

Том, 94 Номер 2

ISSN 0044-460X

Февраль 2024



ЖУРНАЛ ОБЩЕЙ ХИМИИ



НАУКА

— 1727 —

СОДЕРЖАНИЕ

Том 94, номер 2, 2024

Метод синтеза 4-(4-гидроксифенил)циклоалкандикарбоновых кислот на основе реакции S_EAr алкилирования <i>А. А. Фирстова, Е. Р. Кофанов, М. С. Бирюкова, А. С. Лебедев</i>	167
Синтез двувторичных ароматических диолов <i>Б. А. Зайцев, Л. Г. Клепцова, И. Д. Швабская</i>	174
Трансформация 2,2-ди(3-нитро-4-хлорфенил)-1,1,1-трихлорэтана в среде щелочь-амидный растворитель <i>Е. А. Гузов, М. Б. Кужин, М. П. Баранова, В. Н. Казин</i>	185
Синтез 5-[(алкилсульфанил)метил]-1,3-диоксанов на основе 3-[(алкилсульфанил)метил]пентан-2,4-диолов <i>Л. А. Баева, Л. Ф. Бикташева, А. А. Фатыхов</i>	194
Ключевые блоки для конструирования π -сопряженных систем на основе тиено[3,2- <i>b</i>]пирролов <i>С. А. Торосян, З. Ф. Нуриахметова, А. Н. Лобов, Ф. А. Гималова</i>	203
Новый подход к синтезу [1,2,4]триазоло[1,5- <i>a</i>]пиримидинов в результате взаимодействия 1,2,4,5-тетразинов и 2-аминооксазолов <i>А. Раммохан, Е. Д. Ладин, Я. К. Штайц, А. П. Кривочкин, И. А. Халымбаджа, П. А. Слепухин, Д. С. Копчук, Г. В. Зырянов, В. Н. Чарушин, В. Ч. Рану</i>	209
Реакции электронного переноса при взаимодействии 12 <i>H</i> -хиноксалино[2,3- <i>b</i>]феноксазинов с π -акцепторами <i>Е. П. Ивахненко, П. А. Князев, Н. И. Макарова, О. П. Демидов, А. Г. Стариков, В. И. Минкин</i>	216
Новые каталитические системы для конденсации монотерпеновых соединений с альдегидами (обзор) <i>А. Ю. Сидоренко, В. Е. Агабеков</i>	225
Влияние природы азотсодержащего органического основания на деструкцию окта(4- <i>трет</i> -бутилфенил)тетрапиразинопорфирина <i>О. А. Петров, К. А. Волжанкина</i>	245
Энергия Гиббса переноса криптана[2.2.2] из воды в водно-диметилсульфоксидный растворитель <i>В. А. Исаева, Е. И. Погодина, А. С. Католикова, К. В. Граждан</i>	253
Химический состав и свойства водно-метанольного раствора формальдегида <i>Н. Н. Гибадуллина, Э. Р. Ишимьяров, А. И. Волошин, Р. Ф. Галлямова, А. Р. Мухамедьярова, В. А. Докичев</i>	261
Комплекс включения Gd(III) с β -циклодекстрином и L-триптофаном <i>С. С. Хасаева, Н. Н. Буков, С. Н. Иванов, С. Л. Кузнецова, Э. Л. Исаева</i>	267
Особенности строения мономерных октаэдрических диоксокомплексов d^2 -рения(V) с тридентатно-хелатными и монодентатными лигандами $[ReO_2(L_{три})(L_{моно})]$, а также с тетрадентатно-хелатными лигандами $[ReO_2(L_{тетра})]$ (обзор) <i>В. С. Сергиенко, А. В. Чураков</i>	275
Синтез и структура гексаферрита бария $BaFe_{12-x}In_xO_{19}$ ($x = 0-1$) <i>А. Ю. Пунда, К. П. Гафарова, В. Е. Живулин, А. С. Чернуха, А. Р. Зыкова, С. А. Гудкова, Л. А. Песин, Г. П. Вяткин, Д. А. Винник</i>	285

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез композиционного материала на основе оксида циркония и хрома

А. П. Чижиков, М. С. Антипов, А. С. Константинов, А. О. Жидович, П. М. Бажин

292

Гетерогенные процессы в детоксикации ионов металлов

Н. А. Скорик, О. А. Асочаков, А. А. Серегина

301

МЕТОД СИНТЕЗА 4-(4-ГИДРОКСИФЕНИЛ)-ЦИКЛОАЛКАНДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ НА ОСНОВЕ РЕАКЦИИ S_EAr АЛКИЛИРОВАНИЯ

© 2024 г. А. А. Фирстова^{1,*}, Е. Р. Кофанов¹, М. С. Бирюкова¹, А. С. Лебедев²

¹ Ярославский государственный технический университет, Ярославль, 150023 Россия

² Ярославский государственный университет имени П. Г. Демидова, Ярославль, 150003 Россия

*e-mail: firstova.a.a@mail.ru

Поступило в редакцию 10 марта 2024 г.

После доработки 8 апреля 2024 г.

Принято к печати 8 апреля 2024 г.

Проведено исследование реакции алкилирования анизол-циклоалкендикарбонowymi кислотами в присутствии различных каталитических систем. Установлено, что реакция протекает с высокими выходами в присутствии хлорида алюминия, хлорида железа, *n*-толуолсульфоновой кислоты. Показана возможность дальнейшего расщепления простой эфирной связи с получением 4-(4-гидроксифенил)-циклоалкендикарбонowych кислот. Полученные соединения являются потенциальными биологически активными соединениями.

Ключевые слова: алкилирование, анизол, непредельные циклоалкендикарбонowe кислоты, кислоты Льюиса, биологическая активность

DOI: 10.31857/S0044460X24020015, **EDN:** GWAFOI

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время в области органического синтеза лидирующие позиции занимает разработка перспективных биологически активных препаратов. Известны препараты, содержащие в своей структуре 4-гидроксифенильный фрагмент, с противовоспалительным и жаропонижающим действием [1].

Активно изучаются препараты, обладающими свойствами ингибиторов. Одним из направлений является поиск активных ингибиторов белка ER300/CBP [2]. Благодаря многочисленным исследованиям было установлено, что в данных белках происходят мутации, которые приводят к развитию следующих заболеваний: рак предстательной железы [3], лейкоз [4], рак легких [5], и рак печени [6]. В работах [7–10] показано, что наличие циклогексанового кольца и группы, способной к образованию водородной связи, увеличивает ингибирующее действие препарата. Описаны препараты с фенилциклогексильным фрагментом, обладающие

антималерийной активностью, а также активностью против других паразитарных заболеваний [11–16].

Однако в рассмотренных исследованиях предложены структуры, синтез которых подразумевает многостадийность, использование дорогих реагентов, сверхкритических условий. Эти недостатки приводят к усложнению процесса и подразумевают затруднения для осуществления трансфера технологий на фармацевтическое производство.

Нами рассмотрены способы получения циклоалифатических структур с 4-гидроксифенильным фрагментом. Наиболее очевидным путем получения таких структур является реакция алкилирования фенолов замещенными циклоалкенами с применением кислот Льюиса. Однако использование таких исходных компонентов обуславливает возникновение ряда трудностей. Высокая активность фенолов приводит к протеканию нежелательных реакций, получению набора изомерных продуктов, применению большого количества катализатора.

Классическим методом является алкилирование фенола различными спиртами в присутствии таких каталитических систем как BF_3 и FeCl_3 [17], кислоты Бренстеда (H_2SO_4 , HF , H_3PO_4 и HClO_4) [18], молекулярные сита [19], цеолиты [20], катионит [21], гетерополикислоты [22], твердые сульфаниловые кислоты [23]. Однако данные методы обладают вышеперечисленными недостатками, что может вызвать затруднения при масштабировании процесса.

В последнее время ионные жидкости имеют огромный потенциал использования в качестве катализаторов для реакций $\text{S}_{\text{E}}\text{Ar}$ алкилирования, так как проявляют высокую каталитическую активность во многих органических реакциях [24–26]. Тем не менее, высокая вязкость и гигроскопичность ионных жидкостей ограничивают их применение. Кроме того, разделение и регенерация использованных ионных жидкостей из реакционных смесей являются энергозатратными процессами [27, 28].

В работах [29–33] исследованы реакции алкилирования фенола спиртами и олефинами в присутствии различных катализаторов (Амберлист-15, кислотные катализаторы, цеолиты, фосфорная кислота). В описанных условиях идет С- и О-алкилирование, а также образуются *орто*- и *пара*-изомеры в соотношении 1:2. Также стоит отметить ряд недостатков применения данных каталитических систем: высокая температура в диапазоне 125–200°C, необходимость применения реакторов из нержавеющей стали, продолжительность реакции (до 18 ч), использование атмосферы азота, дополнительная очистка хроматографией.

В работе [34] описан способ получения 4-гидроксифенилциклоалкандикарбоновых кислот алки-

лированием фенола. Однако предложенный метод имеет ряд существенных недостатков, которые препятствуют применению данного метода на практике. Во-первых, использование 9-мольного избытка хлорида алюминия. Во-вторых, фенол образует устойчивый комплекс с хлоридом алюминия, что затрудняет проведение реакции и выделение продукта. В-третьих, отсутствие растворителя негативно сказывается на проведении реакции алкилирования, что влечет образование побочных продуктов полиалкилирования.

Обзор литературы по данной проблематике показывает, что поиск эффективных и простых способов получения соединений, содержащих 4-гидроксифенилциклоалкановый фрагмент является актуальным направлением исследования.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Нами предложен двухстадийный синтез ряда 4-(4-гидроксифенил)циклоалкандикарбоновых кислот (схема 1). В качестве исходного реагента нами был выбран анизол. В сравнении с фенолом анизол имеет ряд достоинств в реакции $\text{S}_{\text{E}}\text{Ar}$ алкилирования: доступность, не высокая стоимость, стабильность, отсутствие необходимости использования растворителя, направление алкилирования в бензольное кольцо.

На первой стадии проведено алкилирование анизола **1** циклоалкандикарбоновыми кислотами **2–4**. Для данной реакции изучены и подобраны условия, позволяющие получать продукты с высоким выходом. В качестве модельной выбрана реакция анизола с циклоалкен-1,2-дикарбоновой кислотой. Варьирование температуры позволило подобрать

Схема 1.

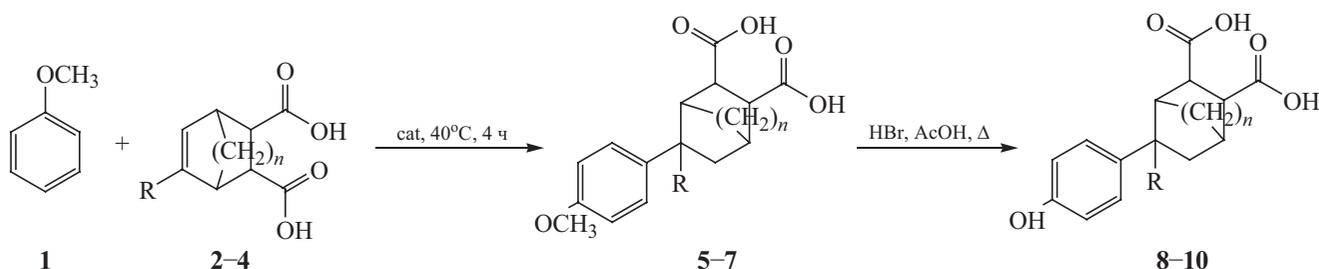


Таблица 1. Выход и соотношение соединений **2**, **5** по данным ВЭЖХ.

№	Катализатор	Выход соединения 5 , % ^a	2:орто-5:пара-5 , %
1	H ₂ SO ₄	6	10:4.2:85.8
2	FeCl ₃	97	10.9:0:89.1
3	ZnCl ₂	58	8.3:13.8:77.9
4	TsOH	94	8.4:7.6:84.0
5	AlCl ₃	96	3.7:0:96.3

^a Определяли взвешиванием осадка, выпавшего после выделения реакционной смеси в воду.

оптимальный диапазон. Так, при комнатной температуре выход продукта не превышал 21%. Проведение реакции в диапазоне 40–45°C позволяет получать продукт с высоким выходом (70–75%). Однако дальнейшее повышение температуры до 60–65°C, напротив, приводит к снижению выхода целевого продукта и образованию продуктов полиалкилирования.

Исследование полученных данных ВЭЖХ показывает, что 4-(4-метоксифенил)циклогексан-1,2-дикарбоновая кислота образуется уже в первые полчаса, однако максимальный выход реакции достигается через 3 ч и составляет 97% (по данным ВЭЖХ). Увеличение продолжительности реакции до 4 ч не привело к изменению выхода продукта реакции.

Из ряда катализаторов реакции алкилирования по Фриделю–Крафтсу нами были выбраны следующие: AlCl₃, FeCl₃, ZnCl₂, H₂SO₄, *p*TsOH. Соотношение реагентов соединение **2**–**4**–анизол–катализатор составляло 1:8:1 моль (для хлорида алюминия AlCl₃ – 3 моль, так как данный катализатор образует устойчивый комплекс с карбоксильными группами) соответственно. Из полученных данных (табл. 1) можно сделать вывод о том, что максимальный выход соединения **5** достигается при использовании AlCl₃, FeCl₃, *p*TsOH.

Можно предположить, что высокая реакционная способность анизола в сравнении с бензолом [35], толуолом и *o*-ксилолом [36] позволяет проводить алкилирование непредельными циклоалкендикарбоновыми кислотами в мягких условиях и с использованием менее активных катализаторов. Очистка и разделение изомеров проводились перекристаллизацией из водной уксусной кислоты.

На второй стадии осуществлено расщепление эфирной связи, которое может проводиться под

действием кислотных агентов, таких как галогениды алюминия [37], серная кислота, ангидриды и хлорангидриды кислот [38], галогеноводороды [39], а также под действием оснований, металлоорганических соединений и щелочных металлов [40]. В некоторых случаях связь С–О–С может быть разорвана также гидрированием [41]. Нами проведено расщепление эфирной связи по реакции нуклеофильного замещения полученных нами продуктов 4-(4-(метоксифенил)циклоалкандикарбоновых кислот **5**–**7**. Реакции проводили при температуре кипения растворителя реакционной смеси. В качестве реагентов в реакции расщепления опробованы HBr в уксусной кислоте, кислоты Льюиса (ZnCl₂, FeCl₃, AlCl₃) в бензоле. Выход целевых соединений при использовании хлоридов переходных металлов в инертном растворителе удовлетворительный и не превышает 55%. Наилучший выход удается достичь при использовании в качестве кислотного агента бромоводородной кислоты (70–80%).

ВЫВОДЫ

Таким образом, рассмотрен новый подход к синтезу 4-(4-гидроксифенил)циклоалкандикарбоновых кислот, а именно последовательными стадиями S_EAr алкилирования по Фриделю–Крафтсу и расщеплением эфирной связи. Подобраны условия взаимодействия анизола с непредельными дикарбоновыми кислотами, позволяющие получать целевые продукты с высоким выходом (температура 40–45°C, 4 ч). Впервые показано, что для синтеза 4-(4-гидроксифенил)циклоалкандикарбоновых кислот применимы в качестве катализатора хлорид алюминия, хлорид железа, *n*-толуолсульфоновая кислота. Расщепление эфирной связи арилалкиловых эфиров бромоводородной кислотой в среде водной уксусной кислоты

при кипячении приводит к образованию целевых продуктов с удовлетворительным выходом (70–80%).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры снимали на Фурье-спектрометре PerkinElmer Spectrum RX-1. Кристаллические вещества анализировали в виде порошка. Спектры ЯМР ^1H в CDCl_3 и DMCO_d_6 записывали на приборах Bruker MSL-300 и Bruker WM-300 (300 МГц) при 303 К. Спектры ЯМР ^{13}C записаны на приборе Bruker WM-300 (75 МГц). Масс-спектры электронной ионизации записывали на приборе GC/MS PerkinElmer Clarus 500 (энергия ионизации – 70 эВ, температура источника ионизации – 180°C). Колонка газового хроматографа – капиллярная Elite 5MS, длина – 30 м, диаметр – 0.25 мм, толщина фазы – 0.25 мкм. Для получения масс-спектров также был использован прибор MicrOTOF II (BrukerDaltonics) с жидкостным хроматографом, метод ионизации – электрораспыление (ESI), режим регистрации положительных (напряжение на капилляре – 4500 В) или отрицательных ионов (напряжение на капилляре – 3200 В). Использовали шприцевой ввод вещества. Растворитель – ацетонитрил или метанол, скорость потока раствора – 3 мкл/мин, температура интерфейса – 180°C, газ-распылитель – азот (4.0 л/мин). Чистоту синтезированных соединений определяли методом ВЭЖХ растворов в ацетонитриле на приборе PerkinElmer Series LS-200. Колонка C-18 ($l = 15$ см, $d = 2$ мм) с УФ-детектором ($\lambda_{\text{max}} = 210$ нм). В качестве подвижной фазы использовали смесь ацетонитрил–вода в объемном соотношении 80:20. Температуру плавления определяли на приборе Electrothermal IA 9300 Series.

4-(Метоксифенил)циклоалкилдикарбоновые кислоты 5–7. *а.* В колбу, снабженную холодильником и мешалкой, помещали 0.5 г (0.0029 моль) циклоалкен-1,2-дикарбоновую кислоту **1–3** в 3 мл анизола, далее добавляли 1.2 г (0.009 моль) хлорида алюминия. Смесь перемешивали при 40°C в течение 4 ч. По окончании реакции полученное соединение выделяли осаждением в воду со льдом (100 см³) и 36%-ным раствором соляной кислоты (5 см³), отделяли фильтрацией и очищали перекристаллизацией из 60%-ной водной уксусной кислоты. После промывания водой осадок сушили при 50°C.

б. В колбу, снабженную холодильником и мешалкой, помещали 0.5 г (0.0029 моль) циклоалкен-1,2-дикарбоновую кислоту **1–3** в 3 мл анизола, далее добавляли 0.47 г (0.0029 моль) хлорида железа. Смесь перемешивали при 40°C в течение 4 ч. Далее выделяли соединение, как описано в методе *а.*

в. В колбу, снабженную холодильником и мешалкой, помещали 0.5 г (0.0029 моль) циклоалкен-1,2-дикарбоновую кислоту **1–3** в 3 мл анизола, далее добавляли 0.4 г (0.0029 моль) хлорида цинка. Смесь перемешивали при 40°C в течение 4 ч. Далее выделяли соединение, как описано в методе *а.*

г. В колбу, снабженную холодильником и мешалкой, помещали 0.5 г (0.0029 моль) циклоалкен-1,2-дикарбоновую кислоту **1–3** в 3 мл анизола, далее добавляли 0.14 мл (0.0029 моль) серную кислоту. Смесь перемешивали при 40°C в течение 4 ч. Далее выделяли соединение, как описано в методе *а.*

д. В колбу, снабженную холодильником и мешалкой, помещали 0.5 г (0.0029 моль) циклоалкен-1,2-дикарбоновую кислоту **1–3** в 3 мл анизола, далее добавляли 0.56 г (0.0029 моль) *n*-толуолсульфоновую кислоту. Смесь перемешивали при 40°C в течение 4 ч. Далее выделяли соединение, как описано в методе *а.*

4-(4-Метоксифенил)циклогексан-1,2-дикарбоновая кислота (5). Выход 0.58 г (71%), т. пл. 164–166°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 831 (*para*-замещение в Ar), 932 сл (ОН), 1037 ср, 1235 с (ArOCH₃), 1235 ср (C–O), 1598 с (ArC–C), 1693 с (C=O), 2722 (C–H), 2649 пл (COOH). Спектр ЯМР ^1H (DMCO-*d*₆), δ , м. д.: 1.29–1.44 м (1H, CHCOOH), 1.73–1.82 м (1H, CHCOOH), 2.08–2.11 м (2H, CHCH₂), 2.38–2.45 м (1H, CHCH₂), 2.87 т (2H, CHCH₂, J_{HH} 12.2 Гц), 3.16 с (2H, CHCH₂), 3.72 м (3H, OCH₃), 6.81 д (2H, Ar, J_{HH} 8.2 Гц), 7.18 д (2H, Ar, J_{HH} 8.2 Гц), 12.12 уш. с (2H, COOH). Спектр ЯМР ^{13}C (DMCO-*d*₆), δ_{C} , м. д.: 21.51, 22.10, 24.76, 33.62, 35.77, 41.06, 42.05, 42.47, 122.31, 128.07, 144.48, 149.11, 169.68, 175.31, 175.41. Масс-спектр (ЭУ), m/z : 278.111 [$M + \text{H}$]⁺ (вычислено для C₁₅H₁₈O₅: 278.115).

5-(4-Метоксифенил)бицикло[2.2.1]гептан-2,3-дикарбоновая кислота (6). Выход 0.59 (75%), т. пл. 163–167°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 800 (*para*-замещение в Ar), 932 сл (ОН), 1031 ср, 1172 с (ArOCH₃), 1237 ср (C–O), 1597 с (ArC–C), 1689 с (C=O), 2633, 2669 пл (COOH), 2722 (C–H). Спектр ЯМР ^1H (DMCO-*d*₆), δ , м. д.: 1.19–1.27 м (1H, CHCOOH), 1.34–1.39 м (1H,

CHCOOH), 1.47–1.52 м (1H, CHCH_2), 2.14–2.04 м (1H, CHCH_2), 2.31–2.28 м (1H, CHCH_2), 2.44–2.38 м (2H, CHCH_2), 2.98 т (2H, CHCH_2CH , J_{HH} 15.9 Гц), 3.82 д (3H, OCH_3 , J_{HH} 15.4 Гц), 6.88 д (2H, Ar, J_{HH} 7.9 Гц), 7.18 д (2H, Ar, J_{HH} 7.2 Гц), 12.05 уш. с (2H, COOH). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6), δ_{C} , м. д.: 33.71, 34.53, 37.64, 41.08, 44.14, 46.32, 47.38, 55.87, 111.21, 120.58, 126.00, 127.13, 135.23, 157.62, 173.98, 174.17. Масс-спектр (ЭУ), m/z : 290.112 [$M + \text{H}$] $^+$ (вычислено для $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_5$: 290.115).

4-(4-Метоксифенил)-4-метилциклогексан-1,2-дикарбоновая кислота (7). Выход 0.55 г (70 %), т. пл. 110–114°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 825 (*para*-замещение в Ar), 923 сл (OH), 1030 ср, 1184 с (ArOCH_3), 1265 ср (C–O), 1607 с (ArC–C), 1693 с (C=O), 2658, 2755 пл (COOH), 2847 (C–H). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м. д.: 1.06 с (3H, CH_3), 1.28–1.35 м (1H, CHCOOH), 1.41–1.54 м (1H, CHCOOH), 1.85–1.95 м (2H, CHCH_2), 2.11 д (1H, CHCH_2 , J_{HH} 14.1 Гц), 2.26 д (1H, CHCH_2 , J_{HH} 10.4 Гц), 2.39–2.48 м (1H, CHCH_2), 2.82–2.87 м (1H, CHCH_2), 3.72 с (3H, OCH_3), 6.88 д (2H, Ar, J_{HH} 8.6 Гц), 7.24 д (2H, Ar, J_{HH} 8.6 Гц), 12.14 уш. с (2H, COOH). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6), δ_{C} , м. д.: 24.74, 33.89, 35.62, 38.07, 39.06, 40.95, 41.02, 41.29, 55.57, 114.58, 121.22, 127.49, 138.65, 157.64, 175.45, 175.61. Масс-спектр (ЭУ), m/z : 292.133 [$M + \text{H}$] $^+$ (вычислено для $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{O}_5$: 292.131).

4-Гидроксифенилциклоалкилдикарбоновые кислоты 8–10. а. С использованием *NBr*. В колбу, снабженную мешалкой и холодильником, помещали 0.5 г (0.00179 моль) соединения 4–6 в 5 мл 78%-ной водной уксусной кислоты, постепенно по каплям добавляли 1 мл (0.0179 моль) *NBr*. Реакционную смесь перемешивали в течение 4 ч при температуре кипения реакционной смеси, далее выливали в воду со льдом. Целевой продукт выделяли экстракцией хлороформом и сушили при комнатной температуре.

б. С использованием кислоты Льюиса. В колбу, снабженную мешалкой и обратным холодильником, помещали 0.1 г (0.000288 моль) соединения 4–6 в 2 мл бензола, добавляли 0.15 г (0.00115 моль) кислоты Льюиса (ZnCl_2 , FeCl_3 , AlCl_3). Реакционную смесь перемешивали в течение 4 ч при 80°C, далее выливали в воду со льдом. Целевой продукт выделяли экстракцией хлороформом и сушили при комнатной температуре.

4-(4-Гидроксифенил)циклогексан-1,2-дикарбоновая кислота (8). Выход 0.33 г (70%), т. пл. 177–178°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 816 (*para*-замещение в Ar), 935 сл (OH), 1203 ср (Ar–OH), 1240 ср (C–O–H), 1499, 1603 с (ArC–C), 1697 с (C=O), 2626, 2739 пл (COOH), 2877 (C–H), 3545 (OH). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м. д.: 1.34–1.36 м (2H, CHCH_2), 1.69–1.78 м (2H, CHCH_2), 1.88–1.98 м (2H, CHCH_2), 2.01–2.09 м (1H, CHCOOH), 2.35–2.42 м (1H, CHCOOH), 2.78–2.83 м (1H, CHCH_2), 6.97 д (2H, Ar, J_{HH} 7.4 Гц), 7.06 д (2H, Ar, J_{HH} 7.5 Гц), 9.21 с (1H, OH), 12.08 уш. с (2H, COOH). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6), δ_{C} , м. д.: 24.90, 32.42, 34.44, 42.12, 42.69, 115.55, 119.67, 126.83, 127.18, 143.87, 151.85, 155.08, 175.53. Масс-спектр (ЭУ), m/z : 264.101 [$M + \text{H}$] $^+$ (вычислено для $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_5$: 264.099).

5-(4-Гидроксифенил)бицикло[2.2.1]гептан-2,3-дикарбоновая кислота (9). Выход 0.32 г (68%), т. пл. 130–131°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 814 (*para*-замещение в Ar), 922 сл (OH), 1187 ср (Ar–OH), 1229 ср (C–O–H), 1491, 1603 с (ArC–C), 1695 с (C=O), 2635, 2750 пл (COOH), 2965 (C–H), 3307 (OH). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м. д.: 1.19–1.27 м (1H, CHCH_2), 1.39–1.52 м (2H, CHCH_2), 2.04–2.14 м (1H, CHCOOH), 2.23–2.31 м (1H, CHCOOH), 2.44 д (2H, CHCH_2CH , J_{HH} 16.1 Гц), 2.92–2.97 м (2H, CHCH_2), 6.98 д (2H, Ar, J_{HH} 7.2 Гц), 7.18 д (2H, Ar, J_{HH} 7.2 Гц), 9.04 с (1H, OH), 12.04 уш. с (2H, COOH). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6), δ_{C} , м. д.: 34.30, 37.34, 44.79, 46.34, 47.78, 55.91, 111.28, 115.59, 119.26, 120.60, 126.03, 127.04, 135.28, 157.48, 174.39, 175.30. Масс-спектр (ЭУ), m/z : 276.101 [$M + \text{H}$] $^+$ (вычислено для $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_5$: 276.099).

4-(4-Гидроксифенил)-4-метилциклогексан-1,2-дикарбоновая кислота (10). Выход 0.33 г (70%), т. пл. 175–176°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 813 (*para*-замещение в Ar), 931 сл (OH), 1165 ср (Ar–OH), 1231 ср (C–O–H), 1489, 1598 с (ArC–C), 1687 с (C=O), 2641, 2751 пл (COOH), 2931 (C–H), 3606 (OH). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м. д.: 1.06 с (3H, CH_3), 1.25–1.32 м (1H, CHCOOH), 1.48 м (1H, CHCOOH), 2.11–1.91 м (2H, CHCH_2), 2.26–2.19 м (2H, CHCH_2), 2.50–2.42 м (2H, CHCH_2), 6.88 д (2H, Ar, J_{HH} 8.6 Гц), 7.24 д (2H, Ar, J_{HH} 8.6 Гц), 9.25 с (1H, OH), 12.14 уш. с (2H, COOH). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6), δ_{C} , м. д.: 24.76, 33.92, 34.82, 35.68, 38.09, 39.09, 55.59, 79.84, 114.60, 121.23, 127.49, 157.67, 159.07, 175.45, 175.60. Масс-спектр (ЭУ), m/z : 278.111 [$M + \text{H}$] $^+$ (вычислено для $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_5$: 278.115).

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Фирстова Анастасия Андреевна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8423-0430>

Кофанов Евгений Романович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6598-1303>

Лебедев Антон Сергеевич, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0856-3209>

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gilani S.L., Najafpour G.D., Heydarzadeh H.D., Moghadamnia A. // *Chirality*. 2017. Vol. 29. P. 304. doi 10.1002/chir.22689
2. Yuan X., Zhang P., Liu G. // *Chem. Pap.* 2019. Vol. 73. P. 2461. doi 10.1007/s11696-019-00796-9
3. Kanada R., Kagoshima Y., Suzuki T., Nakamura A., Funami H., Watanabe J., Asano M., Takahashi M., Ubukata O., Suzuki K., Aikawa T., Sato K., Goto M., Setsu G., Ito K., Kihara K., Kuroha M., Kohno T., Ogiwara H., Isoyama T., Tominaga Y., Higuchi S., Naito H. // *J. Med. Chem.* 2023. Vol. 66. N 1. P. 695. doi 10.1021/acs.jmedchem.2c01641
4. Heemers H.V., Debes J.D., Tindall D.J. // *Adv. Exp. Med. Biol.* 2008. Vol. 617. P. 535. doi 10.1007/978-0-387-69080-3_54
5. Sobulo O.M., Borrow J., Tomek R., Reshmi S., Harden A., Schlegelberger B., Housman D., Doggett N.A., Rowley J.D., Zeleznik-Le N.J. // *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*. 1997. Vol. 94. P. 8732. doi 10.1073/pnas.94.16.8732
6. Gao Y., Geng J., Hong X., Qi J., Teng Y., Yang Y., Qu D., Chen G. // *Int. J. Clin. Exp. Pathol.* 2014. Vol. 7. P. 760.
7. Li M., Luo R.Z., Chen J.W., Cao Y., Lu J.B., He J.H., Wu Q.L., Cai M.Y. // *J. Transl. Med.* 2011. Vol. 9 N 5. P. 2. doi 10.1186/1479-5876-9-5
8. Kanada R., Kagoshima Y., Asano M., Suzuki T., Murata T., Haruta M., Takahashi M., Ubukata O., Hashimoto K., Obata K., Kihara K., Kuroha M., Banjo T., Togashi N., Sato K., Yamamoto Y., Suzuki K., Isoyama T., Tominaga Y., Higuchi S., Naito H. // *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 2022. Vol. 66. P. 128726. doi 10.1016/j.bmcl.2022.128726
9. Park S., Radmer R.J., Klein T.E., Pande V.S. // *J. Comput. Chem.* 2005. Vol. 26. P. 1612. doi 10.1002/jcc.20301
10. DeRider M.L., Wilkens S.J., Waddell M.J., Bretscher L.E., Weinhold F., Raines R.T., Markley J.L. // *J. Am. Chem. Soc.* 2002. Vol. 124. P. 2497. doi 10.1021/ja0166904
11. Pandey A.K., Naduthambi D., Thomas K.M., Zondlo N.J. // *J. Am. Chem. Soc.* 2013. Vol. 135. P. 4333. doi 10.1021/ja3109664
12. Khanal P. // *Monatsh Chem.* 2021. Vol. 152. N 4. P. 387. doi 10.1007/s00706-021-02759-x
13. Eastman R.T., Fidock D.A. // *Nat. Rev. Microbiol.* 2009. Vol. 7 N 12. P. 864. doi 10.1038/nrmicro2239
14. Tu Y. // *Nat. Med.* 2011. Vol. 17. P. 1217. doi 10.1038/nm.2471
15. Zhang X.-G., Li G.-X., Zhao S.-S., Xu F.-L., Wang Y.-H., Wang W. // *Parasitol. Res.* 2014. Vol. 113. P. 1769. doi 10.1007/s00436-014-3822-z
16. Saeed M.E.M., Krishna S., Greten H.J., Kreamsner P.G., Efferth T. // *Pharmacol. Res.* 2016. Vol. 110. P. 216. doi 10.1016/j.phrs.2016.02.017
17. Caffrey C.R., El-Sakkary N., Mader P., Krieg R., Becker K., Schlitzer M., Drewry D.H., Vennerstrom J.L., Grevelding C.G. In: *Neglected Tropical Diseases: Drug Discovery and Development* / Eds D. Swinney, M. Polastri. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2019. P. 187. doi 10.1002/9783527808656.ch8
18. Shinde A.B., Shrigadi N.B., Samant S.D. // *Appl. Catal. (A)*. 2004. Vol. 276. P. 5. doi 10.1016/S0926-860X(03)00612-4
19. Carlition A.A. // *J. Org. Chem.* 1948. Vol. 13. P. 120. doi 10.1021/jo01159a016
20. Sumbramanian S., Mitra A., Satyanarayana C.V.V. // *Appl. Catal. (A)*. 1997. Vol. 159. P. 229. doi 10.1016/S0926-860X(97)00030-6
21. Krishnan A.V., Ojha K., Pradhan N.C. // *Org. Proc. Res. Dev.* 2002. Vol. 6. P. 132. doi 10.1021/op010077n
22. Pandian E., Selvanarayanan R., Sreedevi U. // *Chem. Eng. J. Adv.* 2020. Vol. 4. P. 100045. doi 10.1016/j.cej.2020.100045
23. Bhatt N., Sharma P., Patel A. // *Catal. Commun.* 2008. Vol. 9. P. 1545. doi 10.1016/j.catcom.2007.12.027
24. Adam F., Mohammed Hello K., Hussein Ali T. // *Appl. Catal. (A)*. 2011. Vol. 399. P. 42. doi 10.1016/j.apcata.2011.03.039
25. Liao X., Wang S.G., Xiang X. // *Fuel Proc. Technol.* 2012. Vol. 96. P. 74. doi 10.1039/c3ra45921g
26. Fraga-Dubreuil J., Bourahla K., Rahmouni M. // *Catal. Commun.* 2002. Vol. 3. P. 185. doi 10.1016/S1566-7367(02)00087-0
27. Kondamudi K., Elavarasan P., Upadhyayula S. // *J. Mol. Catal. (A)*. 2010. Vol. 321. P. 34. doi 10.1016/j.molcata.2010.01.016
28. Vafaezadeh M., Hashemi M.M. // *Chem. Eng. J.* 2014. Vol. 250. P. 35. doi 10.1016/j.cej.2014.04.001
29. Valkenberg M.H., Castro C., Holderich W.F. // *Green Chem.* 2002. Vol. 4. P. 88. doi 10.1039/B107946H
30. De Klerk A., Nel R.J.J. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2007. Vol. 46. N 22. P. 7066. doi 10.1021/ie0706459
31. Yang X., Chatterjee S., Zhang Z., Zhu X., Pittman C.U. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2010. Vol. 49. N 5. P. 2003. doi 10.1021/ie900998d

32. Zhao Z., Shi H., Wan C., Hu M.Y., Liu Y., Mei D., Camaioni D.M., Hu J.Z., Lercher J.A. // *J. Am. Chem. Soc.* 2017. Vol. 139. N 27. P. 9178. doi 10.1021/jacs.7b02153
33. Wu S., Dong J., Zhou D., Wang W., Liu L., Zhou Y. // *J. Org. Chem.* 2020. Vol. 85. N 22. P. 14307. doi 10.1021/acs.joc.9b03028
34. Schefczik E. // *Chem. Ber.* 1965. Vol. 98. P. 1270.
35. Колобов А.В., Борисов П.В., Панфилов С.Т., Овчинников К.Л., Данилова А.С., Кофанов Е.Р. // *Изв. вузов. Сер. хим. и хим. технол.* 2007. Т. 50. № 4. С. 59.
36. Firstova A.A., Kofanov E.R. // *ЖОрХ.* 2023. Т. 59. № 5. С. 648. doi 10.31857/S0514749223050129; Firstova A.A., Kofanov E.R. // *Russ. J. Org. Chem.* 2023. Vol. 59. P. 820. doi 10.1134/S1070428023050123
37. Reddy V.P., Prakash G.K.S. In: *Kirk–Othmer Encyclopedia of Chemical Technology.* Wiley, 2013. doi 10.1002/0471238961.0618090515120108.a01.pub2
38. Reddy Ch.G., Krishna P.R. // *J. Org. Chem.* 2003. Vol. 68. N 11. P. 4574. doi 10.1021/jo026897v
39. Gavande N.S., Kundu S., Badgujar N.S., Kaur G., Chakraborti A.K. // *Tetrahedron.* 2006. Vol. 62. N 17. P. 4201. doi 10.1002/chin.200631044
40. Kim J.D., Han G., Zee O.P., Jung Y.H. // *Tetrahedron Lett.* 2003. Vol. 44. N 4. P. 733. doi 10.1016/s0040-4039(02)02648-5
41. Lin A.I., Madzhidov T.I., Klimchuk O., Nugmanov R.I., Antipin I.S., Varnek A. // *J. Chem. Inf. Model.* 2016. Vol. 56. N 11. P. 2140. doi 10.1021/acs.jcim.6b00319

Method for Synthesis of 4-(4-Hydroxyphenyl)cycloalkanedicarboxylic Acids Based on S_EAr Alkylation

A. A. Firstova^{a,*}, E. R. Kofanov^a, M. S. Biryukova^a, and A. S. Lebedev^b

^a Yaroslavl State Technical University, Yaroslavl, 150023 Russia

^b Demidov Yaroslavl State University, Yaroslavl, 150003 Russia

*e-mail: firstova.a.a@mail.ru

Received March 10, 2024; revised April 8, 2024; accepted April 8, 2024

A study was carried out on the alkylation reaction of anisole with cycloalkenedicarboxylic acids in the presence of various catalytic systems. It was found that the reaction proceeds with high yields in the presence of aluminum chloride, ferric chloride, and *p*-toluenesulfonic acid. The possibility of further cleavage of the ether bond to obtain 4-(4-hydroxyphenyl)cycloalkanedicarboxylic acids was demonstrated. The resulting compounds are potential biologically active compounds.

Keywords: alkylation, anisole, unsaturated cycloalkenedicarboxylic acids, Lewis acids, biological activity

СИНТЕЗ ДВУВТОРИЧНЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ ДИОЛОВ

© 2024 г. Б. А. Зайцев^{1,*}, Л. Г. Клепцова¹, И. Д. Швабская¹

¹ Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук, Санкт-Петербург, 199004 Россия
*e-mail: zaitsev@hq.macro.ru

Поступило в редакцию 24 апреля 2024 г.

После доработки 28 мая 2024 г.

Принято к печати 31 мая 2024 г.

Осуществлен синтез двувторичных ароматических диолов – основных прекурсоров дивинилароматических мономеров. Определены оптимальные условия получения этих диолов различными методами избирательного каталитического гидрирования ароматических diketонов, включающими никель Ренея, его модификации и восстановление боргидридом натрия. Показано, что использование боргидрида натрия дает возможность получать чистые диолы в мягких и относительно безопасных условиях: в системах $\text{CHCl}_3\text{--PEG400--H}_2\text{O}$ при комнатной температуре и атмосферном давлении.

Ключевые слова: ацетилирование ароматических углеводородов, гидрирование кетонов, ароматические спирты и диолы

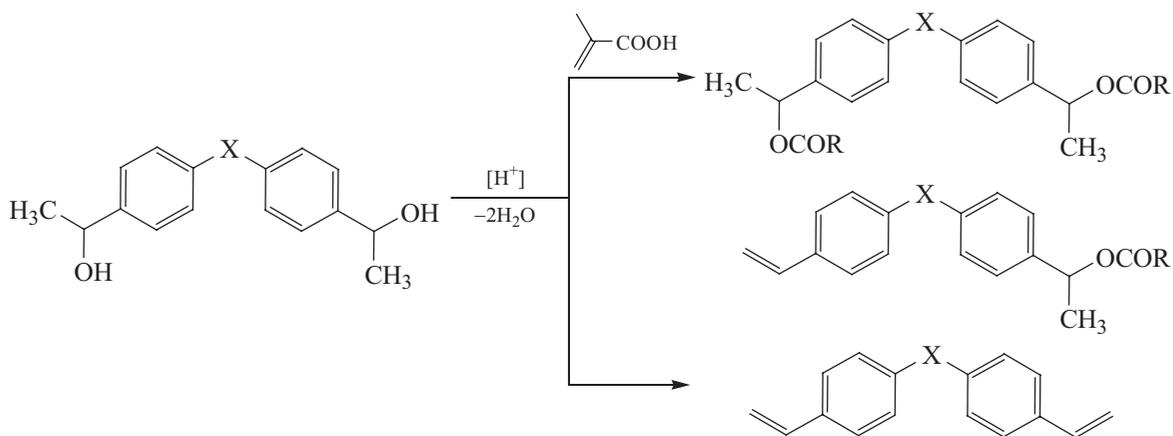
DOI: 10.31857/S0044460X24020022, **EDN:** GVVHZY

ВВЕДЕНИЕ

Двувторичные жирноароматические диолы являются прекурсорами *para*-дивинилбензола [1] и других дивинилароматических мономеров, кото-

рые широко используются в качестве сшивающих агентов при получении сетчатых полимеров [2–7]. Термохимические превращения метакриловых эфиров этих диолов (схема 1) являются основой химии роливсанов – полифункциональных терморективных

Схема 1.



X = O, CH₂, (CH₂)₂, S; R = CH₂=C(CH₃).

смола нового типа, образующих стеклообразные сетчатые полимеры, которые способны изменять свою химическую, топологическую, надмолекулярную структуру и свойства в процессе термической обработки [8–13]. В отличие от *para*-дивинилбензола дивинилароматические соединения с мостиковыми группами (Ar-O-Ar, Ar-CH₂-Ar, Ar-S-Ar), получаемые из данных диолов, образуют менее жесткие и более термостойкие сетчатые полимеры [14].

Эти двувторичные диолы получали ацетилированием ароматических углеводородов с последующим восстановлением полученных жирноароматических diketонов. Однако методы восстановления широко представлены только в отношении соответствующих монозамещенных ароматических углеводородов (ацетофенон). Сведения о получении и свойствах двувторичных жирноароматических диолов крайне ограничены. Поэтому разработка простых и доступных методов синтеза этих диолов представляет значительный интерес.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез прекурсоров (жирноароматических diketонов **2a–d**) был осуществлен нами ранее ацетилированием ароматических углеводородов: дифенилоксида **1a** [11–13, 15, 16], дифенилметана(этана) **1b**, **1c** [17], бифенила **1g** [18] и дифенилсульфида **1d** [19] по реакции Фриделя–Крафтса [20] (схема 2, табл. 1).

Реакцию проводили в хлористом метиле вместо таких обычно используемых высокотоксичных растворителей, как сероуглерод или дихлорэтан [20]. При этом процесс ацетилирования проходил при охлаждении реакционной смеси примерно до 0°C, поскольку повышенные температуры благоприятствуют побочной реакции хлорметилирования [15]. После прекращения выделения хлористого

водорода, что свидетельствует о завершении реакции ацетилирования, следует выделить и освободить конечного продукта от кислых примесей, что при использовании хлористого метилена в качестве растворителя не является тривиальной задачей. Нами обнаружено, что от степени разработки и оптимизации этой технологической операции существенно зависит выход diketона, особенно при его масштабировании. Установлено, что выделение продукта следует начинать при пониженном давлении (500±100 мм рт. ст.) с прибавления реакционной смеси к охлажденному до 5±10°C ~20%-ному раствору соляной кислоты. При этом происходит гидролиз комплекса ацетилированного продукта с хлористым алюминием и выделение хлористого водорода. После удаления верхнего водного слоя, содержащего алюминаты и уксусную кислоту, нижний слой, содержащий раствор ацетилированного продукта в хлористом метиле, промывали водой (до достижения pH не более 6.0–6.5), интенсивно перемешивали при повышенной температуре (50–60°C) и пониженном давлении (400±100 мм рт. ст.), что способствует быстрому и полному удалению растворителя. В случае наработки значительных количеств diketона присутствие остатков хлористого метилена (при недостаточно полном его удалении) приводит к относительно медленной агломерации продукта и осаждению его в виде тонкодисперсного кристаллического осадка, следствием чего является значительная его потеря с промывными водами при фильтрации. Эффективное удаление кислых примесей, которые являются одной из причин нежелательного гидрирования ароматических колец [21] на следующей стадии получения диола, рассмотренной ниже, достигалось посредством щелочной обработки diketона с последующей промывкой водой (pH ≥ 7.0) и сушкой [12].

Схема 2.

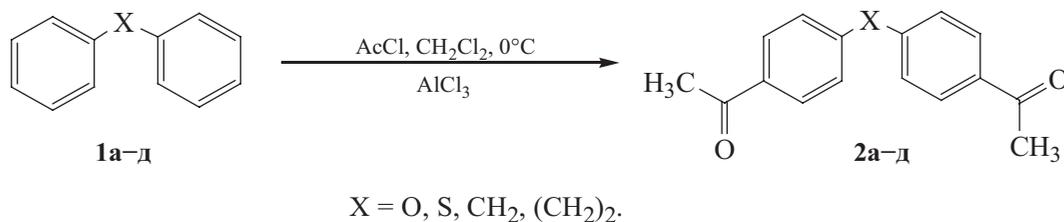
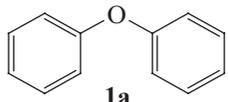
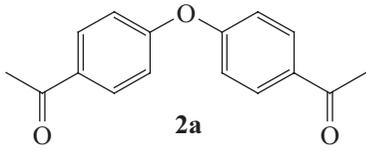
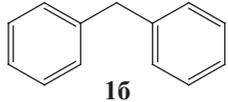
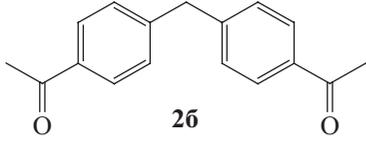
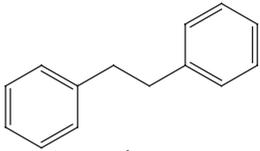
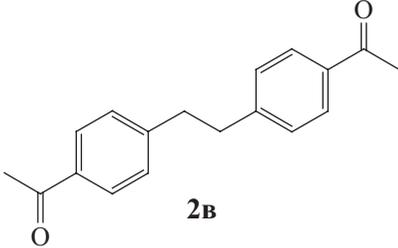
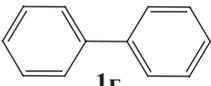
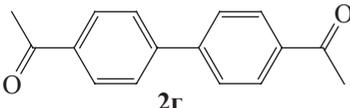
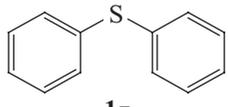
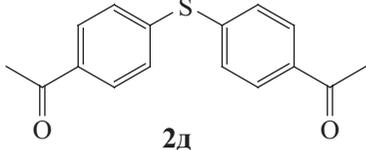


Таблица 1. Ацелирование ароматических соединений **1а–г** хлористым ацетилом (AlCl_3 , CH_2Cl_2 , $\sim 0^\circ\text{C}$, ~ 2.5 ч).

№ опыта	Арен	Дикетон	Выход, %
1	 1а	 2а	98
2	 1б	 2б	83
3	 1в	 2в	98.7
4	 1г	 2г	97.5
5	 1д	 2д	98.5

В ИК спектрах ароматических дикетонов **2а–д** наблюдали характерные сильные полосы поглощения валентных колебаний карбонильной группы ($>\text{C}=\text{O}$) около 1680 см^{-1} и ароматических ядер ($>\text{C}=\text{C}<$) при 1600 и 1500 см^{-1} , а также слабые полосы плоскостных деформационных колебаний скелета (C–H) в *para*-замещенных производных бензола при 1225 , 1170 , 1120 , 1080 и 960 см^{-1} , полосы внеплоскостных деформационных колебаний кольца (C–H) при 848 , 825 и 713 см^{-1} [22].

В спектрах ЯМР ^1H дикетонов **2а–д** проявляются синглеты протонов метильных групп при 2.61 м. д. и дублеты протонов бензольного кольца при 8.01 и 7.10 м. д., находящихся в *орто*- и *мета*-положениях соответственно.

До проведения наших исследований двувторичные жирноароматические диолы получали путем кипячения раствора ароматического дикетона в изопропиловом спирте в присутствии изопрропилата алюминия с непрерывной отгонкой ацетона (метод Меервейна–Пондорфа–Верлея) [23]. Серьезными недостатками этого метода являются низкая активность изопрропилата алюминия, для повышения которой используются стехиометрические количества катализатора и повышенная температура реакции. Следует отметить, что это приводит к значительной дегидратации образующегося диола, т. е. к потере селективности [24, 25].

В литературе широко представлены методы гидрирования таких известных и близких по химической структуре кетонов, как ацетилбензол (ацетофенон), 1,4-диацетилбензол, 4-ацетилбифенил [26–35]. Их

гидрирование проводили в присутствии как благородных (Pd, Pt), так и неблагородных (Ni, Cu, Mo, Co) металлов, нанесенных на различные подложки. Однако несмотря на структурное сходство жирноароматические дикетоны и продукты их гидрирования существенно отличаются от соответствующих монопроизводных по своим свойствам (растворимость, температура кипения и плавления, термическая стабильность и др.). Как показывают результаты наших исследований, представленных ниже (табл. 2), условия гидрирования, например, ацетофенона, обеспечивающие высокий выход 1-фенилэтанола, не могли быть просто перенесены на синтез рассматриваемых диолов и нуждались в существенной адаптации и модификации. Полученные результаты демонстрируют высокую каталитическую активность и удовлетворительную селективность (выход), проявляемую некоторыми каталитическими системами, которые содержат палладий (опыты № 9, 11, 12) и никель Ренея (опыты № 13–17). Видно, однако, что ускорение реакции, достигаемое посредством повышения (до 60–80°C) температуры (опыты № 14–16) и давления водорода (опыты № 13–16) неблагоприятно отражаются на селективности процесса

гидрирования. Это связано с побочными реакциями деароматизации (гидрирования ароматических колец) [21] и гидрогенолиза [36]. Поэтому с целью нахождения более благоприятного сочетания различных факторов при получении диолов с высокими выходами и без использования дорогостоящих катализаторов (опыты № 7–12) выбраны следующие два метода (схема 3): каталитическое гидрирование дикетона в присутствии никеля Ренея (а) и его восстановление боргидридом натрия (б).

Результаты каталитического гидрирования ароматических дикетонов **2а–д** в присутствии никеля Ренея (способ а) приведены в табл. 2 и 3. Установлено, что ускорению реакции способствуют: отсутствие кислых примесей в дикетоне (снижающих активность катализатора), применение обезвоженного этанола с содержанием влаги не более 3%, поскольку в воде дикетоны не растворяются, повышенное давление водорода 50–100 атм, относительно высокая температура (60–80°C) процесса, приводящая к улучшению растворимости дикетона в этаноле, и высокая концентрация катализатора. Однако повышению выхода целевого продукта (диола), т. е. селективности процесса, благоприятствуют, напротив, обычные

Таблица 2. Результаты гидрирования жирноароматических дикетонов **2а, б, г** в этаноле при использовании различных каталитических систем.

№ опыта	Кетон	Катализатор	Условия гидрирования			Выход, %
			<i>t</i> , °C	<i>p</i> , атм	<i>v</i> , г дикетона/г катализатора · ч ^а	
6	2а	Ni/Cr ₂ O ₃	40–50	100–60	0.5	50.0
7	2а	Pd black	35	755 ^б	0.6	54.0
8	2а	5%Pd/C	15–18	10	2.1	52.4
9	2а	4%Pd/Al ₂ O ₃	18	10	3.7	86.0
10	2а	4%Pd/Al ₂ O ₃	22.5–35	755 ^б	0.4	80.0
11	2а	4%Pd/Al ₂ O ₃ ^б	35	755 ^б	0.9	96.0
12	2а	2%Pd/Al ₂ O ₃	20–30	10	1.0	90.0
13	2а	Ra-Ni	40	94–70	2.4	77.0
14	2б	Ra-Ni	60–80	76–26	8.6	76.0
15	2б	Ra-Ni	71	57	9.2	78.3
16	2г	Ra-Ni	60–71	52–21	6.0	85.0
17	2а	Ra-Ni	40–45	25–20	1.5	81.8
18	2г	NaBH ₄	60	1.0	2.6	70.0

^а Средняя скорость гидрирования при одинаковом содержании дикетона и растворителя.

^б мм рт. ст.

^в Катализатор был предварительно активирован под давлением водорода 10 атм.

Схема 3.

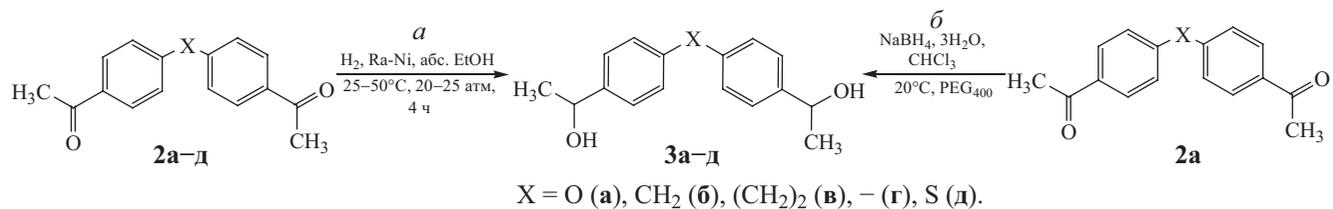
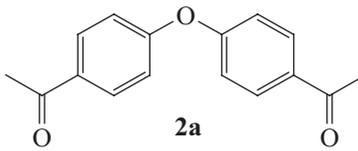
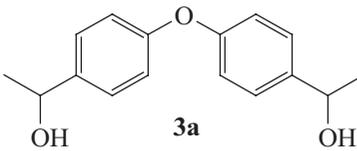
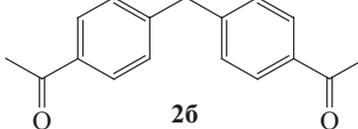
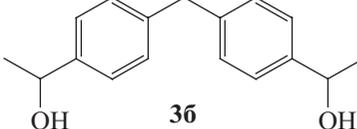
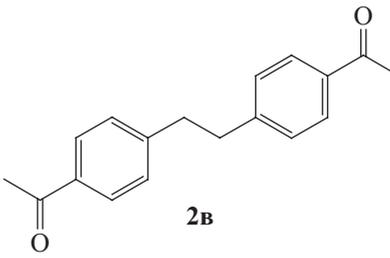
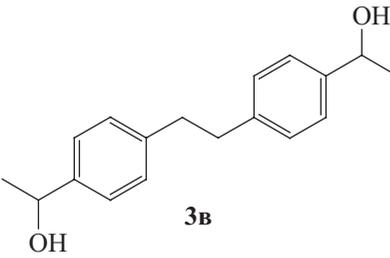
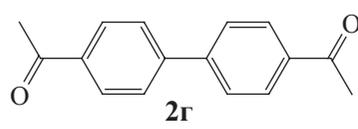
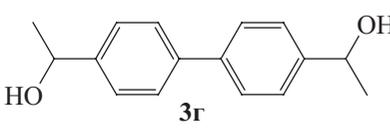
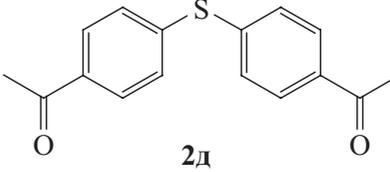
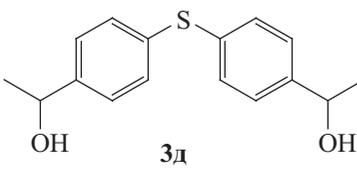
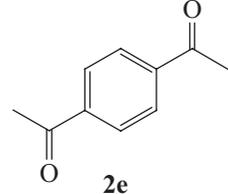
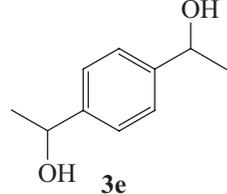


Таблица 3. Каталитическое гидрирование ароматических дикетонов **2а–д** в присутствии никеля Ренея (H₂, 20–25 атм, 25–50°C, абс. EtOH, 3–4 ч).

Дикетон	Диол	Выход, %
 2а	 3а	98
 2б	 3б	83
 2в	 3в	98.7
 2г	 3г	87
 2д	 3д	78
 2е	 3е	93

или слегка повышенные значения температуры, давления и концентрации никеля Ренея.

Таким образом, к недостаткам этого способа получения двувторичных ароматических диолов можно отнести пирофорность катализатора, применение дорогостоящего оборудования (автоклавы) для работы под давлением, наличие вредных примесей, образующихся в таких побочных реакциях, как гидродеароматизация (частичное гидрирование ароматических колец) [35], а в случае получения диолов **3а, д** – гидрогенолиз (схема 4) [36].

Для повышения активности катализатора и улучшения растворимости дикетона обычно повышают температуру, которая хотя и ускоряет процесс гидрирования, но одновременно благоприятствует реакции гидрогенолиза, при котором происходит расщепление, например, дифенилоксидной (дифенилсульфидной) группы в молекуле диола, и образуются соответствующие метилфенилкарбинолы (схема 4). Эти вторичные жирноароматические спирты дегидратируются при получении дивинилароматических мономеров и образуют примеси фенольного и стирольного типа, которые могут оказывать нежелательное влияние на кинетические характеристики отверждения дивинилароматических мономеров и их экологические свойства [37].

В ИК спектрах двувторичных ароматических диолов **3а–д** наблюдаются широкие полосы валентных колебаний ОН-группы в области $3500\text{--}3200\text{ см}^{-1}$, полосы деформационных колебаний ОН при $1100, 1119\text{--}1105, 1074\text{--}1012, 1350\text{--}1260\text{ см}^{-1}$, отмечаемые у вторичных спиртов [22].

В спектрах ЯМР ^1H диола **3а** проявляются сигналы протонов метильных групп при 1.52 м. д. , >СН-группы при 2.05 м. д. и гидроксильных групп при

4.90 м. д. , а также дублеты протонов бензольного кольца при 7.34 и 6.99 м. д. , находящихся в *орто*- и *мета*-положениях соответственно.

Как было показано, один из двувторичных диолов **3г** с выходом 70% впервые получен нами при обычных (стандартных) условиях [38] восстановления дикетона боргидридом натрия (при нагревании в абсолютном этаноле в течение нескольких часов) (табл. 2, опыт № 18). Для улучшения растворимости дикетона этот процесс вынуждено проводили при повышенной температуре (60°C). Но поскольку диол **3а** является основным прекурсором для получения дивинилароматических соединений [8–13], поиск оптимальных условий при его получении посредством мягкого восстановления дикетона **2а** боргидридом натрия при комнатной температуре и атмосферном давлении (способ *б*, схема 3), является актуальным (табл. 4). Известно, что процесс восстановления боргидридом натрия некоторых карбонильных соединений, включая ацетофенон, может быть осуществлен даже без использования растворителя (например, этанола). Контакт между твердыми частицами субстрата и восстановителя достигается посредством их сольubilизации малыми добавками катализатора межфазного переноса, такими как полиэтиленгликоль (ПЭГ) [39, 40].

Нами разработан следующий вариант этого способа, не предусматривающий полного растворения дикетона. В серии опытов (табл. 4) исследована эффективность восстановления порошкообразного дикетона, взятого в смеси с хлороформом, ПЭГ400 и водой в различных соотношениях. Реакция восстановления была проведена с небольшим избытком NaBH_4 и более, чем трехкратной мольной добавкой реакционной воды при интенсивном перемешивании смеси, охлажденной до комнатной температуры (схема 5).

Схема 4.

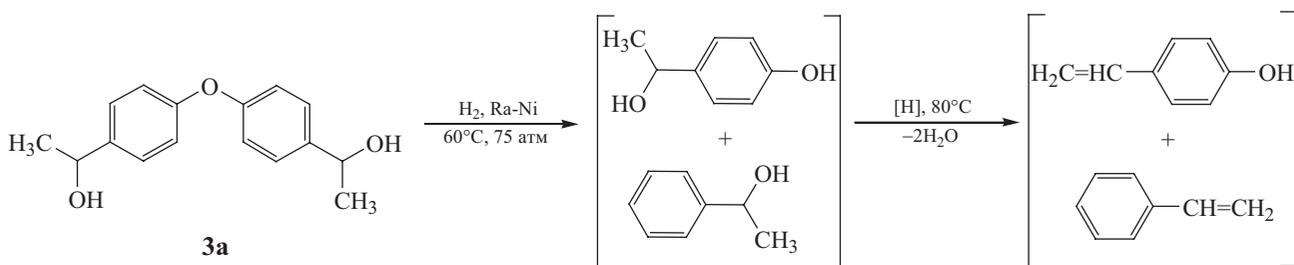


Таблица 4. Подбор оптимальных условий восстановления дикетона **2a** боргидридом натрия в системе CHCl_3 –PEG400– H_2O (15–20°C, 3.5 ч).

№ опыта	Дикетон 2a , моль	NaBH_4 , моль	Вода, моль	$\text{H}_2\text{O}/\mathbf{2a}$, моль/моль	CHCl_3 , мл	ПЭГ, мл	Т. пл., °C	Выход, %
1	0.050	0.095	0.194	3.88	21.5	1.5	81–83	65.5
2 ^a	0.059	0.081	0.333	5.64	25.5	1.7	73–77	44
3	0.059	0.085	0.222	3.76	15.0	1.7	85–86.5	67.7
4	0.118	0.182	0.444	3.76	20.0	3.4	83.5–84.5	63.3
5	0.196	0.280	0.739	3.77	25.0	5.6	84.5–85.5	84.6
6	0.393	0.560	1.478	3.76	50.0	11.2	85–85.5	90.3
7	0.393	0.640	1.477	3.76	45.0	11.2	85–85.5	85.5
8	0.787	1.121	2.956	3.76	110.0	22.4	85–85.5	93.5
9	0.983	1.401	3.694	3.76	125.0	28.0	86.0	92.8
10 ^b	0.110	0.130	–	–	200	–	160–161	70.0

^a Избыточное содержание воды в реакционной смеси приводило к частичному разрушению восстановителя и снижению выхода продукта реакции.

^b Диол **2g** в растворе абсолютного этанола нагревали с боргидридом натрия при 60°C в течение 2 ч.

Как видно из табл. 4, диол **3a** может быть получен с высоким выходом при обычной температуре и атмосферном давлении, если массовое соотношение дикетон– CHCl_3 –ПЭГ400 в реакционной смеси составляет примерно 1.3:1.0:0.2 соответственно. Следует отметить, что хлороформ в реакционной смеси взят в совершенно недостаточном количестве для полного растворения дикетона, при этом ПЭГ400 использовался не как растворитель (дикетон в нем практически нерастворим), а как солиubilизатор твердых частиц дикетона и боргидрида.

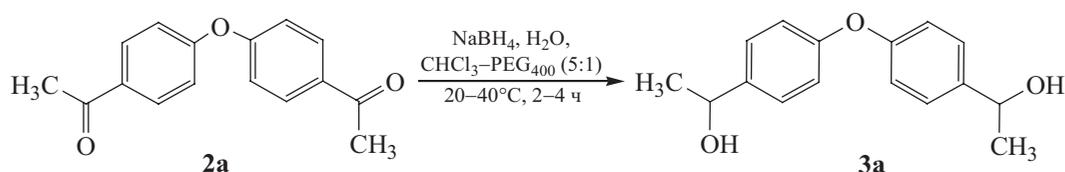
Таким образом, к отмеченным выше преимуществам предлагаемого подхода к восстановлению дикетонов боргидридом натрия можно отнести отсутствие необходимости создания сравнительно жестких условий гидрирования, характерных для способа *a*. Кроме того, менее значимым становится тщательное (трудоемкое) освобождение дикетона от кислых примесей, поскольку первые малые порции прибавляемого боргидрида нейтрализуют их.

ВЫВОДЫ

Различными методами избирательного каталитического гидрирования ароматических дикетонов получен ряд двувторичных ароматических диолов, являющихся основными прекурсорами дивинил-ароматических мономеров. Определены оптимальные условия синтеза. Показано, что использование боргидрида натрия в системе CHCl_3 –PEG400– H_2O при комнатной температуре и атмосферном давлении позволяет получать чистые диолы с выходом до 93.5%.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры записаны на ИК Фурье-спектрометре Vertex 70 Bruker (4000–600 cm^{-1}) с приставкой НПВО (нарушенное полное внутреннее отражение, Рикс, материал элемента НПВО – ZnSe, угол падения луча – 45°). Спектры ЯМР ^1H зарегистрированы на приборе Bruker Avance 400 MHz с рабочей частотой

Схема 5.

125.77 МГц в дейтерированном хлороформе, внутренний стандарт – Me_4Si .

Общая методика синтеза ароматических дикетонов 2а–д. К смеси 80 мл CH_2Cl_2 и 0.50 моль безводного AlCl_3 , охлажденной до $\sim 0^\circ\text{C}$, при перемешивании прибавляли 0.60 моля хлористого ацетила в течение 15–20 мин. К полученному ацетилирующему комплексу прибавляли при температуре $0\pm 5^\circ\text{C}$ раствор 0.200 моля ароматического углеводорода **1а–д** в 40 мл CH_2Cl_2 при интенсивном перемешивании в течение 1 ч. После прекращения выделения HCl раствор комплекса ацетилированного продукта с AlCl_3 в хлористом метиле перемешивали 1 ч при $\sim 0^\circ\text{C}$, растворитель отгоняли при $35\text{--}40^\circ\text{C}$ при пониженном давлении. Ацетилированные продукты выделяли путем разложения комплекса смесью, состоящей из ~ 500 г тонкоизмельченного льда, 1 л дистиллированной воды и 0.6 л $\sim 20\%$ -ного раствора соляной кислоты. Осадок отделяли фильтрованием, промывали водой, обрабатывали 1 л $2\text{--}3\%$ -ного раствора NaOH и перемешивали суспензию при $\sim 50^\circ\text{C}$ в течение 2 ч. Продукт промывали водой и сушили при $60\text{--}70^\circ\text{C}$. Полученный продукт очищали перекристаллизацией из этилового спирта. Данные о выходах дикетонов приведены в табл. 1.

Бис(4-ацетилфениловый) эфир (2а). Выход 49.84 г (98%), белый порошок, т. пл. $101\text{--}102^\circ\text{C}$. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1679 с ($\text{C}=\text{O}$), 1588 с, 1503 с ($\text{C}=\text{C}$, Ar), 1420 сл, 1355 ср, 1305 ср, 1291 сл, 1257 с, 1201 ср, 1185 сл, 1164 с, 1116 ср, 1079 сл, 1027 сл, 1010 ср, 960 с, 882 сл, 848 сл, 825 с, 761 сл, 713 сл, 624 сл, 591 ср, 578 с. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 2.61 с (6H, Me), 8.01 с (4H, $\text{H}^o\text{-Ar}$), 7.10 с (4H, $\text{H}^m\text{-Ar}$). Найдено, %: C 75.47; H 5.50. $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_3$. Вычислено, %: C 75.57; H 5.55.

Бис(4-ацетилфенил)метан (2б). Выход 41.90 г (83%), белый порошок, т. пл. $93.5\text{--}94.0^\circ\text{C}$ [18], $92\text{--}93^\circ\text{C}$ [23].

Бис(4-ацетилфенил)этан (2в). Выход 52.58 г (98.7%), белый порошок, т. пл. $164\text{--}166^\circ\text{C}$ [18]. Найдено, %: C 81.10; H 6.80. $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_2$. Вычислено, %: C 81.20; H 6.77.

Бис(4-ацетилбифенил) (2г). Выход 46.46 г (97.5%), белый порошок т. пл. $193\text{--}194^\circ\text{C}$ (толуол). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1677 ($\text{C}=\text{O}$), 1603, 1554, 1419, 1395, 1357, 1310, 1262, 1185, 1120, 1083, 1004, 960, 898, 830, 817, 767, 728. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.

(J , Гц): 2.67 с (6H, Me), 8.08 д (4H, $\text{H}^o\text{-Ar}$, J 2.5), 7.74 д (4H, $\text{H}^m\text{-Ar}$, J 2.5). Спектральные данные хорошо согласуются с ранее приведенными данными [41].

Бис(4-ацетилфенил)сульфид (2д). Выход 46.5 г (86%), белый порошок, т. пл. 88°C (т. пл. $89\text{--}90^\circ\text{C}$ [19, 23]). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1677 с ($\text{C}=\text{O}$), 1584 с, 1561 ср, 1486 сл, 1426 сл, 1397 с, 1353 с, 1305 сл, 1284 ср, 1181 с, 1110 ср, 1089 ср, 957 ср, 854 сл, 821 с, 757 ср, 715 сл. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 2.61 с (6H, Me), 7.92 д (4H, $\text{H}^o\text{-Ar}$, J 2.5), 7.43 д (4H, $\text{H}^m\text{-Ar}$, J 2.5).

Гидрирование жирноароматических дикетонов 2а, б, г в этаноле в присутствии никелевых и палладиевых катализаторов на различных носителях. а. Катализатор $\text{Ni/Cr}_2\text{O}_3$ (опыт № 6). Смесь 3.0 г $\text{Ni/Cr}_2\text{O}_3$ (паста в этаноле), 75 мл этанола и 10 г дикетона **2а** нагревали ($40\text{--}50^\circ\text{C}$) в автоклаве при перемешивании и давлении водорода $100\text{--}60$ атм. После прекращения поглощения водорода (~ 2 ч) катализатор отделяли центрифугированием, этанол отгоняли при пониженном давлении, остаток перекристаллизовывали из толуола. Выход бис[4-(1-гидроксиэтил)фенилового]эфира **3а** составил 5.1 г (50%).

б. Катализаторы Pd black , Pd/C , $\text{Pd/Al}_2\text{O}_3$ (опыты № 7–12). Гидрирование дикетона **2а** проводили в этаноле в присутствии палладиевого катализатора при $15\text{--}35^\circ\text{C}$ при атмосферном и повышенном давлении. Выделение диола проводили так, как описано в опыте № 6. Данные о скоростях и селективности процесса указаны в табл. 2.

в. Катализатор никель Ренея (опыт № 13). Смесь, состоящую из 10 г никеля Ренея, полученного из сплава Ni-Al (50:50) с размером частиц от 0.08 до 0.5 мкм, 300 мл этанола и 60 г (0.24 моль) дикетона **2а** перемешивали в автоклаве при 40°C при начальном и конечном давлении водорода 94 и 70 атм в течение 2.5 ч. После удаления катализатора, этанола и перекристаллизации осадка из толуола получали 46.9 г (77.0%) диола **3а**, т. пл. 86°C .

Опыты № 14–16 проводили аналогично опыту № 6. Данные о скоростях и селективности процесса указаны в табл. 2.

Общая методика синтеза двувторичных ароматических диолов 3а–д каталитическим гидрированием дикетонов 2а–д в присутствии никеля Ренея. а. Смесь 0.5 моля дикетона **2а–д**, 500 мл абс. этанола и 22.0 г влажной пасты никеля

Ренея (MERCCK-Schuchardt), содержащей примерно 88% Ni и 12% Al, помещали в автоклав и проводили гидрирование при перемешивании при начальном давлении водорода 25 атм и температуре 20–45°C в течение 3–4 ч. Контроль за полнотой гидрирования на завершающей стадии процесса (прекращение снижения давления, вызванного поглощением водорода) осуществляли по отсутствию в ИК спектрах полосы поглощения кетогруппы (1680 см⁻¹). После удаления катализатора декантацией и центрифугированием реакционной смеси, фильтрации спиртового раствора и отгонки этанола получали продукт гидрирования, который перекристаллизовывали из толуола. Данные по выходам двувторичных ароматических диолов приведены в табл. 3.

б. К смеси 200 г (0.786 моль) дикетона **2a**, 110 мл CHCl₃, 53.0 мл (2.94 моль) H₂O и 22.5 мл ПЭГ400 при интенсивном перемешивании и охлаждении добавляли небольшими порциями в течение 1 ч 40 г (1.057 моль) NaBH₄. Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре до прекращения выделения водорода (примерно 3 ч). Полноту восстановления дикетона определяли по отсутствию полосы поглощения карбонильной группы при 1680 см⁻¹ в ИК спектрах продукта реакции. После завершения реакции к реакционной смеси прибавляли при перемешивании в течение 10–15 мин 100 мл хлороформа и небольшими порциями 150 мл 0.1 н. раствора соляной кислоты (для разрушения избытка NaBH₄ и NaH₂BO₃). Затем раствор продукта в хлороформе отделяли от водного слоя и многократно промывали водой, водный слой экстрагировали 100 мл хлороформа. После удаления хлороформа из объединенных экстрактов и сушки осадка получали продукт, который перекристаллизовывали из толуола. Выход **3a** 189.8 г (93.5%), белый порошок, т. пл. 85–85.5°C (толуол) (табл. 4, опыт № 8).

в. Масштабирование синтеза диола **3a** (опыт № 17). Смесь 21.2 кг суспензии промотированного титаном никеля Ренея (содержащего 8.86% никеля (Ni), 0.57% титана (Ti), 90.57% этанола) с размером частиц 0.25 мм, 37.4 кг этанола и 14.92 кг (58.67 моль) дикетона **2a**, нагревали при 40–45°C в автоклаве при перемешивании и давлении 20–25 атм до прекращения поглощения водорода (~5 ч). Далее перемешивание прекращали, реакционную смесь выдерживали при комнатной температуре в

течение 0.5 ч для седиментации катализатора. Верхний слой, содержащий раствор диола, отделяли, фильтровали, этанол отгоняли под вакуумом при 30–50°C. Сырой продукт (14.0 кг) растворяли в 13.3 кг бензола и после фильтрования и перекристаллизации получали 12.4 кг (81.8%) диола **3a** с т. пл. 83–86°C, содержащего 0.6±0.3% фенольных примесей (схема 3), которые определяли фотометрическим методом [42].

Методика освобождения диола 3a от фенольных примесей. 100 г диола **3a** (т. пл. 83–86°C) смешивали при 25–35°C с 500 мл 2%-ного водно-спиртового (1:1 по объему) раствора NaOH. Полученный раствор приобретал темно-фиолетовый цвет вследствие образования фенолятов. После осаждения диола примерно 6-кратным количеством воды, его выделения посредством фильтрования, последующей промывки водой, 2%-ным раствором HCl, водой и сушкой при 50–60°C получали 92 г белого порошкообразного вещества с т. пл. ~91°C, который, по данным фотометрического анализа, содержал менее 0.1% фенольной примеси.

Бис[4-(1-гидроксиэтил)фенил]метан (3б). Выход 106.4 г (83%), т. пл. 84.5–86.5°C (гексан–толуол, 1:2) [17]. Найдено, %: C 80.20; H 7.96. C₁₇H₂₀O₂. Вычислено, %: C 79.70; H 7.86. Содержание гидроксильных групп: найдено, %: 13.1; вычислено, %: 13.3.

Бис[4-(1-гидроксиэтил)фенил]этан (3в). Выход 106.4 г (83%), т. пл. 133–136°C (гексан–толуол, 1:2) [17].

Бис[4-(1-гидроксиэтил)фенил]сульфид (3д). Выход 107 г (78%), т. пл. 104–105°C. Найдено, %: C 70.10; H 6.82. C₁₆H₁₈O₂S. Вычислено, %: C 70.0; H 6.61. Содержание гидроксильных групп, определенное методом ацетилирования: найдено, %: 12.1; вычислено, %: 12.4.

Бис[4-(1-гидроксиэтил)бифенил] (3г). Выход 105.4 г (87%), т. пл. 158.0–159.5°C (гексан–толуол, 1:2) [18]. ИК спектр, ν, см⁻¹: 3550–3100, 3070, 3050, 3025, 2975, 2925, 2880, 1610, 1595, 1455, 1445, 1390, 1370, 1345, 1320, 1305, 1285, 1260, 1205, 1120, 1085, 1070, 1030, 1005, 945, 895, 845, 820, 790, 760, 730. Найдено, %: C 79.20; H 7.40. C₁₆H₁₈O₂. Вычислено, %: C 79.30; H 7.50. Содержание гидроксильных групп, определенное методом ацетилирования: найдено, %: 13.3; вычислено, %: 14.0.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Зайцев Борис Александрович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2167-0313>

Клепцова Лариса Геннадиевна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4794-5469>

Швабская Ирина Дмитриевна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1927-2471>

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы выражают благодарность сотрудникам Лаборатории спектроскопии полимеров Института высокомолекулярных соединений РАН Власовой Е.Н. и Париловой Е.В. за проведение спектральных измерений.

ФИНАНСОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена в рамках государственного задания Научно-исследовательского центра «Курчатовский институт» (проект № 124013000728-0).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ahuja K., Bayas S.* Global Divinylbenzene Market Size. Global Market Insights Inc., 2024. <https://www.gminsights.com/ru/industry-analysis/divinylbenzene-market>
2. *Wu Y., Fei M., Qiu R., Lin W., Qiu J.* // *Polymers*. 2019. Vol. 11. N 11. P. 1815. doi 10.3390/polym11111815
3. *Иржак В.И., Межиковский С.М.* // *Усп. хим.* 2009. Т. 78. № 2. С. 176; *Irzhak V.I., Mezhevikskii S.M.* // *Russ. Chem. Rev.* 2009. Vol. 78. N 2. P. 165. doi 10.1070/RC2009v078n02ABEH003896
4. *Pascault J.P., Sautereau H., Verdu J.* *Thermosetting Polymers*. CRC Press, 2002. 496 p.
5. *Chemistry and Properties of Crosslinked Polymers* / Ed. S.S. Labana. Academic Press, 2012. 596 p.
6. *Королев Г.В., Могилевич М.М.* Трехмерная радикальная полимеризация. СПб: Химиздат, 2006. 344 с.; *Korolev G.V., Mogilevich M.M.* *Three-Dimensional Free-Radical Polymerization*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2009. doi 10.1007/978-3-540-87567-3
7. *Sperling L.H., Hu R.* *Interpenetrating Polymer Networks*. Dordrecht: Springer, 2003. doi 10.1007/0-306-48244-4_6
8. *Canelas D.A., Abbey K.J., Fentress E.* // *J. Appl. Polym. Sci.* 2002. Vol. 86. P. 821. doi 10.1002/app.10976
9. *Zaitsev B.A.* // *High Perform. Polym.* 2018. Vol. 30. N 2. P. 211. doi 10.1177/0954008316688760
10. *Zaitsev B.A., Kleptova L.G., Shvabskaya I.D.* // *Int. J. Polym. Sci.* 2019. Vol. 2019. Article ID 1601236. doi 10.1155/2019/1601236
11. *Зайцев Б.А., Швабская И.Д.* // *ЖПХ*. 2010. Т. 83. Вып. 7. С. 1164; *Zaitsev B.A., Shvabskaya I.D.* // *Russ. J. Appl. Chem.* 2010. Vol. 83. N 7. P. 1270. doi 10.1134/S1070427210070190
12. *Zaitsev B.A., Shvabskaya I.D.* // *J. Polym. Res.* 2015. Vol. 22. N 7. Article ID 127. doi 10.1007/s10965-015-0762-y
13. *Zaitsev B.A., Kleptsova L.G., Shvabskaya I.D.* // *Polym. Eng. Sci.* 2023. Vol. 63. N 7. P. 1874. doi 10.1002/pen.26378
14. *Зайцев Б.А.* // *Механика композит. матер.* 1983. № 6. С. 973.
15. *Зайцев Б.А., Данциг Л.Л., Храмова Г.И., Штрайхман Г.А.* // *ЖПХ*. 1977. Т. 50. Вып. 2. С. 411; *Zaitsev B.A., Dantsig L.L., Khratova G.I., Shtraikhman G.A.* // *J. Appl. Chem. USSR*. 1977. Vol. 50. N 2. P. 389.
16. *Зайцев Б.А., Храмова Г.И., Цыганкова Т.С.* // *ЖПХ*. 2003. Т. 76. Вып. 4. С. 658; *Zaitsev B.A., Khratova G.I., Tsygankova T.S.* // *Russ. J. Appl. Chem.* 2003. Vol. 76. N 4. P. 634. doi 10.1023/A:1025759808918
17. *Зайцев Б.А., Швабская И.Д.* // *ЖПХ*. 2011. Т. 84. Вып. 7. С. 1691; *Zaitsev B.A., Shvabskaya I.D.* // *Russ. J. Appl. Chem.* 2011. Vol. 84. N 7. P. 1783. doi 10.1134/S1070427211100181
18. *Зайцев Б.А., Храмова Г.И., Швабская И.Д.* // *ЖПХ*. 2007. Т. 80. Вып. 5. С. 804; *Zaitsev B.A., Khratova G.I., Shvabskaya I.D.* // *Russ. J. Appl. Chem.* 2007. Vol. 80. N 7. P. 783. doi 10.1134/S1070427207050187
19. *Зайцев Б.А.* Автореф. дис. ... докт. хим. наук. Л., 1983. 48 с.
20. *Gore P.H.* *Friedel-Crafts and Related Reactions*. New York; London; Sydney: Interscience Publ., 1964. Vol. 3. Pt 1. P. 1.
21. *Волгахимпласт 2008–2024* (Портал о нефтехимической отрасли). <https://www.volgahimplast.ru/info/glossary/hydrogenation/>
22. *Беллами Л.* *Инфракрасные спектры сложных молекул*. М.: ИЛ, 1963. 590 с.
23. *Wiley R.H., Mayberry G.L.* // *J. Polym. Sci. (A)*. 1963. Vol. 1. P. 217. doi 10.1002/pol.1963.100010117
24. *Аникеев В.И., Сивцев В.П., Волчо К.П., Салахутдинов Н.Ф.* Pat. RU 2487860 (2013) // Б. И. 2013. № 20.
25. *Навалихина М.Д., Крылов О.В.* // *Усп. хим.* 1998. Т. 67. № 7. С. 656; *Navalikhina M.D., Krylov O.V.* // *Russ. Chem. Rev.* 1998, Vol. 67 N 7. P. 587. doi 10.1070/RC1998v067n07ABEH000413
26. Pat. US 4996374 (1991) // С. А. 1991. Vol. 114 P. 228536n.
27. *Hamar-Thibault S., Masson J., Fouilloux P., Court J.* // *Appl. Catal. (A)*. 1993. Vol. 99. N 2. P. 131. doi 10.1016/0926-860X(93)80095-8

28. Закумбаева Г.Д., Урумбаева Ш.У., Дауткулов А.Б. // ЖПХ. 1992. Т.65. Вып. 6. С. 1349.
29. Masson J., Vidal S., Cividino P., Fouilloux P., Court J. // Appl. Catal. (A). 1993. Vol. 99. N 2. P. 147. doi 10.1016/0926-860X(93)80095-8
30. Trasarti A.F., Bertero N.M., Apesteguia C.R., Marchi A.J. // Appl. Catal. (A). 2014. Vol. 475. P. 282. doi 10.1016/j.apcata.2014.01.038
31. Fujita S.I., Onodera Y., Yoshida H., Arai M. // Green Chem. 2016. Vol. 18. P. 4934. doi 10.1039/C6GC00583G
32. Cao Y.Q., Dai Z., Chen B.H., Liu R. // J. Chem. Technol. Biotechnol. 2005. Vol. 80. P. 834. doi 10.1002/jctb.1297
33. Калимуллина Л.Я., Петухова Н.И., Зорин В.В. // Башкир. хим. ж. 2008. Т. 15. № 1. С. 8.
34. ВIKANова К.В., Редина Е.А., Капустин Г.И., Давшан Н.А., Кустов Л.М. // ЖФХ. 2019. Т. 93. № 2. С. 208; Vikanova K.V., Redina E.A., Kapustin G.I., Davshan N.A., Kustov L.M. // Chem. Kinetics Catal. 2019. Vol. 93 N 2. P. 231. doi 10.1134/S004445371901031X
35. Нурланова Д.Н., Кедельбаев Б.Ш., Дауылбай А.Д. // Междунар. ж. прикл. и фундамент. исслед. 2015. № 2-2. С. 256.
36. Кучинская Т.С., Мамян Л.Г. Князева М.И. // Наногетероген. катал. 2021. Т 6. № 2. С. 107.
37. Ситмуратов Т.С., Петухова Л.А., Петухов А.А. // Бутлеровск. сообщ. 2019. Т. 60. № 12. С. 104.
38. Ege S.N. Organic Chemistry. Boston: DC Heath and CoLexington, 1994. P. 510.
39. Tanaka K., Toda F. // Chem. Rev. 2000. Vol. 100. P. 1025. doi 10.1021/cr940089p
40. Cao Y.Q., Dai Z., Chen B.H., Liu R. // J. Chem. Technol. Biotechnol. 2005. Vol. 80. P. 834. doi 10.1002/jctb.1297
41. ChemicalBook. https://m.chemicalbook.com/CASEN_787-69-9.htm#top
42. Коренман И.М. Фотометрический анализ. Методы определения органических соединений. М.: Химия, 1975. 360 с.

Synthesis of Dissecondary Aromatic Diols

B. A. Zaitsev^{a,*}, L. G. Kleptsova^a, and I. D. Shvabskaya^a

^a Institute of Macromolecular Compounds of the Russian Academy of Sciences, St. Petersburg, 199004 Russia
*e-mail: zaitsev@hq.macro.ru

Received April 24, 2024; revised May 28, 2024; accepted May 31, 2024

The synthesis of dissecondary aromatic diols (the main precursors for divinyl aromatic monomers) was carried out. The optimal conditions for the preparation of these diols by selective catalytic hydrogenation of aromatic diketones in the presence of Raney nickel and by reduction of these diketones by sodium borohydride were established. It was demonstrated that sodium borohydride reduction afforded the pure diols under mild and relatively safe conditions (in the systems of CHCl_3 –PEG400– H_2O , at room temperature and atmospheric pressure).

Keywords: acetylation of aromatic hydrocarbons, hydrogenation of ketones, aromatic alcohols and diols

ТРАНСФОРМАЦИЯ 2,2-ДИ(3-НИТРО-4-ХЛОРФЕНИЛ)-1,1,1-ТРИХЛОРЭТАНА В СРЕДЕ ЩЕЛОЧЬ-АМИДНЫЙ РАСТВОРИТЕЛЬ

© 2024 г. Е. А. Гузов¹, М. Б. Кужин¹, М. П. Баранова¹, В. Н. Казин^{1,*}

¹ Ярославский государственный университет имени П. Г. Демидова, Ярославль, 150003 Россия

*e-mail: kaz@uniyar.ac.ru

Поступило в редакцию 9 февраля 2024 г.

После доработки 27 апреля 2024 г.

Принято к печати 7 мая 2024 г.

Выполнен квантово-химический анализ путей превращения 2,2-ди(3-нитро-4-хлорфенил)-1,1,1-трихлорэтана в среде NaOH–ДМФА, протекающих с участием конкурирующих реагентов. Для каждой реакции смоделированы пространственные структуры и рассчитаны энергетические параметры предреакционного, активированного и постреакционного комплексов. В результате анализа термодинамических параметров реакций предложена наиболее энергетически выгодная схема трансформации 2,2-ди(3-нитро-4-хлорфенил)-1,1,1-трихлорэтана в 2,2-ди(3-нитро-4-N,N-диметиламинофенил)-1,1-дихлорэтен. Установлены механизмы протекающих реакций.

Ключевые слова: 2,2-ди(3-нитро-4-хлорфенил)-1,1,1-трихлорэтан, щелочной гидролиз, ДМФА, анионный комплекс, метод функционала плотности, механизмы реакций дегидрохлорирования и нуклеофильного замещения

DOI: 10.31857/S0044460X24020031, EDN: GVOSYN

ВВЕДЕНИЕ

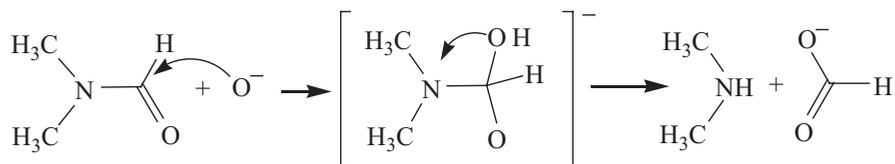
Амидные апротонные растворители являются важнейшими компонентами в современном органическом синтезе, металлоорганической химии и катализе, химической и фармацевтической промышленности. Состав жидкой фазы может изменять растворимость различных компонентов в реакционной смеси, скорости отдельных стадий реакции, оказывая существенное влияние на кинетику и термодинамику процессов, влияя на конверсию и селективность продукта. В последнее десятилетие внимание ученых обращено на объяснение закономерностей участия амидных растворителей в химических процессах, в том числе и в качестве самостоятельных реагентов, что открывает новые способы синтеза или существенно упрощает уже существующие [1–4].

N,N-Диметилформамид (ДМФА) и N,N-диметил-ацетамид (ДМАА), применяемые в многообразии

химических процессов, не являются абсолютно инертными растворителями и могут взаимодействовать с различными нуклеофильными реагентами. Практическим аспектом изучения процесса щелочного гидролиза амидных растворителей является применение его для введения диметиламиногруппы в молекулы различных субстратов. Образующиеся продукты при щелочном гидролизе амидных растворителей, прежде всего промежуточный анион и диметиламин могут выступать в качестве реагентов в конкурирующих процессах, протекающих наряду с основной реакцией [5–9].

Известно, что хуже всего в реакцию вступают ароматические субстраты, содержащие неактивированный атом галогена, для замещения которого на диметиламиногруппу необходимо присутствие катализатора (соли переходных металлов). Реакция облегчается, с одной стороны, наличием активирующей группы в молекуле субстрата (например,

Схема 1.



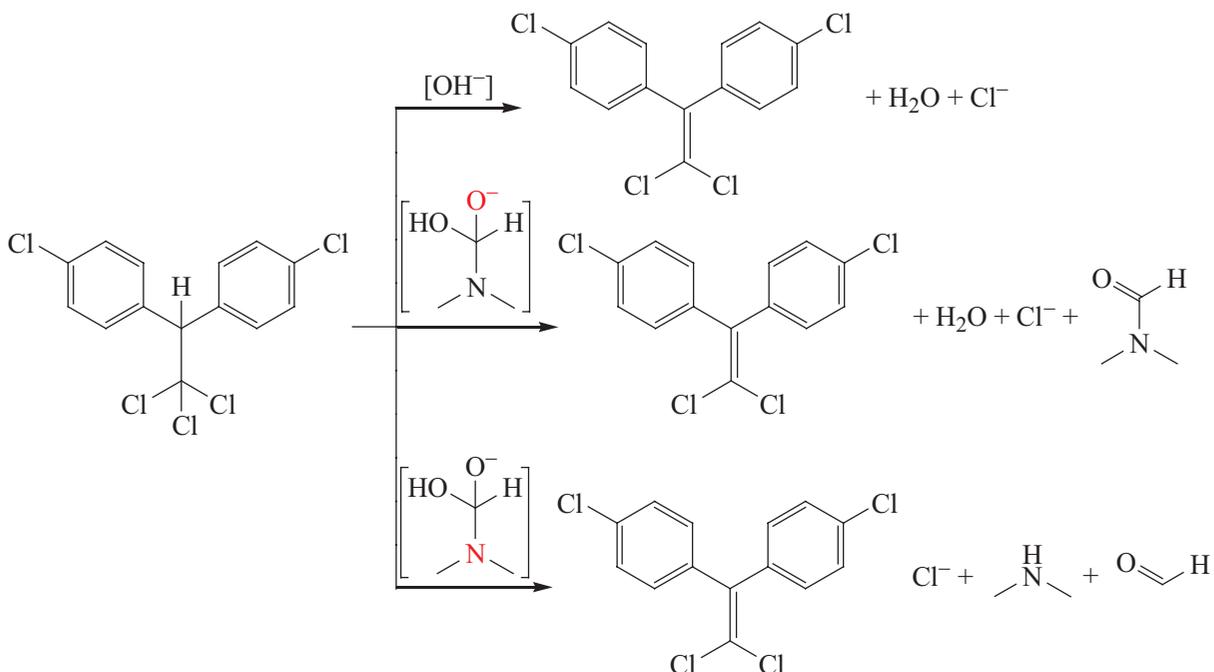
нитрогруппы), с другой – введением в реакцию соединений, катализирующих гидролиз растворителя (щелочи и другие основания, соли переходных металлов).

Авторами работ [10–13] изучены закономерности превращения нитрозамещенных 2,2-бис(4-хлорфенил)-1,1,1-трихлорэтанов и 4,4'-дихлорбензофенонов в системе NaOH–ДМФА. Диметиламин или промежуточный анион являются нуклеофильными реагентами, конкурирующими наряду с анионом OH^- за субстрат. Результат реакций – образование диметиламинозамещенного продукта или смеси его с гидроксизамещенным соединением, соотношение которых зависит от температуры реакции. С повышением температуры доля диметиламиноза-

щенного продукта в смеси возрастает, что можно объяснить увеличением скорости гидролиза ДМФА и, соответственно, концентрации диметиламинного нуклеофила.

В работе [14] проведено моделирование щелочного гидролиза N,N-диметилформамида, который протекает в две стадии (схема 1). Гидроксид-анион, образующийся при диссоциации гидроксида натрия в ДМФА, участвует в реакции щелочного гидролиза растворителя с образованием карбаниона N,N-диметиламинометандиола ($\Delta H = -43.9$ кДж/моль), который протекает безбарьерно. Установлено, что энтальпия активации последующего разложения интермедиата составляет 99.77 кДж/моль, что свидетельствует о стабильности карбаниона, т. е. возможности накап-

Схема 2.



ливаться в реакционной среде и выступать в качестве реагента ($\Delta H = -105.02$ кДж/моль).

На схеме 2 приведена схема реакции дегидрохлорирования 2,2-ди(4-хлорфенил)-1,1,1-трихлорэтана с участием конкурирующих реагентов. Результаты квантово-химического анализа термодинамических параметров реакции дегидрохлорирования 2,2-ди(4-хлорфенил)-1,1,1-трихлорэтана в среде NaOH–DMFA [14], протекающей с участием конкурирующих реагентов в данной системе – гидроксид-аниона и карбаниона N,N-диметиламинометандиола, представлены в табл. 1.

Квантово-химический анализ термодинамических параметров показал, что энтальпия активации для реакции дегидрохлорирования 2,2-ди(4-хлорфенил)-1,1,1-трихлорэтана с участием гидроксид-аниона составляет 7.87 кДж/моль. Однако, учитывая стехиометрическое соотношение в реакции [субстрат:NaOH:DMFA = 1:(4–8):(30–40)], можно предположить, что щелочь полностью расходуется на образование промежуточного аниона.

Карбанион, полученный в ходе щелочного гидролиза DMFA, является амбидентным реагентом, т. е. имеет два реакционных центра (O- и N-атаки). На основании значений энтальпии активации (табл. 1), можно заключить, что наиболее энергетически выгодным процессом является O-атака. По результатам квантово-химического исследования установлено, что реакции дегидрохлорирования 2,2-ди(4-хлорфенил)-1,1,1-трихлорэтана гидроксид-анионом и карбанионом N,N-диметиламинометандиола протекают по механизму бимолекулярного элиминирования (E2).

Таблица 1. Значения энтальпии активации и теплового эффекта реакции дегидрохлорирования 2,2-ди(4-хлорфенил)-1,1,1-трихлорэтана в среде NaOH–DMFA.

Реагент	ΔH^\ddagger , кДж/моль	ΔH , кДж/моль
Гидроксид-анион	7.87	-194.2
Карбанион N,N-диметиламинометандиола (O-атака)	18.37	-173.28
Карбанион N,N-диметиламинометандиола (N-атака)	60.65	-113.42

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Объектом исследования данной работы является 2,2-ди(3-нитро-4-хлорфенил)-1,1,1-трихлорэтан, взаимодействие которого с гидроксидами щелочных металлов в среде амидных растворителей (DMFA, DMAA) позволяет в одну стадию реализовывать реакцию дегидрохлорирования и нуклеофильное замещение атомов хлора, связанных с углеродами бензольных колец, на N,N-диметиламиногруппы. Реакцию проводят при температуре 40–100°C и мольном соотношении 1,1,1-трихлор-2,2-бис(3-нитро-4-хлорфенил)этан:NaOH (KOH):DMFA (DMAA) = 1:(4–10):(20–30). Реализация предложенной схемы синтеза позволяет в течение 1–2.5 ч получать 2,2-ди(3-нитро-4-N,N-диметиламинофенил)-1,1-дихлорэтен с выходом 96–98%.

Однако, проведенные препаративные исследования не дают возможности однозначно определить последовательность протекания реакций. Нуклеофильное замещение атомов хлора на диметиламиногруппы может быть реализовано как для 2,2-ди(3-нитро-4-хлорфенил)-1,1,1-трихлорэтана, так и для продукта реакции дегидрохлорирования - 2,2-ди(3-нитро-4-хлорфенил)-1,1-дихлорэтена.

Метод квантово-химического моделирования позволяет рассчитать термодинамические параметры реакций и определить наиболее энергетически выгодную схему трансформации 2,2-ди(3-нитро-4-хлорфенил)-1,1,1-трихлорэтана в 2,2-ди(3-нитро-4-N,N-диметиламинофенил)-1,1-дихлорэтен.

Цель работы – квантово-химический анализ маршрутов превращения 2,2-бис(3-нитро-4-хлорфенил)-1,1,1-трихлорэтана в среде NaOH–DMFA и установление механизмов протекающих реакций.

Учитывая результаты исследований, приведенных в работе [15], для установления энергетически выгодного маршрута превращения 2,2-ди(3-нитро-4-хлорфенил)-1,1,1-трихлорэтана в среде NaOH–DMFA выполнено квантово-химическое моделирование следующих превращений: (1) реакция дегидрохлорирования 2,2-ди(3-нитро-4-хлорфенил)-1,1,1-трихлорэтана (O-атака карбанионом N,N-диметиламинометандиола); (2) нуклеофильное замещение атома хлора в ароматическом кольце на диметиламиновую группу для 2,2-ди(3-нитро-4-хлорфенил)-1,1,1-трихлорэтана и 2,2-ди(3-нитро-4-хлорфенил)-1,1-дихлорэтена (N-атака карбанионом N,N-диметиламинометандиола).

Первоначально смоделированы три возможных конформационных состояния молекулы 2,2-ди(3-нитро-4-хлорфенил)-1,1,1-трихлорэтана (табл. 2). Для каждой конформации выполнены поиск равновесной геометрии и расчет матриц Гесса, в котором отсутствовали мнимые частоты. Отмечено, что конформация **1** является энергетически выгодной и для последующих расчетов выбрана данная пространственная структура.

Следует отметить, что молекула 2,2-ди(3-нитро-4-хлорфенил)-1,1,1-трихлорэтана находится в антиперипланарной конформации. Для реакции дегидрохлорирования 2,2-ди(3-нитро-4-хлорфенил)-1,1,1-трихлорэтана карбанионом N,N-диметиламинометандиола (O-атака) смоделированы пространственные структуры и рассчитаны энергетические параметры предреакционного, активированного и постреакционного комплексов (рис. 1).

Получена структура активированного комплекса с одной мнимой частотой (-646.46 см^{-1}). При формировании активированного комплекса **2** наблюдается увеличение длин связей $\text{C}^2\text{--Cl}^4$ с 1.89 до 1.92 Å и $\text{C}^1\text{--H}^6$ с 1.18 до 1.31 Å по отношению к предреакционному комплексу. Отмечено увеличение значения отрицательного заряда на атоме Cl^4 от -0.022 до -0.127 а.е. за счет перераспределения электронной плотности. Пять атомов переходного состояния $\text{O}^7\text{--H}^6\text{--C}^1\text{--C}^2\text{--Cl}^4$ располагаются практически в одной плоскости (172°).

В постреакционном комплексе наблюдается сокращение межатомного расстояния $\text{C}^1\text{--C}^2$ с 1.49 до 1.35 Å и образование кратной связи $\text{C}^1=\text{C}^2$. Одновременное увеличение межатомного расстояния $\text{C}^2\text{--Cl}^4$ с 1.92 до 3.19 Å и $\text{C}^1\text{--H}^6$ с 1.31 до 2.25 Å приводит к отщеплению атома Cl^4 в виде хлорид-аниона и разрыву связи $\text{C}^1\text{--H}^6$, что подтверждает

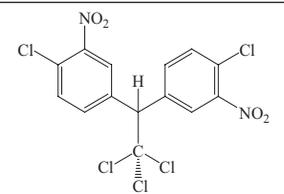
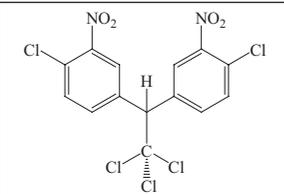
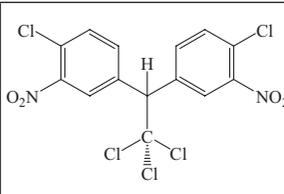
механизм синхронного элиминирования (рис. 1). Отмечено уменьшение расстояния между атомами H^6 и O^7 с 1.32 до 1.02 Å, что приводит к образованию N,N-диметиламинометандиола, который в последствии распадается на воду и N,N-диметилформамид. Энтальпия активации составляет 12.16 кДж/моль, а тепловой эффект равен -141.33 кДж/моль (процесс экзотермический).

При анализе результатов квантово-химического моделирования реакции дегидрохлорирования 2,2-ди(3-нитро-4-хлор)-1,1,1-трихлорэтана карбанионом N,N-диметиламинометандиола отмечен ряд закономерностей, характерных для механизма бимолекулярного элиминирования ($E2\text{H}$): синхронное отщепление атомов хлора и водорода от α - и β -углеродных атомов; одностадийность процесса, которая подтверждается наличием одного максимума на профиле потенциальной энергии; пять атомов переходного состояния расположены практически в одной плоскости.

Наличие электроноакцепторных нитрогрупп в структуре 2,2-ди(3-нитро-4-хлор)-1,1,1-трихлорэтана приводит к активации атомов хлора в бензольном кольце. Нами выполнено квантово-химическое моделирование реакции ароматического нуклеофильного замещения атома хлора при взаимодействии 2,2-ди(3-нитро-4-хлорфенил)-1,1,1-трихлорэтана с карбанионом диметиламинометандиола (N-атака, схема 3).

На рис. 2 показана динамика изменения межатомного расстояния между реакционными центрами $\text{C}^1\text{--N}^3$ и $\text{C}^1\text{--Cl}^2$ по координате реакции на протяжении всего процесса. При уменьшении межатомного расстояния $\text{C}^1\text{--N}^3$ (сближение реагентов с 3.13 до 2.06 Å) образуется активированный комплекс, при этом хлор-нуклеофуг (Cl^2) незначительно отдалается от

Таблица 2. Конформации 2,2-ди(3-нитро-4-хлорфенил)-1,1,1-трихлорэтана и полная энергия системы.

Конформация			
	1	2	3
Полная энергия системы, Хартри	-3248.87875	-3248.87856	-3248.87857

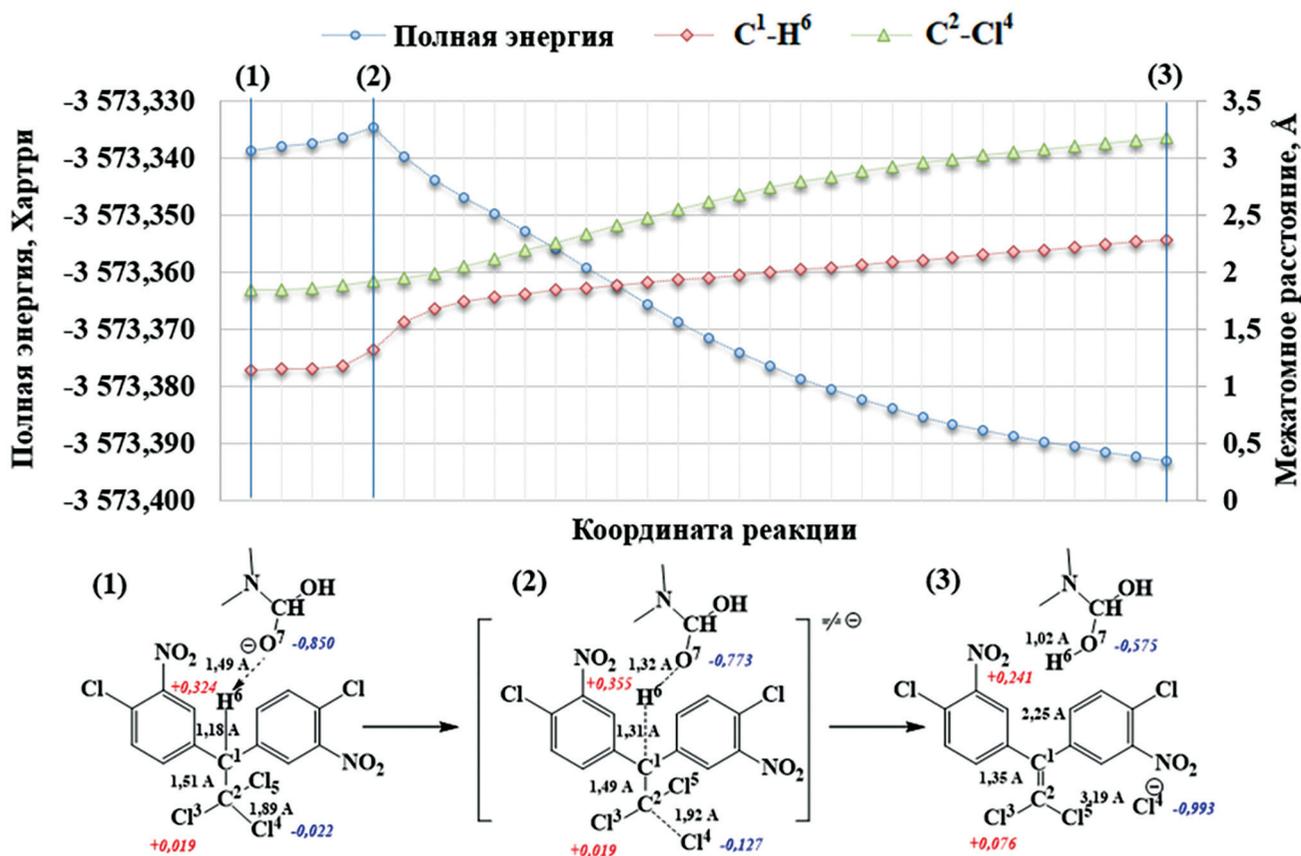
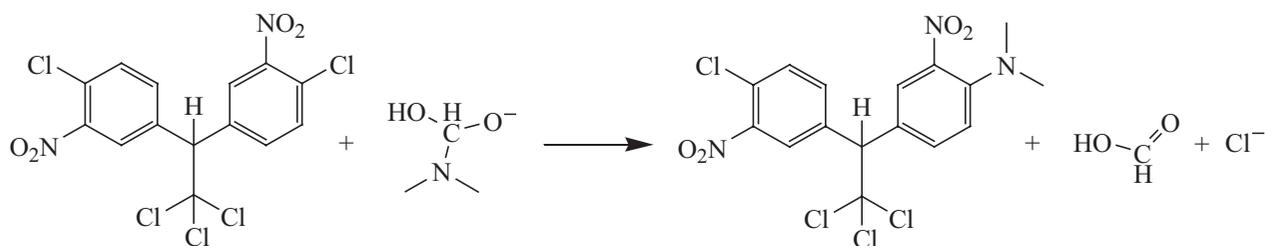


Рис. 1. Энергетический профиль и динамика изменения межатомного расстояния (H⁶-C¹, C²-Cl⁴) реакции дегидрохлорирования 2,2-ди(3-нитро-4-хлорфенил)-1,1,1-трихлорэтана карбанионом диметиламинометандиола (O-атака). Пространственные структуры предреакционного (1), активированного (2) и постреакционного комплексов (3). Заряд на атомах по Малликену (а. е.) дан курсивом.

углеродного атома C¹ (расстояние увеличивается с 1.74 до 1.81 Å). Дальнейшее сокращение расстояния между атомами C¹ и N³ (спуск в долину продуктов) приводит к образованию постреакционного комплекса: диметиламиногруппа карбаниона присоединяется к ароматическому кольцу (длина связи C¹-N³ состав-

ляет 1.35 Å), при этом отщепляется хлорид-анион за счет перераспределения электронной плотности (расстояние между C¹ и Cl² составляет 3.42 Å, заряд по методу Малликена -1.007 а. е.). Расстояние между атомами N³ и C⁴ увеличивается с 1.63 Å до 3.81 Å, при этом образуется муравьиная кислота.

Схема 3.



Смещение пересечения кривых динамики изменения межатомного расстояния при присоединении нуклеофила и отщеплении нуклеофуга по отношению к положению активированного комплекса может быть объяснено незначительным смещением протекания реакции по механизму S_N2 в область смешанного типа (рис. 2).

Энтальпия активации составляет 47.30 кДж/моль, тепловой эффект равен -231.12 кДж/моль (процесс экзотермический).

Результаты квантово-химического моделирования позволяют заключить, что взаимодействие 2,2-ди(3-нитро-4-хлор)-1,1,1-трихлорэтана с системой NaOH –ДМФА (N-атака промежуточным анионом) протекает по механизму бимолекулярного нуклеофильного замещения (S_N2 Ag).

При сравнительном анализе значений энтальпии активации для конкурирующих процессов, а именно, взаимодействия 2,2-ди(3-нитро-4-хлор)-1,1,1-трихлорэтана с карбанионом N,N-диметиламинометандиола (-12.16 кДж/моль – дегидрохлорирование по механизму $E2H$) и нуклеофильного замещения атома хлора в ароматическом кольце (-47.30 кДж/моль, механизм S_N2 Ag) установлено, что энергетически выгодным и первичным процессом является образование 2,2-ди(3-нитро-4-хлор)-1,1-дихлорэтана.

Аналогичным образом выполнены квантово-химические расчеты реакции нуклеофильного замещения атома хлора на N,N-диметиламиногруппу в 2,2-ди(3-нитро-4-хлор)-1,1-дихлорэтене (N-атака карбанионом, схема 4). На схеме 5 представлены пространственные структуры предреакционного (а), активированного (б) и постреакционного комплексов.

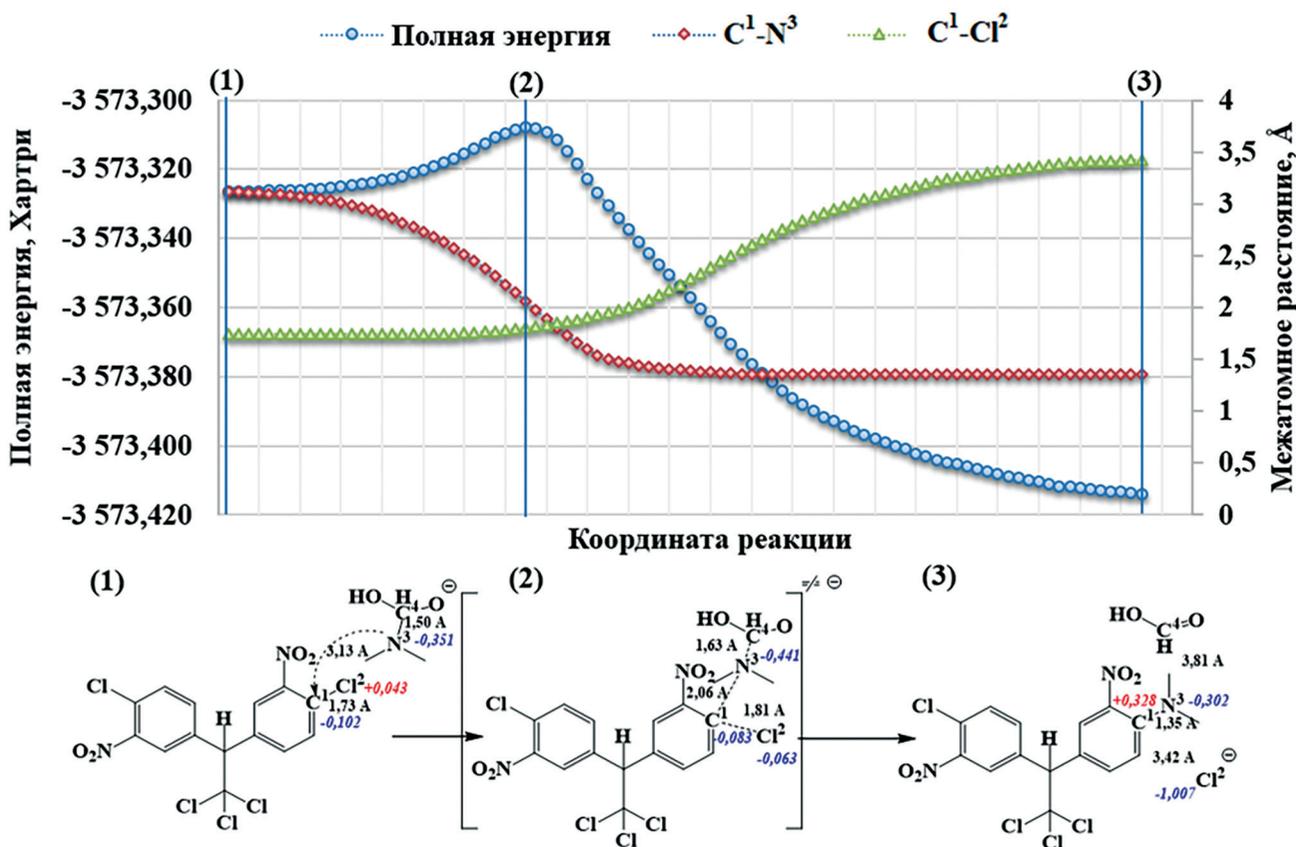
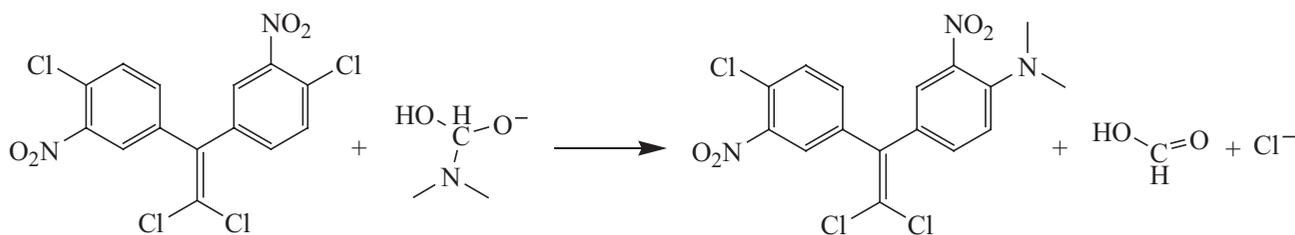


Рис. 2. Энергетические профиль и динамика изменения межатомного расстояния (C^1-N^3 , C^1-Cl^2) реакции нуклеофильного замещения атома хлора при взаимодействии 2,2-ди(3-нитро-4-хлорфенил)-1,1,1-трихлорэтана с карбанионом N,N-диметиламинометандиола (N-атака). Пространственные структуры предреакционного (1), активированного (2) и постреакционного комплексов (3). Заряд на атомах по Малликену (а. е.) дан курсивом.

Схема 4.



Профиль потенциальной энергии реакции имеет один максимум. Энтальпия активации составляет 55.51 кДж/моль, а тепловой эффект равен -238.23 кДж/моль. Установлено, что реакция нуклеофильного замещения 2,2-ди(3-нитро-4-хлорфенил)-1,1-дихлорэтена в среде NaOH–ДМФА протекает по механизму бимолекулярного нуклеофильного замещения в ароматическом кольце (S_N2 Ar).

В табл. 3 приведен сравнительный анализ термодинамических параметров рассматриваемых реакций нуклеофильного ароматического замещения. Обнаружено, что при превращении трихлорэтановой группы в дихлорэтановую в ходе реакции, значение энтальпии активации увеличилось на 8.21 кДж/моль. Это может быть связано с формированием сопряженной системы в структуре 2,2-ди(3-нитро-4-хлорфенил)-1,1-дихлорэтена.

ВЫВОДЫ

Таким образом, в результате проведенных квантово-химических расчетов и анализа полученных термодинамических параметров определена схема превращения 2,2-бис(3-нитро-4-хлорфенил)-1,1-

трихлорэтана в среде NaOH–ДМФА и установлены механизмы протекающих реакций. Первой стадией является реакция дегидрохлорирования 2,2-бис(3-нитро-4-хлорфенил)-1,1,1-трихлорэтана карбанионом N,N-диметиламинометандиола (O-атака) по механизму синхронного бимолекулярного элиминирования ($E2H$). Далее протекает реакция нуклеофильного замещения хлора в ароматическом кольце на N,N-диметиламиногруппу по механизму бимолекулярного нуклеофильного замещения (S_N2 Ar), в результате которой образуется 2,2-ди(4-N,N-диметиламино-3-нитрофенил)-1,1-дихлорэтен.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Расчеты проведены в программном обеспечении FireFly 8.2 [15] методом DFT в корреляционно-обменном гибридном потенциале (B3LYP) с базисным набором 6-31G++(d,p), в состав которого входят диффузные орбитали, необходимые для правильного описания переходных состояний с участием анионов. Для учета сольватационных эффектов применялась континуальная сольватационная модель PCM-D [16], в которой использовались такие параметры N,N-

Схема 5.

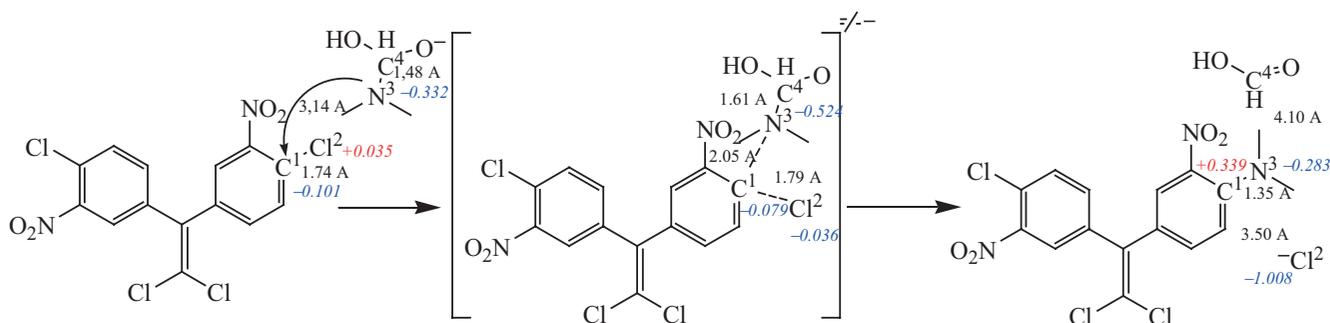


Таблица 3. Значения энтальпии активации и теплового эффекта для конкурирующих превращений, протекающих при взаимодействии 2,2-ди(3-нитро-4-хлорфенил)-1,1,1-трихлорэтана с карбанионом N,N-диметиламинометандиола.

Реакция	ΔH^\ddagger , кДж/моль	ΔH , кДж/моль
Дегидрохлорирование 2,2-ди(3-нитро-4-хлорфенил)-1,1,1-трихлорэтана (O-атака)	12.16	-141.33
Ароматическое нуклеофильное замещение в 2,2-ди(3-нитро-4-хлорфенил)-1,1,1-трихлорэтаноле (N-атака)	47.30	-231.12
Ароматическое нуклеофильное замещение в 2,2-ди(3-нитро-4-хлорфенил)-1,1-дихлорэтане (N-атака)	55.51	-238.23

диметилформамида как сольватационный радиус и диэлектрическая проницаемость. Визуализация пространственной структуры молекул выполнена в программном пакете Chemcraft [17].

Поиск равновесной структуры молекулы.

Расчет выполнен с помощью процедуры Optimize. Отсутствие мнимых частот в расчете матриц Гесса свидетельствовало о том, что полученная структура относится к минимуму на поверхности потенциальной энергии.

Поиск структуры активированного комплекса.

Предварительно сформированная структура каждого активированного комплекса оптимизирована методом Хартри–Фока в минимальном базисном наборе STO процедурой Sadpoint (режим поиска седловой точки) в газофазном приближении. Затем полученная структура уточнялась применением теории функционала плотности (DFT) с корреляционно-обменным гибридным потенциалом (B3LYP) и расширением числа функций базисного набора до 6-31G++(d,p). Корректность полученной структуры активированного комплекса подтверждалась расчетом матриц Гесса, в котором присутствовала только одна мнимая частота.

Поиск структуры предреакционного и постреакционного комплексов. Для получения пространственных структур предреакционного и постреакционного комплексов, значений энтальпии активации, теплового эффекта и энергетического профиля выполнен спуск по внутренней координате реакции с помощью процедуры IRC. При этом использовались ранее полученные структуры активированного комплекса и расчет гессиана. Для пространственной структуры финального шага спуска по внутренней

координате реакции в долину исходных реагентов и продуктов выполнен расчет гессиана в качестве контроля отсутствия мнимых частот и оценки свойств комплекса.

Динамика изменения межатомного расстояния оценивалась на основании результатов спуска по внутренней координате реакции и построения зависимости изменения выбранного параметра на каждый шаг спуска.

ФИНАНСОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при поддержке администрации Ярославской области (грант № 4-нп/2023).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Varghese J.J., Mushrif S.H. // *React. Chem. Eng.* 2019. Vol. 4. N 2. P. 165. doi 10.1039/C8RE00226F.
2. Solvents as reagents in organic synthesis: Reactions and applications / Ed. X.-F. Wu. Wiley-VHC, 2017. P. 199. doi 10.1002/9783527805624
3. Muzart J. // *Tetrahedron*. 2009. Vol. 65. N 40. P. 8313. doi 10.1016/j.tet.2009.06.091.
4. Ding S., Jiao N. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2012. Vol. 51. N 37. P. 9226. doi 10.1002/anie.201200859
5. Pliago J.R., Jr. // *Chem. Phys.* 2004. Vol. 306. N 1–3. P. 273. doi 10.1016/j.chemphys.2004.07.041
6. Stanovnik B., Svete J. // *Chem. Rev.* 2004. Vol. 104. N 5. P. 2433. doi 10.1021/cr020093y
7. Agarwal A., Chauhan P.M.S. // *Synth. Commun.* 2004. Vol. 34. N 16. P. 2925. doi 10.1081/SCC-200026634
8. Garcia J., Sorrentino J., Diller E.J., Chapman D., Woydziak Z.R. // *Synth. Commun.* 2016. Vol. 46. N 5. P. 475. doi 10.1080/00397911.2016.1147051
9. Ando S., Tsuzaki M., Ishizuka T. // *J. Org. Chem.* 2020. Vol. 85. N 17. P. 11181. doi 10.1021/acs.joc.0c01250

10. Сибриков С.Г., Казин В.Н., Копейкин В.В., Миرونнов Г.С., Орлова Т.Н. // ЖОрХ. 1991. Т. 27. Вып. 2. С. 382.
11. Казин В.Н., Сибриков С.Г., Кужин М.Б., Казина Е.Г., Митрофанова Г.П., Гробов А.М. Пат. RU 2522570 (2014).
12. Казин В.Н., Сибриков С.Г., Плисс Е.М., Казина Е.Г., Тихонов И.В., Митрофанова Г.П. Пат. RU 2522551 (2014) // Б. И. 2014. № 18.
13. Казин В.Н., Сибриков С.Г., Кужин М.Б., Митрофанова Г.П., Казина Е.Г., Сирик А.В. Пат. RU 2522553 (2014) // Б. И. 2014. № 18.
14. Гузов Е.А., Кужин М.Б., Копыткова М.П., Сибриков С.Г., Казин В.Н. // ЖОХ. 2021. Т. 91. № 3. С. 404; Guzov E.A., Kuzhin M.B., Kopitkova M.P., Sibrikov S.G., Kazin V.N. // Russ. J. Gen. Chem. 2021. Vol. 91 N 3. P. 373. doi 10.1134/S1070363221030051
15. Granovsky A.A. Firefly version 8.2. <http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html>
16. Marenich A.V., Cramer C.J., Truhlar D.G. // Phys. Chem. (B). 2009. Vol. 113. N 18. P. 6378. doi 10.1021/jp810292n
17. Chemcraft – графическое программное обеспечение для визуализации квантово-химических расчетов. Версия 1.8, сборка 654. <https://www.chemcraftprog.com>

Transformation of 2,2-Di(3-nitro-4-chlorophenyl)-1,1,1-trichloroethane in the Alkali–Amide Solvent Medium

E. A. Guzov^{a,*}, M. B. Kuzhin^a, M. P. Baranova^a, and V. N. Kazin^{a,*}

P. G. Demidov Yaroslavl State University, Yaroslavl, 150003 Russia

**e-mail: kaz@uniyar.ac.ru*

Received February 9, 2024; revised April 27, 2024; accepted May 7, 2024

A quantum chemical analysis of the transformation pathways of 2,2-di(3-nitro-4-chlorophenyl)-1,1,1-trichloroethane in NaOH–DMF, involving competing reagents, was performed. For each reaction, spatial structures were modeled and the energy parameters of the pre-reaction, activated and post-reaction complexes were calculated. As a result of the analysis of the thermodynamic parameters of the reactions, the most energetically favorable scheme for the transformation of 2,2-di(3-nitro-4-chlorophenyl)-1,1,1-trichloroethane into 2,2-di(3-nitro-4-*N,N*-dimethylaminophenyl)-1,1-dichloroethene was proposed. The mechanisms of the occurring reactions were established.

Keywords: 2,2-di(3-nitro-4-chlorophenyl)-1,1,1-trichloroethane, alkaline hydrolysis of DMF, anionic complex, density functional method, mechanisms of dehydrochlorination and nucleophilic substitution reactions

СИНТЕЗ 5-[(АЛКИЛСУЛЬФАНИЛ)МЕТИЛ]-1,3-ДИОКСАНОВ НА ОСНОВЕ 3-[(АЛКИЛСУЛЬФАНИЛ)МЕТИЛ]ПЕНТАН-2,4-ДИОЛОВ

© 2024 г. Л. А. Баева^{1,*}, Л. Ф. Бикташева¹, А. А. Фатыхов¹

¹ Уфимский институт химии Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук, Уфа, 450054 Россия

*e-mail: sulfur@anrb.ru

Поступило в редакцию 1 февраля 2024 г.

После доработки 28 марта 2024 г.

Принято к печати 29 марта 2024 г.

Гетероциклизация 3-[(алкилсульфанил)метил]пентан-2,4-диолов с формальдегидом или пропионовым альдегидом в кипящем бензоле в присутствии соляной кислоты приводит к новым 5-[(алкилсульфанил)метил]-4,6-диметил-1,3-диоксанам. 1,3-Диоксаны образуются в виде смеси 4,6-*цис*- и 4,6-*транс*-изомеров в соотношении 1:(0.3–0.9). В обоих изомерах реализуется предпочтительное конформационное состояние *кресло*. В 4,6-*цис*-изомерах всех 1,3-диоксанов метильные группы занимают экваториальное положение, а алкилсульфанилметильный заместитель имеет аксиальную ориентацию. В 4,6-*цис*-изомере 5-[(пентилсульфанил)метил]-2-этил-1,3-диоксана этильная группа ориентирована экваториально. Для 4,6-*транс*-изомеров 5-[(алкилсульфанил)метил]-1,3-диоксанов характерна быстрая конформационная инверсия *кресло*–*кресло*.

Ключевые слова: 3-[(алкилсульфанил)метил]пентан-2,4-диол, 5-[(алкилсульфанил)метил]-1,3-диоксан, формальдегид, гетероциклизация

DOI: 10.31857/S0044460X24020044, **EDN:** GVNIXF

ВВЕДЕНИЕ

Интерес к получению 1,3-диоксанов обусловлен возможностью их использования в органическом синтезе [1–3] и широким спектром биологических свойств [3–20], в первую очередь противоопухолевых [4–6], противовоспалительных [8, 9] и нейрорепрогностических (антагонисты σ_1 - и NMDA-рецепторов, агонист 5-HT_{1A} серотонинового рецептора) [10–15]. Отмечается, что 1,3-диоксанный цикл может повышать растворимость ряда соединений [4, 7] и служить центром связывания групп, отвечающих за липофильность и основность [6, 16, 17]. В настоящее время исследуются свойства 1,3-диоксанов с алкил(арил, гетарил)сульфанилметильными заместителями [21–29]. Среди последних выделяется тубацин – ингибитор гистондеацетилазы, перспективный в

качестве противоопухолевого и нейропротекторного средства [21–24], а также 4-[(бис(этилсульфанил)метил)-1,3-диоксаны – липофильные производные D-ксилозы, обладающие антигипергликемической активностью [25, 26]. Диоксаны с алкил(гетарил)сульфанилметильными фрагментами предлагается использовать для исследования пептидов и белков [27], для получения аналогов переходного состояния человеческой метилтиоаденозинфосфорилазы и бактериальной метилтиоаденозин/S-аденозилгомоцистеиновой нуклеозидазы [28], природного макролида долабелида [29] и других соединений [30–34].

Один из методов получения 1,3-диоксанов основан на реакции функционализированных 1,3-диолов с альдегидами [3, 12, 14, 16, 17, 25, 35]. В настоящей работе исследована возможность синтеза ранее неизвестных (алкилсульфанилметил)замещенных

1,3-диоксанов взаимодействием формальдегида или пропионового альдегида с доступными 3-[(алкилсульфанил)метил]пентан-2,4-диолами [36], полученными восстановлением карбонильных групп продуктов трехкомпонентной конденсации ацетилаcetона с формальдегидом и тиолами [37].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В качестве исходных веществ использовали 3-[(бутилсульфанил)метил]-, 3-[(пентилсульфанил)метил]- и 3-[(гексилсульфанил)метил]пентан-2,4-диола **1б-г** [36], а также новый 3-[(этилсульфанил)метил]пентан-2,4-диол **1а**, синтезированный из 3-[(этилсульфанил)метил]пентан-2,4-диола **2**. Как и в случае соединений **1б-г**, пентан-2,4-диол **1а** представляет собой смесь двух диастереомеров (1:1), а исходный пентан-2,4-дион **2**, подобно аналогичным соединениям [37], находится в таутомерных дикетонной и енольной формах.

Взаимодействие 3-[(алкилсульфанил)метил]пентан-2,4-диолов **1а-г** с формальдегидом в кипящем бензоле в присутствии соляной кислоты в течение 3 ч приводит к соответствующим 5-[(алкилсульфанил)метил]-4,6-диметил-1,3-диоксанам **3а-г** с выходами 85–97% (схема 1). Реакция пентан-2,4-диола **1в** с пропионовым альдегидом протекает в аналогичных условиях, выход целевого продукта **3д** составляет 71%.

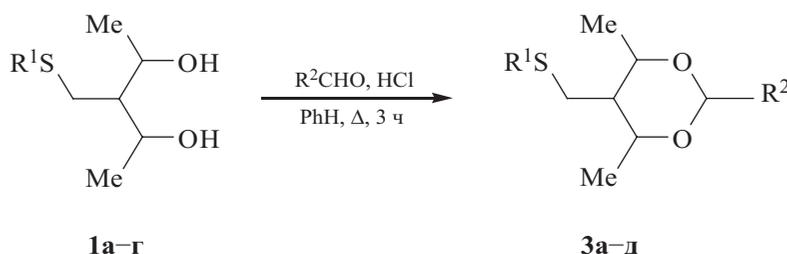
Об образовании 1,3-диоксанов **3а-д** свидетельствуют данные ИК, ЯМР ^1H и ^{13}C спектроскопии, а также масс-спектрометрии. По сравнению с исходными 1,3-диолами **1а-г**, в ИК спектрах всех 1,3-диоксанов **3а-д** исчезает полоса поглощения гидрок-

сильной группы ($3355\text{--}3362\text{ см}^{-1}$) [36] и появляются интенсивные полосы поглощения асимметричных и симметричных валентных колебаний связи $\text{C}\text{--}\text{O}\text{--}\text{C}$ ($1196\text{--}1208$ и $1018\text{--}1030\text{ см}^{-1}$ соответственно) [38]. В спектрах ЯМР ^1H соединений **3а-д**, помимо сигналов протонов алкилсульфанилметильного заместителя, присутствуют характерные дублетные сигналы протонов двух метильных групп в 1,3-диоксановом цикле (1.26–1.32 м. д.), а также сигналы протонов группы OCH_2O (OCHO в **3д**) в области 4.50–5.03 м. д. В спектрах ЯМР ^{13}C образование 1,3-диоксанового кольца фиксируется сигналами углеродных атомов C^4 , C^6 (69.56–76.97 м. д.) и C^2 (86.78–103.32 м. д.), соседних с атомом кислорода.

Полученные 1,3-диоксаны **3а-д** представляют собой смеси 4,6-*цис*- и 4,6-*транс*-изомеров в соотношении 1:(0.3–0.9), которые разделены методом колоночной хроматографии на силикагеле в системе EtOAc –гексан. Структура и пространственное строение изомеров подтверждены с помощью двумерных экспериментов ЯМР $^1\text{H}\text{--}^1\text{H}$ COSY и NOESY, $^1\text{H}\text{--}^{13}\text{C}$ HSQC и HMBC.

В спектрах ЯМР ^1H 4,6-*цис*-изомеров **3а-г** метиленовые протоны при атоме C^2 в 1,3-диоксациклогексановом цикле различаются и резонируют в виде двух дублетов (4.69–4.73 и 4.96–5.03 м. д.) с геминальной КССВ ($^2J_{2\text{-CHax},2\text{-CHeq}}$) 6.0 и 6.1 Гц, что позволяет предположить конформационную заторможенность цикла и смещение равновесия в сторону преобладания кресловидной формы [39, 40] (схема 2). В спектрах ЯМР ^{13}C и ^1H химические сдвиги атомов углерода и протонов групп $\text{C}^6\text{-Me}$ и $\text{C}^4\text{-Me}$, а также C^4H и C^6H попарно совпадают и свидетельствуют об эквивалентности этих фрагментов. В спектрах ЯМР $^1\text{H}\text{--}^1\text{H}$

Схема 1.



$\text{R}^2 = \text{H}$, $\text{R}^1 = \text{Et}$ (**а**), Bu (**б**), $n\text{-C}_5\text{H}_{11}$ (**в**), $n\text{-C}_6\text{H}_{13}$ (**г**); $\text{R}^1 = n\text{-C}_5\text{H}_{11}$, $\text{R}^2 = \text{Et}$ (**д**).

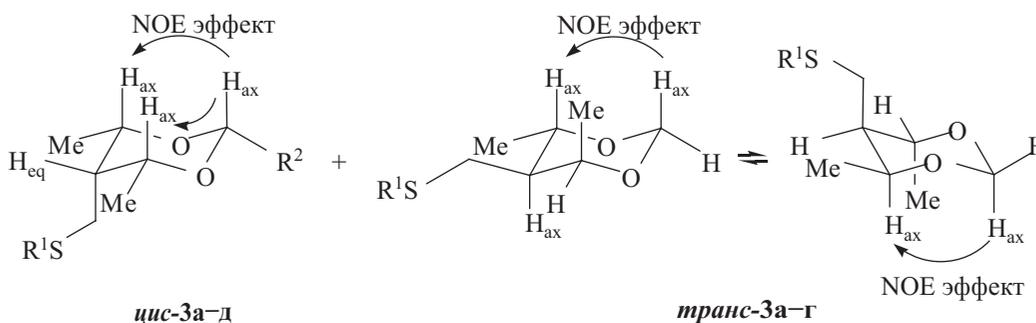
NOESY 4,6-*цис*-изомеров **3а–г** наблюдается кросс-пик между сигналами аксиального протона C^2H^{ax} (4.69–4.73 м. д.) и протонов $C^4(6)H^{ax}$, что указывает на их пространственную сближенность, диаксиальную ориентацию и, как следствие, *цис*-диэкваториальное расположение метильных групп. В спектрах ЯМР 1H сигналы протонов $C^4(6)H^{ax}$ образуют кватрет дублетов с вицинальными КССВ $^3J_{4(6)-CH_{ax}, Me-CH}$ 6.5 Гц и $^3J_{4(6)-CH_{ax}, 5-CH_{eq}}$ 1.8 Гц, величина последней является доказательством экваториальной ориентации протона C^5H^{eq} и, следовательно, аксиального расположения алкисульфанилметильной группы. Предпочтительность аксиального расположения заместителя CH_2SMe в 5-замещенном 1,3-диоксане объясняется возможностью стабилизации конформации *кресло* за счет взаимодействия атомов кислорода цикла с углеродными атомами метиленовой группы серосодержащего заместителя [41].

В спектрах ЯМР 1H 4,6-*транс*-изомеров **3а–г** сигналы метиленовых протонов при атоме C^2 проявляются в виде синглета, что указывает на быструю инверсию конформаций *кресло–кресло* [35]. Попарная магнитная неэквивалентность протонов и атомов углерода групп C^6-Me и C^4-Me , C^4H и C^6H , а также метиленовых протонов C^1H_2S в алкилсульфанилметильных заместителях в спектрах ЯМР свидетельствуют о *транс*-расположении метильных групп. В спектрах ЯМР 1H 4,6-*транс*-изомеров **3а–г** аксиально ориентированный протон C^4H^{ax} резонирует квинтетом (4.04 м. д.) с двумя КССВ $^3J_{4-CH_{ax}, Me-CH} = ^3J_{4-CH_{ax}, 5-CH_{ax}} = 6.4$ Гц и имеет кросс-пик с пространственно сближенным акси-

альным протоном C^2H^{ax} в спектрах NOESY. Более слабый сигнал протона C^6H^{eq} (4.21–4.36 м. д.) имеет вид неразрешенного мультиплета.

Сравнительный анализ спектров ЯМР 4,6-*цис*-изомеров **3а–г** и выделенного 4,6-*цис*-изомера **3д** показал, что характер сигналов протонов и атомов углерода групп C^6-Me и C^4-Me , C^4H и C^6H , C^5H не изменяется. Близость химических сдвигов протонов этих групп для всех диоксанов *цис-3а–д* свидетельствует об одинаковом взаимном расположении метильных заместителей. Как и в спектре ЯМР 1H *цис*-изомеров **3а–г**, в спектре изомера **3д** наблюдается кватрет дублетов при 3.80 м. д., отвечающий аксиально-ориентированным протонам $C^4(6)H^{ax}$, с вицинальными КССВ $^3J_{4(6)-CH_{ax}, Me-CH}$ 6.6 Гц и $^3J_{4(6)-CH_{ax}, 5-CH_{eq}}$ 1.9 Гц. Значение КССВ $^3J_{4(6)-CH_{ax}, 5-CH_{eq}}$ 1.9 Гц соответствует аксиально-экваториальному взаимодействию, указывает на экваториальную ориентацию протона C^5H^{eq} и аксиальное расположение пентилсульфанилметильной группы при этом же атоме. Экваториальную ориентацию 2-этильного заместителя определили исходя из литературных данных и величин химических сдвигов сигналов протонов C^2H и C^4H^{ax} в спектре ЯМР 1H смеси изомеров соединения **3д**. Показано [42, 43], что в спектре ЯМР 1H 2,4-*цис*-4,6-*цис*-изомера 2-этил-4,6-диметил-1,3-диоксана с экваториальным расположением всех заместителей сигналы протонов C^2H и C^4H^{ax} [4.36 ($^3J_{2-CH, 1'-CH}$ 4.8 Гц) и 3.61 м. д. соответственно, раствор CCl_4] наблюдаются в более сильном поле, чем сигналы аналогичных протонов в 2,4-*транс*-4,6-*цис*-изомере с экваториальным расположением

Схема 2.



метильных групп [4.83 ($^3J_{2\text{-CH},1'\text{-CH}}$ 5.7 Гц) и 3.92 м. д.]. В спектре ЯМР ^1H выделенного нами *цис*-изомера **3д** сигналы атомов C^2H и $\text{C}^4\text{H}^{\text{ax}}$ наблюдаются при 4.50 ($^3J_{2\text{-CH},1'\text{-CH}}$ 5.0 Гц) и 3.80 м. д. соответственно, в то время как в спектре минорного изомера – при 4.79 и 4.16 м. д. Наличие в спектре NOESY соединения **3д** кросс-пика между сигналами протонов $\text{C}^4(6)\text{H}^{\text{ax}}$ и $\text{C}^2\text{H}^{\text{ax}}$ подтверждает экваториальную ориентацию группы $\text{C}^2\text{-Et}$.

Учитывая полученные данные по пространственному строению 1,3-диоксанов **3а–г**, можно предположить стереоизомерию исходных 3-[(алкилсульфанил)метил]пентан-2,4-диолов **1а–г**. Имея три асимметрических атома углерода, один из которых псевдоасимметрический (C^3), пентан-2,4-диолы **1а–г** могут существовать в виде 4 стереоизомеров (\pm - и две мезо-формы). Согласно экспериментальным данным соединения **1а–г**, получаемые восстановлением боргидридом натрия карбонильных групп 3-[(алкилсульфанил)метил]пентан-2,4-дионон в этаноле [36], существуют преимущественно в виде двух стереоизомеров, имеющих различные спектральные характеристики. Поскольку при ацеталировании 1,3-диолов конфигурация асимметрических центров сохраняется, а в результате реакции образуются 4,6-*цис*-4,5-*транс*- и 4,6-*транс*-диоксаны с диэкваториальным и аксиально-экваториальным расположением метильных групп соответственно, исходные пентан-2,4-диолы **1а–г**, вероятно, имеют ($4R^*,5S^*,6S^*$)- и ($4R^*,6R^*$)-конфигурацию.

ВЫВОДЫ

Таким образом, синтезированы новые 4,5,6-три- и 2,4,5,6-тетразамещенные 1,3-диоксаны, содержащие алкилсульфанилметильный фрагмент в положении 5, и представляющие интерес для химических модификаций и синтеза потенциальных биологически активных агентов. 1,3-Диоксаны представляют собой смесь изомеров с 4,6-*цис*-диэкваториальным- и 4,6-*транс*-расположением метильных групп. 5-Алкилсульфанилметильный заместитель во всех полученных 4,6-*цис*-изомерах 1,3-диоксанов, находящихся преимущественно в конформации *кресло*, ориентирован аксиально, а 2-этильная группа в 5-[(пентилсульфанил)метил]-2-этил-1,3-диоксане – экваториально.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Формалин (31%-ный водный раствор, ГОСТ 1625-2016, Россия) и пропионовый альдегид производства фирмы «Acros Organics» (99%, CAS 123.38.06) использовали без дополнительной очистки. Растворители очищены по стандартным методикам [44].

ИК спектры зарегистрированы на спектрометре Shimadzu IR Prestige-21 (Япония) в тонком слое. Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C записаны на спектрометре Bruker Avance III 500 MHz (Германия) с рабочей частотой 500 и 125 МГц соответственно в CDCl_3 , внутренний стандарт – остаточные сигналы растворителя. Отнесение сигналов в спектрах ЯМР ^{13}C и ^1H соединения **3в** выполнено с помощью двумерных гомо- ($^1\text{H}-^1\text{H}$ NOESY, COSY) и гетероядерных экспериментов ($^1\text{H}-^{13}\text{C}$ HSQC, HMBC). Масс-спектры зарегистрированы на хромато-масс-спектрометре Shimadzu LCMS-2010 EV (Япония) с одним квадруполом в режиме регистрации положительных ионов при потенциале капилляра 4.5 кВ, ионизация электрораспылением, элюент – $\text{MeCN}-\text{H}_2\text{O}$ (95:5). Элементный анализ выполнен на CHNS-анализаторе HEKAtech Euro EA 3000 (Италия). Контроль за полнотой протекания реакций, чистотой и индивидуальностью соединений методом ГЖХ проведен на хроматографе Хромос 1000 (РФ), колонка 1 м \times 3 мм, неподвижная фаза SE-30 (5%) на хроматоне N-AW-DMCS (0.16–0.20 мм), рабочая температура 50–300°C, детектор пламенно-ионизационный, газ-носитель – гелий. Хроматографическое разделение проведено на колонках с силикагелем MN Kieselgel 60 (0.063–0.2 мкм). В качестве элюента применена система растворителей EtOAc–гексан.

Исходные 3-[(алкилсульфанил)метил]пентан-2,4-диолы **1а–е** синтезировали по методу [36] из соответствующих пентан-1,3-дионон [37]. Физико-химические характеристики новых 3-[(этилсульфанил)метил]пентан-2,4-дионон **2** и 3-[(этилсульфанил)метил]пентан-2,4-диола **1а** приведены ниже.

3-[(Этилсульфанил)метил]пентан-2,4-диол (1а). Выход 89%. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3355 ш. с (ОН), 2971 с, 2929 сл, 2875 сл, 1457 ср, 1424 ср, 1375 ср, 1312 сл, 1264 ср, 1136 ср, 1123 ср, 1093 ср, 1080 ср (C–O), 1049 ср (C–O). Соотношение стереоизомеров 1:1. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: изомер **1аа**, 1.22 д (6H, $\text{C}^{1,5}\text{H}_3$, 2J 6.5 Гц), 4.35 к. д (2H, $\text{C}^{2,4}\text{H}$, 3J 6.5,

3J 2.1 Гц); изомер **1аб**, 1.29 д (6H, $C^{1,5}H_3$, 2J 6.5 Гц), 4.21–4.30 м (2H, $C^{2,4}H$); общие сигналы, 1.26 т (6H, C^4H_3 , 3J 7.4 Гц), 1.43–1.52 м (2H, C^3H), 2.53 к (4H, C^3H_2 , 3J 7.4 Гц), 2.66 д. д (2H, C^1H^A , 2J 13.2, 3J 5.3 Гц), 2.71 д. д (2H, C^1H^B , 2J 13.2, 3J 8.4 Гц), 3.11 уш. с (4H, 4OH). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$), δ_C , м. д.: изомер **1аа**, 20.17 ($C^{1,5}$), 66.94 ($C^{2,4}$); изомер **1аб**, 21.79 ($C^{1,5}$), 68.55 ($C^{2,4}$); общие сигналы, 14.68 (C^4), 26.63 (C^3), 28.48 (C^1), 48.75 (C^3). Масс-спектр, m/z ($I_{отн}$, %): 179 (23) $[M + H]^+$, 179 (100) $[M - H_2O + H]^+$. Найдено, %: С 53.84; Н 10.21; S 18.02. $C_8H_{18}O_2S$. Вычислено, %: С 53.89; Н 10.18; S 17.98.

3-[(Этилсульфанил)метил]пентан-2,4-дион (2). Выход 92%. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3443 ш. ср (ОН), 2968 ср, 2929 ср, 2872 сл, 1730 сл (C=O), 1700 с (C=O, C=C), 1600 ш. с (C=O, C=C), 1418 с, 1357 ср, 1266 ср, 1235 ср, 1154 сл, 1064 ср, 1031 ср. Соотношение дикетонной (А) и енольной (Б) форм 1:5. Спектр ЯМР 1H , ($CDCl_3$), δ , м. д.: 1.23 т (3H, C^4H_3 , 3J 7.4 Гц, А), 1.28 т (3H, C^4H_3 , 3J 7.4 Гц, Б), 2.21 с (6H, $C^{1,5}H_3$, А), 2.24 с (6H, $C^{1,5}H_3$, Б), 2.53 к (2H, C^3H_2 , 3J 7.4 Гц, А и Б), 2.95 д (2H, C^1H_2 , 3J 7.4 Гц, А), 3.42 с (2H, C^1H_2 , Б), 3.85 т (1H, C^3H , 3J 7.4 Гц, А), 16.68 с (1H, ОН, Б). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_C , м. д.: енольная форма, 14.71 (C^4), 22.85 ($C^{1,5}$), 26.44 (C^3), 29.79 (C^1), 106.87 (C^3), 191.94 ($C^{2,4}=O$ хелат.); дикетонная форма, 14.56 (C^4), 26.53 (C^3), 29.38 ($C^{1,5}$), 34.39 (C^1), 68.37 (C^3), 202.35 ($C^{2,4}=O$). Масс-спектр, m/z ($I_{отн}$, %): 173 (100) $[M - H]^+$. Найдено, %: С 55.10; Н 8.11; S 18.73. $C_8H_{14}O_2S$. Вычислено, %: С 55.14; Н 8.10; S 18.40.

Общая методика синтеза 5-[(алкилсульфанил)метил]-4,6-диметил-1,3-диоксанов 3а–г. К раствору 0.01 моля соединения **1а–г** в 20 мл бензола при перемешивании добавляли 1.34 мл (0.015 моль) 31%-ного раствора формальдегида, 0.92 мл (0.01 моль) 34%-ного раствора HCl и кипятили в течение 4 ч с насадкой Дина–Старка. После окончания реакции растворитель отгоняли при пониженном давлении. Остаток разбавляли водой до соотношения ~1:4 и экстрагировали хлороформом (3×10 мл). Экстракты последовательно промывали 6%-ным раствором $NaHCO_3$, водой (2×10 мл), растворитель отгоняли. Остаток хроматографировали на колонке с силикагелем (элюент – $EtOAc$ –гексан, градиент от 1:16 до 1:12) и последовательно выделяли аналитические образцы *цис*-4,6- и *транс*-4,6-изомеров 1,3-диоксанов **3а–г**.

4,6-Диметил-5-[(этилсульфанил)метил]-1,3-диоксан (3а). Выход 1.84 г (97%), бесцветное масло. Соотношение *цис*-4,6- и *транс*-4,6-изомеров 1:0.9. ***цис*-4,6-Изомер (3а)**. ИК спектр (тонкий слой), ν , cm^{-1} : 2977 с, 2934 ср, 2851 ср, 2765 сл, 1443 ср, 1383 ср, 1301 сл, 1265 сл, 1208 с (C–O–C), 1161 ср, 1141 ср, 1124 ср, 1082 с (C–O), 1066 с (C–O), 1028 с (C–O–C). Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$), δ , м. д.: 1.23 т (3H, C^4H_3 , 3J 7.4 Гц), 1.26 д (6H, 4,6- CH_3 , 3J 6.5 Гц), 1.35–1.40 м (1H, C^5H^{eq}), 2.51 к (2H, C^3H_2 , 3J 7.4 Гц), 2.62 д (2H, C^1H_2 , 2J 4.4 Гц), 3.75 к. д (2H, $C^{4,6}H^{ax}$, 3J 6.5, 3J 1.8 Гц), 4.69 д (1H, C^2H^{ax} , 2J 6.0 Гц), 4.96 д (1H, C^2H^{eq} , 2J 6.0 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_C , м. д.: 14.66 (C^4), 18.81 (4,6- CH_3), 24.38 (C^1), 27.31 (C^3), 44.89 (C^5), 76.71 ($C^{4,6}$), 94.16 (C^2). Масс-спектр, m/z ($I_{отн}$, %): 191 (100) $[M + H]^+$. Найдено, %: С 56.89; Н 9.51; S 16.82. $C_9H_{18}O_2S$. Вычислено, %: С 56.80; Н 9.53; S 16.85.

***транс*-4,6-Изомер (3а)**. ИК спектр (тонкий слой), ν , cm^{-1} : 2975 с, 2930 ср, 2864 ср, 2775 сл, 1457 ср, 1380 ср, 1292 сл, 1267 сл, 1196 с (C–O–C), 1158 с, 1129 сл, 1088 ср, 1058 ср, 1040 ср, 1018 с (C–O–C). Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$), δ , м. д.: 1.26 т (3H, C^4H_3 , 3J 7.3 Гц), 1.27 д (3H, 6- CH_3 , 3J 6.7 Гц), 1.32 д (3H, 4- CH_3 , 3J 6.4 Гц), 1.67–1.74 м (1H, C^5H), 2.43 д. д (1H, C^1H^A , 2J 12.9 Гц, 3J 7.9 Гц), 2.52 к (2H, C^3H_2 , 3J 7.3 Гц), 2.71 д. д (1H, C^1H^B , 2J 12.9 Гц, 3J 7.3 Гц), 4.04 квинтет (1H, C^4H^{ax} , 3J 6.4 Гц), 4.21–4.36 м (1H, C^6H^{eq}), 4.88 с (2H, C^2H_2). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_C , м. д.: 14.59 (6- CH_3), 14.70 (C^4), 18.04 (4- CH_3), 26.38 (C^3), 29.34 (C^1), 43.24 (C^5), 69.56 (C^6), 70.66 (C^4), 86.78 (C^2). Масс-спектр, m/z ($I_{отн}$, %): 191 (100) $[M + H]^+$, 232 (1) $[M + H + MeCN]^+$. Найдено, %: С 56.83; Н 9.52; S 16.83. $C_9H_{18}O_2S$. Вычислено, %: С 56.80; Н 9.53; S 16.85.

5-[(Бутилсульфанил)метил]-4,6-диметил-1,3-диоксан (3б). Выход 1.99 г (91%), бесцветное масло. Соотношение *цис*-4,6- и *транс*-4,6-изомеров 1:0.9. ***цис*-4,6-Изомер (3б)**. ИК спектр (тонкий слой), ν , cm^{-1} : 2978 ср, 2958 ср, 2934 ср, 2857 ср, 2765 сл, 1465 ср, 1441 сл, 1382 ср, 1297 сл, 1275 сл, 1208 с (C–O–C), 1161 ср, 1140 ср, 1124 ср, 1081 ср (C–O), 1063 ср (C–O), 1029 с (C–O–C). Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$), δ , м. д.: 0.92 т (3H, C^6H_3 , 3J 7.4 Гц), 1.30 д (6H, 4,6- CH_3 , 3J 6.6 Гц), 1.37–1.46 м (3H, C^5H^{eq} , C^5H_2), 1.60 квинтет (2H, C^4H_2 , 3J 7.4 Гц), 2.52 т (2H, C^3H_2 , 3J 7.4 Гц), 2.65 д (2H, C^1H_2 , 2J 4.5 Гц), 3.79 к. д (2H, $C^{4,6}H^{ax}$, 3J 6.5, 3J 2 Гц), 4.73 д (1H, C^2H^{ax} , 2J 6.1 Гц), 5.00 д

(1H, C²H^{eq}, ²J 6.1 Гц). Спектр ЯМР ¹³C, δ_C, м. д.: 13.76 (C^{6'}), 18.89 (4,6-CH₃), 22.08 (C^{5'}), 24.85 (C^{1'}), 31.66 (C^{4'}), 33.30 (C^{3'}), 45.02 (C⁵), 76.82 (C^{4,6}), 94.24 (C²). Масс-спектр, *m/z* (I_{отн.}, %): 219 (100) [M + H]⁺. Найдено, %: С 60.59; Н 10.19; S 14.65. C₁₁H₂₂O₂S. Вычислено, %: С 60.51; Н 10.16; S 14.69.

транс-4,6-Изомер (3б). ИК спектр (тонкий слой), ν, см⁻¹: 2975 с, 2957 с, 2928 с, 2872 с_p, 2860 с_p, 2776 с_л, 1464 с_p, 1381 с_p, 1304 с_л, 1260 с_л, 1195 с_p (C–O–C), 1156 с_p, 1098 с_p, 1051 с, 1043 с, 1019 с (C–O–C). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м. д.: 0.92 т (3H, C⁶H₃, ³J 7.3 Гц), 1.27 д (3H, 6-CH₃, ³J 6.8 Гц), 1.32 д (3H, 4-CH₃, ³J 6.4 Гц), 1.41 секстет (2H, C⁵H₂, ³J 7.3 Гц), 1.50–1.62 м (2H, C⁴H₂), 1.65–1.78 м (1H, C⁵H), 2.42 д. д (1H, C¹H^A, ²J 12.8 Гц, ³J 7.8 Гц), 2.50 т (2H, C³H₂, ³J 7.3 Гц), 2.70 д. д (1H, C¹H^B, ²J 12.8, ³J 7.3 Гц), 4.04 квинтет (1H, C⁶H^{ax}, ³J 6.4 Гц), 4.23–4.35 м (1H, C⁴H^{eq}), 4.89 с (2H, C²H₂). Спектр ЯМР ¹³C, δ_C, м. д.: 13.64 (C^{6'}), 14.58 (6-CH₃), 18.06 (4-CH₃), 21.98 (C^{5'}), 31.58 (C^{4'}), 29.84 (C^{1'}), 32.59 (C^{3'}), 43.30 (C⁵), 69.58 (C⁶), 70.69 (C⁴), 86.78(C²). Масс-спектр, *m/z* (I_{отн.}, %): 219 (100) [M + H]⁺. Найдено, %: С 60.49; Н 10.20; S 14.63. C₁₁H₂₂O₂S. Вычислено, %: С 60.51; Н 10.16; S 14.69.

4,6-Диметил-5-[(пентилсульфанил)метил]-1,3-диоксан (3в). Выход 1.97 г (85%), бесцветное масло. Соотношение *цис*-4,6- и *транс*-4,6-изомеров 1:0.9.

цис-4,6-Изомер (3в). ИК спектр (тонкий слой), ν, см⁻¹: 2979 с, 2957 с, 2931 с, 2854 с, 2765 с_л, 1465 с_p, 1442 с_л, 1382 с_p, 1298 с_л, 1275 с_л, 1208 с (C–O–C), 1161 с_p, 1140 с_p, 1124 с_p, 1080 с_p (C–O), 1063 с_p (C–O), 1030 с (C–O–C). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м. д.: 0.90 т (3H, C⁷H₃, ³J 7.0 Гц), 1.29 д (6H, 4,6-CH₃, ³J 6.5 Гц), 1.30–1.36 м (4H, C⁶H₂, C⁵H₂), 1.36–1.42 м (1H, C⁵H^{eq}), 1.61 квинтет (2H, C⁴H₂, ³J 7.4 Гц), 2.51 т (2H, C³H₂, ³J 7.4 Гц), 2.65 д (2H, C¹H₂, ²J 4.4 Гц), 3.79 к. д (2H, C^{4,6}H^{ax}, ³J 6.5, ³J 1.9 Гц), 4.73 д (1H, C²H^{ax}, ²J 6.1 Гц), 5.03 д (1H, C²H^{eq}, ²J 6.1 Гц). Спектр ЯМР ¹³C, δ_C, м. д.: 14.03 (C^{7'}), 18.87 (4,6-CH₃), 22.35 (C^{6'}), 24.80 (C^{1'}), 29.23 (C^{4'}), 31.14 (C^{5'}), 33.57 (C^{3'}), 44.97 (C⁵), 76.78 (C^{4,6}), 94.21 (C²). Масс-спектр, *m/z* (I_{отн.}, %): 233 (100) [M + H]⁺. Найдено, %: С 61.98; Н 10.39; S 13.82. C₁₂H₂₄O₂S. Вычислено, %: С 62.02; Н 10.41; S 13.80.

транс-4,6-Изомер (3в). ИК спектр (тонкий слой), ν, см⁻¹: 2958 с_p, 2924 с, 2850 с_p, 1460 с_p, 1381 с_p, 1279 с_л, 1194 с_p (C–O–C), 1156 с, 1126 с_л, 1088

с_p, 1058 с_p, 1043 с, 1018 с (C–O–C). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м. д.: 0.90 т (3H, C⁷H₃, ³J 7.0 Гц), 1.27 д (3H, 6-CH₃, ³J 6.8 Гц), 1.32 д (3H, 4-CH₃, ³J 6.4 Гц), 1.29–1.40 м (4H, C⁶H₂, C⁵H₂), 1.58 квинтет (2H, C⁴H₂, ³J 7.3 Гц), 1.69–1.75 м (1H, H⁵), 2.42 д. д (1H, C¹H^A, ²J 12.8, ³J 8.0 Гц), 2.50 т (3H, C³H₃, ³J 7.3 Гц), 2.70 д. д (1H, C¹H^B, ²J 12.8 Гц, ³J 7.2 Гц), 4.04 квинтет (1H, C⁴H^{ax}, ³J 6.4 Гц), 4.26–4.32 м (1H, C⁶H^{eq}), 4.89 с (2H, C²H₂). Спектр ЯМР ¹³C, δ_C, м. д.: 13.96 (C^{7'}), 14.56 (6-CH₃), 18.07 (4-CH₃), 22.29 (C^{6'}), 29.25 (C^{4'}), 29.85 (C^{1'}), 31.06 (C^{5'}), 32.59 (C^{3'}), 43.33 (C⁵), 69.58 (C⁶), 70.70 (C⁴), 86.78(C²). Масс-спектр, *m/z* (I_{отн.}, %): 233 (100) [M + H]⁺. Найдено, %: С 61.99; Н 10.43; S 13.86. C₁₂H₂₄O₂S. Вычислено, %: С 62.02; Н 10.41; S 13.80.

5-[(Гексилсульфанил)метил]-4,6-диметил-1,3-диоксан (3г). Выход 2.17 г (88%), бесцветное масло. Соотношение *цис*-4,6- и *транс*-4,6-изомеров 1:0.4.

цис-4,6-Изомер (3г). ИК спектр (тонкий слой), ν, см⁻¹: 2978 с_p, 2957 с_p, 2929 с, 2854 с_p, 2765 с_л, 1465 с_p, 1442 с_л, 1382 с_p, 1369 с_л, 1299 с_л, 1260 с_л, 1208 с (C–O–C), 1160 с_p, 1140 с_p, 1124 с_p, 1080 с_p (C–O), 1063 с_p (C–O), 1030 с (C–O–C). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м. д.: 0.89 т (3H, C⁸H₃, ³J 6.8 Гц), 1.30 д (6H, 4,6-CH₃, ³J 6.5 Гц), 1.22–1.32 м (4H, C⁷H₂, C⁶H₂), 1.32–1.42 м (3H, C⁵H₂, C⁵H^{eq}), 1.60 квинтет (2H, C⁴H₂, ³J 7.3 Гц), 2.51 т (2H, C³H₂, ³J 7.3 Гц), 2.64 д (2H, C¹H₂, ²J 4.4 Гц), 3.79 к. д (2H, C^{6,4}H^{ax}, ³J 6.5, ³J 1.8 Гц), 4.73 д (1H, C²H^{ax}, ²J 6.1 Гц), 5.00 д (1H, C²H^{eq}, ²J 6.1 Гц). Спектр ЯМР ¹³C, δ_C, м. д.: 13.99 (C^{8'}), 18.81 (4,6-CH₃), 22.51 (C^{7'}), 24.75 (C^{1'}), 28.58 (C^{4'}), 29.46 (C^{5'}), 31.42 (C^{6'}), 33.56 (C^{3'}), 44.94 (C⁵), 76.97 (C^{4,6}), 94.15 (C²). Масс-спектр, *m/z* (I_{отн.}, %): 247 (100) [M + H]⁺. Найдено, %: С 63.34; Н 10.61; S 13.07. C₁₃H₂₆O₂S. Вычислено, %: С 63.37; Н 10.64; S 13.01.

транс-4,6-Изомер (3г). ИК спектр (тонкий слой), ν, см⁻¹: 2978 с_p, 2956 с, 2925 с, 2868 с, 2857 с, 2768 с_л, 1466 с_p, 1380 с_p, 1285 с_л, 1250 с_л, 1195 с_p (C–O–C), 1162 с, 1130 с_л, 1096 с_p, 1060 с_p, 1043 с_p, 1018 с (C–O–C). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м. д.: 0.89 т (3H, C⁸H₃, ³J 7.1 Гц), 1.27 д (3H, 6-CH₃, ³J 6.7 Гц), 1.32 д (3H, 4-CH₃, ³J 6.4 Гц), 1.24–1.34 м (2H, C⁷H₂), 1.38 квинтет (2H, C⁶H₂, ³J 7.4 Гц), 1.53–1.63 м (4H, C⁵H₂, C⁴H₂), 1.69–1.75 м (1H, H⁵), 2.42 д. д (1H, C¹H^A, ²J 12.9, ³J 8.0 Гц), 2.50 т (2H, C³H₂, ³J 7.4 Гц), 2.70 д. д (1H, C¹H^B, ²J 12.9, ³J 7.2 Гц), 4.04 квинтет (1H, C⁶H^{ax}, ³J 6.4 Гц), 4.26–4.32 м (1H, C⁴H^{eq}), 4.89 с (2H, C²H₂). Спектр ЯМР ¹³C, δ_C, м. д.: 14.02 (C^{8'}),

14.56 (6-CH₃), 18.07 (4-CH₃), 22.54 (C^{7'}), 28.57 (C^{4'}), 29.54 (C^{5'}), 29.86 (C^{1'}), 31.42 (C^{6'}), 32.63 (C^{3'}), 43.33 (C⁵), 69.58 (C⁶), 70.70 (C⁴), 86.78 (C²). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 247 (100) [$M + H$]⁺. Найдено, %: С 63.31; Н 10.62; S 13.09. C₁₃H₂₆O₂S. Вычислено, %: С 63.37; Н 10.64; S 13.01.

4,6-Диметил-5-[(пентилсульфанил)метил]-2-этил-1,3-диоксан (Зд) получали аналогично, используя 1 мл (0.015 моль) пропионового альдегида. Выход 1.85 г (71%), бесцветное масло. Соотношение изомеров 1:0.3. Минорный изомер не выделяли. **цис-4,6-Изомер (Зе)**. ИК спектр (тонкий слой), ν , см⁻¹: 2962 с, 2932 с, 2873 с_p, 2857 с_p, 1463 с_p, 1456 с_p, 1404 с_л, 1380 с_p, 1338 с_л, 1305 с_л, 1274 с_л, 1220 с_p (C–O–C), 1157 с, 1133 с_p, 1094 с (C–O), 1031 с (C–O–C). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ , м. д.: 0.89 т (3H, C⁷H₃, ³J 7.2 Гц), 0.93 т (3H, CH₂CH₃, ³J 7.5 Гц), 1.29 д (6H, 4,6-CH₃, ³J 6.6 Гц), 1.30–1.40 м (5H, C⁶H₂, C⁵H₂, C⁵H^{eq}), 1.55–1.65 м (4H, C⁴H₂, CH₂CH₃), 2.50 т (2H, C³H₂, ³J 7.4 Гц), 2.60 д (2H, C¹H₂, ²J 4.4 Гц), 3.80 к. д (2H, C^{4,6}H^{ax}, ³J 6.6, ²J 1.9 Гц), 4.50 т (1H, C²H^{ax}, ³J 5.0 Гц). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м. д.: 8.39 (CH₂CH₃), 13.99 (C⁷), 18.88 (4,6-CH₃), 22.33 (C⁶), 24.91 (C¹), 27.96 (CH₂CH₃), 29.26 (C⁴), 31.14 (C⁵), 33.55 (C³), 44.39 (C⁵), 76.35 (C^{4,6}), 103.32 (C²). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 261 (100) [$M + H$]⁺. Найдено, %: С 64.60; Н 10.86; S 12.27. C₁₄H₂₈O₂S. Вычислено, %: С 64.56; Н 10.84; S 12.31.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Баева Лариса Асхатовна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4475-8556>

Бикташева Ляйсан Фаритовна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1242-4858>

Фатыхов Ахнэф Амирович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7839-7402>

БЛАГОДАРНОСТЬ

Спектральные и аналитические результаты получены с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Химия» Уфимского института химии Уфимского федерального исследовательского центра РАН.

ФИНАНСОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена по теме государственного задания (№ 122031400274-4).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bogdan E., Hădade N.D., Terec A., Grosu I. // *Tetrahedron Lett.* 2016. Vol. 57. P. 2683. doi 10.1016/j.tetlet.2016.05.024
2. Janssens J., Risseuw M.D.P., Van der Eycken J., Van Calenbergh S. // *Eur. J. Org. Chem.* 2018. Vol. 46. P. 6405. doi 10.1002/ejoc.201801245
3. Asare-Nkansah S., Wünsch B. // *Molecules.* 2016. Vol. 21. P. 1503. doi 10.3390/molecules21111503
4. Lagiseti C., Pourpak A., Goronga T., Jiang Q., Cui X., Hyle J., Lahti J.M., Morris S.W., Webb T.R. // *J. Med. Chem.* 2009. Vol. 52. P. 6979. doi 10.1021/jm901215m
5. Doğan Ulu O., Kuruçay A., Özdemir İ. // *Monatsh. Chem.* 2023. Vol. 154. P. 429. doi 10.1007/s00706-023-03041-y
6. Schmidt M., Ungvári J., Glöde J., Dobner B., Langner A. // *Bioorg. Med. Chem.* 2007. Vol. 15. P. 2283. doi 10.1016/j.bmc.2007.01.024
7. Dovgan I., Kolodych S., Koniev O., Wagner A. // *Sci. Rep.* 2016. Vol. 6. Art. ID 30835. doi 10.1038/srep30835
8. Zeng L., Xu G., Gao P., Zhang M., Li H., Zhang J. // *Eur. J. Med. Chem.* 2015. Vol. 93. P. 109. doi: 10.1016/j.ejmech.2015.01.062
9. Li X., Zhao M., Tang Y.-R., Wang C., Zhang Z., Peng S. // *Eur. J. Med. Chem.* 2008. Vol. 43. P. 8. doi 10.1016/j.ejmech.2007.03.015
10. Asare-Nkansah S., Schepmann D., Wünsch B. // *Bioorg. Med. Chem.* 2017. Vol. 25. P. 3597. doi 10.1016/j.bmc.2017.03.014
11. Bonifazi A., Del Bello F., Mammoli V., Piergentili A., Petrelli R., Cimarelli C., Pellei M., Schepmann D., Wünsch B., Barocelli E., Bertoni S., Flammini L., Amanitini C., Nabissi M., Santoni G., Vistoli G., Quaglia W. // *J. Med. Chem.* 2015. Vol. 58. P. 8601. doi 10.1021/acs.jmedchem.5b01214
12. Köhler J., Bergander K., Fabian J., Schepmann D., Wünsch B. // *J. Med. Chem.* 2012. Vol. 55. P. 8953. doi 10.1021/jm301166m
13. Utech T., Köhler J., Wünsch B. // *Eur. J. Med. Chem.* 2011. Vol. 46. P. 2157. doi 10.1016/j.ejmech.2011.02.070
14. Handbook of Experimental Pharmacology / Eds F.J. Kim, G.W. Pasternak. Springer, 2017. Vol. 244. P. 69. doi: 10.1007/978-3-319-65853-7
15. Franchini S., Sorbi C., Linciano P., Carnevale G., Tait A., Ronsisvalle S., Buccioni M., Del Bello F., Cilia A., Pirona L., Denora N., Iacobazzi R. M., Brasili L. // *Eur. J. Med. Chem.* 2019. Vol. 176. P. 310. doi 10.1016/j.ejmech.2019.05.024

16. Lu Y., Mann C.A., Nolan S., Collins J.A., Parker E., Papa J., Vibhute S., Jahanbakhsh S., Thwaites M., Hufnagel D., Hazbön M.H., Moreno J., Stedman T.T., Wittum T., Wozniak D.J., Osheroff N., Yalowich J.C., Mitton-Fry M.J. // ACS Med. Chem. Lett. 2022. Vol. 13. P. 955. doi 10.1021/acsmchemlett.2c00111
17. Li L., Okumu A., Dellos-Nolan S., Li Z., Karmahapatra S., English A., Yalowich J.C., Wozniak D.J., Mitton-Fry M.J. // Bioorg. Med. Chem. Lett. 2018. Vol. 28. P. 2477. doi 10.1016/j.bmcl.2018.06.003
18. Li L., Okumu A.A., Nolan S., English A., Vibhute S., Lu Y., Hervert-Thomas K., Seffernick J.T., Azap L., Cole S.L., Shinabarger D., Koeth L.M., Lindert S., Yalowich J.C., Wozniak D.J., Mitton-Fry M.J. // ACS Infect. Dis. 2019. Vol. 5. P. 1115. doi 10.1021/acsinfectdis.8b00375
19. Pingali H., Jain M., Shah S., Makadia P., Zaware P., Goel A., Patel M., Giri S., Patel H., Patel P. // Bioorg. Med. Chem. 2008. Vol. 16. P. 7117. doi 10.1016/j.bmc.2008.06.050
20. Asaki T., Aoki T., Hamamoto T., Sugiyama Y., Ohmachi S., Kuwabara K., Murakami K., Todo M. // Bioorg. Med. Chem. 2008. Vol. 16. P. 981. doi 10.1016/j.bmc.2007.10.007
21. Li G., Jiang H., Chang M., Xie H., Hu L. // J. Neurol. Sci. 2011. Vol. 304. P. 1. doi 10.1016/j.jns.2011.02.017
22. Chao O.S., Chang T.C., Di Bella M.A., Alessandro R., Anzanello F., Rappa G., Goodman O.B., Lorico A. // J. Cell. Biochem. 2017. Vol. 118. P. 4414. doi 10.1002/jcb.26095
23. Witt O., Deubzer H.E., Milde T., Oehme I. // Cancer Lett. 2009. Vol. 277. P. 8. doi 10.1016/j.canlet.2008.08.016
24. Liang J.-Q., Lu F., Gan B., Wen Y.-Y., Chen J., Wang H.-G., Yang Y., Peng X.-S., Zhou Y.-F. // Am. J. Transl. Res. 2019. Vol. 11. P. 1446.
25. Gruzman A., Shamni O., Ben Yakir M., Sandovski D., Elgart A., Alpert E., Cohen G., Hoffman A., Katzhendler Y., Cerasi E., Sasson S. // J. Med. Chem. 2008. Vol. 51. P. 8096. doi 10.1021/jm8008713
26. Gruzman A., Elgart A., Viskind O., Billauer H., Dotan S., Cohen G., Mishani E., Hoffman A., Cerasi E., Sasson S. // J. Cell. Mol. Med. 2012. Vol. 16. P. 593. doi 10.1111/j.1582-4934.2011.01340.x
27. Burke A.M., Kandur W., Novitsky E.J., Kaake R.M., Yu C., Kao A., Vellucci D., Huang L., Rychnovsky S.D. // Org. Biomol. Chem. 2015. Vol. 13. P. 5030. doi 10.1039/c5ob00488h
28. Clinch K., Evans G.B., Fröhlich R.F.G., Gulab S.A., Gutierrez J.A., Mason J.M., Schramm V.L., Tyler P.C., Woolhouse A.D. // Bioorg. Med. Chem. 2012. Vol. 20. P. 5181. doi 10.1016/j.bmc.2012.07.006
29. Rotulo-Sims D., Grimaud L., Prunet J. // C. R. Chimie. 2004. Vol. 7. P. 941. doi 10.1016/j.crci.2004.02.014
30. Meneses P.I., Koehler A.N., Wong J.C., Howley P.M., Schreiber S.L. Pat. US 20050123902 (2005) // C. A. 2005. Vol. 143. P. 19944.
31. Mazitschek R., Kwiatkowski N.P., Bradner J.E. Pat. WO 2007130429 (2007) // C. A. 2007. Vol. 147. P. 515094.
32. Mazitschek R., Kwiatkowski N.P., Bradner J.E. Pat. US 8304451 (2012) // C.A. 167. Vol. P. 426939.
33. Kuruvilla F., Shamji A., Sternson S., Hergenrother P.J., Schreiber S.L. // Nature. 2002. V. 416. P. 653. doi 10.1038/416653a.
34. Sternson S.M., Louca J.B., Wong J.C., Schreiber S.L. // J. Am. Chem. Soc. 2001. Vol. 123. P. 1740. doi: 10.1021/ja0036108
35. Богатский А.В., Гарковик Н.Л. // Усп. хим. 1968. Т. 37. С. 581; Bogatskii A.V., Garkovik N.L. // Russ. Chem. Rev. 1968. Vol. 37. P. 264. doi 10.1070/RC1968v037n04A-BEH001633
36. Баева Л.А., Нугуманов Р.М., Фатыхов А.А. // Вестн. Башкирск. унив. 2019. Vol. 24. P. 847. doi 10.33184/bulletin-bsu-2019.4.14
37. Баева Л.А., Бикташева Л.Ф., Фатыхов А.А., Ляпина Н.К. // ЖОрХ. 2013. Т. 49. С. 1300; Baeva L.A., Biktasheva L.F., Lyapina N.K. // Russ. J. Org. Chem. 2013. Vol. 49. P. 1283. doi 10.1134/S1070428013090078
38. Pretsch E., Bühlmann P., Badertscher M. Structure Determination of Organic Compounds. Tables of Spectral Data. Berlin: Springer-Verlag, 2009. p. 433.
39. Иванова Л.Н., Лобов А.Н., Фатыхов А.А., Султанова Р.М., Злотский С.С., Докичев В.А. // ЖОрХ. 2011. Т. 47. С. 1716; Ivanova L.N., Lobov A.N., Fatykhov A.A., Sultanova R.M., Zlotskii S.S., Dokichev V.A. // Russ. J. Org. Chem. 2011. Vol. 47. P. 1755. doi: 10.1134/S1070428011110194
40. Кантор Е.А., Мусавилов Р.С., Хусаинов М.А. Синтез на основе продуктов нефтехимии, Новосибирск: Наука, 1990. С. 219.
41. Eliel E.L., Kandasamy D., Sechrest R.C. // J. Org. Chem. 1977. Vol. 42. P. 1533. doi 10.1002/CHIN.197741272
42. Eliel E.L., Nader F.W. // J. Am. Chem. Soc. 1970. Vol. 92. P. 584. doi 10.1021/ja00706a028
43. Nader F.W., Eliel E.L. // J. Am. Chem. Soc. 1970. Vol. 92. P. 3050. doi 10.1021/ja00713a022
44. Кейл Б., Героут В., Гудлицкий М., Эрнест И., Проти́ва М., Комерс Р., Моравек И. Лабораторная техника органической химии. М.: Мир, 1966. С. 592.

Synthesis of 5-[(Alkylsulfanyl)methyl]-1,3-dioxanes from 3-[(Alkylsulfanyl)methyl]pentane-2,4-diols

L. A. Baeva^{a,*}, L. F. Biktasheva^a, and A. A. Fatykhov^a

^a Ufa Institute of Chemistry, Ufa Federal Research Center of the Russian Academy of Sciences, Ufa, 450054 Russia
*e-mail: sulfur@anrb.ru

Received February 1, 2024; revised March 28, 2024; accepted March 29, 2024

Heterocyclization of 3-[(alkylsulfanyl)methyl]pentane-2,4-diols with formaldehyde or propionaldehyde in boiling benzene in the presence of hydrochloric acid afforded new 5-[(alkylsulfanyl)methyl]-4,6-dimethyl-1,3-dioxanes. 1,3-Dioxanes are formed as a mixture of 4,6-cis- and 4,6-trans-isomers at a ratio of 1:0.3–0.9. In both isomers, the preferred chair conformation is realized. In the 4,6-cis-isomers of all 1,3-dioxanes, the methyl groups occupy a diequatorial position, and the alkylsulfanylmethyl substituent is in an axial orientation. In the 4,6-cis-isomer of 5-[(pentylsulfanyl)methyl]-2-ethyl-1,3-dioxane, the ethyl group is oriented equatorially. The 4,6-trans-isomers of 5-[(alkylsulfanyl)methyl]-1,3-dioxanes are characterized by a rapid conformational inversion chair–chair.

Keywords: 3-[(alkylsulfanyl)methyl]pentane-2,4-diol, 5-[(alkylsulfanyl)methyl]-1,3-dioxane, heterocyclization, formaldehyde

КЛЮЧЕВЫЕ БЛОКИ ДЛЯ КОНСТРУИРОВАНИЯ π -СОПРЯЖЕННЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ ТИЕНО[3,2-*b*]ПИРРОЛОВ

© 2024 г. С. А. Торосян¹, З. Ф. Нуриахметова¹, А. Н. Лобов¹, Ф. А. Гималова^{1,*}

¹Уфимский институт химии Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук,
Уфа, 450054 Россия

*e-mail: fangim@anrb.ru

Поступило в редакцию 15 марта 2024 г.

После доработки 24 апреля 2024 г.

Принято к печати 26 апреля 2024 г.

На основе дибромидов метиловых эфиров 4-метил- и 4-бензил-4*H*-тиено[3,2-*b*]пиррол-5-карбоновых кислот по реакции Хека получены продукты кросс-сочетания с изобутилакрилатом.

Ключевые слова: метил 4-метил(бензил)-4*H*-тиено[3,2-*b*]пиррол-5-карбоксилаты, дибромиды, изобутилакрилат, реакции кросс-сочетания

DOI: 10.31857/S0044460X24020058, **EDN:** GVKDJN

ВВЕДЕНИЕ

Производные метиловых и этиловых эфиров 4*H*-тиено[3,2-*b*]пиррол-5-карбоновой кислоты применяются для создания различных биоактивных структур [1, 2]. Малые молекулы и олигомеры на основе тиено[3,2-*b*]пирролов и их производных представляют интерес как базисные матрицы в синтезе π -сопряженных конденсированных систем для оптоэлектроники (сенсоры, фотоэлектрические элементы, органические светоизлучающие диоды, органические полевые транзисторы и др.) [3, 4], а также для получения полимеров донорного типа, которые в сочетании с акцепторными блоками могут быть использованы при конструировании D-A-D систем [5, 6].

Для дальнейшей функционализации тиенопирролов успешно применяются реакции галогенирования по тиофеновому и пиррольному фрагментам. Полученные галогенпроизводные далее вводят в реакции кросс-сочетания (реакции Сузуки–Мияуры, Стилле, Соногаширы и др.) с бор- и оловоорганическими соединениями, олефинами, алкинами с выходом к новым производным [4, 7]. В этом ряду реакция

Хека (или Мизороки–Хека), заключающаяся в катализируемом комплексами палладия сочетании алкил- и арилгалогенидов с алкенами, активно используется в синтезе подобных гетероциклических соединений благодаря мягким условиям реакции и толерантности к функциональным группам [8–10].

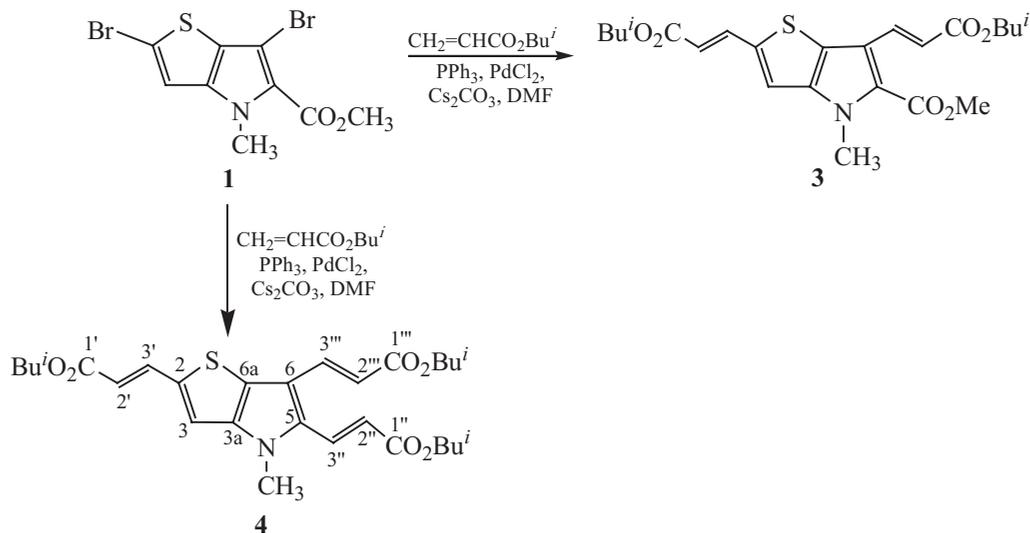
Ранее нами с участием производных тиено[3,2-*b*]пирролов были разработаны оригинальные подходы к новым материалам для оптоэлектроники [11].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В данной работе на основе ранее синтезированных дибромидов **1**, **2** [11] и метиловых эфиров 4-метил- и 4-бензил-4*H*-тиено[3,2-*b*]пиррол-5-карбоновой кислот [12] получены новые кросс-сопряженные продукты по реакции Хека применением изобутилового эфира акриловой кислоты. Реакцию проводили с избытком изобутилакрилата в присутствии системы PdCl₂–PPh₃–Cs₂CO₃ в кипящем ДМФА, контролируя ход реакции методом ТСХ.

Из дибромидов **1** предполагалось получение продукта двойного кросс-сочетания **3**. Однако в данном случае после обработки реакционной смеси выделен

Схема 1.



продукт тройного замещения – соединение **4** (схема 1), т. е. кроме атомов брома произошло замещение метоксикарбонильной группы изобутилакрилатом. Примеров замещения алкоксикарбонильной группы в реакции Хека нами не обнаружено, хотя в литературе известны примеры замещения хлорангидридной и ангидридной групп в ароматических соединениях на акрилатную, при этом считается, что реакция протекает через стадию декарбонилирования [8, 13, 14].

Структура соединения **4** установлена по данными спектроскопии ЯМР ^1H и ^{13}C с привлечением двумерных ^1H – ^{13}C и ^1H – ^{15}N HSQC, HMBC, ^1H – ^1H COSY-DQF и NOESY спектров высокого разреше-

ния, а также данными масс-спектра, где имеется пик молекулярного иона при 516. Согласно данным ЯМР, в спектрах наблюдаются сигналы трех изобутилакрилатных заместителей с *транс*-ориентацией протонов двойных связей, что подтверждается дублетными сигналами с величиной КССВ, равной 15.6–16.0 Гц, а спиновые партнеры протонов двойных связей однозначно установлены с помощью спектроскопии COSY-DQF. Замещение изобутилакрилатными группами в положениях C^2 , C^5 и C^6 в 4*H*-тиено[3,2-*b*]пирроле установлено на основании корреляций в спектре ^1H – ^{13}C HMBC. Так, для протонов в положениях 2 акрилатных остатков (δ_{H} 6.30,

Схема 2.

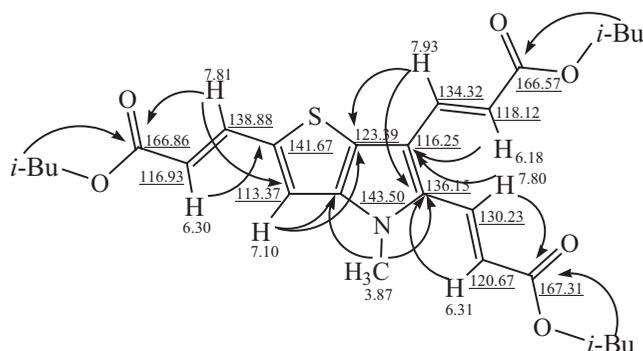
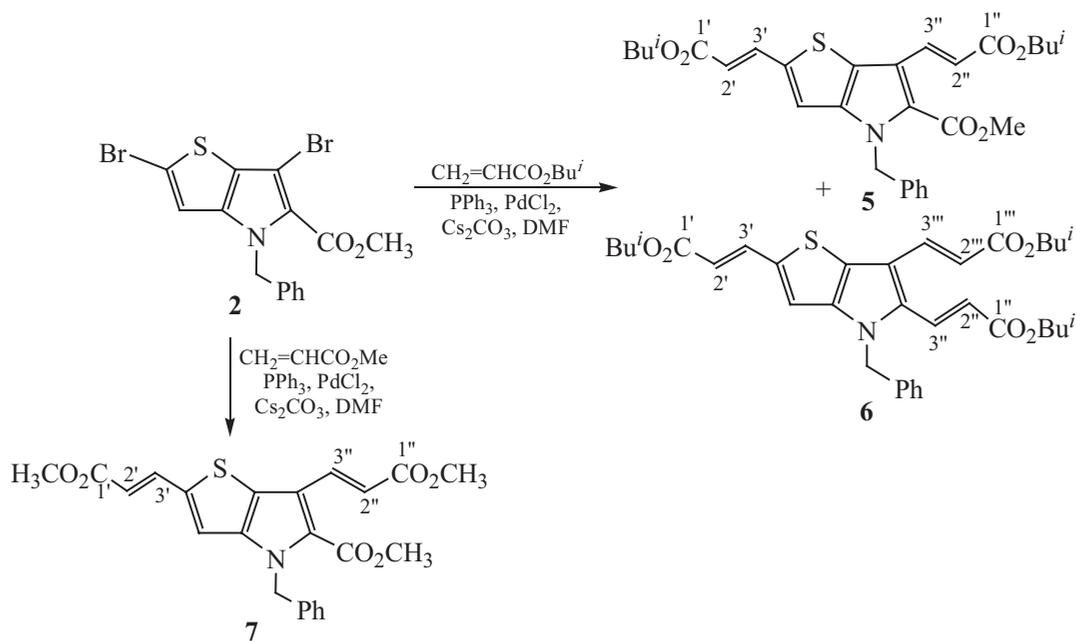


Схема 3.



6.31 и 6.18 м. д.) наблюдаются НМВС кросс-пики с позициями замещения C^2 (δ_{C} 141.67), C^5 (δ_{C} 136.15) и C^6 (δ_{C} 116.25 м. д.) соответственно. Кроме того, для протонов в положениях 3 акрилатных остатков (δ_{H} 7.81, 7.80 и 7.93 м. д.) наблюдаются НМВС-корреляции через три связи с соседними положениями к позициям замещения C^3 (δ_{C} 113.37 м. д.), C^6 (δ_{C} 116.25 м. д.) и C^{6a} (δ_{C} 123.39 м. д.) соответственно. Также для этих протонов наблюдаются кросс-пики с карбоксильными функциями акрилатов, с которыми, в свою очередь, коррелируют метиленовые протоны для трех изобутилакрилатных заместителей (схема 2).

В результате реакции дибромида N-бензилпроизводного **2** с изобутилакрилатом в указанных условиях выделена смесь дизамещенного продукта **5** с сохранением метоксикарбонильной группы у атома C^5 и тризамещенного продукта **6** в соотношении ~2:1 (схема 3), из которой повторной колоночной хроматографией выделено индивидуальное соединение **5**. Структура соединений **5** и **6** подтверждена также данными спектроскопии ЯМР ^1H и ^{13}C . В масс-спектре соединения **5** имеется сигнал молекулярного иона $[\text{M} + \text{H}]^+$ с $m/z = 524$. Меньшая активность N-бензилпроизводного тиенопиррола в реакции с изобутилакрилатом, по-видимому, связана пространственными факторами.

Реакция дибромида **2** с метилакрилатом протекала очень медленно, после обработки реакционной массы выделен с низким выходом только индивидуальный продукт двойного кросс-сочетания – соединение **7** наряду с непрореагировавшим исходным соединением **2**. Структура соединения **7** также однозначно доказана данными ЯМР ^1H и ^{13}C и масс-спектрометрии.

Такая инертность метилакрилата по сравнению с изобутиловым эфиром не совсем понятна, по литературным данным, метилакрилат наряду с бутилакрилатами часто используется в реакции Хека, и подобных особенностей не отмечено.

ВЫВОДЫ

Таким образом, получены новые бис- и трисизобутилакрилатные производные метиловых эфиров 4-метил- и 4-бензил-4*H*-тиено[3,2-*b*]пиррол-5-карбоновой кислот, представляющие интерес для создания материалов для оптоэлектроники.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры зарегистрированы на спектрофотометре IR Prestige-21 Shimadzu в тонком слое. Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C зарегистрированы на спектрометрах Bruker AM-300 (300 МГц) и Bruker Avance-500 (500

и 125 МГц соответственно), внутренний стандарт – ТМС. Масс-спектры (ХИ, вода) зарегистрированы на масс-спектрометре Shimadzu LCMS-2010EV (шприцевой ввод раствора образца в CHCl_3 –MeCN при расходе 0.1 мл/мин, элюент MeCN– H_2O , 95:5, в режиме регистрации положительных и отрицательных ионов при потенциале игольчатого ионизирующего электрода 4.5 кВ, температура капилляра интерфейса – 250°C, напряжение на капилляре интерфейса – 5 В). Элементный анализ выполнен на CHNS-анализаторе Euro EA3100. Контроль за ходом реакций осуществлен методом ТСХ на пластинках Сорбфил (Россия), проявление раствором анисового альдегида и серной кислоты в этаноле с последующим нагреванием при 120–150°C. Продукты реакции выделены методом колоночной хроматографии на силикагеле Macherey-Nagel (30–60 г адсорбента на 1 г вещества).

Изобутил-(2*E*,2''*E*,2''*E*)-3,3',3''-(4-метил-4*H*-тиено[3,2-*b*]пиррол-2,5,6-триил)трисакрилат (4). К раствору 60 мг (0.17 ммоль) дибромида **1** и 60 мг (0.50 ммоль) изобутилакрилата в 10 мл ДМФА добавляли по 5 мг PdCl_2 , PPh_3 и Cs_2CO_3 , реакционную массу кипятили до израсходования исходного дибромида (контроль ТСХ). Затем смесь охлаждали до комнатной температуры, разбавляли 10 мл метил-*трет*-бутилового эфира, промывали водой (5×5 мл). Органический слой сушили MgSO_4 , растворитель упаривали, остаток очищали колоночной хроматографией на SiO_2 (элюент – петролейный эфир–этилацетат, 4:1). Выход 43 мг (50%), желтое маслообразное вещество. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2961, 2874, 1709, 1618, 1533, 1468, 1449, 1369, 1314, 1261, 1246, 1018, 964, 910, 733. Спектр ЯМР ^1H (500 МГц, CDCl_3), δ , м. д.: 0.98 д (6H, CH_3 , J 6.6 Гц), 0.99 д (6H, CH_3 , J 6.5 Гц), 1.00 д (6H, CH_3 , J 6.7 Гц), 1.99–2.04 м (3H, CH), 3.86 с (3H, NCH_3), 3.98 д (2H, OCH_2 , J 6.7 Гц), 4.01 д (2H, OCH_2 , J 6.8 Гц), 4.02 д (2H, OCH_2 , J 6.8 Гц), 6.17 д (1H, $=\text{C}^{2''}\text{H}$, J 15.5 Гц), 6.30 д (1H, $=\text{C}^2\text{H}$, J 15.5 Гц), 6.31 д (1H, $=\text{C}^{2''}\text{H}$, J 16.0 Гц), 7.10 с (1H, H^3), 7.79 д (1H, $=\text{C}^{3''}\text{H}$, J 16.1 Гц), 7.80 д (1H, $=\text{C}^3\text{H}$, J 15.6 Гц), 7.93 д (1H, $=\text{C}^{3''}\text{H}$, J 15.5 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (125 МГц, CDCl_3), δ_{C} , м. д.: 19.20 (CH_3), 19.22 (CH_3), 19.27 (CH_3), 27.88 (CH), 27.90 (CH), 27.93 (CH), 34.05 (NCH_3), 70.70 (OCH_2), 70.81 (OCH_2), 71.14 (OCH_2), 113.37 (C^3), 116.26 (C^6), 116.93 ($=\text{C}^2\text{H}$), 118.12 ($=\text{C}^{2''}\text{H}$), 120.68 ($=\text{C}^{2''}\text{H}$), 123.40 (C^{6a}), 130.25 ($=\text{C}^{3''}\text{H}$), 134.34 ($=\text{C}^{3''}\text{H}$), 138.88 ($=\text{C}^3\text{H}$), 136.15 (C^5),

141.67 (C^2), 143.50 (C^{3a}), 166.57 ($\text{C}^{1''}$), 166.86 ($\text{C}^{1'}$) и 167.31 ($\text{C}^{1''}$). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 516 (30) [$M + \text{H}$] $^+$, 442 (100) [$M - \text{OBu}^i$] $^+$. Найдено, %: C 65.58; H 7.35; N 2.98; S 6.43. $\text{C}_{28}\text{H}_{37}\text{NO}_6\text{S}$. Вычислено, %: C 65.22; H 7.23; N 2.72; S 6.22.

Метил-4-бензил-2,6-бис[(1*E*)-3-изобутоксипроп-1-ен-1-ил]-4*H*-тиено[3,2-*b*]пиррол-5-карбоксилат (5) получали аналогично из 110 мг (0.26 ммоль) соединения **2** и 83 мг (0.65 ммоль) изобутилакрилата. После аналогичной для соединения **4** обработки и хроматографической очистки на колонке с SiO_2 (элюент – петролейный эфир–этилацетат, 4:1) получили 62 мг смеси соединений **5** и **6** (~2:1) в виде желтого маслообразного вещества. Из этой смеси повторной колоночной хроматографией выделили 54 мг (40%) соединения **5**. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2961, 2874, 1705, 1619, 1533, 1497, 1467, 1437, 1377, 1310, 1249, 1168, 1133, 1022, 957. Спектр ЯМР ^1H (500 МГц, CDCl_3), δ , м. д.: 0.95 д (6H, CH_3 , J 6.7 Гц), 1.03 д (6H, CH_3 , J 6.7 Гц), 1.98–2.09 м (2H, CH), 3.95 с (3H, OCH_3), 3.99 д (2H, OCH_2 , J 6.7 Гц), 4.05 д (2H, OCH_2 , J 6.6 Гц), 5.76 с (CH_2Ph), 6.28 д (1H, $=\text{C}^{2''}\text{H}$, J 15.8 Гц), 6.33 д (1H, $=\text{C}^2\text{H}$, J 15.4 Гц), 7.08 с (1H, H^3), 7.10–7.13 м (2H, Ph), 7.29–7.38 м (3H, Ph), 7.76 д (1H, $\text{C}^{3''}\text{H}=\text{}$, J 15.6 Гц), 8.47 д (1H, $\text{C}^{3''}\text{H}=\text{}$, J 16.0 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (125 МГц, CDCl_3), δ_{C} , м. д.: 19.16 (CH_3), 19.19 (CH_3), 27.82 (CH), 27.88 (CH), 51.27 (NCH_3), 52.01 (OCH_3), 70.62 (OCH_2), 70.80 (OCH_2), 114.08 (C^3), 116.92 (C^6), 117.98 ($=\text{C}^2\text{H}$), 119.87 ($=\text{C}^{2''}\text{H}=\text{}$), 122.66 (C^{6a}), 126.54 (C_{Ph}), 127.82 (C_{Ph}), 128.84 (C_{Ph}), 130.12 (C^5), 134.49 (C_{Ph}), 136.39 ($=\text{C}^{3''}\text{H}$), 137.49 ($=\text{C}^3\text{H}$), 141.71 (C^2), 143.50 (C^{3a}), 161.39 (CO_2Me), 166.54 ($\text{C}^{1''}$) и 167.16 ($\text{C}^{1'}$). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 524 (100) [$M + \text{H}$] $^+$, 450 (15) [$M - \text{OBu}^i$] $^+$.

Изобутил-(2*E*,2'*E*,2''*E*)-3,3',3''-(4-бензил-4*H*-тиено[3,2-*b*]пиррол-2,5,6-триил)трисакрилат (6) охарактеризован из смеси с соединением **5**. Спектр ЯМР ^1H (500 МГц, CDCl_3), δ , м. д.: 0.91 д (6H, CH_3 , J 6.6 Гц), 1.00 д (6H, CH_3 , J 6.7 Гц), 1.04 д (6H, CH_3 , J 6.7 Гц), 1.96–2.07 м (3H, CH), 3.99 д (2H, OCH_2 , J 6.7 Гц), 4.00 д (2H, OCH_2 , J 6.6 Гц), 4.02 д (2H, OCH_2 , J 6.7 Гц), 5.39 с (CH_2Ph), 6.24 д (1H, $=\text{C}^{2''}\text{H}$, J 15.8 Гц), 6.25 д (1H, $=\text{C}^2\text{H}$, J 15.8 Гц), 6.30 д (1H, $=\text{C}^{2''}\text{H}$, J 15.3 Гц), 6.97 с (1H, H^3), 7.10–7.13 м (2H, Ph), 7.29–7.38 м (3H, Ph), 7.75 д (1H, $\text{C}^{3''}\text{H}=\text{}$, J 15.6 Гц), 7.77 д (1H, $\text{C}^{3''}\text{H}=\text{}$, J 16.0 Гц), 7.98 д (1H, $\text{C}^3\text{H}=\text{}$,

J 15.5 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (125 МГц, CDCl_3), δ_{C} , м. д.: 19.12 (CH_3), 19.19 (CH_3), 27.76 (CH), 27.82 (CH), 50.19 (OCH_3), 52.01 (NCH_2), 70.64 (OCH_2), 70.72 (OCH_2), 71.01 (OCH_2), 113.74 (C^3), 116.10 (C^6), 118.40 ($=\text{C}^2\text{H}$), 119.50 ($=\text{C}^{2''}\text{H}$), 121.86 ($=\text{C}^{2''}\text{H}$), 124.06 (C^{6a}), 126.31 (C_{Ph}), 128.30 (C_{Ph}), 129.20 (C_{Ph}), 133.0 (C^5), 135.55 (C_{Ph}), 136.89 ($=\text{C}^{3''}\text{H}$), 137.49 ($=\text{C}^{3''}\text{H}$), 137.73 ($=\text{C}^{3''}\text{H}$), 141.71 (C^2), 143.67 (C^{3a}), 164.80, 166.54 и 166.38 (CO_2Bu^i).

Метил-4-бензил-2,6-бис[(1E)-3-метокси-3-оксопроп-1-ен-1-ил]-4*H*-тиено[3,2-*b*]пиррол-5-карбоксилат (7) получали аналогично соединению **4** из 100 мг (0.232 ммоль) соединения **2** и 30 мг (0.370 ммоль) метилакрилата. Выделили 60 мг исходного соединения **2** и 18 мг (18%) продукта **7** в виде светло-желтого маслообразного вещества. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3180, 3014, 2951, 2920, 2875, 1710, 1621, 1444, 1467, 1437, 1311, 1274, 1195, 1036. Спектр ЯМР ^1H (500 МГц, CDCl_3), δ , м. д.: 3.79 с (3H, OCH_3), 3.83 с (3H, OCH_3), 3.94 с (3H, OCH_3), 5.73 с (CH_2Ph), 6.25 д (1H, $=\text{C}^{2''}\text{H}$, J 15.9 Гц), 6.27 д (1H, $=\text{C}^{2''}\text{H}$, J 15.5 Гц), 7.02 с (1H, H^3), 7.07–7.11 м (2H, Ph), 7.27–7.31 м (3H, Ph), 7.74 д (1H, $=\text{C}^{3''}\text{H}$, J 15.7 Гц), 8.43 д (1H, $=\text{C}^{3''}\text{H}$, J 15.9 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (125 МГц, CDCl_3), δ_{C} , м. д.: 51.33 (OCH_3), 51.75 (OCH_3), 51.85 (OCH_3), 52.14 (NCH_2), 114.27 (C^3), 117.42 (C^6), 119.44 ($=\text{C}^3\text{H}$), 122.6 (C^{6a}), 126.28 ($=\text{C}^{3''}\text{H}$), 126.58 (C_{Ph}), 127.87 (C_{Ph}), 128.87 (C_{Ph}), 136.20 (C^5), 136.64 ($=\text{C}^{2''}\text{H}$), 136.85 (C_{Ph}), 137.81 ($=\text{C}^{2''}\text{H}$), 139.10 (C), 143.33 (C^{3a}), 161.37 (CO_2Me), 166.94 ($\text{C}^{1'}$), 167.57 ($\text{C}^{1''}$). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 440 (100) [$M + \text{H}$] $^+$, 408 (41) [$M - \text{OCH}_3$] $^+$.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Торосян Седа Арамовна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9555-7228>

Нуриахметова Зоя Фазлиахметовна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7628-3452>

Лобов Александр Николаевич, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9223-508X>

Гималова Фануза Арслановна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5176-1227>

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Химия»

Уфимского института химии и Регионального центра коллективного пользования «Агидель» Уфимского федерального исследовательского центра РАН.

ФИНАНСОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена в рамках государственного задания (тема № 122031400261-4 «Дизайн и синтез биоактивных природных и неприродных циклопентановидов, гетероциклов, эптоилонов и аналогов»).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ching K.-Ch., Kam Y.-W., Merits A., Ng L.F.P., Chai C.L.L. // J. Med. Chem. 2015. Vol. 58. P. 9196. doi 10.1021/acs.jmedchem.5b01047
2. Hernando M.J.I., Ontoria J.M., Malancona S., Attenni B., Fiore F., Bonelli F., Koch U., Di Marco S., Colarusso S., Ponzi S., Gennari N., Vignetti S.E., Rico Ferreira M.d.R., Habermann J., Rowley M., Narjes F. // ChemMedChem. 2009. Vol. 4. N 10. P. 1695. doi 10.1002/cmdc.200900184
3. Jones C., Boudinet D., Xia Y., Denti M., Das A., Fachetti A. Driver T.G. // Chem. Eur. J. 2014. Vol. 20. N 20. P. 5938. doi 10.1002/chem.201304914
4. Gunawardhana R., Bulumulla C., Gamage P.L., Timmerman A.J., Udumulle Gedara C.M., Biewer M.C., Stefan M.C. // ACS Omega. 2019. Vol. 4. N 22. P. 19676. doi 10.1021/acsomega.9b02274
5. Arias A.C., MacKenzie J.D., McCulloch I., Rivnay J., Salleo A. // Chem. Rev. 2010. Vol. 110. P. 3. doi 10.1021/cr900150b
6. Gamage P.L., Udumulle Gedara C.M., Gunawardhana R., Bulumulla C., Ma Z., Shrivastava A., Biewer M.C., Stefan M.C. // Appl. Sci. 2022. Vol. 12. 3150. doi 10.3390/app12063150
7. Honsho Y., Saeki A., Seki Sh. // Int. J. Spectrosc. 2012. Vol. 2012. 983523. doi 10.1155/2012/983523
8. Beletskaya I.P., Cheprakov A.V. // Chem. Rev. 2000. Vol. 100. P. 3009. doi 10.1021/cr9903048
9. Biffis A., Centomo P., Del Zotto A., Zecca M. // Chem. Rev. 2018. Vol. 118. P. 2249. doi 10.1021/acs.chemrev.7b00443
10. Corbet J.P., Mignani G. // Chem. Rev. 2006. Vol. 106. P. 2651. doi 10.1021/cr0505268
11. Miftakhov M.S., Torosyan S.A., Gimalova F.A., Khursan S.L., Nuriakhmetova Z.F., Shchurik E.V., Kraeva O.A., Shestakov A.F., Troshin P.A. // Polymer Chem. 2023. Vol. 14. P. 4986. doi 10.1039/d3py00893b.

12. Торосян С.А., Загитов В.В., Гималова Ф.А., Ерастов А.С., Мифтахов М.С. // ЖОрХ. 2018. Т. 54. С. 909; Torosyan S.A., Gimalova F.A., Zagitov V.V., Erastov A.S., Miftakhov M.S. // Russ. J. Org. Chem. 2018. Vol. 54. P. 912. doi 10.1134/S1070428018060131
13. Spencer A. // J. Organometal. Chem. 1984. Vol. 265. P. 323. doi 10.1016/0022-328X(84)80097-2
14. Stephan M.S., Teunissen A.J.J.M., Verzijl G.K.M., De Vries J.G. // Angew. Chem. Int. Ed. 1998. Vol. 37. P. 662. doi 10.1002/(SICI)1521-3773(19980316)37:5<662::AID-ANIE662>3.0.CO;2-0

Key Blocks for Constructing π -Conjugated Systems Based on Thieno[3,2-*b*]pyrroles

S. A. Torosyan^a, Z. F. Nuriakhmetova^a, A. N. Lobov^a, and F. A. Gimalova^{a,*}

^a Ufa Institute of Chemistry, Ufa Federal Research Centre of the Russian Academy of Sciences, Ufa, 450054 Russia

*e-mail: fangim@anrb.ru

Received March 15, 2024; revised April 24, 2024; accepted April 26, 2024

Cross-coupling products with isobutyl acrylate were obtained by the Heck reaction based on dibromides of methyl esters of 4-methyl- and 4-benzyl-4*H*-thieno[3,2-*b*]pyrrole-5-carboxylic acids.

Keywords: methyl 4-methyl(benzyl)-4*H*-thieno[3,2-*b*]pyrrole-5-carboxylates, dibromides, *i*-butyl acrylate, cross-coupling reactions

НОВЫЙ ПОДХОД К СИНТЕЗУ [1,2,4]ТРИАЗОЛО[1,5-*a*]ПИРИМИДИНОВ В РЕЗУЛЬТАТЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ 1,2,4,5-ТЕТРАЗИНОВ И 2-АМИНООКСАЗОЛОВ

© 2024 г. А. Раммохан¹, Е. Д. Ладин^{1,2}, Я. К. Штайц¹, А. П. Криночкин^{1,2,*},
И. А. Халымбаджа¹, П. А. Слепухин^{1,2}, Д. С. Копчук^{1,2}, Г. В. Зырянов^{1,2},
В. Н. Чарушин^{1,2}, В. Ч. Рану¹

¹ Уральский федеральный университет, Екатеринбург, 620002 Россия

² Институт органического синтеза имени И. Я. Постовского, Уральское отделение Российской академии наук,

Екатеринбург, 620219 Россия

*e-mail: a.p.krinochkin@urfu.ru

Поступило в редакцию 7 октября 2023 г.

После доработки 12 декабря 2023 г.

Принято к печати 26 декабря 2023 г.

Обнаружена новая трансформация 3,6-дифенил-1,2,4,5-тетразина в ходе взаимодействия с 2-амино-4-арилноксазолами в условиях отсутствия растворителя, приводящая к образованию 2,5,7-триарил[1,2,4]-триазоло[1,5-*a*]пиримидинов, что подтверждено в том числе данными РСА. Предложен возможный механизм данной реакции.

Ключевые слова: 1,2,4,5-тетразин, 2-аминооксазол, [1,2,4]триазоло[1,5-*a*]пиримидин, реакции в отсутствие растворителя

DOI: 10.31857/S0044460X24020067, **EDN:** GVCVYC

ВВЕДЕНИЕ

Производные [1,2,4]триазоло[1,5-*a*]пиримидинов представляют существенный интерес благодаря биологической активности [1–3]. Так, имеются соединения с противоопухолевой [4, 5], противотуберкулезной [6] и гербицидной [7] активностью; к этому ряду относится противовирусный препарат Триазид® [8]. Классический способ построения [1,2,4]триазоло[1,5-*a*]пиримидиновой системы заключается в построении пиримидинового цикла на основе 3-амино-1,2,4-триазола, в качестве синтонов при этом используются 1,3-дикарбонильные соединения или их структурные аналоги [9–12]. Возможен и обратный порядок синтеза, а именно построение 1,2,4-триазольного цикла на основе производных пиримидина [13–16]. В данной статье

мы сообщаем о новом неожиданном синтетическом подходе к таким соединениям, основанном на использовании синтетически доступных производных 1,2,4,5-тетразина и 2-аминооксазола.

Известно, что использование 1,2,4,5-тетразинов в различных вариантах реакций аза-Дильса–Альдера открывает широкие синтетические возможности [17–19]. В частности, при этом могут быть получены различные производные пиридазинов, а в качестве диенофилов могут применяться 2,5-норборнадиен [20], различные алкены и алкины [21], а также арины [22]. Возможно получение таким образом производных 1,2,4-триазинов [23], а также биоактивных соединений [24].

Ранее нами было продемонстрировано, что 2-аминооксазолы могут быть использованы как

(гетеро)диенофилы в реакциях с 1,2,4-триазинами. В зависимости от условий синтеза и природы заместителей в составе 1,2,4-триазинового цикла такое взаимодействие приводит к получению 3-гидроксипиридинов [25, 26] или 3(4)-арилпиридинов [27, 28]. При этом в литературе приведены крайне немногочисленные примеры взаимодействия оксазолов с 1,2,4,5-тетразинами. Например, в реакции 3,6-диметоксикарбонил-1,2,4,5-тетразина с данными гетероциклами, в т.ч. замещенными по положению 4, последние выступают в качестве диенофилов, в результате реакции происходит образование производных 4-карбониламинопиридазина [29–31]. В рамках данной работы нами впервые проведено первичное исследование применения 2-аминооксазолов в качестве диенофилов в реакции с 3,6-дифенил-1,2,4,5-тетразином.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Исходный 1,2,4,5-тетразин **1** получен по ранее описанному методу [32]. Для его последующей реакции с 2-аминооксазолами **2** мы использовали те же условия взаимодействия, что ранее успешно зарекомендовали себя в аналогичных реакциях с 1,2,4-триазинами, а именно нагревание реагентов в отсутствие растворителя при 150°C (схема 1). В результате методом колоночной хроматографии были выделены соединения **3а, б**, строение которых отличалось от ожидаемых, согласно данным литературы, пиридазинонов. Так, спектры ЯМР ^1H содержали сигналы протонов двух фенильных заместителей бывшего тетразинового кольца, при этом оба заместителя были неэквивалентными. Также присутствовали сигналы протонов ароматического заместителя оксазола.

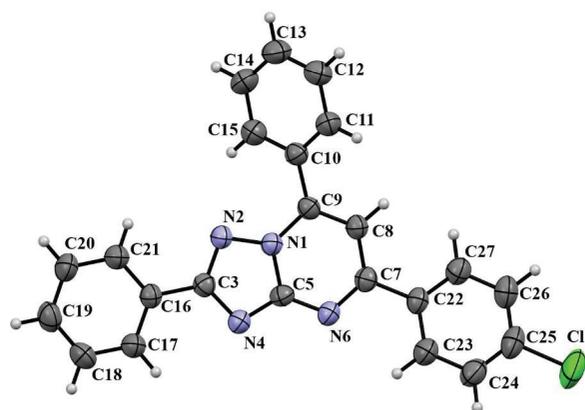
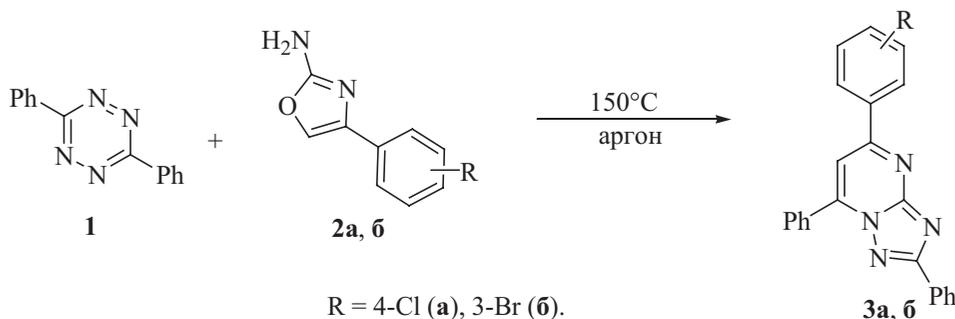


Рис. 1. Структура соединения **3а** по данным РСА в представлении тепловыми эллипсоидами 50%-ной вероятности.

тического заместителя оксазола. Согласно данным масс-спектрометрии, в составе продуктов реакции содержатся четыре атома азота вместо ожидаемых двух в случае реализации превращения, схожего с таковым при взаимодействии 1,2,4-триазина и 2-аминооксазола. Окончательное установление структуры соединений **3** как производных [1,2,4]-триазоло[1,5-*a*]пиримидинов удалось осуществить по данным РСА (рис. 1). При этом соединение **3а** кристаллизуется в типичной для органических соединений центросимметричной пространственной группе триклинной системы. Длины связей и валентные углы в молекуле близки к ожидаемым. Молекула неплоская, арильные заместители развернуты под значительными углами к плоскости биheterоцикла, за исключением фенильного заместителя в азольном

Схема 1.



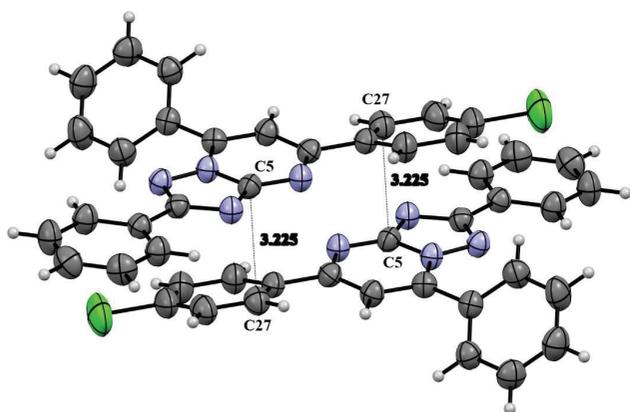


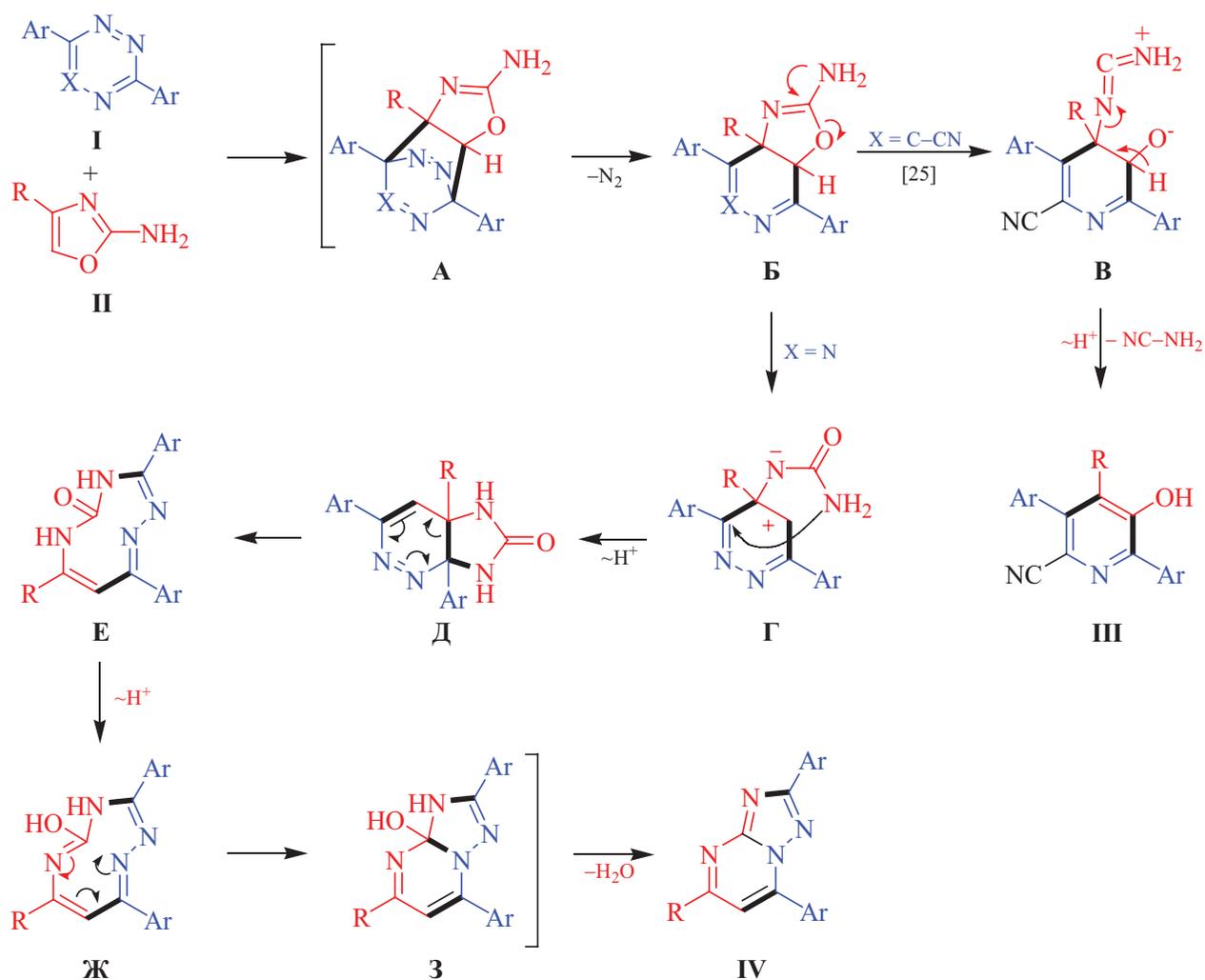
Рис. 2. Укороченные π - π -контакты в кристалле соединения **3a** (расстояния указаны в Å).

фрагменте, который располагается практически в плоскости гетероцикла.

В кристаллах молекулы соединения **3a** формируют centrosymmetric димеры посредством π -стекинга с образованием укороченных C–C контактов между 1,2,4-триазоло[1,5-*a*]пиримидиновым и 4-хлорфенильным фрагментами C⁵...C²⁷ 3.225(3) Å [$-x, -y, 2-z$] (рис. 2).

Механизм обнаруженной новой перегруппировки 1,2,4,5-тетразинов (**I**, X = N), в сравнении с ранее описанным механизмом взаимодействия 1,2,4-триазин-5-карбонитрилов (**I**, X = C–CN) с 2-амино-4-арилоросазолом, представлен на схеме 2. Так, процесс начинается, как и в предыдущем случае [25], с [2+4]-циклоприсоединения оксазольного

Схема 2.



диенофила **II** к тетразину **I**. Последующее элиминирование молекулы азота приводит к образованию аннелированного оксазола **B**. Затем, в зависимости от его строения, он претерпевает трансформации по двум направлениям: при $X = C-CN$ происходит раскрытие оксазольного цикла с образованием интермедиата **B**, который элиминирует молекулу цианмида, образуя продукт **III**, как было описано ранее [25]. В случае же $X = N$ также происходит раскрытие оксазольного цикла, но за ним следует внутримолекулярное присоединение амидной группы мочевины по двойной связи $C=N$, приводящее к диазолону **D**. При этом различия известной [25] и наблюдаемой реакции, по-видимому, связаны с более акцепторным характером атома углерода при заместителе Ar в интермедиате **G**. В этом случае аннелированный диазолон **D** подвергается бл-электроциклическому раскрытию пиридазинового цикла с образованием 1,2,4,6-тетразонин-5-она **E**, который затем электроциклизуется с элиминированием молекулы воды через структуры **Ж** и **З** в конечный продукт **IV**.

Следует обратить внимание на то, что продуктом обнаруженной перегруппировки являются 2,5,7-триарилзамещенные [1,2,4]триазоло[1,5-*a*]пиримидины. Ранее их синтез был описан в немногочисленных публикациях. Так, взаимодействие 3-амино-5-арил-1,2,4-триазолов с халконами позволяло осуществить одностадийное построение подобных соединений [32], другим вариантом было поэтапное введение арильных заместителей в положения C^5 и C^7 готового [1,2,4]триазоло[1,5-*a*]пиримидинового ядра с использованием реактивов Гриньяра [33]. Предлагаемый в настоящей статье подход существенно расширяет синтетические возможности в отношении подобных соединений.

ВЫВОДЫ

Таким образом, нами найдена новая, ранее не описанная в литературе, трансформация 2,5-дифенил-1,2,4,5-тетразина в реакциях с 2-амино-4-арилноксазолами, которая может рассматриваться как новый синтетический подход к производным [1,2,4]триазоло[1,5-*a*]пиримидинов, представляющим интерес в качестве структурных аналогов противовирусных средств, например, препарата Триазид® [40]. К достоинствам метода, наряду с доступностью исходных соединений, относятся про-

ведение взаимодействия в отсутствие катализаторов и растворителей, за счет чего достигается понижение *E*-фактора реакции, а также одностадийное получение 2,5,7-триарилзамещенных [1,2,4]триазоло[1,5-*a*]пиримидинов, ранее описанные методы синтеза которых ограничены [32, 33]. Предложен возможный механизм данной реакции, выполнено его сравнение с таковым для взаимодействия 1,2,4-триазинов с 2-аминооксазолами, описанным нами ранее. Структура продукта подтверждена данными РСА.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все используемые реагенты коммерчески доступны. Соединения **1** [34], **2a** [35] и **2b** [36] синтезированы по описанным методикам.

Спектры ЯМР 1H и ^{13}C записаны на спектрометре Bruker Avance-400 (400 и 100 МГц соответственно), внутренний стандарт – $SiMe_4$. Масс-спектр (тип ионизации – электроспрей) записан на приборе MicrOTOF-Q II Bruker Daltonics (Германия). Элементный анализ выполнен на CHN анализаторе PE 2400 II PerkinElmer.

Рентгеноструктурный анализ проведен на автоматическом 4-кружном рентгеновском дифрактометре Xcalibur 3 с CCD-детектором по стандартной методике [графитовый монохроматор, MoK_α -излучение, ω -сканирование с шагом 1° при 295(2) К]. Применена эмпирическая поправка на поглощение. Сбор, обработка данных и уточнение параметров элементарной ячейки проведены с помощью программы CrysAlisPro [37]. Расшифровка и уточнение структуры проведены в программной оболочке Olex [38] с использованием программного пакета SHELX [39]. Структура определена прямым статистическим методом и уточнена полноматричным МНК по F^2 в анизотропном приближении для всех неводородных атомов. Атомы водорода помещены в геометрически рассчитанные положения и уточнены в изотропном приближении в модели *наездника*.

Общая методика получения [1,2,4]триазоло[1,5-*a*]пиримидинов **3a, **б**.** Смесь 1,2,4,5-тетразина **1** (99.0 мг, 0.42 ммоль) и 2-аминооксазола **2** (0.46 ммоль) перемешивали при $150^\circ C$ в течение 8 ч в атмосфере аргона. Реакционную массу охлаждали до комнатной температуры. Продукт выделяли колоночной хроматографией (элюент – этилацетат-дихлорметан, 1:9, R_f 0.9) и перекристаллизовывали из ацетонитрила.

2,7-Дифенил-5-(4-хлорфенил)-[1,2,4]триазоло[1,5-*a*]пиримидин (3а). Выход 49 мг (0.13 ммоль, 30%). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 7.47–7.55 м (5H, Ph, $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$), 7.60 с (1H, H^6), 7.63–7.68 м (3H, Ph), 8.21–8.27 м (4H, Ph, $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$), 8.38–8.43 м (2H, Ph). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3) δ_{C} , м. д.: 127.5, 127.7, 128.7, 129.0, 129.1, 129.3, 129.6, 130.2, 130.5, 130.7, 131.9, 134.9, 137.7, 147.8, 157.2, 159.8, 166.2. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 383.11 (100) [$M + \text{H}$] $^+$. Найдено, %: C 72.28; H 4.12; N 14.78. $\text{C}_{23}\text{H}_{15}\text{ClN}_4$. Вычислено, %: C 72.16; H 3.95; N 14.63. Кристаллы соединения **3а** (M 382.86) триклинные, параметры элементарной ячейки при 295(2) К: $a = 7.6939(6)$, $b = 10.1904(6)$, $c = 12.3487(8)$ Å, $\alpha = 91.435(5)^\circ$, $\beta = 91.364(5)^\circ$, $\gamma = 104.532(6)^\circ$, пространственная группа $P-1$. $V = 936.46(11)$ Å 3 , $Z = 2$, $d_{\text{выч}} = 1.358$ г/см 3 , $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 0.220$ мм $^{-1}$, $F(000) = 396$. На углах рассеяния $5.204^\circ \leq 2\theta \leq 51.166^\circ$ измерено 6480 отражений (4225 независимых отражений, $R_{\text{int}} = 0.0243$, $R_{\text{sigma}} = 0.0715$), $R_1 = 0.0558$, $wR_2 = 0.0558$ [для отражений с $I > 2\sigma(I)$] и $R_1 = 0.1232$, $wR_2 = 0.1438$ (для всех данных), GOOF = 1.008. Максимальный и минимальный пики остаточной электронной плотности 0.193/–0.212 $e\text{Å}^{-3}$. Результаты рентгеноструктурного анализа зарегистрированы в Кембриджской базе структурных данных (CCDC 2294769).

5-(3-Бромфенил)-2,7-дифенил-[1,2,4]триазоло[1,5-*a*]пиримидин (3б). Выход 52 мг (0.12 ммоль, 29%). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 7.42 д. д (1H, H^5 , $\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}$, 3J 8.0, 8.0 Гц), 7.47–7.52 м (3H, Ph), 7.60 с (1H, H^6), 7.64–7.68 м (4H, Ph, H^4 , $\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}$), 8.18–8.22 м (1H, H^6 , $\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}$), 8.23–8.27 м (2H, Ph), 8.38–8.42 м (2H, Ph) 8.47 м (1H, H^2 , $\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}$). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3) δ_{C} , м. д.: 105.9, 123.4, 126.2, 127.6, 128.7, 129.0, 129.5, 130.2, 130.5, 130.5, 130.7, 130.8, 131.9, 138.5, 134.1, 147.9, 157.2, 159.3, 166.4. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 427.06 (100) [$M + \text{H}$] $^+$. Найдено, %: C 64.78; H 3.39; N 13.28. $\text{C}_{23}\text{H}_{15}\text{BrN}_4$. Вычислено, %: C 64.65; H 3.54; N 13.11.

ФИНАНСОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена в рамках темы государственного задания (АААА-А19-119011790132-7) при поддержке Российского научного фонда (грант № 23-13-00318 от 15 мая 2023 г.) с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Спектроскопия и анализ органических соединений».

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Oukoloff K., Lucero B., Francisco K.R., Brunden K.R., Ballatore C. // Eur. J. Med. Chem. 2019. Vol. 165. P. 332. doi 10.1016/j.ejmech.2019.01.027
2. Lakomska I., Fandzloch M. // Coord. Chem. Rev. 2016. Vol. 327–328. P. 221. doi 10.1016/j.ccr.2016.04.014
3. Mohamed A.M., El-Sayed W.A., Ibrahim A.A., Abdel-Hafez N.A., Ali K.A.K., Mohamed S.F. // Org. Prep. Proced. Int. 2021. Vol. 53. N 3. P. 211. doi 10.1080/00304948.2020.1871310
4. Zhang N., Ayril-Kaloustian S., Nguyen T., Afragola J., Hernandez R., Lucas J., Gibbons J., Beyer C. // J. Med. Chem. 2007. Vol. 50. N 2. P. 319. doi 10.1021/jm060717i
5. Lakomska I., Hoffmann K., Wojtczak A., Sitkowski J., Maj E., Wietrzyk J. // J. Inorg. Biochem. 2014. Vol. 141. P. 188. doi 10.1016/j.jinorgbio.2014.08.005
6. Zuniga E.S., Korkegian A., Mullen S., Hembre E.J., OrNSTEIN P.L., Cortez G., Biswas K., Kumar N., Cramer J., Masquelin T., Hipskind P.A., Odingo J., Parish T. // Bioorg. Med. Chem. 2017. Vol. 25. N 15. P. 3922. doi 10.1016/j.bmc.2017.05.030
7. Chen C.-N., Chen Q., Liu Y.-C., Zhu X.-L., Niu C.-W., Xi Z., Yang G.-F. // Bioorg. Med. Chem. 2010. Vol. 18. N 14. P. 4897. doi 10.1016/j.bmc.2010.06.015
8. Чупахин О.Н., Чарушин В.Н., Русинов В.Л., Уломский Е.Н., Котовская С.К., Киселев О.И., Деева Э.Г., Саватеев К.В., Борисов С.С. Пат. RU 2529487 С1 (2013); С. А. 2013. Vol. 161. P. 505376.
9. Kolosov M.A., Shvets E.H., Manuenkov D.A., Vlasenko S.A., Omel'chenko I.N., Shishkina S.V., Orlov V.D. // Tetrahedron Lett. 2017. Vol. 58. N 12. P. 1207. doi 10.1016/j.tetlet.2017.02.035.
10. Stanovnik B., Urleb U., Tigler M. // Monatsh. Chem. 1987. Vol. 118. P. 601. doi 10.1007/BF00809671
11. Газизов Д.А., Федотов В.В., Горбунов Е.Б., Уломский Е.Н., Ельцов О.С., Русинов Г.Л., Русинов В.Л. // ХГС. 2019. Т. 55. № 6. С. 573; Gazizov D.A., Fedotov V.V., Gorbunov E.B., Ulomskiy E.N., Yeltsov O.S., Rusinov G.L., Rusinov V.L. // Chem. Heterocycl. Compd. 2019. Vol. 55. N 6. P. 573. doi 10.1007/s10593-019-02498-2
12. Omar F.A., El-Koussi N.A., Radwan M.F., Abdel-Aziz S.A. // Bull. Pharm. Sci. Assiut University. 2004. Vol. 27. P. 141.
13. Bartels B., Bolas C.G., Cueni P., Fantasia S., Gaeng N., Trita A.S. // J. Org. Chem. 2015. Vol. 80. N 2. P. 1249. doi 10.1021/jo502536t

14. *Gilandoust M., Harsha K.B., Mohan C.D., Raqui A.R., Rangappa S., Pandey V., Lobie P.E., Basappa, Rangappa K.S.* // *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 2018. Vol. 28. N 13. P. 2314. doi 10.1016/j.bmcl.2018.05.020
15. *El Khadem H., Kawai J., Swartz D.L.* // *Heterocycles.* 1989. Vol. 28. P. 239. doi 10.3987/COM-88-S4
16. *Song L., Tian X., Lv Z., Li E., Wu J., Liu Y., Yu W., Chang J.* // *J. Org. Chem.* 2015. Vol. 80. P. 7219. doi 10.1021/acs.joc.5b01183
17. *Прохоров А.М., Кожевников Д.Н.* // ХГС. 2012. № 8. С. 1237; *Prokhorov A.M., Kozhevnikov D.N.* // *Chem. Heterocycl. Compd.* 2012. Vol. 48. N 8. P. 1153. doi 10.1007/s10593-012-1117-9
18. *Miomandre F., Audebert P.* // *J. Photochem. Photobiol. (C).* 2020. Vol. 44. Article no. 100372.
19. *Rickborn B.* // *Org. React.* 1998. Vol. 53. P. 223. doi 10.1002/0471264180.or052.01
20. *Zhu Z., Glinkerman C.M., Boger D.L.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2020. Vol. 142. N 49. P. 20778. doi 10.1021/jacs.0c09775
21. *Soenen D.R., Zimpleman J.M., Boger D.L.* // *J. Org. Chem.* 2003. Vol. 68. N 9. P. 3593. doi 10.1021/jo020713v
22. *Suh S.-E., Chenoweth D.M.* // *Org. Lett.* 2016. Vol. 18. N 16. P. 4080. doi 10.1021/acs.orglett.6b01977
23. *Boger D.L., Schaum R.P., Garbaccio R.M.* // *J. Org. Chem.* 1998. Vol. 63. N 18. P. 6329. doi 10.1021/jo980795g
24. *Oakdale J.S., Boger D.L.* // *Org. Lett.* 2010. Vol. 12. N 5. P. 1132. doi 10.1021/ol100146b
25. *Krinochkin A.P., Reddy G.M., Kopchuk D.S., Slepukhin P.A., Shtaitz Y.K., Khalymbadzha I.A., Kovalev I.S., Kim G.A., Ganebnykh I.N., Zyryanov G.V., Chupakhin O.N., Charushin V.N.* // *Mendeleev Commun.* 2021. Vol. 31. N 4. P. 542. doi 10.1016/j.mencom.2021.07.035
26. *Раммохан А., Криночкин А.П., Копчук Д.С., Штайц Я.К., Ковалев И.С., Савчук М.И., Зырянов Г.В., Русинов В.Л., Чупахин О.Н.* // *ЖОрХ.* 2022. Т. 58. № 2. С. 127; *Ram-mohan A., Krinochkin A.P., Kopchuk D.S., Shtaitz Ya.K., Kovalev I.S., Savchuk M.I., Zyryanov G.V., Rusinov V.L., Chupakhin O.N.* // *Russ. J. Org. Chem.* 2022. Vol. 58. N 2. P. 175. doi 10.1134/S1070428022020026
27. *Раммохан А., Штайц Я.К., Ладин Е.Д., Криночкин А.П., Слепухин П.А., Шарутин В.В., Шарафиева Э.Р., Пospelova Т.А., Копчук Д.С., Зырянов Г.В.* // *ЖОХ.* 2023. Т. 93. № 2. С. 200; *Ram-mohan A., Shtaitz Ya.K., Ladin E.D., Krinochkin A.P., Slepukhin P.A., Sharu-tin V.V., Sharafieva E.R., Pospelova T.A., Kopchuk D.S., Zyryanov G.V.* // *Russ. J. Gen. Chem.* 2023. Vol. 93. N 2. P. 263. doi 10.1134/S1070363223020056
28. *Раммохан А., Криночкин А.П., Копчук Д.С., Штайц Я.К., Шарафиева Э.Р., Гавико В.С., Зырянов Г.В., Чупахин О.Н.* // *ЖОрХ.* 2023. Т. 59. № 9. С. 1233; *Ram-mohan A., Krinochkin A.P., Kopchuk D.S., Shtaitz Ya.K., Sharafieva E.R., Gaviko V.S., Zyryanov G.V., Chupakhin O.N.* // *Russ. J. Org. Chem.* 2023. Vol. 59. N 9. P. 1633. doi 10.1134/S1070428023090233
29. *Seitz G., Mohr R., Hoferichter R.* // *Cheminform.* 1989. Vol. 20. N 28. Article no. 235. doi 10.1002/chin.198928235
30. *Sieburth S. Mc N.* // *e-EROS Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis.* doi 10.1002/047084289X.ro018
31. *Seitz G., Hoferichter R., Mohr R.* // *Chem. Zeit.* 1989. Vol. 322. N 7. P. 415. doi 10.1002/ardp.19893220707
32. *El-Koussi N.A., Omar F.A., Abdel-Aziz S.A., Radwan M.F.* // *Bull. Pharm. Sci.* 2004. Vol. 27. P. 141-154.
33. *Rasputin N.A., Demina N.S., Irgashev R.A., Shchepochkin A.V., Rusinov G.L., Chupakhin O.N., Charushin V.N.* // *Arkivoc.* 2020. N 6. P. 330. doi 10.24820/ark.5550190.p011.247
34. *Hu W.-X., Rao G.-W., Sun Y.-Q.* // *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 2004. Vol. 14. P. 1177. doi 10.1016/j.bmcl.2003.12.056
35. *Wu J.H., Tian X., Liu W.* *Pat. WO 2016049774 A1* (2016); *C. A.* 2016. Vol. 164. P. 472391.
36. *Borman R.A., Coleman R.A., Clark K.L., Oxford A.W., Hynd G., Archer J.A., Aley A., Harris N.V.* *Pat. WO 2005012263 A1* (2005); *C. A.* 2005. Vol. 142. P. 219297.
37. *CrysAlisPro, version 1.171.39.38a, Data Collection, Reduction and Correction Program, Rigaku Oxford Diffraction, 2017.*
38. *Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J., Howard J.A.K., Puschmann H.* // *J. Appl. Cryst.* 2009. Vol. 42. N 2. P. 339. doi 10.1107/S0021889808042726.
39. *Sheldrick G.M.* // *Acta Crystallogr. (C).* 2015. Vol. 71. N 1. P. 3. doi 10.1107/S2053229614024218.
40. *Деева Э.Г., Шевчик Ю.И., Шалджан А.А., Загородникова К.А., Тумашинов А.А., Баклыков А.В., Котовская С.К., Чупахин О.Н., Чарушин В.Н., Русинов В.Л., Копчук Д.С.* // *Разработка и регистрация лекарственных средств.* 2018. Т. 3. № 24. С. 172.

A New Approach to the Synthesis of [1,2,4]Triazolo[1,5-*a*]pyrimidines by Reaction of 1,2,4,5-Tetrazines with 2-Aminoxazoles

A. Rammohan^a, E. D. Ladin^{a,b}, Ya. K. Shtaitz^a, A. P. Krinochkin^{a,b,*},
I. A. Khalymbadzha^a, P. A. Slepukhin^{a,b}, D. S. Korchuk^{a,b}, G. V. Zyryanov^{a,b},
V. N. Charushin^{a,b}, and V. Ch. Ranu^a

^a Ural Federal University, Ekaterinburg, 620002 Russia

^b I. Ya. Postovsky Institute of Organic Synthesis, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences,
Ekaterinburg, 620219 Russia

*e-mail: a.p.krinochkin@urfu.ru

Received October 7, 2023; revised December 12, 2023; accepted December 26, 2023

A new transformation of 3,6-diphenyl-1,2,4,5-tetrazine was discovered during the solvent-free reaction with 2-amino-4-aryloxazoles, leading to the formation of 2,5,7-triaryl[1,2,4]triazolo[1,5-*a*]pyrimidines. Structure of products was also confirmed by single crystal X-ray diffraction data. A possible mechanism for this reaction was proposed.

Keywords: 1,2,4,5-tetrazine, 2-aminooxazole, [1,2,4]triazolo[1,5-*a*]pyrimidine, solvent-free reactions

РЕАКЦИИ ЭЛЕКТРОННОГО ПЕРЕНОСА ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ 12Н-ХИНОКСАЛИНО[2,3-*b*]ФЕНОКСАЗИНОВ С π -АКЦЕПТОРАМИ

© 2024 г. Е. П. Ивахненко^{1,*}, П. А. Князев¹, Н. И. Макарова¹, О. П. Демидов²,
А. Г. Стариков¹, В. И. Минкин¹

¹ Научно-исследовательский институт физической и органической химии, Южный федеральный университет,
Ростов-на-Дону, 344091 Россия

² Северо-Кавказский федеральный университет, Ставрополь, 355017 Россия
*e-mail: ivakhnenko@sfedu.ru

Поступило в редакцию 4 декабря 2023 г.

После доработки 18 января 2024 г.

Принято к печати 17 марта 2024 г.

На примерах взаимодействия 2,4-ди-(*трет*-бутил)-12-(4-метоксифенил)-10-метокси-12Н-хиноксалино[2,3-*b*]феноксазина с π -электронными акцепторами [тетрацианохинодиметаном и 3,6-ди-(*трет*-бутил)-*о*-хиноном] показано, что производные этой N,О-пентагетероциклической системы являются эффективными электронодонорами, в мягких условиях реализующими реакции электронного переноса с образованием устойчивых катион- и анион-радикальных структур.

Ключевые слова: хиноксалино[2,3-*b*]феноксазины, ион-радикалы, тетрацианохинодиметан, спектроскопия ЭПР, молекулярная структура

DOI: 10.31857/S0044460X24020072, **EDN:** GVAIUD

ВВЕДЕНИЕ

Полициклические N,О-гетеропентаценовые структуры, проявляющие свойства полевых органических транзисторов *n*-типа [1], эффективных люминофоров [2] и красителей-сенситизаторов-важнейших компонентов всех типов солнечных ячеек [3, 4] привлекли к себе значительное внимание исследователей. Ранее нами был разработан удобный метод синтеза и изучены оптоэлектронные и электрохимические свойства производных 14Н- и 12Н-хиноксалино[2,3-*b*]феноксазиновых (QOPO) систем, на основе которых были получены солнечные ячейки типа ВНЖ с объемным гетеропереходом с КПД (Power Conversion Efficiency) 2.43% [5]. При совершенствовании составов и конструкций органических солнечных ячеек, направленных на

увеличение их КПД, достигших уже 18% [6], недавно было обращено внимание также на использование комплексов переноса заряда, образуемых красителями-сенситизаторами с π -акцепторами [7, 8]. При поглощении квантов солнечного света эти комплексы претерпевают реакцию электронного переноса и образуют стабильные (D^+/A^-)-структуры, необходимые для генерации тока и возникающие в стандартных ячейках, исходя из первичных возбужденных состояний – экситонов (DA)* [9]. В настоящей работе поставлена задача изучить взаимодействие одного из ранее синтезированных нами QOPO, 2,4-ди-(*трет*-бутил)-10-метокси-12-(4-метоксифенил)-12Н-хиноксалино[2,3-*b*]феноксазина **1**, с сильными π -электроноакцепторами – тетрацианохинодиметаном (TCNQ) и 3,6-ди-(*трет*-бутил)-*о*-хиноном.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Реакция 2,4-ди-(*tert*-бутил)-10-метокси-12-(4-метоксифенил)-12*H*-хиноксалино[2,3-*b*]феноксазина **1** с тетрацианхинодиметаном протекает гладко в растворе хлороформа в аэробных условиях при комнатной температуре при добавлении каталитических количеств концентрированной соляной кислоты и ведет к получению солеобразного комплекса переноса заряда (КПЗ) типа $D^+/A^{\cdot-}$ **2** (схема 1). В КПЗ $I^{+\cdot}/TCNQ^{\cdot-}$, образующемся на первой стадии реакции, исходный донорный лиганд QOPO находится в форме катион-радикала, который при осуществлении реакции в присутствии кислорода воздуха быстро окисляется до катиона в составе комплекса **2**.

Анион-радикальная структура продукта реакции подтверждается данными спектров ЭПР комплекса **2** в растворе хлороформа (рис. 1), фиксирующих СТС спектра, образованную в результате взаимодействия неспаренного электрона с четырьмя эквивалентными атомами азота ($I = 1$) и четырьмя эквивалентными атомами водорода ($I = 1/2$), что свидетельствует о существовании TCNQ в комплексе в виде анион-радикала [10].

Строение ионного комплекса **2** подтверждено с помощью рентгеноструктурного анализа (рис. 2, табл. 1, 2). Образование комплекса сопровождается протонированием его донорного компонента, сохраняющего характерную для исходного хиноксалинофеноксазина [5] практически плоскую

Схема 1.

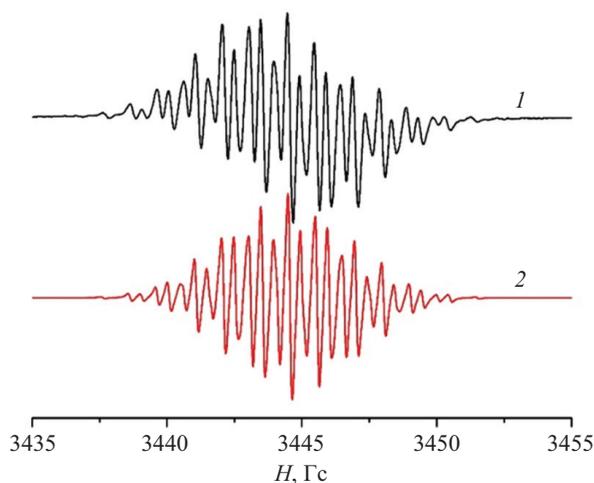
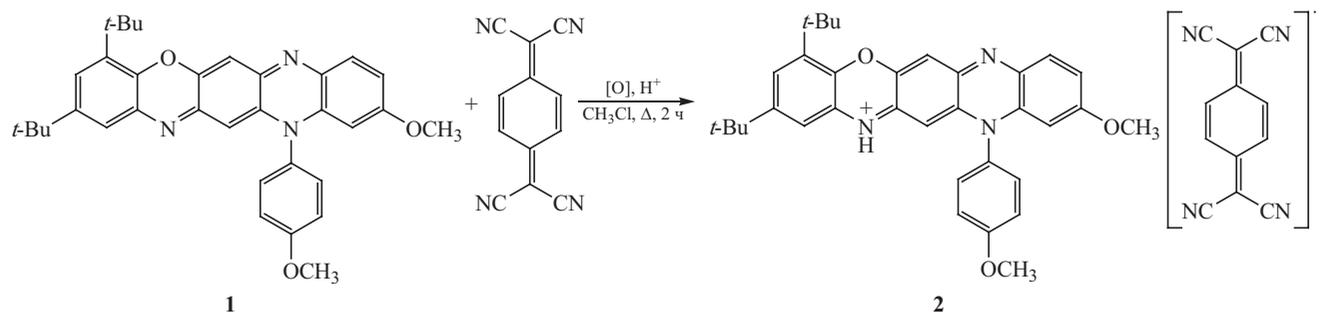


Рис. 1. Экспериментальный (1) и теоретический (2) спектры ЭПР анион-радикала TCNQ в комплексе **2** (CHCl_3 , $g = 2.000$, $a^{4\text{N}} = 1.05$ Гс, $a^{4\text{H}} = 1.46$ Гс).

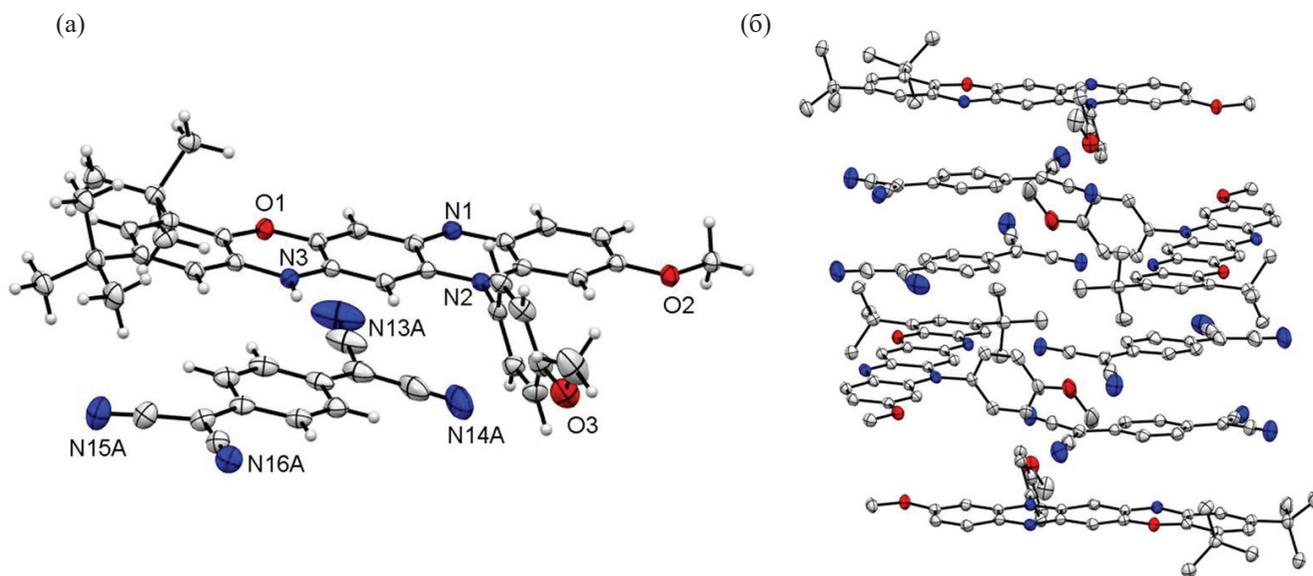


Рис. 2. Молекулярное строение комплекса 2 (а) и упаковка в кристалле (б).

Таблица 1. Основные кристаллографические параметры комплекса 2.

Параметр	2
Брутто-формула	$C_{34}H_{36}N_3O_3, C_{12}H_4N_4$
Молекулярная масса	738.85
T , К	100.01(11)
Кристаллическая система	Триклинная
Пространственная группа	$P-1$
Z	4
a , Å	15.5032(3)
b , Å	15.6528(3)
c , Å	19.1975(3)
α , град	70.173(2)
β , град	73.352(2)
γ , град	73.249(2)
V , Å ³	4103.37(15)
$d_{\text{выч}}$, г/см ³	1.196
μ , мм ⁻¹	0.613
$F(000)$	1556
$2\theta_{\text{max}}$, град	75.6680
Число измеренных отражений	87957
Число независимых отражений	17097
Число отражений с $I > 2\sigma(I)$	15302
Количество уточняемых параметров	1025
R_1	0.0411
wR_2	0.1101
GOF	1.022
Остаточная электронная плотность ($\rho_{\text{min}}/\rho_{\text{max}}$), $e/\text{Å}^3$	-0.276/0.395

Таблица 2. Длины связей и валентные углы в комплексе 2.

Длина связи, Å			
O ¹ -C ⁶	1.3624(13)	N ³ -C ¹⁷	1.3356(14)
O ¹ -C ⁵	1.3913(13)	N ³ -C ¹⁸	1.3941(14)
N ¹ -C ⁹	1.3580(15)	N ³ -H ³	0.8800
N ¹ -C ⁸	1.3210(14)	N ^{13A} -C ^{9A}	1.148(3)
N ² -C ¹⁴	1.3915(14)	N ^{14A} -C ^{8A}	1.161(3)
N ² -C ¹⁵	1.3708(14)	N ^{15A} -C ^{12A}	1.154(2)
N ² -C ²⁸	1.4533(14)	N ^{16A} -C ^{11A}	1.1477(17)
Валентный угол, град			
C ⁶ O ¹ C ⁵	120.00(9)	C ¹⁵ N ² C ²⁸	120.87(9)
C ⁸ N ¹ C ⁹	118.38(10)	C ¹⁷ N ³ C ¹⁸	122.54(10)
C ¹⁴ N ² C ²⁸	118.12(9)	C ¹⁷ N ³ H ³	118.7
C ¹⁵ N ² C ¹⁴	121.00(9)	C ¹⁸ N ³ H ³	118.7

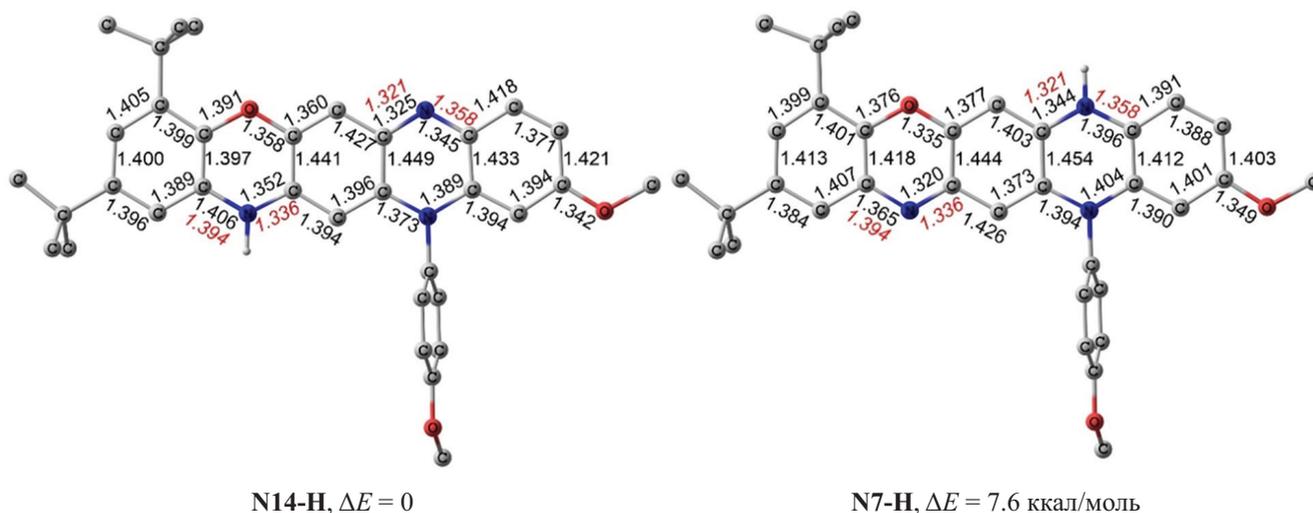


Рис. 3. Геометрические характеристики изомеров N14-H и N7-H, вычисленные методом DFT [B3LYP/6-311G++(d,p)]. Длины связей даны в Å, атомы водорода, за исключением определяющего место протонирования, не показаны. Красным шрифтом показаны данные PSA.

структуру. Наблюдается незначительное (на 4.46°) отклонение плоскости бензольного кольца с *трет*-бутильными заместителями от общей плоскости молекулы. Анион TCNQ, выступающий в качестве противоиона, располагается параллельно феноксазиновому циклу за счет π -стекинг-взаимодействия на межплоскостном расстоянии 3.45 Å. Упаковка в кристалле происходит за счет попарного плоскопараллельного расположения ионных пар по принципу катион–анион–анион–катион (рис. 2б).

Подобные стопки анионов характерны для многих изученных кристаллических ион-радикальных солей TCNQ [11].

При проведении реакции (схема 1) в кислой среде протонирование исходного QOPO 1 может происходить по донорным атомам азота как оксазинового, так и пиразинового циклов, приводя к изомерным структурам N14-H и N7-H соответственно. Согласно данным DFT B3LYP/6-311G++(d,p) расчетов (рис. 3) альтернативная форма N7-H значительно

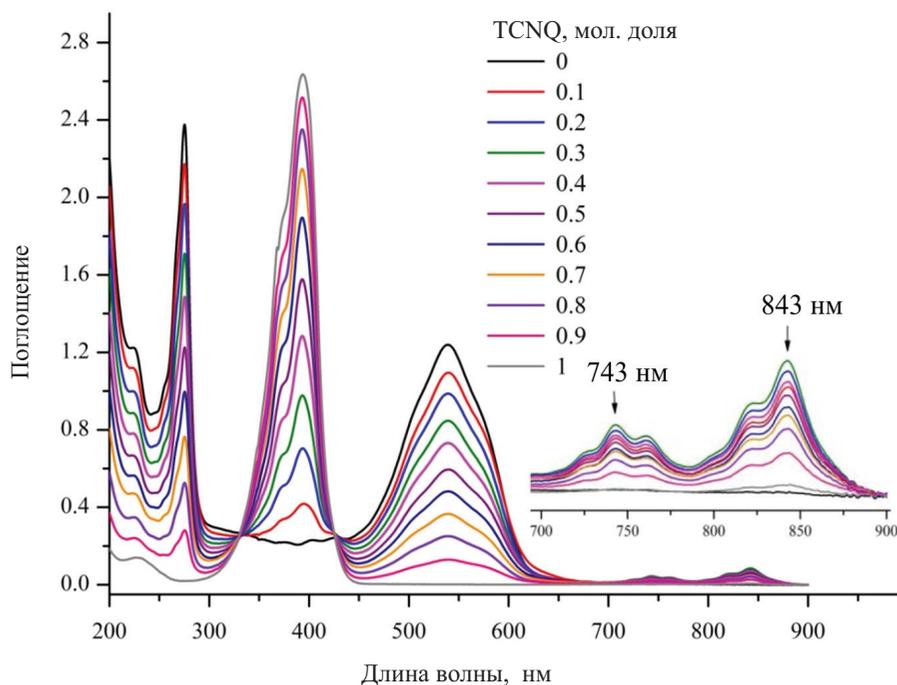


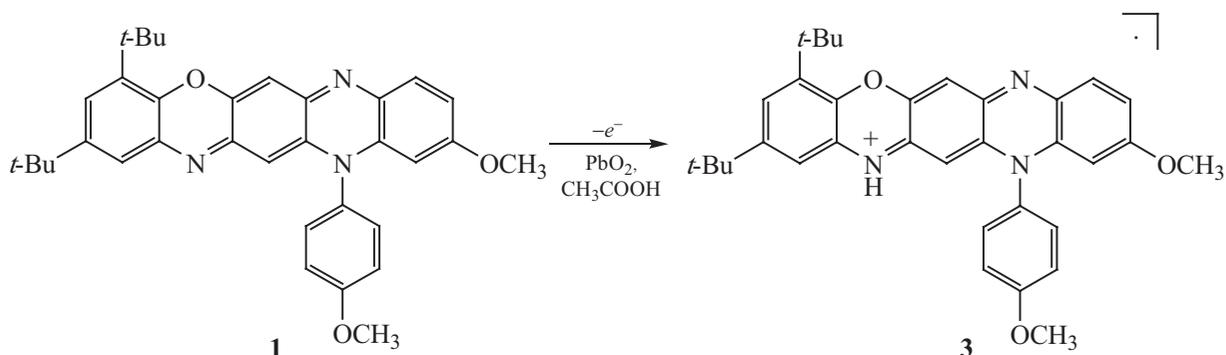
Рис. 4. Эволюция электронных спектров поглощения в зависимости от мольной доли TCNQ в растворе соединения QORO 1 (ацетонитрил, $c = 4 \cdot 10^{-5}$ М, $l = 1$ см, $T = 293$ К).

дестабилизирована относительно формы **N14-H** и, следовательно, протонирование QORO 1 должно преимущественно осуществляться по атому азота его оксазинового цикла с сохранением исходной 12*H*-хиноксаино[2,3-*b*]феноксазиновой изомерной формы лиганда. Сопоставление вычисленных длин связей в гетероциклах с данными РСА (рис. 1) показывает, что отклонения рассчитанных длин

связей C–N в структуре **N14-H** от экспериментальных почти не превышает 0.01 Å, в то же время в структуре **N7-H** разница доходит до 0.04 Å.

Реакция комплексообразования соединения **1** с TCNQ изучена также в растворе ацетонитрила методом спектрофотометрии путем измерения светопоглощения изомолярных растворов. Рис. 4 показывает снижение интенсивности полосы поглощения QORO

Схема 2.



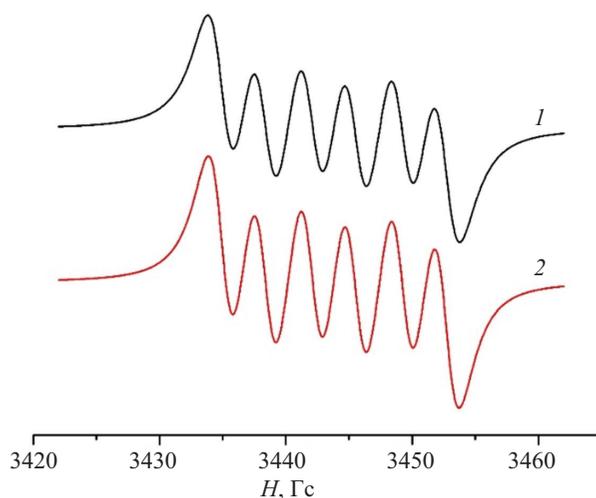


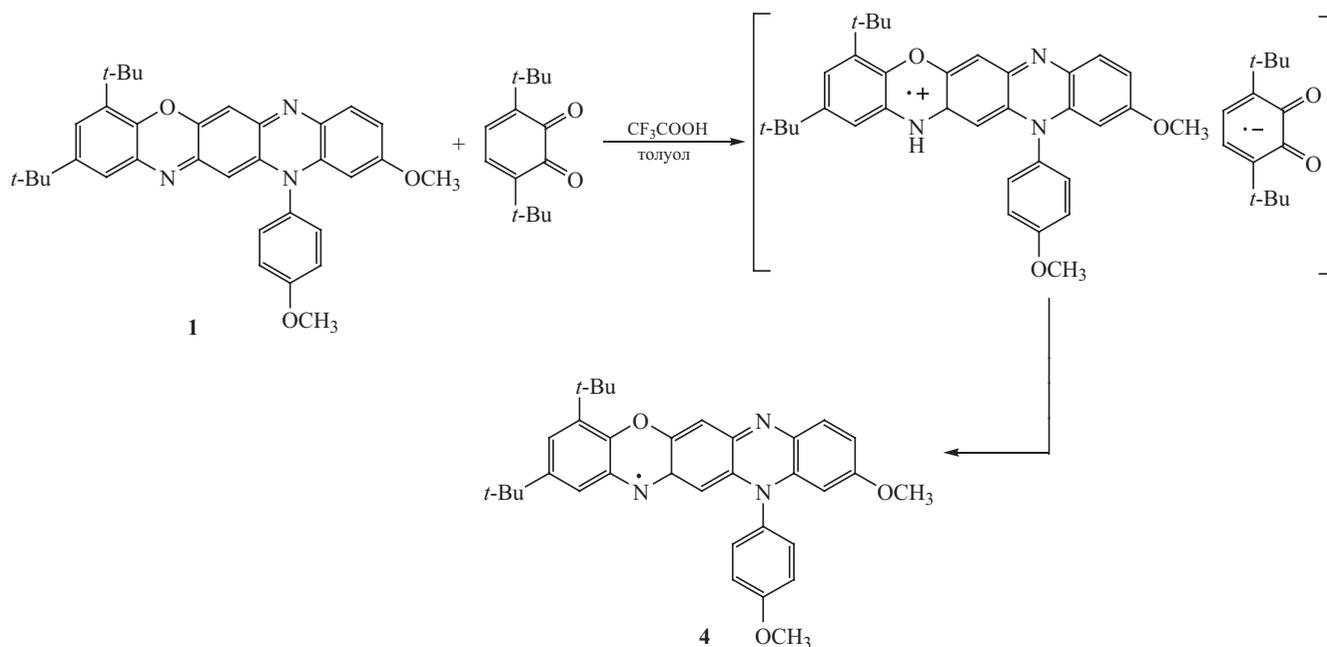
Рис. 5. Экспериментальный (1) и теоретический (2) спектры ЭПР катион-радикала QORO 3 (CH_3COOH , PbO_2 , $g = 2.000$, $a^N = 7.15$ Гс, $a^H = 3.44$ Гс).

1 при 539 нм [5] и появление характерной для TCNQ полосы при 394 нм. Две структурированные малоинтенсивные полосы поглощения в области от 700 до 900 нм с максимумами при 743 и 843 нм соответственно, которые отсутствуют в спектрах

растворах соединения **1** и TCNQ, принадлежат анион-радикалу TCNQ [11, 12].

С целью дальнейшего исследования высокой подвижности электронной системы соединений хиноксалино[2,3-*b*]феноксазинового ряда нами

Схема 3.



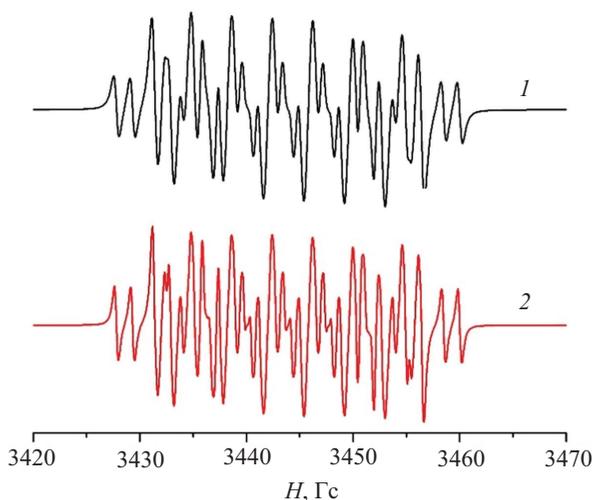


Рис. 6. Экспериментальный (1) и расчетный (2) спектры ЭПР радикала **4** (CF_3COOH , толуол, $g = 2.002$, $a^{\text{N}} = 7.59$ Гс, $a^{\text{H}} = 4.64$ Гс, $a^{\text{H}} = 3.79$ Гс, $a^{2\text{H}} = 3.54$ Гс, $a^{\text{H}} = 1.52$ Гс).

также изучены реакции окисления 2,4-ди-(*трет*-бутил)-10-метокси-12-(4-метоксифенил)-12*H*-хиноксалино[2,3-*b*]феноксазина **1** другим сильным π -акцептором – 3,6-ди-(*трет*-бутил)-*о*-хиноном, а также двуокисью свинца. Одноэлектронное окисление протонированной формы **1** двуокисью свинца в среде ледяной уксусной кислоты приводит к образованию его стабильного катион-радикала **3** (схема 2). Спектр ЭПР катион-радикала представлен на рис. 5.

Спектр ЭПР катион-радикала, СТС которого образована за счет взаимодействия неспаренного электрона с атомом азота ($I = 1$) и атомом водорода ($I = 1/2$), представлен на рис. 5.

Реакция **1** с 3,6-ди-(*трет*-бутил)-*о*-хиноном в растворе толуола, содержащем следовые количества трифторуксусной кислоты, приводит к образованию стабильного радикала **4** (схема 3), который, по-видимому, возникает в результате депротонирования катион-радикала **3**, возникающего на первой стадии одноэлектронного окисления. Спектр ЭПР соединения **4** представлен на рис. 6.

ВЫВОДЫ

Таким образом, реакции 2,4-ди-(*трет*-бутил)-12-(4-метоксифенил)-10-метокси-12*H*-хиноксалино[2,3-*b*]феноксазина с тетрацианохинодиметаном и 3,6-ди-(*трет*-бутил)-*о*-хиноном в качестве π -электронных

акцепторов в мягких условиях приводят к образованию устойчивых катион- и анион-радикальных структур.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все использованные реагенты и растворители являются коммерчески доступными (Aldrich) и применялись без дополнительной очистки.

ИК спектры зарегистрированы на спектрометре Varian Excalibur 3100 FTIR. Элементный анализ выполняли на анализаторе Elementar Vario El cube. Рентгеноструктурные данные соединения **2** получены на автоматизированном дифрактометре (Agilent SuperNova) с использованием стандартной процедуры. Структура расшифрована прямым методом и уточнена МНК в анизотропном полноматричном приближении для неводородных атомов. Координаты атомов и другие параметры структуры **2** депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC 2305536). DFT расчеты проведены при помощи программы Gaussian 16 с функционалом B3LYP [13] и базисом 6-311++G(d,p).

π -Комплекс 2,4-ди-*трет*-бутил-10-метокси-12-(4-метоксифенил)-13а,14-дигидро-12*H*-хиноксалино[2,3-*b*]феноксазина с тетрацианохинодиметаном **2.** К раствору 54 мг (0.1 ммоль) 2,4-(ди-*трет*-бутил)-10-метокси-12-(4-метоксифенил)-12*H*-хиноксалино[2,3-*b*]феноксазина

1 в 30 мл хлороформа прибавляли 20 мг (0.1 ммоль) тетрацианохинодиметана. Полученную смесь кипятили в течение 2 ч, затем охлаждали и оставляли на ночь при комнатной температуре. Отфильтровывали темно-синий осадок в виде мелких игольчатых кристаллов и сушили. Выход 61 мг (82%). ИК спектр, ν , см^{-1} : 2955 ср (CH_3), 2870 ср (CH_3), 2557 ш (NH^+), 2223 ср (CN), 2179 ср (CN), 1609 ср ($\text{C}=\text{N}_{\text{цикл}}$). Найдено, %: С 74.71; Н 5.41; N 13.25. $\text{C}_{46}\text{H}_{40}\text{N}_3\text{O}_7$. Вычислено, %: С 74.78; Н 5.46; N 13.27.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Ивахненко Евгений Петрович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0338-6466>

Князев Павел Анатольевич, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6627-8329>

Макарова Надежда Ивановна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7196-9842>

Демидов Олег Петрович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3586-0487>

Стариков Андрей Георгиевич, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5613-6308>

Минкин Владимир Исаакович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6096-503X>

ФИНАНСОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (№ 19-13-00022, <https://rscf.ru/project/19-13-00022/>).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gruntz G., Lee H., Hirsch L., Castet F., Toupance T., Briseno A., Nicolas Y. // *Adv. Electron. Mater.* 2015. Article no. 1500072. doi 10.1002/aelm.201500072
2. Tanaka T., Ashida T., Matsumoto S. // *Chem. Lett.* 2011. Vol. 40. P. 573. doi 10.1246/cl.2011.573
3. Sharma K., Sharma V., Sharma S.S. // *Nanoscale Res. Lett.* 2018. Vol. 13. P. 381. doi 10.1186/s11671-018-2760-6
4. Wadsworth A., Moser M., Marks A., Little M.S., Gasparini N., Brabec C.J., Baran D., McCulloch I. // *Chem. Soc. Rev.* 2019. Vol. 48. P. 1596. doi 10.1039/c7cs00892a
5. Ivakhnenko E.P., Knyazev P.A., Omelichkin N.I., Makarova N.I., Starikov A.G., Aleksandrov A.E., Ezhov A.V., Tameev A.R., Demidov O.P., Minkin V.I. // *Dyes Pigm.* 2022. Vol. 197. P. 109848. doi 10.1016/j.dyepig.2021.109848
6. Mishra A. // *Energy Environ. Sci.* 2020. Vol. 13. P. 4738. doi 10.1039/d0ee02461a
7. Fu G., Wang T., Cai J., Shi J., Luo Z., Li G., Li X., Zhang Z., Yang S. // *Org. Electronics.* 2015. Vol. 18. P. 70. doi 10.1016/j.orgel.2015.01.011
8. Chen X.-K., Coropceanu V., Bredas J.-L. // *Nature Commun.* 2018. Vol. 9. P. 5295. doi 10.1038/s41467-018-07707-8
9. Hustings J., Bonné R., Cornelissen R., Morini F., Valcke R., Vandewal K., Manca J. // *Front. Photon., Sec. Photovoltaic Materials and Devices.* 2022. Vol. 3. doi 10.3389/fphot.2022.1050189
10. Haran N., Luz Z., Shporer M. // *J. Am. Chem. Soc.* 1974. Vol. 96. P. 4788. doi 10.1021/ja00822a012
11. Беспалов Б.П., Тумов В.В. // *Усп. хим.* 1975. Т. 54. С. 2249.
12. Melby L.R., Harder R.J., Hertler W.R., Mahler W., Benson R.E., Mochel W.E. // *J. Am. Chem. Soc.* 1962. Vol. 84. P. 3374. doi 10.1021/ja00876a029
13. Becke A.D. // *J. Chem. Phys.* 1993. Vol. 98. P. 5648. doi 10.1063/1.464913

Electron Transfer in Reaction of 12*H*-Quinoxalino[2,3-*b*]phenoxazines with π -Acceptors

E. P. Ivakhnenko^{a,*}, P. A. Knyazev^a, N. I. Makarova^a, O. P. Demidov^b,
A. G. Starikov^a, and V. I. Minkin^a

^a Institute of Physical and Organic Chemistry, Southern Federal University, Rostov-on-Don, 344091 Russia

^b North-Caucasus Federal University, Stavropol, 355017 Russia

*e-mail: ivakhnenko@sfedu.ru

Received December 4, 2023; revised January 18, 2024; accepted March 17, 2024

Using the reaction of 2,4-di-(*tert*-butyl)-12-(4-methoxyphenyl)-10-methoxy-12*H*-quinoxalino[2,3-*b*]phenoxazine with π -electron acceptors such as tetracyanoquinodimethane and 3,6-di-(*tert*-butyl)-*o*-quinone) as an example it was shown that derivatives of this *N,O*-pentaheterocyclic system are effective electron donors that, under mild conditions, carry out electron transfer reactions with the formation of stable cation and anion radical structures.

Keywords: quinoxalino[2,3-*b*]phenoxazines, radical ions, tetracyanoquinodimethane, ESR spectroscopy, molecular structure

НОВЫЕ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ ДЛЯ КОНДЕНСАЦИИ МОНОТЕРПЕНОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ С АЛЬДЕГИДАМИ (ОБЗОР)

© 2024 г. А. Ю. Сидоренко^{1,*}, В. Е. Агабеков¹

¹ Институт химии новых материалов Национальной академии наук Беларуси,
Минск, 220084 Республика Беларусь
*e-mail: sidorenko@ichnm.by

Поступило в редакцию 5 апреля 2024 г.
После доработки 14 апреля 2024 г.
Принято к печати 17 апреля 2024 г.

Рассмотрены новые каталитические системы конденсации Принса возобновляемых монотерпеновых соединений с альдегидами. Эффективными катализаторами являются функционализированные цеолиты, оксиды, глины, галлуазитовые и углеродные нанотрубки, металлоорганические структуры и гетерополикислоты, позволяющие получать целевые продукты с высокой селективностью. Ряд соединений, синтезированных с использованием таких систем, используется в парфюмерии, обладает высоким фармацевтическим потенциалом и является платформенными молекулами для дальнейшего синтеза.

Ключевые слова: монотерпены, реакция Принса, катализаторы, галлуазитовые нанотрубки, гетероциклические соединения, биоактивность

DOI: 10.31857/S0044460X24020087, **EDN:** GUZBFQ

1. Общая характеристика рассматриваемых превращений	225
2. Реакция Принса монотерпеновых углеводов с альдегидами	226
3. Реакция монотерпеноидов с альдегидами: синтез гетероциклических соединений	232
4. Каскадные превращения терпеноидов	238
5. Заключение	241

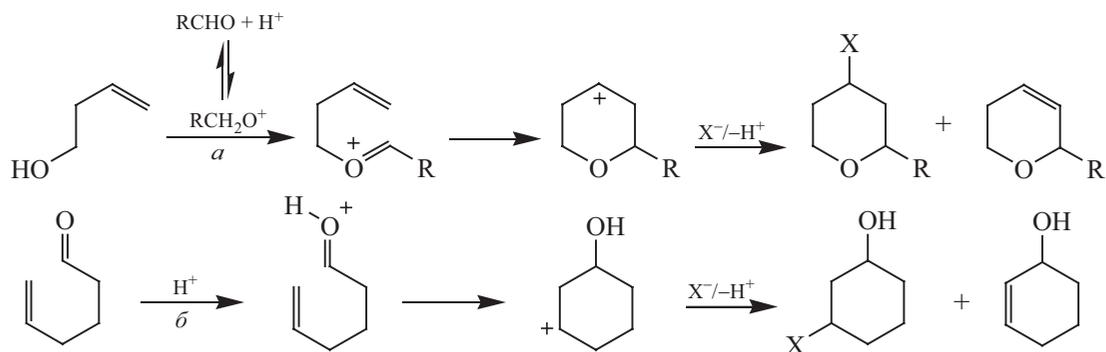
1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАССМАТРИВАЕМЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ

Кислотно-катализируемая реакция конденсации ненасыщенных углеводов с карбонильными соединениями была открыта в 1919 г. голландским химиком Х. Принсом [1] и до настоящего времени является инструментом в синтезе соединений различного функционального назначения, используемых, например, в парфюмерии, медицине, обладающих биологической активностью [1–3]. Реакция Принса представляет собой универсальный способ получения кислородсодержащих гетероцик-

лических соединений, ключевой стадией которого является образование иона оксокарбения, который реагирует с алкеновым фрагментом межмолекулярным (схема 1, а) или внутримолекулярным путем (схема 1, б) [2].

Основным источником возобновляемых углеводов является скипидар, который ежегодно производится в количестве около 360 000 т и в основном содержит α -пинен (40–85%), β -пинен (до 35%) и 3-карен (до 40%) [4]. Конденсация терпеновых углеводов с формальдегидом позволяет получать соединения, содержащие гидроксиметильный

Схема 1.



фрагмент, которые используются в парфюмерии и в качестве молекул-платформ для дальнейшего синтеза различных соединений [1, 3, 5]. Реакции непредельных терпеновых спиртов с альдегидами приводят к соединениям, содержащим тетрагиропирановые, тетрагидрофурановые и др. фрагменты [3].

В последние годы опубликован ряд обзоров, посвященных реакциям терпеновых соединений с альдегидами и кетонами в контексте органической [1–3], медицинской [3], либо парфюмерной химии [1]. Высокоэффективными катализаторами таких реакций зачастую являются новые гетерогенные системы, которые позволяют существенно увеличить выходы целевых продуктов. В данном обзоре рассматриваются, главным образом, недавние результаты исследований конденсации монотерпенов с карбонильными соединениями в присутствии гетерогенных катализаторов на основе алюмосиликатов, цеолитов, циркония, металлоорганических каркасов, углерода, гетерополикислот и др.

2. РЕАКЦИЯ ПРИНСА МОНОТЕРПЕНОВЫХ УГЛЕВОДОРОВ С АЛЬДЕГИДАМИ

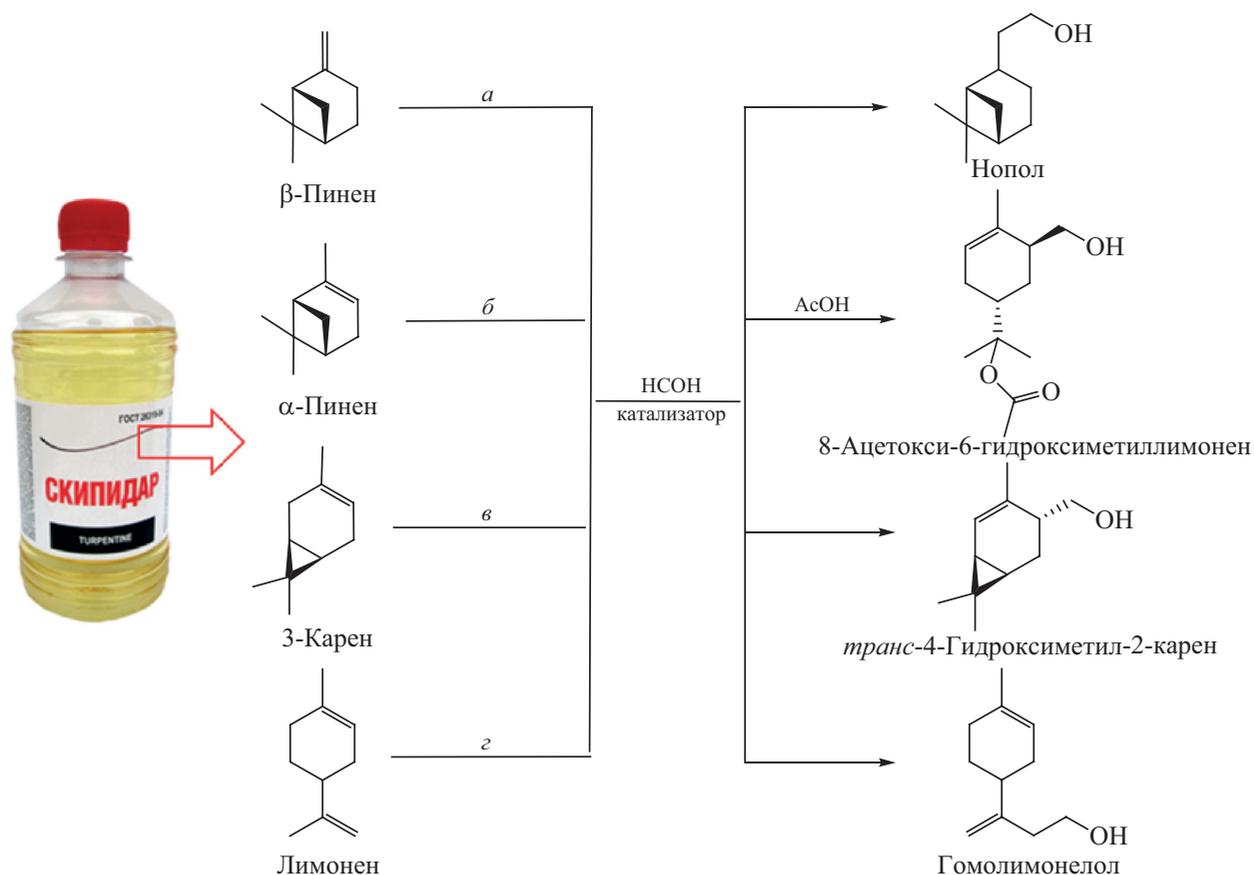
При каталитической конденсации β-пинена с формальдегидом (в форме параформальдегида) образуется нопол (схема 2, а), который имеет древесный аромат, применяется в парфюмерно-косметической продукции и производится в промышленных масштабах [1, 5]. Традиционным катализатором этой реакции является ZnCl₂, однако в последние годы опубликован ряд статей, посвященных разработке новых гетерогенных каталитических систем для этой реакции [6–17]. Так, в присутствии индийской

монтмориллонитовой глины (ММТ), импрегнированной ZnCl₂, в оптимизированных условиях селективность по нополу достигала 97.0% при конверсии β-пинена 75.0%, что сопоставимо с результатами для ZnCl₂ (93.0%). Исходная монтмориллонитовая глина практически не проявляла каталитической активности [6].

Методом осаждения Zr(OH)₄ с последующей пропиткой серной кислотой получены катализаторы на основе сульфатированного циркония (SZ), которые содержали различное количество серы [7]. Наиболее активным (конверсия β-пинена >99%) является катализатор, приготовленный пропиткой гидроксида циркония 2.0 н. раствором H₂SO₄, а селективность по нополу составила до 99.0% в ацетонитриле. Показано, что его можно использовать до пяти раз с незначительной потерей активности и неизменной селективностью. Предложенный механизм образования нопола, включает участие как льюисовских (L), так и бренстедовских (B) кислотных центров на поверхности SZ. Селективность снижалась при использовании толуола, тогда как без растворителя целевой продукт практически не образовывался [7].

Об использовании ряда ионообменных цеолитов в качестве активных и селективных катализаторов для синтеза нопола сообщалось в работе [8]. Наибольший выход этого продукта (86.0%) наблюдался на цеолите Zn-Beta. Скорость реакции коррелировала с количеством цинка и кислотностью Zn-Beta. Увеличение количества Zn в цеолите Beta с 0.14 до 0.57 ммоль/г приводило к уменьшению соотношения В/Л от 0.45 до 0.07, что приводило к росту селектив-

Схема 2.



ности по нополу до 94.0%. При малом количестве Zn (0.14 ммоль/г) селективность уменьшалась до 78.0% за счет образования продуктов изомеризации β-пинена, по-видимому, происходящей на бренстедовских кислотных центрах [8].

Эффективным катализатором получения нопола также является нанесенный на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ оксид молибдена (MoOx), который был синтезирован методом импрегнации с различным содержанием Mo [9]. Общая кислотность MoOx/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ повышалась с ростом количества молибдена до 20.0 мас%, что приводило к увеличению конверсии β-пинена и селективности по целевому продукту до 83.5 и 90.0% соответственно, а количество продуктов изомеризации уменьшалось до 7.0%. При этом такие растворители, как ацетонитрил и бензонитрил, способствуют протеканию реакции конденсации. Авторы [9] предположили, что слабая бренстедовская и льюисовская кислотность на по-

верхности катализатора способствует образованию нопола, а на сильных центрах бренстеда происходит изомеризация β-пинена [9].

Каталитические свойства ряда металлоорганических каркасов (MOF) с типами кристаллической структуры CuBTC, FeBTC, MIL-100(Fe), MIL-100(Cr), ZIF-8 и MIL-53(Al) изучены в реакции β-пинена с формальдегидом [10]. Активность MOF возрастала с увеличением концентрации доступных кислотных центров Льюиса, будучи наибольшей для MIL-100(Fe). В присутствии ультрастабильного цеолита типа Y (USY) и Beta, содержащих сильные центры Бренстеда, выход нопола не превышал 35.0% за счет изомеризации субстрата, что аналогично выводам, сделанным в работах [8, 9]. Система MIL-100(Fe) обладала селективностью 87.0% и стабильностью в течение трех циклов без потери активности.

Ряд твердых катализаторов получен методом пропитки диоксида кремния солями Mo, W и Zn в работе [11]. Системы, содержащие 25.0 мас% MoO₃ или ZnO, обладали высокой активностью в реакции β-пинена с формальдегидом с селективностью по нополу до 99.0%. Показана возможность повторного использования этих систем.

Конденсация β-пинена изучена в присутствии силиката Sn-MCM-41 (Mobil Composition of Matter № 41), полученного с использованием в качестве источников кремния тетраэтилортосиликата (TEOS), либо более доступного силиката натрия [12]. Структура и текстурные свойства материалов, синтезированных с Na₂SiO₃ (Sn/MCM-41-S), были близки к таковым у катализаторов на основе TEOS (Sn/MCM-41-T). В присутствии этих систем наблюдалась конверсия реагента до 65.0% за 2.0 ч реакции с селективностью по нополу до 98.0%. Установлено, что более высокая степень полимеризации параформальдегида обуславливает его меньшую активность в реакции [12].

Кинетика взаимодействия β-пинена с формальдегидом в присутствии Sn-MCM-41 в этилацетате и толуоле изучена в работе [13]. Более высокое значение константы адсорбции нопола по сравнению с таковыми для реагентов позволили объяснить его сильный ингибирующий эффект в исследованной реакции. С другой стороны, большая селективность по нополу в этилацетате связана с лучшей растворимостью параформальдегида в этом растворителе по сравнению с толуолом. Реакция протекала с кажущейся энергией активации 98.0 кДж/моль.

Недавно [14] показана возможность получения нопола в присутствии катализатора Sn-MCM-41, иммобилизованном на стенках микрореактора, с использованием формальдегида, генерируемого *ex situ*. Предложена кинетическая модель реакции, основанная на теории Ленгмюра–Хиншеллуда и предполагающая десорбцию продукта в качестве лимитирующей стадии [14].

При оценке экологического воздействия синтеза нопола установлено, что влияние растворителя наиболее существенно, а использование этилацетата оптимально. Углеродный след этого процесса составил 13.0 кг CO₂-экв для системы с рециркуляцией растворителя и 37.4 кг без таковой [15]. Нопол можно также получить из скипидара, содержащего β-пинен [16, 17]. Так, реакцию Принса проводили с исполь-

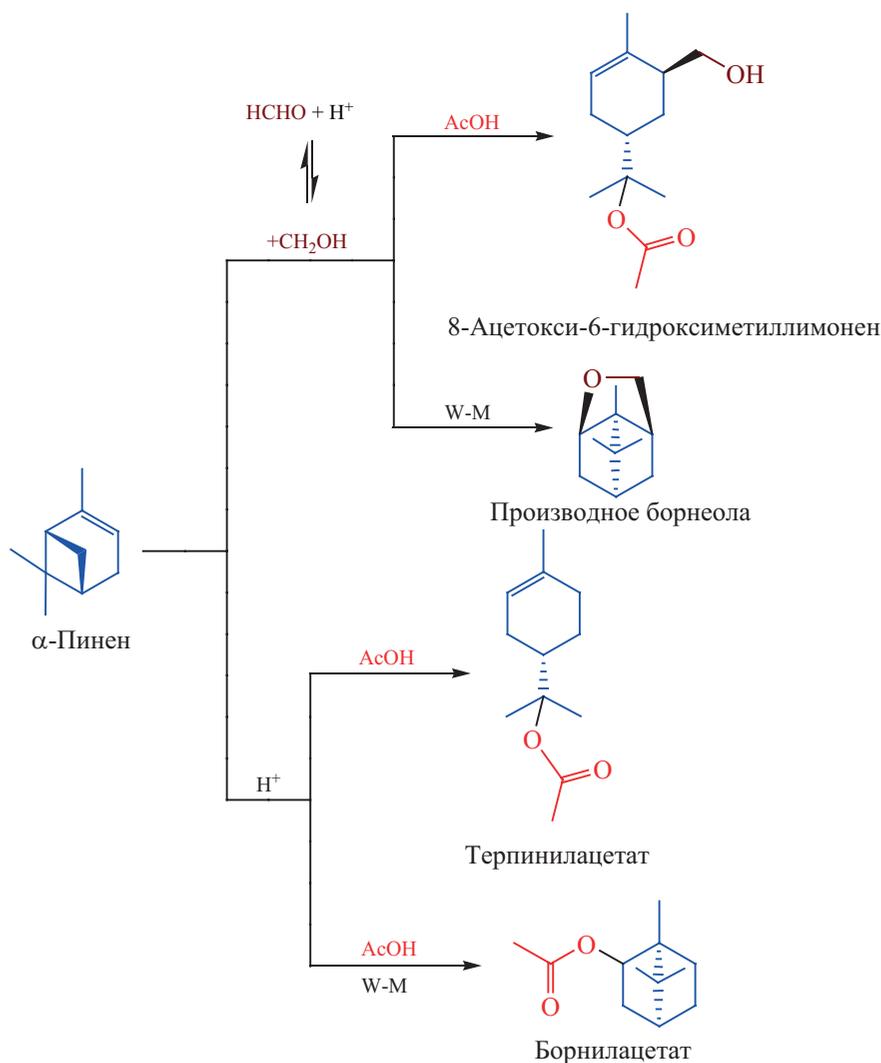
зованием сырья, содержащего 11.0% необходимого терпена в присутствии Sn-MCM-41 [16]. Проведение многофакторной оптимизации с использованием графиков поверхности отклика позволило установить условия реакции, обеспечивающие селективность до 96.0%. Следует отметить, что другие углеводороды, входящие в состав скипидара (α-пинен, 3-карен, камфен) не вступали в реакцию с формальдегидом. При использовании сырья с содержанием β-пинена 40.0% на аналогичном катализаторе также наблюдалась высокая селективность (93.0%) по целевому продукту. Использование скипидара позволяет существенно сократить количество используемого растворителя [17].

α-Пинен, в отличие от β-изомера, содержит эндоциклическую двойную связь (схема 2, б), которая малоактивна в реакции Принса, поскольку в условиях кислотного катализа она подвергается прямому протонированию с последующим раскрытием цикла, либо перегруппировке Вагнера–Меервейна, приводящей к расширению бициклического каркаса [4, 5]. Эти структурные особенности α-пинена, по-видимому, являются причиной отсутствия прогресса в синтезе его гидроксиметильных производных [18].

Недавно [18] изучена каталитическая конденсация (–)α-пинена с формальдегидом, получен новый терпеноид 8-ацетокси-6-гидроксиметиллимонен (схема 3). Показано, что традиционные кислоты Льюиса и Бренстеда катализируют реакцию в уксусной кислоте, однако селективность по этому соединению не превышает 24.0% из-за протекания побочных превращений. Так, на слабокислотных галлуазитовых нанотрубках (45.0 мкмоль/г) преимущественно образуются продукты прямого протонирования α-пинена (терпинилацетат и др).

В присутствии сильнокислотного цеолита H-Beta-25 (301.0 мкмоль/г) и фосфорной кислоты селективность по продуктам конденсации α-пинена с формальдегидом и его протонирования сопоставима [18]. При этом в присутствии H₃PO₄ образуется наименьшее количество продуктов перегруппировки Вагнера–Меервейна (W-M), что обуславливает наибольшую селективность по 8-ацетокси-6-гидроксиметиллимонену (24.0%). Этот терпеноид можно рассматривать как новую хиральную платформу для дальнейшего синтеза, в том числе биологически активных соединений [18].

Схема 3.

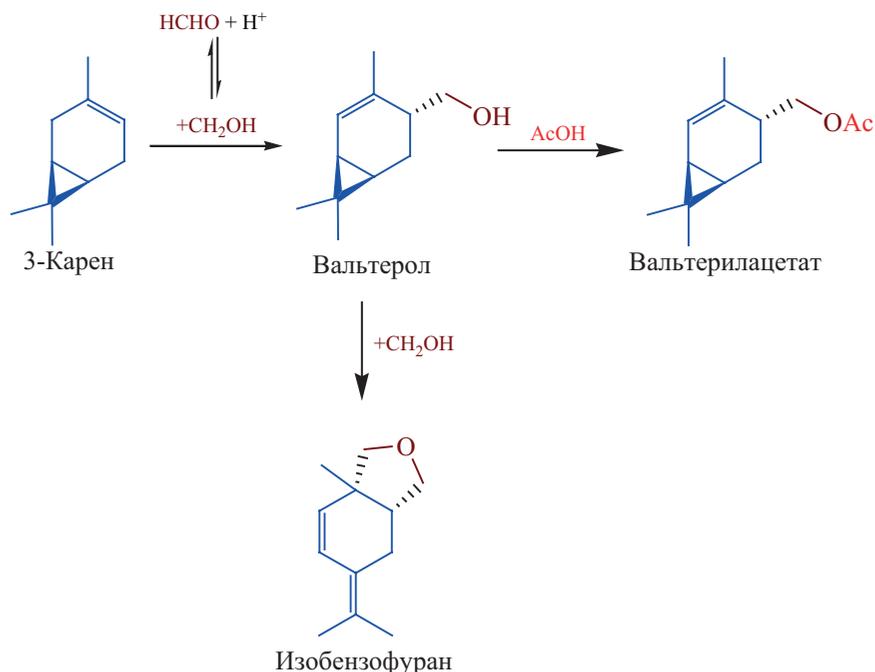


В реакции 3-карена с формальдегидом в качестве одного из продуктов образуется *транс*-4-гидрокси-метил-2-карен (вальтерол, схема 2, в) [19, 20]. Классический двухстадийный синтез вальтерола включает кипячение исходного реагента с параформом в уксусной кислоте без катализатора и последующее омыление полученного ацетата с выходом целевого продукта около 30.0% [19]. Вальтерол имеет цветочный запах с фруктовыми «нотками», его промышленное производство было освоено парфюмерной компанией Dragoco [20]. Важно отметить, что вальтерол является базовым соединением для получения целого ряда хиральных гетероциклических продуктов [21–23], некоторые

из которых обладают высокой цитотоксической активностью [22].

Для разработки эффективного одностадийного метода получения вальтерола проведено систематическое исследование каталитической конденсации 3-карена с формальдегидом [24]. Традиционные кислоты Бренстеда и Льюиса, а также алюмосиликаты способны катализировать эту реакцию в уксусной кислоте, однако селективность по *транс*-4-гидроксиметил-2-карену относительно невелика (до 50.0%), что обусловлено дальнейшим ацелированием, а также присоединением второй молекулы формальдегида к этому продукту (схема 4).

Схема 4.



Последовательная реакция конденсации вальтерола с формальдегидом преимущественно протекает в присутствии кислот Льюиса (ZnCl_2 , LiClO_4), а на слабо и умеренно кислых (45.0–104.0 мкмоль/г) алюмосиликатах (монтмориллонит, галлуазит) наблюдается низкая конверсия (24.0–34.0%) 3-карена с преобладанием продуктов ацетилирования [24]. Наибольшая селективность по *транс*-4-гидроксиметил-2-карену (50.0%) наблюдается при использовании фосфорной кислоты. Показано, что выход этого продукта увеличивается до 66.0% при избытке формальдегидом или катализатора, поскольку количество активной формы формальдегида является ключевым фактором в протекании реакции. Квантово-химические расчеты методом теории функционала плотности (DFT) показали, что дальнейшие превращения вальтерола термодинамически выгодны, что подтверждается экспериментально. Реакция масштабировалась до 25 г, показана возможность выделения и повторного использования непрореагировавшего 3-карена [24].

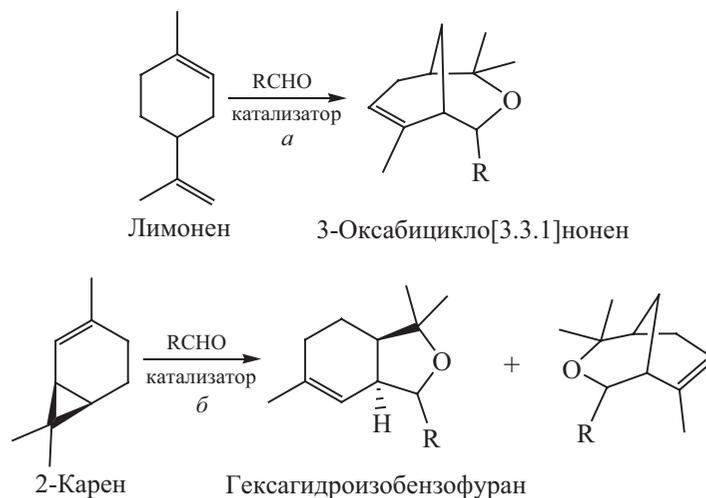
Лимонен также вступает в реакцию Принса с формальдегидом по двойной связи его изопропиленового фрагмента, в результате чего образуется

гомолимонелол (схема 2, *з*) [25–27]. Это соединение используется в парфюмерно-косметической продукции, а также органическом синтезе [25]. Предложен ряд методов его получения, включая термическую конденсацию при 180°C [26], или в присутствии SnCl_4 в хлористом метиле [27].

В работе [25] для получения гомолимонелола при 90°C в этилацетате использовали Sn-модифицированные мезопористые силикаты MCM-41, SBA-15 и KIT-6, которые содержали преимущественно Льюисовские кислотные центры ввиду присутствия на их поверхности Sn^{4+} . Наиболее активной оказалась система Sn-SBA-15 (конверсия лимонена 26.0%) с селективностью по целевому продукту 90.0%, которую использовали пять раз без потери активности [25].

Лимонен также способен вступать в реакцию конденсации с алифатическими и ароматическими альдегидами (схема 5, *а*) с участием его обеих двойных связей, что приводит к образованию гетероциклических соединений со структурой 3-оксабицикло[3.1.1]нонана [28–31]. Впервые синтез этого соединения описан в присутствии природной бентонитовой (монтмориллонитовой) глины [28].

Схема 5.

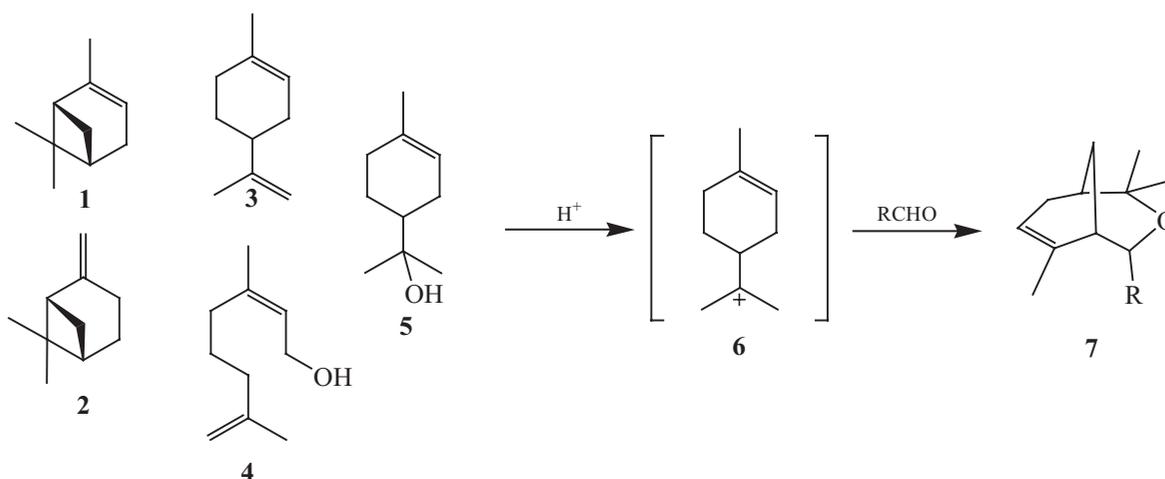


Реакция лимонена с кротоновым альдегидом в присутствии вольфрамфосфорной гетерополикислоты $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ (HPW) на кремнеземе и ее кислой соли $\text{Cs}_{2,5}\text{H}_{0,5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ (CsPW) в качестве твердых катализаторов в дихлорэтане приводит к образованию 3-оксабицикло[3.3.1]ноненовых продуктов со сравнительно высокой (86.0–90.0%) селективностью [29]. При использовании α - и β -пиненов в качестве исходных реагентов на HPW/SiO₂ образуются аналогичные продукты. Это указывает на то, что

протонирование этих соединений приводит к образованию одинакового *n*-ментенильного катиона **6** в качестве промежуточного продукта, который далее реагирует с альдегидом (схема 6).

Помимо α - и β -пиненов **1** и **2** и лимонена **3** для синтеза 3-оксабицикло[3.3.1]ноненов также могут быть использованы терпеноиды α -терпинеол **5**, нерол **4** (схема 6), а в качестве альдегидов – куминовый, *транс*-коричный и бензальдегид. Реакция протекает с HPW/SiO₂ и CsPW в «зеленых» растворителях, в

Схема 6.



1 – α -пинен, 2 – β -пинен, 3 – лимонен, 4 – нерол, 5 – терпинеол, 6 – *n*-ментенил-катион, 7 – 3-оксабицикло[3.3.1]нонен.

частности 2-метилтетрагидрофуране, диметилкарбонате и диэтилкарбонате с образованием 3-оксабицикло[3.3.1]ноненовых продуктов 7 с выходами до 85.0% [30].

Известны также примеры участия некоторых терпеноидов, в частности мирцена, вербенола, *транс*-собрерола, эпоксидов α - и β -пиненов и др. в реакциях с альдегидами, приводящих к образованию соединений со структурой 3-оксабицикло[3.3.1]нонена, что детально описанно в обзоре [3].

Конденсация лимонена с бензальдегидом (схема 5, *a*) в присутствии HPW, нанесенной на оксиды SiO₂, TiO₂, SBA-15 и P-25, изучена в работе [31]. Наиболее активной оказалась система HPW/P-25 с селективностью по оксабицикло[3.3.1]нонену 72.0%. В оптимизированных условиях реакции (50°C, 1.0 ммоль лимонена, 3.0 ммоль альдегида, 30.0 мг катализатора, без растворителя) выход продукта составил 80.0%, синтез масштабировали до 10 г.

Терпеновый углеводород 2-карен в присутствии монтмориллонита K-10 реагирует с альдегидами (схема 5, *b*) с образованием гексагидроизобензофурана, а также 3-оксабицикло[3.3.1]ноненовых соединений [32]. В образовании изобензофуранового фрагмента участвует циклопропановое кольцо этого терпена, по-видимому, за счет его сопряжения с двойной связью. В случае конденсации 3-карена с формальдегидом бензофурановая структура формируется за счет присоединения второй молекулы формальдегидом (схема 4) [24].

Конденсация 2-карена с 4-метоксибензальдегидом изучена в качестве модели получения биоактивных хиральных гексагидроизобензофуранов в присутствии ряда кислотных алюмосиликатов [33]. Селективность по этим продуктам увеличивается с уменьшением концентрации кислотных центров на поверхности катализатора, достигая 71.0% на модифицированных HCl галлузитовых нанотрубках (HNT-HCl). В то же время, на сильных кислотах Бренстеда и Льюиса (Amberlyst-15, трифлат скандия) выход изобензофуранов не превышает 16.0%, что связано с образованием преимущественно продуктов изомеризации 2-карена [33].

Отметим, что 2-карен является труднодоступным реагентом [33], но может быть получен в количестве до 15.0% в результате изомеризации 3-карена на иллитовых и монтмориллонитовых глинах [34,

35]. Предложен метод каталитического синтеза изобензофуранов реакцией 2-каренсодержащей смеси (изомеризата) с ванилином на различных глинах с выходами до 60.0% [34]. Еще более высокая селективность по этим продуктам (71%) наблюдалась на HNT-HCl [33].

Путем взаимодействия 2-каренсодержащей смеси с различными альдегидами в присутствии коммерческого монтмориллонита K-10 получен ряд новых изобензофуранов и оксабицикло[3.3.1]ноненов [36]. В работе [36] показано, что соединения, содержащие 5-бром-тиофен-2-ильный и тиофен-3-ильный фрагменты, обладают наиболее высокой способностью ингибировать фермент TDP1, что может быть перспективно в комплексной терапии онкологических заболеваний [36]. Аналогичной активностью обладали и некоторые вещества с 3-оксабицикло[3.3.1]ноненовой структурой, полученные в результате взаимодействия лимонена с ароматическими и фталевыми альдегидами на катализаторе K-10 с выходами до 89.0% [37].

3. РЕАКЦИЯ МОНОТЕРПЕНОИДОВ С АЛЬДЕГИДАМИ: СИНТЕЗ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Реакция Принса является эффективным способом получения кислородсодержащих гетероциклических соединений с различной структурой [2, 3]. Так, конденсация терпеновых спиртов, содержащих ненасыщенную связь, с альдегидами приводят к образованию замещенных хроменовых (бензопирановых) соединений [3]. Интерес к каталитическому синтезу таких продуктов обусловлен их разнообразной и мощной биологической активностью [3, 38–40].

Ненасыщенный спирт изопулегол является наиболее распространенным и коммерчески доступным терпеноидом [3]. Он находит применение в качестве промежуточного продукта при синтезе ментола, а также рассматривается как хиральная платформа для получения большого количества биологически активных веществ [41].

Возможность конденсации (–)-изопулегола с ароматическими и алифатическими альдегидами (схема 7) в присутствии гетерогенного катализатора (монтмориллонита K-10) при микроволновом излучении показана в работе [42]. Продуктами реакции являются замещенные октагидро-2*H*-хромен-4-олы

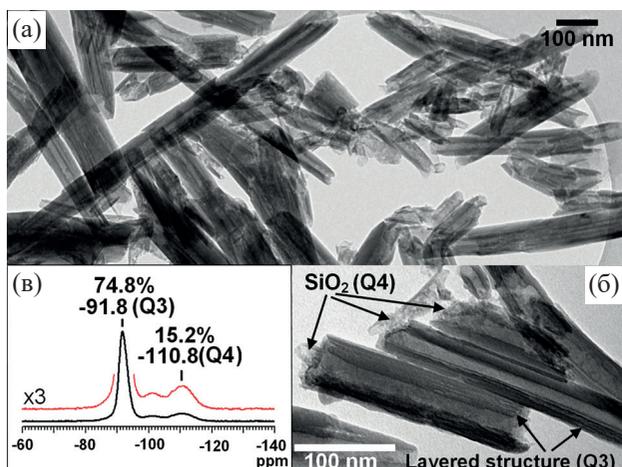


Рис. 1. Изображение галлузитовых нанотрубок, обработанных 5.0 н. HCl (а, б), и их спектр ЯМР ^{29}Si (в). Воспроизведено из [52] с разрешения.

либо кислотности катализатора четко указывает на образование 4*R*-диастереомера на слабых брэнстедовских центрах. Селективность по 4*R*-изомеру тиофенил-замещенного октагидро-2*H*-хромен-4-ола на HNT-HCl составляет до 80.0% [47].

Влияние кислотной обработки галлузитовых нанотрубок на их физико-химические свойства и механизм каталитического действия в реакции (–)-изопулегола с тиофен-2-карбальдегидом детально изучено в работе [48]. Морфология HNT практически

не меняется при их обработке 1.0–10.0%-ной HCl, при этом, согласно данным спектроскопии ЯМР ^{29}Si , происходит разрушение до 45.0% исходных элементов структуры $\text{Si}(\text{OSi})_3\text{OAl}_2$ (Q3) с образованием около 30.0% аморфного кремнезема (Q4). Воздействие же 20.0 и 30.0%-ной HCl на галлузит приводит к значительному разрушению нанотрубок, сохраняется не более 15.0% единиц Q3 [48].

На обработанном 5.0%-ной HCl галлузите при конверсии (–)-изопулегола 99.0% в циклогексане, селективность по 4*R*-изомеру тиофенилзамещенного хроменолола составляет 80.0%, будучи близкой к таковой для обоих изомеров на коммерческом монтмориллоните K-10. Существенная разница в порядке по катализатору для высушенной смолы Amberlyst-15 (1.1 ± 0.12) и воздушно-сухого галлузита (1.95 ± 0.09) в реакции образования 4*R*-изомера четко указывает на ключевую роль воды в его образовании. Предложен «кооперативный» механизм действия галлузита, предполагающий образование из реагентов циклического интермедиата с дальнейшим переносом к нему воды с поверхности нанотрубок, что приводит к образованию 4*R*-диастереомера [48]. Энергия активации образования этого изомера составляет 55.0 кДж/моль, что значительно ниже, чем на иллитовой глине (82.0 кДж/моль [46]).

Кислотную функционализацию алюмосиликатов можно осуществить путем прикрепления сульфоновых групп (SO_3H) к их поверхности (рис. 2). Так,

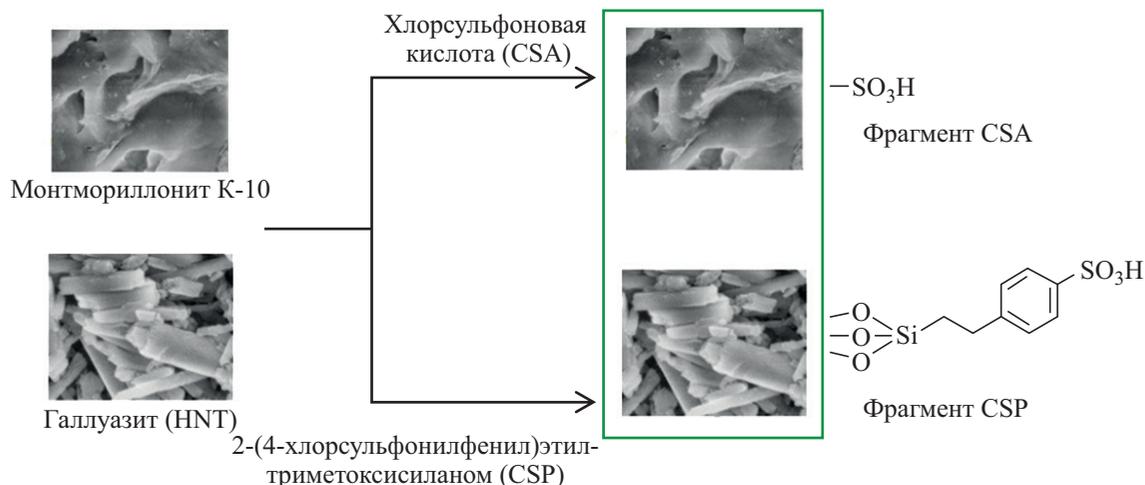


Рис. 2. Схематическая иллюстрация функционализации алюмосиликатов группами SO_3H .

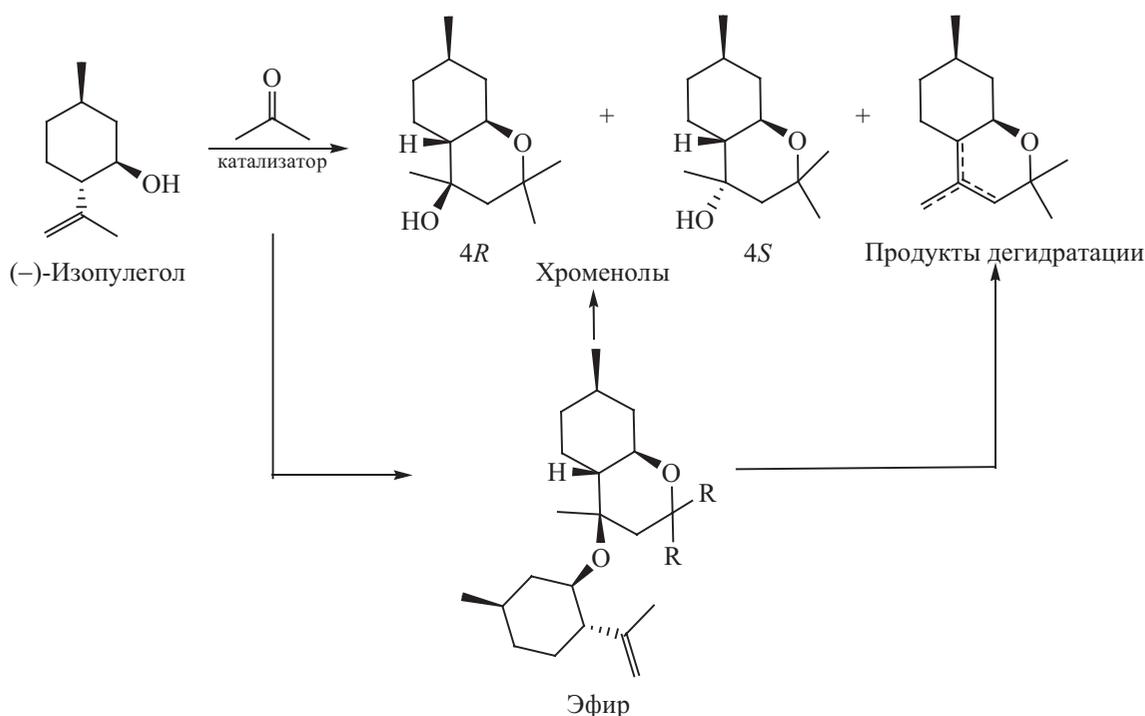
монтмориллонит К-10 и галлуазит предварительно обрабатывали хлорсульфоновой кислотой (CSA) или 2-(4-хлорсульфонилфенил)этилтриметоксисиланом (CSP) и тестировали в реакции (-)-изопулегола с бензальдегидом, используя последний в качестве реагента и растворителя [49]. Высокая селективность по образуемому октагидро-2*H*-хроменолу (95.0%, 4*R*/4*S* = 5.5) наблюдалась в присутствии К10-CSP, при этом функциональные группы на поверхности этого катализатора не подвергались «смыванию» (личингу) в ходе реакции. На обработанном CSP галлуазите соотношение образующихся 4*R*- и 4*S*-изомеров составляло 11.5, однако общий выход хроменолола не превышал 35.0% [49].

Серия цеолитов Beta получена в работе [50] при систематическом варьировании параметров их синтеза, таких как время и температура процесса, состав геля и способ его созревания. Наиболее активным в реакции изопулегола с бензальдегидом (схема 7) был катализатор, который обладал хорошо развитыми текстурными свойствами, а также умеренной кислотностью (285.0 мкмоль/г) с наибольшим соотношением центров Бренстеда и Льюиса (10.0). При

этом селективность по октагидро-2*H*-хромен-4-олу составляла 90.0%.

Конденсация (-)-изопулегола с кетонами протекает менее избирательно, чем в случае альдегидов. Так, при использовании алифатических и циклических кетонов в присутствии катализатора H⁺-К-10 получен ряд новых октагидро-2*H*-хромен-4-олов с выходами до 57.0% [51]. Показано, что при использовании ацетона образующийся 4*R*-изомер проявляет высокую активность против вирусов гриппа H1N1 и H2N2. Учитывая фармацевтический потенциал этого продукта, проведены дальнейшие исследования по созданию селективных катализаторов реакции Принса с участием кетонов [52–54]. Так, галлуазитовые нанотрубки, обработанные 5.0%-ным раствором HCl, использовались в качестве катализаторов в реакции конденсации (-)-изопулегола с ацетоном [52]. В мягких условиях (30°C, без использования растворителя) отмечалась сравнительно высокая селективность по хроменололам (до 77.0%, 4*R*/4*S* = 8.2) с препаративным выходом 4*R*-изомера 66.0%. Показано, что механизм реакции более сложен, чем в случае с альдегидами

Схема 8.



(схема 8) и включает образование хроменолов за счет присоединения воды к циклическому интермедиату, а также его дальнейшее взаимодействие с изопулеголом, приводящему к образованию эфира, который после гидролиза преимущественно дает продукты дегидратации, что, по-видимому, является причиной относительно низкой селективности по хроменолом [52].

Конденсация (–)-изопулегола с ацетоном также исследована на алюмосиликатах, включая галлузит и монтмориллонит, модифицированные группами SO_3H путем обработки хлорсульфоновой кислотой (CSA) и 2-(4-хлорсульфонилфенил)этилтриметоксисиланом (CSP) [53]. Показано, что высокой эффективностью обладает сильнокислотный (294.0 мкмоль/г) катализатор K10-CSA, в присутствии которого селективность по октагидро-2*H*-хроменолу составляет до 88.0% с соотношением 4*R*/4*S* до 7.6.

Ряд иерархических цеолитов Beta (НВ), полученных гидротермальным методом изучен в той же реакции при 30°C [54]. Наибольшая конверсия (–)-изопулегола за 4.0 ч (52.0%) наблюдалась на цеолите НВ-4, состоящем из агрегатов наночастиц, что обуславливало наличие развитой системы мезопор ($S_{\text{meso}} = 230 \text{ м}^2/\text{г}$, $V_{\text{meso}} = 0.81 \text{ см}^3/\text{г}$) с относительно высокой концентрацией доступных кислотных центров (202.0 мкмоль/г). Селективность по октагидро-2*H*-хроменолу составляла до 69.0% при высоком соотношении образующихся стереоизомеров (до 11.1).

Показано, что выраженной противовирусной активностью также обладают октагидро-2*H*-хромены, содержащие F- и OH-группы (схема 9), которые образуются при реакции (–)-изопулегола с рядом ароматических альдегидов в присутствии системы $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}$ [55].

Базисным терпеноидом для получения ряда гетероциклических соединений, перспективных для фармацевтического применения, является *n*-мента-1,8-диен-5,6-диол (диол), который может быть синтезирован из α -пинена в несколько стадий, ключевой из которых является изомеризация эпоксида вербенола, приводящая к образованию новой гидроксильной группы [3].

Конденсация диола с ароматическими [56] и алифатическими [57] альдегидами приводит к образованию замещенных гексагидро-2*H*-хромен-4,8-диолов (схема 10, *a*), некоторые из которых проявляют значительную анальгетическую [56, 57] или противовирусную [3] активность. Синтез этих гетероциклов проводился на монтмориллонитовой глине K-10 без растворителя с выходами целевых продуктов от 14.0 до 80.0%. В отличие от реакции с участием (–)-изопулегола, конденсация диола протекает с образованием эквивалентных количеств диастереомеров, либо с преобладанием 4*S*-изомера с соотношением 4*S*/4*R* до 3.0 [56, 57].

При использовании эпоксида вербенола в реакции с альдегидами, исключая стадию его изомеризации в диол (схема 10, *b*), помимо хромендиолов, наблюдалось образование продуктов с бензодоксиновой структурой [56].

В работе [43] H- и Fe-формы цеолитов Beta, а также мезопористый силикат Ce-MCM-41, применяли в качестве катализаторов конденсации диола с бензальдегидом. Практически полная конверсия исходного терпеноида была достигнута за 2.0 ч с селективностью по гексагидро-2*H*-хромен-4,8-диолу 64.0–67.0%. Диол является менее реакционноспособным соединением, чем (–)-изопулегол в реакции с альдегидами, по-видимому, из-за уменьшения электронной плотности в реагирующей гидрок-

Схема 9.

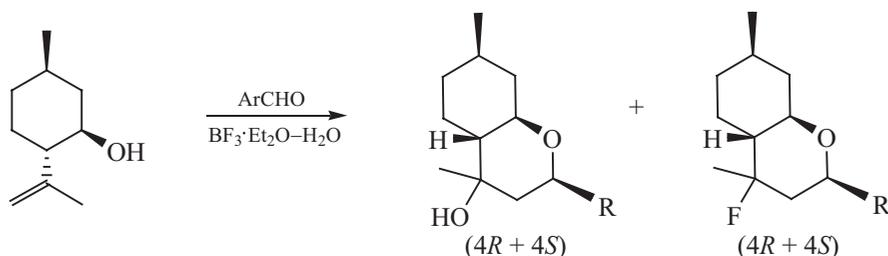
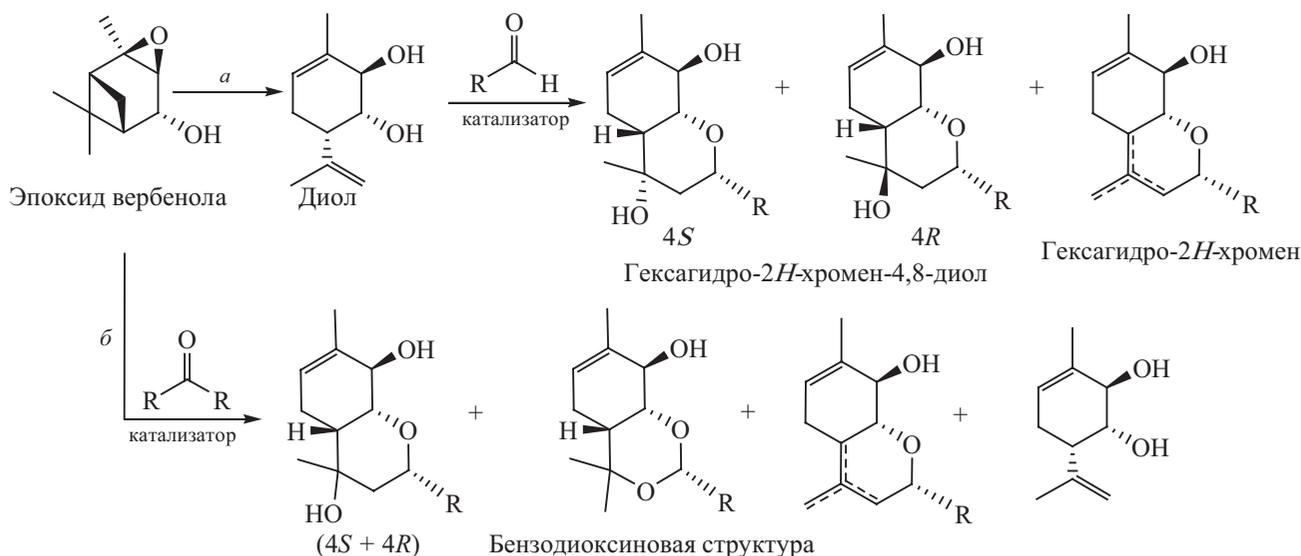


Схема 10.



сильной группе за счет влияния соседней. Более низкие значения селективности по хромендиолам по сравнению с хроменоломи обусловлены протеканием побочных превращений, включая дегидратацию и бензодиоксиновую перегруппировку [43, 58, 59].

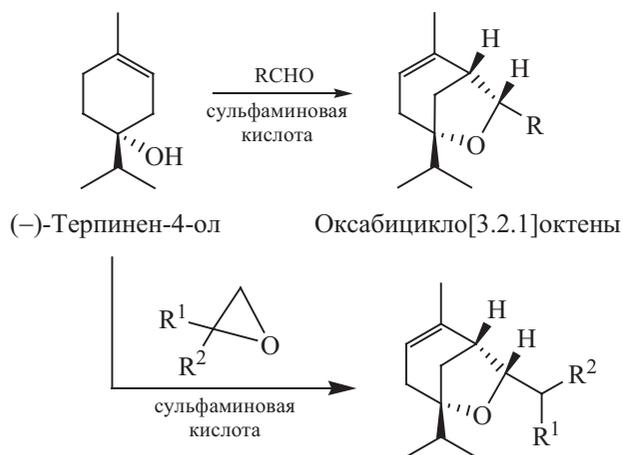
Конденсация диола с деканалем на кислотномодифицированных галлуазитовых нанотрубках, иллите и монтмориллоните, а также с традиционными гомогенными катализаторами изучена в [58]. Выбор альдегида связан с тем, что образующийся гексагидро-2*H*-хромен-4,8-диол обладает высокой анальгетической активностью. Общая селективность по этому продукту составила 76.0–80.0 % и практически не зависит от типа алюмосиликата, при этом соотношение 4*S*/4*R* уменьшалось с увеличением кислотности катализатора. Так, что наибольший выход 4*S*-изомера (48.1%) на галлуазите связан со слабой кислотностью нанокатализатора (45.0 мкмоль/г). Моделирование структуры ключевого интермедиата методом теории функционала плотности показало, что атака нуклеофила происходит в экваториальное положение с образованием 4*S*-диастереомера, как на HNT-HCl. В присутствии сильных кислот Бренстеда (Amberlyst-15) и Льюиса (трифлат скандия) выход целевого продукта не превышал 37.0% из-за его дегидратации [58].

При конденсации диола с циклогексаноном на K-10 образуется гексагидро-2*H*-хромен-4,8-диол (выход 51.0%, 4*S*/4*R* = 2.0), который обладает анальгетическим эффектом, значительно большим, чем у диклофенака натрия [60]. На галлуазитовых нанотрубках селективность увеличивалась до 67.0%, а соотношение 4*S*/4*R* резко возрастало до 21.0 [58].

При взаимодействии эпоксида вербенола с ароматическими альдегидами, в том числе бензальдегидом, в присутствии цеолитов H- и Fe-Beta образуются соединения с бензодиоксиновым каркасом (схема 10, б). Протекают две параллельные реакции: изомеризация эпоксида в диол и образование бензодиоксина из реагентов, которое более выражено при избытке альдегида [59]. Наиболее высокая селективность по этому продукту (46.0%) при полной конверсии эпоксида наблюдалась на Fe-H-Beta-150, содержащем кислотные центры Льюиса и Бренстеда.

Синтез бензодиоксинов в две стадии: конденсации изопулегола с бензальдегидом на Ce-MCM-41 в октагиро-2*H*-хромен-4-ол (93.0%) и перегруппировки полученного продукта в присутствии мезопористого Ce-содержащего композитного катализатора, который обладает слабыми кислотными и основными свойствами, осуществляли в работе [61]. Реакция протекает с селективностью 36.0%.

Схема 11.



В работе [62] сообщается о синтезе новых соединений со структурой оксабицикло[3.2.1]октена путем конденсации (-)-терпинен-4-ола с альдегидами, либо эпоксидами в присутствии сульфаминовой кислоты (схема 11) с выходами целевых продуктов до 97.0%.

4. КАСКАДНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ТЕРПЕНОИДОВ

Основным преимуществом каскадных (тандемных) реакций является последовательное образование нескольких химических связей в одном реакционном пространстве, что исключает необходимость выделения и очистки промежуточных продуктов [3, 63–65].

Одной из молекул-платформ для получения гетероциклических соединений является *транс*-4-гидрокси-метил-2-карен (вальтерол) [21–23], который синтезируют из 3-карена [19, 24]. При реакции вальтерола с бензальдегидом (или *n*-метоксибензальдегидом) на глине К-10 образуются изобензофураны (схема 12, а), а при наличии гидроксильной группы в *о*-положении альдегида протекает каскадная реакция Принса с образованием продукта с ксантеновой структурой (схема 12, б) [22].

При наличии трех электронодонорных заместителей в положениях 3, 4 и 5 бензольного кольца возможна каскадная реакция Принса–Фриделя–Крафтса (схема 12, в) [22, 66], в результате которой образуются тетрациклические соединения, некоторые из которых обладают цитотоксической активностью

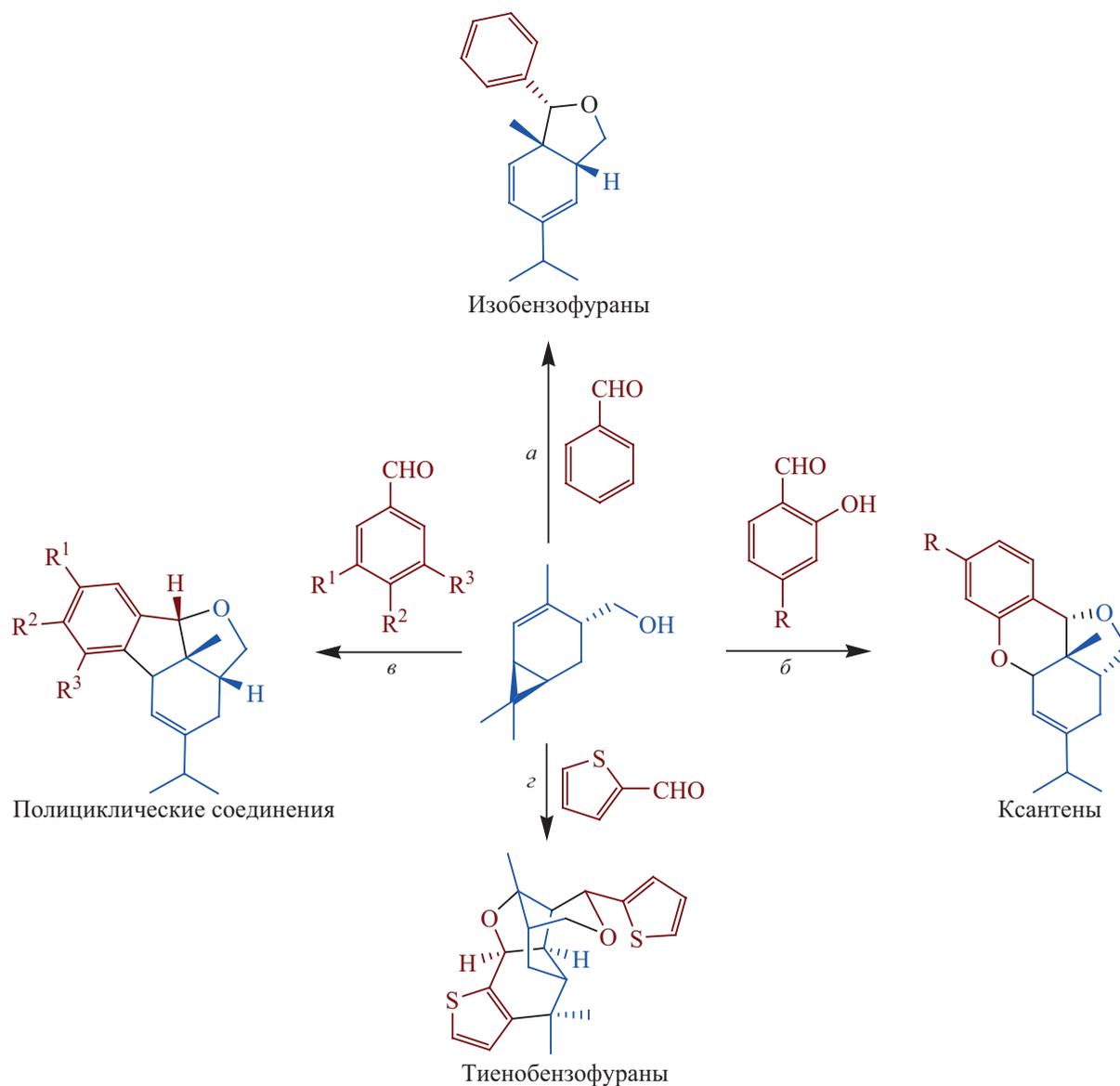
[22]. Конденсация *транс*-4-гидрокси-метил-2-карена с тиофен-2-карбальдегидом на глине К-10 приводит к образованию производных тиенобензофурана также за счет участия в реакции ароматической системы альдегида (схема 12, з) [21].

Реакция *транс*-4-гидрокси-метил-2-карена с салициловым и 3,4,5-тризамещенными альдегидами изучена в присутствии ряда кислотных алюмосиликатов, включая монтмориллониты, иллит и галлуазит [23]. Скорость реакции, а также и селективность по полициклическим соединениям (схема 12, б, в) увеличивается с ростом кислотности глин и температуры их сушки. Это свидетельствует о том, что относительно сильные кислотные центры Бренстеда и Льюиса катализируют образование этих соединений. Увеличение выхода продуктов реакции Принса–Фриделя–Крафтса также наблюдалось при уменьшении начальной концентрации реагентов, что связано с изомеризационными превращениями побочных продуктов в целевые [23]. В оптимизированных условиях на монтмориллоните К-10 с кислотностью 104.0 мкмоль/г селективность по тетрациклическим соединениям (схема 12, в) достигала 97.0%. Показано, что наличие электронодонорного заместителя в *m*-положении бензальдегида, а также мезопор в алюмосиликатном катализаторе, являются ключевыми условиями эффективного протекания реакций этого типа [23].

Катализируемый цезиевой солью вольфрамофосфорной кислоты (CsPW) одnoreакторный процесс получения полициклических соединений, предполагающий конденсацию фенилацетальдегида с доступными монотерпенами (лимонен, α - и β -пинены), разработан в работе [67] (схема 13). Хотя в подобных процессах, как правило, образуются соединения со структурой 3-оксабицикло[3.3.1]нонена, наблюдается формирование продукта реакции Принса–Фриделя–Крафтса с конденсированной тетрациклической структурой и выходами до 78.0%. Процесс протекает в мягких условиях и «зеленых» растворителях, а катализатор CsPW является устойчивым к личингу [67].

Известно [68], что полученные из (-)-изопулегола октагидро-2*H*-хромены, содержащие амидные фрагменты, являются мощными ингибиторами фермента TDP1 и перспективны для комплексной противораковой терапии. Согласно работе [69],

Схема 12.

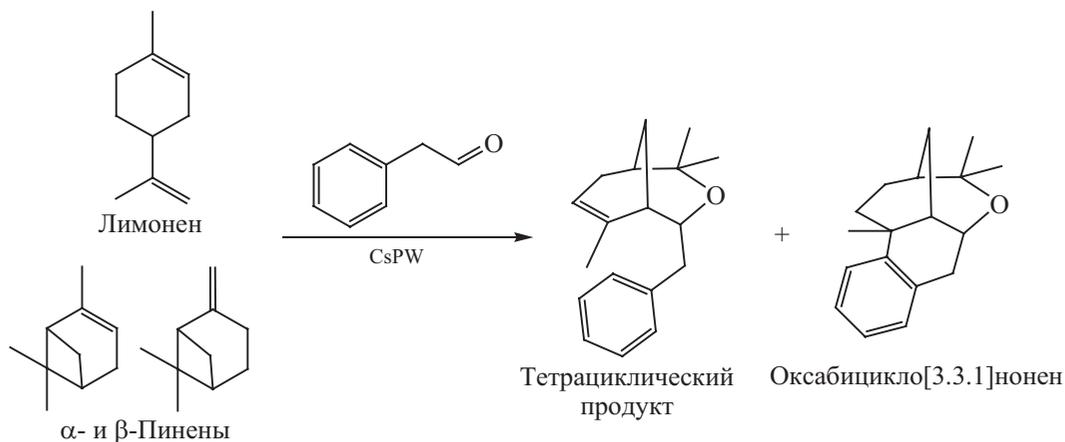


синтез 4-амидотetraгидропирановых соединений (в виде 4*R*- и 4*S*-изомеров) на основе этого терпеноида можно осуществить по тандемной реакции Принса–Риттера в присутствии избытка (2.0–3.0 экв.) трифторметансульфоновой кислоты и при низких температурах (от –50 до –25°C), поскольку в более мягких условиях процесс неселективен.

Углеродные нанотрубки (CNT) и монтмориллонит К-10, функционализированные хлорсульфоновой кислотой (CSA), использовали в качестве катали-

заторов реакции Принса–Риттера (–)-изопулегола с бенальдегидом в ацетонитриле (схема 14) [70]. Обнаружено необычно сильное влияние количества воды в системе на общую селективность по амидам и соотношение их стереоизомеров (рис. 3) в случае как гетерогенного, так и гомогенного (*n*-толуолсульфокислота) катализа [70]. Образование 4*S*-амида термодинамически предпочтительно при 30°C, что подтверждается расчетами методом DFT и экспериментальными данными [70]. Введение воды приводит к резкому увеличению скорости реакции

Схема 13.

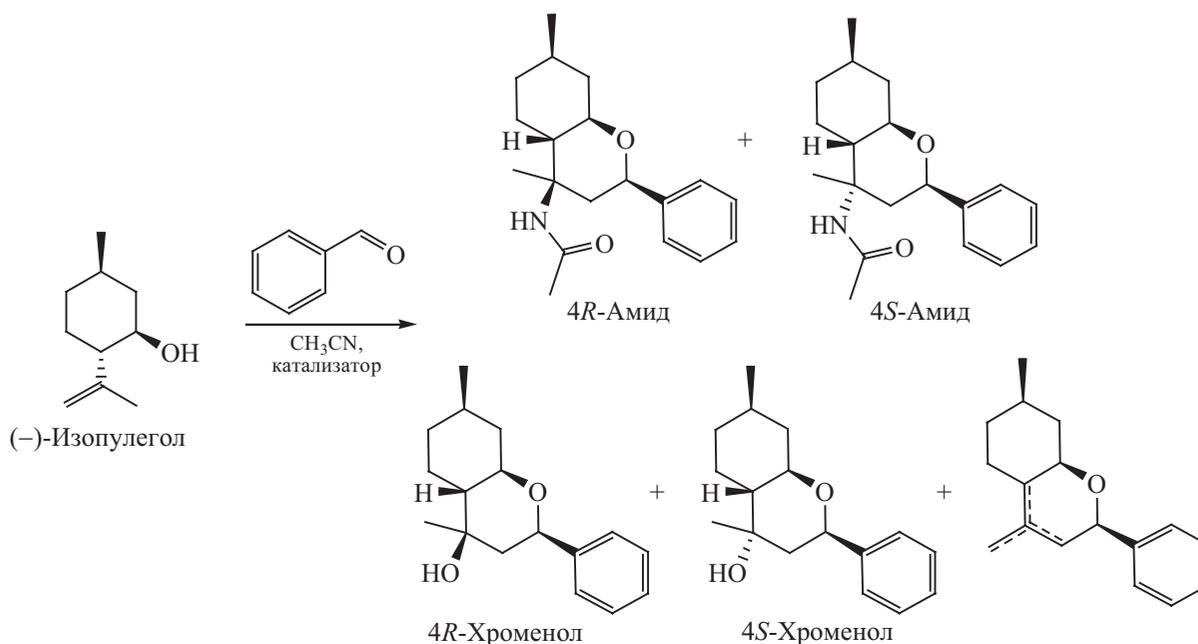


и селективности по 4*R*-амиду из-за перехода к кинетическому контролю реакции, что приводит к инверсии стереоселективности и резкому увеличению общего выхода амидов (рис. 3), достигающем 83.0% на CNT-CSA, что выше, чем в присутствии трифторметансульфоновой кислоты (62.0%).

Методом гидротермальной обработки обрезков виноградной лозы с последующей активацией CO₂

получен биоуголь, который функционализировали SO₃H-группами и исследовали в реакции Принса-Риттера с участием (-)-изопулегола [71] (схема 14). В случае модификации биоугля CSA после добавления воды наблюдалась высокая селективность по амидам, которая достигала 84.0% (4*R*/4*S* = 5.7). При этом на катализаторах, функционализированных 2-(4-хлорсульфонилфенил)этилтриметоксисилоном (CSP), образовывалось существенное количество

Схема 14.



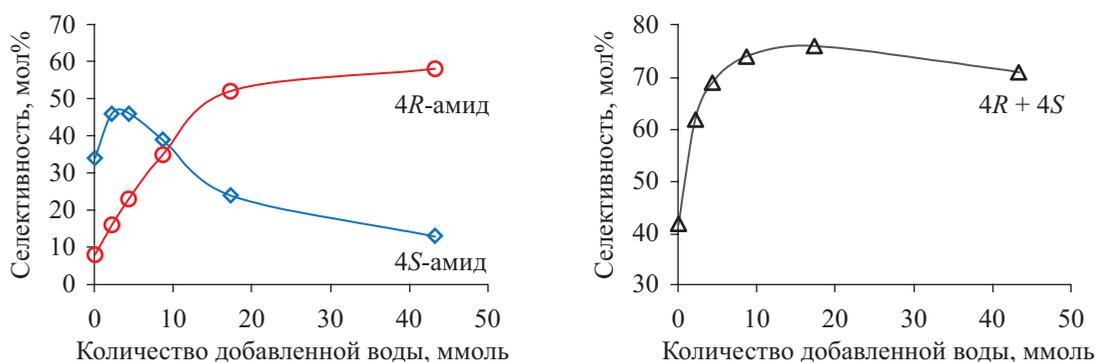


Рис. 3. Зависимость селективности по амидам октагидро-2*H*-хроменов от количества добавляемой воды на катализаторе K10-CSA.

хроменолов (до 31.0 %). Тогда как конденсация Принса эффективно протекает на слабых кислотных центрах [46–48], для реакции Принса–Риттера необходимы катализаторы, функционализированные SO_3H -группами с сильной (0.33–5.8 ммоль/г) бренстедовской кислотностью. Установлено, что системы, содержащие фрагменты CSP, стабильны, а в случае их модификации CSA наблюдалось «вымывание» SO_3H -групп в раствор [71].

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Каталитическая конденсация терпеновых соединений с альдегидами в присутствии гетерогенных катализаторов позволяют получать ряд продуктов различного функционального назначения. Так, взаимодействие β -пинена с формальдегидом на модифицированных оксидах, цеолитах и металлоорганических структурах с льюисовской кислотностью приводит к селективному (до 99.0%) образованию нопола, используемого в парфюмерии. Конденсация α -пинена и 3-карена с формальдегидом в присутствии каталитической системы H_3PO_4 –AcOH позволяет получить в одну стадию их гидроксиметильные производные (вальтерол, 8-ацетокси-6-гидроксиметиллимонен), которые рассматриваются в качестве базовых соединений для дальнейшего синтеза. Эффективными катализаторами взаимодействия 2-карена и лимонена с ароматическими альдегидами являются монтмориллонит и галлуазитовые нанотрубки. Продукты этих реакций (изобензофураны, 3-оксабицикло[3.1.1]нонаны) являются перспективными в комплексной терапии онкологических заболеваний. Конденсация

терпеновых спиртов (изопулегол, *n*-мента-1,8-диен-5,6-диол) с карбонильными соединениями приводит к образованию продуктов с хроменовой и бензодиоксиновой структурой, некоторое из которых проявляют высокую анальгетическую и противовирусную активность, что делает их перспективными для разработки новых фармацевтических препаратов. Эффективными катализаторами этих реакций являются функционализированные цеолиты и глины, при этом высокая стереоселективность реакции (соотношение 4*R*/4*S* до 14.5) наблюдается на обработанных HCl галлуазитовых нанотрубках со слабой (45.0 мкмоль/г) бренстедовской кислотностью. Использование терпеноидов в каскадных реакциях позволяет получить в одном реакционном сосуде сложные соединения (ксантены, полициклы, амиды и др.). Эти процессы селективно (до 97.0%) протекают на твердых модифицированных катализаторах (глины, биоуголь, соли ГПК) с относительно высокой концентрацией кислотных центров (104.0–294.0 мкмоль/г), а отдельные продукты обладают противоопухолевой активностью.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Сидоренко Александр Юрьевич, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1238-2184>

ФИНАНСОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена в рамках Государственной программы научных исследований (подпрограмма «Лесохимия-2», задание 2.4.1), финансируемой Национальной академией наук Беларуси.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Doro F., Akeroyd N., Schiet F., Narula A. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2019. Vol. 58. N 22. P. 7174. doi 10.1002/anie.201814470
2. Reyes E., Prieto L., Uria U., Carrillo L., Vicario J.L. // *ACS Omega.* 2022. Vol. 7. N 36. P. 31621. doi 10.1021/acsomega.2c04765
3. Патрушева О.С., Волчо К.П., Салахутдинов Н.Ф. // *Усп. хим.* 2018. Т. 87. № 8. С. 771; Patrusheva O.S., Volcho K.P., Salakhutdinov N.F. // *Russ. Chem. Rev.* 2018. Vol. 87. N 8. P. 771. doi 10.1070/RCR4810
4. Golets M., Ajaikumar S., Mikkola J.P. // *Chem. Rev.* 2015. Vol. 115. N 9. P. 3141. doi 10.1021/cr500407m
5. Nyamwihura R.J., Ogungbe I.V. // *RSC Adv.* 2022. Vol. 12. P. 11346. doi 10.1039/D2RA00423B
6. Yadav M.K., Jasra R.V. // *Catal. Commun.* 2006. Vol. 7. N 11. P. 889. doi 10.1016/j.catcom.2006.04.002
7. Jadhav S.V., Jinka K.M., Bajaj H.C. // *Appl. Catal. (A).* 2010. Vol. 390. N 1–2. P. 158. doi 10.1016/j.apcata.2010.10.005
8. Marakatti V.S., Halgeri A.B., Shanbhag G.V. // *Catal. Sci. Technol.* 2014. Vol. 4. P. 4065. doi 10.1039/C4CY00596A
9. Marakatti V.S., Mumbaraddi D., Shanbhag G.V., Halgeri A.B., Maradur S.P. // *RSC Adv.* 2015. Vol. 5. P. 93452. doi 10.1039/C5RA12106J
10. Opanasenko M., Dhakshinamoorthy A., Hwang Y.K., Chang J., Garcia H., Čejka J. // *ChemSusChem.* 2013. Vol. 6. N 5. P. 865. doi 10.1002/cssc.201300032
11. Vrbková E., Šteflová B., Vyskočilová E., Červený L. // *React. Kinet. Mech. Catal.* 2020. Vol. 131. P. 213. doi 10.1007/s11144-020-01858-w
12. Gallego-Villada L.A., Alarcón E.A., Villa A.L. // *Catal. Today.* 2021. Vol. 372. P. 36. doi 10.1016/j.cattod.2020.10.040
13. Casas-Orozco D., Alarcón E., Villa A. // *Fuel.* 2014. Vol. 149. P. 130. doi 10.1016/j.fuel.2014.08.067
14. García D.C., Sánchez J.H., Martínez J.D., Alarcón E.A., Villa A.L. // *ChemCatChem.* 2023. Vol. 15. N. 12. P. e202300209. doi 10.1002/cctc.202300209
15. Gallego-Villada L.A., Hasenstab C., Alarcón E.A., Villa A.L. // *Sustain. Prod. Consum.* 2021. Vol. 27. P. 23. doi 10.1016/j.spc.2020.10.017
16. Gallego-Villada L.A., Alarcón E.A., Villa A.L. // *Mol. Catal.* 2020. Vol. 498. Article ID 111250. doi 10.1016/j.mcat.2020.111250
17. Aguas I., Alarcón E., Villa A.L. // *Heliyon.* 2020. Vol. 6. N 5. P. E03887. doi 10.1016/j.heliyon.2020.e03887
18. Sidorenko A.Yu., Kurban Yu.M., Il'ina I.V., Li-Zhulanov N.S., Patrusheva O.S., Goltsova V.V., Bei M.P., Aho A., Wärnå J., Heinmaa I., Kouznetsova T.F., Volcho K.P., Salakhutdinov N.F., Murzin D.Yu., Agabekov V.E. // *J. Catal.* 2024. Vol. 430. Article ID 115306. doi 10.1016/j.jcat.2024.115306
19. Ohloff G., Farnow H., Philipp W. // *Lieb. Ann. Chem.* 1958. Vol. 613. N 1. P. 43. doi 10.1002/jlac.19586130105
20. Sadowska B.H., Gora J. // *Perfumer & Flavorist.* 1982. Vol. 7 P. 52.
21. Li-Zhulanov N.S., Il'ina I.V., Sidorenko A.Yu., Korchagina D.V., Volcho K.P., Agabekov V.E., Salakhutdinov N.F. // *Mendeleev Commun.* 2022. Vol. 32. N 4. P. 443. doi 10.1016/j.mencom.2022.07.005
22. Kurbakova S.Y., Il'ina I.V., Mikhalchenko O.S., Pokrovsky M.A., Korchagina D.V., Volcho K.P., Pokrovsky A.G., Salakhutdinov N.F. // *Bioorg. Med. Chem.* 2015. Vol. 23. N 7. P. 1472. doi 10.1016/j.bmc.2015.02.013
23. Sidorenko A.Yu., Kurban Y.M., Kravtsova A.V., Il'ina I.V., Li-Zhulanov N.S., Korchagina D.V., Sánchez-Velandia J.E., Aho A., Volcho K.P., Salakhutdinov N.F., Murzin D.Yu., Agabekov V.E. // *Appl. Catal. (A).* 2022. Vol. 629. Article ID 118395. doi 10.1016/j.apcata.2021.118395
24. Sidorenko A.Yu., Kurban Y.M., Khalimonyuk T.V., Il'ina I.V., Li-Zhulanov N.S., Patrusheva O.S., Goltsova V.V., Bei M.P., Ichnatovich Z.V., Wärnå J., Volcho K.P., Salakhutdinov N.F., Murzin D.Yu., Agabekov V.E. // *Mol. Catal.* 2024. Vol. 552. Article ID 113627. doi 10.1016/j.mcat.2023.113627
25. Aguas I., Hidalgo M.J., Villa A.L., Alarcón E.A. // *Catal. Today.* 2022. Vol. 394–396. P. 403. doi 10.1016/j.cattod.2021.07.025
26. Blomquist A.T., Verdol J., Adami C.L., Wolinsky J., Phillips D.D. // *J. Am. Chem. Soc.* 1957. Vol. 79. N 18. P. 4976. doi 10.1021/ja01575a040
27. Blomquist A.T., Himics R.J. // *J. Org. Chem.* 1968. Vol. 33. N 3. P. 1156. doi 10.1021/jo01267a050
28. Salakhutdinov N.F., Volcho K.P., Il'ina I.V., Korchagina D.V., Tatarova L.E., Barkhash V.A. // *Tetrahedron.* 1998. Vol. 54. N 51. P. 15619. doi 10.1016/S0040-4020(98)00977-6
29. Costa V.V., da Silva Rocha K.A., Mesquita R.A., Kozhevnikova E.F., Kozhevnikov I.V., Gusevskaya E.V. // *ChemCatChem.* 2013. Vol. 5. N 10. P. 3022. doi 10.1002/cctc.201300208
30. Cotta R.F., da Silva Rocha K.A., Kozhevnikova E.F., Kozhevnikov I.V., Gusevskaya E.V. // *Appl. Catal. (B).* 2017. Vol. 217. P. 92. doi 10.1016/j.apcatb.2017.05.055
31. Sánchez-Velandia J.E., Baldoví H.G., Sidorenko A.Yu., Becerra J.A., Martínez O.F. // *Mol. Catal.* 2022. Vol. 528. Article ID 112511. doi 10.1016/j.mcat.2022.112511
32. Il'ina I.V., Volcho K.P., Korchagina D.V., Salnikov G.E., Genaev A.M., Karpova E.V., Salakhutdinov N.F. // *Helv.*

- Chim. Acta. 2010. Vol. 93 N 11. P. 2135. doi 10.1002/hlca.201000145
33. Sidorenko A.Yu., Kravtsova A.V., Mäki-Arvela P., Aho A., Sandberg T., Il'ina I.V., Li-Zhulanov N.S., Korchagina D.V., Volcho K.P., Salakhutdinov N.F., Murzin D.Yu., Agabekov V.E. // Mol. Catal. 2020. Vol. 490. Article ID 110974. doi 10.1016/j.mcat.2020.110974
34. Sidorenko A.Yu., Il'ina I.V., Kravtsova A.V., Aho A., Ardashov O.V., Li-Zhulanov N.S., Volcho K.P., Salakhutdinov N.F., Murzin D.Yu., Agabekov V.E. // Mol. Catal. 2018. Vol. 459. P. 38. doi 10.1016/j.mcat.2018.07.025
35. Sidorenko A.Yu., Aho A., Ganbaatar J., Batsuren D., Utenkova D.B., Sen'kov G.M., Wärnä J., Murzin D.Yu., Agabekov V.E. // Mol. Catal. 2017. Vol. 443. P. 193. doi 10.1016/j.mcat.2017.10.014
36. Il'ina I.V., Dyrkheeva N.S., Zakharenko A.L., Sidorenko A.Yu., Li-Zhulanov N.S., Korchagina D.V., Chand R., Ayine-Tora D.M., Chepanova A.A., Zakharova O.D., Iilina E.S., Reynisson J., Malakhova A.A., Medvedev S.P., Zakian S.M., Volcho K.P., Salakhutdinov N.F., Lavrik O.I. // Molecules. 2020. Vol. 25. N 15. P. 3496. doi 10.3390/molecules25153496
37. Дырхеева Н.С., Ильина И.В., Волчо К.П., Салахутдинов Н.Ф., Лаврик О.И. // Усп. хим. 2023. Т. 72. С. 2525; Dyrkheeva N.S., Ilyina I.V., Volcho K.P., Salakhutdinov N.F., Lavrik O.I. // Russ. Chem. Bull. 2023. Vol. 72. P. 2525. doi 10.1007/s11172-023-4055-z
38. Majumdar N., Paul N.D., Mandal S., de Bruin B., Wulff W.D. // ACS Catal. 2015. Vol. 5. N 4. P. 2329. doi 10.1021/acscatal.5b00026
39. Nazimova E., Pavlova A., Mikhailchenko O., Il'ina I., Korchagina D., Tolstikova T., Volcho K., Salakhutdinov N. // Med. Chem. Res. 2016. Vol. 25. P. 1369. doi 10.1007/s00044-016-1573-3
40. Slater S., Lasonkar P.B., Haider S., Alqahtani M.J., Chittiboyina A.G., Khan I.A. // Tetrahedron Lett. 2018. Vol. 59. N 9. P. 807. doi 10.1016/j.tetlet.2018.01.040
41. Minh Le T., Szakonyi Z. // Chem. Rec. 2022. Vol. 22. N 1. doi 10.1002/tcr.202100194
42. Baishya G., Sarmah B., Hazarika N. // Synlett. 2013. Vol. 24. N 9. P. 1137. doi 10.1055/s-0032-1316915
43. Stekrova M., Mäki-Arvela P., Kumar N., Behraves E., Aho A., Balme Q., Volcho K.P., Salakhutdinov N.F., Murzin D.Yu. // J. Mol. Catal. (A). 2015. Vol. 410 P. 260. doi 10.1016/j.molcata.2015.09.021
44. Timofeeva M.N., Volcho K.P., Mikhailchenko O.S., Panchenko V.N., Krupskaya V.V., Tsybulya S.V., Gil A., Vicente M.A., Salakhutdinov N.F. // J. Mol. Catal. (A). 2015. Vol. 398. P. 26. doi 10.1016/j.molcata.2014.11.016
45. Timofeeva M.N., Panchenko V.N., Gil A., Zakusin S.V., Krupskaya V.V., Volcho K.P., Vicente M.A. // Catal. Commun. Vol. 69. P. 234. doi 10.1016/j.catcom.2015.07.005
46. Sidorenko A.Yu., Kravtsova A.V., Wärnä J., Aho A., Heinmaa I., Il'ina I.V., Ardashov O.V., Volcho K.P., Salakhutdinov N.F., Murzin D.Yu., Agabekov V.E. // Mol. Catal. 2018. Vol. 453 P.139. doi 10.1016/j.mcat.2018.05.007
47. Sidorenko A.Yu., Kravtsova A.V., Aho A., Heinmaa I., Volcho K.P., Salakhutdinov N.F., Agabekov V.E., Murzin D.Yu. // ChemCatChem. 2018. Vol. 10. P. 3950. doi 10.1002/cctc.201800974
48. Sidorenko A.Yu., Kravtsova A.V., Aho A., Heinmaa I., Wärnä J., Pazniak H., Volcho K.P., Salakhutdinov N.F., Murzin D.Yu., Agabekov V.E. // J. Catal. 2019. Vol. 374. P. 360. doi 10.1016/j.jcat.2019.05.009
49. Li-Zhulanov N., Mäki-Arvela P., Laluc M., Peixoto A.F., Kholkina E., Sandberg T., Aho A., Volcho K., Salakhutdinov N., Freire C., Sidorenko A.Yu., Murzin D.Yu. // Mol. Catal. 2020. Vol. 478. Article ID 110569. doi 10.1016/j.mcat.2019.110569
50. Zaykovskaya A.O., Kumar N., Kholkina E.A., Li-Zhulanov N.S., Mäki-Arvela P., Aho A., Peltonen J., Peurla M., Heinmaa I., Kusema B.T., Streiff S., Murzin D.Yu. // Micropor. Mesopor. Mater. 2020. Vol. 302. Article ID 110236. doi 10.1016/j.micromeso.2020.110236
51. Ilyina I.V., Zarubaev V.V., Lavrentieva I.N., Shtro A.A., Esaulkova I.L., Korchagina D.V., Borisevich S.S., Volcho K.P., Salakhutdinov N.F. // Bioorg. Med. Chem. Lett. 2018. Vol. 28. N 11. P. 2061. doi 10.1016/j.bmcl.2018.04.057
52. Sidorenko A.Yu., Kravtsova A.V., Il'ina I.V., Wärnä J., Korchagina D.V., Gatilov Y.V., Volcho K.P., Salakhutdinov N.F., Murzin D.Yu., Agabekov V.E. // J. Catal. 2019. Vol. 380. P. 145. doi 10.1016/j.jcat.2019.10.015
53. Laluc M., Mäki-Arvela P., Peixoto A.F., Li-Zhulanov N., Sandberg T., Salakhutdinov N.F., Volcho K., Freire C., Sidorenko A.Yu., Murzin D.Yu. // React. Kinet. Mech. Catal. 2020. Vol 129. P. 627. doi 10.1007/s11144-020-01740-9
54. Laluc M., Barakov R., Mäki-Arvela P., Shcherban N., Murzin D.Yu. // Appl. Catal. (A). 2021. Vol. 618. Article ID 118131. doi 10.1016/j.apcata.2021.118131
55. Ilyina I.V., Patrusheva O.S., Zarubaev V.V., Misiurina M.A., Slita A.V., Esaulkova I.L., Korchagina D.V., Gatilov Y.V., Borisevich S.S., Volcho K.P., Salakhutdinov N.F. // Bioorg. Med. Chem. Lett. 2021. Vol. 31. 127677. doi 10.1016/j.bmcl.2020.127677
56. Mikhailchenko O., Il'ina I., Pavlova A., Morozova E., Korchagina D., Tolstikova T., Pokushalov E., Volcho K., Salakhutdinov N. // Med. Chem. Res. 2013. Vol. 22. P. 3026. doi 10.1007/s00044-012-0310-9
57. Il'ina I., Pavlova A., Korchagina D., Ardashov O., Tolstikova T., Volcho K., Salakhutdinov N. // Med. Chem. Res. 2017. Vol. 26. P. 1415. doi 10.1007/s00044-017-1847-4
58. Sidorenko A.Yu., Kurban Yu.M., Il'ina I.V., Li-Zhulanov N.S., Korchagina D.V., Ardashov O.V., Wärnä J., Volcho K.P., Salakhutdinov N.F., Murzin D.Yu., Aga-

- bekov V.E. // Appl. Catal. (A). 2021. Vol. 618. Article ID 118144. doi 10.1016/j.apcata.2021.118144
59. Torozova A., Mäki-Arvela P., Aho A., Kumar N., Smeds A., Peurla M., Sjöholm R., Heinmaa I., Korchagina D.V., Volcho K.P., Salakhutdinov N.F., Murzin D.Yu. // J. Mol. Catal. (A). 2015. Vol. 397. P. 48. doi 10.1016/j.molcata.2014.10.023
60. Il'ina I., Morozova E., Pavlova A., Korchagina D., Tolsnikova T., Volcho K., Salakhutdinov N., Med. Chem. Res. 2020. Vol. 29. P.738. doi 10.1007/s00044-020-02518-3
61. Stekrova M., Mäki-Arvela P., Leino E., Valkaj K.M., Eränen K., Aho A., Smeds A., Kumar N., Volcho K.P., Salakhutdinov N.F., Murzin D.Yu. // Catal. Today. 2017. Vol. 279. P. 56. doi 10.1016/j.cattod.2016.03.046
62. Lambat T.L., Mahmood S.H., Taher D., Banerjee S. // Curr. Res. Green Sustain. Chem. 2021. Vol. 4. Article ID 100118. doi 10.1016/j.crgsc.2021.100118
63. Liu C., Huang W., Zhang J., Rao Z., Gu Y., Jérôme R. // Green Chem. 2021. Vol. 23. P. 1447. doi 10.1039/D0GC04124F
64. Padmaja P., Reddy P.N., Subba Reddy B.V. // Org. Biomol. Chem. 2020. Vol. 18. P. 7514. doi 10.1039/D0OB00960A
65. Chen M.-E., Chen X.-W., Hu Y.-H., Ye R., Lv J.-W., Li B., Zhang F.-M. // Org. Chem. Front. 2021. Vol. 8. P. 4623. doi 10.1039/D1QO00496D
66. Ilyina I.V., Li-Zhulanov N.S., Gatilov Y.V., Volcho K.P., Sidorenko A.Yu., Agabekov V.E., Salakhutdinov N.F. // Molbank. 2023. Vol. 2023. N 4. M1734. doi 10.3390/M1734
67. Cotta R.F., Martins R.A., da Silva Rocha K.A., Kozhevnikova E.F., Kozhevnikov I.V., Gusevskaya E.V. // Catal. Today. 2021. Vol. 381 P. 254. doi 10.1016/j.cattod.2020.05.068
68. Li-Zhulanov N., Zakharenko A., Chepanova A., Patel J., Zafar A., Volcho K., Salakhutdinov N., Reynisson J., Leung I., Lavrik O. // Molecules. 2018. Vol. 23. N 10. Article ID 2468. doi 10.3390/molecules23102468
69. Sarmah B., Baishya G., Baruah R.K. // RSC Adv. 2014. Vol. 4. Article ID 22387. doi 10.1039/c4ra02124
70. Sidorenko A.Yu., Li-Zhulanov N.S., Mäki-Arvela P., Sandberg T., Kravtsova A.V., Peixoto A.F., Freire C., Volcho K.P., Salakhutdinov N.F., Agabekov V.E., Murzin D.Yu. // ChemCatChem. 2020. Vol. 12. N 9. P. 2605. doi 10.1002/cctc.202000070
71. Sidorenko A.Yu., Kurban Yu.M., Peixoto A.F., Li-Zhulanov N.S., Sánchez-Velanda J.E., Aho A., Wärnå J., Gu Y., Volcho K.P., Salakhutdinov N.F., Murzin D.Y., Agabekov V.E. // Appl. Catal. (A). 2023. Vol. 649. Article ID 118967. doi 10.1016/j.apcata.2022.118967

Novel Catalytic Systems for Condensation of Monoterpene Compounds with Aldehydes (A Review)

A. Yu. Sidorenko^{a,*} and V. E. Agabekov^a

^a Institute of Chemistry of New Materials of the National Academy of Sciences of Belarus,
Minsk, 220084 Republic of Belarus

*e-mail: sidorenko@ichnm.by

Received April 5, 2024; revised April 14, 2024; accepted April 17, 2024

New catalysts for the Prins condensation of renewable monoterpene compounds with aldehydes were considered. Effective catalytic systems were functionalized zeolites, oxides, clays, halloysite and carbon nanotubes, organometallic structures and heteropolyacids, which make it possible to obtain target products with high selectivity. A number of compounds synthesized using such systems are used in perfumery, have high pharmaceutical potential and are platform molecules for further synthesis.

Keywords: monoterpenes, Prins reaction, catalysts, halloysite nanotubes, heterocyclic compounds, bioactivity

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ АЗОТСОДЕРЖАЩЕГО ОРГАНИЧЕСКОГО ОСНОВАНИЯ НА ДЕСТРУКЦИЮ ОКТА(4-*трет*-БУТИЛФЕНИЛ)-ТЕТРАПИРАЗИНОПОРФИРАЗИНА

© 2024 г. О. А. Петров^{1,*}, К. А. Волжанкина¹

¹ Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, 153000 Россия
*e-mail: poa@isuct.ru

Поступило в редакцию 25 января 2024 г.
После доработки 10 апреля 2024 г.
Принято к печати 11 апреля 2024 г.

Изучены свойства окта(4-*трет*-бутилфенил)тетрапиразинопорфиразина в 2-метилпиридине. Показано, что в ходе кислотно-основного взаимодействия молекул образуется кинетически устойчивый комплекс с переносом протонов. Введение добавок морфолина, пиперидина, *n*-бутиламина и диэтиламина в 2-метилпиридин приводит к деструкции этого комплекса в отличие от добавок *трет*-бутиламина и триэтиламина. Рассмотрено влияние протоноакцепторной способности и пространственного строения азотсодержащего основания, а также основности среды на процесс распада тетрапиразинопорфиразинового макроцикла и предложена схема деструкции.

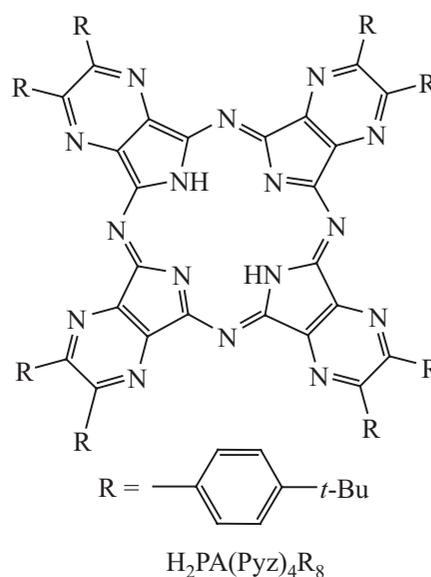
Ключевые слова: окта(4-*трет*-бутилфенил)тетрапиразинопорфиразин, азотсодержащие органические основания, комплекс с переносом протонов, деструкция

DOI: 10.31857/S0044460X24020098, EDN: GUYQBZ

ВВЕДЕНИЕ

Возрастающий интерес исследователей к химии порфиразинов (H₂PA), содержащих в своем составе аннелированные гетероциклы, связан с расширяющимися перспективами их использования в качестве оптических материалов для записи информации, компонентов цветных и оптических фильтров, флуорохромов, светоизлучающих устройств [1]. Разнообразить область практического применения H₂PA позволяет всестороннее изучение физико-химических свойств. К числу значимых свойств H₂PA следует отнести их устойчивость в протоноакцепторных средах, которая во многом определяет более или менее жесткие ограничения в ходе дальнейшей структурной модификации макроцикла, а также влияет на подбор оптимальных условий синтеза металлокомплексов порфиразинов [2]. К настоящему времени установлены закономерности деструкции некоторых

Схема 1.



β -замещенных порфиразинов [3] и фталоцианинов (тетрабензопорфиразинов) [3] в органических протоноакцепторных средах. Количественные данные о процессах распада тетрапиразинопорфиразинов в среде азотсодержащих оснований немногочисленны [4], а факторы, влияющие на их кинетическую устойчивость, далеки от полной ясности.

В связи с этим в данной работе исследованы свойства окта(4-*трет*-бутилфенил)тетрапиразинопорфиразина [$H_2PA(Pyz)_4R_8$] в 2-метилпиридине, а также в системе 2-метилпиридин (MePy)–пиперидин (Pip) [морфолин (Morph), *n*-бутиламин (BuNH₂), *трет*-бутиламин, диэтиламин (Et₂NH), триэтиламин] (схема 1).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Спектральные исследования показали, что в среде инертного бензола электронный спектр поглощения $H_2PA(Pyz)_4R_8$ содержит в видимой области две интенсивные хорошо разрешенные Q_x- и Q_y-компоненты Q-полосы с λ_1 674 и λ_{II} 646 нм соответственно и В-полосу (полосу Core) с λ 368 нм (рис. 1). В слабоосновном 2-метилпиридине Q_x- и Q_y-компоненты сливаются и в электронном спектре поглощения $H_2PA(Pyz)_4R_8$ регистрируется нерасщепленная Q-полоса с λ 665 нм (рис. 2). При этом В-полоса не претерпевает изменений. Повышение симметрии молекулы от D_{2h} до D_{4h} свидетельствует о том, что $H_2PA(Pyz)_4R_8$ в присутствии 2-метилпи-

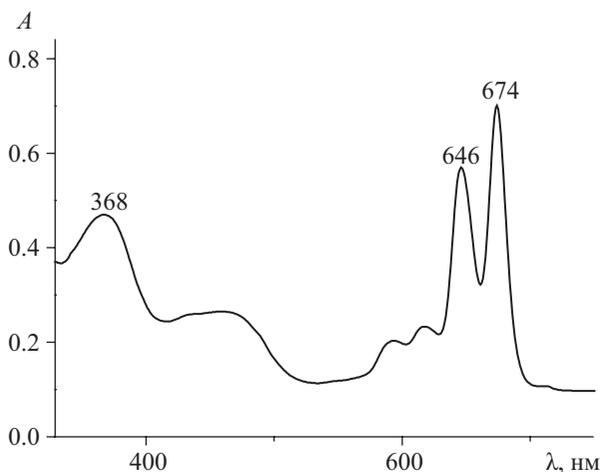


Рис. 1. Электронный спектр поглощения $H_2PA(Pyz)_4R_8$ в бензоле при 298 К.

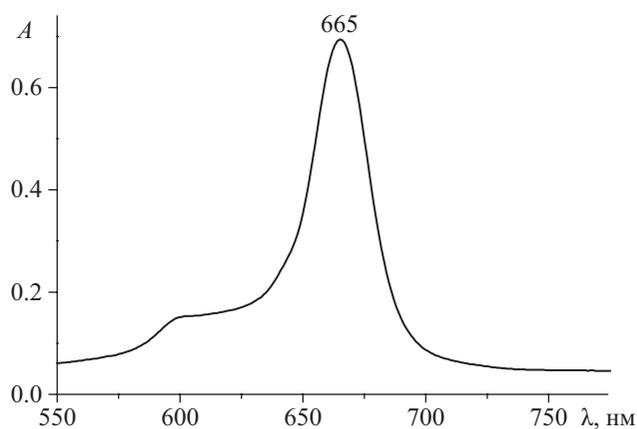


Рис. 2. Электронный спектр поглощения $H_2PA(Pyz)_4R_8$ в 2-метилпиридине при 298 К.

ридина проявляет свойства двухосновной NH-кислоты и образует устойчивый во времени комплекс с переносом протонов – $H_2PA(Pyz)_4R_8 \cdot 2MePy$. На это указывает характер его электронного спектра поглощения, который остается без изменений в течение ~73 ч при 338 К в 2-метилпиридине. В комплексе $H_2PA(Pyz)_4R_8 \cdot 2MePy$ протоны NH-групп, связанные с атомом азота молекул 2-метилпиридина, располагаются над и под плоскостью макроцикла, что обеспечивает благоприятное пространственное расположение молекул оснований [2–4]. При этом восемь замещенных фенильных колец, судя по данным [5], не лежат в плоскости тетрапиразинопорфиринового макроцикла и, скорее всего, не участвуют с ним в π, π -сопряжении. В комплексе $H_2PA(Pyz)_4R_8 \cdot 2MePy$ перенос протонов от кислоты к основанию, приводящий к образованию разделенных растворителем ионных пар с последующей их диссоциацией маловероятен [6–8]. Слабовыраженная протонноакцепторная способность 2-метилпиридина ($pK_a^{298} = 6.00$ [9]) и достаточно низкая диэлектрическая проницаемость среды должна способствовать образованию H-комплекса – $[PA(Pyz)_4R_8] \cdots [HMePy]_2$. Однако сравнительно высокая NH-кислотность тетрапиразинопорфиринового макроцикла [10] не исключает возможность существования кислотно-основного равновесия с ионным комплексом, представляющим собой H-связанную ионную пару [2, 3].

Дальнейшие исследования показали, что комплекс $H_2PA(Pyz)_4R_8 \cdot 2MePy$ теряет свою кинетическую

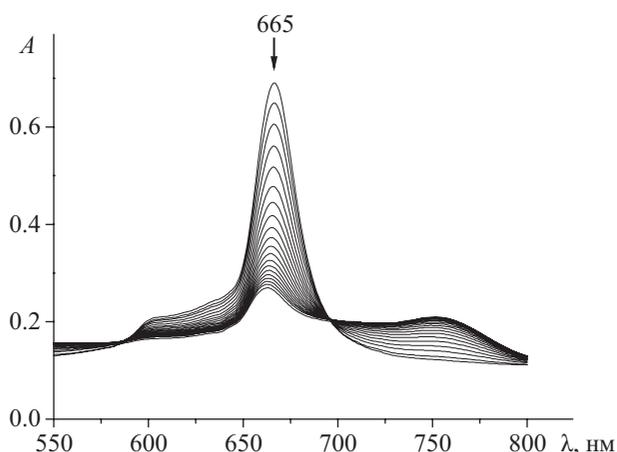


Рис. 3. Изменение электронного спектра поглощения $H_2PA(Pyuz)_4R_8 \cdot 2MePy$ в системе 2-метилпиридин–диэтиламин в течение 65 мин при $[Et_2NH] = 2.41$ моль/л при 323 К.

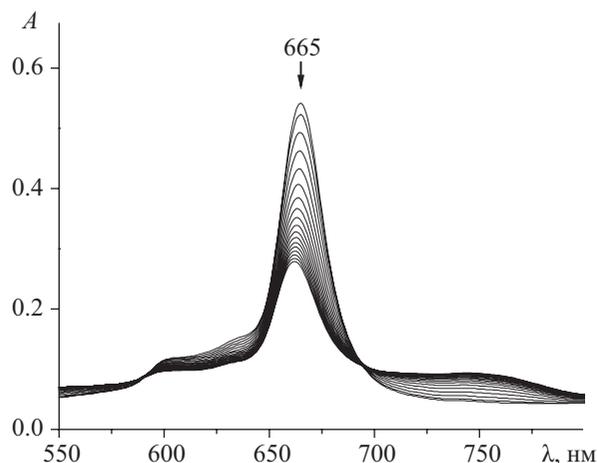


Рис. 4. Изменение электронного спектра поглощения $H_2PA(Pyuz)_4R_8 \cdot 2MePy$ в системе 2-метилпиридин–морфолин в течение 47 мин при $c_{Morph} = 2.87$ моль/л при 318 К.

устойчивость при введении в 2-метилпиридин добавок морфолина (пиперидина, *n*-бутиламина, диэтиламина). В электронном спектре поглощения с течением времени регистрируется уменьшение интенсивности нерасщеленной Q-полосы с λ 665 нм независимо от природы основания (рис. 3, 4). При этом исчезает В-полоса, характеризующая наличие пиррольных фрагментов в макроцикле, а цвет раствора изменяется от ярко-зеленого до бесцветного.

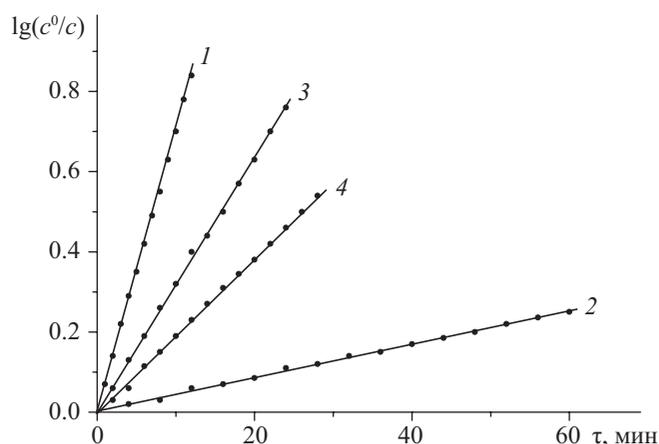


Рис. 5. Зависимость $\lg(c^0/c)$ от времени деструкции комплекса $H_2PA(Pyuz)_4R_8 \cdot 2MePy$ в $BuNH_2$ (1), Et_2NH (2), Morph (3), Pip (4) при $T = 298$ (3, 4), 318 (1), 323 К (2) и $[BuNH_2] = 2.53$, $[Et_2NH] = 7.25$, $[Morph] = 8.61$, $[Pip] = 2.53$ моль/л.

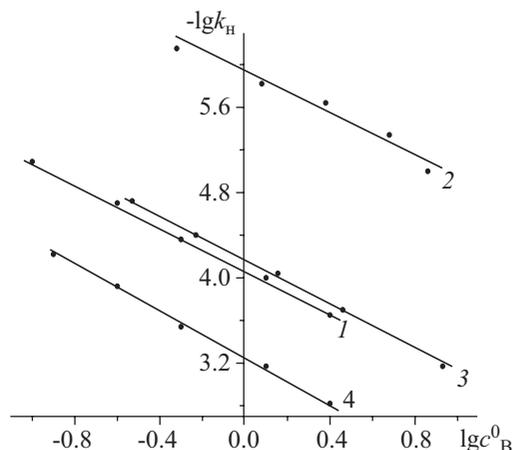
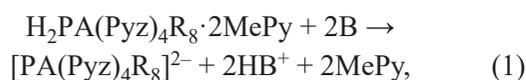


Рис. 6. Зависимость $\lg k_n$ от $\lg c^0_B$ в реакции деструкции $H_2PA(Pyuz)_4R_8 \cdot 2MePy$ в присутствии $BuNH_2$ (1), Et_2NH (2), Morph (3), Pip (4) в 2-метилпиридине при $T = 298$ (1), 303 (2), 308 (3) и 318 К (4).

В интервале $c^0_{Morph} = 0.29$ – 8.61 моль/л, $c^0_{Pip} = 0.10$ – 2.53 моль/л, $c^0_{BuNH_2} = 0.10$ – 2.53 моль/л, $c^0_{Et_2NH} = 0.48$ – 7.25 моль/л в 2-метилпиридине реакция деструкции $H_2PA(Pyuz)_4R_8 \cdot 2MePy$ (1) описывается суммарным кинетическим уравнением второго порядка – первого по комплексу с переносом протонов (рис. 5) и первого (в пределах экспериментальной ошибки опыта) по основанию (рис. 6):

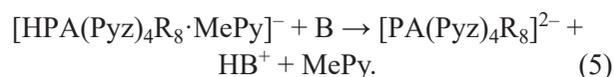
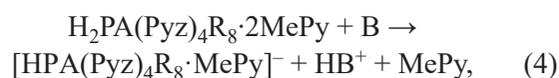


$$-dc_1/dt = kc_1c_B, \quad (2)$$

$$k = k_H/c_B, \quad (3)$$

где k_H и k – наблюдаемая и истинная константы скорости деструкции соответственно, c_1 – концентрация $\text{H}_2\text{PA}(\text{Pyz})_4\text{R}_8 \cdot 2\text{MePy}$, B – Morph, Pip, BuNH₂, Et₂NH.

Аналогичным кинетическим уравнением описывается процесс распада комплекса $\text{H}_2\text{PA}(\text{Pyz})_4\text{R}_8$ с пиридином в системе пиридин–морфолин (пиперидин, *n*-бутиламин, диэтиламин) [4]. Наиболее вероятной причиной деструкции $\text{H}_2\text{PA}(\text{Pyz})_4\text{R}_8 \cdot 2\text{MePy}$ является протекание конкурентной реакции за протон:



На стадиях (4) и (5) молекулы морфолина (пиперидина, *n*-бутиламина, диэтиламина), благодаря более выраженной протоноакцепторной способности, конкурируют с молекулами 2-метилпиперидина за протон. При этом сравнительно высокая основность среды способствует образованию дианионной формы – $[\text{PA}(\text{Pyz})_4\text{R}_8]^{2-}$. Отсутствие компенсации избыточного отрицательного заряда в макроцикле, а также отсутствие сольватирующей способности азотсодержащими основаниями дианионной формы тетра(4-*трет*-бутилфенил)тетрапиперазинопорфира-

Таблица 1. Кинетические параметры деструкции комплекса $\text{H}_2\text{PA}(\text{Pyz})_4\text{R}_8 \cdot 2\text{MePy}$ в присутствии морфолина (пиперидина, *n*-бутиламина, диэтиламина) в 2-метилпиперидине^а.

c_B^0 , моль/л	T , К	$k_H \cdot 10^4$, с ⁻¹	$k \cdot 10^4$, л/(моль·с)	E_a , кДж/моль
Морфолин				
0.29	298	0.15	0.57	20
	308	0.19	0.70	
	318	0.25	0.87	
0.59	298	0.30	0.53	21
	308	0.40	0.67	
	318	0.50	0.85	
1.43	298	0.65	0.45	20
	308	0.90	0.60	
	318	1.10	0.75	
2.87	298	1.50	0.50	18
	308	1.90	0.63	
	318	2.40	0.80	
8.61	298	5.30	0.55	19
	308	6.70	0.70	
	318	8.60	0.90	
Пиперидин				
0.10	298	0.13	1.20	60
	308	0.28	2.55	
	318	0.60	5.50	
0.25	298	0.25	1.10	62
	308	0.55	2.40	
	318	1.20	5.30	
0.50	298	0.60	1.25	61
	308	1.30	2.70	
	318	2.85	5.80	

Таблица 1. Продолжение.

c_{B}^0 , л/(моль·с)	T , К	$k_{\text{H}} \cdot 10^4$, с ⁻¹	$k \cdot 10^4$, л/(моль·с)	E_{a} , кДж/моль
Пиперидин				
1.27	298	1.50	1.15	59
	308	3.15	2.45	
	318	6.80	5.30	
2.53	298	3.20	1.20	61
	308	6.90	2.60	
	318	15.10	5.70	
<i>n</i> -Бутиламин				
0.10	298	0.08	0.95	65
	308	0.20	2.15	
	318	0.42	4.70	
0.25	298	0.20	0.90	67
	308	0.48	2.10	
	318	1.10	4.80	
0.50	298	0.43	0.90	65
	308	1.03	2.15	
	318	2.25	4.70	
1.27	298	1.00	0.80	67
	308	2.43	1.90	
	318	5.50	4.30	
2.53	298	2.25	0.85	65
	308	4.95	1.87	
	318	11.65	4.40	
Диэтиламин ^б				
0.48	298	0.04	0.09	81
	303	0.07	0.15	
	313	0.20	0.40	
	323	0.52	1.05	
1.21	298	0.08	0.07	81
	303	0.15	0.13	
	313	0.42	0.35	
	323	1.10	0.93	
2.41	298	0.14	0.06	80
	303	0.23	0.10	
	313	0.62	0.27	
	323	1.65	0.72	
4.83	298	0.27	0.06	77
	303	0.45	0.10	
	313	1.20	0.30	
	323	3.10	0.70	
7.25	298	0.60	0.09	79
	303	1.00	0.15	
	313	2.60	0.40	
	323	7.02	1.07	

^а $c_{\text{H}_2\text{PA}(\text{Pyz})_4\text{R}_8\text{-2MePy}} = 1.20 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

^б Значения k_{H} для диэтиламина при 298 К рассчитаны по уравнению Аррениуса.

зина [11] приводит к самопроизвольному распаду $[\text{PA}(\text{Pyz})_4\text{R}_8]^{2-}$ с образованием низкомолекулярных бесцветных продуктов реакции.

В среде пиперидина, *n*-бутиламина и диэтиламина деструкция $\text{H}_2\text{PA}(\text{Pyz})_4\text{R}_8$ протекает предельно быстро со скоростями, не позволяющими измерить их обычными кинетическими методами. Напротив, процесс распада $\text{H}_2\text{PA}(\text{Pyz})_4\text{R}_8 \cdot 2\text{MePy}$ в системе 2-метилпиридин–морфолин (пиперидин, *n*-бутиламин, диэтиламин), связанный с протеканием реакций (4) и (5), характеризуется низкими значениями констант скорости, а в случае с *n*-бутиламином, диэтиламином и пиперидином – достаточно высокими значениями энергии активации (E_a) процесса (табл. 1). Вполне вероятно, что стерическое экранирование протонов молекулами 2-метилпиридина препятствует конкурентной реакции за протон в результате чего образование кинетически неустойчивого дианиона $[\text{PA}(\text{Pyz})_4\text{R}_8]^{2-}$ при замене $\text{H}_2\text{PA}(\text{Pyz})_4\text{R}_8$ на $\text{H}_2\text{PA}(\text{Pyz})_4\text{R}_8 \cdot 2\text{MePy}$ затрудняется, что находит отражение в константах скорости и энергии активации процесса.

Кинетические данные (табл. 1) показывают, что среди циклических оснований минимальная скорость распада $\text{H}_2\text{PA}(\text{Pyz})_4\text{R}_8 \cdot 2\text{MePy}$ наблюдается в присутствии морфолина ($\text{p}K_a^{298} = 8.50$ [9]). Замена атома кислорода на углерод в морфолиновом цикле не влияет на пространственное строение амина [12], но приводит к перераспределению электронной плотности в молекуле и увеличению $\text{p}K_a^{298}$ на ~ 2.7 единицы. В результате этого при переходе от морфолина к пиперидину ($\text{p}K_a^{298} = 11.23$ [9]), имеющему стерически доступный атом азота в составе молекулы [13], значение k^{298} возрастает в 2 раза. Подобно пиперидину максимальная скорость деструкции, судя по значениям k^{298} , наблюдается в присутствии *n*-бутиламина ($\text{p}K_a^{298} = 10.60$ [9]). Как и следовало ожидать, пространственное экранирование атома азота в ациклическом амине объемными алкильными заместителями препятствует разрушению комплекса $\text{H}_2\text{PA}(\text{Pyz})_4\text{R}_8 \cdot 2\text{MePy}$, поскольку затрудняет благоприятный контакт взаимодействующих молекул в ходе протекания конкурентной реакции за протон (4), (5). Так, в случае *n*-бутиламина и близкого по основности диэтиламина ($\text{p}K_a^{298} = 10.84$ [9]) зна-

Таблица 2. Кинетические параметры деструкции комплекса $\text{H}_2\text{PA}(\text{Pyz})_4\text{R}_8 \cdot 2\text{Py}$ в присутствии морфолина (пиперидина, *n*-бутиламина, диэтиламина) в пиридине [4].

c^0 , моль/л	T , К	$k_n \cdot 10^4$, с ⁻¹	$k \cdot 10^4$, л/(моль·с)	E_a , кДж/моль
Морфолин				
0.29	298	0.70	2.60	14
	308	0.85	3.05	
	318	1.00	3.65	
Пиперидин				
0.10	288	0.90	8.40	12
	298	1.10	9.95	
	308	1.25	11.45	
<i>n</i> -Бутиламин				
0.10	288	0.55	6.05	18
	298	0.67	7.50	
	308	0.90	10.00	
Диэтиламин ^a				
0.48	298	0.95	1.90	62
	303	1.40	2.90	
	313	3.00	6.15	
	323	6.40	13.00	

^a Значения k_n для диэтиламина при 298 К рассчитаны по уравнению Аррениуса.

чение k^{298} уменьшается в ~ 10 раз на фоне роста E_a процесса (табл. 1). Комплекс $H_2PA(Pyz)_4R_8 \cdot 2MePy$ под влиянием триэтиламина ($pK_a^{298} = 10.75$ [9]) не подвергается деструкции. В электронном спектре поглощения окта(4-*трет*-бутилфенил)тетрапиразинопорфиразина уменьшение интенсивности Q-полосы с λ 665 нм не наблюдается в течение ~ 37 ч при 333 К. Наряду с увеличением числа алкильных заместителей распаду комплекса с переносом протонов противодействует разветвление углеводородной цепи в амине. Так, *трет*-бутиламин ($pK_a^{298} = 10.68$ [9]) не оказывает дестабилизирующего влияния на комплекс $H_2PA(Pyz)_4R_8 \cdot 2MePy$.

Из анализа кинетических данных (табл. 1, 2) следует, что комплексы окта(4-*трет*-бутилфенил)тетрапиразинопорфиразина с 2-метилпиридином и пиридином, несмотря на их структурную близость, существенно различаются по кинетической устойчивости. Так, при переходе от $H_2PA(Pyz)_4R_8 \cdot 2MePy$ к $H_2PA(Pyz)_4R_8 \cdot 2Py$ скорость деструкции, судя по значениям k^{298} , возрастает в ~ 4.5 , 7, 6 и 21 раза в присутствии морфолина, пиперидина, *n*-бутиламина и диэтиламина соответственно на фоне роста E_a процесса. Этот факт не является неожиданным, если принять во внимание, что в комплексе $H_2PA(Pyz)_4R_8 \cdot 2MePy$ протоны от NH-групп более стерически экранированы молекулами 2-метилпиридина, что затрудняет благоприятный контакт молекул-партнеров в конкурентной реакции за протон.

ВЫВОДЫ

Таким образом установлено, что кислотно-основное взаимодействие окта(4-*трет*-бутилфенил)тетрапиразинопорфиразина с 2-метилпиридином приводит к образованию устойчивого во времени комплекса с переносом протонов. Введение добавок более сильных оснований (морфолина, пиперидина, *n*-бутиламина, диэтиламина) в 2-метилпиридин оказывает дестабилизирующее влияние на комплекс с переносом протонов, сопровождающееся распадом тетрапиразинопорфиринового макроцикла в результате протекания конкурентной реакции за протон. Увеличение pK_a основания, а также уменьшение пространственного экранирования в нем атома азота способствует протеканию конкурентной реакции за протон, что приводит к деструкции комплекса окта(4-*трет*-бутилфенил)тетрапиразинопорфиразина с 2-метилпиридином.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Окта(4-*трет*-бутилфенил)тетрапиразинопорфиразин синтезировали по методике [14]. Бензол и азотсодержащие основания (Acros) использовали без дополнительной очистки. Для проведения кинетических измерений в термостабируемую кювету спектрофотометра SHIMADZU-UV-1800 помещали свежеприготовленный раствор к $H_2PA(Pyz)_4R_8$ в 2-метилпиридине с начальной постоянной концентрацией $1.20 \cdot 10^{-5}$ моль/л и добавляли переменные количества морфолина (пиперидина, *n*-бутиламина, диэтиламина). Скорость деструкции комплекса с переносом протонов $H_2PA(Pyz)_4R_8 \cdot 2MePy$ определяли по уменьшению оптической плотности раствора на длине волны λ 665 нм. Текущую концентрацию комплекса определяли по формуле (6):

$$c = c^0(A_0 - A_\infty)/(A_\tau - A_\infty), \quad (6)$$

где A_0 , A_τ , A_∞ – оптические плотности растворов в начальный момент времени, в момент времени τ и после завершения реакции (τ_∞); и c^0 и c – начальная и текущая концентрации комплекса $H_2PA(Pyz)_4R_8 \cdot 2MePy$. Все измерения проводили в условиях реакции псевдопервого порядка, поэтому наблюдаемую константу скорости деструкции $H_2PA(Pyz)_4R_8 \cdot 2MePy$ рассчитывали по формуле (7):

$$k_H = (1/\tau) \lg(c^0/c). \quad (7)$$

Точность кинетических параметров оценивали с помощью обычных методов статистики при доверительном интервале 95%. Использование метода Стьюдента позволило определить относительные ошибки в значениях k_H и E_a , которые составили не более 4.2 и 7.5% соответственно.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Петров Олег Александрович, ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-3424-7135>

Волжанкина Ксения Алексеевна, ORCID: <http://orcid.org/0009-0009-9355-3600>

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность А. С. Семейкину (Ивановский государственный химико-технологический университет) за образец окта(4-*tert*-бутилфенил)тетрапиразинопорфиразина, предоставленный для исследования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Novakova V., Donzello M.P., Ercolani C., Zimcik P., Stuzhin P. // *Coord. Chem. Rev.* 2018. Vol. 361. P. 1. doi 10.1016/j.ccr.2018.01.015
2. Петров О.А. // *Изв. АН. Сер. хим.* 2022. Т. 71. С. 613; *Petrov O.A.* // *Russ. Chem. Bull.* 2022. Vol. 71. P. 613. doi 10.1007/S11172-022-34-59-5
3. Петров О.А. // *ЖФХ.* 2022. Т. 96. № 3. С. 324; *Petrov O.A.* // *Russ. J. Phys. Chem. (A).* 2022. Vol. 96. N 3. P. 470. doi 10.31857/S0044453722030207
4. Петров О.А. // *ЖОрХ.* 2022. Т. 58. № 3. С. 303; *Petrov O.A.* // *Russ. J. Org. Chem.* 2022. Vol. 58. N 3. P. 315. doi 10.31857/S05147492220300
5. Donzello M.P., Ou Z., Monacelli F., Ricciardi G., Rizzoli C., Ercolani C., Kadish K.M. // *Inorg. Chem.* 2004. Vol. 43. N 7. P. 8626. doi 10.1021/ic048909w
6. Молекулярные взаимодействия / Под ред. Г. Ратайчак, У. Орвилл-Томаса. М.: Мир, 1984. 599 с.
7. Zundell G. *Hydrogen Bonds with Large Proton Polarizability and Transfer Processes in Electrochemistry and Biology* / Eds I. Prigogin, S.F. Rise. New York: Wiley and Sons Inc., 2000. 217 p.
8. Райхардт К. Растворители и эффекты среды в органической химии. М.: Мир, 1991. 764 с.
9. *The Handbook of Chemistry and Physics* / Ed. W.M. Haynes. Boca Raton; London; New York: Taylor and Francis, 2013. 2668 p.
10. Stuzhin P.A. // *J. Porph. Phthal.* 2003. Vol. 7. P. 813. doi 10.1142/s1088424603001014
11. Фиалков Ю.Я. // Растворители как средство управления химическим процессом. Л.: Химия, 1990. 237 с.
12. Blackburne I.D., Katritzky A.R., Takeuchi Y. // *Acc. Chem. Res.* 1975. Vol. 8. P. 300. doi 10.1021/ar50093a003
13. Anet F.A.L., Yavari I. // *J. Am. Chem. Soc.* 1977. Vol. 99. P. 2794. doi 10.1021/ja00450a064
14. Иванова Ю.Б., Дмитриева О.А., Хрушкова Ю.В., Любимова Т.В., Семейкин А.С., Мамардашвили Н.Ж. // *ЖОХ.* 2020. Т. 90. № 4. С. 760; *Ivanova Yu.B., Dmitrieva O.A., Khrushkova Yu.B., Lyubimova T.V., Semeykin A.S., Mamardashvili N.Z.* // *Russ. J. Gen. Chem.* 2020. Vol. 90. N 4. P. 817. doi 10.31857/S0044460X20050157

Effect of the Nature of Nitrogen-Containing Organic Base on Destruction of Octa(4-*tert*-butylphenyl)tetrapyrazinoporphyrazine

O. A. Petrov^{a,*} and K. A. Volzhankina^a

^a *Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Ivanovo, 153000 Russia*

*e-mail: poa@isuct.ru

Received January 25, 2024; revised April 10, 2024; accepted April 11, 2024

The properties of octa(4-*tert*-butylphenyl)tetrapyrazinoporphyrazine in 2-methylpyridine were studied. During the acid-base interaction of molecules, a kinetically stable complex was formed with proton transfer. The addition of morpholine, piperidine, *n*-butylamine, and diethylamine to 2-methylpyridine led to the destruction of this complex, unlike the addition of *tert*-butylamine and triethylamine. The influence of the proton-accepting ability and spatial structure of the nitrogen-containing base, as well as the basicity of the medium, on the process of the tetrapyrazinoporphyrazine macrocycle decomposition was considered, and a destruction scheme was proposed.

Keywords: octa(4-*tert*-butylphenyl)tetrapyrazinoporphyrazine, nitrogen-containing organic bases, complex with proton transfer, destruction

ЭНЕРГИЯ ГИББСА ПЕРЕНОСА КРИПТАНДА[2.2.2] ИЗ ВОДЫ В ВОДНО-ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДНЫЙ РАСТВОРИТЕЛЬ

© 2024 г. В. А. Исаева¹, Е. И. Погодина¹, А. С. Католикова¹, К. В. Граждан^{1,*}

¹ Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, 153000 Россия
*e-mail: grazhdan_kv@isuct.ru

Поступило в редакцию 5 марта 2024 г.

После доработки 10 апреля 2024 г.

Принято к печати 12 апреля 2024 г.

В работе представлены значения энергии Гиббса переноса криптанада[2.2.2] из воды в смешанный растворитель вода–диметилсульфоксид с переменным содержанием органического компонента. Определение энергии Гиббса переноса выполнено методом межфазного распределения вещества между несмешивающимися фазами при температуре 298 К. Установлено, что с ростом концентрации диметилсульфоксида в растворе происходит ослабление сольватации криптанада[2.2.2].

Ключевые слова: криптан, сольватация, коэффициент распределения, энергия Гиббса, водно-диметилсульфоксидный растворитель

DOI: 10.31857/S0044460X24020106, **EDN:** GUURTI

ВВЕДЕНИЕ

Неводные и водно-органические растворители находят широкое применение в науке и технологии: в аналитических целях [1–4], химическом синтезе, электрохимических, фармацевтических производствах, в электронике, гидрометаллургии [4–11]. Эффекты сольватации в многокомпонентных растворах оказывают влияние на равновесие, кинетику и механизм жидкофазных процессов [11–13]. Информация о термодинамических параметрах пересольватации ионов и молекул при переходе от одного растворителя к другому необходима для интерпретации реакционной способности заряженных и нейтральных частиц в растворах, прогнозирования ускоряющего либо ингибирующего действия растворителя на химические реакции, влияния среды на селективность процессов и смещение химического равновесия [11–13]. Этим определяется актуальность многочисленных исследований сольватации частиц в неводных и смешанных растворителях, включающих как экспериментальные,

так и расчетные методы определения термодинамических характеристик процесса [11, 14, 15].

В настоящей работе поставлена задача определения значений энергии Гиббса переноса криптанада[2.2.2] из воды в водно-диметилсульфоксидный растворитель. Диметилсульфоксид и его смеси с водой используются в электрохимических процессах, биологических исследованиях, процессах экстракции, в косметологии, фармацевтике, кожевенном производстве [8, 10, 12, 16, 17]. Криптан, благодаря высокой селективности связывания катионов и анионов, находят применение как экстрагенты для металлов, высокоселективные сорбенты, ионофоры, катализаторы межфазного переноса, для аналитического определения микрокомпонентов в природных и промышленных объектах, для синтеза препаратов медико-фармацевтического назначения [18–20]. Применение в процессах с участием криптанов неводных и смешанных растворителей, способных в том числе повышать селективность связывания ионов [13, 21], стимулирует исследования, связанные с определением термодинамических параметров сольватации макроциклов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для определения энергии Гиббса переноса криптанда[2.2.2] из воды в водно-диметилсульфоксидный растворитель использовали метод распределения частиц между двумя несмешивающимися фазами. В качестве неполярной фазы в настоящей работе был выбран гексан. При выборе неполярного растворителя, который не смешивался бы с водными растворами диметилсульфоксида, опирались на миксотропный ряд растворителей [22], а также данные работы [23], в которой рефрактометрическим методом проведен контроль смешиваемости системы вода–диметилсульфоксид–гексан, на основании чего установлено, что гексан не смешивается с водно-диметилсульфоксидным растворителем в области концентраций диметилсульфоксида (ДМСО) 0.0–0.9 мол. доли.

Для расчета энергий Гиббса переноса криптанда[2.2.2] из воды в водно-диметилсульфоксидный растворитель использовали экспериментально полученные значения коэффициентов распределения криптанда[2.2.2] между несмешивающимися фазами вода–гексан (k_1) и водно-диметилсульфоксидный растворитель – гексан (k_2):

$$\Delta_{\text{tr}}G^\circ = RT \ln([\text{Cryp}]^w/[\text{Cryp}]^{\text{mix}}) = RT \ln(k_2/k_1). \quad (1)$$

Коэффициенты распределения криптанда[2.2.2] между несмешивающимися фазами рассчитывали по уравнениям (2), (3):

$$k_1 = [\text{Cryp}]^{\text{hex}}/[\text{Cryp}]^w, \quad (2)$$

$$k_2 = [\text{Cryp}]^{\text{hex}}/[\text{Cryp}]^{\text{mix}}, \quad (3)$$

где $[\text{Cryp}]^i$ – равновесная концентрация криптанда[2.2.2] в воде (w), водно-диметилсульфоксидном растворителе (mix) или гексане (hex).

Погрешность определения k_1 и k_2 оценивали, как среднеквадратичное отклонение результатов отдельных измерений от среднего значения измеряемой величины, исходя из обработки результатов параллельных опытов. Для оценки погрешности значений ΔG° переноса криптанда[2.2.2] из воды в растворитель вода-диметилсульфоксид использовали формулы определения погрешности косвенно определяемых величин [24].

Результаты определения коэффициентов распределения криптанда[2.2.2] между несмешивающимися фазами вода–гексан и водно-диметилсульфоксидный растворитель–гексан приведены в табл. 1. Данные табл. 1 показывают, что, несмотря на значительный рост величины k_2 с повышением содержания ДМСО в растворе, в целом значения коэффициентов распределения криптанда[2.2.2] между водно-диметилсульфоксидным растворителем и гексаном не превышают единицы, что свидетельствует о термодинамической невыгодности переноса криптанда[2.2.2] из смешанного в безводный органический неполярный растворитель.

Значения энергий Гиббса переноса криптанда[2.2.2] из воды в растворитель вода–ДМСО, рассчитанные по коэффициентам распределения, приведены в табл. 1. Собственные данные дополнены значениями ΔG° переноса криптанда[2.2.2] из воды в диметилсульфоксид, взятыми из работ [25, 26]. Полученные нами результаты и данные [25, 26] свидетельствуют, что насыщение раствора органическим соразтворителем приводит к ослаблению сольватации макроцикла.

Перед проведением эксперимента по определению энергии Гиббса переноса криптанда[2.2.2] из воды в водно-диметилсульфоксидный растворитель была сделана попытка оценить эту величину рас-

Таблица 1. Коэффициенты распределения криптанда[2.2.2] между несмешивающимися фазами вода–гексан (k_1), водно-диметилсульфоксидный растворитель–гексан (k_2) и энергия Гиббса переноса криптанда[2.2.2] из воды в водно-диметилсульфоксидный растворитель при 298 К.

$x_{\text{ДМСО}}$, мол. доля	$k_1 \pm 0.029$	$k_2 \pm 0.039$	$\Delta_{\text{tr}}G^\circ$, кДж/моль
0.0	0.069		0.0
0.1		0.289	3.51
0.2		0.385	4.26
0.3		0.521	5.01
0.4		0.551	5.15
0.5		0.637	5.51
0.6		0.667	5.62
0.8		0.811	6.11
1.0			6.44 [25] 6.99 [29]

четным путем, исходя из литературных значений $\Delta_{tr}G^\circ(\text{Ag}^+)$ [27], $\Delta_{tr}G^\circ([\text{AgCryp}]^+)$ [28] из воды в смеси вода–ДМСО и значений констант устойчивости в водно-диметилсульфоксидных растворах криптанного комплекса серебра(I) [29]:

$$\Delta_{tr}G_r^\circ = -2.303RT(\lg K^{\text{mix}} - \lg K^{\text{w}}), \quad (4)$$

$$\Delta_{tr}G_r^\circ = \Delta_{tr}G^\circ([\text{AgCryp}]^+) - \Delta_{tr}G^\circ(\text{Cryp}) - \Delta_{tr}G^\circ(\text{Ag}^+), \quad (5)$$

где $\lg K^{\text{mix}}$ и $\lg K^{\text{w}}$ – константы устойчивости комплекса серебра(I) с криптаном[2.2.2] в водно-диметилсульфоксидном и водном растворах соответственно.

Результаты расчета не позволили достоверно оценить параметры переноса криптана[2.2.2] из воды в растворитель вода–диметилсульфоксид, поскольку полученная зависимость $\Delta_{tr}G^\circ(\text{Cryp}) = f(x_{\text{ДМСО}})$ (рис. 1) носит немонотонный характер и противоречит данным [25, 26]. Несоответствие результатов расчета экспериментальным данным частично можно объяснить различием в условиях определения величин, используемых при расчете в уравнении (5) ($T = 298 \text{ К}$ [27, 29], 303 К [28]), а также наложением погрешностей величин, представленных в работах [27–29].

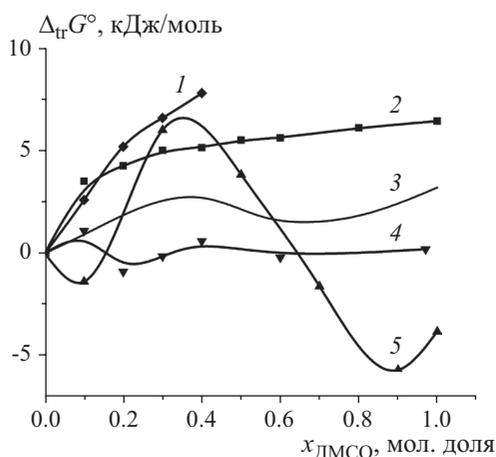


Рис. 1. Изменение энергии Гиббса переноса из воды в водно-диметилсульфоксидный растворитель: 1 – этилендиамина [36], 2 – криптана[2.2.2] (экспериментальное), 3 – реакционных центров криптана[2.2.2] [29], 4 – 18-краун-6-эфира [37], 5 – криптана[2.2.2] [расчет по уравнению (5)].

Известно, что термодинамические параметры сольватации определяются вкладом функциональных групп растворенной молекулы [30–33]. Простой подход к расчету термодинамических параметров сольватации сложных химических соединений в растворах по аддитивности групповых вкладов вызывает затруднения, поскольку не учитывает взаимное влияние атомов и групп в молекуле, стерические эффекты [34, 35], тем не менее сопоставление термодинамических характеристик соединений, содержащих схожие структурные фрагменты, позволяет оценить, пересольватация каких функциональных групп вносит основной вклад в параметры пересольватации молекулы. Трехмерный макроцикл криптан[2.2.2] состоит из двух узловых атомов азота, соединенных оксиэтиленовыми цепочками $[\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}]$. Сравнение $\Delta_{tr}G^\circ$ криптана[2.2.2] с энергией Гиббса переноса этилендиамина [36] и 18-краун-6-эфира [37] из воды в водно-диметилсульфоксидные смеси позволяет предположить, что ослабление сольватации криптана[2.2.2] в смешанном растворителе определяется в основном десольватацией атомов азота макроцикла (рис. 1). Этому не противоречат данные работы [29], в которой рассчитана энергия Гиббса переноса реакционных центров криптана[2.2.2] из воды в смеси вода–ДМСО (рис. 1) для процесса комплексообразования криптата серебра(I), если учесть склонность Ag^+ к линейной координации и повышенное сродство к атомам азота по сравнению с атомами кислорода [38].

Рассмотрение значений энергии Гиббса переноса из воды в водно-диметилсульфоксидный растворитель различных гетерофункциональных соединений показывает, что увеличение концентрации ДМСО в растворе может приводить как усилению, так и к ослаблению сольватации частиц. Результаты ряда исследований показывают, что при переходе от воды к водно-диметилсульфоксидным смесям наблюдается усиление сольватации соединений, которые содержат ароматические фрагменты, нитрогруппы, амидные группы (синапиновой кислоты [39], барицитиниба [40], бергерина [41], производных пиридазинона [42], нитробензамида [43], гистидина [44], мелоксикама [45], фенформина [46], никотинамида [47], изотретиноина [48], кумарина [49], тиаметоксама [50], бензойной кислоты [51], кверцетина [52], флавоноида нарингина [53], микофлавина [54])

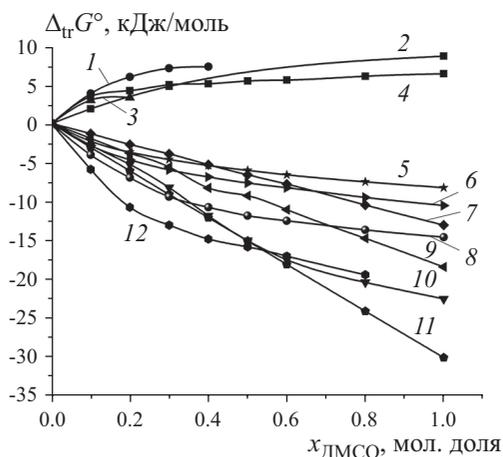


Рис. 2. Изменение энергии Гиббса переноса из воды в водно-диметилсульфоксидный растворитель: 1 – глицина [55], 2 – аммиака [57], 3 – глицилглицина [56], 4 – криптанда[2.2.2], 5 – фенформина [46], 6 – нитробензамида [43], 7 – бергенина [41], 8 – тиаметоксама [50], 9 – синяпиновой кислоты [39], 10 – мелоксикама [45], 11 – изотретиноина [48], 12 – гистидина [44].

(рис. 2). Для соединений, содержащих аминогруппы (глицина [55], глицилглицина [56], этилендиамина [36]), аммиака [57], как и для криптанда[2.2.2], характерен рост положительного значения энергии Гиббса переноса из воды в водно-диметилсульфоксидный растворитель (рис. 2). В работе [58] также установлено, что перенос аминов (метил-, диметил- и триметиламина, моноэтиламина, пропиламина) из воды в диметилсульфоксид сопровождается ослаблением их сольватной оболочки.

В литературе процесс пересольватации криптанда[2.2.2] в смешанных растворителях охарактеризован данными об изменении энергии Гиббса переноса макроцикла из воды в смеси вода–ацетонитрил [59]. В работе [59] установлено, что в отличие от водно-диметилсульфоксидных смесей в водно-ацетонитрильном растворителе ослабление сольватации криптанда[2.2.2] происходит лишь при высоком содержании ацетонитрила. При переходе от воды к индивидуальным органическим растворителям ослабление сольватации криптанда[2.2.2] наблюдается в преобладающем большинстве случаев. Данные работ [25, 26, 60] демонстрируют, что перенос криптанда[2.2.2] из воды в неводные растворители (диметилформамид, пропиленкарбонат, нитрометан, жидкие углеводороды, низшие спирты,

эфиры, нитрилы) характеризуется положительной величиной $\Delta_{tr}G^\circ$. Отрицательное значение энергии Гиббса переноса криптанда[2.2.2] наблюдается при переходе от воды к хлороформу и дихлорметану [25].

Сольватирующая способность растворителя определяется рядом параметров, такими как диэлектрическая проницаемость растворителя, его склонность к автопротолизу, полярность, донорно-акцепторные числа и др. [61–67]. Взаимодействия между молекулами растворенного вещества и растворителя устанавливаются с участием разных по природе сил. Зачастую влияние концентрации органического соразтворителя в водно-органических смесях на количественные характеристики процесса сольватации можно оценить с электростатических позиций [61, 68]. В данной работе математическая обработка экспериментальных результатов показала отсутствие линейной корреляции изменения энергии Гиббса переноса криптанда[2.2.2] из воды в смеси вода–ДМСО от обратных значений диэлектрической проницаемости ($1/\epsilon$) [68] и показателей констант автопротолиза (pK_S) [69] водно-диметилсульфоксидного растворителя (рис. 3), что может указывать на проявление специфической сольватации [70]. Для оценки роли специфической сольватации используют донорно-акцепторные числа (D_N (ккал/моль), A_N) [65, 66, 71]. Молекулы, содержащие донорные

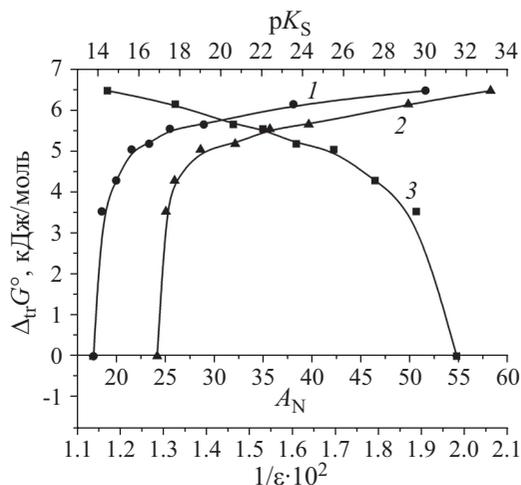


Рис. 3. Функции переноса криптанда[2.2.2] из воды в водно-диметилсульфоксидный растворитель: 1 – $\Delta_{tr}G^\circ(\text{Cryp}) = f(pK_S)$, 2 – $\Delta_{tr}G^\circ(\text{Cryp}) = f(1/\epsilon)$, 3 – $\Delta_{tr}G^\circ(\text{Cryp}) = f(A_N)$.

атомы азота и кислорода, характеризуются высоким значением донорных чисел [например, $D_N = 59.0$ (аммиак [72]), $D_N = 50.0$ (этилендиамин [73]), $D_N = 37.1$ (триэтиламин [74]), $D_N = 19.2$ (диэтиловый эфир [74])], что позволяет судить о высокой электронодонорной способности криптанда[2.2.2]. Соответственно, переход от воды ($D_N = 18$ [75]) к диметилсульфоксиду ($D_N = 29.8$ [71], $D_N = 30.0$ [76]) не создает благоприятные условия для сольватации макроцикла. Зависимость $\Delta_r G^\circ(\text{Cryp})$ от акцепторного числа водно-диметилсульфоксидного растворителя [77] описывается линейной корреляцией, характеризующей определенный вклад специфических взаимодействий в сольватации криптанда[2.2.2], в области концентраций ДМСО 0.3–1.0 мол. доли (рис. 3). Нелинейность зависимостей, представленных на рис. 3, в области малых концентраций диметилсульфоксида может быть связана со структурной перестройкой растворителя при добавлении ДМСО (нарушением высокоструктурированной H-сетки воды, образованием гидратов $n\text{ДМСО} \cdot m\text{H}_2\text{O}$ [78–82]). Некоторые физико-химические свойства и термодинамические параметры водно-диметилсульфоксидных смесей изменяются экстремально в зависимости от концентрации диметилсульфоксида, проходя через максимум или минимум при $x_{\text{ДМСО}} = 0.3\text{--}0.4$ мол. доли [78–86]). Полученные в работе зависимости $\Delta_r G^\circ(\text{Cryp})$ от содержания ДМСО и свойств водно-диметилсульфоксидных смесей имеют перегиб в данной области составов смешанного растворителя.

ВЫВОДЫ

Таким образом в настоящей работе установлено, что увеличение концентрации диметилсульфоксида в водно-органическом растворе приводит к ослаблению сольватации криптанда[2.2.2]. Полученные результаты дополняют справочные данные по термодинамическим свойствам криптантов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали криптанд[2.2.2] (Merck KGaA, Германия, содержание основного компонента $\geq 99\%$), воду (бидистиллят), гексан (ХЧ), диметилсульфоксид (ХЧ), хлорную кислоту (ХЧ).

Определение энергии Гиббса переноса криптанда[2.2.2] из воды в водно-диметилсульфоксидный

растворитель методом распределения частиц между двумя несмешивающимися фазами выполнено при температуре 298 К. Исходный водно-диметилсульфоксидный (водный) раствор криптанда[2.2.2] готовили с концентрацией $8 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Для проведения эксперимента в герметичную термостатируемую ячейку помещали равные аликвоты (по 10 мл) водно-диметилсульфоксидного (водного) раствора криптанда[2.2.2] и гексана. В течение 8 ч проводили перемешивание. После отстаивания гетерогенной системы в течение 15 ч отбирали пробу нижнего водно-диметилсульфоксидного (водного) слоя. Равновесную концентрацию криптанда[2.2.2] в нижнем слое устанавливали методом потенциометрического титрования по хлорной кислоте, раствор которой готовился на основе водно-диметилсульфоксидного растворителя соответствующего состава. Равновесную концентрацию криптанда[2.2.2] в верхнем гексановом слое рассчитывали по разности исходной концентрации криптанда[2.2.2] и равновесной в водно-диметилсульфоксидном (водном) слое.

ФИНАНСОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки России (соглашение № 075-15-2021-671) с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием Ивановского государственного химико-технологического университета.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ferry J., Larson R.A.* // J. Chromatogr. Sci. 1991. Vol. 29. N 11. P. 476. doi 10.1093/chromsci/29.11.476
2. *Alzakia F.I., Sun W., Pennycook S.J., Tan S.C.* // ACS Appl. Mater. Interfac. 2020. Vol. 12. N 2. P. 3096. doi 10.1021/acsmi.9b14510
3. *Liu L., Li B., Ouyang J., Wu Y.* // Food Chem. 2020. Vol. 333. P. 127488. doi 10.1016/j.foodchem.2020.127488
4. *Eugene-Osoikhia T.T., Emesiani M.C.* // Chem. Search J. 2019. Vol. 10. N 2. P. 1. <http://www.ajol.info/index.php/csj>
5. *Сатьясилан М., Сатишкумар К., Неполрадэ А., Малик Д.А., Шупенюк В.* // Макрогетероциклы. 2022. Т. 15. № 1. С. 59. doi 10.6060/mhc224206n

6. *Muhieddine M.H., Viswanath S.K., Armstrong A., Galindo A., Adjiman C.S.* // Chem. Eng. Sci. 2022. Vol. 264. P. 118125. doi 10.1016/j.ces.2022.118125
7. *Kurada K.V., Agarwal A., De S.* // Polym. Int. 2020. Vol. 69. P. 920. doi 10.1002/pi.6034
8. *Трубачев А.В., Суханов Е.А.* // Аналитика и контроль. 2007. Т. 11. № 4. С. 242.
9. *Zaitsev D., Egorov I., Agafonov V.* // Chemosensors. 2022. Vol. 10. N 3. P. 111. doi 10.3390/chemosensors10030111
10. *Torkaman P., Yoshimura A., Lavkulich L.M., Veiga M.M.* // Metals. 2023. Vol. 13. N 11. P. 1855. doi 10.3390/met13111855
11. *Maldonado A.M., Basdogan Y., Berryman J.T., Rempé S.B., Keith J.A.* // J. Chem. Phys. 2020. Vol. 152. P. 130902. doi 10.1063/1.5143207
12. *Guo-Zhu J., Jie Q.* // Fluid Phase Equilib. 2014. Vol. 365. P. 5. doi 10.1016/j.fluid.2013.12.014
13. *Gholiee Y., Salehzadeh S.* // J. Mol. Liq. 2020. Vol. 309. P. 113149. doi 10.1016/j.molliq.2020.113149
14. *Li Z., Shen Y., Huang C.* // J. Chem. Thermodyn. 2023. Vol. 185. P. 107109. doi 10.1016/j.jct.2023.107109
15. *Inoue H., Zhou H., Ando H., Nakagawa S., Yamada T.* // Chem. Sci. 2024. Vol. 15. P. 146. doi 10.1039/D3SC04955H
16. *Liu C., Zhao D., Zhang H., Wang Y., Bai H., Liu Q.* // Fluid Phase Equilib. 2021. Vol. 550. P. 113236. doi 10.1016/j.fluid.2021.113236
17. *Robertson H., Nelson A.R.J., Prescott S.W., Webber G.B., Wanless E.J.* // Polym. Chem. 2023. Vol. 14. P. 1526. doi 10.1039/D2PY01487D
18. *Хираока М.* Краун-соединения. Свойства и применение. М.: Мир, 1986. 363 с.
19. *Blevins D.W., Rigney G.H., Fang M.Y., Akula M.R., Osborne G.R.* // Nucl. Med. Biol. 2019. Vol. 74. P. 41. doi 10.1016/j.nucmedbio.2019.07.008
20. *Amendola A., Bergamaschi G., Boiocchi M., Albertoc R., Braband H.* // Chem. Sci. 2014. Vol. 5. P. 1820. doi 10.1039/c3sc53504e
21. *Arnaud-Neu F., Spiess B., Schwing-Weill M.J.* // Am. Chem. Soc. 1982. Vol. 104. N 21. P. 5641. doi 10.1021/ja00385a014
22. *Рудаков О.Б., Востров И.А., Федоров С.В., Филиппов А.А., Селеменев В.Ф., Приданцев А.А.* Спутник хроматографиста. Методы жидкостной хроматографии. Воронеж: Водолей, 2004. 528 с.
23. *Гразддан К.В., Гамов Г.А., Душина С.В., Шарнин В.А.* // ЖФХ. 2012. Т. 86. № 11. С. 1802; *Grazhdan K.V., Gamov G.A., Dushina S.V., Sharnin V.A.* // Russ. J. Phys. Chem. (A). 2012. Vol. 86. N 11. P. 1679. doi 10.1134/S0036024412110131
24. *Аксенова Е.Н.* Элементарные способы оценки погрешностей результатов прямых и косвенных измерений. М.: МИФИ, 2003. 16 с.
25. *Marcus Y.* // Rev. Anal. Chem. 2004. Vol. 23. N 4. P. 269. doi 10.1515/REVAC.2004.23.4.269
26. *Abraham M.H., Ling H.C.* // J. Chem. Soc. Farad. Trans. I. 1984. Vol. 80. P. 3445. doi 10.1039/F19848003445
27. *Kalidas C., Hefter G., Marcus Y.* // Chem. Rev. 2000. Vol. 100. N 3. P. 819. doi 10.1021/cr980144k
28. *Kalidas C., Raghunath R.* // Phys. Chem. Liq. 1999. Vol. 37. P. 175. doi 10.1080/00319109908045124
29. *Зятыкова Л.А., Гречин А.Г., Афанасьев В.Н.* // Коорд. хим. 2004. Т. 30. № 11. С. 854; *Zyat'kova L.A., Grechin A.G., Afanas'ev V.N.* // Russ. J. Coord. Chem. 2004. Vol. 30. N 11. P. 805. doi 10.1023/B:RUCC.0000047468.78685.78
30. *Jimenez-Gravalos F., Diaz N., Francisco E., Martin-Pendas A., Suarez D.* // Chem. Phys. Chem. 2018. Vol. 19. N 24. P. 3425. doi 10.1002/cphc.201800733
31. *Chung Y., Vermeire F.H., Wu H., Walker P.J., Abraham M.H., Green W.H.* // J. Chem. Inf. Model. 2022. Vol. 62. N 3. P. 433. doi 10.1021/acs.jcim.1c01103
32. *Tomar D.S., Asthagiri D., Weber V.* // Biophys. J. 2013. Vol. 105. N 6. P. 1482. doi 10.1016/j.bpj.2013.08.011
33. *Soteras I., Orozco M., Javier L.F.* // Brazil. J. Phys. 2004. Vol. 34. N 1. P. 48. doi 10.1590/S0103-97332004000100008
34. *Батов Д.В.* // От химии к технологии. 2020. Т. 2. № 2. С. 1. doi 10.52957/27821900_2021_02_8
35. *Ureel Y., Vermeire F.H., Sabbe M.K., Van Geem K.M.* // Chem. Eng. J. 2023. Vol. 472. N 15. P. 144874. doi 10.1016/j.cej.2023.144874
36. *Шарнин В.А., Усачева Т.Р., Кузьмина И.А., Гамов Г.А., Александрыйский В.В.* Комплексообразование в неводных средах. М.: Ленанд, 2019. 304 с.
37. *Усачева Т.Р., Кузьмина И.А., Шарнин В.А., Сидоренко Н.С., Воронина С.И.* // ЖФХ. 2011. Т. 85. № 6. С. 1047; *Usacheva T.R., Kuz'mina I.A., Sharnin V.A., Sidorenko N.S., Voronina S.I.* // Russ. J. Phys. Chem. (A). 2011. Vol. 85. N 6. P. 952. doi 10.1134/S0036024411060331
38. *Thaler A., Cox B.G., Schneider H.* // Inorg. Chim. Acta. 2003. Vol. 351. P. 123. doi 10.1016/S0020-1693(03)00193-2
39. *Shakeel F., Haq N., Salem-Bekhit M.M., Raish M.* // J. Mol. Liq. 2017. Vol. 225. P. 833. doi 10.1016/j.molliq.2016.11.009
40. *Alshahrani S.M., Shakeel F.* // Molecules. 2020. Vol. 25. N 9. P. 2124. doi 10.3390/molecules25092124
41. *Shakeel F., Mothana R.A., Haq N., Siddiqui N.A., Al-Oqail M.M., Al-Rehaily A.J.* // J. Mol. Liq. 2016. Vol. 220. P. 823. doi 10.1016/j.molliq.2016.05.015
42. *Shakeel F., Alshehri S., Imran M., Haq N., Alanazi A., Anwer M.K.* // Molecules. 2020. Vol. 25. N 1. P. 171. doi 10.3390/molecules25010171
43. *Yuan Y., Farajtabar A., Kong L., Zhao H.* // J. Chem. Thermodyn. 2019. Vol. 136. P. 123. doi 10.1016/j.jct.2019.05.007

44. *Li W., Farajtabar A., Xing R., Zhu Y., Zhao H.* // J. Chem. Eng. Data. 2020. Vol. 65. N 4. P. 1695. doi 10.1021/acs.jced.9b01051
45. *Tinjaca D.A., Martinez F., Almanza O.A., Pena M.A., Jouyban A., Acree Jr.W.E.* // Liquids. 2022. Vol. 2. P. 161. doi 10.3390/liquids2030011
46. *Zhao X., Farajtabar A., Han G., Zhao H.* // J. Chem. Thermodyn. 2020. Vol. 144. P. 106085. doi 10.1016/j.jct.2020.106085
47. *Cysewski P., Przybyłek M., Kowalska A., Tymorek N.* // Int. J. Mol. Sci. 2021. Vol. 22. N 14. P. 7365. doi 10.3390/ijms22147365
48. *Shakeel F., Haq N., Alshehri S., Alenazi M., Alwhaibi A., Alsarra I.A.* // Molecules. 2023. Vol. 28. P. 7110. doi 10.3390/molecules28207110
49. *Ganai S., Mukherjee P., Mahali K., Saha A., Hossain A., Soldatov A.V., Henaish A.M.A., Ahmed J., Roy S.* // New J. Chem. 2023. Vol. 47. P. 13547. doi 10.1039/d3nj02412a
50. *Zhu C., Zhou Y., Zhao H., Farajtabar A.* // Chem. Thermodyn. 2020. Vol. 150. P. 106229. doi 10.1016/j.jct.2020.106229
51. *Usacheva T.R., Volynkin V.A., Panyushkin V.T., Lindt D.A., Pham T.L., Nguyen T.T.H., Le T.M.H., Alister D.A., Kabirov D.N., Kuranova N.N., Gamov G.A., Kushnir R.A., Biondi M., Giancola C., Sharnin V.A.* // Molecules. 2021. Vol. 26. N 15. P. 4408. doi 10.3390/molecules26154408
52. *Куранова Н.Н., Кабиоров Д.Н., Кашина О.В., Фам Т.Л., Усачева Т.Р.* // Изв. вузов. Сер. хим. и хим. технол. 2020. Т. 63. № 10. С. 23. doi 10.6060/ivkkt.20206310.6285
53. *Jabbari M., Khosravi N., Feizabadi M., Ajloo D.* // RSC Adv. 2017. Vol. 7. P. 14776. doi 10.1039/c7ra00038c
54. *Li X., Zhu Y., Zhang X., Farajtabar A., Zhao H.* // J. Chem. Eng. Data. 2020. Vol. 65. N 4. P. 1976. doi 10.1021/acs.jced.9b01139
55. *Гессе Ж.Ф., Исаева В.А., Шарнин В.А.* // ЖФХ. 2010. Т. 84. № 2. С. 385; *Gesse Zh.F., Isaeva V.A., Sharnin V.A.* // Russ. J. Phys. Chem. (A). 2010. Vol. 84. N 2. P. 329. doi 10.1134/S0036024410020299
56. *Наумов В.В., Исаева В.А., Шарнин В.А.* // ЖФХ. 2014. Т. 88. № 3. P. 443. doi 10.7868/S0044453714030194; *Naumov V.V., Isaeva V.A., Sharnin V.A.* // Russ. J. Phys. Chem. (A). 2014. Vol. 88. N 3. P. 433. doi 10.1134/S0036024414030194
57. *Нищенков А.В., Шарнин В.А., Шорманов В.А., Крестов Г.А.* // ЖФХ. 1990. Т. 84. № 1. С. 114.
58. *Mucci A., Domain R., Benoit R.L.* // Can. J. Chem. 1980. Vol. 58. N 9. P. 953. doi 10.1139/v80-151
59. *Cox B. G., Firman P., Gudlin D., Schneider H.* // J. Phys. Chem. 1982. Vol. 86. N 25. 4988. doi 10.1021/j100222a030
60. *Namor A.F.D., Ponce H.B., Viguria E.C.* // J. Chem. Soc. Farad. Trans. I. 1986. Vol. 82. P. 2811. doi 10.1039/F19868202811
61. *Чуев Г.Н., Базилевский М.В.* // Усп. хим. 2003. Т. 72. № 9. С. 827; *Chuev G.N., Basilevsky M.V.* // Russ. Chem. Rev. 2003. Vol. 72. N 9. P. 735. doi 10.1070/RC2003v-072n09ABEH000775
62. *Xue M., Huang D.-Z., Yang K.-X., Chen L.-Z., Zheng Z.-H., Xiang Y., Huang Q.-W., Wang J.-L.* // J. Mol. Liq. 2021. Vol. 330. P. 115639. doi 10.1016/j.molliq.2021.115639
63. *Танганов Б.Б., Могнонов Д.М.* // Изв. вузов. Прикл. хим. и биотехнол. 2019. Т. 9. № 4. С. 612. doi 10.21285/2227-2925-2019-9-4-612-620
64. *Dolui B.K., Bhattacharya S.K., Kundu K.K.* // Ind. J. Chem. (A). 2007. Vol. 46. P. 1081.
65. *Цыпина Н.А., Кижняев В.Н., Адамова Л.В.* // Высокомол. соед. (А). 2003. Т. 45. N 10. С. 1718.
66. *Тюнина Е. Ю., Баделин В. Г.* // Жидкие кристаллы и их практ. использование. 2010. Вып. 3 (33). С. 64.
67. *Эмануэль Н.М., Кнорре Д.Г.* Курс химической кинетики. М.: Высшая школа, 1984. 463 с.
68. *Yang L.-J., Yang X.-Q., Huang K.-M., Jia G.-Z., Shang H.* // Int. J. Mol. Sci. 2009. Vol. 10. P. 1261. doi:10.3390/ijms10031261
69. *Bosch E., Fonrodona G., Rafols C., Roses M.* // Analyt. Chim. Acta. 1997. Vol. 349. N 1–3. P. 367. doi 10.1016/S0003-2670(97)00191-8
70. *Баялтинская Л.Н.* // Усп. хим. 1979. Т. 48. № 4. С. 772.
71. *Gutmann V.* // Electrochim. Acta. 1976. Vol. 21. N 9. P. 661. doi 10.1016/0013-4686(76)85034-7
72. *Блументаль Г., Энгельс З., Фиц И., Хабердигцль В., Хекнер К.-Х., Хенрион Г., Ландсберг Р., Шмидт В., Шольц Г., Штарке П., Вильке И., Вильке К.-Т.* Аноорганикум. М.: Мир, 1984. 668 с.
73. *Цветков В.Г., Буслаева М.Н., Кругляк А.И.* // Реакц. способн. орг. соед. 1980. Т. 17. Вып. 2(62). С. 129.
74. *Райхард К.* Растворители и эффекты среды в органической химии. М.: Мир, 1991. 763 с.
75. *Каранетьяну М.Х.* Введение в теорию химических процессов. М.: Высшая школа, 1981. 333 с.
76. *Katayama M., Shinoda M., Ozutsumi K., Funahashi S., Inada Y.* // Analyt. Sci. 2012. Vol. 28. N 2. P. 103. doi 10.2116/analsci.28.103
77. *Mayer U., Gerger W., Gutmann V.* // Monatsh. Chem. 1977. Vol. 108. N 2. P. 489. doi 10.1007/BF00902004
78. *Сергиевский В.В., Скоробогатько Д.С., Рудаков А.М.* // ЖФХ. 2010. Т. 84. № 3. С. 412; *Sergievskii V.V., Skorobogat'ko D.S., Rudakov A.M.* // Russ. J. Phys. Chem. (A). 2010. Vol. 84. N 3. P. 350. doi 10.1134/S0036024410030027
79. *Верстакова Е.С., Коробкова С.А., Носаева Т.А.* // ЖФХ. 2020. Т. 94. № 4. С. 564. doi 10.31857/S004445372004024X; *Verstakov E.S., Korobkova S.A., Nosaeva T.A.* // Russ. J. Phys. Chem. (A). 2020. Vol. 94. N 4. P. 738. doi 10.1134/S003602442004024X

80. *Aguilar M., Dominguez H., Pizio O.* // *Cond. Matter Phys.* 2022. Vol. 25. N 3. P. 33202. doi 10.5488/CMP.25.33202
81. *Kirchner B., Reiher M.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2002. Vol. 124. N 21. P. 6206. doi 10.1021/ja017703g
82. *Plowas I., Swiergiel J., Jadzyn J.* // *J. Chem. Eng. Data* 2013. Vol. 58. N 6. P. 1741. doi 10.1021/je400149j
83. *Wong D.B., Sokolowsky K.P., El-Barghouthi M.I., Fenn E.E., Giammanco C.H., Sturlaugson A.L., Fay-er M.D.* // *J. Phys. Chem. (B).* 2012. Vol. 116. P. 5479. doi 10.1021/jp301967e
84. *Lam S.Y., Benoi R.L.* // *Can. J. Chem.* 1974. Vol. 52. N 5. P. 718. doi 10.1139/v74-113
85. *Macdonald D.D., Hynes J.B.* // *Can. J. Chem.* 1971. Vol. 49. N. 4. P. 611. doi 10.1139/v71-098
86. *Idrissi A., Marekha B., Barj M., Jedlovszky P.* // *J. Phys. Chem. (B).* 2014. Vol. 118. N 29. P. 8724. doi 10.1021/jp503352f

Gibbs Energy of Cryptand[2.2.2] Transfer from Water to Aqueous Dimethyl Sulfoxide Solvent

V. A. Isaeva^{a,*}, E. I. Pogodina^a, A. S. Katolikova^a, and K. V. Grazhdan^{a,*}

^a *Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Ivanovo, 153000 Russia*

^{*}*e-mail: grazhdan_kv@isuct.ru*

Received March 5, 2024; revised April 10, 2024; accepted April 12, 2024

We represent the Gibbs energies of cryptand[2.2.2] transfer from water to different composition water–dimethyl sulfoxide solvent. The Gibbs energies were determined by interphase distribution of cryptand[2.2.2] between two immiscible solvents. We conclude, that when the dimethyl sulfoxide concentration increases, the cryptand[2.2.2] solvation is weakening.

Keywords: cryptand, solvation, distribution coefficient, Gibbs energy, water–dimethyl sulfoxide solvent

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ И СВОЙСТВА ВОДНО-МЕТАНОЛЬНОГО РАСТВОРА ФОРМАЛЬДЕГИДА

© 2024 г. Н. Н. Гибадуллина^{1,*}, Э. Р. Ишмияров², А. И. Волошин^{1,2}, Р. Ф. Галлямова¹,
А. Р. Мухамедьярова¹, В. А. Докичев¹

¹ Уфимский институт химии Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук,
Уфа, 450054 Россия

² ООО «РН-БашНИПИнефть», Уфа, 450103 Россия

*e-mail: hetcom@anrb.ru

Поступило в редакцию 8 апреля 2024 г.

После доработки 26 апреля 2024 г.

Принято к печати 27 апреля 2024 г.

На основе взаимодействия параформа с метанолом и водой в концентрациях 10.8, 11.6 и 22.7 моль/л в присутствии каталитических количеств моноэтаноламина разработан метод получения бактерицида, который в концентрации 500 мг/л полностью ингибирует образование сероводорода на накопительной культуре планктонной формы сульфатовосстанавливающих бактерий в количестве 10^6 кл/мл. Изучен состав полученного бактерицида, его эффективность и коррозионные свойства. С помощью сканирующей электронной микроскопии с использованием системы для энергодисперсионного микроанализа показано, что образующиеся в процессе коррозионного воздействия бактерицида на сталь марки Ст-20 продукты коррозии представляют собой оксиды железа.

Ключевые слова: формальдегид, бактерицид, сульфатовосстанавливающие бактерии, коррозия, продукты коррозии

DOI: 10.31857/S00444460X24020111, **EDN:** GUOAEU

ВВЕДЕНИЕ

Формальдегид широко используется в качестве реагента и прекурсора при синтезе разнообразных химических полупродуктов, смол, полимеров, нанопористых органических гелей и биологически активных соединений [1–5]. Растворы формальдегида и его производных в воде и органических растворителях – метаноле, этиленгликоле, глицерине и пропиленгликоле служат эффективными средствами против вирусов, бактерий, различных микроорганизмов и широко применяются в нефтепромышленной химии в качестве бактерицидных агентов и нейтрализаторов сероводорода [6–13]. Природа формальдегида в растворах метанола и/или воды была предметом многочисленных исследований [14–22]. При растворении формальдегида (параформа – полиоксиметилена) происходит образование

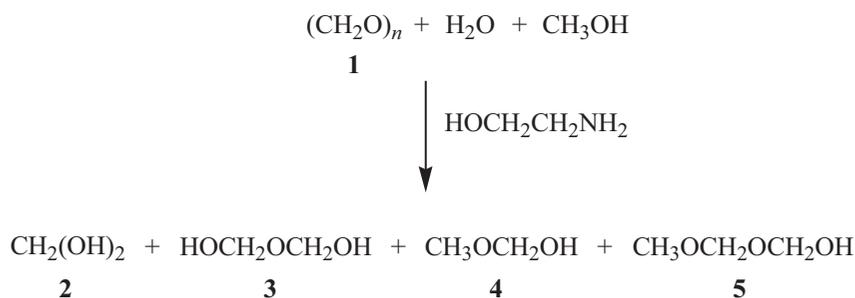
сложной равновесной смеси гидроксиметанола, метоксиметанола и низкомолекулярных олигомеров формальдегида (метиленгликолей и метоксигликолей), состав которой оказывает существенное влияние на физико-химические свойства, бактерицидные характеристики и на реакционную способность формальдегида, так как скорость диссоциации метоксигликолей формальдегида в 2–3 раза меньше скорости диссоциации метиленгликоля [16].

Как правило, данные растворы получают кипячением параформа в воде или алифатическом спирте. Ранее [16] нами было показано, что Et_3N катализирует превращение полиоксиметилена в метоксигликоли в растворе метанола.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В данной работе показано, что взаимодействие параформа **1** с метанолом и водой в концентрациях

Схема 1.



10.8, 11.6 и 22.7 моль/л в присутствии каталитических количеств моноэтаноламина (0.15 моль/л) протекает при нагревании в течение 4 ч с образованием смеси метиленгликоля **2**, диметиленгликоля **3**, метоксиметанола **4** и метилового эфира диметиленгликоля **5** в соотношении 2.5:1:15:1.5 соответственно с количественным выходом в расчете на параформ (схема 1). Предварительными экспериментами установлено,

что данное соотношение исходных реагентов и концентрации являются оптимальными для получения водно-метанольного раствора формальдегида с требуемой температурой застывания менее -50°C и вязкостью при температуре -40°C не более $500 \text{ мм}^2/\text{с}$ [23]. Например, раствор формальдегида в смеси метанола и воды в концентрациях 5.67, 8.51 и 36.4 моль/л соответственно застывает при -32°C .

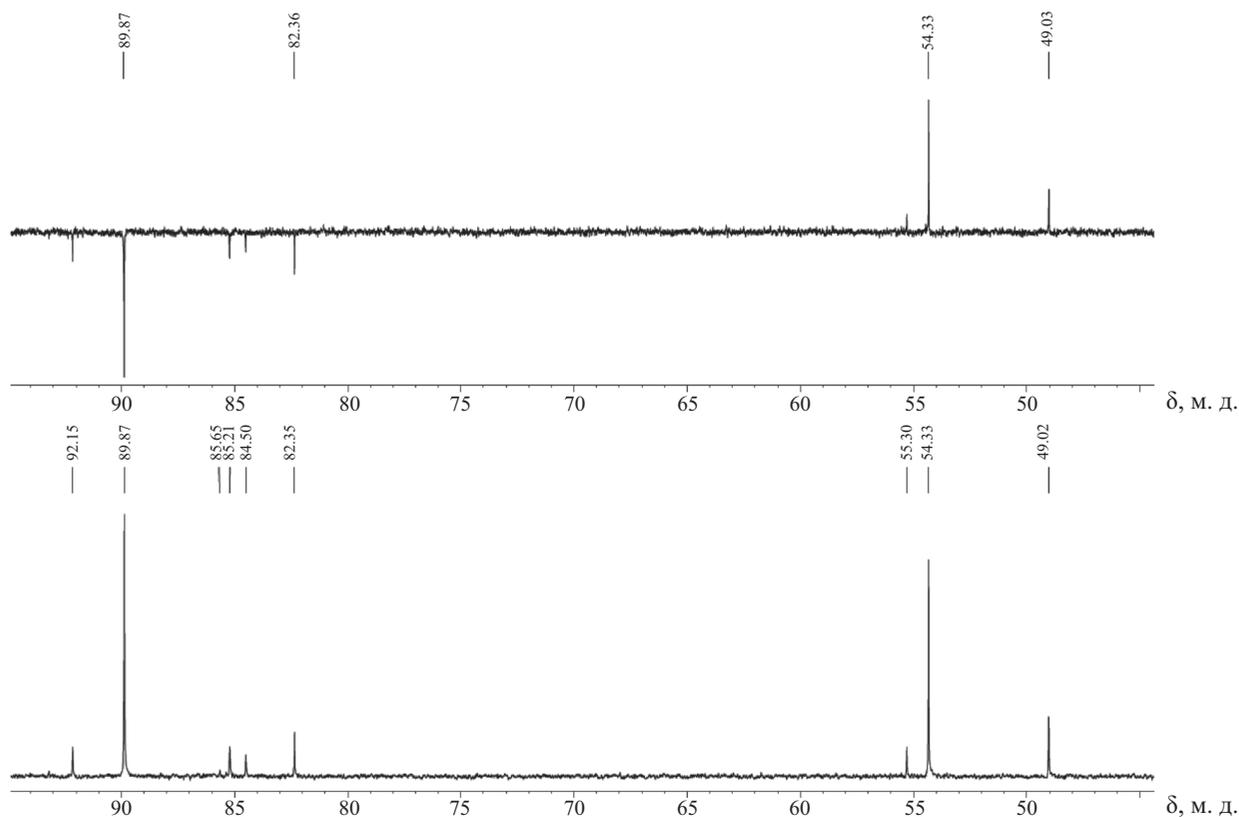


Рис. 1. Спектр ЯМР ^{13}C водно-метанольного раствора параформа в $\text{DMSO}-d_6$.

Количественный состав и строение образующихся продуктов устанавливали при 20°C методами ЯМР ¹H и ¹³C с использованием литературных данных [15, 21]. Использование DEPT 135 спектра ЯМР ¹³C{¹H} позволяет выявить сигналы метильных и метиленовых групп (рис. 1). При этом сигналы групп CH₃ имеют положительную амплитуду, а сигналы групп CH₂ – отрицательную. Сигналы углеродов метильных групп метоксиметанола **4** и метилового эфира диметиленгликоля **5** проявляются при δ_C 54.33 и 55.30 м. д. соответственно, а метиленовых фрагментов – при 89.87, 85.21 и 92.15 м. д.

В выбранных нами условиях, согласно данным ИК, ЯМР ¹H и ¹³C спектроскопии, свободный формальдегид, как и более высокомолекулярные метиленгликоли и метоксиметиленгликоли, в реакционной массе в отличие от работы [15] практически не наблюдались.

Известно, что одним из наиболее эффективных средством борьбы с бактериальной микрофлорой нефтепромысловых сред – сульфатвосстанавливающими бактериями, вызывающими коррозию нефтепромыслового оборудования, является применение химических реагентов – бактерицидов, среди которых широкое распространение получили нефтепромысловые реагенты на основе формальдегида [7, 8, 10]. В связи с этим мы изучили бактерицидную активность полученного раствора параформа.

Определение эффективности бактерицидного действия раствора параформа по отношению к планктонным формам сульфатвосстанавливающих бактерий проводили на накопительной культуре

штаммов микроорганизмов в соответствии с методикой [23].

Эффективность подавления жизнедеятельности бактерий (Z, %) рассчитывали по формуле (1):

$$Z = \frac{c - c_1}{c} \times 100. \quad (1)$$

Здесь c – среднее содержание H₂S в контрольных пробах, мг/л; c₁ – среднее содержание H₂S в пробах, содержащих заданное количество полученного раствора формальдегида, мг/л.

Результаты определения бактерицидной эффективности полученного водно-метанольного раствора параформа по снижению содержания сероводорода представлены в табл. 1. Установлено, что в концентрации 500 мг/л полученный состав полностью ингибирует образование сероводорода на накопительной культуре с количеством 10⁶ кл/мл.

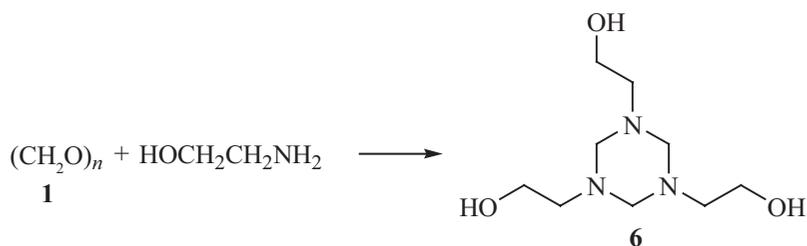
Следует отметить, что данный реагент помимо бактерицидной эффективности способен связывать сероводород, так как применяемый в качестве катализатора деструкции полиоксиметилена моноэтаноламин превращается при взаимодействии с формальдегидом в 1,3,5-три-(2-гидроксиэтил)-гексагидро-s-триазин **6** (схема 2), который не только связывает сероводород в результате реакции замещения, но и является низкотоксичным биоцидом эффективным против бактерий, грибов и дрожжей [11–13].

С целью определения коррозионного воздействия бактерицида на нефтепромысловое оборудование исследована коррозионная агрессивность данного

Таблица 1. Бактерицидная активность полученного раствора параформа.

Концентрация бактерицида, мг/дм ³	Количество H ₂ S, мг/дм ³								Защитное действие, %
	в исследуемых пробах				в контрольных пробах				
	1	2	3	среднее	1	2	3	среднее	
150	162.6	165.8	160.4	162.9	464	478	472	471	65.4
200	78.8	75.1	78.9	77.6	464	478	472	471	83.5
250	25.5	24.6	23.9	24.7	464	478	472	471	94.8
300	16.6	17.2	17	16.9	464	478	472	471	96.4
350	8.7	6.9	9.2	8.3	464	478	472	471	98.2
400	5.5	4.6	3.9	4.7	464	478	472	471	99.0
450	1.6	1.8	1.4	1.6	464	478	472	471	99.7
500	0	0	0	0.0	464	478	472	471	100.0

Схема 2.



реагента гравиметрическим методом по изменению массы образцов из углеродистой стали Ст-20 при 20°C в течение 24 ч по ГОСТ Р 9.905-2007, которая составила 0.008 г/м²·ч, что отвечает требованиям нефтяных компаний.

Методом сканирующей электронной микроскопии с использованием системы для энергодисперсионного микроанализа и рассчитанного атомного соотношения кислорода и железа равного 1.3 установлено, что образующиеся в процессе коррозионного воздействия бактерицида на сталь продукты коррозии представляют собой смесь оксидов железа FeO и Fe₂O₃ (рис. 2, табл. 2).

ВЫВОДЫ

Таким образом, изучен состав продуктов реакции, образующихся при взаимодействии параформа с

метанолом и водой в присутствии каталитических количеств моноэтаноламина. Показано, что полученный состав обладает бактерицидными свойствами и в концентрации 500 мг/л полностью ингибирует образование сероводорода на накопительной культуре планктонной формы сульфатвосстанавливающих бактерий с количеством 10⁶ кл/мл.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использованы параформальдегид марки А (Метафракс Кемикалс), метанол (ХЧ, Вектон), вода дистиллированная и моноэтаноламин (98%, Alfa Aesar).

Спектры ЯМР ¹H, ¹³C зарегистрированы на спектрометре Bruker Avance III (США) (500 и 125 МГц соответственно) в ДМСО-*d*₆. Морфология поверхности пластины из углеродистой стали Ст-20

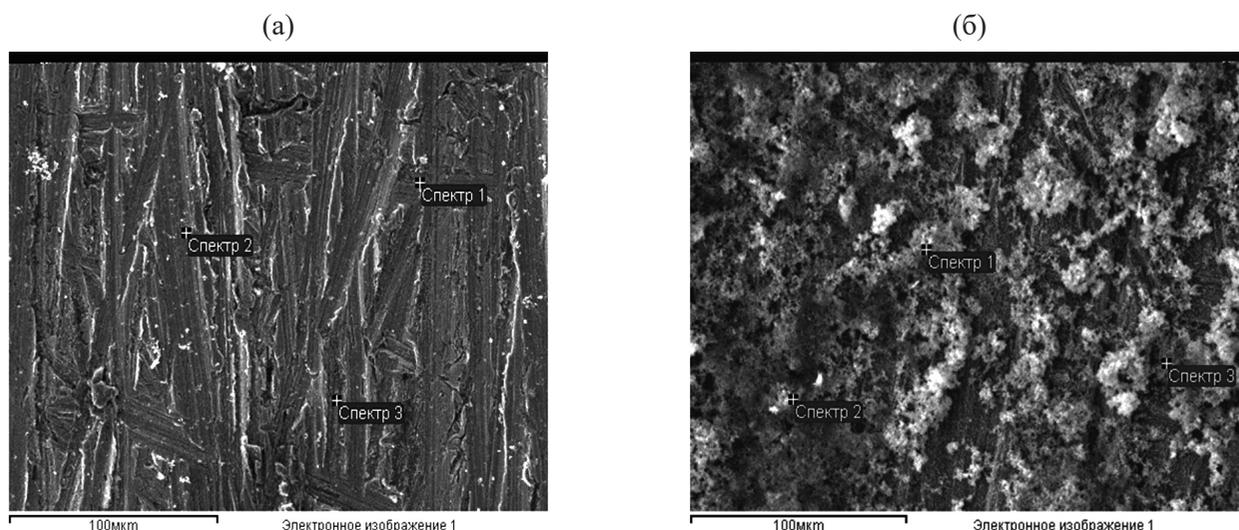


Рис. 2. СЭМ-Изображение поверхности пластины до (а) и после (б) эксперимента по коррозии.

Таблица 2. Элементный состав поверхности пластины до и после эксперимента по коррозии.

Спектр	До эксперимента	После эксперимента	
	Fe, мас%	O, мас%	Fe, мас%
Спектр 1	100.00	24.51	75.49
Спектр 2	100.00	32.31	67.69
Спектр 3	100.00	24.56	75.44
Среднее	100.00	27.13	72.87
Стандартное отклонение	0.00	4.49	4.49

исследована с помощью сканирующего электронного микроскопа модели JSM-6490LV (JEOL, Япония) в режимах вторичных электронов с ускоряющими напряжениями 20 кВ. Количественная и качественная оценка содержания химических элементов проведена с использованием системы для энергодисперсионного микроанализа INCA Energy.

Водно-метанольный раствор параформа. К 35 г (1.17 моль) параформа прибавляли 40 г (1.25 моль) метанола, 44 мл (2.44 моль) воды и 1 г (0.016 ммоль) моноэтаноламина. Полученную массу нагревали в течение 4 ч. Получили смесь метиленгликоля **2**, диметиленгликоля **3**, метоксиметанола **4** и метилового эфира диметиленгликоля **5** в соотношении 2.5:1:15:1.5. Выход 120 г, бесцветная жидкость. Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 54.33 (Me, **4**), 55.30 (Me, **5**), 82.35 (ОСН₂O, **2**), 84.50 (ОСН₂O, **3**), 85.21 (ОСН₂, **5**), 89.87 (ОСН₂, **4**), 92.15 (ОСН₂ОН, **5**). Температура застывания раствора составила менее -56°C по ГОСТ 20287-91.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Гибадуллина Наталья Николаевна, ORCID <https://orcid.org/0000-0002-0346-8560>

Волошин Александр Иосифович, ORCID <https://orcid.org/0000-0002-2717-5930>

Ишмияров Эмиль Робертович, ORCID <https://orcid.org/0009-0006-2112-7977>

Галлямова Рида Фадисовна, ORCID <https://orcid.org/0000-0002-6087-563X>

Мухамедьярова Айгуль Рафаиловна, ORCID <https://orcid.org/0009-0008-1299-2517>

Докичев Владимир Анатольевич, ORCID <https://orcid.org/0000-0002-0150-4628>

БЛАГОДАРНОСТЬ

Спектральные исследования выполнены с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Химия» Уфимского института химии Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gerberich H.R., Seaman G.C. Formaldehyde. Kirk–Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. New York: John Wiley & Sons, 2004.
2. Bahmanpour A.M., Hoadley A., Tanksale A. // Rev. Chem. Eng. 2014. Vol. 30. N 6. P. 583. doi 10.1515/revce-2014-0022
3. De Carvalho G.S.G., Dias R.M.P., Pavan F.R., Leite C.Q., Silva V.L., Diniz C.G., de Paula D.T.S., Coimbra E.S., Retailleau P., da Silva A.D. // Med Chem. 2013. Vol. 9. N 3. P. 351. doi 10.2174/1573406411309030005
4. Муринов Ю.И., Голубятникова Л.Г., Хисамутдинов Р.А., Докичев В.А., Бадамшин А.Г. // ЖОХ. 2020. Т. 90. Вып. 11. С. 1667; Murinov Y.I., Golubyatnikova L.G., Khisamutdinov R.A., Badamshin A.G., Dokichev V.A. // Russ. J. Gen. Chem. 2020. Vol. 90. P. 2048. doi 10.31857/S0044460X20110050
5. Гибадуллина Н.Н., Докичев В.А. // ЖОХ. 2023. Т. 59. Вып. 4. С. 421; Gibadullina N.N., Dokichev V.A. // Russ. J. Org. Chem. Vol. 59. N 4. P. 553. doi 10.1134/S1070428023040012
6. Джекебеков К.К., Асанжанова Н.Н., Нурпейсова А.С., Рыскельдинова Ш.Ж., Абсатова Ж.С., Абай Ж.С., Шаяхметов Е.А., Омуртай А.Д., Молдагулова С.У., Калимолда Э.Ж., Садикалиева С.О., Шораева К.А., Закарья К.Д. // Вопросы вирусологии. 2023. Т. 68. № 2. С. 124. doi 10.36233/0507-4088-163
7. Булдакова Н.С., Новикова Н.В., Фахриева Г.В., Жуков А.Ю., Газизянова А.Р. // Нефтепромышленное дело. 2020. Т. 6. Вып. 618. С. 68. doi 10.30713/0207-2351-2020-6(618)-68-72
8. Дегтярева И.А., Давлетбаев А.М., Минакаев Д.Т. // Вестн. ПНИПУ. Хим. технол. и биотехнол. 2022. Т. 1. С. 121.
9. Бабаев Э.Р. // Изв. ТулГУ. Естественные науки. 2022. Вып. 4. С. 12. doi 10.24412/2071-6176-2022-4-12-23

10. Глуценко В.Н., Силин М.А. Нефтепромысловая химия. М.: Интерконтакт Наука, 2010. Т. 3. 650 с.
11. Agbroko O.W., Piler K., Benson T.J. // ChemBioEng Rev. 2017. Vol. 4. N. 6. P. 339. doi 10.1002/cben.201600026
12. Fini M.N., Montesantos N., Maschiatti M., Muff J. // Sep. Purif. Technol. 2021. Vol. 277. Article ID 119641. doi 10.1016/j.seppur.2021.119641
13. Saji, Viswanathan S. // Rev. Chem. Eng. 2021. Vol. 37. N 6. P. 663. doi 10.1515/revce-2019-0049
14. Maiwald M., Fischer H.H., Ott M., Peschla R., Kuhnert Ch., Kreiter C.G., Maurer G., Hasse H. // Ind. Eng. Chem. Res. 2003. Vol. 42. N 2. P. 259. doi 10.1021/ie0203072
15. Балашов А.Л., Данов С.М., Краснов В.Л., Чернов А.Ю., Рябова Т.А. // ЖОХ. 2002. Т. 72. Вып. 5. С. 797; Balashov A.L., Danov S.M., Krasnov V.L., Chernov A.Yu., Ryabova T.A. // Russ. J. Gen. Chem. 2002. Vol. 72. N 5. P. 744. doi 10.1023/A:1019512419592
16. Ишмияров Э.Р., Латыпова Д.Р., Спирихин Л.В., Галкин Е.Г., Кулешов С.П., Докичев В.А. // ЖОХ. 2015. Т. 85. Вып. 4. С. 592; Ishmiyarov E.R., Latypova D.R., Spirikhin L.V., Galkin E.G., Kuleshov S.P., Dokichev V.A. // Russ. J. Gen. Chem. 2015. Vol. 85. P. 837. doi 10.1134/S1070363215040118
17. Dwivedi S., Mushrif S.H., Chaffee A.L., Tanksale A. // J. Mol. Liq. 2020. Vol. 301. Article ID 112444. doi 10.1016/j.molliq.2020.112444
18. Dwivedi S., Mata J., Mushrif S.H., Chaffee A.L., Tanksale A. // J. Phys. Chem. Lett. 2021. Vol. 12. P. 480. doi 10.1021/acs.jpcclett.0c03515
19. Winkelman J., Voorwinde O., Ottens M., Beenackers A., Janssen L. // Chem. Eng. Sci. 2002. Vol. 57. N 19. P. 4067. doi 10.1016/S0009-2509(02)00358-5
20. Rivlin M., Eliav U., Navon G. // J. Phys. Chem. (B). 2015. Vol. 119. N 12. P. 4479. doi 10.1021/ie403252x
21. Gaca K.Z., Parkinson J.A., Lue L., Sefcik J. // Ind. Eng. Chem. Res. 2014. Vol. 53. N 22. P. 9262. doi 10.1021/ie403252x
22. Gaca-Zajac K.Z., Smith B.R., Nordon A., Fletcher A.J., Johnston K., Sefcik J. // Vib. Spectrosc. 2018. Vol. 97. P. 44. doi 10.1016/j.vibspec.2018.05.001
23. Положение компании ПАО НК «Роснефть» № П1-01.05 Р-0339 «Применение химических реагентов на объектах добычи углеводородного сырья Компании». М.: НК «Роснефть», 2019. Версия 2.00. С. 65.

Chemical Composition and Properties of Water-Methanol Solution of Formaldehyde

N. N. Gibadullina^{a,*}, E. R. Ishmiyarov^b, A. I. Voloshin^{a,b}, R. F. Gallyamova^a,
A. R. Mukhamedyarova^a, and V. A. Dokichev^a

^a Ufa Institute of Chemistry of the Ufa Federal Research Centre of the Russian Academy of Sciences, Ufa, 450054 Russia

^b RN-BashNIPIneft LLC, Ufa, 450103 Russia

*e-mail: hetcom@anrb.ru

Received April 8, 2024; revised April 26, 2024; accepted April 27, 2024

By reacting paraform with methanol and water at concentrations of 10.8, 11.6 and 22.7 mol/l in the presence of catalytic quantities of monoethanolamine, a method was developed for obtaining a bactericide that, at a concentration of 500 mg/l, completely inhibits the formation of hydrogen sulfide in an accumulative culture of planktonic form of sulfate-reducing bacteria with a quantity of 106 cells/ml. The composition of the resulting bactericide, its effectiveness and corrosion properties were studied. Using scanning electron microscopy using a system for energy-dispersive microanalysis, it was shown that the corrosion products formed during the corrosive action of the bactericide on St-20 steel are iron oxides.

Keywords: formaldehyde, bactericide, sulfate-reducing bacteria, corrosion, corrosion products

КОМПЛЕКС ВКЛЮЧЕНИЯ Gd(III) С β -ЦИКЛОДЕКСТРИНОМ И L-ТРИПТОФАНОМ

© 2024 г. С. С. Хасаева^{1,*}, Н. Н. Буков¹, С. Н. Иванин¹, С. Л. Кузнецова¹, Э. Л. Исаева²

¹ Кубанский государственный университет, Краснодар, 350040 Россия

² Чеченский государственный университет имени А. А. Кадырова, Грозный, 364024 Россия

*e-mail: justchemist@mail.ru

Поступило в редакцию 30 января 2024 г.

После доработки 3 апреля 2024 г.

Принято к печати 3 апреля 2024 г.

Синтезирован комплекс включения гадолиния(III) с L-триптофаном (L-Trp) и β -циклодекстрином (β -CD) состава $Gd(Trp)_3Cl_3 \cdot 3\beta\text{-CD} \cdot nH_2O$. Установлено, что комплекс образуется за счет вхождения в полость β -CD ароматической части молекулы L-Trp, а ионы Gd^{3+} находятся во внешней сфере.

Ключевые слова: комплекс включения, L-триптофан, гадолиний(III), β -циклодекстрин, физико-химические методы исследования

DOI: 10.31857/S0044460X24020128, **EDN:** GUNRPA

ВВЕДЕНИЕ

L-триптофан (L-Trp) – это незаменимая α -аминокислота, которая оказывает большое влияние на метаболическую активность человека, а также травоядных животных. Биологическая роль триптофана заключается в том, что он, с одной стороны, служит «кирпичиком» для строительства собственных белков организма, а с другой – нужен для синтеза важнейших биологически активных соединений [витаминов (B_3 , ниацин) и гормонов (серотонин, мелатонин, гормон роста)]. Являясь источником мелатонина и серотонина, триптофан обладает значительными антиоксидантными свойствами [1]. Триптофан используется в качестве антиоксиданта в пищевой промышленности и в качестве биомаркера в фармацевтической промышленности [2]. С точки зрения биоактивности, комплексные соединения аминокислот с металлами (d -металлы, как известно, имеют большое значение во многих биохимических процессах в живых организмах, а f -элементы являются редкоземельными зондами) представляют большой интерес. Таким образом, при введении иона d -элемента усиливаются фармакологические

свойства, а введение f -элемента позволяет отследить пути доставки лекарственного препарата в нужную точку живого объекта [3, 4].

Плохая растворимость активного фармацевтического ингредиента в воде является серьезной проблемой [5]. В частности, комплексы аминокислот с металлами обычно имеют низкую и изменчивую биодоступность и, следовательно, неудовлетворительный терапевтический эффект. Аминокислоты к тому же химически неустойчивы, они агрегируют и под действием света и влаги могут разрушаться. В лекарственных препаратах обычно используется активная L-форма аминокислот, которая со временем, по мнению автора [6], может переходить в неактивную D-форму. Проблему устойчивости можно решить, поместив комплекс в полость другой молекулы – *хозяина*. Самыми распространенными *хозяевами*-инкапсуляторами являются β -циклодекстрины (β -CD). Одна из особенностей β -CD заключается в их способности включать в гидрофобную полость небольшие гидрофобные молекулы, тем самым повышая их растворимость, и, следовательно, стабильность и биодоступность лекарственных веществ [7].

Получение и изучение комплексов включения циклодекстринов является весьма актуальным. Хорошо исследованы бинарные комплексы типа CD–гость. Целый ряд работ посвящен комплексам включения CD с аминокислотами [8–12], модифицированного β -CD с аминокислотами [13–16], комплексам CD с металлами [17]. Тройные системы типа CD–гость–металл изучены меньше [18, 19]. Так, системы CD–аминокислота–ион металла описаны в работах [20, 21], в которых приводятся данные о комплексах включений функционализированного циклодекстрина с триптофаном и никелем(II) и комплексов тирозина с металлами Co(II) и Cu(II) с β -циклодекстрином.

В то же время, аминокислоты особенно ароматические по своей структуре являются идеальными лигандами для образования комплексов включения с CD [6]. Имея несколько активных центров для координации с металлами [3], они образуют бинарные комплексы и могут быть использованы для получения тройных комплексов. В связи с этим в данной работе получен и изучен физико-химическими методами

комплекс включения Gd(III) с β -циклодекстрином и L-триптофаном.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Комплекс включения Gd(III) с β -циклодекстрином и L-триптофаном получали смешением L-Trp, β -CD и хлорида гадолиния(III) в дистиллированной воде.

На термограмме исследуемого комплекса (рис. 1, табл. 1) можно выделить 4 стадии потери массы. Первая стадия эндоэффект при 96.6°C с потерей массы 10.99%, что соответствует процессу десорбции воды. Хорошо видно, что данный эффект разделяется на 2 максимума (96.6 и 112.5°C), что, по нашему мнению, связано, во-первых, с десорбцией воды на гидрофильной поверхности β -CD (соответствующий эффект для чистого β -CD лежит в области 80°C и имеет $\Delta m = 10.16\%$, также в работе [18] было показано, что с одной молекулой β -CD может быть связано до 10–12 молекул воды). Следующий эффект потери массы при 112.5°C связан, по нашему мнению, с отщеплением внутрисферной воды, координированной с ионами Gd^{3+} . Общее число молекул воды

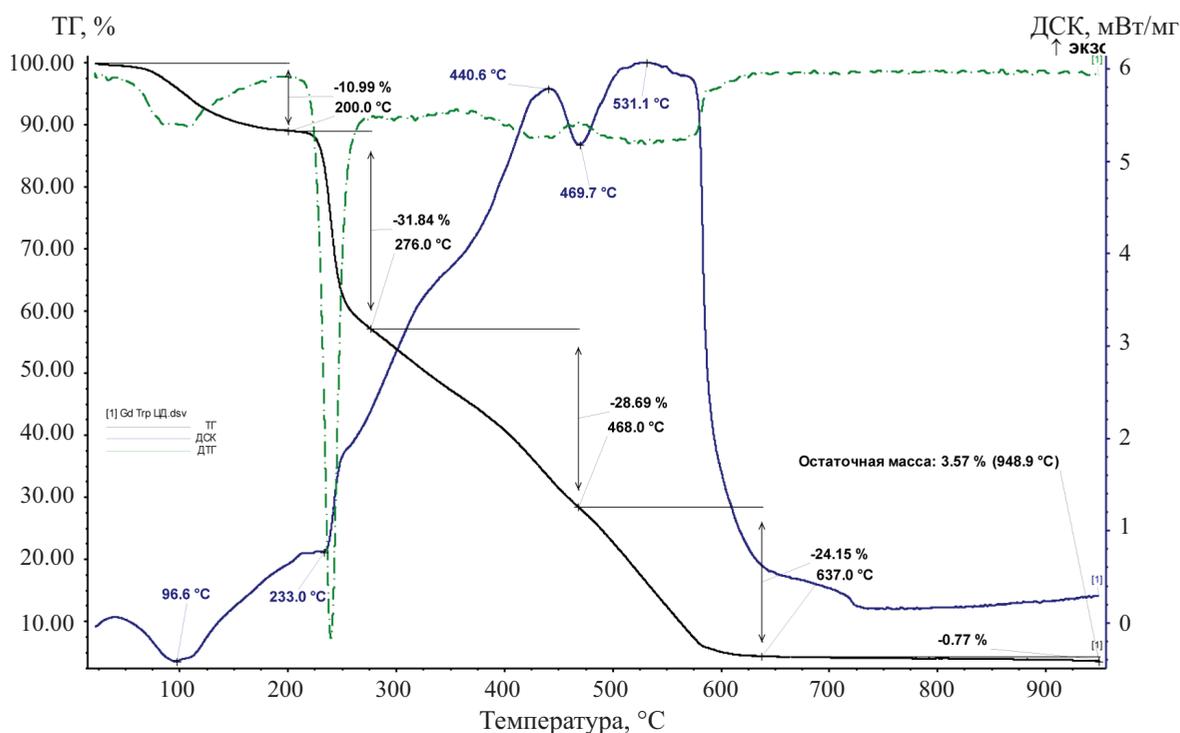


Рис. 1. Термограмма комплекса включения β -циклодекстрина с гадолинием(III) и L-триптофаном.

Таблица 1. Данные термического анализа β -CD и его комплекса включения с Gd(III) с L-Trp.^a

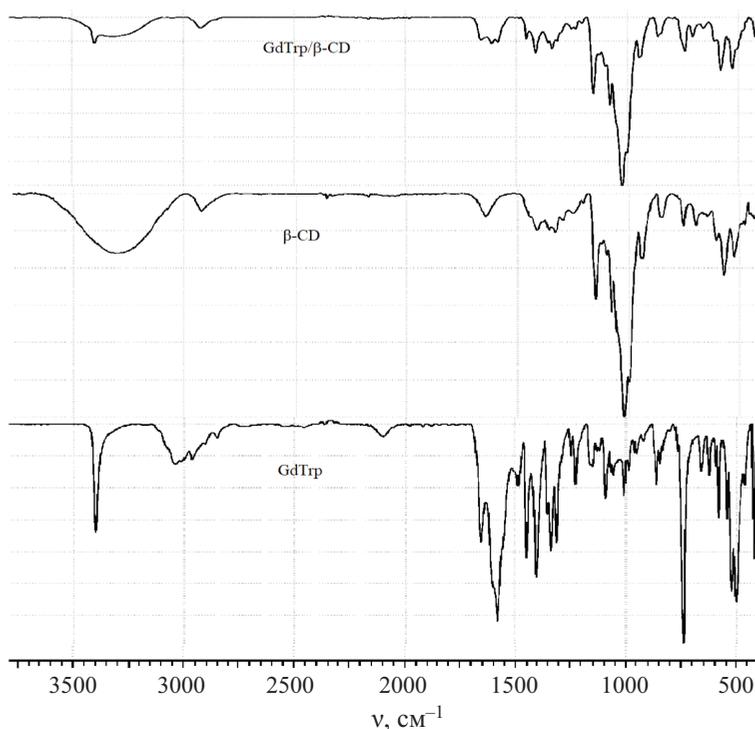
β -CD		Gd(Trp) ₃ C ₁₃ ·3 β -CD·nH ₂ O	
термоэффект, °C	потеря массы, %	термоэффект, °C	потеря массы, %
88	10.16	96.6	10.99
225	1.72	233	31.84
268			
281			
316			
336	63.24	440.6	28.69
489	23.48	531.1	24.15

^a Экзоэффекты выделены полужирным шрифтом.

в исследуемом комплексе включения варьируется в области 25–30 молекул, основная часть которых координирована на поверхности β -CD.

Эффекты термодеструкции исследуемого комплекса включения отличаются от эффектов, наблюдаемых в чистом β -CD (табл. 1) и чистом комплексе Gd³⁺ с триптофаном. Так, вторая и третья стадии пиролиза комплекса включения, вероятно,

обусловлены разложением Trp и β -CD в интервале 200–450°C (эндоэффект 233°C и экзоэффект 440°C с потерей массы 60.53%). На четвертой стадии происходит деструкция β -CD в интервале 450–640°C с потерей массы 24.15% (интенсивный экзотермический пик с максимумом при 531°C). Дальнейший нагрев до 900°C дает остаточную массу 3.6% оксихлорида гадолиния (GdClO). При

**Рис. 2.** ИК спектры GdTrp, β -CD, комплекса включения (GdTrp/ β -CD).

этом температура разложения Trp и β -CD в комплексе включения понизилась, что дополнительно связывают с образование комплекса включения [21]. Анализ данных ТГА-исследований и данных титрования на содержания металла и лиганда позволили определить состав изучаемого комплекса как $Gd(Trp)_3Cl_3 \cdot 3\beta\text{-CD} \cdot nH_2O$, где $n = 25\text{--}30$.

ИК спектры $GdTrp$, $Gd(Trp)_3Cl_3 \cdot 3\beta\text{-CD} \cdot nH_2O$, $\beta\text{-CD}$ показаны на рис. 2. ИК спектр комплекса включения схож со спектром чистого циклодекстрина, что указывает на отсутствие изменений в структуре молекулы-хозяина ($\beta\text{-CD}$) и слабое взаимодействие ее с молекулой гостя (комплекса гадолиния с триптофаном). Спектр $\beta\text{-CD}$ характеризуется широкой полосой при 3309 см^{-1} , которая принадлежит валентным колебаниям связи O–H. Валентные колебания связей C–H появляются при 2925 см^{-1} , при 1645 см^{-1} регистрируются деформационные колебания фрагмента R–O–H в СОН-группах. Полосы поглощения в области $1413\text{--}1205\text{ см}^{-1}$ относятся к деформационным колебаниям фрагментов H–C–H и H–C–C RCH₂OH и RCHOH групп. Интенсивная полоса при 1022 см^{-1} принадлежит валентным колебаниям C–O, а полоса, наблюдаемая при 1151 см^{-1} , соответствует асимметричным гликозидным валентным колебаниям фрагмента C–O–C [22, 23].

Полосы поглощения молекулы гостя накладываются на ИК спектр циклодекстрина с небольшими изменениями в интенсивности и частотах, что свидетельствует о сохранении комплекса гадолиния с триптофаном при образовании тройного комплекса и слабом взаимодействии его с молекулой хозяина [6]. При отнесении полос поглощений триптофана и его комплекса с Gd^{3+} использовали данные из работ [24, 25]. Данные ИК спектров комплекса гадолиния(III) с триптофаном подтверждают координацию иона гадолиния(III) с ионизированной карбоксильной группой (частоты асимметричных и симметричных валентных колебаний карбоксильной группы COO^- – $1610, 1413\text{ см}^{-1}$). Поглощение иминогруппы гетероцикла (3400 и 1583 см^{-1}) и ионизированной α -аминогруппы NH_3^+ (1454 см^{-1}) в комплексе и лиганде не изменяется, что свидетельствует о неучастии этих групп в образовании координационной связи с ионом гадолиния(III).

В спектрах исследуемого комплекса включения наблюдается наложение полос поглощения $\beta\text{-CD}$ и комплекса гадолиния(III) с триптофаном в области

$1660\text{--}1500, 1338\text{--}1232, 738$ и $546\text{--}424\text{ см}^{-1}$. В первом случае происходит перекрытие валентных асимметричных колебаний COO^- -группы с полосами поглощения бензольного кольца триптофана, а полоса, проявляющаяся при 1454 см^{-1} , принадлежит деформационным колебаниям NH_3^+ -группы триптофана.

Сравнение ИК спектров $\beta\text{-CD}$, $GdTrp$ со спектром комплекса включения позволяет сделать следующие выводы. В спектре комплекса включения наблюдаются основные полосы поглощения $\beta\text{-CD}$ и хорошо видны полосы поглощения ионизированных amino- и карбоксильных групп L-триптофана, не входящих в полость $\beta\text{-CD}$ (табл. 2). При этом полосы поглощения ионизированной карбоксильной группы COO^- , связанной с ионом Gd^{3+} , закономерно имеют пониженные частоты и наблюдаются в области $1660\text{--}1500\text{ см}^{-1}$, как и в ИК спектре чистого комплекса. Судя по ИК спектру, полосы поглощения ионизированной аминогруппы NH_3^+ не смещаются, что свидетельствует о неучастии аминогруппы в координации. В высокочастотной области на фоне полос поглощения гидроксильных групп $\beta\text{-CD}$ (3326 см^{-1}) наблюдается полоса поглощения NH-группы пиррольного кольца L-триптофана (3400 см^{-1}), не участвующей в координации. Все это позволяет

Таблица 2. Частоты колебаний основных групп комплекса включения $Gd(Trp)_3Cl_3 \cdot 3\beta\text{-CD} \cdot nH_2O$.^a

Отнесение	$\nu, \text{см}^{-1}$
$\nu[NH(r)_{Trp}]$	3400 ср
$\nu(OH)$ (H_2O + первичные гидроксильные, $\beta\text{-CD}$)	3326 ш
$\nu(C-H)$ (CH, CH_2 , $\beta\text{-CD}$)	2923 ср
$\delta(OH)$ ($C-OH_{\beta\text{-CD}}$ + COO^-_{Trp})	1658 ср
$\nu_{as}(COO^-_{Trp})$	1610 ср
$\delta[NH(r)_{Trp}] + \nu(R_{Trp})$	1583 ср
$\delta_s(NH_3^+_{Trp})$	1454 пл
$\delta(C-H)$ (CH_2OH , $CH-OH$, $\beta\text{-CD}$)	1413–1249
$\nu(C-O-C) + \nu(C-O-H_{\beta\text{-CD}})$	1153–998
$\delta(C-H_{\beta\text{-CD}})$	944–848
$\delta(r_{Trp})$	738 ср, 657 сл
$\delta(C-H_{\beta\text{-CD}})$	705 сл
$\delta(C-H_{\beta\text{-CD}})$	607–526
$\delta(R_{Trp})$	424 сл

^a R – бензольное кольцо, r – пиррольное кольцо.

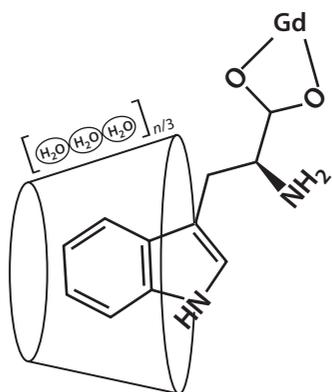


Рис. 3. Схематическое изображение фрагмента предполагаемого комплекса включения.

считать, что COO^- -группа L-Трп координируется с ионом Gd^{3+} , а ионизированная NH_3^+ -группа не участвует в координации. Фрагмент изучаемого комплекса приведен на рис. 3.

Для определения изменений в структурах компонентов в результате взаимодействия, сравнивались дифрактограммы исходников и комплекса включения (рис. 4). Хорошо видно, что рентгенограмма комплекса включения содержит все основные фазы цикло-

декстрина, определяющего структуру образующегося соединения с наложением фаз хлорида гадолиния. В тоже время в дифрактограмме комплекса включения не наблюдаются характерных пиков кристаллического триптофана (в дифрактограмме триптофана наблюдаются резкие пики с высокой интенсивности при $2\theta = 4.7^\circ, 14.04^\circ, 18.96^\circ$). Это может указывать на то, что триптофан находится в полости β -CD и не формирует плоскости твердой фазой. Пики Gd(III) на дифрактограмме комплекса включения проявляются, потому что Gd(III) расположен снаружи. Изменения интенсивности отличительных пиков от молекулы-хозяина (β -CD) являются факторами, по которым можно судить об образовании новой фазы, и, следовательно, могут считаться подтверждением образования комплекса включения [18, 26].

На рис. 5 приведен спектр ЭПР комплекса включения $\text{Gd}(\text{Trp})_3\text{Cl}_3 \cdot 3\beta\text{-CD} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и эталона по g -фактору $\text{MgO}:\text{Mn}^{2+}$ (на рисунке отмечены звездочкой). Как видно из рисунка, для исследуемого комплекса включения характерно наличие следующих значений g -фактора: 1.99, 2.79 и 5.90.

Как известно [27], спектры ЭПР X-диапазона ионов Gd(III), присутствующих при низких концентрациях практически в любом типе стеклообразного носителя имеют тенденцию к наличию трех характерных

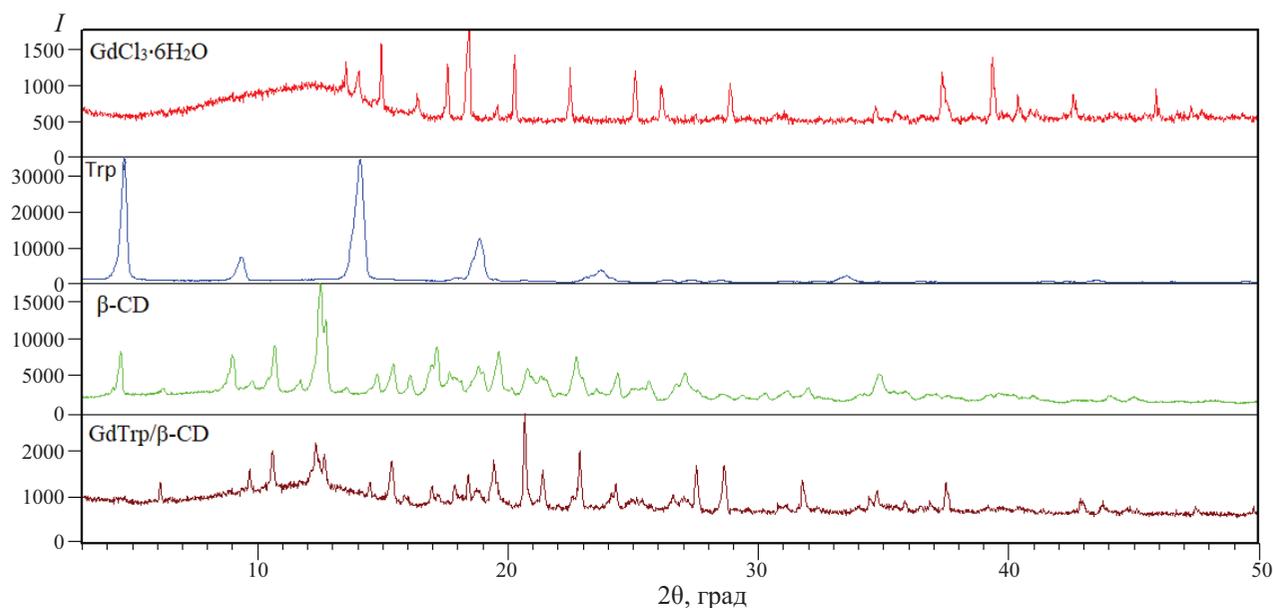


Рис. 4. Дифрактограммы комплекса включения ($\text{GdTrp}/\beta\text{-CD}$), $\beta\text{-CD}$, Трп, $\text{GdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

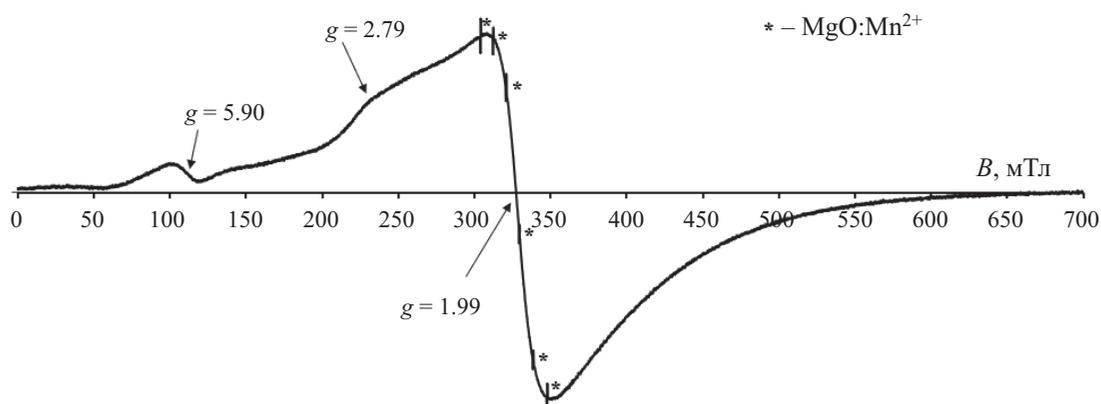


Рис. 5. Спектр ЭПР комплекса включения $Gd(Trp)_3Cl_3 \cdot 3\beta\text{-CD} \cdot nH_2O$.

значений g -фактора: 2.0, 2.8 и 6.0. Такой тип спектра ЭПР $Gd(III)$ получил название «U-спектр» ввиду его широкого распространения в различных стеклообразных и неупорядоченных поликристаллических материалах. Также в спектрах ЭПР X-диапазона ионов $Gd(III)$ в стеклах могут наблюдаться эффективные значения g -фактора от 3.3 до 3.6 и/или от 4.3 до 4.8. Ожидается, что U-спектр будет преобладать только тогда, когда ионы $Gd(III)$ могут достигать высокого координационного числа (≥ 6) в пределах структурно неупорядоченной матрицы [27], так как в этих местах ионы гадолиния испытывают относительно слабое кристаллическое поле [28]. Согласно данным работы [29], спектры ЭПР ионов $Gd(III)$ со значениями g -фактора 5.9, 2.79 и 1.98, наложенными на широкий резонанс при значении $g \sim 2.0$, характерны для комбинации кубической и тетрагональной симметрии. Все это подтверждает координацию ионов Gd^{3+} с кислородными атомами карбоксильной группы триптофана и, возможно, с 1 молекулой воды с образованием координационного полиэдра смешанной симметрии.

ВЫВОДЫ

Таким образом, можно считать, что последовательным смешиванием растворов $\beta\text{-CD}$ и Trp с добавлением раствора хлорида гадолиния нами получен комплекс включения состава $Gd(Trp)_3Cl_3 \cdot 3\beta\text{-CD} \cdot nH_2O$. С помощью физико-химических методов проведено исследование возможности образования комплекса включения типа *хозяин-гость* при взаимодействии ароматической аминокислоты (L -триптофана) и $\beta\text{-CD}$.

Вероятно, комплекс включения образуется путем погружения аминокислотного ароматического радикала во внутреннюю гидрофобную полость молекул $\beta\text{-CD}$ и координацией ионов Gd^{3+} с карбоксильной группой триптофана, находящейся вне полости $\beta\text{-CD}$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали β -циклодекстрин, L -триптофан, $GdCl_3 \cdot 6H_2O$ квалификации ХЧ.

Термогравиметрический анализ (ТГА) порошка исследуемого комплекса проводили на приборе NETZSCH STA 409 PC/PG в атмосфере воздуха в интервале $30\text{--}1000^\circ\text{C}$ со скоростью нагрева 10 К/мин . ИК спектры порошка исследуемого комплекса записаны на ИК Фурье-спектрометре VERTEX 70 в области $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$ методом нарушенного полного внутреннего отражения. Спектр ЭПР порошка соединения $Gd(III)$ с β -циклодекстрином и L -триптофаном и эталона по g -фактору (ЭПР-стандарт $MgO:Mn^{2+}$, JEOL) записаны на ЭПР спектрометре JEOL JES FA-300 на частоте 9.14 ГГц с частотой модуляции 100 кГц . Запись спектров ЭПР проводили при комнатной температуре. Рентгенофазовый анализ образцов порошка исследуемого комплекса проводили на рентгеновском дифрактометре XRD-7000 (Shimadzu). Содержание металла в комплексе определяли с помощью титрования слабокислого раствора 0.01 н. раствором ЭДТА в присутствии 0.1% -ного спиртового раствора кислородного оранжевого.

Синтез комплекса включения. Для получения комплекса включения в системе Gd(III)–L-Trp– β -CD 0.0612 г (0.3 ммоль) L-Trp растворяли в 20 мл горячей дистиллированной воды, 1 г (0.9 ммоль) β -CD растворяли в 25 мл горячей дистиллированной воды, 0.04 г (0.1 ммоль) хлорида гадолиния(III) растворяли в 5 мл воды. К раствору L-Trp добавляли раствор β -CD и перемешивали при 30°C в течение 1 ч, затем в этот раствор добавляли раствор хлорида гадолиния(III) и 30 мин перемешивали при той же температуре, после чего упаривали раствор при 50°C и оставляли для дальнейшей кристаллизации при комнатной температуре. Полученный мелкокристаллический порошок сушили в вакуум-эксикаторе.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Буков Николай Николаевич, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8559-110X>

Иванин Сергей Николаевич, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9352-5970>

Кузнецова Светлана Львовна, ORCID: <https://orcid.org/0009-0000-8868-0730>

Исаева Элина Лечаевна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8403-5240>

Хасаева Седа Саламбековна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8462-8801>

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы выражают благодарность Центру коллективного пользования «Эколого-аналитический центр» и Научно-образовательному центру «Диагностика структуры и свойств наноматериалов» Кубанского государственного университета за оказанную помощь при проведении данного исследования.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Ahmad K., Khan M.Q., Khan R.A., Kim H.* // Mater. Chem. Phys. 2022. Vol. 287. P. 126297. doi 10.1016/j.matchemphys.2022.126297
- Garrido M., Rodríguez A.B., Terrón M.P.* // Aging: Oxidative Stress and Dietary Antioxidants. 2014. P. 129. doi 10.1016/B978-0-12-405933-7.00013-5
- Болотин С.Н., Буков Н.Н., Волынкин В.А., Панюшкин В.Т.* Координационная химия природных аминокислот. М.: LKI, 2008. С. 240.
- Kowalska-Baron A.* // Comput. Theor. Chem. 2015. Vol. 1057. P. 7. doi 10.1016/j.comptc.2015.01.010
- Löbmann K., Grohganz H., Laitinen R., Strachan C., Rades T.* // Eur. J. Pharm. Biopharm. 2013. Vol. 85. P. 873. doi 10.1016/j.ejpb.2013.03.014
- Ляшенко Д.Ю.* // Поверхность. 2018. Т. 25. Вып. 10. С. 153. doi 10.15407/Surface.2018.10.154
- Zarzycki P.K., Fenert B., Glód B.K.* // Encapsulations. 2016. Vol. 2. P. 717. doi 10.1016/B978-0-12-804307-3.00017-X
- Roy M.N., Roy A., Saha S.* // Carbohydr. Polym. 2016. Vol. 151. P. 458. doi 10.1016/j.carbpol.2016.05.100
- Nishijo J., Tsuchitani M.* // J Pharm Sci. 2001. Vol. 90. P. 134. doi 10.1002/1520-6017(200102)90:2<134::AID-JPS4>3.0.CO;2-T
- Shanmugama M., Ramesh D., Nagalakshmi V., Kavitha R., Rajamohan R., Stalin T.* // Spectrochim. Acta (A). 2008. Vol. 71. P. 125. doi 10.1016/j.saa.2007.10.054
- Caso J.V., Russo L., Palmieri M., Malgieri G., Galdiero S., Falanga A., Isernia C., Iacovino R.* // Amino Acids. 2015. Vol. 47. P. 2215. doi 10.1007/s00726-015-2003-4
- Song L.X., Teng C.F., Yang Y.* // J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem. 2006. Vol. 54. P. 221. doi 10.1007/s10847-005-7970-8
- Xie G., Tian W., Wen L., Xiao K., Zhang Z., Liu Q., Hou G., Li P., Tiana Y., Jiang L.* // ChemCommun. 2015. Vol. 51. P. 3135. doi 10.1039/C4CC09577D
- Esmailpour D., Shityakov S., Tamaddon A.M., Bordbar A.K.* // Carbohydr. Polym. 2021. Vol. 262. P. 117868. doi 10.1016/j.carbpol.2021.117868
- Akita T., Matsui Y., Yamamoto T.* // J. Mol. Struct. 2014. Vol. 1060. P. 138. doi 10.1016/j.molstruc.2013.12.020
- Liu Y., Han B.-H., Li B., Zhang Y.-M., Zhao P., Chen Y.-T., Wada T., Inoue Y.* // J. Org. Chem. 1998. Vol. 63. P. 1444. doi 10.1021/jo971466b
- Norkus E.* // J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem. 2009. Vol. 65. P. 237. doi 10.1007/s10847-009-9586-x
- Braga S.S., Ferreira R.A., Goncalves I.S., Pillinger M., Rocha J., Teixeira-Dias J.J.C., Carlos L.D.* // J. Phys. Chem. (B). 2002. Vol. 106. P. 11430. doi 10.1021/jp0204004
- Ribeiro A.O., Serra O.A.* // J. Braz. Chem. Soc. 2007. Vol. 18. P. 273. doi 10.1590/S0103-50532007000200005
- Brown S.E., Coates J.H., Easton Ch.J., Eyk S.J., Lincoln S.F., May B.L., Stile M.A., Whalland C.B., Williams M.L.* // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1994. P. 47. doi 10.1039/C39940000047
- Shojaei M., Pirouzmanda M., Khatamiana M., Azizi S., Soleymani J.* // J. Mol. Struct. 2023. Vol. 1275. P. 134659. doi 10.1016/j.molstruc.2022.134659

22. Gao Z.-W., Zhao X.-P. // J. Colloid Interface Sci. 2005. Vol. 289. P. 56. doi 10.1016/j.jcis.2005.03.027
23. Phan T.N.T., Bacquet M., Laureyns J., Morcellet M. // Phys. Chem. Chem. Phys. 1999. Vol. 1. P. 5189. doi 10.1039/A905713G
24. Cao X., Fischer G. // J. Phys. Chem. (A). 1999. Vol. 103. P. 9995. doi 10.1021/jp992421c
25. Тен Г.Н., Глухова О.Е., Слепченко М.М., Щербакова Н.Е., Баранов В.И. // Изв. Саратов. ун-ва. Нов. сер. Сер. Физика. 2017. Т. 17. Вып. 1. С. 20. doi 10.18500/1817-3020-2017-17-1-20-32
26. Mohandoss S., Ahmad N., Khan M.R., Lee Y.R. // J. Mol. Liq. 2023. Vol. 385. P. 122411. doi 10.1016/j.molliq.2023.12241127
27. Mazur M., Poprac P., Valko M., Rhodes C.J. // J. Sol-Gel Sci. Technol. 2016. Vol. 79. P. 220. doi 10.1007/s10971-016-4014-3
28. Rada S., Chelcea R., Culea M., Culea E. // J. Mater. Sci. 2011. Vol. 46. P. 1289. doi 10.1007/s10853-010-4913-6
29. Iwamoto W., Vargas J.M., Holanda Jr. L.M., Alves E., Moreno M.S., Oseroff S.B., Pagliusi P.G., Rettori C. // J. Nanosci. Nanotechnol. 2010. Vol. 10. P. 1. doi 10.1166/jnn.2010.2438

Inclusion Complex of Gd(III) with β -Cyclodextrin and L-Tryptophan

S. S. Khasaeva^{a,*}, N. N. Bukov^a, S. N. Ivanin^a, S. L. Kuznetsova^a, and E. L. Isaeva^a

^a Kuban State University, Krasnodar, 350040 Russia

^b Chechen State University named after A. A. Kadyrov, Grozny, 364024 Russia

*e-mail: justchemist@mail.ru

An inclusion complex of gadolinium(III) with L-tryptophan (Trp) and β -cyclodextrin (β -CD) with the composition $\text{Gd}(\text{Trp})_3\text{Cl}_3 \cdot 3\beta\text{-CD} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ was synthesized. It was established that the complex is formed due to the entry of the aromatic part of the L-Trp molecule into the β -CD cavity, and the Gd^{3+} ions are located in the outer sphere.

Key words: inclusion complex, L-tryptophan, gadolinium(III), β -cyclodextrin, physico-chemical measurement methods

ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ МОНОМЕРНЫХ ОКТАЭДРИЧЕСКИХ ДИОКСОКОМПЛЕКСОВ d^2 -РЕНИЯ(V) С ТРИДЕНТАТНО-ХЕЛАТНЫМИ И МОНОДЕНТАТНЫМИ ЛИГАНДАМИ $[\text{ReO}_2(\text{L}_{\text{три}})(\text{L}_{\text{моно}})]$, А ТАКЖЕ С ТЕТРАДЕНТАТНО-ХЕЛАТНЫМИ ЛИГАНДАМИ $[\text{ReO}_2(\text{L}_{\text{тетра}})]$ (ОБЗОР)

В. С. Сергиенко^{1,*}, А. В. Чураков¹

¹ Институт общей и неорганической химии имени Н. С. Курнакова Российской академии наук,
Москва, 119991 Россия

*e-mail: sergienko@igic.ras.ru

Поступило в редакцию 26 декабря 2023 г.

После доработки 5 апреля 2024 г.

Принято к печати 7 апреля 2024 г.

Рассмотрены особенности строения двадцати одного мономерного октаэдрического диоксокомплекса $d^2\text{-Re(V)}^+$, с моно-, три-, а также с тетрадентатными лигандами $[\text{ReO}_2(\text{L}_{\text{три}})(\text{L}_{\text{моно}})]$, $[\text{ReO}_2(\text{L}_{\text{тетра}})]$. Кратно-связанные лиганды $\text{O}_{\text{оксо}}$ размещаются в 11 случаях в *транс*-положениях друг к другу (углы $\text{O}_{\text{оксо}}\text{ReO}_{\text{оксо}}$ 172.9–180°). В 10 структурах фрагмент ReO_2 имеет нетрадиционное *цис*-строение (углы $\text{O}_{\text{оксо}}\text{ReO}_{\text{оксо}}$ 106.7–124.8°). Атомы рения имеют *транс*-октаэдрическую координацию $\text{ReO}_{\text{оксо}2}\text{X}_4$ ($\text{X} = \text{N}, \text{P}, \text{As}, \text{O}$) или *цис*-октаэдрическое строение $\text{ReO}_{\text{оксо}2}\text{N}_2\text{O}_2$. Связи $\text{Re}=\text{O}_{\text{оксо}}$ в мономерных октаэдрических диоксо соединениях $d^2\text{-Re(V)}$ (среднее 1.772 Å) значительно длиннее, чем в монооксо комплексах $d^2\text{-Re(V)}$ (среднее 1.694 Å).

Ключевые слова: октаэдрические комплексы диоксорения(V), кристаллическая структура, рентгеноструктурный анализ

DOI: 10.31857/S0044460X24020135, EDN: GULLIY

1. Введение	275
2. Строение соединений, содержащих комплексы $[\text{ReO}_2(\text{L}_{\text{три}})(\text{L}_{\text{моно}})]$ с одним тридентатно-хелатным и одним монодентатным лигандами	277
3. Строение соединений, содержащих комплексы $[\text{ReO}_2(\text{L}_{\text{тетра}})]$ с тетрадентатно-хелатными лигандами	279
4. Особенности строения мономерных октаэдрических диоксокомплексов рения(V) $\text{ReO}_2(\text{L}_{\text{три}})(\text{L}_{\text{моно}})$, $[\text{ReO}_2(\text{L}_{\text{тетра}})]$	282
5. Заключение	283

1. ВВЕДЕНИЕ

Особенности кристаллического строения мономерных октаэдрических комплексов d^0 -, d^2 -металлов V–VII групп (Nb, V, Mo, W, Re, Tc) с кратно-связанными оксолигандами подробно рассматриваются

в монографиях и обзорных статьях [1–7]. В Кембриджском банке структурных данных [8] содержатся данные по кристаллическим структурам более шестисот монооксо- и диоксокомплексов пятивалентного рения $d^2\text{-ReO}^{3+}$ и $d^2\text{-ReO}_2^+$, определенным методом рентгеноструктурного анализа (РСА).

Таблица 1. Основные геометрические параметры мономерных октаэдрических диоксокомплексов $[\text{ReO}_2(\text{L}_{\text{три}})(\text{L}_{\text{моно}})]$, $[\text{ReO}_2(\text{L}_{\text{тетра}})]^{\text{a}}$.

Соединение	Re=O _{оксо} , Å	Re–Lig, Å	Угол O _{оксо} ReO _{оксо} , град	Ссылка
$[\text{ReO}_2(\text{PNN})(\text{CO})]\text{BF}_4$ (1)	1.751±0.011	2.026 C(CO), 2.296 N(PNN) <i>транс</i> к P(PNN), 2.119 N(PNN) <i>транс</i> к C(CO), 2.433 P(PNN) <i>транс</i> к N(PNN)	175.2	[11]
$[\text{ReO}_2(\text{PNN})(\text{tert-BuNC})]\text{BF}_4$ (2)	1.768±0.002	2.057 C(BuNC), 2.292 N(PNN) <i>транс</i> к P(PNN), 2.123 N(PNN) <i>транс</i> к C(BuNC), 2.418 P(PNN) <i>транс</i> к N(PNN)	172.9	[11]
$[\text{ReO}_2(\text{PNN})\text{I}] \cdot 2\text{C}_4\text{H}_8\text{O} \cdot 0.33(\text{HPy}) \cdot \text{ClO}_4 \cdot 0.33\text{Me}_2\text{CO}$ (3)	1.767±0.001	2.786 I, 2.313 N(PNN) <i>транс</i> к P(PNN), 2.106 N(PNN) <i>транс</i> к I, 2.395 P(PNN) <i>транс</i> к N(PNN)	179.2	[11]
$[\text{ReO}_2(\text{PNP})(\text{PPh}_3)]\text{I} \cdot \text{MeOH}$ (4)	1.773(2)±0.010	2.226(3) N(PNP) <i>транс</i> к P(Ph ₃), 2.481(1)±0.007 P(PNP) <i>транс</i> к P(PNP), 2.455(1) P(PPh ₃) <i>транс</i> к N(PNP)	175.6(1)	[12]
$[\text{ReO}_2(\text{Me}_3\text{Tacn})(\text{H}_2\text{O})]\text{BPh}_4$ (5)	1.80(2)±0.02	2.26(1)±0.01 N(Tacn) <i>транс</i> к O _{оксо} , 2.199(8) N(Tacn) <i>транс</i> к O(H ₂ O), 2.10(2) O(H ₂ O)	106.7(5)	[13]
$[\text{ReO}_2(\text{S,S-BPBP})]\text{PF}_6$ (6)	1.757(4)±0.008	2.255(5)±0.003 N(BPBP) <i>транс</i> к O _{оксо} , 2.127(5)±0.005 N(BPBP) <i>транс</i> к N(BPBP)	122.5(2)	[17]
$[\text{ReO}_2(\text{BPMEN})]\text{PF}_6$ (7)	1.749(4)±0.002	2.285(4)±0.001 N(BPMEN) <i>транс</i> к O _{оксо} , 2.125(4)±0.001 N(BPMEN) <i>транс</i> к N(BPMEN)	123.1(2)	[18]
$[\text{ReO}_2(\text{B}^{\text{dm}}\text{PMEN})]\text{PF}_6 \cdot \text{MeOH}$ (8)	1.746(3)±0.003	2.273(4)±0.007 N(B ^{dm} PMEN) <i>транс</i> к O _{оксо} , 2.119(4)±0.003 N(B ^{dm} PMEN) <i>транс</i> к N(B ^{dm} PMEN)	122.6(2)	[18]
$[\text{ReO}_2(\text{Ppd})] \text{PF}_6 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ (9)	1.757(4)±0.008	2.255(5)±0.003 N(Ppd) <i>транс</i> к O _{оксо} , 2.127(5)±0.005 N(Ppd) <i>транс</i> к N(Ppd)	122.5(2)	[19]
$[\text{ReO}_2(\text{Me}_2\text{Ppd})] \text{BF}_4 \cdot \text{MeOH}$ (10)	1.755(8)±0.014	2.272(7)±0.014 N(Ppd) <i>транс</i> к O _{оксо} , 2.179(7)±0.008 N(Ppd) <i>транс</i> к N(Ppd)	124.8(4)	[19]
$[\text{ReO}_2(\text{Bqcn})]\text{PF}_6$ (11)	1.746(3)±0.006	2.288(3)±0.004 N(Bqcn) <i>транс</i> к O _{оксо} , 2.103(3)±0.002 N(Bqcn) <i>транс</i> к N(Bqcn)	121.8(1)	[19]
$[\text{ReO}_2(\text{Puxn})]\text{PF}_6$ (12)	1.724(5)±0.002	2.244(6)±0.001 N(Puxn) <i>транс</i> к O _{оксо} , 2.114(6)±0.005 N(Puxn) <i>транс</i> к N(Puxn)	121.4(2)	[19]
$[\text{ReO}_2(\text{Puxn})]\text{PF}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (13)	1.752(2)±0.002	2.276(3)±0.001 N(Puxn) <i>транс</i> к O _{оксо} , 2.123(3)±0.001 N(Puxn) <i>транс</i> к N(Puxn)	114.9(2)	[19]
<i>цис</i> - $[\text{ReO}_2(\text{Me}_2\text{Puxn})]\text{PF}_6$ (14)	1.742(2)	2.296(3) N(Puxn) <i>транс</i> к O _{оксо} , 2.176(3) N(Puxn) <i>транс</i> к N(Puxn)	123.8(2)	[19]

Таблица 1. Продолжение.

Соединение	Re=O _{оксо} , Å	Re–Lig, Å	Угол O _{оксо} ReO _{оксо} , град	Ссылка
<i>транс</i> -[ReO ₂ (Me ₂ Pyxn)]× 0.88ClO ₄ ·0.12ReO ₄ (15)	1.768(4)	2.164(5)±0.033 N(Pyxn) <i>транс</i> к N(Pyxn)	179.5(3)	[19]
[ReO ₂ (Cyclam)]Cl·2Ph ₃ B H ₂ O (16)	1.756(3)	2.132(3)±0.004 N(Cyclam) <i>транс</i> к N(Cyclam)	180	[20]
[ReO ₂ (Cyclam)]ReO ₄ ·0.5H ₂ O (17)	1.775(9)	2.139(9)±0.003 N(Cyclam) <i>транс</i> к N(Cyclam)	180	[21]
[ReO ₂ (Cyclam)]PF ₆ (18a)	1.775(10)±0.005	2.125(10)±0.035 N(Cyclam) <i>транс</i> к N(Cyclam)	180	[22]
[ReO ₂ (Cyclam)]PF ₆ (18b)	1.75	2.13±0.01 N(Cyclam) <i>транс</i> к N(Cyclam)	180	[23]
(<i>n</i> -Bu ₄ N)[ReO ₂ (Tpp)] (19)	1.774(2)	2.089(2) N(Tpp) <i>транс</i> к N(Tpp)	180	[24]
(<i>n</i> -Bu ₄ N)[ReO ₂ (Tpp)]·2H ₂ O (20)	1.799(6)±0.002	2.084(6)±0.002 N(Tpp) <i>транс</i> к N(Tpp)	180	[24]
[ReO ₂ (DTBP)]Cl·CH ₃ OH (21)	1.799(6)±0.013	2.422(10)±0.004 P(DTBP) <i>транс</i> к S(DTBP), 2.541(11)±0.009 S(DTBP) <i>транс</i> к P(DTBP)	177.2(3)	[25]

^a PNN = 6-(ди-*трет*-бутилфосфинометил)-2-(N,N-диэтилминометил)-1,6-пиридин; PNP = 2,6-бис(дифенилосфинометил)-пиридин; SS-BPBP = (2S,2'S)-1,1-бис(пиридин-2-илметил)-2,2'-пирролидин; BPMEN = N¹,N²-диметил-N¹,N²-бис(пиридин-1-илметилэтан-1,3-диамин); B^{mdm}PMEN = N¹,N²-бис(4-метокси-3,5-диметилпиридин-2-ил)метил-N¹,N²-диметилэтан-1,2-диамин; Ppd = 1,1'-бис[(R,R)-2-пиридинилметил]-2,2'-бипирролидин; Bqsp = N,N'-диметил-N,N'-ди(хинолин-8-ил)циклогексан-1,2-диамин; Pyxn = N,N'-диметил-N,N'-бис(2-пиридинметил)циклогексан-1,2-диамин; Cyclam = 1,4,8,11-тетразациклотетрадекан; Tpp = 5,10,15,20-тетрафенилпорфирин; DTBP = бис[бис(гидроксиметил)фосфинопропилтиolato]пропан.

Ранее мы опубликовали две обзорные статьи по особенностям строения мономерных октаэдрических диоксикомплексов d^2 -Re(V) с монодентатными [9], а также с монодентатными и бидентатно-хелатными лигандами [10].

Взаимное расположение двух кратно-связанных лигандов O_{оксо} в октаэдрических диоксикомплексах переходных d^m -металлов ($m = 0-2$) V–VII групп (Nb, V, Mo, W, Re, Tc) по преимуществу определяется электронной конфигурацией металла (M): для d^0 -M имеет место *цис*-расположение, а в случае d^2 – в основном *транс*-строение [7] (за рядом исключений – см. далее). Комплексы d^1 -металлов, как правило, имеют димерное строение с *цис*-расположением концевых и мостиковых лигандов O_{оксо}.

В настоящей статье обсуждаются особенности строения мономерных октаэдрических диоксикомплексов [ReO₂(L_{три})(L_{моно})], [ReO₂(L_{тетра})] содержащих моно- и тридентатные или только тетрадентатные

лиганды с донорными атомами азота, фосфора, углерода, серы и кислорода. В табл. 1 приведены основные геометрические параметры рассматриваемых комплексов **1–21**.

2. СТРОЕНИЕ СОЕДИНЕНИЙ, СОДЕРЖАЩИХ КОМПЛЕКСЫ [ReO₂(L_{три})(L_{моно})] С ОДНИМ ТРИДЕНТАТНО- ХЕЛАТНЫМ И ОДНИМ МОНОДЕНТАТНЫМ ЛИГАНДАМИ

Строение комплексов *транс*-[ReO₂(L_{три})(L_{моно})]ⁿ ($n = 0, +1$). Известна кристаллическая структура четырех соединений указанного состава. Два из них, [ReO₂(PNN)(Lig)]BF₄ [11] [Lig = CO (**1**) и *трет*-BuNC (**2**) [PNN = 6-(ди-*трет*-бутилфосфинометил)-2-(N,N-диэтиламинометил)-1,6-пиридин] содержат однозарядный комплексный катион [ReO₂(PNN)(Lig)]⁺. Соединение [ReO₂(PNN)I] [11] (**3**, рис. 1) содержит нейтральную комплексную молекулу. Лиганд PNN

имеет тридентатную бисхелатную координацию двумя атомами азота и атомом фосфора, замыкая два сопряженных по связи Re–N пятичленных металлоцикла ReNC₂P и ReNC₂N. В кристаллической структуре всех трех соединений **1–3** две связи Re–N(PNN) неравноценны по длине: Re–N, *транс* к Re–P (2.296, 2.292, 2.313 Å соответственно в комплексах **1–3**) в среднем на 0.184 Å длиннее связей Re–N, *транс* к Re–Lig (2.119, 2.123, 2.106 Å). Валентные углы O_{оксо}ReO_{оксо} в структуре соединений **1–3** в той или иной степени близки к линейным (175.2, 172.9 и 179.2° соответственно).

Кристаллическая структура однозарядного катионного комплекса [ReO₂(PNP)(PPh₃)]⁺ в структуре [ReO₂(PNP)(PPh₃)]I·MeOH (**4**) [12] сходна со структурой комплексов **1–3**, отличаясь лишь типом лиганда PNP [2,6-ди(фенилфосфинометил)пиридин], координирующего атом рения двумя атомами фосфора и атомом азота и замыкая соединенные связью Re–N два одинаковых пятичленных хелатных цикла ReNC₂P. В данной структуре две связи Re–P(PNP) в *транс*-позициях друг к другу (2.474 и 2.488 Å) в среднем соответственно на 0.048, 0.063, 0.086 Å длиннее связей Re–P(PNN) в трех структурах **1–3** (2.433, 2.418, 2.395 Å).

Строение соединения *цис*-[ReO₂(Me₃Tacn)(H₂O)](BPh₄). Соединение **5** [13] содержит однозарядный комплексный катион (рис. 1) с *цис*-расположением группы ReO₂, что является одним из исключений из общего положения о *транс*-геометрии диоксогруппы *d*²-металлов V–VII групп (Nb, V, Mo, W, Re, Tc) [7]. Комплекс **5** имеет иную, чем в структурах **1–4** (и в ряде других рассмотренных в данном обзоре соединениях), конфигурацию с парным *цис*-расположением как двух оксолигандов O¹ и O², так и атома O³(H₂O) и одного из атомов азота N³(Me₃Tacn). Остальные два атома азота N¹, N² размещаются в *транс*-позиции друг к другу. Связи Re–N в структуре **5** различаются по длине в зависимости от индивидуальности *транс*-партнера. Связи Re–N^{1,2} в *транс*-положениях к Re=O_{оксо} (2.26 и 2.26 Å) вследствие структурного проявления *транс*-влияния кратно-связанных оксолигандов (СПТВ) удлинены на 0.06 Å по сравнению со связью Re–N³, *транс* к Re–O³(H₂O) (2.20 Å). Известны также две кристаллические структуры соединений [ReO₂(Bipy)(Py)₂]ClO₄·0.33(HPy)ClO₄·0.33Me₂CO (**5a**) [14] и [ReO₂(HDab)(Py)₂] (**5b**) [15, 16], включающих однозарядный комплексный катион [ReO₂(Bipy)(Py)₂]⁺ и комплексную молекулу [ReO₂(HDab)(Py)₂] (H₂Dab =

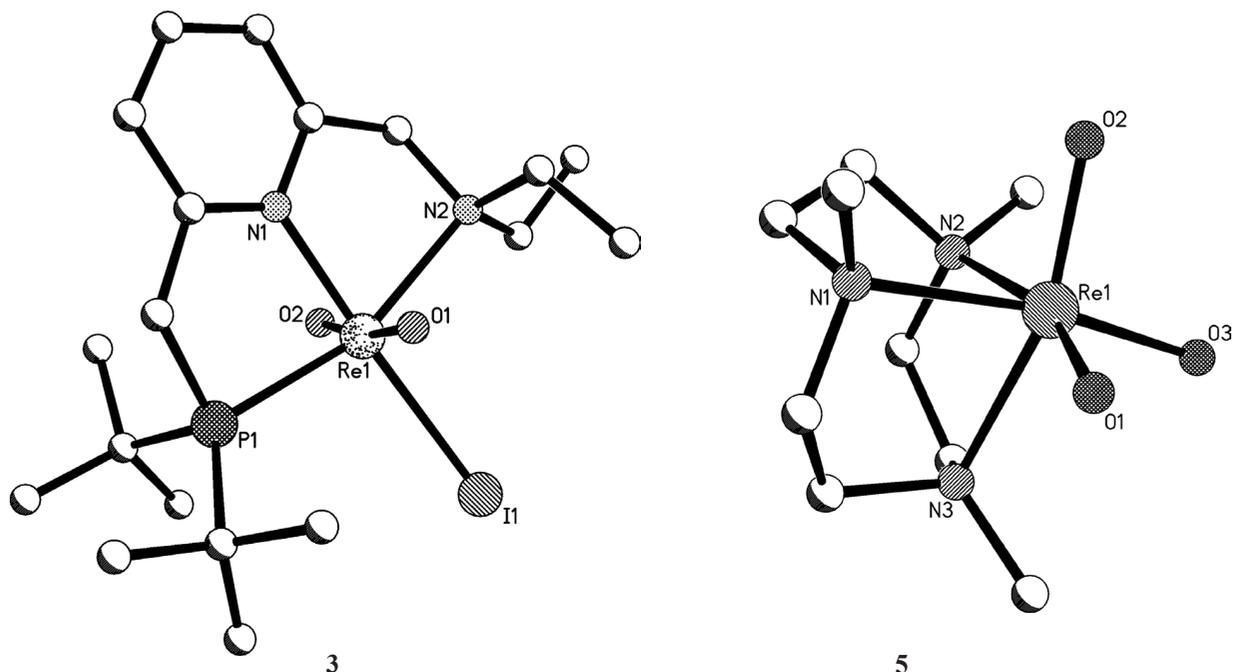


Рис. 1. Строение комплексов [ReO₂(PNN)I] (**3**) и [ReO₂(Me₃Tacn)(H₂O)]⁺ (**5**) по данным РСА.

1,2-диаминобензол) соответственно. Эти два комплекса, также как комплексный катион в структуре **5** (и ряд других комплексов *cis*-[ReO₂(L_{тетра})]⁺), имеют *cis*-строение группы ReO₂ и являются исключениями из общего правила о *trans*-строении диоксогруппы *d*²-металлов V–VII групп (Nb, V, Mo, W, Re, Tc) [7]. Углы O_{оксо}ReO_{оксо} в октаэдрических соединениях структуры **5a**, **5b** (121.4, 118.2°) существенно больше, чем в *cis*-диоксокомплексе **5** (106.7°). Связи Re^V=O_{оксо} в **5a**, **5b** (среднее 1.735, 1.729 Å) заметно короче, чем в комплексе **5** (среднее 1.80 Å). В структуре **5** при координации с атомом рения замыкаются три сочлененных по связям Re–N пятичленных хелатных цикла ReNC₂N тридентатного *trans*-хелатного лиганда Me₃Tacn.

3. СТРОЕНИЕ СОЕДИНЕНИЙ, СОДЕРЖАЩИХ КОМПЛЕКСЫ [ReO₂(L_{тетра})] С ТЕТРАДЕНТАТНО-ХЕЛАТНЫМИ ЛИГАНДАМИ

**Комплексы *cis*-[ReO₂(L_{тетра})] с тетраден-
татно-хелатными лигандами, содержащими
четыре донорных атома азота.** Известна кристаллическая структура девяти соединений, содержащих однозарядные комплексные катионы [ReO₂(L_{тетра})]⁺ с нейтральными лигандами L_{тетра} и нетипичным *cis*-расположением диоксогрупп: [ReO₂(S,S-BPBP)]PF₆ [17] (**6**) [S,S-BPBP = (2*S*,2'*S*)-1,1-бис(пиридин-2-илметил)-2,2'-бипирролидин], [ReO₂(BPMEN)]PF₆ [18] (**7**) [BPMEN = N¹,N²-димети-N¹,N²-бис(пиридин-2-илметил)этан-1,2-диамин], [ReO₂(B^{mdm}PMEN)]PF₆·MeOH [18] (**8**) [B^{mdm}PMEN = N¹,N²-бис(4-метокси-3,5-диметил-пиридин-2-ил)-N¹,N²-диметилэтан-1,2-диамин], [ReO₂(Ppd)]PF₆·2CH₃OH (**9**), [ReO₂(Me₂Ppd)]BF₄·MeOH (**10**) [Ppd = 1,1'-бис(*R,R*)-2-пиридинилметил)-2,2'-бипирролидин], [ReO₂(Bqcn)]PF₆ (**11**) [Bqcn = N,N'-диметил-N,N'-ди(хинолин-8-ил)циклогексан-1,2-диамин], [ReO₂(Puxn)]PF₆ (**12**) [Puxn = N,N'-диметил-N,N'-бис(2-пиридилметил)циклогексан-1,2-диамин], [ReO₂(Puxn)]PF₆·H₂O (**13**) и *cis*-[ReO₂(Me₂Puxn)]PF₆ (**14**) [19]. Во всех этих соединениях лиганды L_{тетра} координируют атомы рения двумя пиридиновыми и двумя аминными атомами азота попарно в *trans*-позициях друг к другу. Во всех девяти комплексных катионах структуры **6–14** 10-членные макроциклы N₄C₆ формируют три пятичленных хелатных кольца ReNC₂N, сочлененных по

связям Re–N. В работах [18, 19] отмечается нетипичность *cis*-строения диоксогруппы, реализованного в шести структурах **9–14**, по сравнению с *trans*-геометрией. Валентные углы O_{оксо}ReO_{оксо} в структурах **6–14** (121.4–124.8°) сопоставимы с аналогичным углом в структуре **5a** (121.4°), несколько больше (на 3.2–6.6°), чем в структуре **5b** и существенно больше (на 14.7–18.1°), чем в структуре **5**. Отмечено, что при наличии метильных групп в позициях 6 структуры **10** и **14** валентные углы O_{оксо}ReO_{оксо} (124.8 и 123.8°) несколько увеличены по сравнению с аналогичными углами в структурах **6–9**, **11–14** (121.4–123.1°) вследствие отталкивания лигандов O_{оксо} и Me-групп. Следует отметить, что связи Re–N_{тетра} в *trans*-положениях к связям O_{оксо} (интервал средних значений в девяти структурах **6–14** 2.244–2.296 Å) существенно длиннее (на 0.082–0.185 Å), чем Re–N_{тетра} в *trans*-позициях к N_{тетра} (среднее 2.103–2.179 Å) вследствие СПТВ. Строение комплексных катионов [ReO₂(BPMEN)]⁺, [ReO₂(B^{mdm}PMEN)]⁺, *cis*-[ReO₂(Me₂Puxn)]⁺ в трех структурах **7**, **8**, **14** приведено на рис. 2. Комплексы **6–11** диамагнитны. В ИК спектрах этих шести соединений есть по две полосы в интервалах 910–930 и 880–890 см⁻¹, относящиеся к симметричным и асимметричным колебаниям сигма(O–Re–O) соответственно. В комплексных катионах структур **6–8** плоскости пиридиновых циклов повернуты относительно связи Re–N(Py) на 1.9, 6.8 и 1.8° соответственно. В работе [19] описан синтез и результаты РСА второго *trans*-изомера комплекса [ReO₂(Me₂Puxn)]⁺ структуры **11** (см. далее).

**Комплексы *trans*-[ReO₂(L_{тетра})] с тетраден-
татно-хелатными лигандами, содержащими
четыре донорных атома азота.** Как указано выше, для комплексного катиона [ReO₂(Me₂Puxn)]⁺ (Cat) синтезированы два геометрических изомера и определена кристаллическая структура содержащих эти катионы соединений [19] *cis*-Cat(PF₆) (**14**) и *trans*-Cat(ClO₄) (**15**). Угол O_{оксо}ReO_{оксо} во втором из них (рис. 2) близок к линейному (179.5°). Связи Re–O_{оксо} и Re–N до атомов азота пиридиновых циклов лигандов Me₂Puxn в *trans*-изомере **15** (1.769 и 2.197 Å соответственно) несколько длиннее, чем в *cis*-изомере **14** (среднее 1.742 и 2.176 Å). Связи Re–N¹ до атомов азота Py-колец лигандов Me₂Puxn в *trans*-модификации на 0.066 Å длиннее связей Re–N² до атомов азота, примыкающих к гексановым циклам лигандов Me₂Puxn.

Определена кристаллическая и молекулярная структура трех соединений, содержащих комплексные катионы $[\text{ReO}_2(\text{L}_{\text{тетра}})]^+$ с лигандом 1,4,8,11-тетраазациклотетрадеканом (Cyclam, $\text{N}_4\text{C}_{10}\text{H}_{24}$) и однозарядные противоионы: $[\text{ReO}_2(\text{Cyclam})]\text{Cl} \cdot 2\text{BPh}_3(\text{H}_2\text{O})$ (**16**) [20]; $[\text{ReO}_2(\text{Cyclam})](\text{ReO}_4) \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (**17**) [21] и $[\text{ReO}_2(\text{Cyclam})]\text{PF}_6$ [22, 23] (**18a**, **18b**). Четыре

единицы $[\text{ReO}_2(\text{Cyclam})]^+$ в трех структурах **16**, **17**, **18** центросимметричны (в соединении **18** есть два независимых комплексных катиона). 14-Членные макроциклы N_4C_{10} при координации с атомами рения замыкают две пары металлоколец: шестичленные ReNC_3N и пятичленные ReNC_2N , сочлененные по связям Re-N . В каждой паре хелатные циклы распола-

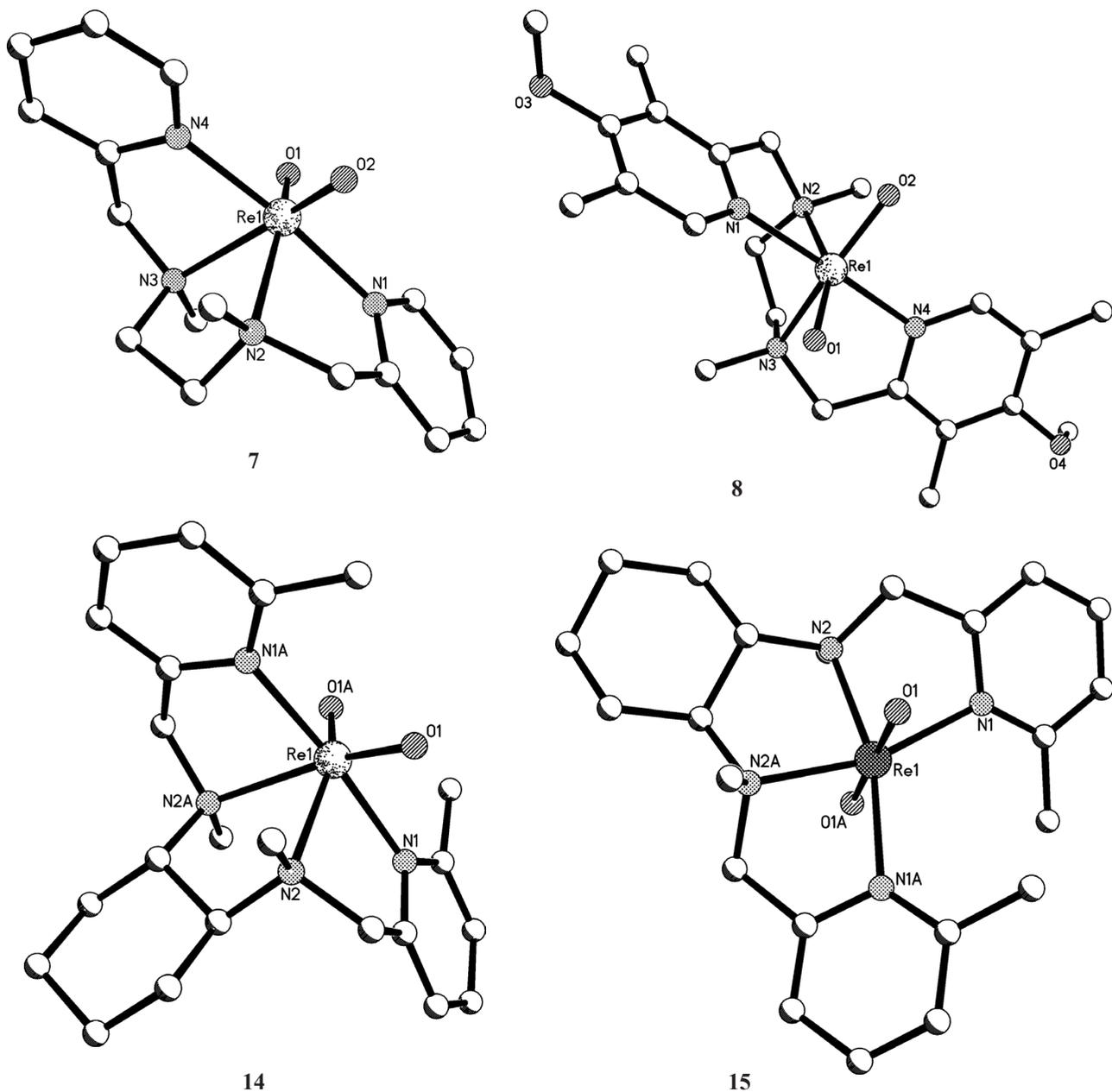


Рис. 2. Строение комплексов $[\text{ReO}_2(\text{BPMEN})]^+$ (**7**), $[\text{ReO}_2(\text{B}^{\text{mdm}}\text{PMEN})]^+$ (**8**), *цис*- $[\text{ReO}_2(\text{Pyxn})]^+$ (**14**) и *транс*- $[\text{ReO}_2(\text{Pyxn})]^+$ (**15**) по данным РСА.

гаются в *транс*-позициях друг к другу. Конфигурация всех макроциклических лигандов *Cyclam* в структуре **16–18** – *RRSS* (*транс*-III). Структура **16** стабилизирована разветвленной сетью Н-связей с участием $O_{оксо}$, H_2O , Cl, Н(амин)(*Cyclam*). В структуре **17** авторы [21] отмечают наличие внутримолекулярных Н-связей $N-H \cdots O_{оксо}$. Структура **18** стабилизирована межмолекулярными Н-связями $N-H \cdots O_{оксо}$ ($N \cdots O$ 2.89 и 2.90 Å, углы ННО 161° и 162°). Отмечено также наличие слабого межмолекулярного контакта $F \cdots C$ (*Cyclam*) 3.06 Å. Кристаллическая структура **18** исследована дважды в разных сингониях: триклинной, пространственная группа *P*-1 (**18a**, [22]), и моноклинной, пространственная группа *I2/a* (**18b**, [23]). Моноклинная структура **18b** выводится из триклинной посредством трансляционных матриц: $[-111]$, $[111]$, $[01-1]$. Геометрические параметры дважды исследованной кристаллической структуры **18a**, **18b** близки: среднее $Re-O_{оксо}$ 1.775 и 1.759, $Re-N$ (*Cyclam*) 2.125 и 2.130 Å соответственно. Также и средние расстояния в катионных комплексах $[ReO_2(Cyclam)]^+$ трех структур **16–18** сопоставимы по длине [интервалы значений: $Re-O_{оксо}$ 1.750–1.775, $Re-N$ (*Cyclam*) 2.125–2.139 Å]. В ИК спектре соеди-

нения **18a** [22] две полосы 809 и 776 cm^{-1} относятся к симметричным и асимметричным колебаниям группировки $O_{оксо}=Re=O_{оксо}$ соответственно. Определена кристаллическая структура двух соединений, содержащих однозарядные комплексные анионы (An) $[ReO_2(Trp)]^-$ [24, рис. 3]: (*n*-Bu₄N)[An] (**19**) и (Et₄N)[An]·2H₂O (**20**), Trp^{2-} = тетрафенилпорфирин. 16-Членные макроциклы N_4C_{12} координируют атомы рения посредством четырех атомов азота, замыкая четыре шестичленных металлоцикла $ReNC_3N$, сочлененных по связям $Re-N$. Все три комплексных аниона в двух структурах (в структуре **20** – два независимых) centrosимметричны. Структура **20** стабилизирована межмолекулярными Н-связями $(H_2O)O-H \cdots O_{оксо}$.

Комплекс *транс*-[ReO₂(DTBP)]⁺ с тетраден-татно-хелатным лигандом, содержащим по два донорных атома фосфора и серы. Известна кристаллическая структура соединения $[ReO_2(DTBP)]Cl$ (**21**) [25], содержащего однозарядный комплексный катион $[ReO_2(DTBP)]^+$ (рис. 3) {DTBP = бис[бис(гидроксиметил)фосфинопропилтиолато]пропан, $(HOH_2C)_2P(CH_2)_3S(CH_2)_2S(CH_2)_3P(CH_2OH)_2$ }. По

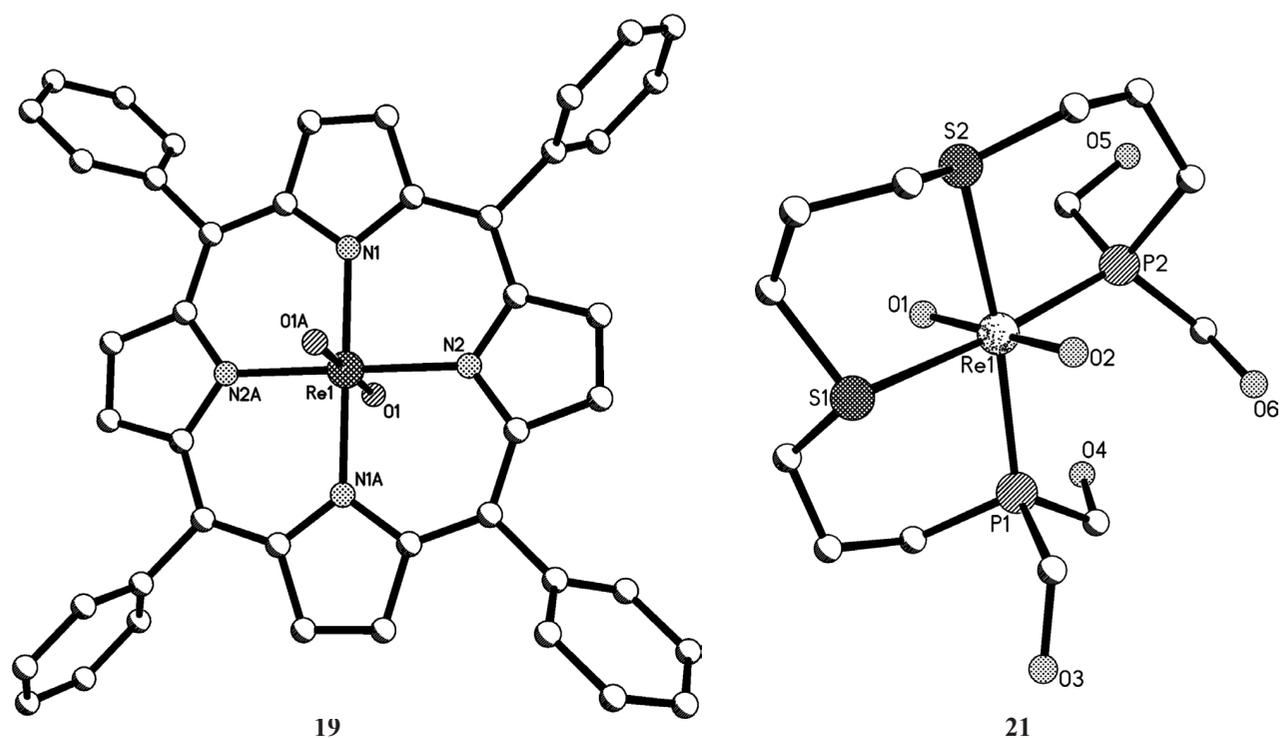


Рис. 3. Строение комплексов $[ReO_2(Trp)]^+$ (**19**) и $[ReO_2(DTBP)]^+$ (**21**) по данным РСА.

два атома фосфора и серы попарно располагаются в *транс*-позициях. Тринадцатичленный макроцикл $S_2P_2C_9$ при координации с атомом рения замыкает три шестичленных металлоцикла: два $ReSC_3P$ (А, Б) и один $ReSC_3S$ (В), сочлененные по связям $Re-S$. Величины хелатных углов: $SReS$ 88.10° , $PReP$ 100.84° , $SReP$ 84.07° и 87.02° . Конформация хелатных циклов А, Б – искаженное *кресло*, металлоцикла В – *полукресло*. Средние длины связей в комплексном катионе соединения **21**: $Re-O_{оксо}$ 1.770 , $Re-S(DTBP)$ 2.541 , $Re-P(DTBP)$ 2.422 Å, валентный угол $O_{оксо}ReO_{оксо}$ 177.2° .

4. ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ МОНОМЕРНЫХ ОКТАЭДРИЧЕСКИХ ДИОКСОКОМПЛЕКСОВ РЕНИЯ(V) [$ReO_2(L_{три})(L_{моно})$], [$ReO_2(L_{тетра})$]

В табл. 2 приведены средние значения основных геометрических параметров в структурах **1–21**. Следует отметить, что почти половина рассмотренных в данной обзорной статье комплексов десять (**5–14**) имеют нетипичное для октаэдрических d^2 -диоксокомплексов рения(V) *цис*-строение группы ReO_2 . Валентные углы $O_{оксо}ReO_{оксо}$ в этих десяти соединениях [$ReO_2(L_{три})(L_{моно})$], [$ReO_2(L_{тетра})$] лежат в широком интервале $106.7–124.8^\circ$ (среднее значение 120.3°). Интервал аналогичных углов в одиннадцати октаэдрических *транс*-диоксокомплексах $d^2-Re(V)$ **1–4**, **15–21** [$ReO_2(L_{три})(L_{моно})$], [$ReO_2(L_{тетра})$] лежат в типичном интервале $172.9–180^\circ$ (среднее 178.3°).

Во всех комплексах *цис*- ReO_2 **5–14** в *транс*-позициях к оксолигандам располагаются атомы азота соответственно девяти и одного лиганда $L_{тетра}$ и $L_{три}$. Эти связи $Re-N(L)$ $2.244–2.296$ Å (среднее 2.274 Å) удлинены вследствие СПТВ кратного-связанного оксолиганда. Несколько неожиданным представляется тот факт, что связи $Re-N(L)$ в *цис*-положениях к $Re-O_{оксо}$ и в *транс*-позициях к $Re-P(L)$ в трех комплексах *транс*- ReO_2 **1–3** ($2.226–2.313$ Å, среднее 2.277 Å) соизмеримы по длине (а не короче, как следовало бы ожидать) со связями $Re-N(L)$, *транс* к $Re-O_{оксо}$. Остальные связи $Re-N(L)$ в *транс*-позициях к $Re-N(L)$ в соединениях **6–21** ($2.084–2.179$ Å, среднее 2.141 Å), а также в *транс*-позициях к атомам С в комплексах **1**, **2** (2.119 и 2.123 Å) и к лиганду иоду в соединении **3** (2.106 Å) существенно короче, чем $Re-N(L)$ в *транс*-положениях к $Re-O_{оксо}$. Проме-

Таблица 2. Основные усредненные геометрические параметры мономерных октаэдрических диоксокомплексов [$ReO_2(L_{три})(L_{моно})$], [$ReO_2(L_{тетра})$].

Параметр	Интервалы значений, Å, град ^a
$Re-O_{оксо}$	1.724–1.800 {21} (1.763±0.039)
Угол $OReO(транс)$	172.9–180 {11} (178.3±5.4)
Угол $OReO(цис)$	106.7 {1}, 114.9 {1}; 121.4–124.8 {8} (122.8±2.0)
$Re-N(L^6) транс$ к $N(L)$	2.084–2.179 {16} (2.141±0.057)
$Re-N(L^6) транс$ к I	2.106 {1}
$Re-N(L^6) транс$ к C(L)	2.119, 2.123 {2} (2.121±0.002)
$Re-N(L^6) транс$ к P(L)	2.226–2.313 {3} (2.277±0.051)
$Re-N(L^6) транс$ к $O_{оксо}$	2.244–2.296 {10} (2.271±0.027)
$Re-P(L) транс$ к $N(L)$	2.395–2.433 {3} (2.415±0.020)
$Re-P(L) транс$ к S(L)	2.422 {1}
$Re-P(L) транс$ к P(L)	2.481 {1}
$Re-P(PPh_3) транс$ к $N(L)$	2.455 {1}
$Re-C(L) транс$ к $N(L)$	2.026, 2.057 {2} (2.031±0.016)
$Re-I транс$ к $N(L)$	2.786 {1}
$Re-O(H_2O) транс$ к $N(L)$	2.10 {1}
$Re-S(L) транс$ к P(L)	2.540 {1}

^a Число примеров (в фигурных скобках) и средние значения с их разбросом (в круглых скобках).

^b L = PNN, PNP, Tасn, BPBP, BPMEN, B^{dm}MEN, Ppd, Bqcn, Pухn, Cyclam, Tpp, DTBP.

жуточное расстояние имеет связь $Re-N(L)$, *транс* к $Re-O(H_2O)$ в соединении **5** (2.199 Å).

Связи $Re-O_{оксо}$ ($1.750–1.799$ Å, среднее значение 1.771 Å) в одиннадцати октаэдрических *транс*-диоксокомплексах $d^2-Re(V)$ [$ReO_2(L_{три})(L_{моно})$], [$ReO_2(L_{тетра})$] в среднем несколько длиннее связей $Re-O_{оксо}$ ($1.724–1.800$ Å, среднее 1.753 Å) в десяти *цис*-соединениях аналогичного состава. Сходное различие в длинах связей имеет место в 33 *транс*-диоксокомплексах рения(V) с монодентатными

лигандами $d^2\text{-Re(V)}$ $[\text{ReO}_2(\text{L}_{\text{моно}})_4]$ [9] (1.745–1.790 Å, среднее 1.768 Å) и в 32 *транс*-диоксоосоединениях с моно- и бидентатными лигандами $d^2\text{-Re(V)}$ $[\text{ReO}_2(\text{L}_{\text{моно}})_2(\text{L}_{\text{би}})]$ [10] (1.730–1.790 Å, среднее 1.772 Å), а также в двух *цис*-диоксокомплексах $(\text{L}_{\text{моно}})_2(\text{L}_{\text{би}})]$ [10] (1.720–1.759 Å, среднее 1.740 Å).

Длина связей Re–N с атомами азота моно- (Py) и бидентатных лигандов (Pz, En, Dra, DACH, Vdmpz, Armpz, Ardm) в 15 комплексах с *транс*-диоксогруппой лежит в широком интервале значений 2.109–2.249 Å и не зависит от индивидуальности *транс*-партнера данного атома азота. Отдельно остановимся на двух комплексах **3**, **4** с *цис*-расположением оксолигандов. В этих двух соединениях расстояния Re–N(Py) в *цис*-позициях к кратным связям Re=O_{оксо} сопоставимы по величине (в среднем 2.140 и 2.159 Å соответственно), а длины связей Re–N(L_{би}), *транс* к Re=O_{оксо} существенно (и принципиально) различаются. Если в структуре **3** расстояния Re–N(Viру)_{транс} как обычно, существенно увеличены по сравнению с Re–N(Py)_{цис} (в среднем на 0.065 до 2.205 Å) вследствие СПТВ оксолигандов, то в структуре **4** связи Re–N(HDab)_{транс} не удлинены, как обычно, по сравнению с Re–N(Py)_{цис}, а наоборот, заметно укорочены (в среднем на 0.111 до 2.048 Å). Причину этой явной аномалии авторы [24, 25] оставляют без объяснений.

Длины связей Re–P в пяти соединениях в некоторой степени зависят от природы противоположащего донорного атома. Самые короткие связи Re–P(L) в *транс*-позициях к Re–N(L) в соединениях **1–3** (2.395–2.433 Å, среднее 2.415 Å). Эти расстояния близки по длине к связям Re–P(L), *транс* к Re–S(L) (2.422 Å) в структуре **21** и заметно короче (в среднем соответственно на 0.040 и 0.066 Å) связей Re–P(PPh₃), *транс* к Re–N(L) (2.455 Å) и Re–P(L), *транс* к Re–P(L) (2.481 Å) (обе в структуре **4**).

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотрены особенности строения двадцати одного кристаллического моноядерного октаэдрического диоксокомплекса $d^2\text{-Re(V)}$ $[\text{ReO}_2(\text{L}_{\text{три}})(\text{L}_{\text{моно}})]$ и $[\text{ReO}_2(\text{L}_{\text{тетра}})]$ с три-, моно- и тетрадентатными лигандами. Два лиганда O_{оксо} находятся в одинадцати структурах в характерных для комплексов $d^2\text{-Re(V)}$ *транс*-позициях друг к другу, а в десяти случаях оксолиганды размещаются в нетипичных для d^2 -комплексах металлов V–VII групп (V, Nb,

Mo, W, Tc, Re) *цис*-положениях. Связи Re=O_{оксо} в мономерных октаэдрических диоксокомплексах $[\text{ReO}_2(\text{L}_{\text{три}})(\text{L}_{\text{моно}})]$ и $[\text{ReO}_2(\text{L}_{\text{тетра}})]$ (среднее 1.772 Å) заметно длиннее, чем в монооксоосоединениях $d^2\text{-Re(V)}$ (среднее 1.694 Å) из-за повышенной кратности этих связей во втором случае.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Чураков Андрей Викторович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3336-4022>

ФИНАНСОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена в рамках государственного задания Института общей и неорганической химии РАН в области фундаментальных научных исследований.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Порай-Кошиц М.А., Гилинская Э.А. // Кристаллохимия. М.: ВИНТИ. Итоги науки и техники, 1966. С. 126.
2. Порай-Кошиц М.А., Атовмян Л.О. // Коорд. хим. 1975. Т. 1. № 8. С. 1271.
3. Griffith F., Wicing C. // J. Chem. Soc. (A). 1968. N 3. P. 397. doi 10.1039/J19680000397
4. Порай-Кошиц М.А. // Изв. Югосл. Кристаллогр. центра. 1974. Т. 9. С. 19.
5. Порай-Кошиц М.А., Атовмян Л.О. // Кристаллохимия координационных соединений молибдена. М.: Наука, 1974. 231 с.
6. Shustorovich E.M., Porai-Koshits M.A., Buslaev Yu. A. // Coord. Chem. Rev. 1975. Vol. 17. N 1. P. 1. doi 10.1016/S0010-8545(00)80300-8
7. Порай-Кошиц М.А., Сергиенко В.С. // Усп. хим. 1990. Т. 59. № 1. С. 86.
8. Groom C.R., Bruno I.J., Lightfoot M.P., Ward S.C. // Acta Crystallogr. (B). 2016. Vol. 72. N 2. P. 171. doi 10.1107/S2052520616003954
9. Sergienko V.S., Churakov A.V. // Crystallogr. Rep. 2022. Vol. 67. N 7. P. 1160. doi 10.1134/S1063774522070276
10. Сергиенко В.С., Чураков А.В. // ЖОХ. 2023. Т. 93. № 9. С. 1445. doi 1031857/S0044460X23090135; Sergienko V.S., Churakov A.V. // Russ. J. Gen. Chem. 2023. Vol. 93. N 9. P. 2311. doi 10.1134/S107036322309013X
11. Mazzooya M.G. Pichaandi K, Rm, Fanwick P.E., Abu-Ota M.M. // Angew. Chem. Int. Ed. 2014. Vol. 53. N 32. P. 8329. doi 10.1002/anie.201403788

12. Korstannje T.Y., Lutz M., Jastrzebski Y.T.B.H., Gebbink R.J.M.K. // *Organometallics*. 2014. Vol. 33. N 9. P. 2201. doi 10.1021/om401228u
13. Che C.-M., Cheng J.Y.K., Cheung K.-K., Wong K.-T. // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1997. N 13. P. 2347. doi 10.1039/A701300K
14. Blackburn R.L., Jones L.M., Ram M.S. Sabat M., Hubb J.T. // *Inorg. Chem.* 1990. Vol. 29. N 10. P. 1791. doi 10.1021/ic00335a005
15. Bandoli G., Dolmella A., Gerber T.I.A., Luzipo D., du Preez J.G.H. // *Inorg. Chim. Acta*. 2001. Vol. 325. N 1–2. P. 215. doi 10.1016/S0020-1693(01)00655-7
16. Gerber T.I.A., Mayer P. // *J. Nucl. Radiochem. Sci.* 2005. Vol. 6. N 3. P. 165. doi 10.14494/jnrs2000.6.3_165
17. Raju S., van Slagmaat C.A.M.R., Li J., Lutz M., Jastrzebski J.T.B.H., Moret M.-E., Gebbink R.J.M.K. // *Organometallics*. 2016. Vol. 35. N 13. P. 2178. doi 10.1021/acs.organomet.6b00120
18. Li J., Lutz M., Gebbink R.J.M.K. // *Catalysts*. 2020. Vol. 10. N 7. P. 754. doi 10.3390/catal10070754
19. Ng V.Y.-M., Tse C.-W., Guan X., Chang X., Yang C., Low K.-H., Lee K.H., Huang J.-S., Che C.-M. // *Inorg. Chem.* 2017. Vol. 56. N 24. P. 15066. doi 10.1021/acs.inorgchem.7b02404
20. Blake A.J., Greig J.A.M., Schroder M. // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1988. N 10. P. 2645. doi 10.1039/DT9880002645
21. Wang Y.-P., Che C.M., Wong K.Y., Peng S.M. // *Inorg. Chem.* 1993. Vol. 32. N 25. P. 5827. doi 10.1021/ic00077a029
22. Luna S.A., Bolzati C., Duatti A., Zucchini G.L., Bandoly G., Refosco F. // *Inorg. Chem.* 1992. Vol. 31. N 12. P. 2595. doi 10.1021/ic00038a052
23. Clemente D.A., Marzotto A. // *Acta Crystallogr. (B)*. 2004. Vol. 60. N 3. P. 287. doi 10.1107/S0108768104006391
24. Göldner M., Galich L., Gornlissen U., Homborg H. // *Z. anorg. allg. Chem.* 2000. Vol. 626. N 4. P. 985. doi 10.1002/(SICI)1521-3749(200004)626:4<985::AID-ZAAC985>3.0.CO;2-3
25. Smith C.J., Katti K.V., Volkert W.A., Barbour L.J. // *Inorg. Chem.* 1997. Vol. 36. N 18. P. 3928. doi 10.1021/ic970097z

Structural Features of d^2 -Rhenium(V) Monomeric Octahedral Dioxocomplexes with Tridentate-Chelate, Monodentate Ligands $[\text{ReO}_2(\text{L}_{\text{tri}})(\text{L}_{\text{mono}})]$, and Tetradentate-Chelate Ligands $[\text{ReO}_2(\text{L}_{\text{tetra}})]$ (A Review)

V. S. Sergienko^{a,*} and A. V. Churakov^a

^a N. S. Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the Russian Academy of Sciences,
Moscow, 119991 Russia

*e-mail: sergienko@igic.ras.ru

Received December 26, 2023; revised April 5, 2024; accepted April 7, 2024

Molecular geometry features of 21 structurally characterized mononuclear octahedral dioxocomplexes of d^2 -rhenium(V) with mono-, tri- and tetradentate ligands $[\text{ReO}_2(\text{L}_{\text{tri}})(\text{L}_{\text{mono}})]$, $[\text{ReO}_2(\text{L}_{\text{tetra}})]$ are discussed. In eleven cases, multiple-bonded O_{oxo} ligands are arranged in *trans*-positions to each other with $\text{O}_{\text{oxo}}\text{ReO}_{\text{oxo}}$ angles ranging within $172.9\text{--}180^\circ$. In ten structures, the ReO_2 unit adopts *cis*-configuration with $\text{O}_{\text{oxo}}\text{ReO}_{\text{oxo}}$ angles vary within $106.7\text{--}124.8^\circ$. Re atoms possess either *trans*-octahedral coordination environment $\text{ReO}_{\text{oxo}2}\text{X}_4$ ($\text{X} = \text{N}, \text{P}, \text{As}, \text{O}$) or *cis*-structure $\text{ReO}_{\text{oxo}2}\text{N}_2\text{O}_2$. Bonds $\text{Re}=\text{O}_{\text{oxo}}$ in monomeric octahedral dioxocompounds $d^2\text{-Re(V)}$ (mean length 1.772 \AA) are significantly longer those observed for monooxocomplexes $d^2\text{-Re(V)}$ ($1.676\text{--}1.699 \text{ \AA}$).

Keywords: octahedral complexes of dioxorenum(V), crystal structure, X-ray diffraction analysis

СИНТЕЗ И СТРУКТУРА ГЕКСАФЕРРИТА БАРИЯ $\text{BaFe}_{12-x}\text{In}_x\text{O}_{19}$ ($x = 0-1$)

© 2024 г. А. Ю. Пунда^{1,*}, К. П. Гафарова¹, В. Е. Живулин¹, А. С. Чернуха^{1,2}, А. Р. Зыкова¹,
С. А. Гудкова^{1,2}, Л. А. Песин¹, Г. П. Вяткин¹, Д. А. Винник¹⁻³

¹ Южно-Уральский государственный университет

(национальный исследовательский университет), Челябинск, 454080 Россия

² Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет),
Долгопрудный, 141701 Россия

³ Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, 199034 Россия

*e-mail: pundaai@susu.ru

Поступило в редакцию 18 января 2024 г.

После доработки 20 марта 2024 г.

Принято к печати 21 марта 2024 г.

В работе представлены результаты синтеза и исследования замещенного индием гексаферрита бария состава $\text{BaFe}_{12-x}\text{In}_x\text{O}_{19}$. Исследуемые ферриты получены методом твердофазного синтеза. Степень замещения $x(\text{In})$ варьировали от 0 до 1 с шагом в 0.25. Исследование полученных материалов проводили методом рентгенофлуоресцентной энергодисперсионной спектроскопии и рентгенофазового анализа. По данным рентгенофлуоресцентной спектроскопии рассчитаны брутто-формулы полученных соединений. По данным рентгенофазового анализа установлено, что все материалы имеют одну кристаллическую фазу со структурой феррита М-типа. По данным порошковой дифракции рассчитаны параметры элементарной кристаллической ячейки. Выявлено линейное увеличение объема кристаллической ячейки при замещении железа индием при $x = 0-0.84$ от 696.94 (8) до 714.35(4) Å³ соответственно. Методом дифференциальной сканирующей калориметрии определены температуры Кюри. Установлено линейное уменьшение температуры Кюри с 452 до 292°C при замещении железа индием.

Ключевые слова: гексаферриты М-типа, твердофазный синтез, $\text{BaFe}_{12-x}\text{In}_x\text{O}_{19}$, температура Кюри, легирование индием

DOI: 10.31857/S0044460X24020149, **EDN:** GUJHYL

ВВЕДЕНИЕ

Получение функциональных керамических материалов с заданными свойствами для нужд промышленности является актуальной задачей в современном материаловедении. Функциональные керамические материалы должны обладать возможностью настройки свойств для обеспечения функционала и стабильности работы конечного изделия.

Материалы на основе ферритов М-типа привлекают большое внимание исследователей за счет их магнитных свойств. Главное применение обусловлено высокими показателями анизотропии свойств и,

соответственно, высокими значениями естественного ферромагнитного резонанса, что важно для поглотителей электромагнитного излучения [1–4], устройств СВЧ электроники [5–7], элементов антенн приемопередачи [8] и экранирования электромагнитных помех [9, 10]. В последние годы гексаферриты все чаще применяют в приборах терагерцового [11, 12] и субтерагерцового диапазонов частот [13], таких как настраиваемые резонаторы [14], изоляторы [15] и радиопоглощающие покрытия, в которых гексаферриты (прежде всего, гексаферрит бария) применяют как в виде пленок, так и в виде объемных материалов [16].

Частичное замещение железа в структуре гексаферрита бария является одним из возможных способов варьирования функциональных характеристик. Кристаллографически структура магнетоплюмбита включает пять неэквивалентных позиций ионов железа, которые образуют две магнитные подрешетки с противоположно направленными спинами. Замещение железа другим элементом в подрешетках позволяет получать твердые растворы со свойствами, отличными от чистого гексаферрита. Это связано с отличием электронной, магнитной структур и ионного радиуса замещающего элемента от железа.

Известны работы, направленные на замещение железа в гексаферрите алюминием [17, 18], марганцем [19–21], медью [22], гадолинием [23, 24], никелем [25, 26], кобальтом [27] и скандием [28]. Также есть работы с одновременным замещением железа двумя катионами различных элементов [29–35]. Найдены работы о замещении железа индием до $x = 0.1$ в формуле $\text{BaFe}_{12-x}\text{In}_x\text{O}_{19}$, описаны их структурные и термические [36], а также магнитные свойства [37].

В зависимости от требований к форме и морфологии получаемого материала применяют следующие методы синтеза гексаферрита бария. Золь-гель метод позволяет получить равномерно смешанные частицы гексаферрита бария с развитой поверхностью и интересными магнитными свойствами [38–41]. Твердофазный синтез применяют для получения микропорошков и керамики [42]. Метод соосаждения применяют для получения продукта с высокой чистотой и мелким размером частиц [43–47]. Каждый из этих методов имеет свои преимущества и недостатки, оптимальный метод для синтеза гексаферрита бария зависит от конкретных требований к морфологии частиц, магнитным свойствам и чистоте полученного продукта.

В представленной работе в качестве метода получения был выбран твердофазный синтез. Это обусловлено несколькими причинами. Во-первых, метод включает наименьшее количество этапов подготовки и синтеза. Во-вторых, это метод, в котором реагенты находятся в твердом состоянии, что обеспечивает более стабильные и контролируемые условия синтеза, это важно для получения продукта высокого качества. В-третьих, твердофазный метод синтеза гексаферрита бария более экономичен по сравнению с другими методами синтеза, так как не

требует использования большого количества растворителей и других вспомогательных компонентов. Таким образом, использование твердофазного метода синтеза является обоснованным для решения задач представленного исследования.

В качестве замещающего катиона выбран индий. Этот крупный немагнитный катион может заместить магнитный катион железа преимущественно в одной магнитной подрешетке, что увеличит магнитную проницаемость всего материала в сравнении с чистым гексаферритом бария. Актуальной является отработка методики синтеза замещенного индием гексаферрита бария, а также изучение влияния такого замещения на структуру и магнитные свойства твердых растворов, что имеет значение для выбора областей применения создаваемого материала.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для получения замещенного индием гексаферрита бария состава $\text{BaFe}_{12-x}\text{In}_x\text{O}_{19}$ в качестве исходных компонентов использовали BaCO_3 , Fe_2O_3 , In_2O_3 . Составы исходных смесей представлены в табл. 1.

В табл. 2 представлены результаты элементного анализа полученных материалов и рассчитанные по этим данным брутто-формулы. Из таблицы видно, что изначально заданный состав шихты с достаточно хорошей точностью соответствует составу полученных ферритов. На рис. 1 представлена зависимость

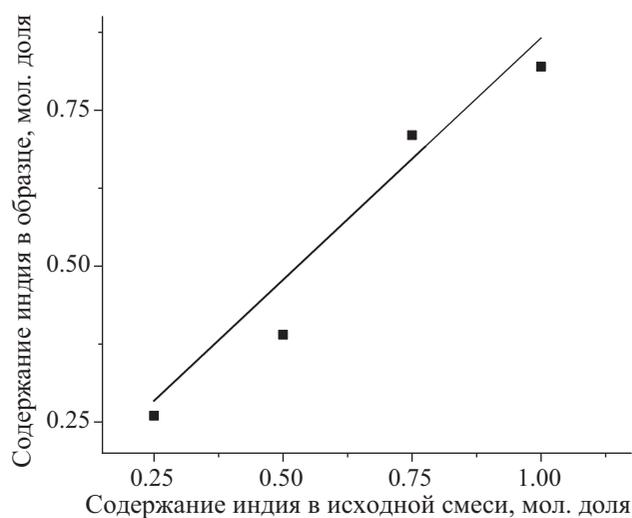


Рис. 1. Зависимость содержания индия в синтезированном материале от его содержания в исходной шихте.

Таблица 1. Состав шихты для синтеза $\text{BaFe}_{12-x}\text{In}_x\text{O}_{19}$ (мол. доля).

Образец	In_2O_3	Fe_2O_3	BaCO_3
$\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$	–	0.8292	0.1707
$\text{BaFe}_{11.75}\text{In}_{0.25}\text{O}_{19}$	0.0297	0.8017	0.1686
$\text{BaFe}_{11.5}\text{In}_{0.5}\text{O}_{19}$	0.0586	0.7749	0.1665
$\text{BaFe}_{11.25}\text{In}_{0.75}\text{O}_{19}$	0.0868	0.7487	0.1645
$\text{BaFe}_{11}\text{In}_1\text{O}_{19}$	0.1143	0.7232	0.1625

Таблица 2. Состав твердых растворов $\text{BaFe}_{12-x}\text{In}_x\text{O}_{19}$.

Расчетная брутто-формула	Элементный состав, ат%			Экспериментальная брутто-формула
	In	Fe	Ba	
$\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$	0	92.73	7.27	$\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$
$\text{BaFe}_{11.75}\text{In}_{0.25}\text{O}_{19}$	2.07	90.09	7.84	$\text{BaFe}_{11.74}\text{In}_{0.26}\text{O}_{19}$
$\text{BaFe}_{11.5}\text{In}_{0.5}\text{O}_{19}$	3.08	88.92	8	$\text{BaFe}_{11.11}\text{In}_{0.39}\text{O}_{19}$
$\text{BaFe}_{11.25}\text{In}_{0.75}\text{O}_{19}$	5.56	86.57	7.87	$\text{BaFe}_{11}\text{In}_{0.71}\text{O}_{19}$
$\text{BaFe}_{11}\text{In}_1\text{O}_{19}$	6.77	84.99	8.24	$\text{BaFe}_{10.32}\text{In}_{0.82}\text{O}_{19}$

содержания индия в синтезированном материале от его содержания в исходной шихте. Видно, что с увеличением содержания индия в исходной смеси линейно возрастает содержание этого элемента в твердом растворе. При этом

наблюдается небольшое систематическое снижение концентрации индия при увеличении его содержания в шихте. Вероятно, это снижение связано с неравномерным испарением компонентов исходной смеси.

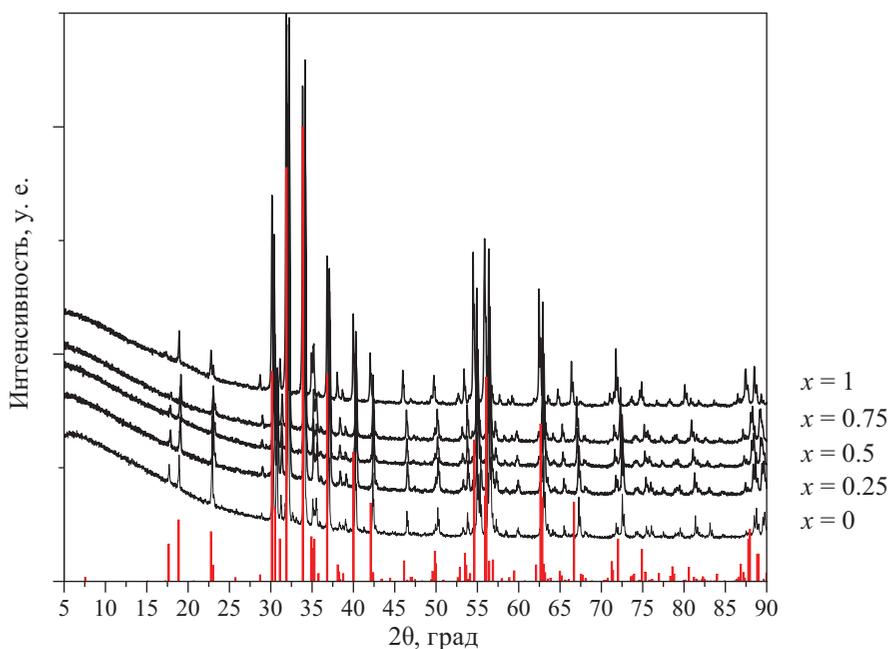


Рис. 2. Дифрактограммы твердых растворов $\text{BaFe}_{12-x}\text{In}_x\text{O}_{19}$. Красной штрихграммой обозначены литературные данные для $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ [48].

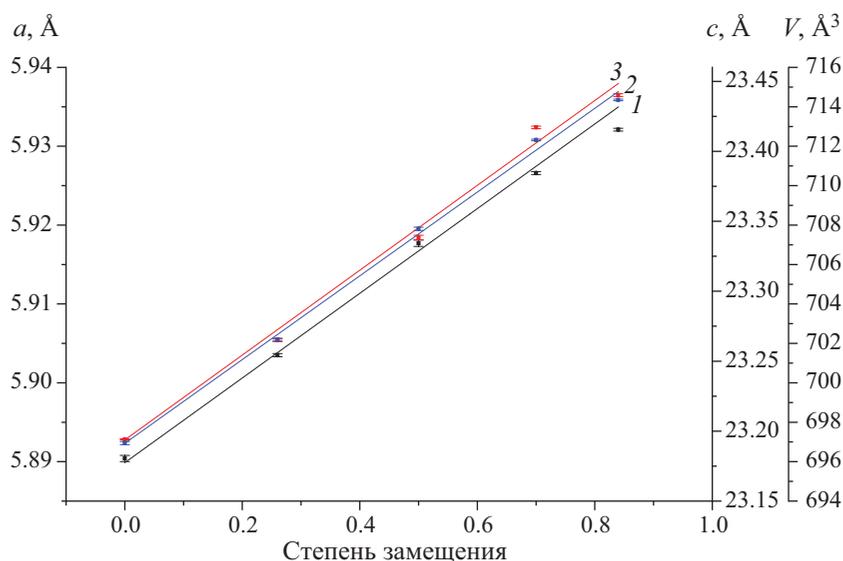


Рис. 3. Параметры элементарной кристаллической ячейки твердых растворов $\text{BaFe}_{12-x}\text{In}_x\text{O}_{19}$. 1 – a (Å), 2 – c (Å), 3 – V (Å³).

На рис. 2 представлены дифрактограммы полученных материалов. Штрихграмма обозначает положения максимумов для гексаферрита бария $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ [48]. Штрихграмма из работы [48] сдвинута в сторону меньших углов относительно рентгенограммы полученного в настоящей работе $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$. Предположительно, это связано с разными физическими условиями синтеза (скоростью нагрева печи, скоростью охлаждения и др.). По данным рентгенофазового анализа можно сделать

заключение о том, что все полученные материалы имеют одну кристаллическую фазу со структурой магнетоплюмбита. Увеличение концентрации индия приводит к сдвигу рентгеновских рефлексов в область меньших углов 2θ , что свидетельствует об увеличении параметров кристаллической решетки. По данным порошковых дифрактограмм рассчитаны параметры элементарной кристаллической решетки. Рассчитанные параметры кристаллической решетки представлены на рис. 3. Увеличение значений параметров кристаллической решетки практически линейно зависит от состава, что обусловлено отличием ионных радиусов индия и железа. Ионный радиус индия для КЧ = 4 составляет $r(\text{In}^{3+}) = 0.76$ Å, для железа $r(\text{Fe}^{3+}) = 0.63$ Å [49].

Значение температуры Кюри также практически линейно снижается с увеличением содержания индия (рис. 4). Это происходит из-за уменьшения обменного взаимодействия в магнитных подрешетках с увеличением концентрации индия.

ВЫВОДЫ

Методом твердофазного синтеза получены замещенные индием ферриты состава $\text{BaFe}_{12-x}\text{In}_x\text{O}_{19}$. Выявлено, что оптимальной температурой для проведения твердофазной реакции является температура 1350°C. Обнаружено незначительное

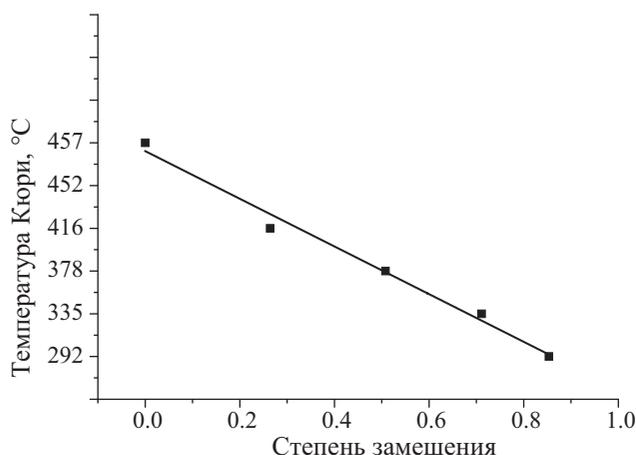


Рис. 4. Значения точки Кюри для твердых растворов $\text{BaFe}_{12-x}\text{In}_x\text{O}_{19}$ (погрешность -2°C).

снижение содержания индия в полученных материалах в сравнении с составом смеси для синтеза. Методом рентгенофазового анализа показано, что замещение железа индием приводит к монотонному увеличению параметров кристаллической решетки, что согласуется с данными работы [37]. Причиной этого является различие в ионных радиусах железа и индия. Кристаллическая решетка рассчитана с использованием программного пакета PDXL.

Методом дифференциальной сканирующей калориметрии определена температура Кюри ферритов. Выявлено, что монотонное увеличение степени замещения индием приводит к монотонному уменьшению значения температуры Кюри. Авторами [37] в диапазоне замещения 0.1–1 железа индием установлены температуры Кюри от 417 до 297°C, что хорошо согласуется с данными, полученными в нашей работе. В дальнейшем планируется исследование магнитных и электрических свойств.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных компонентов для синтеза образцов использовали порошки BaCO_3 , Fe_2O_3 , In_2O_3 с квалификацией ЧДА. Вещества смешивали в стехиометрических отношениях и перетирали в агатовой ступе до гомогенного состояния. После перетирания смесь прессовали в таблетки с использованием металлической пресс-формы диаметром 20 мм при помощи лабораторного гидравлического пресса с усилием в 5 т/см². Полученные таблетки помещали в высокотемпературную печь. Для исключения взаимодействия синтезируемых веществ с элементами печи образцы размещали на платиновой подложке. Синтез проводили при 1350°C в течение 5 ч.

Элементный состав изучали, используя сканирующий электронный микроскоп JEON модели JSM7001F, оборудованный рентгеновским энергодисперсионным спектрометром INCA X-max 80. Фазовый состав и структуру полученных материалов изучали с применением порошкового рентгеновского дифрактометра RigakuUltimaIV.

ФИНАНСОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при поддержке Санкт-Петербургского государственного университета (шифр проекта 103751372).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Velhal N., Kulkarni G., Mahadik D., Chowdhury P., Barshilia H., Puri V.* // J. Alloys Compd. 2016. Vol. 682. P. 730. doi 10.1016/j.jallcom.2016.04.310
2. *Pullar R.* // Progr. Mater. Sci. 2012. Vol. 57. P. 1191. doi 10.1016/j.pmatsci.2012.04.001
3. *Xu Z., Qi Z., Wang G., Liu C., Cui J., Li W., Wang T.* // Chinese Phys. (B). 2022. Vol. 33. N 3. doi 10.1088/1674-1056/ac5240
4. *Tran N., Yang R., Jeong W., Manh D.H., Phan T., Lee B.* // J. Am. Ceram. Soc. 2022. Vol. 105. P. 4122. doi 10.1111/jace.18378
5. *Vovchenko L., Matzui L., Brusylovets L., Oliylyk V., Launets V., Shames A., Yakovenko O., Skoryk N.* // Mater. Sci. Eng. Technol. 2016. Vol. 47. P. 139. doi 10.1002/mawe.201600487
6. *Wang Y., Huang P., Tran N., Ayed H., Mouldi A.* // Surfaces and Interfaces. 2022. Vol. 31. Art. no. 102065. doi 10.1016/j.surfin.2022.102065
7. *Xiong X., Ma H., Mohammed J., Mehrez S., Alamri S., Giang H., Hoi H.,* // Ceram. Int. 2022. Vol. 48. P. 27420. doi 10.1016/j.ceramint.2022.05.395
8. *Miranda F.A., Subramanyam G., Keuls F.W., Romanofsky R.R., Warner J.D., Mueller C.H.* // IEEE Trans. Microwave Theory Technol. 2000. Vol. 48. P. 1181. doi 10.1109/22.853458
9. *Suthar M., Roy P.K.* // Mater. Sci. Eng. (B). 2022. Vol. 283. Art. no. 115801. doi 10.1016/j.mseb.2022.115801
10. *Shakir H.M.F., Shahzad M., Aziz H.R., Rizwan M.S., Shahid S., Ali S.H., Zhao T.* // J. Alloys Compd. 2022. Vol. 902. Art. no. 163847. doi 10.1016/j.jallcom.2022.163847
11. *Hu Z., Koval V., Wu J., Yang B., Leavesley A., Wylde R., Reece M., Jia C., Yan H.* // ACS App. Mater. Interfaces. 2022. Vol. 14. P. 46738. doi 10.1021/acsami.2c13088
12. *Ahmed A., Prokhorov A.S., Anzin V., Bush A., Vinnik D. A., Gorshunov B., Alyabyeva L.N.* // J. Alloys Compd. 2022. Vol. 898. P. 162761. doi 10.1016/j.jallcom.2020.155462
13. *Alyabyeva L.N., Prokhorov A.S., Vinnik D.A., Anzin V.B., Ahmed A.G., Mikheykin A., Bednyakov P., Kadlec C., Kadlec F., Prado E., Prokleška J., Proschek P., Kamba S., Pronin A.V., Dressel M., Abalmasov V.A., Dremov V.V., Schmid S., Savinov M., Lunkenheimer P., Gorshunov B.P.* // NPG Asia Mater. 2021. Vol. 13. Art. no. 63. doi 10.1038/s41427-021-00331-x
14. *Gorbachev E.A., Trusov L.A., Sleptsova A.E., Kozlyakova E.S., Alyabyeva L.N., Yegiyani S.R., Prokhorov A.S., Lebedev V.A., Roslyakov I.V., Vasiliev A.V., Kazin P.E.* //

- Mater. Today. 2020. Vol. 32. P. 13. doi 10.1016/j.mat-tod.2019.05.020
15. Song Y.Y., Ordóñez-Romero C.L., Wu M. // Appl. Phys. Lett. 2009. Vol. 95. P. 142506. doi 10.1063/1.3246170
 16. Harris V.G. // IEEE Trans. Magnetics. 2012. Vol. 48. P. 1075. doi 10.1109/TMAG.2011.2180732
 17. Trukhanov A., Trukhanov S., Kostishyn V.G., Panina L.V., Salem M., Kazakevich I.S., Turchenko V., Kochervinsky V.V., Krivchenya D.A. // Phys. Solid State. 2017. Vol. 59. P. 737. doi 10.1134/S1063783417040308
 18. Chen D., Liu Y., Li Y., Yang K., Zhang H. // J. Magn. Mater. 2013. Vol. 337–338. P. 65. doi 10.1016/j.jmmm.2013.02.036
 19. Almessiere M.A., Slimani Y., Gungunes H., Ali S., Baykal A., Ercan I. // Ceram. Int. 2019. Vol. 45. N 8. P. 10048. doi 10.1016/j.ceramint.2019.02.050
 20. Zhang W., Peng B., Zhang W., Zhou S., Schmidt H. // J. Magn. Mater. 2010. Vol. 322. P. 1859. doi 10.1016/j.jmmm.2009.12.041
 21. Песин Л.А., Гудкова С.А., Живулин В.Е., Павлова К.П., Стариков А.Ю., Шерстюк Д.П., Лебедев А.М., Чумаков Р.Г., Винник Д.А. // ЖСХ. 2023. Т. 64. Вып. 12. С. 119470. doi 10.26902/JSC_id119470; Pesin L.A., Gudkova S.A., Zhivulin V.E., Pavlova K.P., Starikov A.Y., Sherstyuk D.P., Lebedev A.M., Chumakov R.G., Vinnik D.A. // J. Struct. Chem. 2023. Vol. 64. P. 2358. doi 10.1134/S0022476623120077
 22. Wu C., Wang W., Li Q., Wei M., Luo Q., Fan Y., Jiang X., Lan Z., Jiao Z., Tian Y., Sun K., Yu. Z. // J. Am. Ceram. Soc. 2022. Vol. 105. P. 7492. doi 10.1111/jace.18702
 23. Mahadevan S., Sankar A.R., Singh S., Sharma P. // J. Alloys Compd. 2023. Vol. 959. Art. no. 170456. doi 10.1016/j.jallcom.2023.170456
 24. Li Y., Liu Q., Qi M., Chen Y. // J. Electr. Mater. 2023. Vol. 52. P. 523. doi 10.1007/s11664-022-10021-1
 25. Mohammad F.Z., Huma F., Ali K. // J. Mater. Sci. 2023. Vol. 34. P. 1022. doi 10.1007/s10854-023-10377-y
 26. Irshad Z., Bibi I., Ghafoor A., Majid F., Kamal S., Ezzine S., Elqahtani Z. M., Alwada'i N., Messaoudi N., Iqbal M. // Res. Phys. 2022. Vol. 42. Art. no. 106006. doi 10.1016/j.rinp.2022.106006
 27. Teh G.B., Nagalingam S., Jefferson D.A. // Mater. Chem. Phys. 2007. Vol. 101. P. 158. doi 10.1016/j.matchemphys.2006.03.008
 28. Denisov V.M., Denisova L.T., Irtyugo L.A., Patrin G.S., Volkov N.V., Chumilina L.G. // Phys. Solid State. 2013. Vol. 55. P. 240. doi 10.1134/S1063783412120116
 29. Zhang W., Li P., Wang Y., Guo J., Li J., Shan S., Ma S., Xing S. // Magnetochemistry. 2022. Vol. 8. P. 51. doi 10.3390/magnetochemistry8050051
 30. Khan M.A., Afzal S., Gulbadan S., Mahmood K., Ashraf G.A., Akhtar M.N. // Ceram. Int. 2023. Vol. 49. P. 12144. doi 10.1016/j.ceramint.2022.12.066
 31. Mohammed I., Mohammed J., Carol T.T., Srivastava A.K. // Hybrid Adv. 2023. Vol. 3. P. 100058. doi 10.1016/j.hybadv.2023.100058
 32. Verma S., Singh A., Sharma S., Kaur P., Godara S.K., Malhi P.S., Ahmed J., Babu P.D., Singh M. // J. Alloys Compd. 2023. Vol. 930. P. 167410. doi 10.1016/j.jallcom.2022.167410
 33. Manglam M.K., Kar M. // J. Alloys Compd. 2022. Vol. 899. Art. no. 163367. doi 10.1016/j.jallcom.2021.163367
 34. Gorbachev E.A., Trusov L.A., Alyabyeva L.N., Roslyakov I.V., Lebedev V.A., Kozlyakova E.S., Magdysyuk O.V., Sobolev A.V., Glazkova I.S., Beloshapkin S.A., Gorshunov B.P., Kazin P.E. // Mater. Horizons. 2022. Vol. 9. P. 1264. doi 10.1039/D1MH01797G
 35. Younus S., Murtaza G., Aloufi N.M., Somaily H.H. // Ceram. Int. 2022. Vol. 48. P. 31041. doi 10.1016/j.ceramint.2022.07.065
 36. Agayev F., Trukhanov S., Trukhanov A., Jabarov S., Ayubova G., Mirzayev M., Trukhanova E., Vinnik D., Kozlovskiy A., Zdorovets M., Sombra A., Zhou D., Jotania R., Singh C., Trukhanov A. // J. Therm. Anal. Calorim. 2022. Vol. 147. P. 14107. doi 10.1007/s10973-022-11742-5
 37. Коровушкин В.В., Труханов А.В., Шупко М.Н., Костишин В.Г., Исаев И.М., Миронович А.Ю., Труханов С.В. // ЖХХ. 2019. Т. 64. № 5. С. 463. doi 10.1134/S0044457X19050118; Korovushkin V.V., Trukhanov A.V., Shipko M.N., Kostishin V.G., Isaev I.M., Mironovich A.Yu., Trukhanov S.V. // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. Vol. 64. N 5. P. 574. doi 10.1134/S0036023619050115
 38. Baykal A., Gungunes H., Sözeri H., Amir M., Auwal I., Asiri S., Shirsath S., Korkmaz A.D. // Ceram. Int. 2017. Vol. 43. N 17. P. 15486. doi 10.1016/j.ceramint.2017.08.096
 39. Найден Е.П., Журавлев В.А., Минин Р.В., Итин В.И., Коровин Е.Ю. // Изв. вузов. Физика. 2015. Т. 58. Вып. 1. С. 112.
 40. Hong Y.S., Ho C.M., Hsu H.Y., Liu C.T. // J. Magn. Mater. 2004. Vol. 279. P. 401. doi 10.1016/j.jmmm.2004.02.008
 41. Alange R., Khirade P., Birajdar S., Humbe A., Jadhav K.M. // J. Mol. Struct. 2015. Vol. 1106. P. 460. doi 10.1016/j.molstruc.2015.11.004
 42. Lim E.S., Mun K.R., Kang Y.M. // J. Magn. Mater. 2018. Vol. 464. P. 26. doi 10.1088/1757-899X/202/1/012040
 43. Hu S.L., Liu J., Yu H.Y., Liu Z.W. // J. Magn. Mater. 2019. Vol. 473. P. 79. doi 10.1016/j.jmmm.2018.10.044
 44. Phan T.L., Tran N., Nguyen H.H., Yang D., Dang N., Lee B. // J. Alloys Compd. 2019. Vol. 216. Art. no. 152528. doi 10.1016/j.jallcom.2019.152528
 45. Rianna M., Situmorang M., Kurniawan C., Tetuko A.P., Setiadi E.A., Ginting M., Sebayang P. // Mater. Lett. 2019. Vol. 256. Art. no. 126612. doi 10.1016/j.matlet.2019.126612

46. *Rahman L., Rahman S., Biswas B.* // Helion. 2023. Vol. 9. P. 1. doi 10.1016/j.helion.2023.e14532
47. *Gordani G., Mohseni M., Ghasemi A., Hosseini S.* // Mater. Res. Bull. 2016. Vol. 76. P. 187. doi 10.1016/j.materresbull.2015.12.021
48. *Wong-Ng W., McMurdie H., Paretzkin B., Hubbard C., Drago A.* // Powder Diffract. 1988. Vol. 3. P. 246.
49. *Shannon R.D.* // Acta Crystallogr. 1976. Vol. 32. P. 751. doi 10.1107/S0567739476001551

Synthesis and Structure of Barium Hexaferrite

$\text{BaFe}_{12-x}\text{In}_x\text{O}_{19}$ ($x = 0-1$)

A. Yu. Punda^{a,*}, K. P. Gafarova^a, V. E. Zhivulin^a, A. S. Chernukha^{a,b}, A. R. Zykova^a,
S. A. Gudkova^{a,b}, L. A. Pesin^a, G. P. Vyatkin^a, and D. A. Vinnik^{a-c}

^a South Ural State University (National Research University), Chelyabinsk, 454080 Russia

^b Moscow Institute of Physics and Technology (National Research University), Dolgoprudny, 141701 Russia

^c St. Petersburg State University, St. Petersburg, 199034 Russia

*e-mail: pundaai@susu.ru

Received January 18, 2024; revised March 20, 2024; accepted March 21, 2024

This study presents the results of the synthesis and examination of indium-substituted barium hexaferrite samples with the formula $\text{BaFe}_{12-x}\text{In}_x\text{O}_{19}$. The ferrites were obtained via a solid state synthesis method. The substitution level of indium, represented by $x(\text{In})$, was varied from 0 to 1 in 0.25 increments. The stoichiometric formulas of the compounds were calculated using the EDS data. The powder X-ray diffraction analysis indicated that all samples form a single crystalline phase with the M-type hexaferrite structure. Parameters of the crystal unit cell were calculated from powder diffraction data. An expansion of the crystal lattice parameters was observed as iron was substituted with indium, from $x = 0$ to $x = 0.84$. The Curie temperatures of the synthesized ferrites were determined using differential scanning calorimetry (DSC) method. It is established that the Curie temperature decreases from 452 to 292°C with In content growth from $x = 0$ to $x = 0.84$ in the $\text{BaFe}_{12-x}\text{In}_x\text{O}_{19}$.

Keywords: M-type hexaferrites, solid-phase synthesis, $\text{BaFe}_{12-x}\text{In}_x\text{O}_{19}$, Curie temperature, indium doping

САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩИЙСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ОКСИДА ЦИРКОНИЯ И ХРОМА

© 2024 г. А. П. Чижиков^{1,*}, М. С. Антипов¹, А. С. Константинов¹,
А. О. Жидович¹, П. М. Бажин¹

¹ Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения имени А. Г. Мерджанова
Российской академии наук (ИСМАН), Черноголовка, 142432 Россия
*e-mail: chij@ism.ac.ru

Поступило в редакцию 23 апреля 2024 г.

После доработки 24 мая 2024 г.

Принято к печати 30 мая 2024 г.

Методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза получены керамические композиционные материалы на основе стабилизированного оксида циркония. В качестве стабилизирующей добавки использовался оксид иттрия. В работе изучено влияние содержания добавки оксида иттрия на температуру и скорость горения исследованных материалов. На основе результатов рентгенофазового анализа и сканирующей электронной микроскопии изучено влияние оксида иттрия на фазовый состав и микроструктуру синтезированных материалов.

Ключевые слова: самораспространяющийся высокотемпературный синтез, оксид циркония, оксид иттрия, борид хрома, борид титана

DOI: 10.31857/S0044460X24020154, **END:** GUIUVX

ВВЕДЕНИЕ

Разработка и внедрение новых материалов с улучшенными эксплуатационными свойствами является актуальной задачей современного материаловедения. Современная промышленность испытывает потребность в материалах, способных работать при повышенных температурах и в условиях воздействия агрессивных сред [1–3]. Перспективным классом материалов, способных работать в таких условиях являются керамические композиционные материалы на основе стабилизированного оксида циркония [4, 5]. Циркониевая керамика обладает высокой температурой плавления, твердостью, прочностью и устойчивостью к растрескиванию, а также коррозионной стойкостью [6–8]. Диоксид циркония обладает ярко выраженными свойствами

полиморфизма. Наиболее изученными и распространенными являются моноклинная, тетрагональная и кубическая модификации [9, 10]. При комнатной температуре термодинамически устойчивой является моноклинная модификация ZrO_2 . При повышении температуры до $1170^\circ C$ происходит переход в тетрагональную модификацию, сопровождающийся изменением объема образца (до 6%), дальнейший нагрев приводит к переходу в кубическую модификацию при температуре $2370^\circ C$ [11]. Поскольку при охлаждении диоксид циркония претерпевает последовательный обратный переход сначала в тетрагональную, а затем в моноклинную модификацию, возникающее изменение объема приводит к растрескиванию компактных образцов из ZrO_2 . Во избежание возникновения эффекта растрескивания и достижения постоянства фазового состава

применяют различные стабилизирующие добавки. На сегодняшний день используется большое количество различных соединений для стабилизации диоксида циркония, например, CaO, MgO, CeO₂ и др. [12–14]. Одним из наиболее часто применяемых является Y₂O₃ [15, 16].

Для получения материалов на основе стабилизированного оксида циркония сегодня используют большое количество различных методов синтеза. Например, золь-гель метод [17, 18], гидротермальный синтез [19–21], карботермический [22, 23] и механосинтез [24, 25]. Перспективным методом получения материалов на основе циркониевой керамики является самораспространяющийся высокотемпературный синтез [26–30]. Данный метод основан на перемещении волны экзотермической химической реакции по исходной смеси реагентов за счет послонной передачи выделяющейся тепловой энергии [31, 32]. Преимуществом данного метода является отсутствие необходимости использования внешнего нагрева, простота используемого оборудования, а также возможность получать высокотемпературные соединения и материалы [33, 34]. Настоящая работа посвящена изучению процесса самораспространяющегося высокотемпературного синтеза композиционных материалов на основе оксида циркония и боридов титана и хрома. В работе проведено изучение влияния стабилизирующей добавки оксида иттрия на характеристики синтеза выбранных объектов исследования, а также на фазовый состав и структуру получаемых материалов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В качестве объекта исследования в настоящей работе выступала исходная порошковая система V₂O₃–Cr₂O₃–Zr–Ti–Y₂O₃–B. Указанная система выбрана с целью изучения процесса самораспространяющегося высокотемпературного синтеза композиционных керамических материалов на основе стабилизированного оксида циркония, содержащего соединения хрома. Образование оксида циркония в результате самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, протекающего в указанной исходной системе, происходило за счет взаимодействия свободного циркония с оксидами бора и хрома. Данные химические реакции имеют высокий тепловой эффект и обеспечивают основной

температурный вклад в протекающий процесс самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. Адиабатическая температура горения, достигаемая в результате взаимодействия оксида бора с цирконием и образования оксида циркония в результате данного взаимодействия составляет 2700 К. При взаимодействии оксида хрома с цирконием с образованием оксида циркония достигается адиабатическая температура 2600 К. В результате взаимодействия свободного циркония с указанными оксидами происходило выделение свободного бора и хрома. Свободный хром и титан взаимодействовали с бором, образуя при этом бориды титана и хрома. Кроме того, что выбранные восстановительные реакции обладают высокой экзотермичностью, порошок V₂O₃ является источником бора для синтеза боридов титана и хрома в настоящей работе. При этом, оксид бора обладает значительно более низкой стоимостью по сравнению с порошком элементарного бора, что существенно повышает экономическую эффективность процесса синтеза выбранных материалов. Кроме того, получение композиционных материалов на основе оксида циркония, содержащего бориды титана и хрома, возможно путем использования готового порошка ZrO₂ в сочетании с прямыми реакциями синтеза Ti+B и Cr+B, которые также обладают высоким тепловым эффектом. Однако в таком случае, во-первых, значительно увеличивается стоимость материалов, во-вторых, ZrO₂ будет являться инертной добавкой. Оксид циркония имеет высокую температуру плавления (2715°C), что существенно скажется на процессе горения такого композиционного материала, а также на процессе стабилизации оксидом иттрия. Стабилизирование тетрагональной модификации оксида циркония в продуктах синтеза осуществлялось путем введения в исходную систему порошка оксида иттрия. Доля оксида иттрия в исходной системе составляла от 0 до 8.6 мас% (табл. 1). Указанное количество стабилизирующей добавки в исходной смеси соответствовало количеству оксида иттрия в соотношении (100–x)ZrO₂/xY₂O₃ в продуктах синтеза, где x ∈ 0, 9 мол%. Такой диапазон концентраций стабилизирующей добавки выбран в соответствии с тем что, согласно диаграмме состояния системы ZrO₂–Y₂O₃ (рис. 1а) [31], при содержании Y₂O₃ более 9 мол% на диаграмме наблюдается однофазная область кубического ZrO₂. Кроме того, варьирование содержания Y₂O₃ в указанном диапазоне дает

Таблица 1. Соотношение исходных компонентов.

№ образца	Содержание исходных компонентов, мас%						Y ₂ O ₃ , мол%
	B ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	Zr	Ti	Y ₂ O ₃	B	
0	21.1	23	41.4	14.5	–	–	0
1	20.7	23	40.7	14.5	1	–	1
2	20.3	23	39.9	14.5	2	0.3	2
3	20	23	39.2	14.5	3	0.3	3
4	19.6	23	38.4	14.5	4	0.5	4
5	19.3	23	37.9	14.5	4.8	0.5	5
6	18.9	23	37	14.5	5.9	0.7	6
7	18.5	23	36.4	14.5	6.8	0.8	7
8	18.2	23	35.7	14.5	7.7	0.9	8
9	17.9	23	35	14.5	8.6	1	9

возможность изучить влияние стабилизирующей добавки на процесс самораспространяющегося высокотемпературного синтеза в указанной системе. Введение в исходную систему оксида иттрия приводило к увеличению содержания кислорода. По этой причине при увеличении количества Y₂O₃ количество исходного оксида бора снижалось. Для компенсации содержания бора в исходной системе в образцы № 2–9 вводился дополнительный свободный бор.

Экспериментальное изучение характеристик горения выбранных объектов исследования по-

казало, что введение стабилизирующей добавки оказывает влияние на их температуру и скорость горения. Схема проведения экспериментов по измерению характеристик горения приведена на рис. 2. Непосредственно оксид иттрия участия в процессе синтеза не принимает и является инертной добавкой, поскольку образование твердого раствора ZrO₂·Y₂O₃, за счет которого происходит стабилизация оксида циркония, происходит при охлаждении продуктов синтеза. Таким образом, введение Y₂O₃ в исходную систему и увеличение

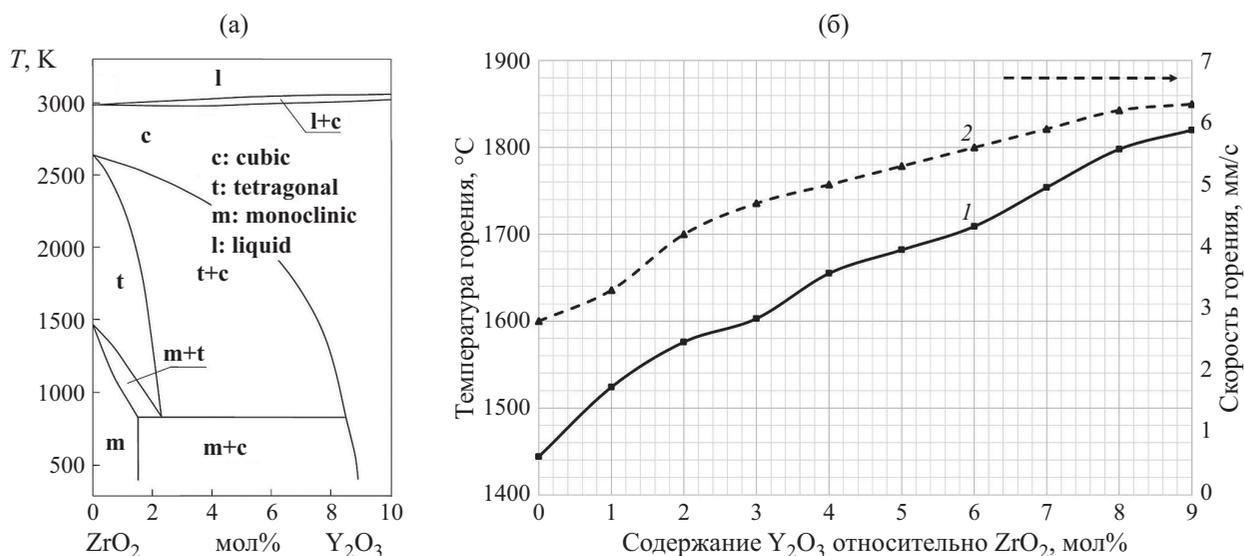


Рис. 1. Диаграмма состояния системы ZrO₂-Y₂O₃ [35] (а) и зависимость температуры (1) и скорости горения исследуемых материалов (2) от содержания Y₂O₃ (б).

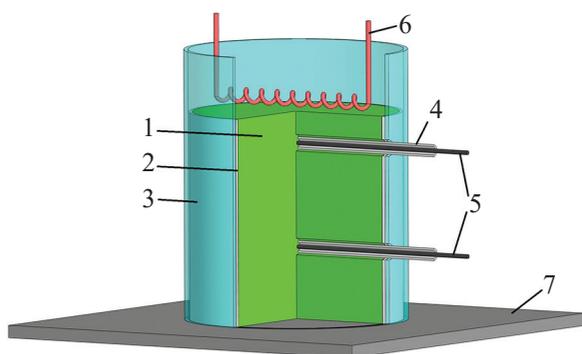


Рис. 2. Схема проведения экспериментов по измерению характеристик горения исследованных материалов: 1 – исходная заготовка, 2 – асбестовая изоляция, 3 – кварцевый стакан, 4 – керамическая трубка, 5 – термопары, 6 – иницирующая спираль, 7 – подложка.

его содержания должно приводить к понижению значений характеристик горения за счет разбавления инертным компонентом. Однако согласно экспериментальным результатам, введение оксида иттрия оказывает обратный эффект. При отсутствии

Y_2O_3 в исходной системе (образец № 0) температура и скорость горения составили 1440°C и 2.8 мм/с соответственно. Увеличение содержания оксида иттрия до 1 мас% приводит к повышению температуры и скорости горения до 1520°C и 3.3 мм/с соответственно. Дальнейшее увеличение содержания Y_2O_3 в исследованном диапазоне концентраций приводит к монотонному повышению характеристик горения, а именно температуры горения до 1820°C и скорости горения до 6.3 мм/с. Таким образом, увеличение содержания стабилизирующей добавки в исследуемых материалах приводит к монотонному повышению температуры горения практически на 400°C и температуры горения практически в 2 раза при содержании Y_2O_3 , равном 8.6 мас% (образец № 9). Поскольку переход из тетрагональной модификации в моноклинную, который происходит при охлаждении ZrO_2 при отсутствии стабилизирующей добавки (в образце № 0), сопровождается значительным увеличением объема (до 6%) [36], образцы без Y_2O_3 испытывают значительно большие теплотери, чем образцы со стабилизированным ZrO_2 . Как результат, снижение

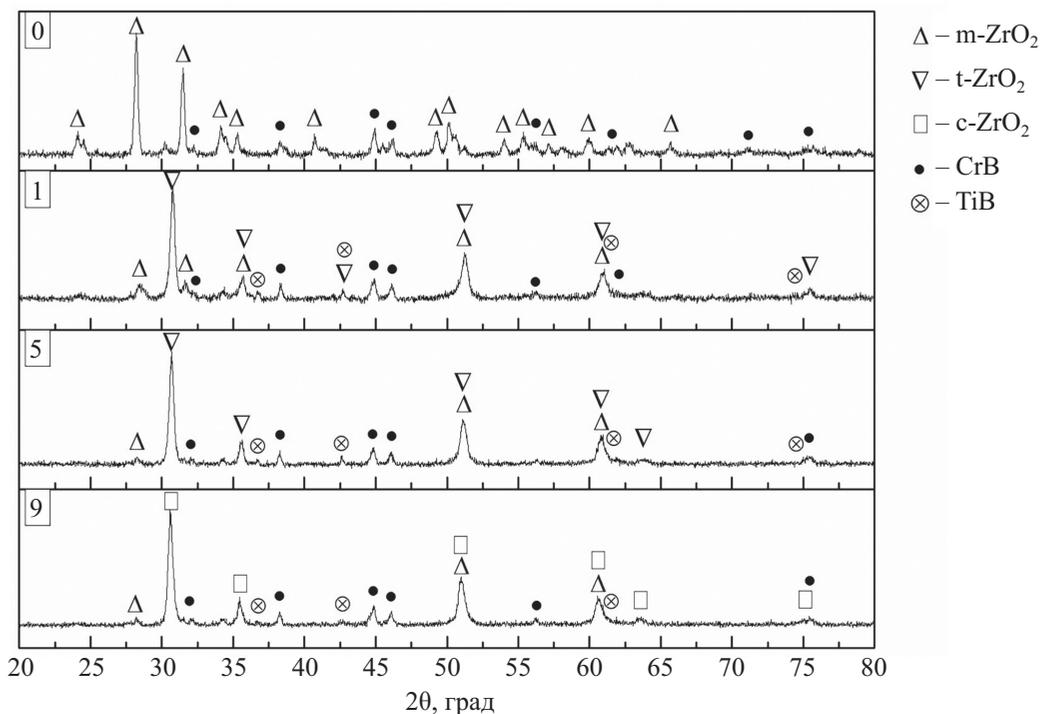


Рис. 3. Рентгенограммы образцов № 0, 1, 5, 9.

теплопотерь при протекании самораспространяющегося высокотемпературного синтеза приводит к увеличению температуры и скорости горения.

Согласно результатам РФА (рис. 3), продукты синтеза выбранных объектов исследования представляли собой композиционные материалы и состояли из четырех фаз, а именно моноклинного оксида циркония, стабилизированной модификации ZrO_2 , борида хрома и борида титана (табл. 2). Поскольку процесс синтеза осуществлялся с использованием асбестовой изоляции, а также в кварцевом стакане, предотвращающем контакт получаемых материалов с воздухом, в продуктах не наблюдалось образование побочных фаз, таких как оксид и нитрид титана. При этом в результате самораспространяющегося высокотемпературного синтеза исходной смеси без стабилизирующей добавки (образец № 0) было получено наибольшее количество моноклинной модификации ZrO_2 – 70 мас% (табл. 2). При увеличении содержания Y_2O_3 в исходной системе до 1 мас% в продуктах синтеза (образец № 1) наблюдалось резкое снижение количества моноклинной модификации и увеличение доли тетрагонального ZrO_2 . Максимальное содержание тетрагональной модификации достигается при содержании стабилизирующей добавки 4.8 мас% (образец № 5). При

увеличении доли Y_2O_3 в исходной смеси до 8.6 мас% в продуктах синтеза наблюдалась кубическая модификация оксида циркония. Формирование кубической модификации ZrO_2 происходит в результате того, что продукты синтеза образца № 9 формируются в условиях, соответствующих участку фазовой диаграммы ZrO_2 – Y_2O_3 (рис. 1а), на котором наблюдается однофазная область кубического ZrO_2 . Формирование продуктов синтеза состава № 9 происходит при температуре 1820°C и содержании Y_2O_3 9 мол% в соотношении $(100-x)ZrO_2/xY_2O_3$.

Согласно результатам сканирующей электронной микроскопии, введение стабилизирующей добавки в исходную систему оказывает влияние на микроструктуру продуктов синтеза. На рис. 4а и 4в приведены микрофотографии морфологии полученных порошков без Y_2O_3 и его содержанием 4.8 мас% (образцы № 0, 5). Как видно из данного рисунка, частицы синтезированного порошка образца № 0 имеют более рыхлую и губчатую морфологию, в то время как частицы порошка образца № 5 имеют оскольчатую морфологию. Кроме того, продукты синтеза без стабилизирующей добавки имеют более мелкий размер кристаллитов. Так, продукты синтеза образца № 0 имеют средний размер частиц ZrO_2 около 2 мкм (рис. 4б), в то время как в образце № 5 сред-

Таблица 2. Характеристики образцов № 0, 1, 5, 9.

№ образца	Фаза	Содержание, мас%	Сингония	Пространственная группа	ICDD PDF 2 card
0	ZrO_2	70	Моноклинная	$P21/a$	65-0687
	ZrO_2	4	Тетрагональная	$P42/nmc$	10-75-9646
	CrB	26	Ромбическая	$Cmcm$	32-0277
	TiB	–	Кубическая	$Fm-3m$	06-0641
1	ZrO_2	15	Моноклинная	$P21/a$	65-0687
	ZrO_2	48	Тетрагональная	$P42/nmc$	10-75-9646
	CrB	28	Ромбическая	$Cmcm$	32-0277
	TiB	9	Кубическая	$Fm-3m$	06-0641
5	ZrO_2	10	Моноклинная	$P21/a$	65-0687
	ZrO_2	54	Тетрагональная	$P42/nmc$	10-75-9646
	CrB	28	Ромбическая	$Cmcm$	32-0277
	TiB	8	Кубическая	$Fm-3m$	06-0641
9	ZrO_2	9	Моноклинная	$P21/a$	65-0687
	$Zr_{0.93759}Y_{0.0685}O_{1.969}$	55	Кубическая	$P21/a$	10-81-8287
	CrB	30	Ромбическая	$Cmcm$	32-0277
	TiB	6	Кубическая	$Fm-3m$	06-0641

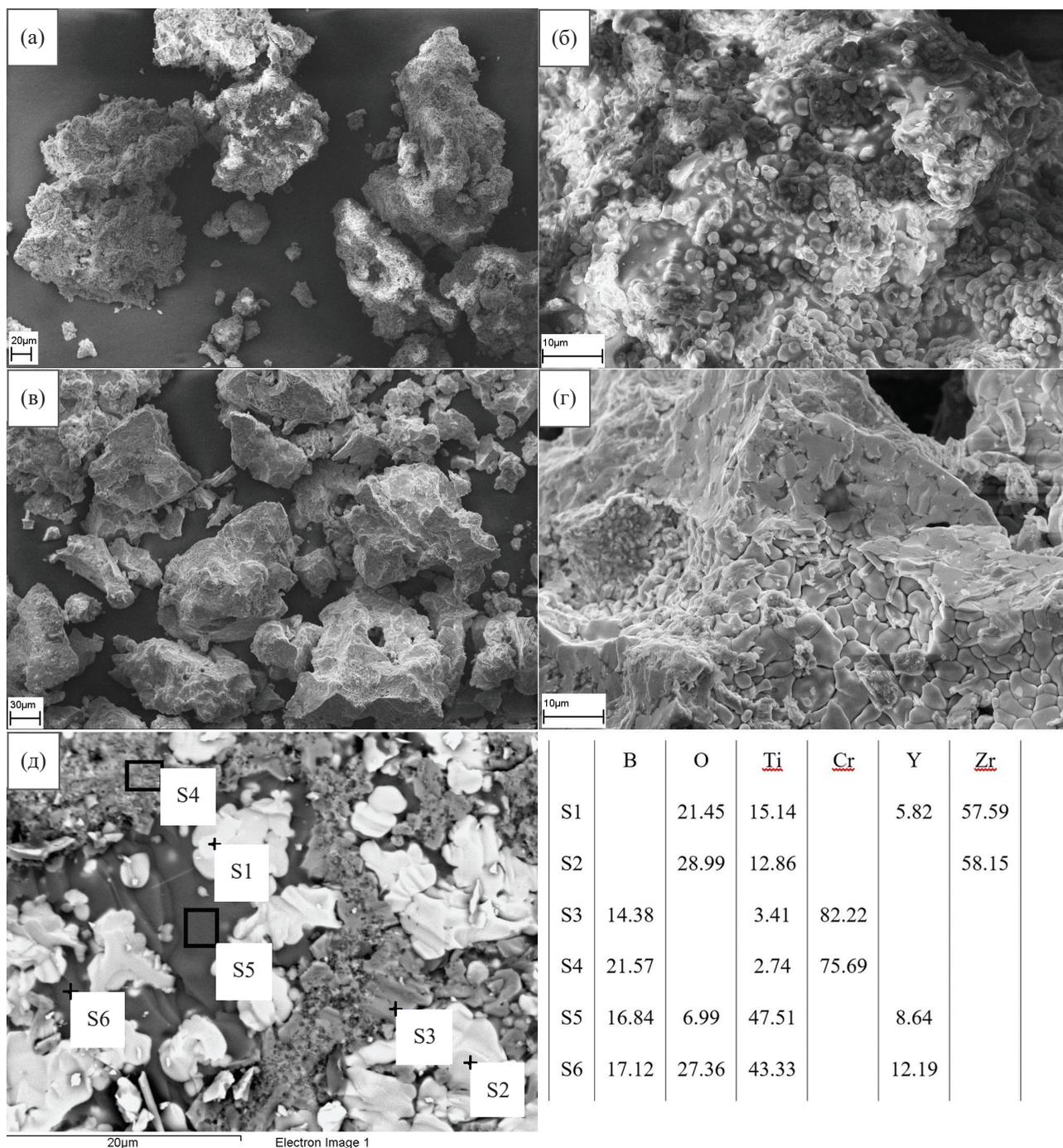


Рис. 4. Результаты СЭМ полученных композиционных материалов: (а), (в) – морфология порошков составов 0 и 5; (б), (г) – микроструктура порошков составов 0 и 5; (д) – микроструктура и результаты ЭДА-анализа образца 9. Результаты ЭДА приведены в мас%.

ний размер частиц оксида циркония составил около 5 мкм (рис. 4г). Поскольку увеличение содержания Y_2O_3 приводит к увеличению температуры горения синтезированных материалов, это приводит к более

глубокому протеканию процессов рекристаллизации и увеличению среднего размера частиц в продуктах синтеза. На рис. 4д приведена микрофотография структуры образца № 9, характерная для всех син-

тезированных материалов. Из рисунка видно, что синтезированные материалы имеют композиционную структуру. На данном рисунке светлые области (спектр S1 и S2) соответствуют агломератам частиц диоксида циркония, серые области (спектр S3 и S4) соответствуют бориду хрома и наиболее темные (спектр S5 и S6) – бориду титана.

ВЫВОДЫ

Методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза получены керамические композиционные материалы на основе исходной порошковой системы $\text{V}_2\text{O}_3\text{--Cr}_2\text{O}_3\text{--Zr--Ti--Y}_2\text{O}_3\text{--B}$. Изучено влияние стабилизирующей добавки оксида иттрия на процесс синтеза в указанной исходной системе в диапазоне концентраций Y_2O_3 от 0 до 8.6 мас%. Установлено, что увеличение содержания стабилизирующей добавки в исследуемых материалах приводит к монотонному повышению температуры горения от 1440 до 1820°C и скорости горения от 2.8 до 6.3 мм/с в изученном диапазоне содержания Y_2O_3 . Также установлено, что введение оксида иттрия в исходную систему снижает количество моноклинного ZrO_2 с 70 до 9 мас% и приводит к увеличению содержания тетрагональной модификации ZrO_2 с 4 до 54 мас% в изученном диапазоне содержания Y_2O_3 . Кроме того, введение 8.6 мас% Y_2O_3 в исходную систему приводит к формированию в продуктах синтеза кубического ZrO_2 . Согласно результатам СЭМ установлено, что введение стабилизирующей добавки приводит к увеличению размеров структурных составляющих за счет увеличения температуры горения материалов. Также установлено, что синтезированные материалы имели композиционную структуру, состоящую из оксида циркония, бориды титана и бориды хрома.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения композиционных материалов в настоящей работе в качестве исходных компонентов использовали порошки оксида бора (>99%, <2 мкм), оксида хрома ($\geq 99.9\%$, 1 мкм), циркония (>99%, <50 мкм), титана (<45 мкм, 99.1%), оксида иттрия (99.95%, <10 мкм) и бора (99.5%, 10 мкм). Получение материалов осуществляли методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. Для синтеза использовали цилиндрические

порошковые заготовки с относительной плотностью 0.7, полученные методом холодного одноосного прессования.

Синтез материалов осуществляли в кварцевых стаканах с толщиной стенки 1 мм с использованием асбестовой бумаги для теплоизоляции и предотвращения контакта горячих продуктов синтеза с воздухом. Для получения порошковых заготовок указанные исходные компоненты предварительно выдерживали в сушильном шкафу при 50°C и смешивали в шаровой мельнице в течение 12 ч. Инициирование процесса самораспространяющегося высокотемпературного синтеза осуществлялось вольфрамовой спиралью, диаметр сечения которой составил 1 мм, напряжение инициирования 25 В.

Для измерения характеристик горения синтезированных материалов использовали модульную измерительную систему QMBox с модулем QMS301, имеющую входную частоту 250 Гц. Термопары изготавливали из вольфрам-ренийевой проволоки ВР5-20. Рентгенофазовый анализ (РФА) осуществляли на дифрактометре ДРОН-3 с графитовым монохроматором на вторичном пучке (CuK_α -излучение). Регистрация дифрактограмм вели в режиме пошагового сканирования в интервале углов $2\theta = 20\text{--}80^\circ$ с шагом 0.025° и экспозицией 4 с в точке. Микроструктуру полученных материалов изучали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с использованием электронного микроскопа Carl Zeiss LEO 1450 VP.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Чижиков Андрей Павлович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2793-6952>

Антипов Михаил Сергеевич, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7498-428X>

Константинов Александр Сергеевич, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0524-6283>

Бажин Павел Михайлович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1710-3965>

ФИНАНСОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда (грант № 22-79-10182, <https://rscf.ru/project/22-79-10182/>).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Shojaie-bahaabad M., Bozorg M., Najafizadeh M., Cavaliere P.* // *Ceram. Int.* 2023. Vol. 50. P. 9937. doi 10.1016/j.ceramint.2023.12.372
2. *Malinina E.A., Myshletsov I.I., Buzanov G.A., Kubasov A.S., Kozerozhets I.V., Goeva L.V., Nikiforova S.E., Avdeeva V.V., Zhizhin K.Y., Kuznetsov N.T.* // *Molecules.* 2023. N 28. P. 453. doi 10.3390/molecules28010453
3. *Guria J.F., Bansal A., Kumar V.* // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2021. Vol. 41. P. 1. doi 10.1016/j.jeurceramsoc.2020.08.051
4. *Zhang W., Shi F., Wang J., Yang Y., Zhao G., Zhao D.* // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2024. Vol. 44. P. 2329. doi 10.1016/j.jeurceramsoc.2023.11.007.
5. *Wang Y., Ye J., Li J., Song H., Ye L., Yue X., Ru H.* // *Ceram. Int.* 2024. Vol. 50. P. 1908. doi 10.1016/j.ceramint.2023.10.293
6. *Cao W., Zhou J., Ren C., Omran M., Gao L., Tang J., Zhang F., Chen G.* // *J. Mater. Res. Technol.* 2023. Vol. 26. P. 4563. doi 10.1016/j.jmrt.2023.08.183
7. *Авдеева В.В., Полякова И.Н., Вологжанина А.В., Гоева Л.В., Бузанов Г.А., Генералова Н.Б., Малинина Е.А., Жижин К.Ю., Кузнецов Н.Т.* // *ЖНХ.* 2016. Т. 61. С. 1182. doi 10.7868/S0044457X16090026; *Avdeeva V.V., Polyakova I.N., Vologzhanina A.V., Goeva L.V., Buzanov G.A., Generalova N.B., Malinina E.A., Zhizhin K.Yu., Kuznetsov N.T.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2016. Vol. 61. P. 1125. doi 10.1134/S0036023616090023
8. *Zhang K., Li S., Liu T., Xiong Z., Zhu Z., Zhang Y., Ullah A., Liao W.* // *Smart Mater. Manuf.* 2024. Vol. 2. Article no. 100048. doi 10.1016/j.smmf.2024.100048
9. *Fujii S., Shimazaki K., Kuwabara A.* // *Acta Mater.* 2024. Vol. 262. Article no. 119460. doi 10.1016/j.actamat.2023.119460
10. *Liang Z., Wang W., Zhang M., Wu F., Chen J.-F., Xue C., Zhao H.* // *Physica (B).* 2017. Vol. 511. P. 10. doi 10.1016/j.physb.2017.01.025.
11. *Mosavari M., Khajehhaghverdi A., Aghdam R.M.* // *Inorg. Chem. Commun.* 2023. Vol. 157. Article no. 111293. doi 10.1016/j.inoche.2023.111293
12. *Liu L., Wang S., Jiang G., Liu H., Yang J., Li Y.* // *Mater. Today Chem.* 2024. Vol. 35. Article no. 101902. doi 10.1016/j.mtchem.2024.101902
13. *Kozerozhets I.V., Panasyuk G.P., Azarova L.A., Belan V.N., Semenov E.A., Voroshilov I.L., Danchevskaya M.N.* // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2021. Vol. 55. P. 1126. doi 10.1134/S004057952106004X
14. *Chen G., Ling Y., Li Q., Zheng H., Li K., Jiang Q., Gao L., Omran M., Peng J., Chen J.* // *Ceram. Int.* 2020. Vol. 46. P. 16842. doi 10.1016/j.ceramint.2020.03.261
15. *Cao W., Zhou J., Ren C., Omran M., Gao L., Tang J., Zhang F., Chen G.* // *J. Mater. Res. Technol.* 2023. Vol. 26. P. 4563. doi 10.1016/j.jmrt.2023.08.183
16. *Zu J.H., Gao Y., Liu D., Luo W.F., Feng Z., Bao Y., Shang Q.Y., Bai Y., Fan W., Wang Y., Yu F.L.* // *Ceram. Int.* 2024. Vol. 50. P. 20460. doi 10.1016/j.ceramint.2024.03.169
17. *Baqiah H., Kechik M.M.A., Pasupuleti J., Zhang N., Al-Hada N.M., Chau C.F., Li Q., Xu S.* // *Results Phys.* 2023. Vol. 55. 107194. doi 10.1016/j.rinp.2023.107194
18. *Díaz-Parralejo A., Maya-Retamar D., Calderón-Godoy M., Sánchez-González J., Ortiz A.J.* // *Ceram. Int.* 2023. Vol. 49. P. 19552. doi 10.1016/j.ceramint.2023.03.029
19. *Mohsen Q., Al-Gethami W.S., Zaki Z., Alotaibi S.H., Ibrahim M.M., Ezzat M., Amin M.M., Kamel M.M., Mostafa N.Y.* // *Int. J. Electrochem. Sci.* 2022. Vol. 17. 22073. doi 10.20964/2022.07.24
20. *Козерожец И.В., Панасюк Г.П., Семенов Е.А., Ворошилов И.Л., Азарова Л.А., Белан В.Н.* // *Неорг. матер.* 2020. Т. 56. С. 755. doi 10.31857/S0002337X2007009X; *Kozerozhets I.V., Panasyuk G.P., Semenov E.A., Voroshilov I.L., Azarova L.A., Belan V.N.* // *Inorg. Mater.* 2020. Vol. 56. P. 716. doi 10.1134/S002016852007009
21. *Liu L., Wang S., Zhang B., Jiang G., Yang J.* // *J. Alloys Compd.* 2022. Vol. 898. Article no. 162878. doi 10.1016/j.jallcom.2021.162878
22. *Irankhah R., Mobasherpour I., Alizadeh M., Nezhad S.M.M., Nikzad L., Azar S.S.* // *Ceram. Int.* 2023. Vol. 49. P. 2681. doi 10.1016/j.ceramint.2022.09.248
23. *Katea S.N., Westin G.* // *Ceram. Int.* 2021. Vol. P. 10828. doi 10.1016/j.ceramint.2020.12.200.
24. *Shon I.J.* // *Ceram. Int.* 2016. Vol. 42. P. 13314. doi 10.1016/j.ceramint.2016.05.060
25. *Лапушин О.В., Болдырева Е.В., Болдырев В.В.* // *ЖНХ.* 2021. Т. 66. С. 402. doi 10.31857/S0044457X21030119; *Lapshin O.V., Boldyreva E.V., Boldyrev V.V.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2021. Vol. 66. P. 433. doi 10.1134/S0036023621030116
26. *Lu N., He G., Yang Z., Yang X., Li Y., Li J.* // *Ceram. Int.* 2022. Vol. 48. P. 7261. doi 10.1016/j.ceramint.2021.11.286
27. *Томилин О.Б., Мuryюмин Е.Е., Фадин М.В., Щипакин С.Ю.* // *ЖНХ.* 2022. Т. 67. С. 457. doi 10.31857/S0044457X22040195; *Tomilin O.B., Muryumin E.E., Fadin M.V., Shchipakin S.Yu* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2022. Vol. 67. P. 431. doi 10.1134/S0036023622040192
28. *Козерожец И.В., Панасюк Г.П., Семенов Е.А., Данчевская М.Н., Ивакин Ю.Д., Цветов Н.С.* // *Неорг. матер.* 2021. Т. 57. С. 621. doi 10.31857/S0002337X21060051; *Kozerozhets I.V., Panasyuk G.P., Semenov E.A., Danchevskaya M.N., Ivakin Yu.D.,*

- Tsvetov N.S.* // *Inorg. Mater.* 2021. Vol. 57. P. 592. doi 10.1134/S0020168521060054
29. *Bazhin P.M., Kostitsyna E.V., Chizhikov A.P., Konstantinov A.S., Neganov L.E., Stolín A.M.* // *J. Alloys Compd.* 2021. Vol. 856. 157576. doi 10.1016/j.jallcom.2020.157576
30. *Stolín A.M., Bazhin P.M., Konstantinov A.S., Chizhikov A.P., Kostitsyna E.V., Vyckova M.Y.* // *Ceram. Int.* 2018. Vol. 44. P. 13815. doi 10.1016/j.ceramint.2018.04.225
31. *Чижиков А.П., Константинов А.С., Бажин П.М.* // *ЖНХ.* 2021. Т. 66. С. 1002. doi 10.31857/S0044457X21080031; *Chizhikov A.P., Konstantinov A.S., Bazhin P.M.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2021. Vol. 66. P. 1115. doi 10.1134/S0036023621080039
32. *Stolín A.M., Бажин П.М., Алымов М.И.* // *Неорг. матер.* 2016. Т. 52. С. 672. doi 10.7868/S0002337X16060166; *Stolín A.M., Bazhin P.M., Alymov M.I.* // *Inorg. Mater.* 2016. Vol. 52. P. 618. doi 10.1134/S0020168516060169
33. *Bazhin P.M., Kovalev D.Yu., Luginina M.A., Averichev O.A.* // *Int. J. Self-Propagating High-Temp. Synth.* 2016. Vol. 25. P. 30. doi 10.3103/S1061386216010027
34. *Bazhin P., Chizhikov A., Stolín A., Antipov M., Konstantinov A.* // *Ceram. Int.* 2021. Vol. 47. P. 28444. doi 10.1016/j.ceramint.2021.06.262
35. *Liu T., Zhang X., Wang X.* // *Ionics.* 2016. Vol. 22. P. 2249. doi 10.1007/s11581-016-1880-1
36. *Wang J., Wang Y., Lu X.* // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2023. Vol. 43. P. 5636. doi 10.1016/j.jeurceramsoc.2023.05.020

Self-Propagating High Temperature Synthesis of Composite Material Based on Zirconium and Chromium Oxide

A. P. Chizhikov^{a,*}, M. S. Antipov^a, A. S. Konstantinov^a, A. O. Zhidovich^a, and P. M. Bazhin^a

^a *Merzhanov Institute of Structural Macrokinetics and Materials Science of the Russian Academy of Sciences (ISMAN), Chernogolovka, 142432 Russia*
*e-mail: chij@ism.ac.ru

Received April 23, 2024; revised May 24, 2024; accepted May 30, 2024

Ceramic composite materials based on stabilized zirconium oxide were obtained by self-propagating high-temperature synthesis. Yttrium oxide was used as a stabilizing additive. The work studied the effect of the content of yttrium oxide additive on the temperature and combustion rate of the materials studied. Also, based on the results of X-ray phase analysis and scanning electron microscopy, the effect of yttrium oxide on the phase composition and microstructure of the synthesized materials was studied.

Keywords: self-propagating high-temperature synthesis, zirconium oxide, yttrium oxide, chromium boride, titanium boride

ГЕТЕРОГЕННЫЕ ПРОЦЕССЫ В ДЕТОКСИКАЦИИ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ

© 2024 г. Н. А. Скорик^{1,*}, О. А. Асочаков¹, А. А. Серегина²

¹ Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Томск, 634000 Россия

² Главное управление Министерства чрезвычайных ситуаций России по Томской области, Томск, 634000 Россия
*e-mail: skorikninaa@mail.ru

Поступило в редакцию 22 октября 2023 г.

После доработки 1 апреля 2024 г.

Принято к печати 7 апреля 2024 г.

Приведены условия синтеза малорастворимых солей свинца, кадмия, ртути(II), меди(II) и железа(II, III) с анионами некоторых органических кислот H_mL . По данным их растворимости (ионная сила $I = 0.1$) рассчитаны константы растворимости K_S , по соотношению $[M^{n+}]/ПДК_M$ сделаны выводы о применимости малотоксичных органических лигандов в качестве осадителей (антидотов) токсичных ионов металлов; показано, что дезактивация также возможна при окислительно-восстановительной реакции ртути(II), меди(II) с аскорбиновой кислотой. По данным адсорбции на активированном угле установлен ряд ионов по уменьшению сорбции (дезактивирующей способности): Pb^{2+} (96.6%), Fe^{3+} (95.4%), Hg^{2+} (80.6%), Cd^{2+} (42.4%). Данные по адсорбции дополняют результаты реагентных методов исследования детоксикации ионов металлов.

Ключевые слова: токсиканты, дезактивация, осаждение, восстановление, адсорбция

DOI: 10.31857/S0044460X24020161, **EDN:** GUABAO

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время загрязнение биосферы токсичными металлами представляет серьезную проблему для окружающей среды и здоровья человека. Отсюда возникает проблема дезактивации (детоксикации) ионов токсичных металлов в природных, питьевых, сточных водах и в живых организмах, а также проблема создания антидотов (антидот – противоядие), что снизит риск химической опасности для населения. Антидоты инактивируют яды посредством химического или физико-химического взаимодействия с ними в организме или устраняют последствия воздействия ядов на организм, антидоты разработаны лишь для ограниченной группы токсикантов. На современном этапе развития медицины, биохимии, химии, быстро развивающейся науки токсикологии, вычислитель-

ной техники возможен научно обоснованный поиск различных антидотов.

Поиск путей дезактивации в водных объектах и организмах таких металлов как кадмий, свинец, ртуть, медь, железо и др. может включать поиск малорастворимых соединений указанных металлов с малотоксичными лигандами; поиск нетоксичных, недорогих адсорбентов; малотоксичных лигандов, дающих прочные однолигандные и смешанно-лигандные комплексы с ионами-токсикантами; окислительно-восстановительных реакций, приводящих, например, к восстановлению токсиканта с образованием малорастворимого соединения или свободного металла (например, $Hg^{2+} \rightarrow Hg_2^{2+} \rightarrow Hg_2Cl_2 \rightarrow Hg$). Важным является изучение химических и физико-химических основ методов, применяемых при дезактивации ионов металлов.

Токсическое действие ионов металлов на организм обусловлено связыванием их с аминокислотами, пептидами, белками и вытеснением ионов металлов (кобальта, марганца, железа и др.) из биоккомплексов организма с образованием более стойких комплексов [1]. Чаще всего используют три основных способа дезактивации токсичных металлов в водных объектах и живых организмах – осаждение, комплексообразование, сорбцию.

Загрязнение сточных вод токсичными металлами возникает из-за промышленных производств. Важен вопрос очистки сточных вод, установление ПДК токсичных веществ в них перед сбросом в водоемы различного назначения. Существуют разнообразные методы очистки сточных вод: механические, химические (реагентные), физико-химические (основаны на процессах коагуляции, экстракции, сорбции, электролиза, ионного обмена, обратного осмоса), биологические методы. При очистке обычно комбинируют несколько методов.

При очистке сточных вод, содержащих различные соединения ртути, хрома, кадмия, цинка, свинца, меди, никеля, мышьяка и другие вещества, наибольшее распространение получил реагентный метод, включающий в себя процессы нейтрализации, окислительно-восстановительные реакции, реакции комплексообразования, осаждения и переработку образующихся осадков. Реагентный метод позволяет довольно полно удалять из стоков ионы токсичных металлов, снижая их содержание до значений ПДК, позволяющих осуществлять возврат очищенной воды в производство.

Наиболее изучен метод осаждения. Реагенты-осадители переводят растворимые соединения металлов в нерастворимые осадки (гидроксиды, сульфиды, карбонаты и др.). Константа растворимости K_S или ПР (произведение растворимости) является одной из основных характеристик малорастворимого осадка. Пользуясь этой характеристикой, можно изменять растворимость осадка; рассчитывать оптимальные условия осаждения ионов-токсикантов; предвидеть, какими реакциями осаждения лучше пользоваться для их дезактивации. При восстановительной очистке используют сульфат железа(II), диоксид серы, гидросульфит натрия. Так, ртуть(II) можно удалить в виде малорастворимого сульфида ртути(II), восстановлением до металла, сорбционным методом

или методом ионного обмена. Катионы свинца удаляются сорбцией цеолитами, гидроксидами железа, концентратом глауконита при $pH = 5$ и 6 [2] и ионообменниками. Очистка стоков от кадмия осуществляется в виде малорастворимых сульфидов, медь осаждают известью в виде основного карбоната, для удаления железа используют аэрацию, реагентные методы (озон, известь, сода и др.), электродиализ, адсорбцию.

При сорбционных извлечениях ионов токсичных металлов используются синтетические смолы, активированный уголь, цеолиты, глины, отходы различных производств, углеродные волокнистые материалы.

В питьевую воду токсичные металлы попадают природными и антропогенными способами. Для удаления из воды ионов металлов используют обратноосмотические установки, фильтры на основе ионообменных смол, установки электродиализа. Большое число разнообразных работ посвящено вопросам удаления токсичных металлов из водных сред. Так, показано, что дождевые черви нейтрализуют токсичные металлы с помощью металлсвязывающего белка кишечника, богатого глутаминовой кислотой [3]. Кадмий поддается детоксикации в печени и гонадах диких белых присосок (*Catostomus commersonii*), связываясь с металлотионеинами [4]. Детоксикационной способностью к кадмию, цинку обладают пресноводные двустворчатые моллюски [5].

В настоящее время разрабатываются эффективные методы детоксикации металлов (Pb^{2+} , Hg^{2+}) с помощью растений и их отходов: биосорбция растениями включает ионный обмен, хелатирование, адсорбцию и захват ионов [6]. Кальций-альгинатные гранулы из отходов подсолнечника служат адсорбентом для удаления кадмия из сточных вод [7]. Разнообразны способы обезвреживания ртути. Исходные и модифицированные гидрогели альгината кальция $(C_{12}H_{14}O_{12}Ca)_n$ обладают способностью адсорбировать ионы ртути из водных и ферментных сред [8]. Шарики из альгината кальция могут применяться для спасения людей, отравившихся соединениями ртути. Показано эффективное (134.9 мг/г при $pH = 5$) удаление ртути из водного раствора с использованием недорогого биосорбента – макрогрибов *Lactarius acerrimus macrofungus* [9]. Биодоброение биочар (Biochar – древесный уголь, который произ-

водят пиролизом биомассы в отсутствие кислорода), модифицированный Na_2S , показал высокую сорбционную способность по отношению к ртути(II) за счет образования осадка HgS [10]. Активированный гидроксидом калия уголь, приготовленный из кукурузных початков, использован для удаления Hg^{2+} из водного раствора [11]. Исследована адсорбция иона ртути(II) из водного раствора с использованием модифицированной топливной золы пальмового масла [12]. В работе [13] приведены характеристики сорбции ртути и кадмия волокнистым слабокислотным ионообменником (К-4) и гранулированным активированным углем на основе древесины, поглощение металла увеличивается с увеличением pH.

В организм токсичные металлы попадают из питьевой и сточных вод, промышленных отходов, выбросов топлива, пестицидов из сельхозпродуктов и др. Детоксикация организма (естественная, искусственная, антидотная) – комплекс лечебных мероприятий по прекращению воздействия токсичных веществ и удалению их из организма. В детоксикации важное место занимает получение и применение антидотов (адсорбенты; химические реагенты – окислители, восстановители, осадители, хелатообразователи и т. д.; биохимические и иммунологические антидоты). Систематизация антидотов условна, механизм их действия сложен и разнообразен. При хронической интоксикации кадмием, ртутью и свинцом при лечении применяют модифицированные и композиционные сорбенты на основе активированных углей [14].

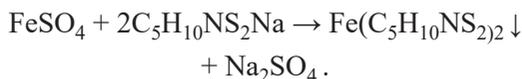
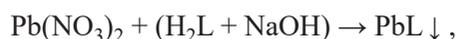
Цель настоящей работы состояла в исследовании гетерогенных равновесий в модельных системах (водные растворы с определенной ионной силой), в которых определяли растворимость синтезированных малорастворимых осадков ионов токсичных металлов с анионами органических кислот для нахождения констант растворимости K_S осадков и определения по величине K_S природы аниона-осадителя для иона металла; а также определяли дезактивацию (%) иона-токсиканта при окислительно-восстановительных реакциях с образованием осадков и при процессах сорбции.

В работе решены следующие задачи: изучено взаимодействие ионов ртути(II), кадмия, свинца, меди(II) и железа(II, III) с малотоксичными и чаще всего применяемыми в биохимической, медицинской

практике органическими кислотами, такими как аскорбиновая ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$, H_2Asc), лимонная ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$, H_3Cit), винная ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$, H_2Tar), глутаровая ($\text{C}_5\text{H}_9\text{NO}_4$, H_2Glut), аспарагиновая ($\text{C}_4\text{H}_7\text{NO}_4$, H_2Asp), миндальная ($\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3$, HMind), янтарная ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4$, H_2Suc), никотиновая ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$, HNic) и с диэтилдитиокарбаматом натрия $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NS}_2\text{Na}$. Для синтезированных солей ионов указанных металлов (M^{n+}) с анионами кислот H_mL изучена растворимость, по данным которой определены константы растворимости K_S солей; проведены реакции восстановления ионов ртути(II) и меди(II) аскорбиновой кислотой и адсорбция ионов металлов (Pb^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Fe^{3+}) на активированном угле.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для синтеза солей взяты нитраты, хлориды, сульфаты токсичных металлов и органические кислоты H_mL или их соли:



Синтезированные соли анализировали на содержание металла, оксида металла и воды (табл. 1).

Расчет константы растворимости соли $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NS}_2)_2$ (табл. 2) проводили по формуле (1):

$$K_S(\text{FeДДК}_2) = 4c_{\text{Fe}}^3/\omega f^2 . \quad (1)$$

Здесь f – функция протонизации аниона, $f = 1 + \sum B_i h_i$; B_i – общая константа протонизации аниона кислоты, $B_1(\text{ДДК}^-) = 2.95 \cdot 10^3$; $h = [\text{H}^+]$; $\omega = 1 + K_{h1}/h$ – функция гидролиза иона металла, $K_{h1} = [\text{MOH}^{n-1}]h/[\text{M}^{n+}]$ – константа гидролиза иона металла по первой ступени (по данным табл. 2, для ионов Pb^{2+} , Fe^{2+} $\omega \approx 1$).

При взаимодействии с никотиновой кислотой нитраты Cd^{2+} , Pb^{2+} и Hg^{2+} дают смешанно-лигандные соединения, их величину K_S рассчитывали (табл. 2) по формуле (2):

$$K_S = c_M^3/\omega f . \quad (2)$$

Здесь f – функция протонизации аниона никотиновой кислоты.

Таблица 1. Данные анализа солей на содержание иона, оксида металла и воды.

Состав соли	M ²⁺ , M ³⁺ , %		M _x O _y , %		H ₂ O, %	
	Найдено	Вычислено	Найдено	Вычислено	Найдено	Вычислено
Pb ₃ (C ₆ H ₅ O ₇) ₂ ·3H ₂ O	58.8	58.98	63.1	63.54	4.8	5.13
Cd ₃ (C ₆ H ₅ O ₇) ₂ ·H ₂ O	46.2	45.98	17.0	17.51	2.2	2.46
Hg ₃ (C ₆ H ₅ O ₇) ₂ ·2H ₂ O	59.1	59.23	–	–	3.3	3.55
PbC ₄ H ₄ O ₆	58.9	58.32	62.7	62.82	–	–
CdC ₄ H ₄ O ₆ ·0.5H ₂ O	41.4	41.71	47.5	47.65	3.1	3.34
HgC ₄ H ₄ O ₆	57.2	57.53	–	–	–	–
PbC ₄ H ₄ O ₄ ·0.5H ₂ O	62.6	62.35	67.5	67.17	2.9	2.71
CdC ₄ H ₄ O ₄ ·3H ₂ O	40.2	39.78	45.8	45.45	18.9	19.13
HgC ₄ H ₄ O ₄ ·5H ₂ O	49.4	49.32	–	–	21.9	22.15
Pb(C ₆ H ₄ NO ₂)NO ₃	53.1	52.95	56.8	57.04	–	–
Cd(C ₆ H ₄ NO ₂)NO ₃ ·2H ₂ O	34.2	33.80	38.2	38.61	10.7	10.84
Hg(C ₆ H ₄ NO ₂)NO ₃	52.0	52.14	–	–	–	–
PbC ₆ H ₆ O ₆ ·H ₂ O	51.7	51.89	55.7	55.89	4.3	4.51
CdC ₅ H ₇ NO ₄ ·5H ₂ O	32.6	32.34	37.1	36.94	25.4	25.92
PbC ₅ H ₇ NO ₄ ·3H ₂ O	51.2	50.99	54.5	54.93	13.5	13.30
PbC ₄ H ₅ NO ₄ ·5H ₂ O	48.1	48.37	52.3	52.10	21.5	21.03
Fe(C ₅ H ₁₀ NS ₂) ₂	15.7	15.85	22.3	21.90	–	–
Fe ₂ (C ₄ H ₄ O ₄) ₃ ·3H ₂ O	21.6	21.73	30.2	30.03	10.5	10.52
CuC ₄ H ₄ O ₄ ·2H ₂ O	29.9	29.47	36.6	36.89	16.2	16.71

Таблица 2. Данные по растворимости и расчету константы растворимости солей Pb(C₆H₄NO₂)NO₃, Fe(C₅H₁₀NS₂)₂.^a

Pb(C ₆ H ₄ NO ₂)NO ₃			
pH	<i>f</i>	<i>c</i> _M ·10 ³ , моль/л	–lg <i>K</i> _S
5.86	1.14	1.240	8.78
5.59	1.17	1.400	8.62
5.80	1.11	1.368	8.63
5.54	1.19	1.307	8.73
4.93	1.79	1.583	8.40
4.83	1.99	1.645	8.65
4.72	2.29	1.720	8.65
4.57	2.82	1.980	8.56
lg <i>K</i> _S = –8.56±0.23			
Fe(C ₅ H ₁₀ NS ₂) ₂			
2.42	149.33	5.88	14.26
2.23	351.94	9.00	14.08
2.12	546.16	8.50	14.35
2.02	850.31	12.5	14.04
lg <i>K</i> _S = –14.18±0.10			

^a 25°C, *I* = 0.1, *K*_{h1}(Pb²⁺) = 1.7·10^{–8}, *K*_{h1}(Fe²⁺) = 7.9·10^{–11}.

Для одновременного расчета по данным растворимости соли состава M_mL_n·*x*H₂O константы растворимости $K_S = m[M^{n+}] \cdot n[L^{m-}]$ ([Mⁿ⁺], [L^{m–}] – равновесные концентрации ионов металла и аниона в насыщенном растворе соли) и константы устойчивости $\beta_1 = [ML^{n-m}]/([M^{n+}][L^{m-}])$ комплекса состава 1:1, образующегося в насыщенном растворе, использовали авторскую программу Растворимость [15]. В программе для равновесной гетерогенной системы раствор–малорастворимый осадок соли учтены следующие равновесия с их соответствующими константами равновесия:

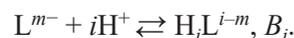
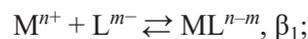
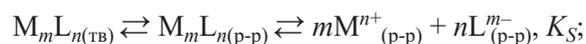


Таблица 3. Данные по растворимости и расчету $\lg K_S$ солей $\text{Hg}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{PbC}_6\text{H}_6\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\lg \beta_1$ комплексов $[\text{HgC}_6\text{H}_5\text{O}_7]^-$, $[\text{PbC}_6\text{H}_6\text{O}_6]$ при 25°C ($I = 0.1$).

$\text{Hg}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$			$\text{PbC}_6\text{H}_6\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$		
pH	$c_M \cdot 10^4$, моль/л	$-\lg K_S$	pH	$c_M \cdot 10^3$, моль/л	$-\lg K_S$
3.57	8.14	34.30	4.82	2.05	12.67
3.5	9.23	34.16	4.63	1.96	12.79
3.32	9.60	33.52	4.56	2.29	12.75
3.25	8.10	33.42	4.53	2.24	12.78
2.88	7.90	33.21	4.37	2.74	12.77
2.63	8.07	33.17	4.09	4.78	12.64
2.56	2.10	33.41	3.93	5.90	12.66
2.40	13.86	33.23	3.85	7.17	12.61
2.35	16.00	33.99	3.63	7.92	12.85
$\lg K_S = -33.61, \lg \beta_1 = 10.44, s^2 = 1.0 \cdot 10^{-2}$			$\lg K_S = -12.72, \lg \beta_1 = 9.55, s^2 = 7.5 \cdot 10^{-3}$		

В насыщенных растворах соли, содержащих сильную кислоту, ее соль (HX, NaX), и имеющих постоянную ионную силу, измеряли общую аналитическую концентрацию иона металла (c_M) и pH. С использованием уравнений материального баланса и закона действующих масс, литературных значений K_{hl} и общих констант протонизации лиганда B_i рассчитывали константы равновесия K_S и β_1 . Программа Растворимость построена так, что в качестве оптимального выбирается значение β_1 , приводящее к минимальной дисперсии усреднения $\lg K_S$ и к минимальному стандартному отклонению s^2 . В табл. 3 для примера приведены данные по растворимости солей разной стехиометрии и результаты расчета по этим данным K_S цитрата ртути(II), аскорбата свинца и констант устойчивости комплексов $[\text{ML}]^{2-m}$ по программе Растворимость.

Для решения вопроса о возможности дезактивации ртути(II) также было проведено ее осаждение раствором тиосульфата натрия в виде нестехиомет-

ричных соединений, при этом в осадок связывалось 64% ртути(II).

Изучение адсорбции ионов металлов проведено на фармацевтическом активированном угле (АУ) марки Медисорб. Из табл. 4 на примере адсорбции ионов свинца из раствора его нитрата ($c_{\text{Pb}}^0 = 4.95 \cdot 10^{-3}$ моль/л) видно, что оптимальной массой адсорбента АУ для максимальной сорбции можно считать 0.3 г.

Результаты сорбции ионов металлов из нитратов свинца, кадмия, ртути(II), хлорида железа(III) в течение 30 мин при максимально возможной массе адсорбента 0.5 г (при более высокой массе АУ наблюдается помутнение раствора) приведены в табл. 5.

Дезактивацию ионов ртути(II) и меди(II) можно провести, восстанавливая их аскорбиновой кислотой в хлоридном растворе с образованием малорастворимых каломели и хлорида меди(I). Из табл. 6 видно, что с увеличением массы восстановителя до 2 г дезактивацию ртути(II) можно довести до

Таблица 4. Зависимость адсорбции ионов Pb^{2+} от массы адсорбента АУ ($\tau = 30$ мин).

c_{Pb}^0 , моль/л	V_{Pb}^0 , мл	$m_{\text{АУ}}$, г	$[\text{M}^{2+}]$, моль/л	Сорбция Pb^{2+} , %
$4.95 \cdot 10^{-3}$	10	0.1	$2.5 \cdot 10^{-3}$	49.5
$4.95 \cdot 10^{-3}$	10	0.3	$2.0 \cdot 10^{-4}$	96.0
$4.95 \cdot 10^{-3}$	10	0.5	$2.0 \cdot 10^{-4}$	96.0

Таблица 5. Данные по сорбции ионов Pb^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} и Fe^{3+} на АУ.^a

Ион	c_M^0 , моль/л	$[M^{n+}]$, моль/л	a , ммоль/г	Сорбция M^{n+} , %
Hg^{2+}	$5.40 \cdot 10^{-3}$	$1.05 \cdot 10^{-3}$	0.087	80.6
Cd^{2+}	$5.00 \cdot 10^{-3}$	$2.88 \cdot 10^{-3}$	0.042	42.4
Pb^{2+}	$4.95 \cdot 10^{-3}$	$1.83 \cdot 10^{-4}$	0.095	96.6
Fe^{3+}	$5.00 \cdot 10^{-3}$	$2.30 \cdot 10^{-4}$	0.095	95.4

^a $m_{AU} = 0.5$ г, $V_M^0 = 10$ мл, $\tau_{встрях} = 30$ мин, a , ммоль/г – величина сорбции иона.

~50%. За восстановлением меди(II) можно следить по изменению оптической плотности в системе $CuCl_2-NaCl-H_2Asc$ (2 мл $5 \cdot 10^{-2}$ моль/л $CuCl_2$ и 2 мл 0.9% $NaCl$, 0.1 г H_2Asc , $pH = 1.7$), которая через 20 мин понижается до постоянного значе-

ния, соответствующего содержанию оставшейся меди(II) $3.57 \cdot 10^{-3}$ моль/л, дезактивация меди(II) составила 85.7%. Образовавшийся осадок $CuCl$ сразу же необходимо отфильтровывать из-за его растворения [происходит окисление кислородом воздуха меди(I) до меди(II)].

τ , мин	1	2	3	4	5	10	15	20
D_{750}	↓	↓	0.070	0.055	0.050	0.040	0.040	0.040

Для нейтрализации и выведения из организма токсичных металлов и радионуклидов применяются три основных способа: осаждение, реакции комплексообразования, сорбция. По первому способу токсичные металлы чаще всего осаждают в виде малорастворимых сульфатов и сульфидов, используя в качестве антидотов растворы сульфата, тиосульфата или сульфида натрия. Второй способ основан на том, что комплексообразующие агенты (униитол, цистеин, димеркаптоянтарная кислота, пеницилламин, тетацин-кальций и др.) образуют с катионами металлов более прочную связь, чем SH-группы белков в организме. Образующиеся комплексы малотоксичны, водорастворимы и легко выводятся из организма. Осаждение и детоксикацию с помощью комплексообразователей (хелатотерапия) применяют

для скорой или неотложной помощи в случае острых или хронических отравлений ионами токсичных металлов. Связывание ионов металлов при осаждении и комплексообразовании практически необратимо в отличие от адсорбции. Поэтому детоксикацию с помощью адсорбции рассматривают как способ постепенного выведения металлов и радионуклидов путем применения энтеросорбентов (например, пероральное применение активированного угля).

Результаты изучения растворимости синтезированных солей. Для модельных растворов (насыщенный водный раствор малорастворимой соли) расчетами можно показать, каким значением должна обладать константа растворимости K_S соли определенного состава M_nL_n , чтобы в ее насыщен-

Таблица 6. Данные по восстановлению в физиологическом растворе ртути(II) аскорбиновой кислотой.^a

№ опыта	$m_{аск}$, г	c_{Hg}^0 , моль/л	$[Hg^{2+}]$, моль/л	Дезактивация Hg^{2+} , %
1	0.2	$6.5 \cdot 10^{-3}$	$4.95 \cdot 10^{-3}$	23.8
2	0.4	$6.5 \cdot 10^{-3}$	$4.60 \cdot 10^{-3}$	29.5
3	0.6	$6.5 \cdot 10^{-3}$	$4.50 \cdot 10^{-3}$	30.8
4	0.8	$6.5 \cdot 10^{-3}$	$4.25 \cdot 10^{-3}$ (↓)	34.6
5	2.0	$5.0 \cdot 10^{-3}$	$2.45 \cdot 10^{-3}$ (↓)	49.0

^a $V_{Hg} = 5$ мл, $\tau_{встрях} = 30$ мин, $pH_{смеси} = 1.9$.

ном растворе равновесная концентрация $[M^{n+}]$ была меньше или сравнима с ПДК металла. Для солей двухвалентных металлов состава M_3L_2 , ML_2 , ML равновесная концентрация иона металла $[M^{2+}]$ в насыщенном растворе соли равна $(K_S)^{1/5}/0.45$, $(K_S)^{1/3}/4$, $(K_S)^{1/2}$ соответственно. Для соли трехвалентного ме-

талла состава M_2L_3 (например, Fe_2Suc_3) равновесная концентрация иона металла $[M^{3+}]$ равна $(K_S)^{1/5}/3.375$. Как видно на примере солей свинца состава $PbL \cdot nH_2O$ только при значении $K_S \sim 10^{-15} - 10^{-16}$ можно достичь концентрации иона $[Pb^{2+}]$, меньшей чем величина ПДК_{Pb} [16] (в табл. 7 приведены значения ПДК_B для водных объектов, выраженные в мг/л и моль/л).

K_S	10^{-6}	10^{-8}	10^{-10}
$[Pb^{2+}]$, моль/л	10^{-3}	10^{-4}	10^{-5}

10^{-12}	10^{-14}	10^{-15}	10^{-16}
10^{-6}	10^{-7}	$\sim 3 \cdot 10^{-8}$	10^{-8}

Из табл. 8, в которой приведены результаты по определению констант растворимости синтезированных солей и рассчитанные соотношения $[M^{n+}]/ПДК_B$, видно, что растворимость солей металлов с анионами различных кислот уменьшается в ряду Cd^{2+} , Pb^{2+} , Hg^{2+} . Из этого ряда катионов ион кадмия обладает наиболее основным характером, для него характерно образование соединений с большей долей ионности связи, которая уменьшается при переходе к свинцу, а в соединениях ртути(II) (катион Hg^{2+} – мягкий 18-электронный катион) преобладает ковалентный тип связи. В связи с этим в указанном ряду ионов наблюдается уменьшение растворимости их солей в воде – полярном растворителе.

Если ПДК_B (моль/л, табл. 7) ионов Cd^{2+} , Pb^{2+} , Hg^{2+} , Fe^{3+} в водных системах сравнить с равновесными концентрациями указанных ионов в насыщенных растворах синтезированных солей (табл. 8), то можно установить, что достижение значений ПДК_B при $[M^{n+}]/ПДК \sim 1 \cdot 10^{-6} - 3.3$ осуществляется в случае солей диэтилдителиокарбаминовой (ДДК) (Cd^{2+} , Pb^{2+} , Hg^{2+} , Fe^{2+}) [17], миндальной (Pb^{2+}) и янтарной кислот (Fe^{3+}). Величина ПДК_B ниже на 1–2 порядка равновесной концентрации иона металла ($[M^{n+}]/ПДК \sim$

5–90) в случае солей лимонной (Hg^{2+}), аскорбиновой (Pb^{2+}) и янтарной (Cu^{2+}) кислот. Это может служить основанием для применения диэтилдителиокарбомата натрия, натриевых солей миндальной, янтарной, лимонной, аскорбиновой кислот в качестве осадителей-антидотов для указанных ионов металлов

Таблица 8. Значения констант растворимости солей свинца(II), кадмия, ртути(II), меди(II), железа(II, III) при 23–25°C ($I = 0.1$) и соотношение $[M^{n+}]/ПДК_B$.

Состав соли	$-\lg K_S; [M^{2+}]$, моль/л	$[M^{2+}]/ПДК_B$
$Cd_3Cit_2 \cdot H_2O$	21.80; $8.11 \cdot 10^{-5}$	$9.1 \cdot 10^3$
$Pb_3Cit_2 \cdot 3H_2O$	24.57; $1.43 \cdot 10^{-5}$	$3.0 \cdot 10^2$
$Hg_3Cit_2 \cdot 2H_2O$	33.61; $2.22 \cdot 10^{-7}$	8.9·10
$CdTar \cdot 0.5H_2O$	4.35; $6.68 \cdot 10^{-3}$	$7.5 \cdot 10^5$
$PbTar$	7.95; $1.06 \cdot 10^{-4}$	$2.2 \cdot 10^3$
$HgTar$	8.01; $9.89 \cdot 10^{-5}$	$4.0 \cdot 10^4$
$PbAsc \cdot H_2O$	13.24; $2.40 \cdot 10^{-7}$	5.0
$Pb(Mind)_2$	13.61; $1.57 \cdot 10^{-7}$	3.3
$PbAsp \cdot 5H_2O$	4.14; $8.51 \cdot 10^{-3}$	$1.8 \cdot 10^5$
$CdGlut \cdot 5H_2O$	4.23; $7.67 \cdot 10^{-3}$	$8.6 \cdot 10^5$
$PbGlut \cdot 3H_2O$	4.98; $3.23 \cdot 10^{-3}$	$6.7 \cdot 10^4$
$CdSuc \cdot 3H_2O$	5.19; $2.54 \cdot 10^{-3}$	$2.9 \cdot 10^5$
$PbSuc \cdot 0.5H_2O$	6.52; $5.50 \cdot 10^{-4}$	$1.1 \cdot 10^4$
$HgSuc \cdot 5H_2O$	7.18; $2.57 \cdot 10^{-4}$	$1.0 \cdot 10^5$
$CdNicNO_3 \cdot 2H_2O$	6.94; $3.39 \cdot 10^{-4}$	$3.8 \cdot 10^4$
$PbNicNO_3$	8.56; $4.84 \cdot 10^{-5}$	$1.0 \cdot 10^3$
$HgNicNO_3$	10.84; $3.80 \cdot 10^{-6}$	$1.5 \cdot 10^3$
$CuSuc \cdot 2H_2O$	7.59; $1.60 \cdot 10^{-4}$	10.2
$Fe_2Suc_3 \cdot 3H_2O$	27.74; $2.22 \cdot 10^{-6}$	0.4
$Fe(ДДК)_2$	14.18; $1.27 \cdot 10^{-5}$	2.4
$Cd(ДДК)_2$	22.0 [18]; $2.92 \cdot 10^{-8}$	3.3
$Pb(ДДК)_2$	21.73 [18]; $3.6 \cdot 10^{-8}$	0.8
$Hg(ДДК)_2$	43.50 [18]; $1.99 \cdot 10^{-15}$	$8.0 \cdot 10^{-7}$

Таблица 7. Данные ПДК_B ионов металлов в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования.

Ион металла	ПДК _B , мг/л	ПДК _B , моль/л
Pb^{2+}	0.0100	$4.83 \cdot 10^{-8}$
Cd^{2+}	0.0010	$8.90 \cdot 10^{-9}$
Hg^{2+}	0.0005	$2.49 \cdot 10^{-9}$
Cu^{2+}	1.0000	$1.57 \cdot 10^{-5}$
Fe^{3+}, Fe^{2+}	0.3000	$5.37 \cdot 10^{-6}$

при их пероральном поступлении. Такие лиганды $\{[M^{2+}]/ПДК \sim (1-9) \cdot 10^3\}$, как цитрат-ион (для Cd^{2+} , Pb^{2+}), гартрат-ион (Pb^{2+}), никотинат-нитрат-ионы (Pb^{2+} , Hg^{2+}), могут служить для частичной дезактивации указанных ионов металлов.

Путем расчета растворимости в водных растворах из известных констант растворимости солей железа(II, III), кадмия, меди(II), свинца(II), ртути(II) с анионами некоторых органических кислот (аскорбиновая, лимонная, винная, глутаровая, янтарная, никотиновая и др.), сопоставления растворимости со значениями предельно-допустимых концентраций ионов металлов в водных средах, можно установить, осаждение каких солей с использованием эндогенных лигандов не превысит в растворе значений ПДК иона-токсиканта. В работе это показано на примере аскорбатов, цитратов свинца, кадмия и ртути, а также малорастворимых диэтилдитиокарбонатов металлов.

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют, что по найденным константам растворимости K_S солей свинца, кадмия, ртути(II), меди(II) и железа(II, III) с анионами некоторых органических кислот, по данным соотношения равновесной концентрации ионов металлов в насыщенном растворе солей с их ПДК в водных системах ($[M^{n+}]/ПДК_v$) можно сделать вывод о возможности применения определенных органических лигандов в качестве дезактиваторов (антидотов) ионов металлов в водных объектах или в организмах животных и человека за счет процесса осаждения.

Осаждение ртути(II) раствором тиосульфата натрия в виде нестехиометричных соединений может быть использовано для ее частичной дезактивации (64%). Нетоксичный тиосульфат натрия используется как антидот при отравлении свинцом, ртутью, мышьяком, цианидами и др.

Результаты изучения адсорбции ионов металлов на активированном угле. Сорбция молекул, ионов на сорбенте приводит к снижению концентрации токсиканта, взаимодействующего с биоструктурами, к ослаблению токсического эффекта. Поверхность адсорбентов в растворах электролитов обладает электрическим зарядом вследствие диссоциации ионогенных групп адсорбента или вследствие избирательной адсорбции на нем ионов из раствора. На активных центрах, несущих положительный заряд, адсорбируются анионы, на отрицательных – кати-

оны. Адсорбция возрастает с увеличением заряда и с уменьшением радиуса гидратированного иона [18] (исключение составляет ион водорода). Так, ионные радиусы двухвалентных элементов при координационном числе 4 в ряду Pb^{2+} (0.119 нм), Hg^{2+} (0.102 нм), Cd^{2+} (0.095 нм) уменьшаются, поэтому в этом ряду должно наблюдаться увеличение радиуса гидратированных катионов и уменьшение их адсорбции. Из табл. 5 видно, что при времени адсорбции 30 мин ряд по уменьшению адсорбции ионов (следовательно, по уменьшению и их дезактивации) имеет вид: Pb^{2+} (96.6%), Fe^{3+} (95.4%), Hg^{2+} (80.6%), Cd^{2+} (42.4%). В ряду двухзарядных ионов Pb^{2+} , Hg^{2+} , Cd^{2+} с увеличением радиуса гидратированного катиона адсорбция уменьшается, а высокая сорбция иона Fe^{3+} (95.4%) обусловлена его более высоким зарядом.

С помощью программы Origin экспериментальные данные по адсорбции ионов свинца, кадмия из их нитратов, ртути(II) из нитрата в среде физраствора, железа(III) из хлорида в физрастворе, меди(II) из хлорида на активированном угле были аппроксимированы уравнением Фрейндлиха (3). Уравнение применимо при начальных концентрациях адсорбата, лежащих в интервале $1 \cdot 10^{-3} - 5 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Для примера на рис. 1 представлена изотерма адсорбции ионов железа(III) из раствора хлорида:

$$a = kc^n. \quad (3)$$

Здесь a – величина сорбции, ммоль/г; c – равновесная концентрация иона металла в адсорбтиве (время достижения равновесия ~ 8 ч); k – константа Фрейндлиха; n – эмпирическая константа, характерная для определенного процесса ($0.1 \leq n \leq 0.6$).

Из большого числа адсорбентов наиболее широкое применение нашел активированный уголь, обладающий пористой структурой, большой площадью поверхности, наличием на ней большого числа функциональных групп. В определенных условиях адсорбции на активированном угле в работе установлен ряд по уменьшению адсорбции ионов-токсикантов, дано объяснение такой последовательности. Показано, что активированный уголь как адсорбент для ионов свинца (96.6%), железа(III) (95.4%), ртути(II) (80.6%), кадмия (42.4%) может

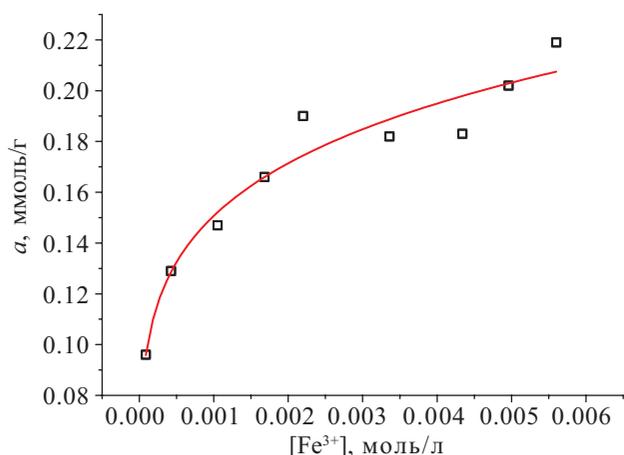


Рис. 1. Зависимость величины сорбции от равновесной концентрации ионов Fe^{3+} ($m_{\text{АУ}} = 0.2$ г, 0.9% NaCl, $V = 10$ мл). Результаты расчета: $R^2 = 0.943$; $k = 0.543$; $n = 0.186$.

быть использован в качестве дезактиватора указанных ионов металлов.

Реагентные методы дезактивации токсикантов не противопоставляются адсорбционным. Высокая стоимость и сложность получения различных химических реагентов делают реагентную очистку водных растворов дорогой. Чтобы добиться наилучших результатов следует также использовать углеродсодержащие сорбенты. Сорбционное извлечение металлов из сточных вод получило достаточно широкое распространение вследствие высокой эффективности и отсутствия вторичных загрязнений. В работе [19] изучена возможность очистки технологических растворов, содержащих катионы токсичных металлов (медь, цинк, никель, свинец, кадмий, железо) и мышьяка с использованием методов осаждения и сорбции. В качестве реагента-осадителя использован $\text{Na}_2\text{S}_n \cdot \text{H}_2\text{O}$, образующий с указанными катионами металлов и мышьяка малорастворимые соединения. Однако из-за введения избыточного количества осадителя возникает опасность вторичного загрязнения очищаемых растворов сульфид-ионом. С целью предотвращения вторичного загрязнения изучен вариант комбинированного извлечения катионов токсичных металлов и мышьяка – сульфидное осаждение и сорбционная доочистка.

Результаты изучения восстановления ртути(II) и меди(II). За счет окислительно-восстановительной

реакции ионов ртути(II), меди(II) с аскорбиновой кислотой в физрастворе и образования малорастворимых осадков каломели ($\lg K_S = -14.55$) и хлорида меди(I) ($\lg K_S = -6.74$) содержание ионов Hg^{2+} , Cu^{2+} в растворе можно снизить приблизительно до 50 и 86% соответственно, т. е. восстановление ртути(II) и меди(II) аскорбиновой кислотой может быть использовано как предварительная дезактивация указанных ионов.

ВЫВОДЫ

Защита населения страны от различных химических атак состоит в совершенствовании системы антидотной терапии и разработке новых антидотов. В настоящее время сформированы основные направления разработки антидотов, которые используются в качестве антидотов целевого назначения, антидотов широкого спектра действия [20]. Учитывая опасность токсичных металлов для экосистем и живых организмов, необходимы поиски подходящих методов очистки промышленных стоков, питьевой воды, поиски антидотов. Важным является изучение химических и физико-химических основ методов, применяемых при детоксикации металлов. Так, исследования физико-химических закономерностей гетерогенных процессов (осаждение, адсорбция, окислительно-восстановительные реакции) в водных системах с соответствующими объектами (Hg^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Cu^{2+}) могут служить основой поиска антидотов для них.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез, анализ и изучение растворимости солей. Растворимость синтезированных солей ионов токсичных металлов и анионов некоторых органических кислот изучали в 0.1 моль/л растворах (H, Na)(NO₃, Cl), выдерживая соли в термостате (25°C) до наступления гетерогенного равновесия (~8 ч). Измерение pH в насыщенных растворах солей проведены на pH-метре марки pH-673, стеклянный электрод которого калибровали по буферным растворам с pH в интервале 3.56–6.86. Фотометрические измерения проводили на фотоэлектроколориметре КФК-2-УХЛ 4.2 при толщине поглощающего слоя $l = 10$ мм. Термогравиметрический анализ солей осуществлен на приборе марки NETZSCH STA 449 C.

Содержание в солях ионов металлов определяли методом прямого трилометрического титрования: ионов Cd^{2+} , Hg^{2+} с индикатором эриохромом черным ЕТ (буфер с $\text{pH} = 8-10$), ионов Pb^{2+} – с ксиленоловым оранжевым и ацетатным буфером с $\text{pH} 5.5$, ионов железа(III) – в присутствии сульфасалициловой кислоты, ионов меди(II) – с индикатором пирокатехиновым фиолетовым. Содержание воды и оксида металла (при величине доверительного интервала $\pm(0.1-0.4)$) находили гравиметрически прокаливанием соли при $120-130$ и $800-900^\circ\text{C}$, соответственно [соли ртути(II) прокачивали не выше 140°C], а также термогравиметрически.

Соли кадмия, свинца и меди, как соли слабогидролизующих катионов, синтезированы при $\text{pH} = 4-6$, а соли ртути(II), железа(II, III) – при $\text{pH} = 1.5-3$. Так, например, нитраты свинца и кадмия растворяли в воде, к раствору приливали раствор соответствующей кислоты, в которой была нейтрализована такая часть протонов щелочью, чтобы pH конечной смеси находился в интервале $4-6$. Во избежание гидролиза иона ртути навеску соли ртути вносили в водный раствор органической кислоты, осадки солей ртути выпадали при $\text{pH} = 1.5-2$. Полученные соли промывали водой, сушили на воздухе.

Синтез диэтилдитиокарбамата железа(II) по реакции сульфата железа(II) с диэтилдитиокарбаматом натрия проведен следующим образом: 2.56 г $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NS}_2\text{Na}$ растворяли в воде, pH доводили до 6 , полученный раствор сливали с 50 мл раствора сульфата железа(II) (1.58 г соли в $2 \cdot 10^{-2}$ н. растворе H_2SO_4), pH смеси составил ~ 2.9 . При определении константы растворимости диэтилдитиокарбамата железа(II) $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NS}_2)_2$ в насыщенных растворах соли определяли pH и содержание железа(II) фотометрически (400 нм) по окраске его комплекса с фенантролином. Закон Бера соблюдается в интервале концентраций железа(II) $(2-6) \cdot 10^{-5}$ моль/л ($R^2 = 1.00$, R – коэффициент корреляции между C_{Fe} и D_{400}).

Для синтеза аскорбата свинца(II) 1.39 г аскорбиновой кислоты растворяли в 15 мл воды и приливали 4.8 мл 2 моль/л раствора NaOH , полученный раствор сливали с 15 мл раствора нитрата свинца(II) (2.61 г $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$), pH смеси составил ~ 4.1 . В полученной соли свинец определяли трилометрически, аскорбат-анион – перманганатометрически в 2 н. растворе H_2SO_4 , используя эмпирический титр H_2Asc .

Ионы ртути(II) осаждаются раствором тиосульфата натрия, что можно использовать для дезактивации Hg^{2+} . В растворах, получаемых сливанием раствора нитрата ртути(II) в физрастворе и раствора тиосульфата натрия, проверяли полноту осаждения ионов ртути(II). Для этого сливали по 15 мл $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л растворов $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (в смеси $c_i = 2.5 \cdot 10^{-3}$ моль/л), смесь оставляли стоять 1 ч, центрифугировали, трилометрически определяли содержание ртути(II) в смеси ($[\text{Hg}^{2+}] = 0.9 \cdot 10^{-3}$ моль/л), в осадок связывалось 64% ртути(II).

Адсорбция ионов металлов на активированном угле. Для используемого в работе активированного угля марки Медисорб определена мера кислотности поверхности, характеризующаяся значением pH изоионного состояния водных суспензий – pH_0 (для разных партий АУ лежит в интервале $7.3-7.6$) и силой кислотно-основных центров – $\text{p}K_{\text{a}1} = 8.1-9.6$, т. е. на поверхности АУ доминируют слабые основные центры [21]. Исследование адсорбции ионов металлов при контакте раствора с адсорбентом в течение 30 мин (встряхивание) связано со временем, которое в среднем необходимо для оказания первой помощи при пероральном отравлении токсичными металлами.

Восстановление ртути(II) и меди(II) аскорбиновой кислотой. Для нахождения величины дезактивации ртути(II) с использованием других химических методов проведена ее окислительно-восстановительная реакция в физиологическом растворе с аскорбиновой кислотой, в результате которой образуется осадок каломели.

Хлорид меди(II) аскорбиновой кислотой восстанавливается до хлорида меди(I), выпадающего в осадок. В равновесном растворе оставшуюся не восстановленную медь(II) определяли фотометрически ($\lambda = 750$ нм). При внесении 0.1 г аскорбиновой кислоты в смесь 2 мл $5 \cdot 10^{-2}$ моль/л раствора CuCl_2 и 2 мл 0.9% -ного раствора NaCl сразу же выпадает белый осадок CuCl , оптическая плотность раствора понижается до постоянного значения [дезактивация меди(II) достигает $\sim 86\%$].

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тарасенко Ю.А., Геращенко И.И., Картель Н.Т. // Поверхность. 2014. Вып. 6(21). С. 110.
2. Вигдорович В.И., Цыганкова Л.Е., Николенко Д.В., Протасов А.С. // Сорбц. хроматограф. процессы. 2013. Т. 13. № 3. С. 402.
3. Hussain N., Chatterjee S.K., Maiti T.K., Goswami L., Das S., Deb U., Bhattacharya S.S. // J. Hazard. Mater, 2021. Vol. 401. P. 123357. doi 10.1016/j.jhazmat.2020.123357
4. Urien N., Cooper S., Caron A., Sonnenberg H., Rozon-Ramilo L., Campbell P.G.C., Couture P. // J. Aqua. Tox. 2018. Vol. 202. P. 105. doi 10.1016/j.aquatox.2018.07.001
5. Arini A., Daffe G., Gonzalez P., Feurtet-Mazel A., Baudrimont M. // Environ. Pollut. 2014. Vol. 192. P. 74. doi 10.1016/j.envpol.2014.04.012
6. Kumar B., Smita K., Flores L.C. // Arab. J. Chem. 2017. Vol. 10. P. S2335. doi 10.1016/j.arabjc.2013.08.010
7. Jain M., Garg V.K., Kadirvelu K. // Bioresour. Technol. 2013. Vol. 129. P. 242. doi 10.1016/j.biortech.2012.11.036
8. Sarkar K., Ansari Zarina, Sen K. // Int. J. Biol. Macromol. 2016. Vol. 91. P. 165. doi 10.1016/j.ijbiomac.2016.05.049
9. Naeemullah, Tuzen M., Sari A., Turkekul I. // Mater. Chem. Phys. 2020. Vol. 249. P. 123168. doi 10.1016/j.matchemphys. 2020.123168
10. Tan G., Sun W., Xu Y., Wang H., Xu N. // Bioresour. Technol, 2016. Vol. 211. P. 727. doi 10.1016/j.biortech.2016.03.147
11. Liu Z., Sun Y., Xu X., Meng X., Qu J., Wang Z., Liu C., Qu B. // Bioresour. Technol. 2020. Vol. 306. P. 123154. doi 10.1016/j.biortech.2020.123154.
12. Imla Syafiqah M.S., Yussof H.W. // ISO4 Materials Today: Proceed. 2018. Vol. 5. N 10. Pt 2. P. 21690. doi 10.1016/j.matpr.2018.07.020
13. Rangel-Mendez J.R., Streat M. // Proc. Saf. Environ. Prot. 2002. Vol. 80. N 3. P. 150. doi 10.1205/095758202317576256
14. Тарасенко Ю.А., Багреев А.А., Берестецкий В.И. // Сб. докл. Междунар. симп. «Эндогенные интоксикации». Санкт-Петербург, 1994. 248 с.
15. Скорик Н.А., Чернов Е.Б. Расчеты с использованием персональных компьютеров в курсе химии комплексных соединений. Томск: Изд-во ТГУ, 2007. 90 с.
16. Гигиенические нормативы ГН 2.1.5.1315-03. Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования.
17. Инцеди Я. Применение комплексов в аналитической химии. М.: Мир, 1979. 376 с.
18. Воюцкий С.С. Курс коллоидной химии. М.: Химия, 1975. 512 с.
19. Иваненко В.И., Корнейков Р.И., Кесарев К.А., Жаров Н.В. // Цветные металлы. 2018. № 1(901). С. 33. doi 10.17580/tsm.2018.01.04
20. Глотов Е.Н., Иванов Е.В., Рыбаков А.В. // Вестн. НЦ БЖД. 2019. № 2(40). С. 80.
21. Скорик Н.А., Харламова Т.С., Вострецова Е.Н., Дюкарев Н.Н. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2022. Т. 58. № 3. С. 252. doi 10.31857/S0044185622030214

Heterogeneous Processes in Detoxification of Metal Ions

N. A. Skorik^{a,*}, O. A. Asochakov^a, and A. A. Seregina^b

^a National Research Tomsk State University, Tomsk, 634000 Russia

^b Main Directorate of the Ministry of Emergency Situations of Russia for the Tomsk Region, Tomsk, 634000 Russia

*e-mail: skorikninaa@mail.ru

Received October 22, 2023; revised April 1, 2024; accepted April 7, 2024

The conditions for the synthesis of sparingly soluble salts of lead, cadmium, mercury(II), copper(II) and iron(II, III) with anions of some organic acids H_mL were given. Based on their solubility data (ionic strength $I = 0.1$), the solubility constants K_S were calculated; based on the $[M^{n+}]/MPC_M$ ratio, conclusions were drawn about the applicability of low-toxic organic ligands as precipitators (antidotes) of toxic metal ions. It was shown that deactivation is also possible during the redox reaction of mercury(II), copper(II) with ascorbic acid. According to adsorption data on activated carbon, a number of ions were established to reduce sorption (deactivation ability): Pb^{2+} (96.6%), Fe^{3+} (95.4%), Hg^{2+} (80.6%), Cd^{2+} (42.4%). Adsorption data complemented the results of reagent methods for studying the detoxification of metal ions.

Keywords: toxicants, decontamination, precipitation, reduction, adsorption