

Том 94, Номер 8

ISSN 0044-460X
Август 2024



ЖУРНАЛ ОБЩЕЙ ХИМИИ



НАУКА
— 1727 —

СОДЕРЖАНИЕ

Том 94, номер 8, 2024

Синтез, строение, анальгетическая активность N-арил-2,3-диметил-4-оксо-3,4,5,6-тетрагидро-2H-2,6-метанобензо[g][1,3,5]-оксадиазоцин-11-карбоксамидов <i>Р. Р. Манапов, Т. М. Замараева, Н. В. Слепова, И. П. Рудакова, М. В. Дмитриев</i>	883
Синтез 1,3-бис(силил/гермил)пропанов гидросилилированием аллилгерманов в присутствии катализатора Карstedта <i>В. Г. Лахтин, Д. А. Ефименко, А. К. Шестакова, И. Б. Сокольская, Н. И. Кирилина, П. А. Стороженко</i>	889
5-(2-Хинолил)тетрабензопорфирин и его комплексы с цинком, кобальтом, медью и марганцем. Синтез, спектральные, электрохимические и электрокаталитические свойства <i>Т. А. Румянцева, Н. М. Березина, М. И. Базанов, Н. Е. Галанин</i>	896
Образование аланинатных комплексов Fe(II) при различных ионных силах раствора <i>Г. Б. Бобоназарзода</i>	907
Аминные катализаторы в синтезе сшитых силиконовых диклофенаксодержащих композитов <i>З. М. Фармазян, М. Л. Атабеян, Э. А. Акопян, В. О. Топузян, Э. Р. Аракелова, С. Л. Григорян, С. Г. Григорян</i>	913
Нановолокна на основе ацетатов целлюлозы <i>А. А. Сарымсаков, А. И. Шукуров, Н. Ш. Аиуоров, Х. Э. Юнусов</i>	929
Исследование процесса ректификационной очистки неорганических кислот <i>А. М. Бессарабов, В. Е. Трохин, А. А. Казаков</i>	939

СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ, АНАЛЬГЕТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ N-АРИЛ-2,3-ДИМЕТИЛ-4-ОКСО-3,4,5,6-ТЕТРАГИДРО-2H-2,6-МЕТАНОБЕНЗО[g][1,3,5]-ОКСАДИАЗОЦИН-11-КАРБОКСАМИДОВ

© 2024 г. Р. Р. Манапов¹, Т. М. Замараева^{1,*}, Н. В. Слепова¹,
И. П. Рудакова¹, М. В. Дмитриев²

¹ Пермская государственная фармацевтическая академия Министерства здравоохранения Российской Федерации, Пермь, 614990 Россия

² Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, 614068 Россия
*e-mail: tanyargfa@yandex.ru

Поступило в редакцию 5 ноября 2024 г.

После доработки 28 ноября 2024 г.

Принято к печати 29 ноября 2024 г.

Серия новых N-арил-2,3-диметил-4-оксо-3,4,5,6-тетрагидро-2H-2,6-метанобензо[g][1,3,5]оксадиазоцин-11-карбоксамидов получена трехкомпонентной реакцией N-арил-3-оксобутанамидов с салициловым альдегидом и N-метилмочевинной в этаноле в присутствии гидросульфата калия. Структура полученных соединений установлена методами ЯМР ¹H, ¹³C спектроскопии и рентгеноструктурного анализа. Изучена анальгетическая активность синтезированных соединений.

Ключевые слова: N-арил-3-оксобутанамиды, салициловый альдегид, N-метилмочевина, трехкомпонентные реакции, анальгетическая активность

DOI: 10.31857/S0044460X24080015, **EDN:** SCRGLK

ВВЕДЕНИЕ

Мостиковые 1,3,5-бензоксадиазоцины, полученные в реакции Биджинелли при реализации возможности образования О-мостика между ароматическим циклом и тетрагидропиримидиновым фрагментом молекулы [1], обладают практически значимыми фармакологическими свойствами, проявляют антигипертензивное [2], антидиабетическое [3], противотуберкулезное [4], антирадикальное [5] действие.

Принимая во внимание фармакологический потенциал функционализированных метанобензоксадиазоцинов, исследования в области их синтеза и изучения биологической активности являются актуальными. Следует отметить, что наиболее изученными из данной группы являются 11-(ацетил)-

алкоксикарбонильные производные, в то же время 2,6-метано-1,3,5-бензоксадиазоцин-4-оны(тионы) и их N-замещенные производные, полученные на основе амидов ацетилюксусной кислоты изучены недостаточно.

В предыдущих исследованиях нами получены подобные О-мостиковые соединения с N-арил-амидной группой в пиримидиновом цикле [6, 7] и их N-фенилпроизводные [8], среди которых найдены соединения с анальгетической [9], противовоспалительной [10], антигипоксической [11] активностью.

Продолжая исследования в данном направлении, с целью расширения круга потенциально биологически активных карбамоилпроизводных метанобензоксадиазоцинов нами изучена возможность использования в реакции с N-ариламидами

ацетилюксусной кислоты и салициловым альдегидом N-метилмочевины в качестве модельного соединения из ряда алкилмочевин с биологически значимыми заместителями.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Установлено, что взаимодействие N-арил-3-оксобутанамидов, салицилового альдегида с N-метилмочевинной при кипячении в этаноле в присутствии KHSO_4 в течение 1 часа приводит к образованию N-арил-2,3-диметил-4-оксо-3,4,5,6-тетрагидро-2H-2,6-метанобензо[g][1,3,5]оксадиазоцин-11-карбоксамидов **1–5** (схема 1).

Полученные соединения **1–5** представляют собой бесцветные кристаллические вещества, растворимые в ДМФА, ДМСО, уксусной кислоте, ацетоне, нерастворимые в воде.

В спектрах ЯМР ^1H соединений **1–5**, наряду с сигналами ароматических протонов и связанных с ними групп, присутствуют сигналы протонов групп 2-CH_3 (1.81–1.84 м. д.), N^3CH_3 (2.82–2.84 м. д.), C^{11}H (3.31–3.54 м. д.), C^6H (4.46–4.54 м. д.), NH боковой цепи (9.49–10.31 м. д.). Сигнал протона C^5H находится в области ароматических протонов.

В спектрах ЯМР ^{13}C полученных соединений, помимо сигналов углеродов ароматических колец и связанных с ними групп, проявляются сигналы

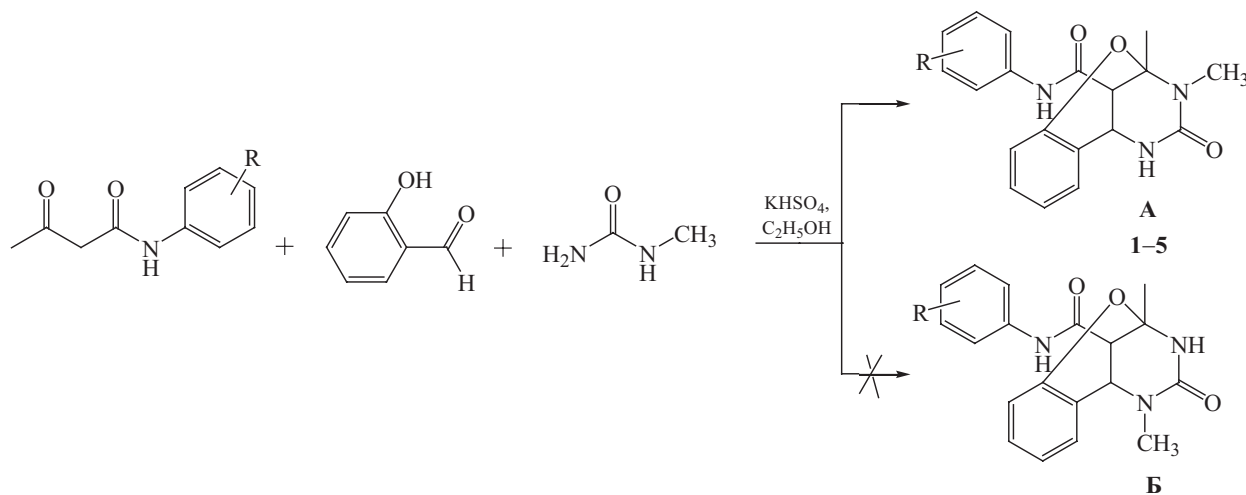
химических сдвигов ядер атомов углеродов групп 2-CH_3 (23.4–23.5 м. д.), N^3CH_3 (27.8–27.9 м. д.), C^{11}H (47.1–47.7 м. д.), C^6H (48.0–48.3 м. д.), C^2 (86.3–86.4 м. д.), $\text{C}^4=\text{O}$ (155.3–155.4 м. д.), $\text{N}-\text{C}=\text{O}$ (167.2–167.7 м. д.).

Пространственная структура соединения **3** установлена методом рентгеноструктурного анализа. Монокристаллы соединения **3** получены медленной кристаллизацией из этанола. Полученные результаты РСА свидетельствуют о соответствии предложенной структуры (рис. 1).

Соединение **3** кристаллизуется в centrosymmetric пространственной группе триклинной сингонии в виде рацемата (рис. 1). Кристаллографически независимая часть элементарной ячейки содержит две молекулы, являющиеся энантиомерами (на рис. 1 вторая молекула не изображена). Каждая из независимых молекул в кристалле связана в centrosymmetric димеры за счет межмолекулярных водородных связей $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$ с участием пиримидиновых фрагментов. В свою очередь, димеры за счет водородных связей $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$ с участием амидных групп соседних молекул связаны в бесконечные двумерные сети (рис. 2).

Данные ЯМР ^1H спектров и рентгеноструктурного анализа свидетельствуют о том, что реакция проте-

Схема 1.



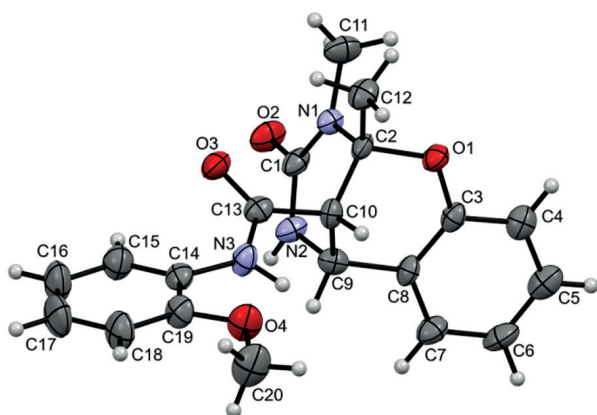


Рис. 1. Структура соединения 3 по данным РСА в тепловых эллипсоидах 30%-ной вероятности.

Таблица 1. Анальгетическая активность соединений 1–5, определенная методом «уксусных корчей».

Соединение	Количество корчей	% уменьшения корчей по сравнению с контролем	<i>p</i> по сравнению с контролем
1	2.36±0.9 ^a	92.7	<0.05
2	2.09±0.8 ^a	93.6	<0.05
3	3.36±1.3 ^a	89.5	<0.05
4	20.05±7.2	38.1	>0.05
5	4.87±1.9 ^a	84.9	<0.05
Метамизол натрия	14.0±0.5	56.8	<0.01
Контроль	32.4±5.0	—	—

^a Различие статистически значимо по сравнению с метамизолом натрия.

кает региоселективно, и в качестве единственных продуктов образуются соединения структуры А.

Соединения 1–5 испытывали на анальгетическую активность методом «уксусных корчей». Результаты испытаний представлены в табл. 1. Как видно из представленных данных, соединения 1, 2, 3, 5 проявляют выраженное анальгетическое действие

и превосходят по анальгетической активности эталон сравнения – метамизол натрия. Наиболее высокое анальгетическое действие оказывает соединение 2, имеющее метильный заместитель в N-ариламидной группе.

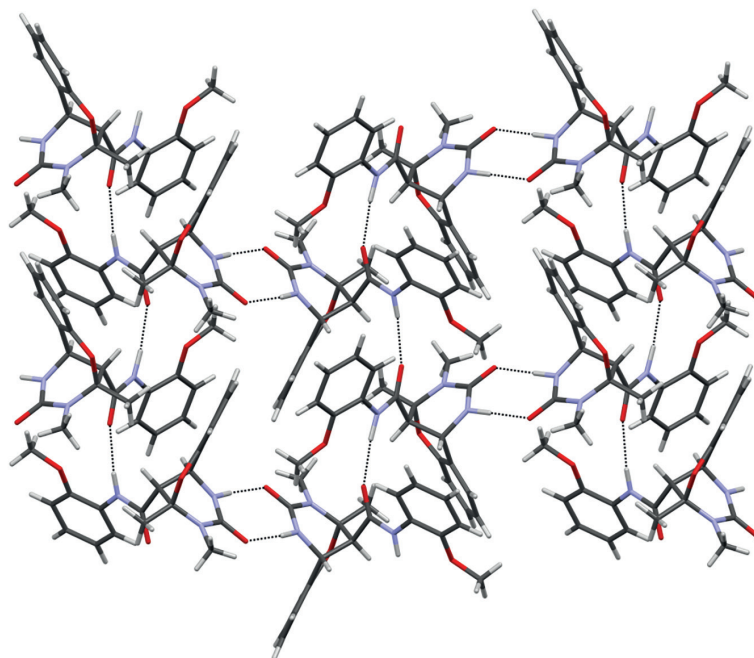


Рис. 2. Водородные связи в кристалле соединения 3.

ВЫВОДЫ

Таким образом, трехкомпонентной реакцией N-ариламидов ацетилюксусной кислоты с салициловым альдегидом и N-метилмочевиной в присутствии KHSO_4 в этаноле получены новые N-арил-2,3-диметил-4-оксо-3,4,5,6-тетрагидро-2H-2,6-метанобензо[g][1,3,5]оксадиазоцин-11-карбоксамиды, обладающие аналгетической активностью.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ^1H и ЯМР ^{13}C записаны на приборе Bruker AVANCE 400SX с частотой 400 и 100 МГц в $\text{DMCO}-d_6$, внутренний стандарт – TMS. Элементный анализ проведён на приборе PerkinElmer 2400. Температуры плавления определены на приборе Melting Point M-565.

Рентгеноструктурный анализ выполнен на дифрактометре Xcalibur Ruby (Agilent Technologies) с CCD-детектором [MoK_α -излучение, 295(2) К, ω -сканирование с шагом 1°]. Поглощение учтено эмпирически с использованием алгоритма SCALE3 ABSPACK [12]. Структура расшифрована с помощью программы SHELXT [13] и уточнена полноматричным МНК по F^2 в анизотропном приближении для всех неводородных атомов с помощью программы SHELXL [14] с графическим интерфейсом OLEX2 [15]. Атомы водорода включены в уточнение в модели наездника (за исключением атомов водорода групп NH, уточненных независимо в изотропном приближении).

Соединение **3**: триклинная сингония, пространственная группа $P-1$, $\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_4$, $M = 367.40$, $a = 9.447(4) \text{ \AA}$, $b = 12.771(3) \text{ \AA}$, $c = 15.889(4) \text{ \AA}$, $\alpha = 89.973(19)^\circ$, $\beta = 84.73(3)^\circ$, $\gamma = 83.67(3)^\circ$, $V = 1897.1(10) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $d_{\text{выч}} = 1.286 \text{ г/см}^3$, $\mu = 0.091 \text{ мм}^{-1}$. Окончательные параметры уточнения: $R_1 = 0.1014$ [для 2423 отражений с $I > 2\sigma(I)$], $wR_2 = 0.2704$ (для всех 8879 независимых отражений, $R_{\text{int}} = 0.1077$), $S = 0.996$. Результаты РСА зарегистрированы в Кембриджском центре кристаллографических данных под номером CCDC 2390525.

2,3-Диметил-4-оксо-N-фенил-3,4,5,6-тетрагидро-2H-2,6-метанобензо[g][1,3,5]оксадиазоцин-11-карбоксамид (1). Смесь 1.77 (0.01 моль) ацетоацетанилида, 1 мл (0.01 моль) 2-гидроксibenзальдегида, 1.11 г (0.015 моль) N-метилмочевины, 15 мл этанола

и 1.15 г (0.0085 моль) гидросульфата калия кипятили 1 ч. Осадок отфильтровывали, промывали горячим этанолом и сушили. Выход 2.43 г (72%), т. пл. 210–212°C. Спектр ЯМР ^1H ($\text{DMCO}-d_6$), δ , м. д.: 1.84 с (3H, 2- CH_3), 2.84 с (3H, CH_3), 3.31 м (1H, C^{11}H), 4.52 м (1H, C^6H), 6.87 т (1H, ArH, J 8.0 Гц), 6.96 т (1H, ArH, J 8.0 Гц), 7.07 т (1H, ArH, J 8.0 Гц), 7.59 д (2H, ArH, J 8.0 Гц), 7.32 т (2H, ArH, J 8.0 Гц), 7.24 м (3H, ArH, N^5H), 10.10 с (1H, $\text{NH}_{\text{амид}}$). Спектр ЯМР ^{13}C ($\text{DMCO}-d_6$), δ_{C} , м. д.: 23.4, 27.8, 47.6, 48.1, 86.4, 117.2, 119.5, 119.9, 121.2, 123.8, 126.4, 129.1, 129.8, 139.5, 151.1, 155.3, 167.2. Найдено, %: C 67.91; H 5.60; N 12.67. $\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_3$. Вычислено, %: C 67.64; H 5.68; N 12.46.

Соединения **2–5** получали аналогично.

2,3-Диметил-4-оксо-N-(o-толил)-3,4,5,6-тетрагидро-2H-2,6-метанобензо[g][1,3,5]оксадиазоцин-11-карбоксамид (2). Выход 2.77 г (79%), т. пл. 202–204°C. Спектр ЯМР ^1H ($\text{DMCO}-d_6$), δ , м. д.: 1.84 с (3H, 2- CH_3), 2.25 с (3H, $\underline{\text{CH}_3}\text{C}_6\text{H}_4$), 2.82 с (3H, CH_3), 3.47 м (1H, C^{11}H), 4.54 м (1H, C^6H), 6.87 д (1H, ArH, J 8.0 Гц), 6.97 т (1H, ArH, J 8.0 Гц), 7.10 т (1H, ArH, J 8.0 Гц), 7.17–7.25 м (4H, ArH), 7.29 д (1H, N^5H , J 4.0 Гц), 7.47 д (1H, ArH, J 8.0 Гц), 9.49 с (1H, $\text{NH}_{\text{амид}}$). Спектр ЯМР ^{13}C ($\text{DMCO}-d_6$), δ_{C} , м. д.: 18.4, 23.5, 27.8, 47.1, 48.3, 86.4, 117.1, 121.2, 125.3, 125.7, 126.3, 126.6, 129.3, 129.8, 130.8, 132.0, 136.4, 151.1, 155.3, 167.2. Найдено, %: C 68.16; H 5.95; N 12.10. $\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_3$. Вычислено, %: C 68.36; H 6.02; N 11.96.

2,3-Диметил-N-(2-метоксифенил)-4-оксо-3,4,5,6-тетрагидро-2H-2,6-метанобензо[g][1,3,5]оксадиазоцин-11-карбоксамид (3). Выход 3.00 г (82%), т. пл. 208–210°C. Спектр ЯМР ^1H ($\text{DMCO}-d_6$), δ , м. д.: 1.81 с (3H, 2- CH_3), 2.84 с (3H, CH_3), 3.84 с (3H, $\underline{\text{CH}_3}\text{OC}_6\text{H}_4$), 3.54 м (1H, C^{11}H), 4.46 м (1H, C^6H), 6.86 д (1H, ArH, J 8.0 Гц), 6.90–6.98 м (2H, ArH), 7.04–7.11 м (2H, ArH), 7.20–7.24 м (3H, ArH, N^5H), 8.05 д (1H, ArH, J 8.0 Гц), 9.50 с (1H, $\text{NH}_{\text{амид}}$). Спектр ЯМР ^{13}C ($\text{DMCO}-d_6$), δ_{C} , м. д.: 23.5, 27.8, 47.4, 48.3, 56.3, 86.4, 111.7, 117.1, 120.7, 121.1, 121.9, 124.8, 126.7, 127.8, 129.3, 129.7, 149.8, 151.1, 155.3, 167.5. Найдено, %: C 65.59; H 5.83; N 11.62. $\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_4$. Вычислено, %: C 65.38; H 5.76; N 11.44.

2,3-Диметил-4-оксо-N-(2-хлорфенил)-3,4,5,6-тетрагидро-2H-2,6-метанобензо[g][1,3,5]оксадиазоцин-11-карбоксамид (4). Выход 3.30 г (89%), т. пл. 212–214°C. Спектр ЯМР ^1H ($\text{DMCO}-d_6$), δ , м. д.:

1.83 с (3H, 2-CH₃), 2.83 с (3H, CH₃), 3.51 м (1H, C¹¹H), 4.54 м (1H, C⁶H), 6.86 т (1H, ArH, *J* 8.0 Гц), 6.97 т (1H, ArH, *J* 8.0 Гц), 7.13–7.30 м (3H, ArH, N⁵H), 7.35 т (1H, ArH, *J* 8.0 Гц), 7.52 д (1H, ArH, *J* 8.0 Гц), 7.60 т (1H, ArH, *J* 8.0 Гц), 7.80 д (1H, ArH, *J* 8.0 Гц), 9.79 с (1H, NH_{амид}). Спектр ЯМР ¹³C (ДМСО-*d*₆), δ_C, м. д.: 23.5, 27.8, 47.3, 48.2, 86.3, 117.2, 121.2, 126.4, 126.5, 126.8, 127.8, 129.0, 129.3, 129.8, 129.9, 135.1, 151.1, 155.3, 167.7. Найдено, %: С 61.13; Н 4.78; N 11.11. C₁₉H₁₈ClN₃O₃. Вычислено, %: С 61.38; Н 4.88; N 11.30.

2,3-Диметил-4-оксо-N-(4-хлорфенил)-3,4,5,6-тетрагидро-2H-2,6-метанобензо[*g*][1,3,5]оксадиазоцин-11-карбоксамид (5). Выход 3.19 г (86%), т. пл. 158–160°C. Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-*d*₆), δ, м. д.: 1.83 с (3H, 2-CH₃), 2.83 с (3H, CH₃), 3.31 м (1H, C¹¹H), 4.52 м (1H, C⁶H), 6.87 д (1H, ArH, *J* 8.0 Гц), 6.96 т (1H, ArH, *J* 8.0 Гц), 7.13–7.23 м (3H, ArH, N⁵H), 7.39 д (2H, ArH, *J* 8.0 Гц), 7.64 д (2H, ArH, *J* 8.0 Гц), 10.31 с (1H, NH_{амид}). Спектр ЯМР ¹³C (ДМСО-*d*₆), δ_C, м. д.: 23.4, 27.9, 47.7, 48.0, 86.3, 117.2, 121.1, 121.2, 126.3, 127.4, 129.1, 129.2, 129.9, 138.4, 151.0, 155.4, 167.4. Найдено, %: С 61.62; Н 4.97; N 11.09. C₁₉H₁₈ClN₃O₃. Вычислено, %: С 61.38; Н 4.88; N 11.30.

Оценку анальгетической активности соединений 1–5 проводили методом специфической болевой реакции «уксусные корчи» [16] на белых нелинейных мышах обоего пола массой 22–30 г. Группа лабораторных животных формировалась методом случайной выборки с учетом массы тела. Количество животных, входивших в контрольную и опытную группы, составляло 6 шт. Болевую реакцию в тесте «уксусные корчи» вызывали внутрибрюшинным введением 0.75% уксусной кислоты (из расчета 0.1 мл на 10 г массы животного) через 30 мин после внутрибрюшинного введения исследуемых соединений в дозе 50 мг/кг в виде взвеси в 2%-ном растворе крахмала. В течение последующих 20 мин после инъекции уксусной кислоты подсчитывали количество «корчей» для каждого животного. Анальгетический эффект оценивали по уменьшению количества «корчей» в процентах по сравнению с контролем. Контрольной группе животных вводили эквивалентный объем 2%-ной крахмальной слизи. В качестве эталона сравнения использовали субстанцию метамизол натрия (АО «Усолъе-Сибирский химфармзавод», Россия) в дозе 50 мг/кг при внутрибрюшинном введении. Полученные данные

обрабатывали методами математической статистики с помощью *t*-критерия Стьюдента. Эффект считали достоверным при *p* < 0.05 [17].

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Манапов Радик Рафикович, ORCID: <https://orcid.org/0009-0008-0198-2364>

Замараева Татьяна Михайловна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9932-9628>

Слепова Надежда Валентиновна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3924-3715>

Рудакова Ирина Павловна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2227-8313>

Дмитриев Максим Викторович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8817-0543>

СОБЛЮДЕНИЕ ЭТИЧЕСКИХ НОРМ

Все процедуры, выполненные в исследованиях с участием животных, соответствовали этическим стандартам учреждения, в котором проводились исследования, и утвержденным правовым актам РФ и международных организаций.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шкурко О.П. // ХГС. 2022. Т. 58. № 6–7. С. 279; Shkurko O.P. // Chem. Heterocycl. Compd. 2022. Vol. 58. P. 279. doi 10.1007/s10593-022-03085-8
2. El-Hamouly W.S., El-Khamry A.-M.A., Abbas E.M.H. // Indian J. Chem. (B). 2006. Vol. 45. P. 2091. doi 10.1002/chin.200703140
3. Yar M., Bajda M., Shahzadi L., Shahzad S.A., Ahmed M., Ashraf M., Alam U., Khan A.F. // Bioorg. Chem. 2014. Vol. 54. P. 96. doi 10.1016/j.bioorg.2014.05.003
4. Sallum L.O., Custodio J.M.F., Rodrigues A.C.C., Ribeiro J.F.R., Bezerra B.P., Ayala A.P., Ramos L.M., Camargo A.J., Napolitano H.B.Z. // Kristallogr. 2019. Vol. 234. P. 657. doi 10.1515/zkri-2019-0032
5. Кулаков И.В., Талипов С.А., Шульгау З.Т., Сейлханов Т.М. // ХГС. 2015. Т. 50. С. 1478; Kulakov I.V., Talipov S.A., Shulgau Z.T., Seilkhanov T.M. // Chem. Heterocycl. Compd. 2014. Vol. 50. P. 1477. doi 10.1007/s10593-014-1613-1

6. Замараева Т.М., Гейн В.Л., Бузмакова Н.А., Дмитриев М.В. // ЖОрХ. 2016. Т. 52. № 7. С. 1028; *Zamaraeva T.M., Gein V.L., Buzmakova N.A., Dmitriev M.V.* // Russ. J. Org. Chem. 2016. Vol. 52. N 7. P. 1022. doi 10.1134/S1070428016070174
7. Гейн В.Л., Замараева Т.М., Дмитриев М.В., Насакин О.Е. // ЖОрХ. 2017. Т. 53. № 6. С. 853; *Gein V.L., Zamaraeva T.M., Dmitriev M.V., Nasakin O.E.* // Russ. J. Org. Chem. 2017. Vol. 53. N 6. P. 869. doi 10.1134/S1070428017060094
8. Гейн В.Л., Замараева Т.М., Бузмакова Н.А., Дмитриев М.В., Насакин О.Е., Казанцева М.И. // ЖОрХ. 2017. Т. 53. № 1. С. 90; *Gein V.L., Zamaraeva T.M., Buzmakova N.A., Dmitriev M.V., Nasakin O.E., Kazantseva M.I.* // Russ. J. Org. Chem. 2017. Vol. 53. N 1. P. 86. doi 10.1134/S1070428017010158
9. Гейн В.Л., Замараева Т.М., Бузмакова Н.А., Рудакова И.П., Дмитриев М.В. // Хим.-фарм. ж. 2018. Т. 52. № 6. С. 26; *Gein V.L., Zamaraeva T.M., Buzmakova N.A., Rudakova I.P., Dmitriev M.V.* // Pharm. Chem. J. 2018. Vol. 52. N 6. P. 515. doi 10.1007/s11094-018-1851-0
10. Бузмакова Н.А., Замараева Т.М., Рудакова И.П., Дмитриев М.В. // Хим.-фарм. ж. 2022. Т. 56. № 12. С. 44. doi 10.30906/0023-1134-2022-56-12-44-46; *Buzmakova N.A., Zamaraeva T.M., Rudakova I.P., Dmitriev M.V.* // Pharm. Chem. J. 2023. Vol. 56. P. 1613. doi 10.1007/s11094-023-02835-y
11. Бузмакова Н.А., Замараева Т.М., Ивкин Д.Ю., Анушкин Д.Ю., Слепова Н.В., Дозморова Н.В. // Разработка и регистрация лекарственных средств. 2023. Т. 12. № 4. Приложение 1. С. 112. doi 10.33380/2305-2066-2023-12-4(1)-1601
12. CrysAlisPro, Rigaku Oxford Diffraction, 2022, Version 1.171.42.74a.
13. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. (A). 2015. Vol. 71. P. 3. doi 10.1107/S2053273314026370
14. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. (C). 2015. Vol. 71. P. 3. doi 10.1107/S2053229614024218
15. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J., Howard J.A.K., Puschmann H. // J. Appl. Cryst. 2009. Vol. 42. P. 339. doi 10.1107/S0021889808042726
16. Руководство по проведению доклинических исследований лекарственных средств / Под ред. А.Н. Миронова, Н.Д. Бунятян, А.Н. Васильева, О.Л. Верстаковой, М.В. Журанлевой, В.К. Лепахина, Н.В. Коробова, В.А. Меркулова, С.Н. Орехова, И.В. Сакаевой, Д.Б. Утешева, А.Н. Яворского. М.: Гриф и К, 2012. Ч. 1. 944 с.
17. Бельский М.Л. Элементы количественной оценки фармакологического эффекта. Л.: Медгиз, 1963. С. 81.

Synthesis, Structure, Analgesic Activity of *N*-Aryl-2,3-dimethyl-4-oxo-3,4,5,6-tetrahydro-2*H*-2,6-methanobenzo[*g*][1,3,5]oxadiazocin-11-carboxamides

R. R. Manapov¹, T. M. Zamaraeva^{1,*}, N. V. Slepova¹, I. P. Rudakova¹, and M. V. Dmitriev²

¹ Perm State Pharmaceutical Academy of the Ministry of Health of the Russian Federation, Perm, 614990 Russia

² Perm State National Research University, Perm, 614068 Russia

*e-mail: tanyapgf@yandex.ru

Received November 5, 2024; revised November 28, 2024; accepted November 29, 2024

N-Aryl-2,3-dimethyl-4-oxo-3,4,5,6-tetrahydro-2*H*-2,6-methanobenzo[*g*][1,3,5]oxadiazocin-11-carboxamides were obtained by the three-component reaction of *N*-aryl-3-oxobutanamides, salicylic aldehyde, *N*-methylurea in ethanol in the presence of potassium hydrosulfate. The structure of the obtained compounds was determined by ¹H, ¹³C NMR spectroscopy and X-ray diffraction analysis data. The analgesic activity of the synthesized compounds was studied.

Keywords: *N*-aryl-3-oxobutanamides, salicylic aldehyde, *N*-methylurea, three-component reactions, analgesic activity

СИНТЕЗ 1,3-БИС(СИЛИЛ/ГЕРМИЛ)ПРОПАНОВ ГИДРОСИЛИЛИРОВАНИЕМ АЛЛИЛГЕРМАНОВ В ПРИСУТСТВИИ КАТАЛИЗАТОРА КАРСТЕДТА

© 2024 г. В. Г. Лахтин^{1,*}, Д. А. Ефименко¹, А. К. Шестакова¹, И. Б. Сокольская¹,
Н. И. Кирилина¹, П. А. Стороженко¹

¹ Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений,
Москва, 105118 Россия
*e-mail: vlachtin@rambler.ru

Поступило в редакцию 24 сентября 2024 г.
После доработки 13 ноября 2024 г.
Принято к печати 15 ноября 2024 г.

Изучены реакции гидросилилирования аллилгерманов R_3GeAl ($R = Cl, Me$) в присутствии катализатора Карstedта с рядом фенил- и тиенилсодержащих гидридсиланов. Установлено, что эффективность изучаемых реакций определяется совокупностью нескольких факторов: природой заместителей у атомов германия в исходных олефинах, степенью гидридности атомов водорода в исходных гидридсиланах, электронными и стерическими свойствами заместителей у атомов кремния гидридсиланов и их склонностью к перераспределению заместителей у атомов кремния и германия. Проведена идентификация синтезированных соединений с помощью спектроскопии ЯМР 1H и ^{13}C .

Ключевые слова: аллилтриметилгерман, аллилтрихлоргерман, аллилорганогерман, гидридсилан, гидросилилирование, катализатор Карstedта

DOI: 10.31857/S0044460X24080029, **EDN:** SCOFFG

ВВЕДЕНИЕ

Недавно нами были изучены реакции гидросилилирования и гидрогермилирования аллилсиланов и -германов [1–3] и синтезировали ряд 1,3-бис(силил/гермил)пропанов $R_3M(CH_2)_3MR_3$ ($M = Si, Ge$; $R = Cl, OEt, Me$) с целью последующего изучения их биологической активности. В настоящей работе получены новые изоструктурные соединения, содержащие в молекулах ароматические заместители (Ph, Th) и изучены закономерности протекания проводимых реакций.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

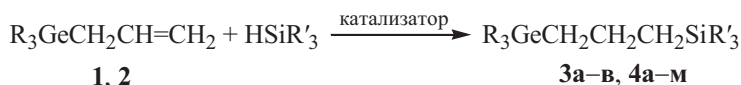
Изучены реакции аллилгерманов R_3GeAl ($R = Cl, Me$) с гидридсиланами $HSiR'_3$ ($R'_3 = Me_2Ph, Me_2Th, MePh_2, MePhCl, MeThCl, MeTh_2, Ph_2Cl, Ph_3, PhCl_2, Th_2Cl, PhTh_2, Th_3$). Реакции проводили в запаянных ампулах при эквимольных соотношениях исходных

реагентов в присутствии катализатора Карstedта при температуре 90–100°C (схема 1). Полученные результаты представлены в табл. 1.

Гидридсиланы с тремя органическими заместителями у атома кремния (табл. 1, оп. № 1–3, 6–8, 11, 12) не вступили в реакцию с аллилтрихлоргерманом **1**. Однако с заменой одного и тем более двух органических заместителей на атомы хлора реакционная способность гидридов в данной реакции возрастает: метилфенилхлор- и фенилди-хлорсиланы в реакции с олефином **1** образуют аддукты с выходами ~9 и 33% соответственно (табл. 1, оп. № 4, 9).

При замене в исходном олефине группы Cl_3Ge на электронодонорную Me_3Ge большинство исходных гидридсиланов проявляют значительно большую реакционную способность в изучаемых реакциях. Гидриды $HSiMe_2Ph$ и $HSiMe_2Th$ при взаимодействии с аллилтриметилгерманом **2** образуют аддукты с выходами 72 и 81% соответственно (табл. 1, оп. № 13, 14).

Схема 1.



R = Cl (**1**), Me (**2**); R = Cl, R' = MePhCl (**3а**), PhCl₂ (**3б**), Th₂Cl (**3в**); R = Me, R' = Me₂Ph;
R = Me, R' = Me₂Th (**4б**), MePh₂ (**4в**), MePhCl (**4г**), MeThCl (**4д**), MeTh₂ (**4е**), Ph₂Cl (**4ж**),
Ph₃ (**4з**), PhCl₂ (**4и**), Th₂Cl (**4к**), PhTh₂ (**4л**), Th₃ (**4м**).

Таблица 1. Условия реакции гидросилилирования аллилгерманов R₃GeAlI (R = Cl, Me).

№ опыта	Исходные реагенты	Продукт реакции ^а	Время, ч	Т. кип., °C (мм рт. ст.)	n _D ²⁰	Выход, %
1	1 + HSiMe ₂ Ph	Cl ₃ Ge(CH ₂) ₃ SiMe ₂ Ph	12	—	—	—
2	1 + HSiMe ₂ Th	Cl ₃ Ge(CH ₂) ₃ SiMe ₂ Th	12	—	—	—
3	1 + HSiMePh ₂	Cl ₃ Ge(CH ₂) ₃ SiMePh ₂	12	—	—	—
4	1 + HSiMePhCl	Cl ₃ Ge(CH ₂) ₃ SiMePhCl (3а)	12	—	—	~9 ^б
5	1 + HSiMeThCl	Cl ₃ Ge(CH ₂) ₃ SiMeThCl	12	—	—	Следы
6	1 + HSiMeTh ₂	Cl ₃ Ge(CH ₂) ₃ SiMeTh ₂	12	—	—	—
7	1 + HSiPh ₂ Cl	Cl ₃ Ge(CH ₂) ₃ SiPh ₂ Cl	12	—	—	—
8	1 + HSiPh ₃	Cl ₃ Ge(CH ₂) ₃ SiPh ₃	12	—	—	—
9	1 + HSiPhCl ₂	Cl ₃ Ge(CH ₂) ₃ SiPhCl ₂ (3б)	6	130 (2)	1.5465	33
10	1 + HSiTh ₂ Cl	Cl ₃ Ge(CH ₂) ₃ SiTh ₂ Cl (3в)	12	—	—	~15 ^в
11	1 + HSiPhTh ₂	Cl ₃ Ge(CH ₂) ₃ SiPhTh ₂	12	—	—	—
12	1 + HSiTh ₃	Cl ₃ Ge(CH ₂) ₃ SiTh ₃	12	—	—	—
13	2 + HSiMe ₂ Ph	Me ₃ Ge(CH ₂) ₃ SiMe ₂ Ph (4а)	6	98–100 (4)	1.4972	72
14	2 + HSiMe ₂ Th	Me ₃ Ge(CH ₂) ₃ SiMe ₂ Th (4б)	6	67–69 (3)	1.5025	81
15	2 + HSiMePh ₂	Me ₃ Ge(CH ₂) ₃ SiMePh ₂ (4в)	18	160 (2–3)	1.5458	43
16	2 + HSiMePhCl	Me ₃ Ge(CH ₂) ₃ SiMePhCl (4г)	12	70–72 (1–2)	1.5082	49
17	2 + HSiMeThCl	Me ₃ Ge(CH ₂) ₃ SiMeThCl (4д)	6	110–115 (1–2)	1.5063	55
18	2 + HSiMeTh ₂	Me ₃ Ge(CH ₂) ₃ SiMeTh ₂ (4е)	6	152 (1–2)	1.5451	46
19	2 + HSiPh ₂ Cl	Me ₃ Ge(CH ₂) ₃ SiPh ₂ Cl (4ж)	18	153–156 (1)	1.5469	38
20	2 + HSiPh ₃	Me ₃ Ge(CH ₂) ₃ SiPh ₃ (4з)	12	—	—	—
21	2 + HSiPhCl ₂	Me ₃ Ge(CH ₂) ₃ SiPhCl ₂ (4и)	18	100 (3)	1.5124	41
22	2 + HSiTh ₂ Cl	Me ₃ Ge(CH ₂) ₃ SiTh ₂ Cl (4к)	6	167 (1–2)	1.5608	52
23	2 + HSiPhTh ₂	Me ₃ Ge(CH ₂) ₃ SiPhTh ₂ (4л)	18	—	—	—
24	2 + HSiTh ₃	Me ₃ Ge(CH ₂) ₃ SiTh ₃ (4м)	12	176–179 (1–2)	1.5928	~18

^а В серии реакций с аллилтрихлоргерманом **1** лишь в трех реакциях были зафиксированы аддукты (**3а**, **3б**, **3в**), поэтому остальные показанные в данной таблице, но не полученные аддукты, не зашифрованы.

^б Из-за низкого выхода и наличия близкокипящих побочных продуктов целевой аддукт удалось выделить только в виде фракции и идентифицировать с помощью методов ГЖХ и спектроскопии ЯМР.

^в По данным ЯМР ¹H, в данной реакции преобладает диспропорционирование. Доля реакций гидросилилирования незначительна (~15%), и образуется смесь аддуктов, поэтому индивидуальные вещества выделить не удалось.

Арилгидридсиланы, содержащие атомы хлора (HSiMePhCl , HSiMeThCl , HSiPh_2Cl , HSiPhCl_2 , HSiTh_2Cl), показали меньшую эффективность, но тоже достаточно легко присоединяются к аллилгерману **2**, образуя аддукты с удовлетворительными выходами (табл. 1, оп. № 16, 17, 19, 21, 22).

Накопление в молекулах исходных гидридов ароматических заместителей у атома кремния также снижает эффективность изучаемых реакций (табл. 1, оп. № 15, 18, 19, 20, 22–24), в том числе и из-за побочных реакций перераспределения заместителей у атома Si. Известно, что в присутствии некоторых платиновых катализаторов арилалкилхлоркремний-гидриды претерпевают все возможные варианты обмена радикалов: арилгидридный, галоидгидридный, арилгалогенидный, алкилгалогенидный [4–7]. Следует отметить, что тиенилсодержащие гидридсиланы не только более реакционноспособны, чем изоструктурные соединения с фенильными заместителями в реакции гидросилилирования (табл. 1, оп. № 13, 14; 15, 18; 16, 17; 19, 22; 20, 24), но, как это отмечалось и ранее [4], значительно легче вступают и в реакции перераспределения заместителей (табл. 1, оп. № 20, 24). Гидридсиланы с тремя арильными заместителями и вовсе не присоединяются к олефинам **1** и **2** (табл. 1, оп. № 8, 11, 12, 20, 23). Исключение составляет тритиенилсилан: в реакции с $\text{Me}_3\text{GeCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ наряду с продуктами диспропорционирования удалось зафиксировать аддукт **4м** в незначительных количествах (табл. 1, оп. № 24). Во всех изучаемых реакциях гидросилилирования образуются исключительно γ -аддукты.

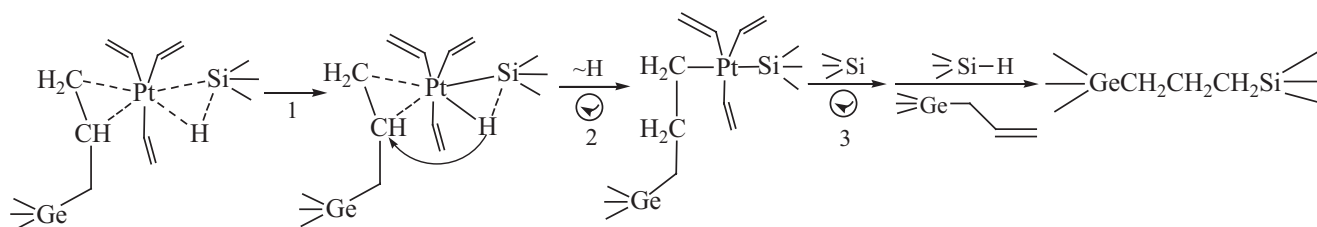
Для всех изученных нами ранее каталитических реакций гидрогермилирования и гидросилилирования аллилгерманов и -силанов [1–3] предложена схема, удовлетворительно объясняющая все полученные результаты и закономерности (схема 2).

На первой стадии происходит образование π -комплекса и активация гидросилана. Многочисленные опыты [1–3] подтвердили образование только γ -аддуктов, это позволяет предположить, что независимо от природы заместителей у атома германия (Cl, Me) имеет место преимущественная координация атома металла с γ -углеродным атомом олефина, на котором, по-видимому, сосредоточена максимальная электронная плотность. На следующем этапе на каталитическом центре происходит взаимодействие активированного гидросилана с координированным олефином, при этом атом водорода присоединяется к β -атому углерода (2→3). Этот процесс будет проходить тем легче, чем больше дефицит электронной плотности на β -атоме углерода и степень гидридности атома водорода гидросилана.

Гидридный характер атома водорода в гидросиланах качественно согласуется с изменением значений его химического сдвига в спектрах ЯМР ^1H . Для изученных в этой работе гидросиланов он увеличивается в ряду (δ , м. д.): Me_2PhSiH (4.75) < Me_2ThSiH (4.81) < MePh_2SiH (5.37) < MePhClSiH (5.46) < MeThClSiH (5.53) < MeTh_2SiH (5.55) < Ph_2ClSiH (5.90) < Ph_3SiH (6.03) < PhCl_2SiH (6.08) < Th_2ClSiH (6.10) < PhTh_2SiH (6.11) < Th_3SiH (6.20). В этой последовательности степень гидридности атома водорода убывает.

Для удобства анализа полученных результатов в такой же последовательности гидридсиланы расположены в табл. 1 (оп. № 1–12 и 13–24). Наличие в исходном олефине **1** электроотрицательной группы Cl_3Ge , по-видимому, за счет ее отрицательного $-I$ -эффекта, способствует смещению электронной плотности связи $\text{C}_\beta=\text{C}_\gamma$ на β -атом углерода. Поэтому атомы водорода в гидридсиланах Me_2PhSiH , Me_2ThSiH , MePh_2SiH , имеющие гидридный характер, не способны присоединиться к β -атому углерода,

Схема 2.



и реакции с указанными гидридами не протекают (табл. 1, оп. № 1–3). Замена органических заместителей на хлор снижает степень гидридности атома водорода, тем самым повышая возможность его присоединения к β -углеродному атому олефина. Поэтому в реакции с MePhClSiH аллилтрихлоргерман уже с небольшим выходом (9%) образуется продукт присоединения (табл. 1, оп. № 4), а при наличии у атома кремния второго атома хлора (PhCl_2SiH) выход аддукта увеличивается до 33% (табл. 1, оп. № 9).

Ранее при изучении присоединения ряда гидридсиланов $\text{Me}_n\text{Cl}_{3-n}\text{SiH}$ ($n = 0-2$) к Cl_3GeAll наблюдались следующие изменения значений химического сдвига атомов водорода (δ , м. д.) в указанном ряду: Me_2ClSiH (4.8) < MeCl_2SiH (5.5) < Cl_3SiH (6.0) [1]. При этом инверсия полярности связи Si–H наступала при переходе от Me_2ClSiH к MeCl_2SiH : в отличие от диметилхлорсилана метилдихлор- и трихлорсиланы легко присоединялись к аллилтрихлоргерману. Однако в данном случае HSiPh_3 и HSiPhTh_2 не вступали в реакцию с Cl_3GeAll , несмотря на достаточно высокие значения δ 6.03 и 6.11 м. д. соответственно, соизмеримые с PhCl_2SiH (δ 6.08 м. д.).

При замене в исходном олефине группы Cl_3Ge на электронодонорную Me_3Ge группу, по-видимому, не происходит смещения электронной плотности связи $\text{C}_\beta=\text{C}_\gamma$ к β -атому, и все исследуемые гидридсиланы (кроме HSiPh_3 и HSiPhTh_2) способны присоединяться к аллилгерману **2** (табл. 1, оп. № 13–19, 21, 22, 24). Первые два члена этого ряда, характеризующиеся наименьшими значениями химических сдвигов атомов водорода, Me_2PhSiH (δ 4.75 м. д.) и Me_2ThSiH (δ 4.81 м. д.), как указывалось выше, очень легко присоединяются к Me_3GeAll . Далее с увеличением значений δ реагирующих гидридсиланов (табл. 1, оп. № 15–19, 21, 22, 24), как и ожидалось, наблюдается снижение их реакционной способности. Но следует обратить внимание на сам факт, что гидридсиланы с такими большими значениями δ атомов водорода способны вступать в реакцию с олефином **2**. Эти и вышеупомянутые факты указывают на то, что значения химических сдвигов атомов водорода хотя и отражают общую тенденцию, но не являются единственным показателем реакционной способности гидридсиланов в изучаемых реакциях. По-видимому, в данном случае увеличение значений δ означают не полную инверсию связи Si–H, как это наблюдалось для метилхлорсиланов в работе [1], а

снижение в большей или меньшей степени гидридного характера атомов водорода.

Следует отметить более низкие выходы аддуктов **4г** и **4и** в реакциях с метилфенилхлор- и фенилдихлорсиланами (табл. 1, оп. № 16, 21), что обусловлено, по-видимому, наличием атомов хлора и, как следствие, уменьшением степени гидридности атомов водорода. Как было отмечено выше, гидриды с тремя ароматическими заместителями у атома кремния (Ph_3SiH , PhTh_2SiH) не присоединялись к Cl_3GeAll . Эти триарилзамещенные гидридсиланы не вступали в реакцию и с более реакционноспособным олефином **2**. Причиной этого могут быть как электронные, так и стерические факторы.

ВЫВОДЫ

Таким образом, изучены реакции аллилтрихлор- и аллилтриметилгерманов с рядом фенил- и тиенилсодержащих гидридсиланов. Установлено, что замена атомов хлора на метильные группы в молекуле аллилгермана значительно увеличивает его реакционную способность в изучаемых реакциях. Наличие хлора у атомов кремния в молекулах арилгидридсиланов повышает их реакционную способность при взаимодействии с AllGeCl_3 , а в реакциях с AllGeMe_3 , наоборот, снижает. Накопление в молекулах гидридов арильных заместителей снижает эффективность реакций гидросилилирования аллилгерманов независимо от природы заместителей у атома германия. Установлено также, что изменения значений химических сдвигов атомов водорода в гидридсиланах, хотя и отражают общую тенденцию к снижению или увеличению их реакционной способности, но не являются единственным определяющим фактором эффективности изучаемых реакций. Эффективность этих реакций зависит от нескольких факторов: природы заместителей у атомов германия в исходных олефинах, степени гидридности атомов водорода в исходных гидридсиланах, электронных и стерических свойств заместителей у атомов кремния гидридсиланов и их склонности к перераспределению.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали Cl_3SiH (HORSTechnologies, 98%), Me_2ClSiH (Acros, 98%), MeCl_2SiH (Acros, 98%), катализатор Карстедта [2%-ный раствор, платина(0)-1,2-дивинил-1,1,3,3-тетраметилдисил-

оксанный комплекс, АВСР], тетрагидрофуран (Экотек), магний, (ООО «Кемикал Лайн»), хлорбензол (ООО «ТД Химмед», 98%), 2-хлортиофен (ООО «ТД Химмед», 99%), хлористый аллил (ООО «Кемикал Лайн», 98%), четыреххлористый германий (ООО «Германий»), спирт этиловый абсолютный (АО «Биохим»). Эти вещества не подвергали дополнительной очистке.

Метод ГЖХ использовали для количественного определения исходных соединений и продуктов реакции. Анализ проводили на приборе Хроматэк-Кристалл 5000.2 в изотермических условиях при 110°C на капиллярной колонке НР-1 (30×0.32×0.25), температура испарителя и детектора по теплопроводности – 230°C. Спектры ЯМР ^1H регистрировали на спектрометре Bruker AM-360 при частоте 360 МГц. В качестве внутреннего стандарта использовали тетраметилсилан.

Арилгидридсиланы получали по методикам [8–23] в результате полной или частичной замены атомов хлора в исходных метилхлоргидридсиланах на арильные заместители. При полной замене (гидриды – HSiMe_2Ph , HSiMe_2Th , HSiMePh_2 , HSiMeTh_2 , HSiPh_3 , HSiPhTh_2 , HSiTh_3) исходные метилхлоргидридсиланы прибавляли к предварительно приготовленному в тетрагидрофуране реактиву Гриньяра (фенил- или тиенилмагнийхлориду). Синтез проводили при температуре 50–60°C, затем реакционную смесь обрабатывали разбавленной соляной кислотой для разложения магниевых солей, органический слой отделялся, высушивался хлористым кальцием и после отгонки растворителя подвергался вакуумной разгонке.

При частичной замене атомов хлора (синтез гидридов – HSiMePhCl , HSiMeThCl , HSiPh_2Cl , HSiTh_2Cl , HSiPhCl_2) к исходным метилхлоргидридам прибавляли предварительно приготовленный в эфире фенил- или тиенилмагнийбромид. Синтез проводили при температуре 0–5°C, затем из реакционной смеси (без разложения соляной кислотой) выделяли целевые продукты.

Гидросилилирование аллилгерманов. В стеклянную ампулу загружали эквимольные количества исходных реагентов (по 0.02–0.025 моль) и 1 каплю катализатора (~0.015 мл) 0.1 М. раствора катализатора. Запаянную ампулу выдерживали в течение 6–18 ч при 90–100°C. Реакционную смесь анализировали

методом ГЖХ и разгоняли в вакууме. Выделенные продукты идентифицировали методами ГЖХ, спектроскопии ЯМР ^1H и ^{13}C .

1-Трихлоргермил-3-метилфенилхлорсилпропан (3а). Выход ~9%. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 0.79 с (3Н, MeSi), 1.28–1.34 м (2Н, CH_2Si), 1.98–2.07 м (2Н, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 2.15–2.21 м (2Н, CH_2GeCl_3), 7.45–7.80 м (5Н, C_6H_5).

1-Трихлоргермил-3-фенилдихлорсилпропан (3б). Выход 33%, т. кип. 130°C (2 мм рт. ст.), n_D^{20} 1.5465. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 1.53–1.58 м (2Н, CH_2Si), 2.05–2.14 м (2Н, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 2.16–2.22 м (2Н, CH_2GeCl_3), 7.52–7.62 м (5Н, C_6H_5).

1-(Триметилгермил)-3-(диметилфенилсил)пропан (4а). Выход 72%, т. кип. 98–100°C (4 мм рт. ст.), n_D^{20} 1.4972. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 0.21 с (9Н, Me_3Ge), 0.38 с (6Н, SiMe_2), 0.86–0.96 м (2Н, CH_2Si), 0.86–0.96 м (2Н, CH_2Ge), 1.54–1.60 м (2Н, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 7.43–7.58 м (5Н, C_6H_5). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_C , м. д.: –2.91 (Me_3Ge), –2.19 (SiMe_2), 19.82 (CH_2Si), 19.59 (CH_2Ge), 21.32 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 127.62 (C^m , Ph), 128.63 (C^p , Ph), 133.46 (C^o , Ph), 139.63 (C^i , Ph).

1-(Триметилгермил)-3-(диметилтиенилсил)пропан (4б). Выход 81%, т. кип. 67–69°C (3 мм рт. ст.), n_D^{20} 1.5025. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 0.18 с (9Н, Me_3Ge), 0.39 с (6Н, SiMe_2), 0.84–0.89 м (2Н, CH_2Ge), 0.89–0.94 м (2Н, CH_2Si), 1.52–1.62 м (2Н, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 7.22–7.26 м (1Н, CHCHCH), 7.30–7.34 м (1Н, CHCSi), 7.60–7.65 м (1Н, CHS). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_C , м. д.: –2.16 (Me_3Ge), –1.68 (SiMe_2), 19.65 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 20.75 (CH_2Si), 21.23 (CH_2Ge), 127.95 (CHCHCH), 130.27 (CHS), 134.04 (CHCSi), 139.09 (C^i).

1-(Триметилгермил)-3-(метилдифенилсил)пропан (4в). Выход 43%, т. кип. 160°C (2–3 мм рт. ст.), n_D^{20} 1.5458. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 0.25 с (9Н, Me_3Ge), 0.71 с (6Н, SiMe_2), 1.28–1.32 м (2Н, CH_2Si), 0.92–0.99 м (2Н, CH_2Ge), 1.60–1.69 м (2Н, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 7.48–7.67 м (5Н, C_6H_5). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_C , м. д.: –2.08 (Me_3Ge), –4.24 (SiMe_2), 18.34 (CH_2Si), 21.45 (CH_2Ge), 19.68 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 127.84 (C^o , Ph), 134.52 (C^m , Ph), 129.10 (C^p , Ph), 137.60 (C^i , Ph).

1-(Триметилгермил)-3-(метилфенилхлорсил)пропан (4г). Выход 49%, т. кип. 70–72°C (1–2 мм рт. ст.), n_D^{20} 1.5082. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 0.18 с (9Н, Me_3Ge), 0.73 с (6Н, SiMe_2), 0.86–0.89 м (2Н, CH_2Ge),

1.17–1.20 м (2H, CH₂Si), 1.60–1.70 м (2H, CH₂CH₂CH₂), 7.40–7.75 м (5H, C₆H₅). Спектр ЯМР ¹³C, δ_C, м. д.: –2.21 (Me₃Ge), 0.50 (SiMe₂), 18.88 (CH₂CH₂CH₂), 20.76 (CH₂Ge), 22.02 (CH₂Si), 133.27 (C^o, Ph), 128.0 (C^m, Ph), 130.16 (C^p, Ph), 135.65 (Cⁱ, Ph).

1-(Триметилгермил)-3-(метилтиенилхлорсил)-пропан (4д). Выход 55%, т. кип. 110–115°C (2–3 мм рт. ст.), n_D^{20} 1.5063. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д.: 0.20 с (9H, Me₃Ge), 0.78 с (3H, SiMe), 0.88–0.94 м (2H, CH₂Ge), 1.22–1.28 м (2H, CH₂Si), 1.65–1.74 м (2H, CH₂CH₂CH₂), 7.26–7.29 м (1H, CHCHCH), 7.48–7.50 м (1H, CHCSi), 7.71–7.73 м (1H, CHS). Спектр ЯМР ¹³C, δ_C, м. д.: –2.23 (Me₃Ge), 1.69 (MeSi), 18.88 (CH₂CH₂CH₂), 22.94 (CH₂Si), 20.63 (CH₂Ge), 128.28 (CHCHCH), 132.14 (CHS), 135.86 (CHCSi), 134.96 (Cⁱ).

1-(Триметилгермил)-3-(метилдитиенилхлорсил)-пропан (4е). Выход 46%, т. кип. 152°C (1–2 мм рт. ст.), n_D^{20} 1.5451. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д.: 0.25 с (9H, Me₃Ge), 0.79 с (3H, SiMe), 0.85–1.00 м (2H, CH₂Ge), 1.28–1.35 м (2H, CH₂Si), 1.68–1.73 м (2H, CH₂CH₂CH₂), 7.30–7.32 м (1H, CHCHCH), 7.46–7.47 м (1H, CHCSi), 7.72–7.73 м (1H, CHS). Спектр ЯМР ¹³C, δ_C, м. д.: –2.15 (Me₃Ge), –1.82 (MeSi), 19.52 (CH₂CH₂CH₂), 20.49 (CH₂Si), 21.13 (CH₂Ge), 128.23 (CHCHCH), 132.22 (CHS), 137.27 (CHCSi), 136.37 (Cⁱ).

1-(Триметилгермил)-3-(дифенилхлорсил)-пропан (4ж). Выход 38%, т. кип. 153–156°C (1 мм рт. ст.), n_D^{20} 1.5469. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д.: 0.21 с (9H, Me₃Ge), 0.93–0.98 м (2H, CH₂Ge), 1.75–1.77 м (2H, CH₂Si), 1.52–1.56 м (2H, CH₂CH₂CH₂), 7.41–7.95 м (5H, C₆H₅Si). Спектр ЯМР ¹³C, δ_C, м. д.: –2.12 (Me₃Ge), 20.49 (CH₂Si), 20.87 (CH₂Ge), 18.94 (CH₂CH₂CH₂), 134.38 (C^o, Ph), 128.14 (C^m, Ph), 130.50 (C^p, Ph), 133.99 (Cⁱ, Ph).

1-(Триметилгермил)-3-(фенилдихлорсил)-пропан (4и). Выход 41%, т. кип. 100°C (3 мм рт. ст.), n_D^{20} 1.5124. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д.: 0.19 с (9H, Me₃Ge), 0.81–0.95 м (2H, CH₂Ge), 1.41–1.50 м (2H, CH₂Si), 1.63–1.77 м (2H, CH₂CH₂CH₂), 7.49–7.79 м (5H, C₆H₅Si).

1-(Триметилгермил)-3-(дитиенилхлорсил)-пропан (4к). Выход 52%, т. кип. 167°C (1–2 мм рт. ст.), n_D^{20} 1.5608. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д.: 0.26 с (9H, Me₃Ge), 0.93–1.02 м (2H, CH₂Ge), 1.55–1.60 м (2H, CH₂Si), 1.85–1.90 м (2H, CH₂CH₂CH₂), 7.32–7.34 м (1H, CHCHCH), 7.62–7.64 м (1H, CHCSi), 7.76–7.80 м (1H, CHS). Спектр ЯМР ¹³C, δ_C, м. д.: –2.19 (Me₃Ge),

18.85 (CH₂CH₂CH₂), 22.86 (CH₂Si), 20.56 (CH₂Ge), 128.37 (CHCHCH), 133.03 (CHS), 137.40 (CHCSi), 132.99 (Cⁱ).

1-(Триметилгермил)-3-(третиенилсил)-пропан (4м). Выход ~18%, т. кип. 176–179 (1–2 мм рт. ст.), n_D^{20} 1.5928. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д.: 0.24 с (9H, Me₃Ge), 0.97–1.02 м (2H, CH₂Ge), 1.56–1.63 м (2H, CH₂Si), 1.82–1.91 м (2H, CH₂CH₂CH₂), 7.32–7.34 м (1H, CHCHCH), 7.54–7.56 м (1H, CHCS), 7.77–7.79 м (1H, CHS). Спектр ЯМР ¹³C, δ_C, м. д.: –2.14 (Me₃Ge), 19.58 (CH₂CH₂CH₂), 20.52 (CH₂Si), 21.14 (CH₂Ge), 128.23 (CHCHCH), 132.22 (CHS), 137.27 (CHCS), 134.11 (Cⁱ).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лахтин В.Г., Ефименко Д.А., Филиппов А.М., Шулятьева Т.И., Сокольская И.Б., Семьяшкина И.А., Комаленкова Н.Г., Стороженко П.А. // ЖОХ. 2021. Т. 91. Вып. 1. С. 102. doi 10.31857/S0044460X21010108; Lakhtin V.G., Efimenko D.A., Filippov A.M., Shulyatieva T.I., Sokolskaya I.B., Semyashkina I.A., Komalenkova N.G., Storozhenko P.A. // Russ. J. Gen. Chem. 2021. Vol. 91. N 1. P. 77. doi 10.1134/S1070363221010084
2. Лахтин В.Г., Ефименко Д.А., Филиппов А.М., Сокольская И.Б., Шестакова А.К., Шулятьева Т.И., Комаленкова Н.Г., Стороженко П.А. // ЖОХ. 2022. Т. 92. Вып. 5. С. 746. doi 10.31857/S0044460X22050109; Lakhtin V.G., Efimenko D.A., Filippov A.M., Sokol'skaya I.B., Shestakova A.K., Shulyatieva T.I., Komalenkova N.G., Storozhenko P.A. // Russ. J. Gen. Chem. 2022. Vol. 92. N 5. P. 811. doi 10.1134/S1070363222050103
3. Лахтин В.Г., Ефименко Д.А., Шестакова А.К., Филиппов А.М., Сокольская И.Б., Кирилина Н.И., Стороженко П.А. // ЖОХ. 2023. Т. 93. Вып. 4. С. 548. doi 10.31857/S0044460X23040078; Lakhtin V.G., Efimenko D.A., Shestakova A.K., Filippov A.M., Sokol'skaya I.B., Kirilina N.I., Storozhenko P.A. // Russ. J. Gen. Chem. 2023. Vol. 93. N 4. P. 815. doi 10.1134/S1070363223040072
4. Кобраков К.И., Чернышева Т.И., Карташева Л.И., Наметкин Н.С. // Докл. АН СССР. 1972. Т. 202. № 2. С. 343.
5. Gilman H.G., Miles D.H. // J. Org. Chem. 1958. Vol. 23. P. 326. doi 10.1021/jo01096a626
6. Pitt C.G., Skillern K.R. // J. Organometal. Chem. 1967. Vol. 7. P. 525. doi 10.1016/S0022-328X(00)85377-2

7. Beck K.R., Benkeser R.A. // J. Organometal. Chem. 1970. Vol. 21. P. 35. doi 10.1016/S0022-328X(00)83607-4
8. Lewis R.N. // J. Am. Chem. Soc. 1947. Vol. 69. P. 717. doi 10.1021/ja01195a601
9. Lukevics E., Skorova A.E., Pudova O.A. // Sulfur Rep. 1982. Vol. 2. P. 177. doi 10.1080/01961778208082436
10. Schäfer A., Reißmann M., Jung S., Schäfer A., Saak W., Brendler E., Müller T. // Organometallics. 2013. Vol. 32. P. 4713. doi 10.1021/om400366z
11. Herbert S., Rock G. Pat. 3068241 (1948). US // C. A. 1963. Vol. 58. P. 10239.
12. Benkeser R.A., Foster D.J. // J. Am. Chem. Soc. 1952. Vol. 74. P. 5314. doi 10.1021/ja01141a026
13. Russell G. // J. Org. Chem. 1956. Vol. 21. P. 1190. doi 10.1021/jo01116a614
14. Hu S.S., Weber W.P. // J. Org. Chem. 1989. Vol. 54. P. 155. doi 10.1016/0022-328x(89)88003-9
15. Aronica L.A., Raffa P., Caporusso A.M., Salvadori P. // J. Org. Chem. 2003. Vol. 68. P. 9292. doi 10.1021/jo0351062
16. Карташева Л.И., Наметкин Н.С., Чернышева Т.И. // ЖОХ. 1970. Т. 40. Вып. 6. С. 1262.
17. Lukevits E., Germane S., Pudova O.A., Erchak N.P. // Pharm. Chem. J. 1979. Vol. 13. P. 1040. doi 10.1007/BF00772250
18. Миронов В.Ф., Петров А.Д. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1957. № 3. С. 383; Mironov V.F., Petrov A.D. // Bull. Acad. Sci. USSR. Div. Chem. Sci. 1957. Vol. 6. P. 391. doi 10.1007/BF01173346
19. Díez-González S., Blanco L. // J. Organometal. Chem. 2008. Vol. 693. P. 2033. doi 10.1016/j.jorganchem.2008.03.007
20. Чернышев Е.А., Савушкина В.И., Анисимова В., Казан Е.Г., Шварц Е.Ю. А. с. 362019 (1972) // Б. И. 1973. № 13.
21. Наметкин Н.С., Кузьмин О.В., Чернышева Т.И., Савушкина В.И., Анисимова В.З., Чернышев Е.А. // Докл. АН СССР. 1970. Т. 193. № 1. С. 110.
22. Emeléus H.J., Robinson S.R. // J. Chem. Soc. 1947. P. 1592. doi 10.1039/jr9470001592
23. Reynolds H.H., Bigelow L.A., Kraus C.A. // J. Am. Chem. Soc. 1929. Vol. 51. P. 3067. doi 10.1021/ja01385a026

Synthesis of 1,3-Bis(silyl/germyl)propanes by Hydrosilylation of Allylgermanes in the Presence of Karstedt Catalyst

V. G. Lakhtin^{1,*}, D. A. Efimenko¹, A. K. Shestakova¹, I. B. Sokolskaya¹, N. I. Kirilina¹, and P. A. Storozhenko¹

¹ State Research Institute of Chemistry and Technology of Organoelement Compounds, Moscow, 105118 Russia

*e-mail: vlachtin@rambler.ru

Received September 24, 2024; revised November 13, 2024; accepted November 15, 2024

The hydrosilylation reactions of allylgermanes R_3GeAl ($R = Cl, Me$) in the presence of Karstedt catalyst with a number of phenyl- and thienyl-containing hydridosilanes were studied. It was found that the efficiency of the studied reactions is determined by a combination of several factors: the nature of the substituents at the germanium atoms in the initial olefins; the degree of hydridity of the hydrogen atoms in the initial hydridosilanes; the electronic and steric properties of the substituents at the silicon atoms of the hydridosilanes and their tendency to redistribution of deputies at silicon and germanium atoms. The synthesized compounds were identified using NMR 1H and ^{13}C spectroscopy.

Keywords: allyltrimethylgerman, allyltrichloregerman, allylorganogermane, hydridsilane, hydrosilylation, Karstedt catalyst

5-(2-ХИНОЛИЛ)ТЕТРАБЕНЗОПОРФИРИН И ЕГО КОМПЛЕКСЫ С ЦИНКОМ, КОБАЛЬТОМ, МЕДЬЮ И МАРГАНЦЕМ. СИНТЕЗ, СПЕКТРАЛЬНЫЕ, ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

© 2024 г. Т. А. Румянцева^{1,*}, Н. М. Березина¹, М. И. Базанов¹, Н. Е. Галанин¹

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

Поступило в редакцию 27 сентября 2024 г.

После доработки 18 ноября 2024 г.

Принято к печати 20 ноября 2024 г.

Взаимодействием фталимида с хинальдином в присутствии оксида цинка синтезирован 3-(хинолин-2-илметил)изоиндолин-1-он. Нагревание его смеси с избытком фталимида и ацетата цинка приводит к образованию 5-(2-хинолил)тетрабензопорфирина цинка, который при обработке кислотой превращается в 5-(2-хинолил)тетрабензопорфирин. Последний при взаимодействии с хлоридами кобальта(II), меди(II) и марганца(II) в ДМФА образует соответствующие металлокомплексы. Состав и строение полученных соединений подтверждены комплексом физико-химических методов анализа. Представлены результаты квантово-химических расчетов комплексов методами DFT и TD-DFT. Выполнено отнесение первых полос поглощения в теоретических электронных спектрах соответствующим электронным переходам в молекулах. Все синтезированные тетрабензопорфирины обладают каталитической активностью в реакции электровосстановления кислорода, наибольшую проявляет комплекс кобальта.

Ключевые слова: хинальдин, *мезо*-хинолилтетрабензопорфирин, металлокомплекс, спектральные свойства, квантово-химические расчеты, электрохимия, электрокатализ

DOI: 10.31857/S0044460X24080031, EDN: SCJRIV

ВВЕДЕНИЕ

Металлокомплексы тетрабензопорфиринов и их *мезо*-замещенных обладают свойствами, позволяющими использовать их в качестве активных материалов в тонкопленочной электронике [1], сенсорике [2], оптических преобразователях [3], а также в фотодинамической и бор-нейтронозахватной терапии [4]. Комплексы тетрабензопорфиринов с переходными металлами обладают электрокаталитической активностью в реакциях электровосстановления молекулярного кислорода [5].

Одним из методов синтеза *мезо*-тетраарилзамещенных тетрабензопорфиринов является конденсация фталимида с СН-кислотами, например хинальдином. Ранее мы сообщали о синтезе *мезо*-тетра(2-хинолил)-тетрабензопорфирина [6], тетрабензопорфиринов и их комплексов с цинком, содержащих от одного до трех *мезо*-хинолильных заместителей [7, 8], а также о синтезе и свойствах комплексов 5-(2-пиридил)тетрабензопорфирина [9]. Настоящая работа является продолжением исследований и касается синтеза 5-(2-хинолил)тетрабензопорфирина **1**, его новых комплексов с переходными металлами и ис-

следования их спектральных, электрохимических и электрокаталитических свойств.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для синтез 5-(2-хинолил)тетрабензопорфирина **1** в качестве одного из компонентов использовали продукт конденсации фталимида с хинальдином – 3-(хинолин-2-илметил)изоиндолин-1-он **2**. Он получен кипячением смеси фталимида и оксида цинка в избытке хинальдина в течение 2 ч с последующей обработкой соляной кислотой в соответствии со схемой 1.

Соединение **2** представляет собой вещество желтого цвета. Его состав и строение подтверждали данными масс-спектрометрии, колебательной и ЯМР ^1H спектроскопии. В масс-спектре соединения **2** (LDI-TOF) (рис. S1, см. Дополнительные материалы) основным является сигнал иона $[M + \text{H}]^+$ с m/z 272.65. В спектре ЯМР ^1H соединения **2**, зарегистрированном в $\text{DMSO}-d_6$, в наиболее слабом поле присутствует синглет при 11.39 м. д., характеризующий резонанс протона группы NH, а в наиболее сильном – синглет при 6.96 м. д., соответствующий протону метиленовой

группы. Сигналы остальных протонов в виде дублетов и триплетов находятся в области 8.38–7.56 м. д. (рис. S2, см. Дополнительные материалы). Спектр ЯМР ^{13}C соединения **2** (рис. S3, см. Дополнительные материалы) также подтверждает его строение.

Нагревание смеси соединения **2** со значительными избытками фталимида (10 экв.), ацетата цинка (10 экв.) и ацетата натрия (10 экв.) приводит к образованию смеси двух соединений – тетрабензопорфирина цинка и 5-(2-хинолил)тетрабензопорфирина цинка **3** в соответствии со схемой 2.

Выделение комплекса **3** проводили экстракцией реакционной массы хлороформом с последующей колоночной хроматографией экстракта. Поскольку тетрабензопорфиринат цинка нерастворим в малополярных органических растворителях, выделение соединения **3** является достаточно простой задачей. Порфирины с большим числом мезо-заместителей образуются лишь в следовых количествах, и при хроматографии отделяются первой, слабо окрашенной зоной. Комплекс **3** представляет собой вещество темно-зеленого цвета, растворимое в полярных и неполярных органических растворителях. В его

Схема 1.

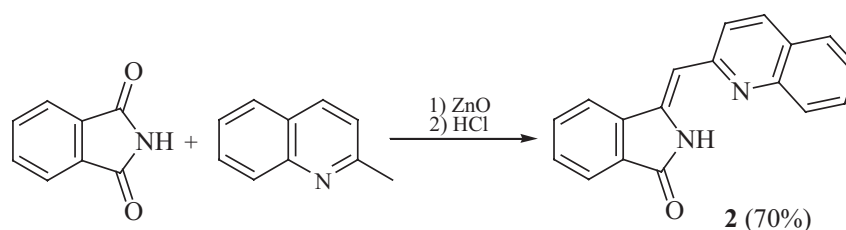
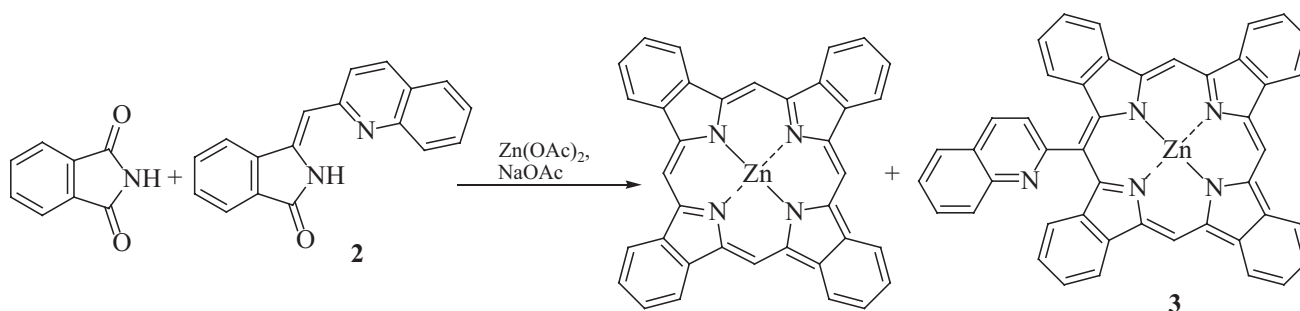


Схема 2.



масс-спектре (MALDI-TOF, матрица – α -циано-4-гидроксикоричная кислота, СНСА) основным является сигнал иона $[M + H]^+$ при 700.38 Да (рис. S4, см. Дополнительные материалы).

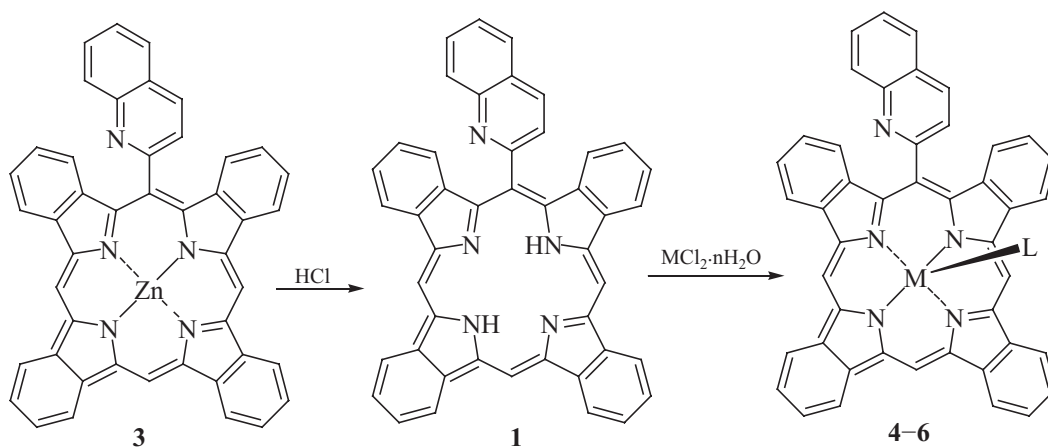
Обработкой комплекса **3** соляной кислотой в хлороформе получен 5-(2-хинолил)тетрабензопорфирин **1**. Его взаимодействием с хлоридами кобальта(II), меди(II) и марганца(II) в ДМФА синтезированы соответствующие металлокомплексы **4–6** в соответствии со схемой 3.

Процесс комплексообразования контролировали спектрофотометрически, по исчезновению в спектрах поглощения реакционных масс полос, характерных для порфирина-лиганда **1**, и появлению полос, соответствующих поглощению металлокомплексов. Все полученные соединения очищали колоночной хроматографией с использованием в качестве элюента хлороформа. Нужно отметить, что, несмотря на использование солей двухвалентных кобальта и марганца, в комплексах с порфиринами в аэробных условиях эти металлы окисляются до трехвалентного состояния [10, 11], и в настоящем случае в качестве экстралиганда выступает хлорид-ион. Порфирин **1** представляет собой вещество темно-зеленого цвета, растворимое в органических растворителях. В его масс-спектре (MALDI-TOF, СНСА) присутствует сигнал иона $[M + H]^+$ при 638.21 Да (рис. S5, см. Дополнительные материалы). В спектре ЯМР ^1H соединения **1**, измеренном в CDCl_3 с добавлением

CF_3COOH (рис. S6, см. Дополнительные материалы), в наиболее слабом поле присутствуют сигналы протонов в *мезо*-положениях макроцикла в виде двух синглетов при 11.29 и 11.24 м. д. с соотношением интегральных интенсивностей 1:2. В областях 9.69–9.66 и 9.52–9.47 м. д. находятся два мультиплета с соотношением интегральных интенсивностей 4:2, характеризующие резонанс шести протонов хинолильного заместителя. Два дублета при 9.14–9.12 и 8.93–8.91 м. д. соответствуют резонансу четырех протонов бензольных колец в наиболее близких к *мезо*-заместителю положениях, а сигналы остальных 12 протонов бензольных колец макроцикла в виде нескольких мультиплетов находятся в области 8.54–8.52 м. д. В наиболее сильном поле присутствует широкий сигнал, соответствующий резонансу внутрициклических протонов, с максимумом при 1.20 м. д.

Металлокомплексы **4–6** также являются веществами темно-зеленого цвета, растворимыми в органических растворителях. В их масс-спектрах присутствуют сигналы ионов с m/z 694.82 $[M - \text{Cl}]^+$, 698.80 $[M + H]^+$ и 690.74 $[M - \text{Cl}]^+$ соответственно (рис. S7–S9, см. Дополнительные материалы). ИК спектры соединений **4–6** (рис. S10–S12, см. Дополнительные материалы) близки по характеру и содержат полосы, отвечающие колебаниям связей C–H (3060–3050 cm^{-1}), C=C (1650–1590 cm^{-1}) и C=N (1430–1200 cm^{-1}).

Схема 3.



L = Cl, M = Co (**4**), Cu (**5**), Mn (**6**).

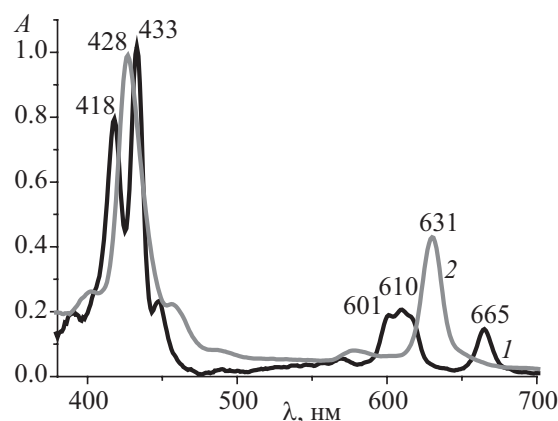


Рис. 1. Электронные спектры поглощения порфирина **1** (1) и комплекса **3** (2) в хлороформе.

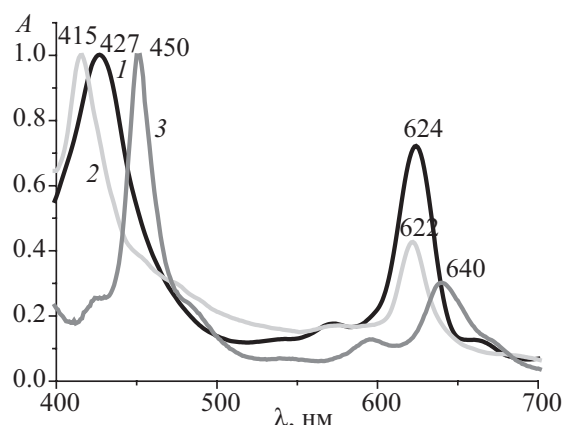


Рис. 2. Электронные спектры поглощения комплексов **4** (1), **5** (2) и **6** (3) в хлороформе.

Электронные спектры поглощения порфирина **1** и комплекса **3** представлены на рис. 1. Введение одного хинолильного заместителя в *мезо*-положение тетрабензопорфирина мало сказывается на положении полос поглощения. Их максимумы, как в спектре порфирина **1**, так и комплекса цинка **3**, находятся в тех же областях, что и в спектрах поглощения незамещенных тетрабензопорфирина [12] и его комплекса с цинком [13]. Отсутствие заметного влияния частичного *мезо*-арильного замещения на спектры поглощения тетрабензопорфиринов отмечалось и ранее [14, 15]. Это связано с полной некопланарностью заместителей плоскости макроцикла, подтвержденной рентгеноструктурным анализом [16] и, следовательно, отсутствием сопряжения их ароматических систем.

На рис. 2 представлены электронные спектры поглощения комплексов **4–6**. Можно видеть, что комплексообразование с кобальтом приводит к гипсохромному смещению полосы *Q* по сравнению с ее положением в спектре комплекса цинка на 7 нм, с медью – на 9 нм. Образование комплекса с марганцем напротив, сопровождается bathохромным (9 нм) сдвигом первой полосы. Что касается положения полос *B*, то в спектре соединения **4** она находится в той же области, что и в спектре комплекса цинка **3**, в спектре комплекса **5** – смещена гипсохромно на 13 нм, а в спектре соединения **6** – bathохромно на 22 нм. В общем, подобные спектральные свойства характерны и для других тетрабензопорфиринов Co(III) [17], Cu(II) [18] и Mn(III) [19].

Для обоснования влияния ионов металлов на спектральные свойства синтезированных соединений нами проведены квантово-химические расчеты молекулярного и электронного строения их молекул методом DFT [20]. Расчеты проводились при помощи программного комплекса Firefly 8.2.0 [21]. Посторонние начальных геометрий, обработка и представление результатов выполнены с использованием программного комплекса Chemcraft [22]. При расчетах использовали обменно-корреляционный функционал PBE0 [23] в сочетании с базисом def2-TZVP [24], поскольку их применимость показана ранее при расчетах металлокомплексов тетрабензопорфирина [9, 25]. В результате расчетов определены формы и энергии граничных орбиталей в молекулах комплексов **3–6** (рис. 3).

Расчеты показали, что молекулы соединений **3–5** обладают плоскими макроциклами, комплекс **6** имеет заметное седлообразное искажение макроцикла, а хинолильный заместитель в каждом случае развернут к плоскости под углом, близким к 90° . Орбитали НОМО всех комплексов локализованы на изоиндольных фрагментах, а орбитали НОМО–1 сосредоточены, в основном, на *мезо*-атомах углерода и внутрициклических атомах азота. Орбитали LUMO в случае комплексов трехвалентных металлов **4** и **6** локализованы на атомах металлов и экстралигандах, а в молекулах комплексов **3** и **5**, как и орбитали LUMO+1 в молекулах всех соединений, на пиррольных фрагментах и *мезо*-атомах углерода. В целом, форма и характер орбиталей

Zn (3)	Co(Cl) (4)	Cu (5)	Mn(Cl) (6)
LUMO+1 $E = -2.24$	LUMO+1 $E = -2.34$	LUMO+1 $E = -2.26$	LUMO+1 $E = -2.32$
LUMO $E = -2.26$	LUMO $E = -2.39$	LUMO $E = -2.27$	LUMO $E = -3.06$
HOMO $E = -4.89$	HOMO $E = -5.08$	HOMO $E = -4.99$	HOMO $E = -5.07$
HOMO-1 $E = -5.70$	HOMO-1 $E = -5.99$	HOMO-1 $E = -5.75$	HOMO-1 $E = -5.95$
$\Delta E = 2.63$	$\Delta E = 2.69$	$\Delta E = 2.72$	$\Delta E = 2.01$

Рис. 3. Формы и энергии граничных орбиталей (эВ) в молекулах комплексов 3–6. $\Delta E = E_{\text{HOMO}} - E_{\text{LUMO}}$, эВ.

близки к рассчитанным для металлокомплексов незамещенного и *мезо*-пиридилзамещенного тетрабензопорфиринов [25, 9]. Энергетические зазоры HOMO–LUMO для комплексов находятся в пределах 2.72–2.01 эВ и увеличиваются в ряду $5 > 4 > 3 > 6$.

Нами выполнены расчеты теоретических электронных спектров поглощения (TD-DFT/PBE0/def2-TZVP) комплексов 3, 4, 6 в газовой фазе, поскольку, как было показано ранее [26], влияние сольватации на положение полос в теоретических спектрах поглощения порфириноидов незначительно, и, следовательно, учет сольватационных эффектов не оправдывает дополнительных вычислительных

затрат. Нужно отметить, что использованное нами программное обеспечение непригодно для расчета спектров поглощения комплексов меди (открытая электронная оболочка). Рассчитанные спектры поглощения комплексов представлены на рис. 4.

В каждом случае, первые полосы поглощения большей частью соответствуют переходам HOMO $\rightarrow$ LUMO, HOMO–1 $\rightarrow$ LUMO, HOMO $\rightarrow$ LUMO+1, HOMO–1 $\rightarrow$ LUMO+1. В целом, положения первых полос в рассчитанных спектрах поглощения коррелируют с их положением в экспериментальных спектрах.

Мы провели исследования электрохимических и электрокаталитических свойств порфирина 1

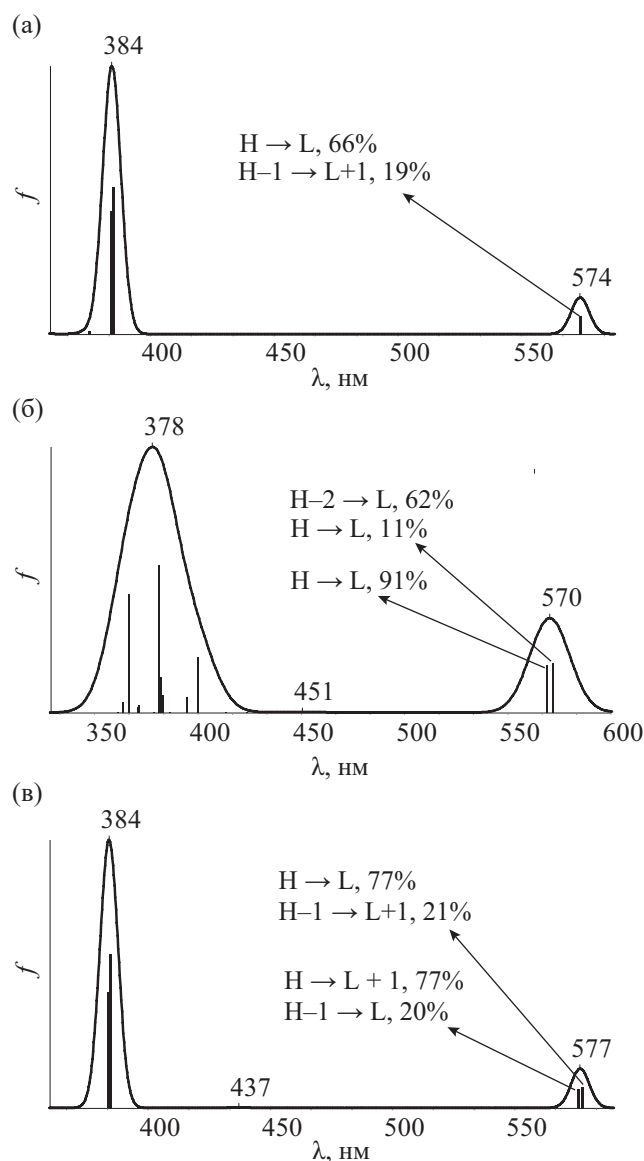


Рис. 4. Рассчитанные электронные спектры поглощения комплексов 3 (а), 4 (б), 6 (в).

и комплексов 3–6 методом циклической вольтамперометрии. Измерения проводили в стеклянной трехэлектродной термостатированной электрохимической ячейке, устройство которой подробно описано в [27].

На рис. 5 в качестве примера представлены циклические вольтамперные кривые, полученные для электрода, модифицированного комплексом кобальта 4, полученные в результате измерений в атмосфере аргона (кривая 1) и после насыщения

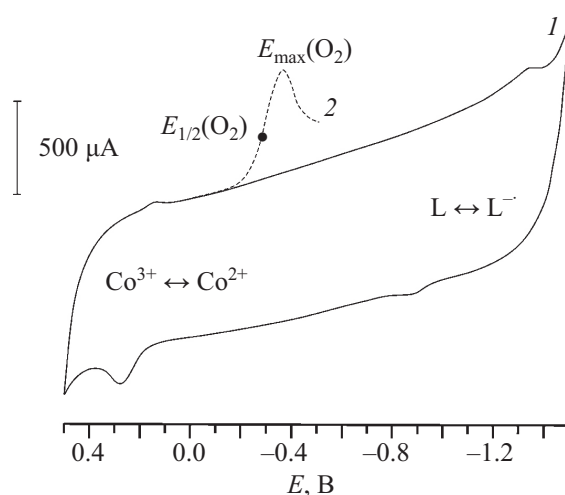


Рис. 5. I – E -Кривые для электрода с комплексом 4 в атмосфере аргона (1) и при насыщении электролита кислородом (2).

электролита кислородом (кривая 2). На кривой 1 присутствуют катодные и анодные максимумы, отвечающие процессам окисления – восстановления как иона металла (М), так и макроциклического лиганда (L). На второй кривой появляется новый интенсивный максимум в области потенциалов $-0.1 \div -0.35$ В, характеризующий процесс восстановления кислорода. Циклические I – E -кривые, полученные для порфирина 1 и комплексов 3, 5, 6, имеют такой же характер и отличаются положением и количеством максимумов на кривых. Для металлокомплексов характерны одна стадия электровосстановления (окисления) тетрабензопорфинового макрокольца. Показано, что в щелочном электролите электронные переходы свойственны для металлоцентров переменной валентности: процессы электровосстановления фиксируются для $\text{Co}^{3+} \leftrightarrow \text{Co}^{2+}$ при $E_{\text{red/ox}} = 0.23$ В, для $\text{Cu}^{2+} \leftrightarrow \text{Cu}^{1+}$ при $E_{\text{red/ox}} = -0.36$ В и $\text{Mn}^{3+} \leftrightarrow \text{Mn}^{2+}$ при $E_{\text{red/ox}} = -0.01$ В. Наблюдаемые процессы по значениям потенциала и количеству электричества могут быть отнесены к квазиобратимым одноэлектронным процессам.

Исследование электрокаталитического поведения металлокомплексов проводилось путем измерения циклических I – E -кривых при полном насыщении электролита молекулярным кислородом. С целью выяснения механизма протекания процесса электровосстановления выполнен расчет

Таблица 1. Электрохимические и электрокаталитические свойства соединений **1–6**.^a

Соединение (М)	$M^{3+} \leftrightarrow M^{2+} (M^{2+} \leftrightarrow M^{1+})$			Процесс $L \rightarrow L^-$			$E_{1/2}(O_2)$, В	$E_{max}(O_2)$, В	n
	$E_{кат}$, В	$E_{ан}$, В	$E_{red/ox}$, В	$E_{кат}$, В	$E_{ан}$, В	$E_{red/ox}$, В			
1 (2H)	–	–	–	–1.34	–0.90	–1.12	–0.30	–0.38	2.3
3 (Zn)	–	–	–	–1.32	–0.93	–1.13	–0.28	–0.34	2.0
4 (Co)	0.17	0.28	0.23	–1.34	–0.90	–1.12	–0.28	–0.37	2.7
5 (Cu)	(–0.64)	–0.08	–0.36	–1.37	–0.88	–1.13	–0.27	–0.34	2.5
6 (Mn)	(–0.12)	0.10	–0.01	–1.34	–0.93	–1.14	–0.23	–0.34	2.2
Без катализатора							–0.35	–0.40	2.0

^a $E_{кат}$ и $E_{ан}$ – потенциалы катодных и анодных процессов; $E_{red/ox}$ – редокс-потенциал. Погрешность в определении значений потенциалов ± 0.01 В.

эффективного числа электронов (n) по уравнению Рэндлса–Шевчика (1) [28]:

$$I_p = 272^{3/2} S \cdot c_A \cdot D_A^{1/2} \cdot v^{1/2}, \quad (1)$$

где I_p – максимальный ток (ток пика) (А); S – поверхность электрода (cm^2); c_A – растворимость вещества А (моль/л); D_A – коэффициент диффузии (cm^2/c); v – скорость сканирования (В/с). В расчетах использованы следующие значения параметров, входящих в уравнение: $S = 0.64 cm^2$, $c(O_2) = 1.2 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $D(O_2) = 1.9 \cdot 10^{-5} cm^2/c$.

Значения потенциалов наблюдаемых максимумов и рассчитанных как полусуммы анодных и катодных максимумов редокс-переходов ($E_{Red/Ox}$) при скорости сканирования 20 мВ/с для синтезированных соединений, а также эффективное число электронов приведены в табл. 1. Значения $E_{1/2}(O_2)$ и расчет n показал, что изученные соединения проявляют электрокаталитическую активность в реакции восстановления молекулярного кислорода в щелочном растворе. Эффективное число электронов (n) для них составляет 2.0–2.7, что указывает на возможность направлять протекание процесса электровосстановления кислорода как по 2- ($O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow HO_2^- + OH^-$), так и по 4-электронному механизму ($O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$). Изученные соединения можно расположить в ряд активности по n : $Co > Cu > 2H \geq Mn \geq Zn$. В целом, электрокаталитическая активность 5-(2-хинолил)-тетрабензопорфирина и его комплексов находится на уровне других порфириновых соединений, близких по строению [9, 29–31], и, таким образом, изменение характера мезо-заместителя с донорного [5] на

акцепторный мало сказывается на электрокаталитической активности металлокомплексов.

Следует также отметить, что величины энергетических зазоров $\Delta E = E_{НОМО} - E_{ЛУМО}$ в комплексах коррелируют с потенциалами восстановления ($L \rightarrow L^-$) макроциклов. С уменьшением ΔE эти потенциалы незначительно возрастают. Кроме того, наибольшую каталитическую активность при двух-электронном восстановлении кислорода проявляет комплекс марганца, который, по данным квантово-химических расчетов, единственный обладает неплоской геометрией и наименьшим зазором ΔE .

ВЫВОДЫ

Таким образом, в результате работы синтезированы 5-(2-хинолил)тетрабензопорфирин и его новые комплексы с цинком, кобальтом, медью и марганцем. Исследованы их спектральные свойства, установлено, что положение полос в теоретических спектрах поглощения коррелирует с их положением в экспериментальных. На основании электрохимических исследований установлено, что синтезированные соединения проявляют каталитическую активность в реакции электровосстановления кислорода в щелочном растворе, максимальной обладает комплекс кобальта.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Элементный анализ выполнен на приборе FlashEA 1112 CHNS-O Analyzer (Thermo Fisher Scientific, США). Масс-спектры (LDI-TOF, без матрицы) зарегистрированы на приборе Shimadzu Biotech AXIMA Confidence (Shimadzu Corporation, Япония). ИК спектры сняты на спектрофотометре

Avatar 360 FT-IR (Thermo Fisher Scientific, США) в области 400–4000 см^{-1} в тонких пленках на стекле KRS-5. Спектры ЯМР ^1H (500.13 МГц) записаны на приборе Bruker Avance-500 (Bruker Daltonics GmbH, Германия) в CDCl_3 или $\text{DMSO}-d_6$. В качестве реперных использованы сигналы остаточных протонов растворителей. Электронные спектры поглощения измерены на спектрофотометре Helios Zeta (Thermo Fisher Scientific, США) в кварцевых прямоугольных кюветах с толщиной поглощающего слоя 10 мм при 25°C. Для спектральных измерений использовали хлороформ квалификации ХЧ (Экос-1, Россия).

3-(Хинолин-2-илметиленизоиндолин-1-он (2).

Смесь 5.0 г (0.03 моль) фталимида, 10 мл (10.6 г, 0.07 моль) хиальдина и 2.0 г (0.025 моль) оксида цинка кипятили 2 ч, затем охлаждали и переносили в 150 мл 15%-ной соляной кислоты. Полученную смесь перемешивали 30 мин и добавляли 50 мл хлороформа. Органический слой отделяли, промывали водой и отгоняли растворитель. Остаток растворяли в хлороформе и хроматографировали на колонке, заполненной силикагелем 60 (Merck) (элюент – смесь хлороформ–этанол, 50:1), собирая основную желтую зону. Выход 6.5 г (70%), вещество желтого цвета, растворимо в хлороформе, ацетоне, ДМСО, ДМФА. Спектр ЯМР ^1H ($\text{DMSO}-d_6$), δ , м. д.: 11.39 с (1H), 8.38 д (1H, J 8.0 Гц), 8.25 д (1H, J 9.0 Гц), 8.10 д (1H, J 8.0 Гц), 7.95–7.93 м (1H), 7.85 д (1H, J 8.0 Гц), 7.78–7.76 м (2H), 7.65 т (2H, J 9.0 Гц), 7.58 т (1H, J 8.0 Гц), 6.96 с (1H). Спектр ЯМР ^{13}C ($\text{DMSO}-d_6$), δ_{C} , м. д.: 168.35, 160.21, 156.24, 150.91, 148.11, 147.79, 139.03, 138.30, 137.44, 129.06, 126.58, 123.74, 121.51, 117.11, 102.93, 79.63. Масс-спектр (LDI-TOF), m/z : 272.65 $[M + H]^+$. Электронный спектр поглощения (хлороформ), λ_{max} , нм (lg ϵ): 382 (4.22). Найдено, %: C 79.46; H 4.49; N 10.05. $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}$. Вычислено, %: C 79.39; H 4.44; N 10.29. M 272.09.

5-(2-Хинолил)тетрабензопорфиринат цинка (3).

Смесь 1.0 г (3.6 ммоль) соединения 2, 5.3 г (36 ммоль) фталимида, 8.0 г (36 ммоль) дигидрата ацетата цинка и 5.0 г (36 ммоль) тригидрата ацетата натрия выдерживали 45 мин при 320°C. После охлаждения реакционную массу измельчали и вносили в 300 мл 2%-ного раствора гидроксида натрия. Полученную смесь кипятили 20 мин, отфильтровывали, промывали 200 мл воды и сушили, затем экстрагировали хлороформом в аппарате Сокслета до получения слабоокрашенного экстракта. Из экстракта отго-

няли растворитель, остаток хроматографировали на колонке, заполненной нейтральным оксидом алюминия 90 (Macherey-Nagel), элюируя хлороформом. Собирали основную (вторую) зеленую зону, растворитель удаляли, остаток сушили при 100°C в течение 4 ч. Выход 0.55 г (22%), темно-зеленый порошок, растворимый в хлороформе, ТГФ, ДМФА, ДМСО. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 700.38 (100) $[M + H]^+$. Электронный спектр поглощения (хлороформ), λ_{max} , нм (lg ϵ): 631 (4.99), 428 (5.13). Найдено, %: C 77.31; H 3.61; N 9.86. $\text{C}_{45}\text{H}_{25}\text{N}_5\text{Zn}$. Вычислено, %: C 77.09; H 3.59; N 9.99. M 699.14.

5-(2-Хинолил)тетрабензопорфирин (1).

0.50 г комплекса 3 растворяли в 30 мл хлороформа, добавляли 20 мл концентрированной соляной кислоты и интенсивно перемешивали 10 ч. Реакционную массу разбавляли 200 мл воды, органический слой отделяли, промывали 100 мл воды и 50 мл 10%-ного раствора аммиака, растворитель отгоняли. Остаток хроматографировали на колонке, заполненной нейтральным оксидом алюминия 90 (Macherey-Nagel), элюируя хлороформом. Собирали основную зеленую зону, растворитель удаляли, остаток высушивали при 100°C в течение 4 ч. Выход 0.41 г (91%), темно-зеленый порошок, растворимый в хлороформе, ТГФ, ДМФА, ДМСО. Масс-спектр, m/z : ($I_{\text{отн}}$, %): 638.21 (100) $[M + H]^+$. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 +5% CF_3COOH), δ , м. д.: 11.29 с (1H), 11.24 с (2H), 6.69–6.66 м (4H), 9.52–9.47 м (2H), 9.13 д (2H, J 8.0 Гц), 8.92 д (2H, J 9.0 Гц), 8.64–8.52 м (12H), –1.20 уш. с (4H). Электронный спектр поглощения (хлороформ), λ_{max} , нм (lg ϵ): 665 (4.07), 610 (4.22), 601 (4.20), 433 (5.02), 418 (4.96). Найдено, %: C 84.88; H 4.30; N 10.55. $\text{C}_{45}\text{H}_{27}\text{N}_5$. Вычислено, %: C 84.75; H 4.27; N 10.98. M 637.23.

Общая методика синтеза комплексов Co(III), Cu(II) и Mn(III) с 5-(2-хинолил)тетрабензопорфирином 4–6. Смесь 0.10 г (0.16 ммоль) порфирина 1, 1.0 ммоль хлорида металла ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ или $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) и 30 мл ДМФА перемешивали при 150°C в течение 40 мин. После охлаждения смесь разбавляли 200 мл воды, осадок отфильтровывали, промывали 100 мл воды и сушили. Остаток растворяли в хлороформе и хроматографировали на колонке, заполненной нейтральным оксидом алюминия 90 (Macherey-Nagel), элюируя хлороформом. Собирали основные зеленые зоны, растворитель удаляли, остатки высушивали при 100°C в течение

4 ч. Полученные металлокомплексы представляют собой темно-зеленые порошки, хорошо растворимые в хлороформе, ТГФ, ДМФА, ДМСО, нерастворимые в воде, разбавленных кислотах и щелочах.

5-(2-Хинолил)тетрабензопорфиринат хлоркобальта (4). Выход 0.10 г (87%). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3058, 2923 (C–H), 1654, 1594 (C=C), 1300, 1204 (C=N), 756. Масс-спектр, m/z : ($I_{\text{отн}}$, %): 694.82 (100) $[M - \text{Cl}]^+$. Электронный спектр поглощения (хлороформ), λ_{max} , нм (lg ϵ): 624 (4.78), 427 (4.99). M 729.11.

5-(2-Хинолил)тетрабензопорфиринат меди (5). Выход 0.10 г (91%). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3053, 2923 (C–H), 1653, 1594 (C=C), 1502 (C–N), 1301, 1204 (C=N), 755. Масс-спектр, m/z : ($I_{\text{отн}}$, %): 698.80 (100) $[M + \text{H}]^+$. Электронный спектр поглощения в хлороформе, λ_{max} , нм (lg ϵ): 622 (4.45), 415 (4.96). M 698.14.

5-(2-Хинолил)тетрабензопорфиринат хлормарганца (6). Выход 0.10 г (85%). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3052, 2924 (C–H), 1653, 1594 (C=C), 1465, 1422 (C–N), 1302, 1203 (C=N), 755. Масс-спектр, m/z : ($I_{\text{отн}}$, %): 690.74 (100) $[M - \text{Cl}]^+$. Электронный спектр поглощения (хлороформ), λ_{max} , нм (lg ϵ): 640 (4.41), 450 (4.96). M 725.12.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Румянцева Таисия Андреевна ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4110-0572>

Березина Надежда Михайловна ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1784-7091>

Базанов Михаил Иванович ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0425-2021>

Галанин Николай Евгеньевич ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6117-167X>

БЛАГОДАРНОСТИ

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

ФИНАНСОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена в рамках государственного задания (тема № FZZW-2024-0004).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Дополнительные материалы для этой статьи доступны по doi 10.31857/S0044460X24080031 для авторизованных пользователей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Takahashi K., Shan B., Xu X., Yang S., Koganezawa T., Kuzuhara D., Aratani N., Suzuki M., Miao Q., Yamada H. // ACS Appl. Mat. Interfaces. 2017. Vol. 9. N 9. P. 8211. doi 10.1021/acsami.6b13988
2. Paolesse R., Nardis S., Monti D., Stefanelli M., Di Natale C. // Chem. Rev. 2017. Vol. 117. N 4. P. 2517. doi 10.1021/acs.chemrev.6b00361
3. Balushev S., Yakutkin V., Miteva T., Wegner G., Roberts T., Nelles G., Yasuda A., Chernov S., Aleshchenkov S., Chep-rakov A. // New J. Phys. 2008. Vol. 10. N 1. Article no. 013007. doi 10.1088/1367-2630/10/1/013007
4. Gottumukkala V., Ongayi O., Baker D.G., Lomax L.G., Vicente M.G.H. // Bioorg. Med. Chem. 2006. Vol. 14. N 6. P. 1871. doi 10.1016/j.bmc.2005.10.037
5. Евсеев А.А., Базанов М.И., Галанин Н.Е., Петров А.В., Андриевский Г. // Изв. вузов. Сер. хим. и хим. технол. 2004. Т. 47. № 10. С. 24.
6. Галанин Н.Е., Колесников Н.А., Кудрик Е.В., Шапошников Г.П. // ЖОрХ. 2004. Т. 40. № 2. С. 297; Galanin N.E., Kolesnikov N.A., Kudrik E.V., Shaposhnikov G.P. // Russ. J. Org. Chem. 2004. Vol. 40. N 2. P. 269. doi 10.1023/b:rujo.0000034952.23380.cd
7. Галанин Н.Е., Кудрик Е.В., Лебедев М.Е., Александровский В.В., Шапошников Г.П. // ЖОрХ. 2005. Т. 41. № 2. С. 306; Galanin N.E., Kudrik E.V., Lebedev M.E., Aleksandriiskii V.V., Shaposhnikov G.P. // Russ. J. Org. Chem. 2005. Vol. 41. N 2. P. 298. doi 10.1007/s11178-005-0161-7
8. Контяев А.И., Базанов М.И., Галанин Н.Е. // ЖОрХ. 2020. Т. 56. № 5. С. 735; Кортуяев А.И., Базанов М.И., Galanin N.E. // Russ. J. Org. Chem. 2020. Vol. 56. N 5. С. 788. doi 10.1134/S1070428020050103
9. Майорова Е.И., Румянцева Т.А., Базанов М.И., Галанин Н.Е. // ЖОХ. 2023. Т. 93. № 7. С. 1114; Mayorova E.I., Rumyantseva T.A., Bazanov M.I., Galanin N.E. // Russ. J. Gen. Chem. 2023. Vol. 93. N 7. P. 1751. doi 10.1134/S1070363223070162
10. Nasri S., Guergueb M., Brahmi J., Al-Ghamdi Y.O., Molton F., Loiseau F., Turowska-Tyrk I., Nasri H. // Molecules. 2022. Vol. 27. N 24. Article no. 8866. doi 10.3390/molecules2724886.

11. Anand N., Yadava S., Chaurasia P.K., Bharati S.L. // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. Vol. 64. N 9. P. 1101. doi 10.1134/S003602361909002X
12. Koehorst R.B.M., Kleibeuker J.F., Schaafsma T.J., de Bie D.A., Geurtsen B., Henrie R.N., van der Plas H.C. // J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2. 1981. N 7. P. 1005. doi 10.1039/P29810001005
13. Edwards L., Gouterman M., Rose C.B. // J. Am. Chem. Soc. 1976. Vol. 98. N 24. P. 7638. doi 10.1021/ja00440a031
14. Senge M.O., Bischoff I. // Tetrahedron Lett. 2004. Vol. 45. N 8. P. 1647. doi 10.1016/j.tetlet.2003.12.121
15. Filatov M.A., Lebedev A.Y., Vinogradov S.A., Cheprakov A.V. // J. Org. Chem. 2008. Vol. 73. N 11. P. 4175. doi 10.1021/jo800509k
16. Lebedev A.Y., Filatov M.A., Cheprakov A.V., Vinogradov S.A. // J. Phys. Chem. (A). 2008. Vol. 112. N 33. P. 7723. doi 10.1021/jp8043626
17. Мамардашвили Г.М., Чиждова Н.В., Кайгородова Е.Ю., Мамардашвили Н.Ж. // ЖНХ. 2017. Т. 62. № 3. С. 296; Mamardashvili G.M., Chizhova N.V., Kaigorodova E.Y., Mamardashvili N.Zh. // Russ. J. Inorg. Chem. Vol. 62. N 3. P. 301. doi 10.1134/S0036023617030123
18. Cromer S., Hambright P., Grodkowski J., Neta P. // J. Porph. Phthal. 1997. Vol. 1. N 1. P. 45. doi 10.1002/(SICI)1099-1409(199701)1:1<45::AID-JPP3>3.0.CO;2-D
19. Wang L., Fang Y., Xu W., Ou Z., Kadish K.M. // J. Porph. Phthal. 2019. Vol. 23. N 9. P. 1057. doi 10.1142/S1088424619501013
20. Kohn W., Sham L.J. // Phys. Rev. 1965. Vol. 140. N 4A. P. A1133. doi 10.1103/PhysRev.140.A1133
21. Granovsky A.A. Firefly, V. 8.2.0. <http://classic.chem.msu.su/gran/gamess/index.html>.
22. Andrienko G.A. Chemcraft, V.1.8. <http://www.chemcraftprog.com>
23. Adamo C., Vincenzo B. // J. Chem. Phys. 1999. Vol. 110. N 13. P. 6158. doi 10.1063/1.478522
24. Rappoport D., Furche F. // J. Chem. Phys. 2010. Vol. 133. N 13. Article no. 134105. doi 10.1063/1.3484283
25. Eroshin A.V., Otlyotov A.A., Kuzmin I.A., Stuzhin P.A., Zhabanov Y.A. // Int. J. Mol. Sci. 2022. Vol. 23. N 2. 939. doi 10.3390/ijms23020939
26. Martynov A.G., Mack J., May A.K., Nyokong T., Gorbunova Y.G., Tsivadze A.Yu. // ACS Omega. 2019. Vol. 4. N 4. P. 7265. doi 10.1021/acsomega.8b03500
27. Филимонов Д.А., Алексеева С.В., Базанов М.И., Койфман О.И., Кокорин М.С. // Макрогетероциклы. 2018. Т. 11. № 1. С. 52. doi 10.6060/mhc151204b
28. Майрановский В.Г. В кн.: Порфирины: спектроскопия, электрохимия, применение / Под ред. Н.С. Ениколопьяна. М.: Наука, 1987. С. 127.
29. Березина Н.М., Базанов М.И., Максимова А.А., Семейкин А.С. // ЖФХ. 2017. Т. 91. № 12. С. 2084; Berezina N.M., Bazanov M.I., Maksimova A.A., Semeikin A.S. // Russ. J. Phys. Chem. (A). 2017. Vol. 91. N 12. P. 2377. doi 10.1134/S0036024417120032
30. Laba K., Lapkowski M., Officer D.L., Wagner P., Data P. // Electrochim. Acta. 2020. Vol. 330. 135140. doi 10.1016/j.electacta.2019.135140
31. Do Ngoc Minh, Berezina N.M., Bazanov M.I., Semeikin A.S., Glazunov A.V. // Macroheterocycles. 2014. Vol. 7. N 1. P. 73. doi 10.6060/mhc131159b

5-(2-Quinoly)tetrabenzoporphyrin and Its Complexes with Zinc, Cobalt, Copper and Manganese. Synthesis, Spectral, Electrochemical and Electrocatalytic Properties

T. A. Rumyantseva^{1,*}, N. M. Berezina¹, M. I. Bazanov¹, and N. E. Galanin¹

¹ *Ivanovo State University of Chemistry and Technology,*

Ivanovo, 153000 Russia

**e-mail: taisialeb@mail.ru*

Received September 27, 2024; revised November 18, 2024; accepted November 20, 2024

By reacting phthalimide with quinaldine in the presence of zinc oxide, 3-(quinolin-2-ylmethylene)isoindolin-1-one was synthesized. Heating its mixture with excess phthalimide and zinc acetate leads to the formation of zinc 5-(2-quinoly)tetrabenzoporphyrinate, which, when treated with acid, is converted to 5-(2-quinoly)tetrabenzoporphyrin. The latter, when interacting with cobalt(II), copper(II) and manganese(II) chlorides in DMF, forms the corresponding metal complexes. The composition and structure of the obtained compounds were confirmed by a complex of physicochemical methods of analysis. The results of quantum-chemical calculations of complexes by DFT and TD-DFT methods are presented. The first absorption bands in theoretical electronic spectra are assigned to the corresponding electronic transitions in molecules. All synthesized tetrabenzoporphyrins have catalytic activity in the electroreduction reaction of oxygen; the cobalt complex exhibits the greatest activity.

Keywords: quinaldine, *meso*-quinolytetrabenzoporphyrin, metallocomplex, spectral properties, quantum chemical calculations, electrochemistry, electrocatalysis

ОБРАЗОВАНИЕ АЛАНИНАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ Fe(II) ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ИОННЫХ СИЛАХ РАСТВОРА

© 2024 г. Г. Б. Бобоназарзода^{1,*}

¹ Научно-исследовательский институт Таджикского национального университета,
Душанбе, 734025 Таджикистан
*e-mail: eshova81@mail.ru

Поступило в редакцию 15 августа 2024 г.

После доработки 29 ноября 2024 г.

Принято к печати 30 ноября 2024 г.

Методом окислительного потенциала Кларка–Никольского изучено комплексообразование в системе Fe(0)–Fe(II)–L-Ala–Na(H)ClO₄–H₂O при температуре 298.15 К, ионной силе раствора Na(H)ClO₄ $I = 0.1$ – 1.0 моль/л ($c_{\text{Fe(II)}} = 1 \cdot 10^{-3}$ и $c_L = 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л) в интервале pH = 1.0–8.2. Методом последовательного приближения теоретической и экспериментальной окислительной функций рассчитаны константы образования комплексов. На основе теории Дебая–Хюккеля установлена зависимость константы образования комплексов от ионной силы раствора. Установлено, что при возрастании ионной силы раствора значения констант образования формирующихся координационных соединений уменьшаются.

Ключевые слова: железо(II), комплексообразование, константа образования, ионная сила, раствор, электродвижущая сила

DOI: 10.31857/S0044460X24080049, **EDN:** SCDBCZ

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что аланин является бидентатным лигандом, может координировать по amino- и карбоксильной группам и образовывать в растворах с ионами металлов гомоядерные, биядерные и гетероядерные комплексы. Изучение протолитических свойств аланина в экспериментальных условиях образования координационных соединений и построение диаграммы распределения ионных форм аминокислот показывают, что катионная форма аланина $^+\text{NH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COOH}$ присутствует в растворе лишь в смеси с биполярным ионом $^+\text{NH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COO}^-$ при любом значении pH < 4.0. В области pH > 4.0 он существует в форме биполярного иона, а при pH > 9.0 – в виде аниона $\text{NH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COO}^-$ [1, 2].

В работе [3] определены теплоты реакций образования комплексов L-аланина с ионом меди(II). Тепловые эффекты взаимодействия раствора аминокислоты с раствором нитрата меди(II) измерены

при температурах 288.15, 298.15 и 308.15 К и значениях ионной силы $I = 0.25, 0.50$ и 0.75 моль/л на фоне KNO₃.

Калориметрическим методом при 298.15 К получены комплексы β-аланина с ионами меди(II) [4], кобальта(II) [5] и цинка(II) [6] следующего состава: CuAla⁺ ($\lg\beta = 7.50 \pm 0.08$), CuAla₂ ($\lg\beta = 13.21 \pm 0.09$), CoAla⁺ ($\lg\beta = 4.12 \pm 0.08$), CoAla₂ ($\lg\beta = 7.14 \pm 0.19$), ZnAla⁺ ($\lg\beta = 4.63 \pm 0.09$), ZnAla₂ ($\lg\beta = 7.96 \pm 0.11$).

Целью настоящей работы является изучение процессов комплексообразования в системе Fe(0)–Fe(II)–L-Ala–Na(H)ClO₄–H₂O при 298.15 К и ионной силе раствора Na(H)ClO₄ $I = 0.1$ – 1.0 моль/л ($c_{\text{Fe(II)}} = 1 \cdot 10^{-3}$ и $c_L = 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л) в интервале pH = 1.0–8.2.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для изучения процессов образования аланинатных комплексов железа(II) использовали метод окислительного потенциала Кларка–Никольского [7–9].

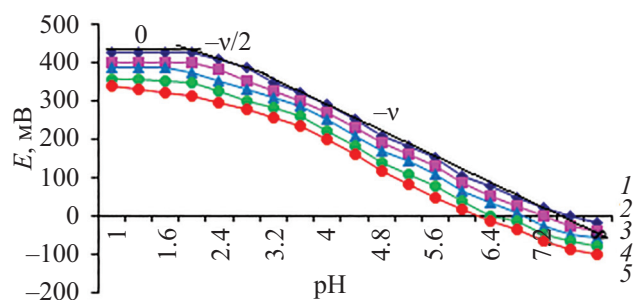


Рис. 1. Зависимость ЭДС от pH в системе Fe(0)–Fe(II)–L-Ala–Na(H)ClO₄–H₂O при 298.15 К и различных значениях ионной силы раствора Na(H)ClO₄ ($c_{\text{Fe(II)}} = 1 \cdot 10^{-3}$ и $c_L = 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л). $I = 0.10$ (1), 0.25 (2), 0.50 (3), 0.75 (4), 1.00 моль/л (5).

Для определения предположительного состава координационных соединений, образующихся в исследуемой системе, а также значений базисных частиц (q , s , l , k), согласно теории метода оксредметрии получены экспериментальные зависимости ЭДС (E , мВ) от pH раствора в интервале ионных сил Na(H)ClO₄ $I = 0.1$ – 1.0 моль/л (рис. 1).

Согласно теории метода оксредметрии, последовательное формирование линейных участков с тангенсами углов наклона, равными 0, $-v/2$, $-v$, свидетельствует о ступенчатом комплексообразовании Fe(II). Зависимости E –pH позволяют определить общее количество координированных лигандов вокруг центрального иона комплексообразователя.

Из рис. 1 видно, что зависимость ЭДС от pH при всех значениях ионных сил раствора имеет идентичный вид, а значения ЭДС в зависимости от pH плавно уменьшаются. Представленные зависимости при различных ионных силах указывают на существование в системе последовательного ступенчатого процесса образования комплексов. Необходимо отметить особенность кривых E –pH: с увеличением ионной силы раствора все наклоны кривых сохраняются, следовательно, состав комплексов не меняется, но установленная зависимость смещается в сторону меньших значений pH. Область формирования и доминирования комплексов, а также их устойчивость изменяются. Такой экспериментальный факт объясняется тем, что при смещении кривых в кислую область pH, возрастает комплексообразующая сила лиганда.

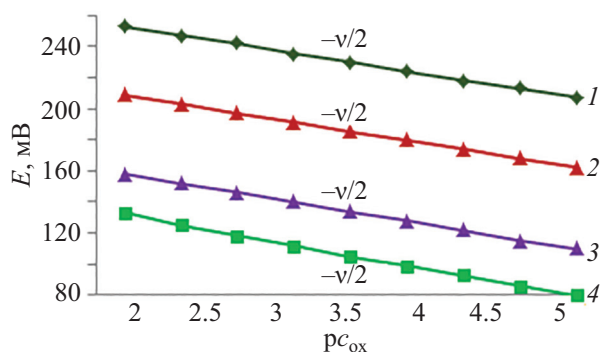


Рис. 2. Зависимость ЭДС системы Fe(0)–Fe(II)–L-Ala–Na(H)ClO₄–H₂O от pc_{ox} при 298.15 К и ионной силе раствора Na(H)ClO₄ $I = 0.10$ моль/л ($c_L = 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л). pH = 4.5 (1), 6.5 (2), 7.5 (3), 8.0 (4).

Анализ всех экспериментальных зависимостей рассмотрим на примере системы Fe(0)–Fe(II)–L-Ala–Na(H)ClO₄–H₂O при 298.15 К, ионной силе раствора Na(H)ClO₄ $I = 0.10$ ($c_{\text{Fe(II)}} = 1 \cdot 10^{-3}$ и $c_L = 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л).

Ядерность (q) образующегося координационного соединения устанавливали по данным анализа экспериментальной зависимости ЭДС (E) гальванического элемента от показателя концентрации ионов Fe⁺² ($pc_{\text{ox}} = -\lg c_{\text{Fe}^{+2}}$), которая представлена на рис. 2.

На зависимостях, приведенных на рис. 3, можно выделить линейные участки с угловыми коэффициентами $+v/2$ и $+v$. Следовательно, можно сделать вывод о вхождении во внутреннюю координационную сферу комплекса одного и двух лигандов.

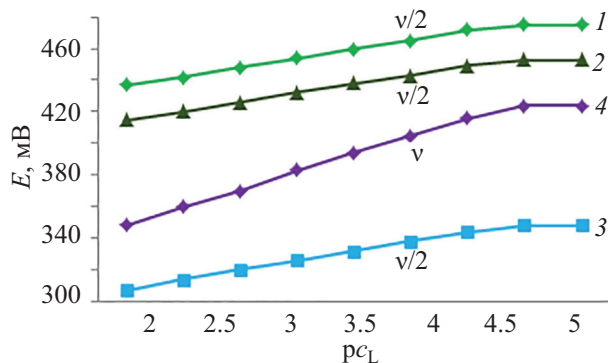


Рис. 3. Зависимость ЭДС системы Fe(0)–Fe(II)–L-Ala–Na(H)ClO₄–H₂O от pc_L при 298.15 К и ионной силе раствора Na(H)ClO₄ $I = 0.10$ моль/л. pH = 2.0 (1), 4.0 (2), 8.0 (3), 5.5 (4).

Таблица 1. Экспериментальные значения угловых коэффициентов зависимостей ЭДС от концентрационных переменных в системе Fe(0)–Fe(II)–L-Ala–Na(H)ClO₄–H₂O при 298.15 К, ионной силе раствора Na(H)ClO₄ $I = 0.10$ моль/л ($c_{\text{Fe(II)}} = 1 \cdot 10^{-3}$ и $c_L = 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л).

Область существования комплексов по шкале pH	Зависимость ЭДС от концентрационных параметров			Предположительный состав комплексов
	pH	$p c_{\text{ox}}$	$p c_L$	
1.0–3.0	0	–	–	[Fe(H ₂ O) ₆] ²⁺
1.0–3.8	–v/2	–v/2	–	[Fe(OH)(H ₂ O) ₅] ⁺
1.0–4.2	–v/2	–v/2	v/2	[FeL(H ₂ O) ₅] ⁺
1.4–6.2	–v	–v/2	v/2	[FeL(OH)(H ₂ O) ₄] ⁰
2.0–5.4	–v	–v/2	–	[Fe(OH) ₂ (H ₂ O) ₄] ⁰
2.8–8.2	–v	–v/2	n	[Fe(HL)L [–] (H ₂ O) ₄] ⁺

Анализ наклонов всех полученных экспериментальных кривых позволил составить матрицу значений угловых коэффициентов, с помощью которых определены предположительные составы образующихся координационных соединений (табл. 1).

Для расчета констант равновесия использована окислительная функция Юсупова [10].

По экспериментальным значениям ЭДС на ее зависимости от pH сначала рассчитаны величины экспериментальной окислительной функции f_3 по уравнению (1):

$$f_3 = \frac{1}{c_{\text{ox}}} 10^{\frac{(E-E^0) \cdot n}{v}}, \quad (1)$$

где E – экспериментально измеренное значение ЭДС; E^0 – значение стандартной ЭДС; n – число электронов, участвующих в окислительно-восстановительной реакции; $v = 2.303RT/F$.

Теоретическое значение f_T рассчитывали с учетом установленных составов координационных соединений (2):

$$f_T = 1000h^3 / (h^3 + \beta_{1001}h^2 + \beta_{1010}K_{a1}K_{a2}c_a h^2 + \beta_{1011}K_{a1}K_{a2}c_a h^2 + \beta_{1120}K_1^2 K_2 c_a^2 + \beta_{1002}h), \quad (2)$$

где h – концентрация ионов водорода; K_a – константа диссоциации аланина; c_a – равновесная концентрация аланината; β – константа образования комплексов.

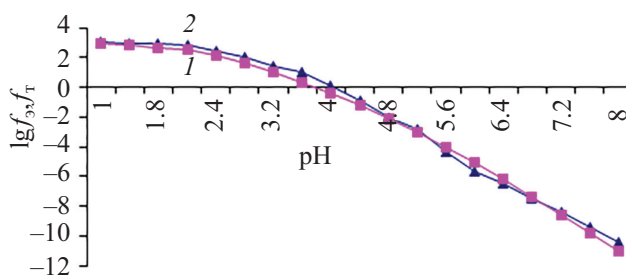


Рис. 4. Зависимости логарифмических значений экспериментальной f_3 (1) и теоретической f_T (2) окислительной функций от pH для системы Fe(0)–Fe(II)–L-Ala–Na(H)ClO₄–H₂O при 298.15 К, ионной силе раствора Na(H)ClO₄ $I = 0.10$ ($c_{\text{Fe(II)}} = 1 \cdot 10^{-3}$ и $c_L = 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л).

По данным общего анализа наклонов экспериментальных кривых от концентрационных параметров определены составы образующихся координационных соединений: [Fe(H₂O)₆]²⁺, [Fe(OH)(H₂O)₅]⁺, [FeL(H₂O)₅]⁺, [FeL(OH)(H₂O)₄]⁰, [Fe(OH)₂(H₂O)₄]⁰, [Fe(HL)L[–](H₂O)₄]⁺. Методом итерации экспериментальной окислительной функции с теоретической, выведенной нами, рассчитаны их константы образования (рис. 4). Для этого предварительно необходимо рассчитать экспериментальную окислительную функцию по значениям экспериментального окислительного потенциала от pH и построить ее зависимость от pH. Затем, последовательно приближая зависимость экспериментальной окислительной функции от pH с теоретической, после 3–6 итераций определяли истинные значения констант образования комплексов. Основное преимущество этого метода в том, что хорошее приближение, совпадение двух кривых происходит только при правильном определении состава комплексов.

Как видно из представленного рисунка кривые дают хорошее приближение при указанных в табл. 1 составах. Попытки осуществить приближение кривых зависимостей теоретической и экспериментальной окислительной функций без гидросокомплексов [FeOH]⁺ и [Fe(OH)₂]⁰ привели к слишком большому расхождению кривых, что, согласно работам [7, 8], говорит о неправильно определенных составах комплексов. Кроме того, как показывают полученные нами данные из диаграмм их распределения (рис. 5), мольные доли или максимальные их степени накопления в системе составляют всего лишь

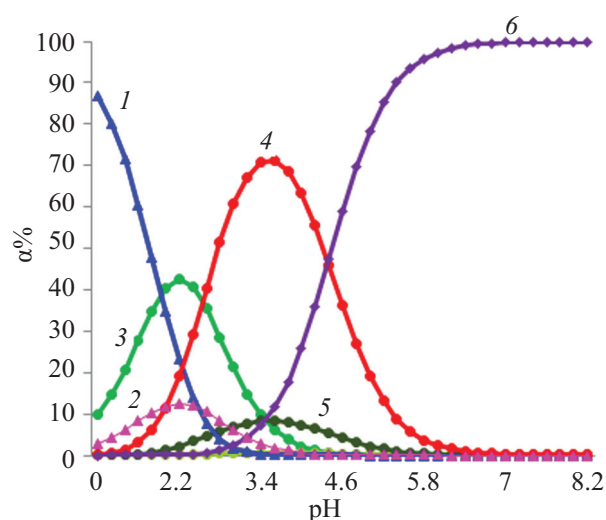


Рис. 5. Зависимость степени накопления комплексов от pH для системы Fe(0)–Fe(II)–L-Ala–Na(H)ClO₄–H₂O при 298.15 К, ионной силе раствора Na(H)ClO₄ $I = 0.10$ моль/л ($c_{\text{Fe(II)}} = 1 \cdot 10^{-3}$ и $c_{\text{L}} = 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л). 1 – [Fe(H₂O)₆]²⁺, 2 – [Fe(OH)(H₂O)₅]⁺, 3 – [FeL(H₂O)₅]⁺, 4 – [FeL(OH)(H₂O)₄]⁰, 5 – [Fe(OH)₂(H₂O)₄]⁰, 6 – [Fe(HL)L[–](H₂O)₄]⁺.

~12.50% [FeOH]⁺ (рис. 4, кривая 2) и около 8.24% для [Fe(OH)₂]⁰ (рис. 5, кривая 5). Аналогичные расчеты проведены при различных ионных силах раствора (табл. 2).

Установлено, что константы протолитических равновесий лиганда изменяются в зависимости от количества фонового электролита, следовательно, ионной силы раствора. Это приводит к различным выходам протонированных форм аланина. При увеличении ионной силы от 0.1 до 1.0 моль/л ло-

Таблица 3. Величины термодинамической ($\lg \beta_0$) и эмпирической (b) констант для комплексов Fe(II), образующихся в системе Fe(0)–Fe(II)–L-Ala–Na(H)ClO₄–H₂O при 298.15 К ($c_{\text{Fe(II)}} = 1 \cdot 10^{-3}$ и $c_{\text{L}} = 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л).

Состав комплекса	Рассчитанные значения	
	$\lg \beta_0$	b
[FeL(H ₂ O) ₅] ⁺	3.51	–0.36
[Fe(OH)(H ₂ O) ₅] ⁺	–2.38	0.03
[Fe(OH) ₂ (H ₂ O) ₄] ⁰	–5.30	0.03
[FeL(OH)(H ₂ O) ₄] ⁰	0.65	–0.52
[Fe(HL)L [–] (H ₂ O) ₄] ⁺	8.55	–9.57

гарифмы констант образования ($\lg \beta_{\text{qslk}}$) комплексов (табл. 2) постепенно уменьшаются, что связано с изменением коэффициентов активности ионов раствора.

Известно, что зависимость концентрационной константы равновесия координационных соединений от ионной силы раствора выражается по теории Дебая–Хьюккеля [11]. Полученные прямые линии при экстраполяции на нулевое значение ионной силы дают отрезки на оси ординат, численно равные $\lg \beta_0$ (табл. 3). Угловым коэффициентом полученных кривых позволил определить величину эмпирической константы b , которые приведены в табл. 3.

Полученные прямые линии при экстраполяции на $I = 0$ дают отрезки на оси ординат, численно равные $\lg \beta_0$ (рис. 6). Угловым коэффициентом полученных кривых позволил определить величину эмпирической константы b , которые приведены в табл. 3.

Таблица 2. Численные значения констант устойчивости комплексов железа(II) для системы Fe(0)–Fe(II)–L-Ala–Na(H)ClO₄–H₂O при 298.15 К и различных значениях ионной силы раствора Na(H)ClO₄ $I = 0.1$ –1.0 моль/л ($c_{\text{Fe(II)}} = 1 \cdot 10^{-3}$ и $c_{\text{L}} = 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л).

Состав комплекса	Значения констант устойчивости комплексов				
	Ионная сила раствора, моль/л				
	0.10	0.25	0.50	0.75	1.00
[FeL(H ₂ O) ₅] ⁺	3.48±0.09	3.42±0.03	3.29±0.02	3.14±0.08	2.82±0.05
[Fe(OH)(H ₂ O) ₅] ⁺	–2.35±0.07	–2.40±0.02	–2.47±0.01	–2.48±0.03	–2.56±0.09
[Fe(OH) ₂ (H ₂ O) ₄] ⁰	–5.31±0.01	–5.34±0.05	–5.36±0.05	–5.38±0.06	–5.44±0.05
[FeL(OH)(H ₂ O) ₄] ⁰	0.88±0.09	0.85±0.07	0.59±0.06	0.29±0.01	–0.08±0.04
[Fe(HL)L [–] (H ₂ O) ₄] ⁺	9.76±0.06	10.72±0.06	10.60±0.04	10.49±0.05	8.73±0.09

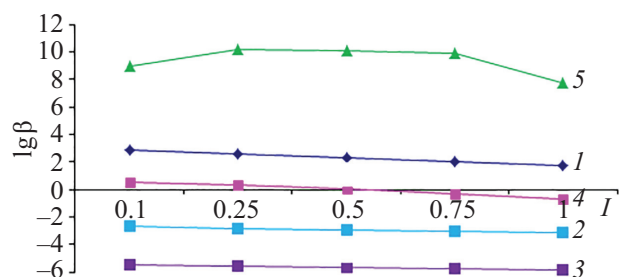


Рис. 6. Зависимость констант образования комплексных соединений Fe(II) от ионной силы раствора $\text{Na}(\text{H})\text{ClO}_4$ $I = 0.1\text{--}1.0$ моль/л в системе $\text{Fe}(\text{II})\text{--}\text{L-Ala}\text{--}\text{Na}(\text{H})\text{ClO}_4\text{--}\text{H}_2\text{O}$ при 298.15 К ($c_{\text{Fe}(\text{II})} = 1 \cdot 10^{-3}$ и $c_{\text{L}} = 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л). 1 – $[\text{FeL}(\text{H}_2\text{O})_5]^+$, 2 – $[\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^+$, 3 – $[\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^0$, 4 – $[\text{FeL}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_4]^0$, 5 – $[\text{Fe}(\text{HL})\text{L}(\text{H}_2\text{O})_4]^+$.

В изученной системе рассчитанные величины эмпирической константы (b) принимают отрицательные значения для всех образующихся комплексов:

$$\lg \beta_c = \lg \beta_0 + \Delta z^2 \cdot A \cdot \sqrt{\frac{I}{1 + 1.6\sqrt{I}}} - bI. \quad (3)$$

Константы образования координационных соединений, рассчитанные по экспериментальным данным, полученным методом итерации, а также с применением программы SigmaPlot-10.0 хорошо согласуются между собой, что свидетельствует о достоверности полученных результатов.

Определение термодинамических констант образования комплексных соединений по программе SigmaPlot-10.0 проще и удобнее, чем графическое. Программа для анализа и визуализации научных и статистических данных SigmaPlot-10.0 позволяет редактировать графики, а также выполнять математическую обработку табличных данных, регрессионный анализ с широким выбором вида уравнений.

ВЫВОДЫ

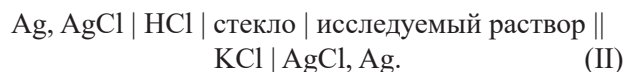
Методом итерации окислительной функции рассчитаны концентрационные константы образования аланинатных комплексов Fe(II). Установлена закономерность влияния ионной силы раствора на значения констант устойчивости координационных соединений, выведено соответствующее уравнение и рассчитаны их коэффициенты, а также значения

термодинамических констант. Зависимость концентрационной константы равновесия координационных соединений от ионной силы раствора рассчитаны уравнением теории Дебая–Хюккеля. Проведены расчеты и статистическая обработка констант с использованием программы SigmaPlot-10.0.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

При проведении экспериментов использовали перхлорат железа(II), исходная концентрация которого определялась бихроматометрическим методом [12–14]. Концентрацию NaClO_4 , предварительно очищенного перекристаллизацией, определяли весовым методом [15, 16]. Аланин марки ЧДА и хлорную кислоту марки ХЧ применяли без дополнительной очистки. Концентрацию гидроксида натрия определяли методом прямого титрования 0.1 М. раствором соляной кислоты из фиксанала [15, 17].

При выполнении экспериментов использовали специальную герметичную установку [7] с анаэробными условиями в токе очищенного азота или аргона, что исключало окисление Fe(II) и образование железа(III), а также позволяло хорошо перемешивать рабочий раствор. Методика проведения эксперимента заключается в измерении ЭДС двух гальванических элементов I и II:



ФИНАНСОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена в рамках проекта Научно-исследовательского института Таджикского национального университета.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Эшова Г.Б., Давлатшоева Дж.А., Рахимова М., Мираминзода Ф., Тоирзода М.А. // ЖФХ. 2023. Т. 97. № 10. С. 1430; Eshova G.B., Davlatshoeva Dzh.A., Rakhimova M., Miraminzoda F., Toirzoda M.A. // Russ.

- J. Phys. Chem. (A). 2023. Vol. 97. N 10. P. 21442148. doi 10.1134/S0036024423100084
2. Альберт А., Сержент Е. Константы ионизации кислот и оснований. М.: Химия, 1964. 178 с.
3. Кочергина Л.А., Емельянов А.В. // ЖФХ. 2013. Т. 87. № 5. С. 775. doi 10.7868/S0044453713050130
4. Кочергина Л.А., Дробилова О.М. // ЖФХ. 2008. Т. 82. № 9. С. 1729; Kochergina L.A., Drobilova O.M. // Russ. J. Phys. Chem. (A). 2008. Vol. 82. N 9. P. 1540. doi 10.1134/S0036024408090240
5. Кочергина Л.А., Платонычева О.В., Дробилова О.М., Черников В.В. // ЖНХ. 2009. Т. 54. № 2. С. 377; Kochergina L.A., Platonycheva O.V., Drobilova O.M., Chernikov V.V. // Russ. J. Inorg. Chem. 2009. Vol. 54. N 2. P. 332. doi 10.1134/S0036023609020302
6. Кочергина Л.А., Дробилова О.М., Дробилов С.С. // Коорд. хим. 2009. Т. 35. № 5. С. 394; Kochergina L.A., Drobilova O.M., Drobilov S.S. // Russ. J. Coord. Chem. 2009. Vol. 35. N 5. P. 389. doi 10.1134/S1070328409050121
7. Якубов Х.М. Применение оксрeдметрии к изучению комплексообразования. Душанбе: Дониш, 1966. 121 с.
8. Никольский Б.П. Оксрeдметрия. Л.: Химия, 1975. 305 с.
9. Захарьевский М.С. Оксрeдметрия. Л.: Химия, 1967. 118 с.
10. Pat. TJ 97000501 (1997).
11. Васильев В.П. Термодинамические свойства растворов электролитов. М.: ВШ, 1982. 317 с.
12. Шумахер И. Перхлораты: свойства, производство и применение. М.: ГНТИХЛ, 1963. 276 с.
13. Заворотный В.Л., Калачева Н.А. Методическое руководство к лабораторным работам по аналитической химии. Титриметрический анализ. М.: РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина, 2007. 44 с.
14. Пришибил Р. Комплексоны в химическом анализе. М.: ИЛ, 1960. С. 383.
15. Сусленикова В.М., Киселева Е.К. Руководство по приготовлению титрованных растворов Л.: Химия, 1968. С. 45.
16. Шарло Г. Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений. М.: Химия, 1965. 930 с.
17. Коростелев П.П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ. М.: АН СССР, 1962. С. 311.

Formation of Alaninate Complexes of Fe(II) at Various Ionic Strengths of the Solution

G. B. Bobonazarzoda^{1,*}

¹ Research Institute of the Tajik National University, Dushanbe, 734025 Tajikistan

*e-mail: eshova81@mail.ru

Received August 15, 2024; revised November 29, 2024; accepted November 30, 2024

The complexation in the Fe(0)–Fe(II)–L-Ala–Na(H)ClO₄–H₂O system was studied at a temperature of 298.15 K and the ionic strength of the Na(H)ClO₄ solution $I = 0.1\text{--}1.0$ mol/L ($c_{\text{Fe(II)}} = 1 \cdot 10^{-3}$ and $c_{\text{L}} = 1 \cdot 10^{-2}$ mol/l) in the range of pH = 1.0–8.2. The constants of complex formation were calculated by the method of successive approximation of theoretical and experimental oxidation functions. Based on the Debye–Huckel theory, the dependence of the constant of complex formation on the ionic strength of the solution was established. It was found that with an increase in the ionic strength of the solution, the values of the constants of formation of the forming coordination compounds decrease.

Keywords: iron(II), complex formation, formation constant, ionic strength, solution, electromotive force

АМИННЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ В СИНТЕЗЕ СШИТЫХ СИЛИКОНОВЫХ ДИКЛОФЕНАКСОДЕРЖАЩИХ КОМПОЗИТОВ

© 2024 г. З. М. Фармазян¹, М. Л. Атабекян¹, Э. А. Акопян¹, В. О. Топузян¹,
Э. Р. Аракелова², С. Л. Григорян², С. Г. Григорян^{1,*}

¹ Институт тонкой органической химии имени А. Л. Мнджояна,
Научно-технологический центр органической и фармацевтической химии
Национальной академии наук Республики Армения,
Ереван, 0014 Армения

² Национальный политехнический университет Армении, Ереван, 0009 Армения
*e-mail: grigstepan@yahoo.com

Поступило в редакцию 13 сентября 2024 г.

После доработки 21 октября 2024 г.

Принято к печати 7 ноября 2024 г.

Низкомолекулярные моно- и диамины (3-аминопропилтриэтоксисилан, гексаметилендиамин, 1,4-диаминобутан) и высокомолекулярный полидиметилсилоксан с концевыми аминными группами исследованы в качестве катализаторов в синтезе сшитых композитных пленок на основе полидиметилсилоксана с концевыми гидроксильными группами, тетраэтоксисилана в качестве сшивающего агента, содержащих диклофенак натрия в качестве физиологически активного соединения. Полиэтиленгликоль (PEG200) использован в качестве гидрофилизующего компонента для гидрофобной силиконовой матрицы. Химическое строение аминных катализаторов и присутствие полиэтиленгликоля оказывают существенное влияние на свойства и структуру композитов, тем самым определяют кинетику и степень пролонгированного высвобождения диклофенака натрия из пленок.

Ключевые слова: полидиметилсилоксан, аминные катализаторы, полиэтиленгликоль, композиционные пленки, диклофенак натрия

DOI: 10.31857/S0044460X24080051, **EDN:** SBRGUA

ВВЕДЕНИЕ

Силиконовые полимеры (полисилоксаны) широко применяют в синтезе сшитых эластомеров медицинского назначения, к которым относятся различные импланты, средства доставки лекарств, продукция для трансдермального введения лекарственных средств (пластыри, гели). До настоящего времени полисилоксановые эластомеры остаются в центре внимания исследователей, так как задачи и функции разрабатываемых средств доставки лекарств с контролируемым и пролонгированным действием постоянно развиваются и изменяются [1–5].

Механизмы контролируемого высвобождения лекарственных средств из полимерных систем исследовались и продолжают исследоваться параллельно с развитием самих систем [4, 6, 7]. Основываясь на классификации полимеров, используемых в средствах доставки лекарств [8], силиконовые эластомеры относят к недеградируемым системам, базовым механизмом высвобождения биологически активных веществ из которых является диффузия, контролируемая набуханием. Диффузия растворенного или диспергированного в полимерной матрице вещества из полимера происходит в условиях диффузии воды

или водных растворов, которые проникают во внутренние структуры сшитого полимера, вызывают набухание за счет разворачивания цепей между узлами сетки и способствуют выделению активных веществ во внешнюю среду. Высвобождение лекарственных средств зависит от природы полимера, свойств лекарственных средств (растворимость, химическое строение), однородности его распределения в композите, возможного взаимодействия лекарственных средств с компонентами композита, присутствия в композитах различных целевых добавок и др.

К настоящему времени разработаны и широко используются специальные двухкомпонентные полисилоксановые основы медицинского назначения (например, MED-4901 [9, 10], Sylgard 184 [11], MED-6382 [12]). В результате смешения двух компонентов, один из которых – полисилоксан с различными концевыми группами (винильными, гидроксильными), второй – соответствующий сшиватель и катализатор (соединения платины и олова), образуются сшитые эластомеры, в результате реакций радикальной полимеризации, присоединения, или гидролиза-поликонденсации.

В частности, полисилоксановые эластомеры синтезируют из коммерчески доступных линейных полидиметилсилоксанов с концевыми гидроксильными группами (PDMS-OH), четырехфункциональных сшивающих агентов и катализаторов вулканизации [13–16]. Такой вариант синтеза позволяет варьировать свойства сшитой матрицы за счет изменения молекулярной массы PDMS-OH, типа катализатора, соотношения PDMS-OH, сшивающих компонентов и др.

В качестве наиболее эффективных катализаторов низкотемпературной вулканизации PDMS-OH используют соединения олова – дибутилдилаурат или 2-этилгексаноат олова [12, 13], обеспечивающие высокую скорость сшивания при комнатной температуре при малых их концентрациях. Аминные катализаторы, которые эффективны в реакциях гидролиза-конденсации тетраэтоксисилана (TEOS), используются в случаях, когда предпочитают избежать использования металлосодержащих катализаторов. В работе [14] для получения сшитых композитов PDMS-OH с TEOS, содержащих физиологически активное соединение никотин, в качестве нетипичного аминного катализатора впервые был использован

высокомолекулярный полидиметилсилоксан с концевыми аминными группами (PDMS-NH₂). Теми же авторами проведено сравнительное исследование влияние этого катализатора и дибутилдилаурата олова на морфологию получаемых эластомеров [15]. Показано, что при использовании PDMS-NH₂ на поверхности образцов, соприкасающихся с воздухом, в результате гидролиза TEOS *in situ* формируются частички SiO₂. В случае дибутилдилаурата олова образование частиц SiO₂ не имеет места, т. е. особенности формирования морфологии эластомеров проявились при использовании аминного и олово-содержащих катализаторов.

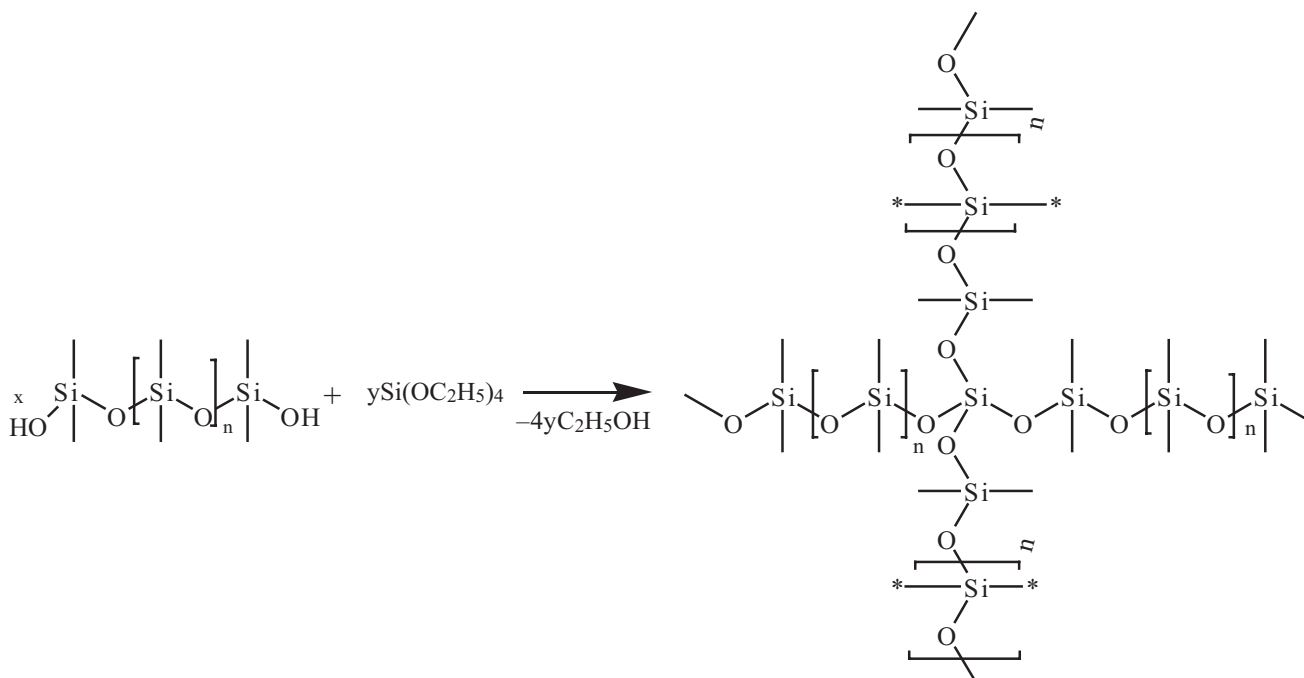
Низкомолекулярный амин – 3-аминопропилтриэтоксисилан (APTES) – используется в основном в золь-гель системах и как катализатор, и как сомономер в реакциях гидролиза-конденсации совместно с TEOS для получения ксерогелей диоксида кремния [17, 18]. В сшитой системе на основе TEOS и PDMS-OH APTES был применен при получении золь-гель методом гидрогелей, содержащих гиалуроновую кислоту [19]. Однако роль APTES как катализатора в реакциях синтеза сшитых эластомеров при взаимодействии TEOS и PDMS-OH исследована недостаточно.

Целью работы является исследование каталитических свойств различных моно- и диаминов в процессе образования сшитых композитов на основе системы PDMS-OH и TEOS, содержащих лекарственное средство, их влияние на морфологию композитов и кинетику высвобождения лекарственного средства.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Синтезированы силиконовые эластомеры на основе коммерчески доступного полидиметилсилоксана с концевыми гидроксильными группами (PDMS-OH) с использованием TEOS в качестве сшивающего агента и первичных аминных соединений в качестве катализаторов вулканизации PDMS-OH при комнатной температуре (схема 1). В синтезе и исследовании силиконовых композитов в качестве модельного лекарственного средства использовали натриевую соль диклофенака натрия. В качестве катализаторов исследовали высокомолекулярный и низкомолекулярные амины: гексаметилендиамин (HMDA, 1,6-гександиамин) и 1,4-бутандиамин (DAB, путресцин), которые можно рассматривать

Схема 1.



как низкомолекулярные фрагменты PDMS-NH₂, моделирующие концевые -(CH₂)_nNH₂ аминные группы, а также 3-аминопропилтриэтоксисилан (APTES). Последний выступает в роли катализатора вулканизации силикона, но также может образовать ксерогели диоксида кремния в результате совместных с TEOS реакций гидролиза-поликонденсации.

Композиты получали в виде объемных образцов (А и Б), представляющих собой цилиндры высотой 0.5–0.6 см и диаметром 2.5 см и пленок (В и Г) толщиной 0.3–0.5 мм.

При практически одинаковой слабой степени набухания всех образцов (до 10–15%) (рис. 1б) количество десорбированного диклофенака натрия из объемных образцов А составляет 5–12% и ~25% в случае, когда катализатором вулканизации является APTES (рис. 1а). Введение ~11% гидрофильного компонента PEG200 в гидрофобную матрицу (образцы Б) способствует повышению степени набухания, а также повышению степени высвобождения диклофенака натрия из всех образцов почти вдвое, до 20–30% (рис. 1в), кроме образца с использованием APTES. В последнем случае высвобождение

диклофенака натрия более низкое (до 6%), хотя степень набухания этого образца выше остальных и достигает 70% (рис. 1г).

Повышение степени набухания при введении PEG200 согласуется с известными представлениями о роли гидрофилизующих добавок (этиленгликоль, глицерин, полиэтиленгликоль разной молекулярной массы) как агентов, способствующих набуханию гидрофобной сшитой матрицы в воде и водных средах [20, 21]. С другой стороны, при смешении PEG200 (поверхностное натяжение γ 43.5 мН/м) с PDMS-OH (γ 24.8 мН/м) и TEOS (γ 24.8 мН/м) образуется эмульсионная система, в которой гидрофильные домены (микрокапли) PEG200 распределены в гидрофобной среде, вследствие чего появляется межфазная гидрофильно-гидрофобная поверхность. Введенные в эту систему катализаторы и диклофенак натрия располагаются специфическим образом, обусловленным наличием в их молекулах гидрофильных, гидрофобных и полярных групп, тем самым оказывая влияние на морфологию и кинетику высвобождения диклофенака натрия.

Из пленок В того же состава, что и объемные образцы Б (пленки В-HMDA, В-DAB и В-PDS

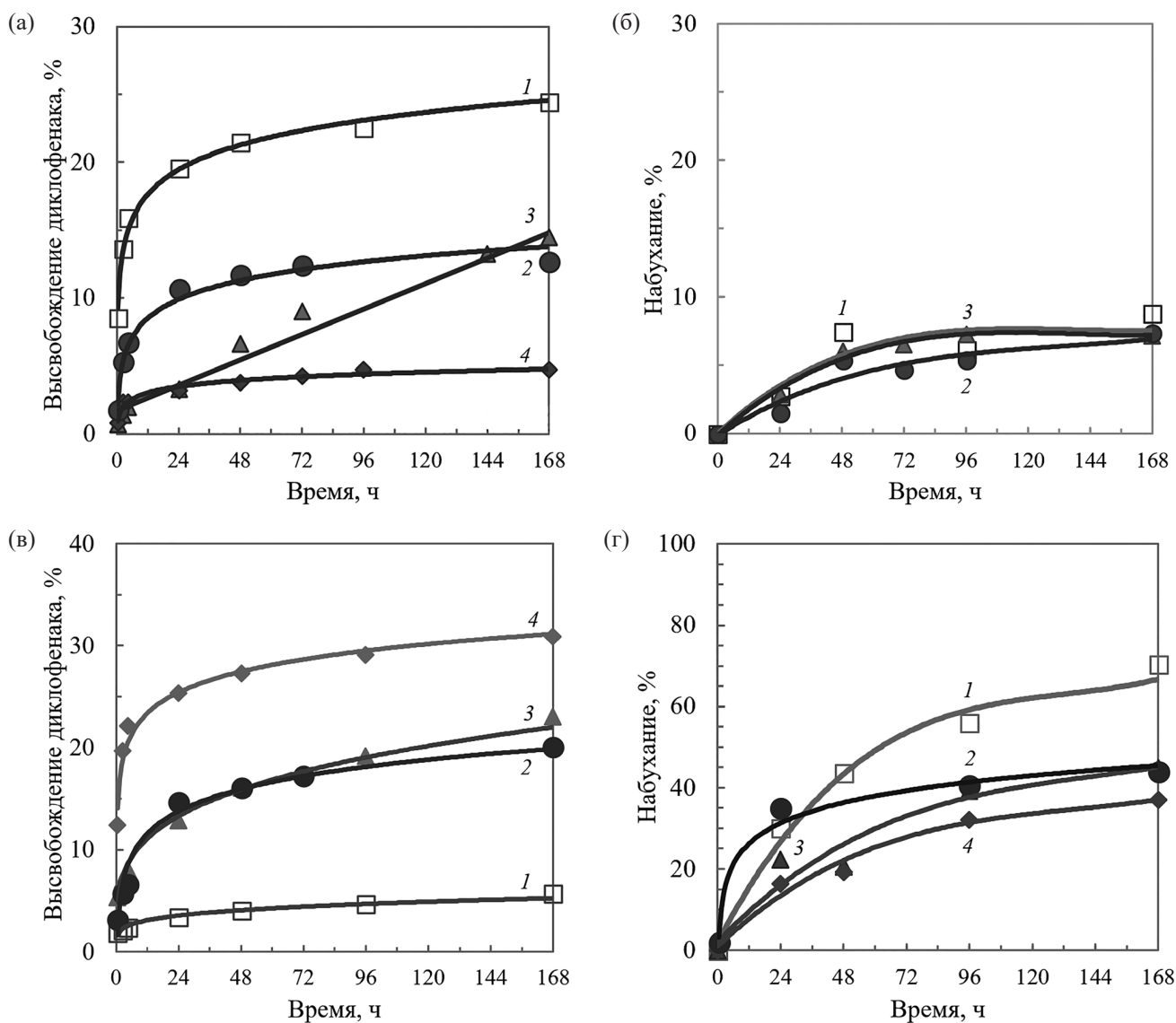


Рис. 1. Кинетические кривые высвобождения диклофенака натрия и степень набухания объемных образцов А (а, б) и Б (в, г). а, б: 1 – А-АПТ, 2 – А-НМДА, 3 – А-ПДС, 4 – А-ДАВ; в, г: 1 – Б-АПТ, 2 – Б-НМДА, 3 – Б-ПДС, 4 – Б-ДАВ.

(табл. 1) степень высвобожденного диклофенака натрия увеличивается до 52–58% (рис. 2а) при степени набухания 38, 57 и 38% соответственно (рис. 2б). Здесь исключение составляет пленка В-АПТ, аналогично объемному образцу Б-АПТ, степень высвобождения диклофенака натрия составляет ~10%, при относительно высокой степени набухания (около 80%). Повышение доли PEG200 в пленках с катализаторами НМДА и ДАВ до ~20 % (пленки Г-НМДА и Г-ДАВ, табл. 1) привело к увеличению количества высвобождаемого диклофенака натрия

до 65–70% в течение 3 сут (рис. 2а). Замечено, что при применении в качестве катализатора вулканизации полимерного амина PDMS-NH₂ пленка с 20% PEG200 не образуется.

Представляет интерес эффект, выявленный при сравнении пленок Г-НМДА и Г-ДАВ с добавлением ~20% PEG200. Степень высвобождения диклофенака натрия из этих пленок повышается до 65–70% (рис. 2а). При этом набухание пленки Г-НМДА максимальное (до 150%), а набухание пленки Г-ДАВ сравнимо с пленкой В-АПТ (80%),

Таблица 1. Составы и соотношение компонентов в объемных образцах и пленках.^a

Образец	PDMS-OH, мас% (ммоль)	TEOS, мас% (ммоль)	Катализатор, мас% (ммоль)	PEG200, мас% (ммоль)	Диклофенак натрия, мас% (ммоль)
A-APT	90.0 (0.05)	3.5 (0.34)	3.5 (0.32)	0.0	3.0 (0.19)
Б-APT	80.0 (0.05)	3.1 (0.34)	3.1 (0.32)	11.1 (1.25)	2.7 (0.19)
В-APT					
A-PDS	90.0 (0.05)	3.5 (0.34)	3.5 (0.078)	0.0	3.0 (0.19)
Б-PDS	80.0 (0.05)	3.1 (0.34)	3.1 (0.078)	11.1 (1.25)	2.7 (0.19)
В-PDS					
A-DAB	90.7 (0.05)	3.5 (0.34)	2.7 (0.61)	0.0	3.1 (0.19)
Б-DAB	81.6 (0.05)	3.2 (0.34)	1.2 (0.3)	11.3 (1.25)	2.7 (0.19)
В-DAB					
Г-DAB	73.3 (0.05)	2.8 (0.34)	1.1 (0.3)	20.4 (2.5)	2.4 (0.19)
A-HMDA	90.0 (0.05)	3.5 (0.34)	3.5 (0.6)	0.0	3.0 (0.19)
Б-HMDA	80.0 (0.05)	3.1 (0.34)	3.1 (0.6)	11.1 (1.25)	2.7 (0.19)
В-HMDA					
Г-HMDA	72.0 (0.05)	2.8 (0.34)	2.8 (0.6)	20.0 (2.5)	2.4 (0.19)

^a Использованы следующие обозначения образцов: объемные образцы без PEG200 – A-APT, A-PDS, A-DAB, A-HMDA; объемные образцы с содержанием PEG200 ~11% – Б-APT, Б-PDS, Б-DAB, Б-HMDA; пленки с содержанием PEG200 ~11% – В-APT, В-PDS, В-DAB и В-HMDA; пленки с содержанием PEG200 ~20% Г-DAB и Г-HMDA. Катализаторы: APT – 3-аминопропилтриэтоксисилан, PDS – PDMS-NH₂, DAB – диаминобутан, HMDA – гексаметилендиамин.

содержащей 11.1% PEG200, из которой, как было сказано выше, степень высвобождения диклофенака натрия составляет всего 10% (рис. 2б). Очевидно, что в исследованных образцах набухание не является

основным фактором, определяющим высвобождение диклофенака натрия из композитов. Степень и кинетика высвобождения могут быть связаны с различным распределением диклофенака натрия в

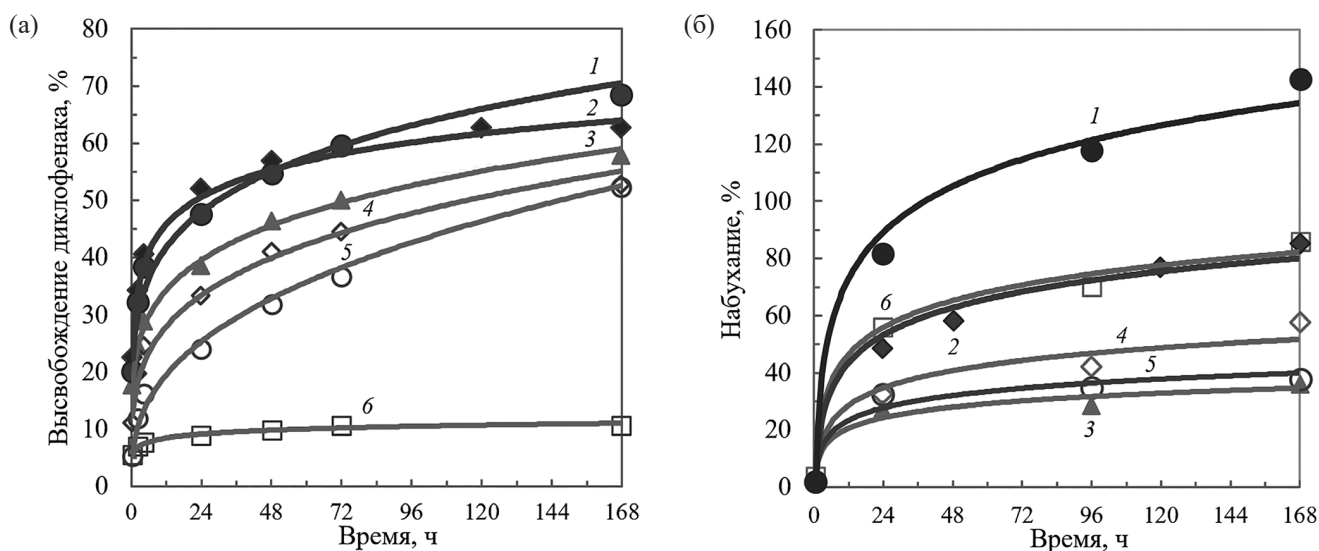


Рис. 2. Кинетические кривые высвобождения диклофенака натрия (а) и набухания пленок (б) в зависимости от типа катализатора и количества PEG200. 1 – Г-HMDA, 2 – Г-DAB, 3 – В-PDS, 4 – В-DAB, 5 – В-HMDA, 6 – В-APT.

компонентах пленки, взаимодействием составляющих композитов друг с другом, термодинамикой поверхности пленок (свободной поверхностной энергией), а также с морфологией образцов.

В табл. 2 приведены значения свободной поверхностной энергии пленок. Свободная поверхностная энергия пленок В-АРТ, В-PDS и В-DAB находится в интервале 15.9–35.2 мН/м, причем ее дисперсионные составляющие, которые обусловлены ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями, выше полярных (сильные взаимодействия и водородные связи). Пленка В-HMDA имеет неожиданно высокую поверхностную энергию, в основном за счет полярной составляющей. Увеличение количества PEG200 в образце Г-DAB до 20% повысило значение свободной поверхностной энергии, причем за счет дисперсионной составляющей. Однако в пленке Г-HMDA увеличение PEG200 до 20%, наоборот, способствовало понижению свободной поверхностной энергии за счет резкого уменьшения полярной составляющей. Вероятной причиной высокой свободной поверхностной энергии пленки В-HMDA является то, что полярные аминные группы гексаметилендиамина в процессе формирования пленки в основном располагаются близко к поверхности, граничащей с воздухом, аналогично тому, как это обнаружено в случае с катализатором PDMS-NH₂ [15]. Понижение поверхностной энергии при увеличении доли PEG200 в пленке до 20.0% (и, соответственно, доли гидроксильных групп), в большей степени за счет полярной составляющей, может быть результатом взаимодействия аминных

групп катализатора с гидроксильными группами полиэтиленгликоля.

На СЭМ-снимках пленки В-АРТ (рис. 3) проявляются трещины и глобулярные включения различного диаметра (около 0.1, 4, 40 мкм). Глобулярные включения образованы микрокаплями гидрофильного полиэтиленгликоля в гидрофобной силиконовой матрице. Наличие трещин может способствовать относительно высокой степени набухания пленок в растворе NaCl (рис. 2б). Однако низкая степень высвобождения диклофенака натрия (~10%) свидетельствует о том, что здесь механизм диффузии, контролируемый набуханием, не является решающим, а есть другие факторы, препятствующие высвобождению диклофенака натрия. Судя по снимкам (рис. 3а–в) основная часть диклофенака натрия (возможно, в координации с АРТЕS) находится внутри микроглобул PEG200, гидрофильная поверхность которых окружена гидрофобным слоем полисилоксановой сетки. Это затрудняет проникновение (доступ) водного раствора NaCl в микрокапли PEG200, поэтому диффузия диклофенака натрия в раствор затруднена, что и объясняет низкую степень его высвобождения. На рис. 3г зеленый цвет внутри глобулы обусловлен атомами хлора, присутствующими в молекуле диклофенака натрия, свидетельствует о его включении в микрокапли PEG200.

ИК спектры смеси диклофенака натрия с АРТЕS подтверждают предположение об их координации (рис. 4). В ИК спектрах АРТЕS и диклофенака натрия присутствуют все характеристические полосы валентных и деформационных колебаний [22, 23]. В ИК спектре смеси АРТЕS и диклофенака натрия

Таблица 2. Контактные углы смачивания пленок полярным (вода) и неполярным растворителем (метилениодид) и значения свободной поверхностной энергии, рассчитанные методом Оунса, Вендта, Рабеля и Кьельбле по измеренным значениям углов смачивания.

Образец с PEG200 (%)	Контактные углы смачивания, град		Поверхностная энергия, мН/м		
	вода	CH ₂ I ₂	γ	γ^d	γ^p
В-АРТ (11.1%)	92.2	73.4	22.4	17.8	4.6
В-PDS (11.1%)	70.8	61.2	35.2	21.0	14.1
В-DAB (11.3%)	101.2	83.7	15.9	14.0	1.9
Г-DAB (20.4%)	104.2	66.2	25.2	24.7	0.6
В-HMDA (11.1%)	40.2	88.8	65.8	3.0	62.8
Г-HMDA (20.0%)	103.1	93.8	11.3	9.6	1.3

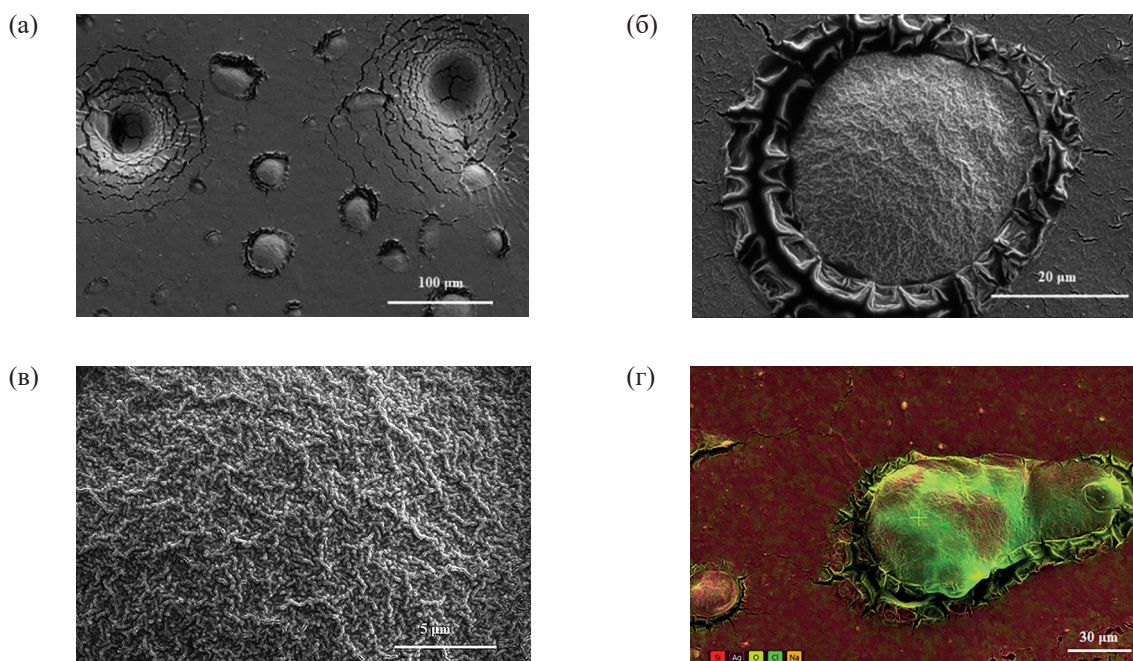


Рис. 3. Микрофотографии поверхности пленки В-АРТ, содержащей диклофенак натрия и ~11% полиэтиленгликоля. Пленка получена из PDMS-OH и TEOS в присутствии катализатора АРТЕС.

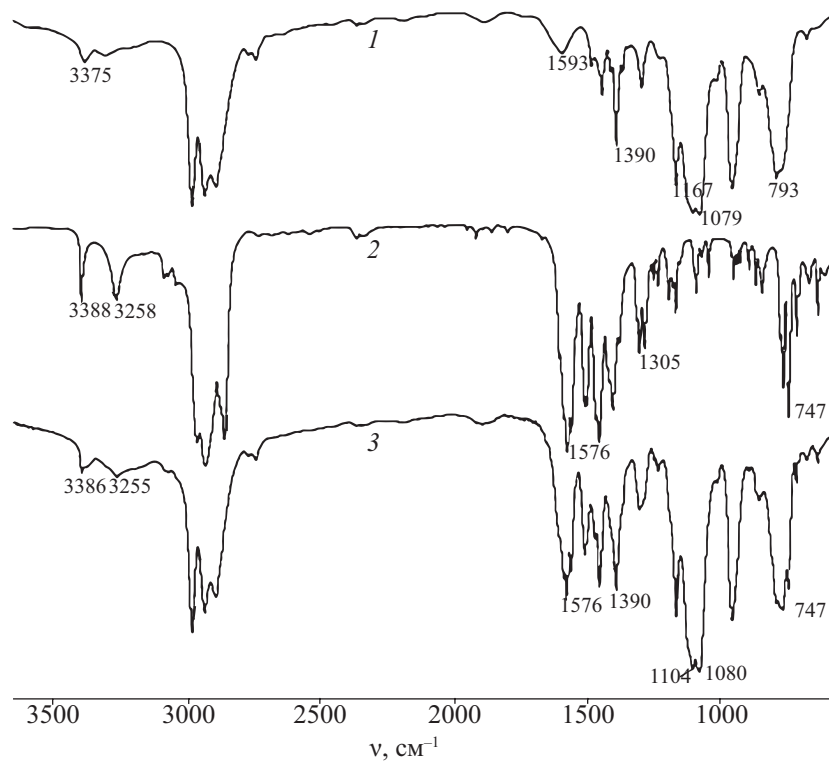


Рис. 4. ИК спектры АРТЕС (1), диклофенака натрия (2) и их смеси (3).

наблюдаются следующие изменения: исчезновение пиков деформационных колебаний (см^{-1}) APTES 1593 (NH_2), 1443 [$\text{CH}(\text{CH}_3)$], 1365, 1296 [$\text{CH}(\text{CH}_2)$], валентных колебаний диклофенака натрия 1283 (C-N), 2924 и 2854 [$\text{CH}(\text{CH}_2)$], полоса 793 (Si-O) совмещается с полосой 767 и 747 (CH) диклофенака натрия. Исчезает пик 1401 [$\nu_s(\text{COO}^-)$], но полоса 1575 [$\nu_{as}(\text{COO}^-)$] остается без изменений. В области 2700–3500 см^{-1} присутствует широкая полоса, характерная для группы NH APTES с максимумами при 3386 и 3256 см^{-1} , которые совпадают с пиками NH диклофенака натрия. Исходя из этих данных, в композиционной смеси возможна координация NH_2 -групп преимущественно с карбоксилат-ионом и гидролиз алкоксигрупп APTES с выделением этилового спирта (представлено на схеме 2).

Дифрактограммы пленки В-АПТ и диклофенака натрия показаны на рис. 5. На пленке практически отсутствуют рефлексы диклофенака натрия, что может быть следствием нарушения его кристаллической решетки вследствие взаимодействия с составляющими композита, в частности APTES. Двугорбость аморфного гало обусловлена наличием двух структурированных областей ближнего порядка аналогично ранее обнаруженному в ксерогелях диоксида кремния APTES-TEOS [18].

Пленка В-PDS (рис. 6) характеризуется наличием структурированных участков, а также неоднородных

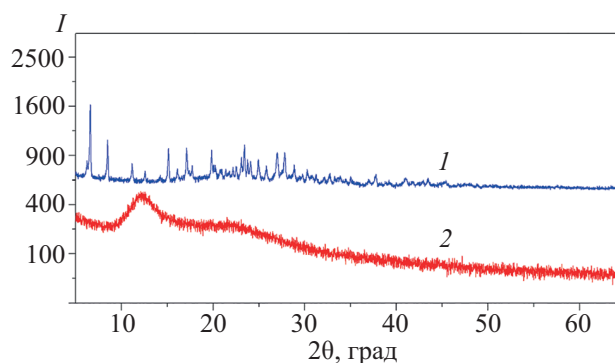
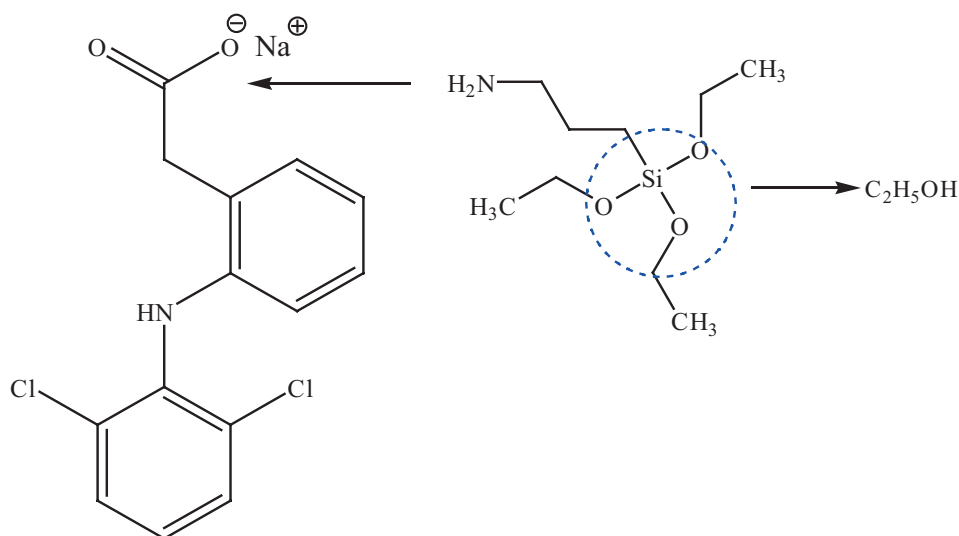


Рис. 5. Дифрактограммы диклофенака натрия (1) и пленки В-АПТ, содержащей ~11% PEG200. Пленка получена взаимодействием PDMS-OH и TEOS в присутствии катализатора APTES.

включений размерами 5–30 мкм, которые образованы гидрофильными доменами PEG200 в силиконовой матрице.

В ИК спектрах PDMS- NH_2 присутствуют характеристические полосы валентных колебаний 2961, 2925, 2880 (CH_3 и CH_2), 1260 (Si-CH_3), 1087 и 1026 (Si-O-Si), 3300–3400 см^{-1} (NH_2); деформационных колебаний 1580 (NH_2), 1450–1460 см^{-1} (CH_3 и CH_2) [24]. В ИК спектрах смеси PDMS- NH_2 и диклофенака натрия присутствуют все основные характеристические полосы PDMS- NH_2 и диклофенака натрия, и нет сдвигов полос поглощения, т. е. практически

Схема 2.



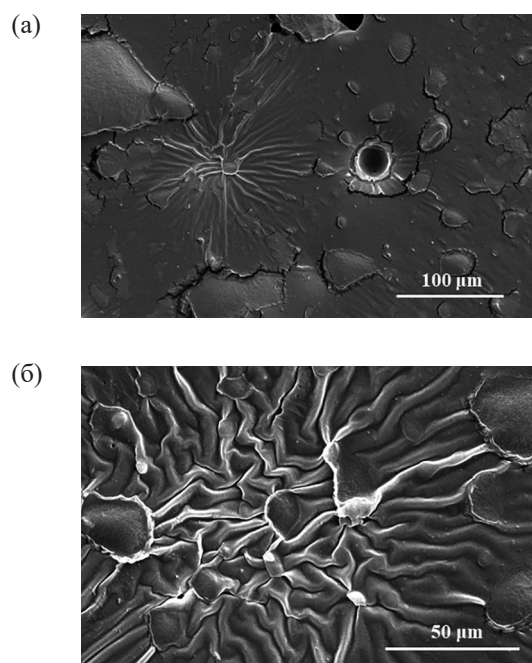


Рис. 6. Микрофотографии поверхности пленки B-PDS, содержащей диклофенак натрия и ~11% PEG200. Пленка получена взаимодействием PDMS-OH и TEOS в присутствии катализатора PDMS-NH₂.

нет взаимодействия между их функциональными группами. Вероятно, в пленке B-PDS диклофенак натрия распределен равномерно по всему образцу, что характерно для матричного распределения, и это способствует более высокой степени высвобождения (~60%) при невысокой степени набухания (до 40%).

СЭМ-изображения поверхности пленок B-HMDA (мольное соотношение диклофенак натрия:APTES:PEG = 1:3.2:6.6) и Г-HMDA (мольное соотношение диклофенак натрия:APTES:PEG = 1:3.2:13.2) показаны на рис. 7 и 8. В пленку B-HMDA (рис. 6) включены как отдельные конгломераты, образованные из ориентированно направленных «лепестков», так и области, состоящие из слоистых образований и отдельных частиц разной степени упорядоченности. С увеличением количества PEG200 в пленке Г-HMDA изменяется морфология пленки (рис. 7). СЭМ-Изображения показывают наличие конгломератов (а, б), однако лепестки менее ориентированы, чем в образце B-HMDA. В пленке появились области иной структуры, в виде цепочек (в, г), расположенных между конгломератами (д).

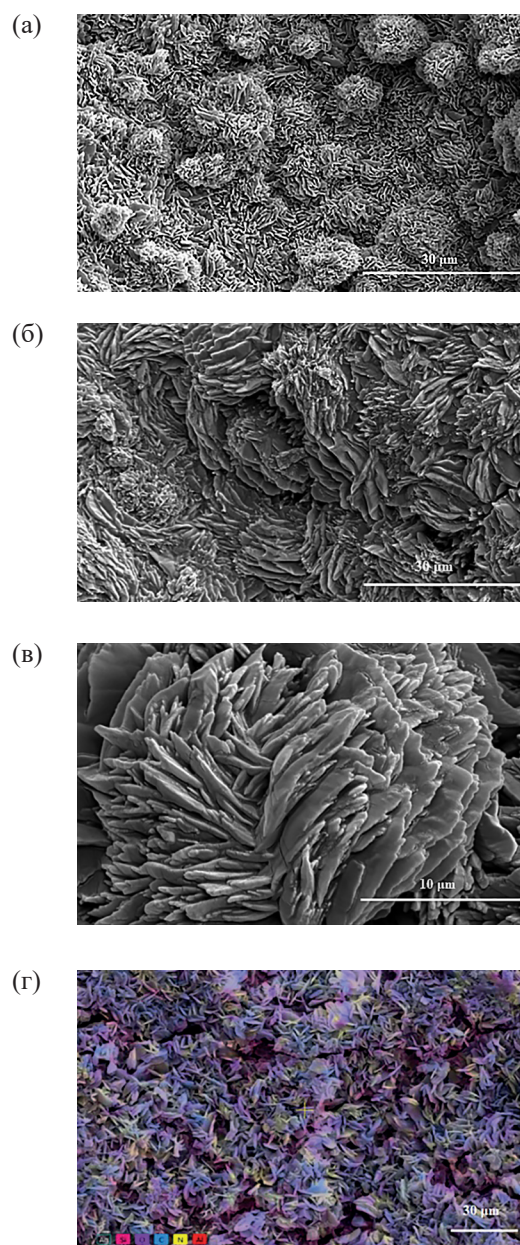


Рис. 7. Микрофотографии поверхности пленки B-HMDA, содержащей диклофенак натрия и ~11% полиэтиленгликоля. Пленка получена взаимодействием PDMS-OH и TEOS в присутствии катализатора HMDA.

Наличие структурированных частиц и областей в пленках B-HMDA и Г-HMDA, а также изменения в морфологии пленок при увеличении количества PEG является следствием специфического расположения катализатора гексаметилендиамина в смеси PDMS-OH, TEOS, PEG200 и диклофенака натрия

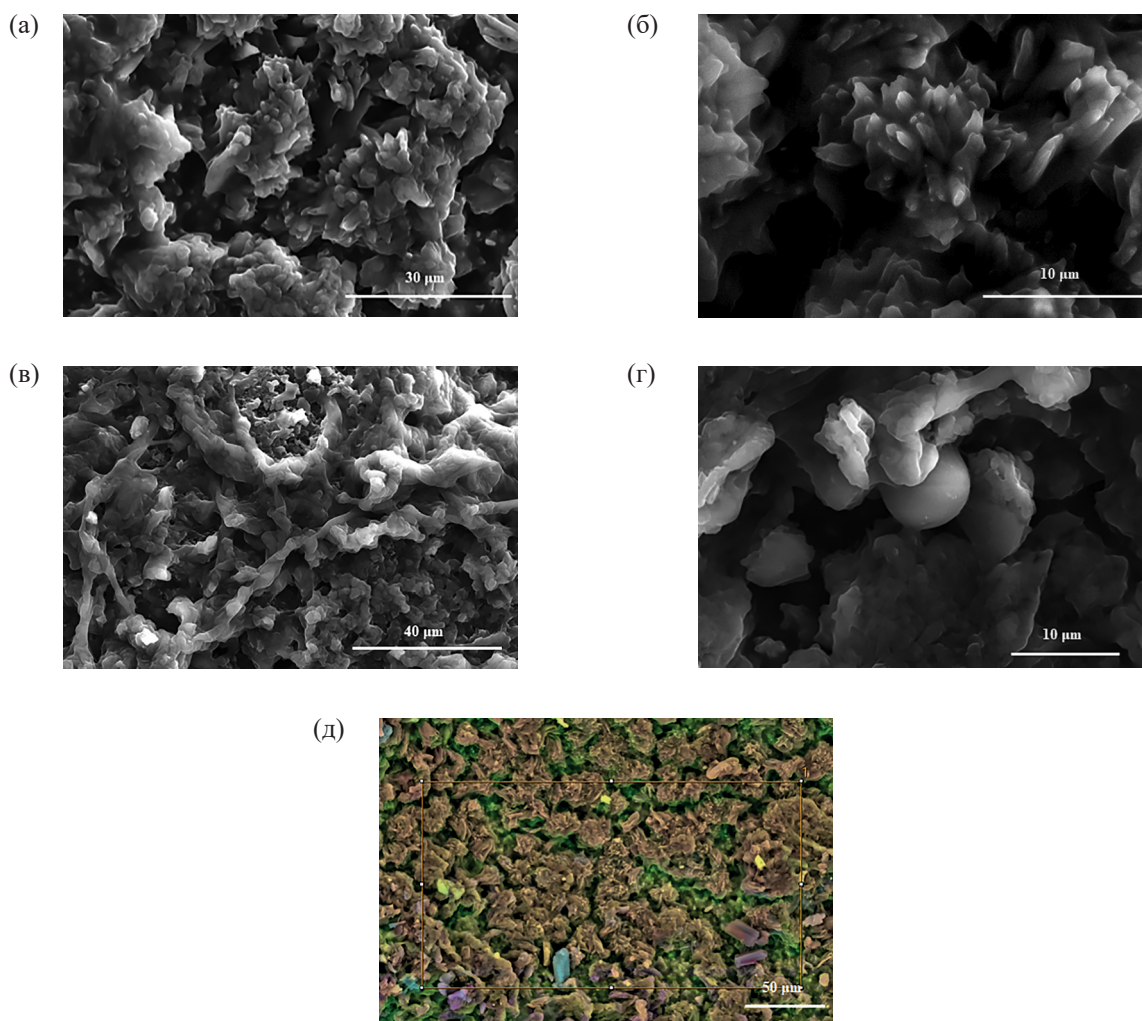


Рис. 8. Микрофотографии поверхности пленки Γ -HMDA, содержащей диклофенак натрия и $\sim 20\%$ PEG200. Пленка получена взаимодействием PDMS-OH и TEOS в присутствии катализатора HMDA.

на начальной стадии формирования пленок и их возможного взаимодействия.

На рис. 9 показаны дифрактограммы HMDA, диклофенака натрия и пленок, содержащих 11% PEG200 (B-HMDA) и 20% PEG200 (Γ -HMDA). На пленке B-HMDA не проявляются кристаллические рефлексы ни диклофенака натрия, ни HMDA, очевидно, вследствие того, что они инкорпорированы в структуру или связаны с ее компонентами. Однако на дифрактограмме пленки Γ -HMDA с 20% PEG200 наблюдаются рефлексы при $2\theta = 11.07, 14.66, 18.21, 20.89, 21.33, 21.91, 24.43, 24.86, 26.06$ и $27.72, 41.60$ и 62.68° с межплоскостными расстояниями $d = 7.99,$

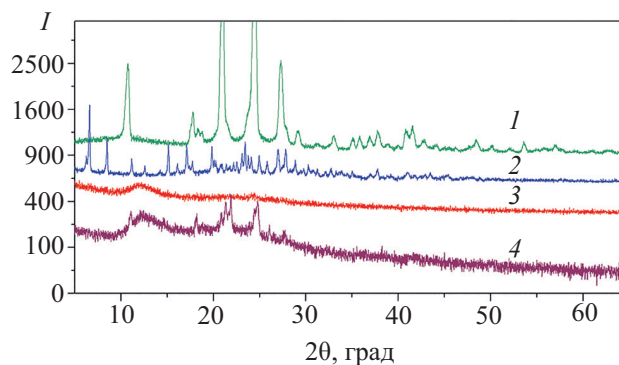


Рис. 9. Дифрактограммы гексаметилендиамина (1), диклофенака натрия (2), пленки B-HMDA (3, 11% PEG200), пленки Γ -HMDA (4, 20% PEG200).

6.04, 4.87, 4.25, 4.16, 4.06, 3.64, 3.58, 3.42, 3.22, 2.17 и 1.48 Å, свидетельствующие о возможном образовании комплекса. В этот комплекс входят диклофенак натрия и HMDA, так как их рефлексы и межплоскостные расстояния соответствуют предполагаемому комплексу (дифрактограмма диклофенака натрия имеет рефлексы с $2\theta = 20.95, 21.42, 24.94, 27.83, 41.81$ и 63.62° с межплоскостными расстояниями 4.24, 4.15, 3.57, 3.21, 2.16 и 1.46 Å; дифрактограмма HMDA имеет рефлексы с $2\theta = 21.92, 24.56, 41.50$ и 62.92° с межплоскостными расстояниями 4.06, 3.63, 2.17 и 1.48 Å). Исходя из исследований, проведенных с использованием программного обеспечения X'Pert High ScorePlus, ICSD и COD, можно предположить образование структуры, включающей диклофенак натрия, PEG и HMDA. Предполагаемая структура может содержать от 2 до 4 молекул диклофенака натрия, которые связаны друг с другом, с HMDA и PEG200.

О возможности формирования таких структур свидетельствуют изменения в ИК спектрах диклофенака натрия в смесях с HMDA и PEG200 (рис. 10 и 11). Так, в спектрах смеси диклофенака натрия и HMDA исчезают пики валентных колебаний 1401, 1575 (COO^-) диклофенака натрия и

1609 (NH) HMDA, появляется новый пик 1583 см^{-1} вследствие взаимодействия группы NH_2 с COO^- (рис. 10). В спектрах смеси диклофенака натрия и PEG200 исчезают пики валентных колебаний 1283 и 1305 см^{-1} (C–N), 1506 (фенилацетатное кольцо) и 1401 см^{-1} (COO^-), а полоса 1575 см^{-1} (COO^-) сдвигается до 1586 см^{-1} (рис. 11). Вероятно, в смеси диклофенака натрия с PEG200 имеет место взаимодействие гидроксильных групп PEG200 с карбонильной группой и образование водородных связей между NH-группой диклофенака натрия и гидроксильными группами PEG200. В спектрах смеси HMDA с PEG200 в области $3000\text{--}3500\text{ см}^{-1}$ валентные колебания группы NH_2 попадают под полосу валентных колебаний O–H PEG200 с максимумом 3358 см^{-1} , который может быть суммой полос 3329 см^{-1} HMDA и 3397 см^{-1} PEG200; пик 1609 см^{-1} (NH) сдвигается и раздваивается на две полосы 1602 и 1653 см^{-1} . Изменения в ИК спектрах при взаимодействии HMDA с PEG200 происходят вследствие образования водородных связей между гидроксильной и аминной группами. Вероятные взаимодействия между диклофенаком натрия, HMDA и PEG200 представлены на схеме 3.

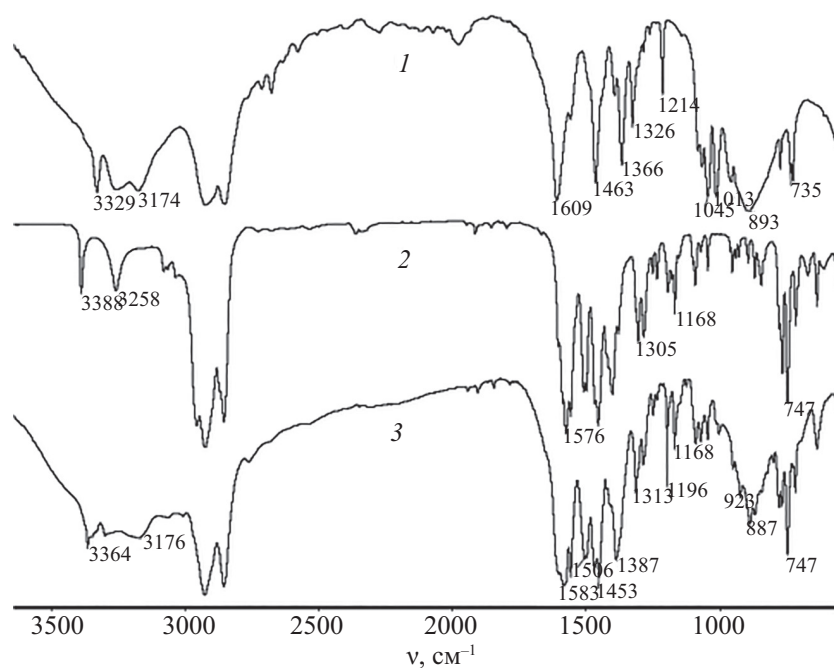


Рис. 10. ИК спектры HMDA (1), диклофенака натрия (2) и их смеси (3).

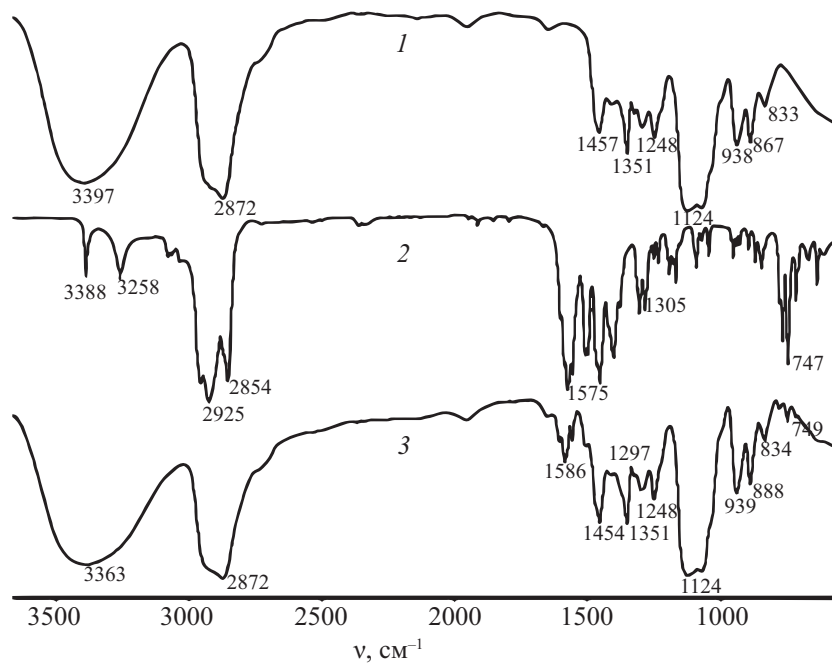
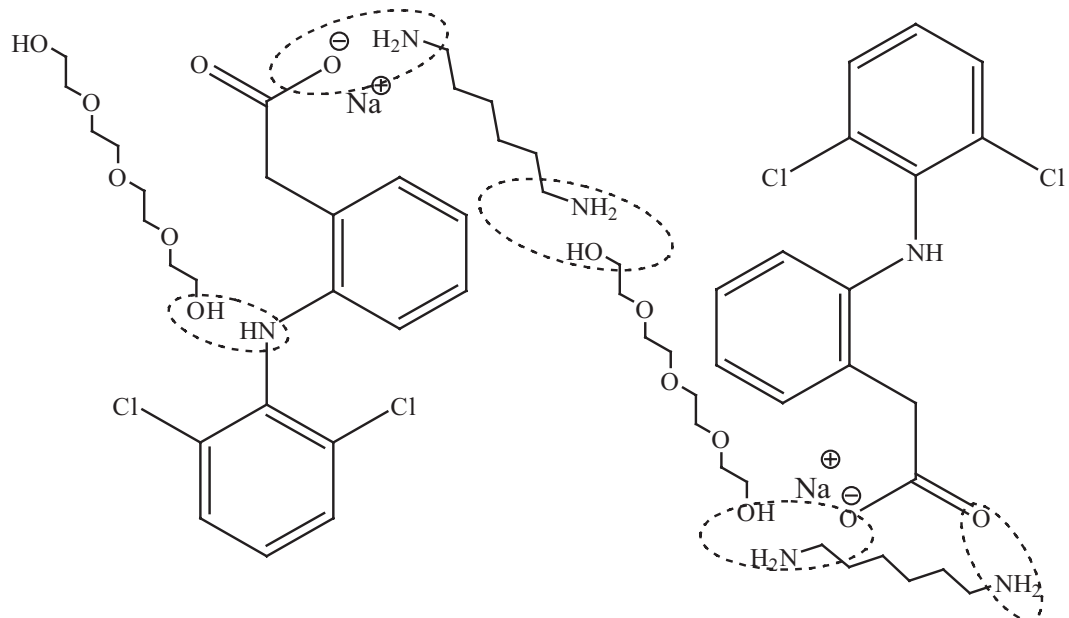


Рис. 11. ИК спектры PEG200 (1), диклофенака натрия (2) и их смеси (3).

Схема 3.



ВЫВОДЫ

Молекулярная масса и химическое строение исследованных аминных катализаторов оказывают существенное влияние на морфологию, набухание, свободную поверхностную энергию пленок, и в конечном итоге, определяют кинетику и степень высвобождения диклофенака натрия. При использовании в качестве катализаторов диаминобутана и гексаметилендиамин вероятен механизм высвобождения диклофенака натрия, обусловленный набуханием, так как количество высвобождаемого из пленок диклофенака увеличивается с повышением степени набухания. Повышению степени набухания способствует наличие полиэтиленгликоля в гидрофобных силиконовых матрицах. Обнаружено, что при содержании 20% PEG200 в пленках с гексаметилендиамином формируются структуры, включающие диклофенак натрия, PEG200 и HMDA. При использовании в качестве катализатора APTEs степень высвобождения диклофенака натрия не зависит от степени набухания. С одной стороны, наличие PEG200 способствует набуханию, что согласуется с известными данными о его роли «проводника» водных растворов в гидрофобные матрицы, и набухание происходит за счет разрывания полимерных цепей между узлами сетки. Но, с другой стороны, в композиционной смеси с APTEs PEG200 играет роль резервуара, в который включен диклофенак натрия, координированный с катализатором, вследствие чего не происходит его диффузия во внешнюю среду. Сравнение значений свободной поверхностной энергии и соотношений их полярных и дисперсионных составляющих позволяет сделать предварительные предположения о морфологии пленок (расположении функциональных групп компонентов внутри или на поверхности пленок, их взаимодействии друг с другом). В ряду исследованных соединений три низкомолекулярных амина (APTEs, DAB и HMDA) выполняют роль катализаторов, но в отличие от высокомолекулярного диамин PDMS-NH₂ они одновременно могут служить модификаторами модельного лекарственного соединения диклофенака натрия при наличии в системе гидрофилизующего компонента – полиэтиленгликоля.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали коммерчески доступные реагенты без дополнительной очистки: полидиметилсилоксан с концевыми гидроксильными группами PDMS-OH (Gelest, DMS-S32, 1800–2200 сСт, ~36000 г/моль), полидиметилсилоксан с концевыми аминными группами PDMS-NH₂ (Gelest, DMS-A11, 10–15 сСт, 850–900 г/моль), 3-аминопропилтриэтоксисилан (APTEs, Gelest), тетраэтоксисилан (TEOS, Sigma-Aldrich, 99%), полиэтиленгликоль (PEG200, Sigma-Aldrich), диклофенак натрия (Sigma-Aldrich), гексаметилендиамин (1,6-диаминогексан, HMDA, Sigma-Aldrich, 98%), диаминобутан (1,4-бутандиамин, DAB, Fluka AG, Buchs SG, ≥99%), метилениодид (98%, ООО РЕАХИМ). Гексаметилендиамин и диаминобутан – кристаллические вещества с температурами плавления 38 и 27°C соответственно. Физиологический раствор (0.9%-ный раствор NaCl) готовили растворением 9 г NaCl (ХЧ, ООО РЕАХИМ) в 1 л дистиллированной воды (дистиллятор Z-5Z, Nanjing Everich Medicare Import & Export Co. Ltd). Диклофенак натрия представляет собой субстанцию, ИК спектр и дифрактограмма которой совпадают с данными [25] для безводной формы. Диклофенак натрия относится к классу II (низкая растворимость, высокая проницаемость), согласно системе BCS (Биофармацевтическая классификационная система).

Синтез композитных образцов. Композиты получали в виде объемных образцов (А, Б), представляющих собой цилиндры высотой 0.5–0.6 см и диаметром 2.5 см, и пленок (В и Г) толщиной 0.3–0.5 мм. Состав образцов (мас%, ммоль) приведен в табл. 1.

Синтез объемных образцов (А). 1.8 г PDMS-OH смешивали с 0.07 г TEOS, тщательно перемешивали вручную в течение 4–5 мин, затем добавляли последовательно 0.06 г диклофенака натрия, 0.07 г катализатора (APTEs, PDMS-NH₂ или HMDA) или 0.054 г DAB, вновь перемешивали 2–3 мин, и затем подвергали ультразвуковому воздействию в течение 5 мин.

Синтез объемных образцов, содержащих 11% PEG200 (Б). 1.8 г PDMS-OH сначала смешивали с 0.25 (или 0.5) г PEG200, тщательно перемешивали в течение 4–5 мин, затем добавляли 0.06 г диклофенака натрия, 0.07 г катализатора (APTEs, PDMS-NH₂) или 0.027 г катализатора DAB. После перемешивания

в течение 8–10 мин смесь оставляли в термощкафу при 39–40°C до формирования сшитого образца.

Синтез композитных пленок В и Г. Готовые композитные смеси сразу выливали в пластиковые чашки Петри диаметром 4.5 см. В результате образуются пленки, легко снимаемые с пластиковой поверхности. Все образцы готовили при комнатной температуре (23–25°C), но в случае диаминобутана и гексаметилендиамина смесь подогревали до 40°C, чтобы перевести амины в жидкую форму. После смешения всех компонентов образцы помещали в термостат и выдерживали при 39–40°C до образования сшитого композита.

Высвобождение диклофенака натрия в 0.9%-ном растворе NaCl определяли спектрофотометрически (Cary 100 UV-Vis Spectrophotometer, Agilent Technologies) при длине волны 275 нм. Из каждого образца вырезали по три фрагмента массой 0.05–0.1 г и помещали в 5 мл раствора NaCl в пробирки Эппендорфа. Через определенные интервалы времени растворы отбирали и определяли в них количество десорбированного диклофенака натрия, в пробирки заливали свежую порцию раствора NaCl. Количество высвобожденного диклофенака натрия рассчитывали, как среднее 3 измерений. В течение всего времени эксперимента образцы выдерживали в термостате при 37–38°C. Среднеквадратическое отклонение измерений R^2 составляло 0.87–0.99 для объемных образцов и 0.96–0.99 для пленок.

Набухание образцов. Взвешенные фрагменты образцов (0.15–0.2 г) помещали в бюксы с 5 мл раствора NaCl, оставляли при температуре 37–38°C, периодически помешивая вручную. Через каждые 24 ч сливали жидкость, доставали образец, сушили фильтровальной бумагой и взвешивали. Затем образец вновь помещали в свежую порцию раствора NaCl. Коэффициент набухания рассчитывали по отношению прироста в весе к начальному весу образца:

$$\text{Набухание, \%} = \frac{w - w_0}{w_0} \cdot 100\%,$$

где w_0 – начальный вес образца, w – вес набухшего образца через определенный интервал времени.

Измерения контактных углов смачивания пленок полярным (вода) и неполярным (метилениодид) растворителями проведены на приборе для определения контактных углов смачивания

CAM 101 (KSV Instruments Ltd, Finland). Прибор оснащен программным обеспечением для расчета свободной поверхностной энергии и ее полярной и дисперсионной составляющих методами разных авторов (Зисмана, Фоукса, Ву и Оунса, Вендта, Рабеля и Кьельбле) [26] по измеренным значениям углов смачивания. Контактные углы смачивания замеряли на трех разных участках пленки в течение 30 с (60 кадров). Отклонения от среднего значения составляли $\pm 2\%$ на пленках с APTES, PDMS-NH₂ и диаминобутаном и $\pm 6\%$ на пленках с гексаметилендиаминном. Для расчета свободной поверхностной энергии методом Оунса, Вендта, Рабеля и Кьельбле использовали значения первых 10 с (35–37 кадров), так как в этом интервале изменение углов из-за особенностей поверхности пленок было минимальным ($\pm 0.15^\circ$) для всех растворителей.

Морфологические исследования поверхности пленок выполнены методом сканирующей электронной микроскопии на сканирующем электронном микроскопе Prisma E SEM (ThermoFisher). ИК спектры образцов сняты на приборе FTIR Avatar Nicolet. Дифрактограммы сняты на рентгеновском дифрактометре EMPYREAN, Panalytical Company (45 кВ, 40 мА) с облучением Cu-K α .

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Фармазян Зоя Меликовна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9841-5586>

Атабекян Мари Лёваевна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5265-5469>

Акопян Эдуард Акопович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2409-1894>

Топузян Виген Оникович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1721-1993>

Аракелова Эмма Рубеновна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6640-8998>

Григорян Сусанна Левоновна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6342-4060>

Григорян Степан Григорьевич, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7193-9803>

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Mojsiewicz-Pieńkowska K.* In: Handbook of Polymers for Pharmaceutical Technologies. Beverly: Scrivener Publishing LLC, 2015. Vol. 2. P. 363. <https://doi.org/10.1002/9781119041412ch13>
2. *Mashak A., Rahimi A.* // Iran. Polym. J. 2009. Vol. 18. N 4. P. 279.
3. *Aliyar H., Schallau G.* // Therapeutic Delivery. 2015. Vol. 6. N 7. P. 827. doi 10.4155/tde.15.39
4. *Stewart S., Domínguez-Robles J., Donnelly R., Larrañeta E.* // Polymers. 2018. Vol. 10. N 12. P. 1379. doi 10.3390/polym10121379
5. *Rongthong T., Qnouch A., Maue Gehrke M., Paccou L., Oliveira P., Danede F., Verin J., Vincent C., Willart J.F., Siepmann F., Siepmann J.* // Regen. Biomater. 2023. Vol. 10. Art. ID rbad008. doi 10.1093/rb/rbad008
6. *Siepmann J., Peppas N.A.* // Adv. Drug Deliv. Rev. 2001. Vol. 48. P. 39. doi 10.1016/j.addr.2012.09.028
7. *Gao Z., Schulze Nahrup J., Mark J.E., Sakr A.* // J. Appl. Polym. Sci. 2003. Vol. 90. P. 658. doi 10.1002/app.12700
8. *Langer R., Peppas N.A.* // Rev. Macromol. Chem. Phys. 1983. Vol. C23. P. 61. doi 10.1080/07366578308079439
9. *Snorraddottir B.S., Gudnason P., Scheving R., Thorsteinsson F., Masson M.* // Pharmazie. 2009. Vol. 64. N 1. P. 19. doi 10.1691/ph.2008.8206
10. *Snorraddottir B.S., Gudnason P., Thorsteinsson F., Masson M.* // Eur. J. Pharm. Sci. 2011. Vol. 42. N 5. P. 559. doi 10.1016/j.ejps.2011.02.0111
11. *Mazurek P., Brook M.A., Skov A.L.* // Langmuir. 2018. Vol. 34. N 38. P. 11559. doi 10.1021/acs.langmuir.8b02039
12. *Malcolm R., McCullagh S., Woolfson A., Gorman S., Jones D., Cuddy J.* // J. Control. Release. 2004. Vol. 97. N 2. P. 313. doi 10.1039/b313483k
13. *Soulas D.N., Sanopoulou M., Papadokostaki K.G.* // Mater. Sci. Eng. 2013. Vol. 33. N 4. P. 2122. doi 10.1002/app.38711
14. *Brook M.A., Holloway A.C., Kenneth K., Ng., Hrynyk M., Moore C., Ryan L.* // Int. J. Pharm. 2008. Vol. 358. N 1. P. 121. doi 10.1016/j.ijpharm.2008.02.029
15. *Rajendra V., Gonzaga F., Brook M.A.* // Langmuir. 2012. Vol. 28. P. 1470. doi 10.1021/la203550
16. *Atabekyan M.L., Farmazyan Z.M., Grigoryan S.G., Lavanant L., Topuzyan V.O.* Pat. EU 4322906 (2024); Pat. JP 2024514128A (2024); Pat. 3214923 (2023) Canada; Pat. US 20240197648 (2024).
17. *Ottenbrite R.M., Wall J.S., Siddiqui J.A.* // J. Am. Ceram. Soc. 2000. Vol. 83. N 12. P. 3214. doi 10.1111/j.1151-2916.2000.tb01709.x
18. *Farmazyan Z.M., Atabekyan M.L., Hakobyan E.H., Shahkhatuni A.G., Arakelova E.R., Grigoryan S.L., Grigoryan S.G., Topuzyan V.O.* // Chem. J. Armenia. 2022. Vol. 75. N 3–4. P. 321. doi 10.54503/0515-9628-2022.75.3-321
19. *Sánchez-Téllez D.A., Rodríguez-Lorenzo L.M., Téllez-Jurado L.* // Carbohydrate Polym. 2019. Vol. 249. P. 115590. doi 10.1016/j.carbpol.2019.115590
20. *Carelli V., Di Colo G.* // J. Pharm. Sci. 1983. Vol. 72. N 3. P. 316. doi 10.1002/jps.2600720329
21. *Colo G.D.* // Biomaterials. 1992. Vol. 13. N 12. P. 850. doi 10.1016/0142-9612(92)90178-q
22. *Peña-Alonso R., Rubio F., Rubio J., Oteo J.L.* // J. Mat. Sci. 2007. Vol. 42. N 2. P. 595 doi 10.1007/s10853-006-1138-9
23. *Kovala-Demertzi D., Mentzafos D., Terzis A.* // Polyhedron. 1993. Vol. 12. N 11. P. 1361. doi 10.1016/s0277-5387(00)84327-2
24. *Tasić A.M., Pergal M.V., Antić M.P., Antić V.V.* // J. Serb. Chem. Soc. 2017. Vol. 82. N 12. P. 1395. doi 10.2298/JSC170427082T
25. *Bartolomei M., Rodomonte A., Antoniella E., Minelli G., Bertocchi. P.* // J. Pharm. Biomed. Anal. 2007. Vol. 45. N 3. P. 443. doi 10.1016/j.jpba.2007.07.002
26. *Kloubek J.* // Adv. Colloid Interface Sci. 1992. Vol. 38. P. 99. doi 10.1016/0001-8686(92)80044-x

Amino Catalysts in the Synthesis of Cross-Linked Silicone Diclofenac-Containing Composites

Z. M. Farmazyan¹, M. L. Atabekyan¹, E. A. Akobyan¹, V. O. Topuzyan¹,
E. R. Arakelova², S. L. Grigoryan², and S. G. Grigoryan^{1,*}

¹ *Institute of Fine Organic Chemistry named after A. L. Mnjoyan,
Scientific and Technological Centre of Organic and Pharmaceutical Chemistry
of the National Academy of Sciences of the Republic of Armenia,
Yerevan, 0014 Armenia*

² *National Polytechnic University of Armenia, Yerevan, 0009 Armenia
e-mail: grigstepan@yahoo.com

Received September 13, 2024; revised October 21, 2024; accepted November 7, 2024

Low molecular mono- and diamines (3-aminopropyltriethoxysilane, hexamethylenediamine, 1,4-diaminobutane), and high molecular weight polydimethylsiloxane with terminal amine groups were studied as catalysts in the synthesis of cross-linked composite films based on polydimethylsiloxane with terminal hydroxyl groups, tetraethoxysilane a cross-linking agent and containing sodium diclofenac as a physiologically active compound. Polyethylene glycol PEG200 was used as a hydrophilizing component for the hydrophobic silicone matrix. The chemical structure of amine catalysts and polyethylene glycol presence have significant effect on structure and properties of the composites, thereby determining the kinetics and degree of prolonged release of diclofenac from the films.

Keywords: polydimethylsiloxane, amine catalysts, polyethylene glycol, composite films, diclofenac sodium

НАНОВОЛОКНА НА ОСНОВЕ АЦЕТАТОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

© 2024 г. А. А. Сарымсаков^{1,*}, А. И. Шукуров¹, Н. Ш. Ашуров¹, Х. Э. Юнусов¹

¹ Институт химии и физики полимеров Академии наук Республики Узбекистан, Ташкент, 100128 Узбекистан

*e-mail: sarimsakov1948@mail.ru

Поступило в редакцию 5 апреля 2024 г.

После доработки 29 октября 2024 г.

Принято к печати 5 ноября 2024 г.

Исследованы свойства растворов диацетата целлюлозы в ацетоне и смеси ацетон–вода при соотношениях 95:5, 93.5:7.5 и 90:10. Найдены оптимальные концентрации раствора диацетата целлюлозы для формирования нановолокон из смеси воды и ацетона с содержанием воды 7.5 мас%. Получены нановолокна диацетата целлюлозы в виде нетканых материалов со средним диаметром нановолокон 350 ± 10 нм. С целью получения нановолокон целлюлозы с диаметром нитей 350–400 нм нановолокна диацетата целлюлозы подвергали гидролизу в 0.1 М. растворе гидроксида калия.

Ключевые слова: диацетат целлюлозы, нановолокна, электроспиннинг, реология

DOI: 10.31857/S0044460X24080068, **EDN:** SBQYCW

ВВЕДЕНИЕ

Широкое разнообразие полимеров и растворителей, используемых для электроформования, затрудняет определение золотого стандарта параметров, универсальных для каждого процесса [1]. Основопологающим фактором для получения наноразмерных волокон является напряженность электрического поля в процессе их формования. Для каждого прядильного раствора существует оптимальный диапазон изменения напряженности поля, которое также влияет на диаметр и морфологию волокон за счет воздействия на скорость течения полимерной струи. С увеличением напряженности повышается скорость потока. С ростом скорости потока диаметр и размер нановолокон также увеличиваются. При слишком высоких скоростях потока полимерного раствора волокно не может полностью высохнуть до момента достижения коллектора, что может привести к бисерной морфологии [2, 3]. Появление бисерной морфологии, вызванной вязкоупругими эффектами в недостаточно высохших полимерных струях, возможно и в случае, если расстояние между

капилляром и коллектором слишком маленькое [3]. С увеличением расстояния диаметр нановолокна будет уменьшаться, хотя этот эффект, как правило, не является лимитирующим по сравнению с эффектами от изменений других параметров [4].

Концентрация полимера в прядильном растворе – также очень важный параметр, определяющий возможность формирования нановолокна. Если раствор слишком разбавленный, то полимерная струя распадется на капли, не достигнув коллектора, вследствие большого значения поверхностного натяжения. При высокой концентрации полимера увеличится вязкость раствора, и это может привести к тому, что не будет образовываться тонкая полимерная струя. Каждый нановолокнообразующий полимер имеет оптимальный диапазон концентраций, при котором может успешно формироваться нановолокно. Более высокие концентрации полимера внутри оптимального диапазона приводят к увеличению диаметра нановолокна [5]. При этом предпочтительно использовать летучие растворители, так как при передаче от капилляра к коллектору весь растворитель

тель должен испариться, чтобы получились сухие нановолокна с гомогенной морфологией.

Сложные эфиры целлюлозы – диацетат и триацетат целлюлозы – относятся к классу крупнотоннажных искусственных полимеров, получаемых из возобновляемого источника сырья – древесной и хлопковой целлюлозы. Ди- и триацетат целлюлозы широко используются для получения широкого круга полимерных материалов, таких как нановолокна, нити, текстильные материалы, пленки, мембраны, пластмассы и другие изделия различного назначения [6, 7], а в последнее десятилетие – в производстве микроволокон, протомембран биохимического и химического назначения, нанокмпозиционных материалов для микроэлектроники, специфических оптических элементов [8]. Несмотря на такое многообразие, возможность создания на основе ацетатов целлюлозы новых материалов с уникальными свойствами полностью не реализована. Например, варьируя степень ацетилирования и молекулярную массу ацетатов целлюлозы, а также условия электроформования [9, 10], можно получить нановолокно нового функционального назначения [11].

Изделия на основе ди- и триацетата целлюлозы получают из растворов ацетатов целлюлозы, поскольку температура их плавления значительно превышает температуру интенсивного термического распада. Фазовый анализ систем ди(три)ацетат целлюлозы–низкомолекулярный растворитель дает возможность прогнозировать их поведение при изменении того или иного параметра, а знание механизма кинетики фазового разделения открывает путь к направленному влиянию на морфологию системы и, соответственно, созданию материалов с заданными свойствами [12].

Известно, что диацетат целлюлозы хорошо растворим и образует устойчивые растворы в ряде органических растворителей и их смесях [13]. В отличие от целлюлозы и ряда других ее производных, диацетат целлюлозы может быть использован в процессах электроформования.

Для электроформования волокон из растворов диацетата целлюлозы необходимо выбирать соответствующие условия. В данной работе в качестве растворителя выбран ацетон. Когда к капле раствора диацетата целлюлозы в ацетоне прикладывается высокое напряжение, энергия кулоновских сил

между анодом и катодом становится больше, чем поверхностная энергия раствора. Это приводит к образованию конуса Тейлора и началу формирования нановолокна [14]. Установлено, что на диаметр и морфологию получаемого нановолокна влияют все переменные процесса электропрядения, включая природу растворителя и его состав, концентрацию раствора, приложенное напряжение, расстояние между коллектором и его тип, а также скорость испарения растворителя [15].

Известны работы [16, 17] по электроформованию растворов ацетатов целлюлозы (10 мас% в ацетоне), где описано формирование нановолокон с высоким содержанием бусинок. При введении воды в систему при соотношении ацетон–вода, равном 80:20, при той же концентрации диацетата целлюлозы (10 мас%), образование бусинок уменьшалось. Введение в раствор диацетата целлюлозы воды способствует снижению общей скорости испарения растворителя в воздушном зазоре электропрядения, что положительно влияет на вытяжку нановолокон и уменьшает засорение «фильеры». Известно, что вязкость диацетата целлюлозы определяется природой полимера, степенью полимеризации и степенью замещения, размером и формой макромолекулы, качеством растворителя, которое в данном случае зависит от содержания воды в ацетоне. Определено влияние состава формовочного раствора на изменение реологических характеристик макромолекул диацетата целлюлозы, которые практически никогда не бывают полностью молекулярно диспергированы в растворе, а существуют в виде сложных молекулярных ассоциатов, размеры и форма которых зависят от силы и количества внутри и межмолекулярных взаимодействий [18–20].

Целью данного исследования является поиск условий формирования нановолокон диацетат целлюлозы и целлюлозных нановолокон, обладающих гладкой поверхностью, и изучение их физико-химических свойств.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Изучены реологические свойства растворов диацетата целлюлозы различной концентрации в ацетоне, содержащих различные количества воды. Известно [21, 22], что структурная вязкость диацетата целлюлозы зависит от степени структурирования

и резко возрастает с увеличением ее молекулярной массы, полярности диацетата целлюлозы в зависимости от степени замещения или ацетилирования и концентрации раствора в заданном растворителе, а также содержания воды в растворителе – ацетоне. Величина структурной вязкости $\eta_{\text{стр}}$ также сильно зависит от природы растворителя. Во всех случаях структурная вязкость увеличивается с увеличением энергии межмолекулярного взаимодействия E_2 (1):

$$E_2 = f(K, E, СП), \quad (1)$$

где K – структурный фактор, который колеблется в интервале от 0 (для сильно разбавленного раствора) до 1 (для монокристалла), E – энергия взаимодействия одного звена диацетата целлюлозы с растворителем, $СП$ – степень полимеризации диацетата целлюлозы.

При разбавлении раствора гибкость макромолекул диацетата целлюлозы возрастает, так как облегчаются их колебательное и вращательное движения. При повышении гибкости цепей макромолекул диацетата целлюлозы происходит снижение структурного фактора K , что обуславливает уменьшение энергии межмолекулярного взаимодействия E_2 . Фактор K зависит не только от гибкости макромолекул диацетата целлюлозы, но и от плотности их упаковки: снижается в аморфных и возрастает в кристаллических участках. Также большое влияние на величину фактора K оказывает структура самой макромолекулы диацетата целлюлозы, в первую очередь, регулярность расположения ацетильных групп по длине макромолекулярной цепи.

Растворение диацетата целлюлозы может происходить самопроизвольно только в том случае, когда уменьшается свободная энергия системы, т. е. $\Delta G < 0$. Это достигается в том случае, когда ΔH уменьшается и ΔS увеличивается [21, 23].

Известно [21–24], что структурная вязкость полимеров зависит от степени структурирования и резко возрастает с увеличением молекулярной массы, полярности полимера и концентрации его в растворе, а также при добавлении «нерастворителя», в случае диацетата целлюлозы в ацетоне – воды.

Величина структурной вязкости $\eta_{\text{стр}}$ также зависит от природы растворителя. Во всех случаях $\eta_{\text{стр}}$ увеличивается с ростом величины E_2 , так как сама структурная вязкость обусловлена межмолекуляр-

ным взаимодействием макромолекул в растворе: $\eta_{\text{стр}} \rightarrow 0$ при $E_2 \rightarrow 0$.

При формировании нановолокон из растворов диацетата целлюлозы методом электроспиннинга необходимо исследовать реологические свойства растворов, а именно зависимости их вязкости от природы растворителя, концентрации диацетата целлюлозы в растворе, молекулярной массы и молекулярно-массового распределения макромолекул в растворе, а также изучить изменение вязкости растворов диацетата целлюлозы во времени и зависимость их вязкости от температуры.

Анализ реологических свойств растворов диацетата целлюлозы в зависимости от указанных параметров способствует выбору раствора диацетата целлюлозы, на основе которого возможно формирование нановолокон с необходимой структурой, физико-химическими и физико-механическими параметрами.

На рис. 1 представлены результаты исследования реологических свойств растворов диацетата целлюлозы с степенью замещения 2.6 и степенью полимеризации 400 в ацетоне с концентрацией 5, 10 и 15% при изменении содержания воды в ацетоне в пределах 5, 7.5 и 10 мас%.

Как видно, с увеличением концентрации диацетата целлюлозы в растворе в пределах 5–15% наблюдается увеличение вязкости системы. При концентрации диацетата целлюлозы выше 10% раствор, в котором содержание воды в ацетоне составляет 5 и 15%, проявляет свойства неньютоновских жидкостей, а при

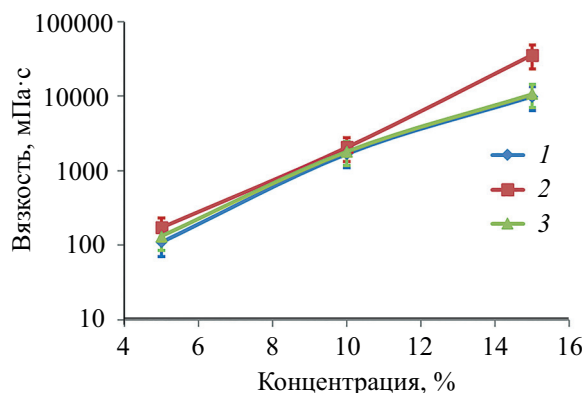


Рис. 1. Зависимость вязкости растворов диацетата целлюлозы от концентрации растворителя ацетон–вода (%): 95:5 (1), 92.5:7.5 (2), 90:10 (3).

содержании воды 7.5% раствор проявляет свойства ньютоновских жидкостей. Данный факт, видимо, объясняется тем, что в растворах диацетата целлюлозы в ацетоне, содержащем 7.5% воды, расстояния между растворенными макромолекулами диацетата целлюлозы достаточно велико за счет флуктуаций, и вероятность возникновения межмолекулярных взаимодействий и образования ассоциатов мала.

Проведены исследования изменения вязкости растворов диацетата целлюлозы в зависимости от содержания воды в растворителе ацетоне. Как видно из рис. 2, с увеличением содержания воды в ацетоне от 5 до 10% наименьшую вязкость имеет раствор, в котором концентрация диацетата целлюлозы составляет 5%, и характер кривой незначительно изменяется в сторону неньютоновских жидкостей (кривая 1). В 10%-ных растворах диацетата целлюлозы с увеличением содержания воды в ацетоне от 5 до 10% вязкость системы изменяется незначительно, но она существенно выше, чем в 5%-ном растворе диацетата целлюлозы. Кривая 3 характеризует изменение вязкости 15%-ного раствора диацетата целлюлозы с изменением содержания воды в ацетоне. Характер кривой 3 показывает, что при содержании воды в ацетоне 7.5% раствор имеет низкую вязкость, что характерно для неньютоновских растворов.

Проведены исследования изменения вязкости растворов диацетата целлюлозы в зависимости от градиента скорости течения раствора. Известно, что при малых напряжениях сдвига градиент скорости течения раствора пропорционален сдвиговому

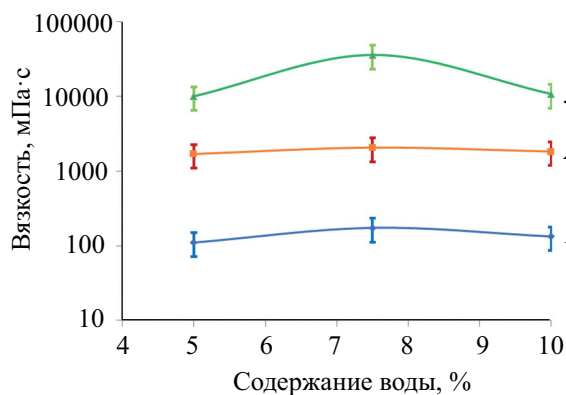


Рис. 2. Зависимость вязкости растворов диацетата целлюлозы различной концентрации (1 – 5%, 2 – 10%, 3 – 15%) от термодинамического качества растворителя.

усилию, и только в этих условиях вязкотекучие полимерные системы ведут себя как ньютоновские жидкости. Как видно из результатов исследований, приведенных на рис. 3, с увеличением концентрации диацетата целлюлозы вязкость системы существенно возрастает, а зависимость вязкости растворов от градиента скорости течения практически не меняется. Зависимость вязкости растворов диацетата целлюлозы от градиента скорости вязкого течения меняется при изменении содержания воды в составе растворителя – ацетона: возрастает в последовательности концентраций 5, 10, 7.5% независимо от концентрации диацетата целлюлозы в растворе. На основании результатов исследования реологических свойств для электроформования диацетата целлюлозы выбран 10%-ный раствор, приготовленный в смеси ацетон–вода, содержащем 10% воды.

Результаты электронно-микроскопических исследований показали, что толщина нановолокон диацетата целлюлозы находится в прямой зависимости от состава растворителя в первую очередь, а также от условий формования и варьируется в диапазоне 100–800 нм (рис. 4).

Как видно из рис. 4а, при небольшом увеличении наблюдается наличие узлов и бусинок, которые

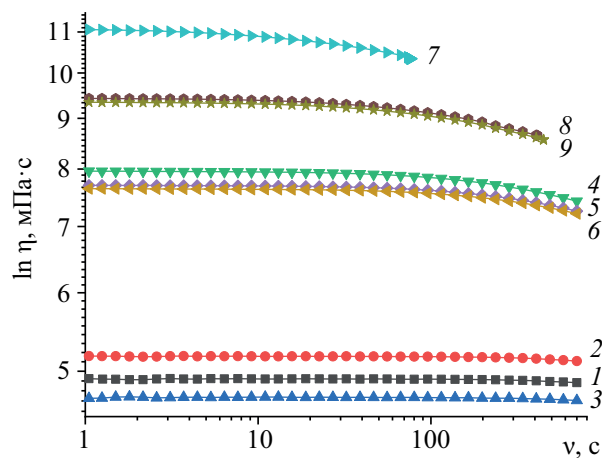


Рис. 3. Реограммы растворов диацетата целлюлозы (ДАЦ) различной концентрации в смеси ацетон–вода при массовых соотношениях: 1 – ДАЦ 5% (90:10), 2 – ДАЦ 5% (92.5:7.5), 3 – ДАЦ 5% (95:5), 4 – ДАЦ 10% (90:10), 5 – ДАЦ 10% (92.5:7.5), 6 – ДАЦ 10% (95:5), 7 – ДАЦ 15% (90:10), 8 – ДАЦ 15% (92.5:7.5), 9 – ДАЦ 15% (95:5).

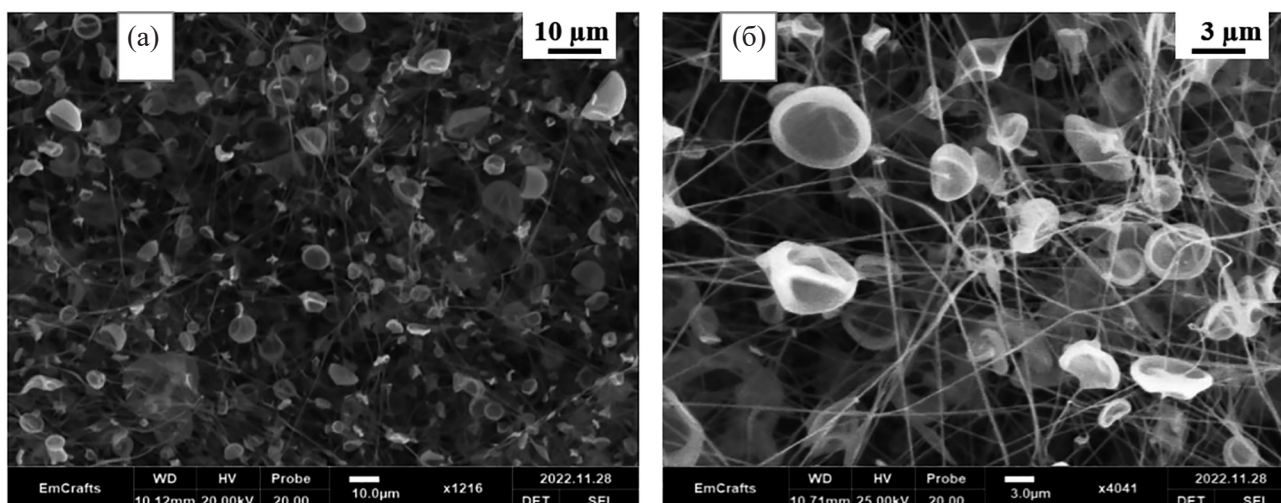


Рис. 4. СЭМ снимки нановолокон, полученных из 5%-ных растворов диацетата целлюлозы при различном увеличении: (а) $\times 1200$, (б) $\times 3700$.

связаны с условиями электроформования, а также параметрами раствора диацетата целлюлозы. При дальнейшем увеличении видно, что между узлами или бусинками наблюдаются нановолокна с диаметрами в широком диапазоне от 100 до 800 нм (рис. 4б.)

При исследовании 10%-ного раствора диацетата целлюлозы варьированием содержания воды и режимов электроформования получены нановолокна диаметром 350 ± 20 нм с равномерной структурой,

в которой отсутствовали узелки и бусинки (рис. 5). При большом увеличении видно, что полученные нановолокна имеют равномерную структуру и их диаметр колеблется в узком диапазоне (рис. 5б).

По результатам предварительной оценки возможности формования нановолокон из диацетата целлюлозы со степенью замещения 2.6 и степенью полимеризации 400, растворенной в ацетоне, содержащем 5% воды, показано, что раствор диацетата целлюлозы обладает волокнообразующими свой-

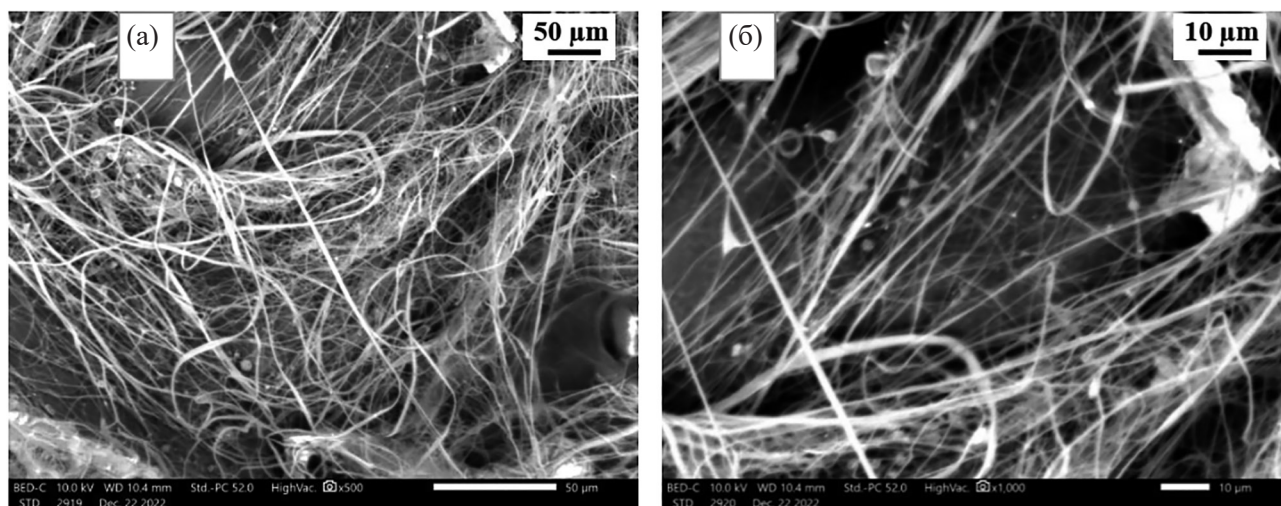


Рис. 5. СЭМ снимки нановолокон, полученных из 10%-ных растворов диацетата целлюлозы при различном увеличении: (а) $\times 500$, (б) $\times 1000$.

ствами в условиях электроформования. Формование нановолокон из 10%-ных растворов диацетата целлюлозы в ацетоне с содержанием воды 5% при напряжении 25 кВ обеспечивало устойчивое струеобразование и последующее отверждение образующихся нановолокон диаметром 500 нм.

Известно, что наличие трех гидроксильных групп в ангидроглюкозном звене целлюлозы позволяет получить ее производные с различными свойствами. В отличие от волокон целлюлозы нановолокна ее эфиров из-за разветвленной поверхности и доступности гидроксильных групп могут легко вступать в реакции функционализации. Однако прямое получение нановолокон целлюлозы из ее растворов затруднено вследствие того, что растворители целлюлозы нелетучи и имеют сложный состав.

Учитывая вышеизложенное, нами исследована возможность получения нановолокон целлюлозы из нановолокон диацетата целлюлозы. Для получения нановолокон целлюлозы нановолокна диацетата целлюлозы выдерживали в водной среде при 25°C в течение 12 ч. Далее их подвергали деацетиливанию в 0.1 М. водном растворе гидроксида калия при модуле 1:10 при 35°C в течение 1 ч. Таким образом, из нановолокон диацетата целлюлозы, содержащих 40–42 свободных гидроксильных группы на 100 ангидроглюкозных единиц получены наноцеллюлозные волокна с высокой гидрофильностью, содержащие 6 ± 2 свободных гидроксильных группы на 100 ангидроглюкозных единиц макромолекулы целлюлозы. Полученные наноцеллюлозные волокна имели средний диаметр 350–400 нм.

На рис. 6 представлены микрофотографии нановолокон целлюлозы, полученных электроформованием 10%-ных растворов диацетата целлюлозы в смеси ацетон–вода (содержание воды 5, 7.5 и 10%) после деацетилирования в растворе КОН.

Как видно из рис. 6а, нановолокна целлюлозы, сформированные при содержании воды в ацетоне 5%, имеют неоднородный диаметр и содержат удлиненные бусинки, что, видимо, объясняется сопротивлением струи раствора растягивающему потоку в процессе электроформования. При увеличении содержания воды в ацетоне до 7.5% на СЭМ снимках нановолокон целлюлозы наблюдаются более однородные нановолокна с гладкой поверхностью диаметром 90–430 нм. При этом почти 50% волокон имели диаметр 250 нм.

С увеличением содержания воды до 10% нановолокна целлюлозы имеют однородную, гладкую поверхность с диаметром 90–550 нм. Такое различие в средних диаметрах волокон можно объяснить параметрами использованного растворителя. С увеличением количества воды скорость испарения растворителя уменьшается и это не дает возможности полного испарения растворителя как с внутренней, так и наружной поверхности нановолокон. Данная зависимость сохраняется после деацетилирования нановолокон диацетата целлюлозы до наноцеллюлозных волокон.

На рис. 7 представлены результаты сравнительных исследований ИК спектров нановолокон диацетата целлюлозы и целлюлозы, полученных путем гидролиза нановолокон диацетата целлюлозы в водном

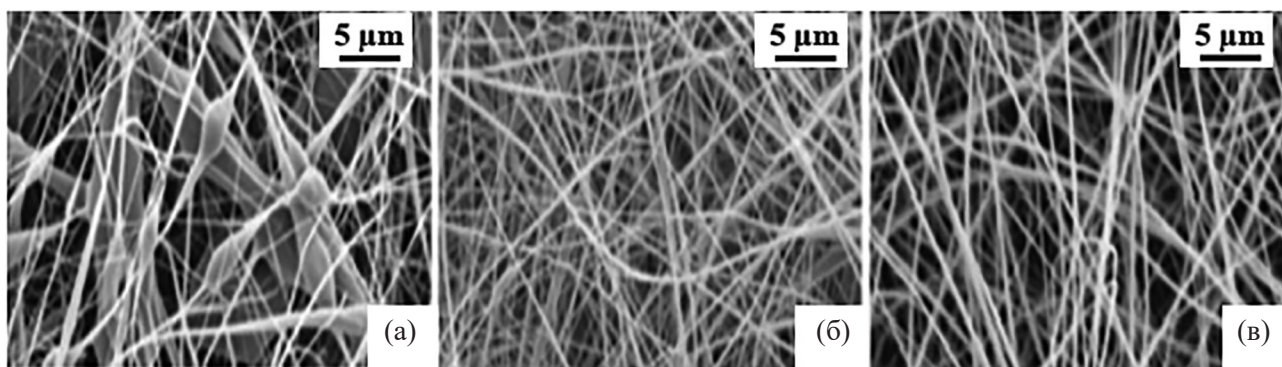


Рис. 6. СЭМ микрофотографии нановолокон целлюлозы, полученных из 10%-ных растворов диацетата целлюлозы, содержащих 5 (а), 7.5 (б) и 10% (в) воды, в ацетоне после деацетилирования 0.1 М. водным раствором КОН.

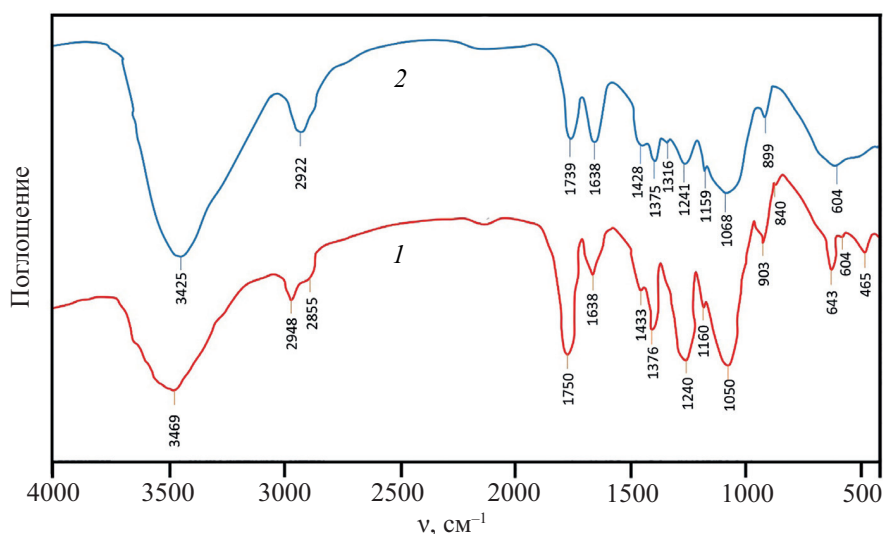


Рис. 7. ИК спектры нановолокон диацетата целлюлозы (1) и нановолокон целлюлозы (2).

растворе гидроксида калия. В спектрах нановолокон диацетата целлюлозы (рис. 7, кривая 1) наблюдаются интенсивные полосы при 3469, 2948 и 2855 см^{-1} , характеризующие валентные колебания ацетильных групп, а также полосы при 1050 и 1240 см^{-1} , соответствующие колебаниям сложноэфирной связи, и полосы при 1433 и 1376 см^{-1} деформационных колебаний ацетильных групп. Интенсивные полосы при 1638 и 1750 см^{-1} отнесены к колебаниям связей $\text{C}=\text{O}$ ацетильных групп диацетата целлюлозы. Полосы при 465, 604 и 643 см^{-1} относятся к внеплоскостным деформационным колебаниям $\text{C}-\text{OH}$ групп диацетата целлюлозы.

В ИК спектрах нановолокон целлюлозы, полученных щелочным гидролизом нановолокон диацетата целлюлозы (рис. 7, кривая 2), наблюдаются менее интенсивные по сравнению со спектром диацетата целлюлозы широкие размытые полосы при 2922, 1739, 1638 и 1428 см^{-1} , которые относятся к внутренним деформационным колебаниям CH_2 в группах CH_2OH , а также полосы деформационных колебаний групп $\text{C}-\text{OH}$ и $\text{CH}=\text{}$ при 1316 и 1375 см^{-1} , валентных колебаний группы $=\text{C}-\text{O}$ при 1241, 1159 и 1068 см^{-1} , валентным колебаниям метиленовых групп и деформационных колебаний группы $=\text{CH}$ пиранозных колец элементарных звеньев целлюлозы при 604 и 899 см^{-1} .

Результаты рентгеноструктурного анализа нановолокон диацетата целлюлозы и целлюлозных нановолокон представлены на рис. 8. На дифрактограммах исходных нановолокон диацетата целлюлозы наблюдается широкое аморфное гало (рис. 8, кривая 2), что подтверждает отсутствие дальнего порядка и, вероятно, связано с наличием ацетильных групп в макромолекулах диацетата целлюлозы, которые препятствуют образованию ориентированных структур. Как видно из дифрактограммы диацетата целлюлозы, аморфное гало имеет бимодальную форму, и максимумы наблюдаются в области $2\theta = 10^\circ$ и 19° , что, видимо, связано с

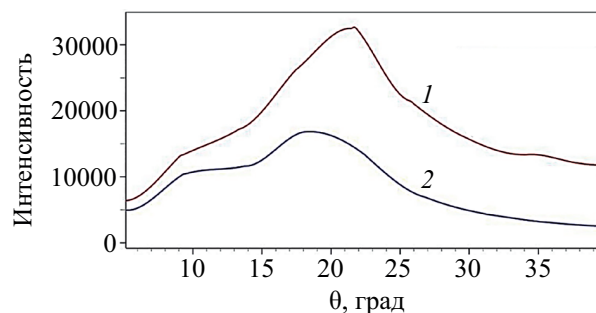


Рис. 8. Рентгеновские дифрактограммы нановолокон целлюлозы (1) и диацетата целлюлозы (2).

формированием скрученных аморфных структур в нановолокнах диацетата целлюлозы.

Рентгеноструктурный анализ нановолокон, полученных омылением нановолокон диацетата целлюлозы в 0.1 М. растворе гидроксида калия (рис. 8, кривая 1) показывает, что протекание реакции деацетилирования приводит к образованию нановолокон целлюлозы и появлению характерных рефлексов целлюлозы с максимумом при $2\theta = 21^\circ$. Незначительное увеличение степени кристалличности нановолокон целлюлозы по сравнению с нановолокнами диацетата целлюлозы, видимо, объясняется переходом нановолокон в ориентированное состояние в процессе деацетилирования ацетильных групп в нановолокнах диацетат целлюлозы.

ВЫВОДЫ

Исследованы реологические свойства растворов диацетата целлюлозы различной концентрации в ацетоне, содержащем различное количество воды, и выбран оптимальный состав растворителя. Исследованы условия электроформования 10%-ных растворов диацетата целлюлозы в ацетоне, содержащем 5% воды, и получены нановолокна диаметром 500 ± 20 нм. Посредством гидролиза ацетильных групп нановолокон диацетата целлюлозы в 0.1 М. растворе гидроксида калия получены нановолокна целлюлозы диаметром 350–400 нм с остаточным содержанием 6 ± 2 ацетильных группы на 100 ангидроглюкозных единиц макромолекулы целлюлозы. Полученные целлюлозные нановолокна за счет большой поверхности площади на единицу объема обладают уникальными свойствами и могут найти широкое применение в создании фильтров воздуха, биоразлагаемых раневых покрытий с гемостатическими, бактерицидными свойствами. Таким образом, путем химической модификации нановолокон целлюлозы возможно существенное расширение области их практического применения. Полученные целлюлозные нановолокна представляют интерес для получения химически модифицированных наноматериалов различного назначения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследований выбран диацетат целлюлозы с степенью замещения 2.6 и степенью полимеризации 400 производства ООО «Ферганский

химический завод». В работе использовали реактивы производства фирмы «Sigma-Aldrich»: ацетон (99.5%), гидроксид калия ($\geq 85\%$). Для получения дистиллированной воды использовали дистиллятор DZ-10L11 (Huanghua Faithful Instrument Co., LTD).

С целью исследования реологических свойств и условий формования нановолокон методом электроспиннинга готовили растворы диацетата целлюлозы с концентрацией 5, 10 и 15 мас.% в смеси ацетон–дистиллированная вода, 95:5, 92.5:7.5 и 90:10 мас%. Растворы готовили при перемешивании в течение 3 ч при 25°C . Растворы исследовали в сдвиговом потоке, сгенерированном в системе коаксиальных цилиндров на приборе Реометр MCR 92 (Anton Paar, Австрия) в диапазоне градиентов скорости сдвига $0\text{--}700\text{ с}^{-1}$ при 25°C . Обработку реологических данных проводили с помощью программного обеспечения RheoCompass.

Электроформование растворов диацетата целлюлозы различной концентрации осуществляли на приборе NanoNC eS-robots (NanoNC Co. Ltd, Korea) при следующих условиях: напряжение – 22–25 кВ, расход раствора – 10–15 мкл/мин, температура камеры – $25\text{--}40^\circ\text{C}$, расстояние между анодом и катодом – 10–15 см.

Морфологические характеристики поверхности нановолокон диацетата целлюлозы изучены на сканирующем электронном микроскопе SEM-EVO MA 10 (Германия). Эксперименты проводили следующим образом. На круглый держатель из металлического сплава, поверх которого приклеена углеродная пленка с двухсторонней клейкой поверхностью наклеивали образец. В ходе измерения подавали ускоряющее напряжение 10.00 кВ, рабочее расстояние равнялось 8.5 мм. Изображения получены в различных масштабах с помощью программного обеспечения Smart SEM.

Определение степени замещения. Степень замещения диацетата целлюлозы определяли по методике, описанной в работе [25]. Для этого 5.00 мл (0.25 моль/л) NaOH и 5.00 мл этанола добавляли к 0.1 г ацетата целлюлозы, затем эту смесь оставляли на 24 ч. После этого в систему добавляли 10.0 мл (0.25 моль/л) HCl и оставляли стоять в течение 30 мин. Смесь титровали с использованием стандартного 0.25 моль раствора NaOH, используя фенолфталеин

в качестве индикатора. Этот эксперимент повторяли трижды.

Для определения процентного содержания ацетильных групп использовали уравнение (2):

$$\%AG = \frac{[(Vb_i + Vb_t)\mu_b - V_a\mu_a]43 \cdot 100}{m_{ca}}, \quad (2)$$

где %AG – процентное содержание ацетильных групп; Vb_i – объем NaOH, добавленный в систему; Vb_t – объем NaOH, затраченный на титрование; μ_b – концентрация NaOH; V_a – объем HCl, добавленный в систему; μ_a – концентрация HCl; 43 – молярная масса ацетильной группы; m_{ca} – масса образца ацетата целлюлозы.

ИК Фурье-спектроскопические исследования нановолокон диацетата целлюлозы осуществляли с использованием ИК Фурье-спектрометра Inventio-S (Bruker) в спектральном диапазоне $4000 \pm 500 \text{ см}^{-1}$. Рентгеноструктурный анализ нановолокон диацетата целлюлозы проводили на приборе Miniflex600 (Rigaku) при 40 кВ и силе тока 15 мА в интервале $2\theta = 5\text{--}44^\circ$.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Сарымсаков Абдушкур Абдухалилович, <https://orcid.org/0000-0003-4562-7280>.

Ашуров Нурбек Шодиевич, <https://orcid.org/0000-0001-5246-434X>.

Юнусов Хайдар Эргашович, <https://orcid.org/0000-0002-4646-7859>.

Шукуров Ақобирхон Ибодулло угли, <https://orcid.org/0000-0002-2889-0258>

ФИНАНСОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена в рамках фундаментального проекта Института химии и физики полимеров Академии наук Республики Узбекистан на 2022–2026 годы по теме FZ-4721055613 «Фундаментальные аспекты формирования нановолокон на основе высокомолекулярных систем: условия, особенности структурообразования» при финансовой поддержке Агентства инновационного развития при Министерстве высшего образования, науки и инноваций.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Иноземцева О.А., Сальковский Ю.Е., Северюхина А.Н., Видяшева И.В., Петрова Н.В., Метвалли Х.А., Стецюра И.Ю., Горин Д.А. // Усп. хим. 2015. Т. 84. № 3. С. 251; Inozemtseva O.A., Salkovskiy Y.E., Severyukhina A.N., Vidyasheva I.V., Petrova N.V., Metwally H.A., Stetsiura I.Y., Gorin D.A. // Russ. Chem. Rev. 2015. Vol. 84. N 3. P. 251. doi 10.1070/RCR4435
2. Kadomae Y., Taniguchi T., Sugimoto M., Koyama K. // Int. Polym. Proc. 2008. Vol. 23. P. 377.
3. Megelski S., Stephens J.S., Rabolt J.F., Bruce C.D. // Macromolecules. 2002. Vol. 35. P. 8456. doi 10.1021/ma020444a
4. Li D., Xia Y. // Adv. Mater. 2004. Vol. 16. P. 1151. doi 10.1002/adma.200400719
5. Sill T.J., Recum H.V. // Biomaterials. 2008. Vol. 29. N 13. P. 1989. doi 10.1016/j.biomaterials.2008.01.011
6. Peranidze K., Safronova T.V., Kildeeva N.R. // Polymers. 2023. Vol. 15. P. 1174. doi 10.3390/polym15051174
7. Chen W., Ma H., Xing B. // Int J Biol Macromol. 2020. Vol. 20. P. 33121. doi 10.1016/j.ijbiomac.2020.04.249
8. Lee J., Moon J.Y., Lee J.C., Hwang T.I., Park C.H., Kim C.S. // Carbohydr. Polym. 2021. doi 10.1016/j.carbpol.2020.117191
9. Петров А.В., Симонов-Емельянов И.Д., Филатов Ю.Н. // Вестн. МИТХТ. 2012. Т. 7. № 5. С. 103.
10. Юданова Т.Н., Филатов Ю.Н., Афанасов И.М. // Пласт. массы. 2013. № 9. С. 57.
11. Ergashovich Y.K., Abdupatto O'g'li A.A., Shodievich A.N. // Polym. Adv. Technol. 2024. Vol. 35. N 7. P. e6496. doi 10.1002/pat.6496
12. Lyu Q., Peng B., Xie Z., Du S., Zhang L., Zhu J. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2020. Vol. 23. P. 57373. doi 10.1021/acsami.0c17931
13. Wsoo M.A., Shahir S., Mohd S.P., Nayan H.M., Razak I.A. // Carbohydr. Res. 2020. Vol. 491. P. 107978. doi 10.1016/j.carres.2020.107978
14. Vaseashta A. // Appl. Phys. Lett. 2007. Vol. 90. P. 9. doi 10.1063/1.2709958
15. Ольхов А.А., Староверова О.В., Гольдштрах М.А., Хватов А.В., Гумаргалиева К.З., Иорданский А.Л. // Хим. физика. 2016. Т. 35. № 10. С. 53.
16. Crabbe-Mann M., Tsaoulidis D., Parhizkar M., Edirisinghe M. // Cellulose 2018. Vol. 25. P. 1687. doi 10.1007/s10570-018-1673-y

17. *Um-i-Zahra S., Shen X.X., Li H., Zhu L.* // J. Polym. Res. 2014. Vol. 21. P. 602. doi 10.1007/s10965-014-0602-5
18. *Wang X.Y., Drew C., Lee S.H., Senecal K.J., Kumar J., Sarnuelson L.A.* // Nano Lett. 2002. Vol. 2. P. 1273. doi 10.1021/nl020216u
19. *Liu H.Q., Hsieh Y.L.* // J. Polym. Sci. (B). 2002. Vol. 40. P. 2119. doi 10.1002/polb.10261
20. *Son W.K., Youk J.H., Lee T.S., Park W.H.* // J. Polym. Sci. (B). 2004. Vol. 42. P. 5. doi 10.1002/polb.10668
21. *Тагер А.А.* Физикохимия полимеров. М.: Химия, 1978. 544 с.
22. *Геллер Б.Э.* Практическое руководство по физикохимии волокнообразующих полимеров. М.: Химия, 1996. 432 с.
23. *Голубев А.Е., Ларина Ю.Н., Кувшинова С.А., Бурмистров В.А.* // Изв. вузов. Сер. хим. и химическая технология. 2015. Т. 58. № 10. С. 33.
24. *Потехина Л.Н., Седелкин В.М.* // Вестн. СГТУ. 2011. № 1. С. 52.
25. *Мамажанов Г.О.* Разработка технологии получения лакокрасочных материалов из нитро- и диацетат-целлюлозы. Наманган, 2022. 122 с.

Nanofibers Based on Cellulose Acetates

A. A. Sarymsakov^{1,*}, A. I. Shukurov¹, N. Sh. Ashurov¹, and Kh. E. Yunusov¹

¹ *Institute of Polymer Chemistry and Physics of the Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan, Tashkent, 100128 Uzbekistan*

**e-mail: sarimsakov1948@mail.ru*

Received April 5, 2024; revised October 29, 2024; accepted November 5, 2024

The properties of cellulose diacetate solutions in acetone and acetone–water mixtures at ratios of 95:5, 93.5:7.5 and 90:10 were studied. The optimal concentrations of cellulose diacetate solution for the formation of nanofibers from a mixture of water and acetone with a water content of 7.5 wt% were found. Cellulose diacetate nanofibers were obtained in the form of nonwoven materials with an average nanofiber diameter of 350 ± 10 nm. In order to obtain cellulose nanofibers with a thread diameter of 350–400 nm, cellulose diacetate nanofibers were hydrolyzed in a 0.1 M potassium hydroxide solution.

Keywords: cellulose diacetate, nanofibers, electrospinning, rheology

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА РЕКТИФИКАЦИОННОЙ ОЧИСТКИ НЕОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ

© 2024 г. А. М. Бессарабов^{1,*}, В. Е. Трохин¹, А. А. Казаков¹

¹ АО Научный центр «Малотоннажная химия», Москва, 107564 Россия

*e-mail: bessarabov@nc-mtc.ru

Поступило в редакцию 3 июля 2024 г.

После доработки 21 ноября 2024 г.

Принято к печати 23 ноября 2024 г.

Разработана гибкая технология получения неорганических кислот особой чистоты, включающая стадии химической очистки, ректификации, десорбции, адсорбции, абсорбции, коррекции состава и микрофльтрации. Показано, что одной из важнейших стадий технологии является ректификационная очистка. Созданы кварцевый и фторопластовый экспериментальные модули, на которых проведены исследования коэффициентов разделения. С помощью созданной ректификационной установки получены экспериментальные данные по факторам разделения. На основе проведенных исследований показана перспективность ректификационной очистки в гибкой технологии азотной, хлорной, соляной и плавиковой кислоты особой чистоты.

Ключевые слова: особо чистые вещества, неорганические кислоты, ректификационная очистка, анализ примесей, коэффициент разделения, фактор разделения

DOI: 10.31857/S0044460X24080075, **EDN:** SBKFNJ

ВВЕДЕНИЕ

Среди веществ особой чистоты немаловажную роль играют высокочистые неорганические кислоты, применяемые в высокотехнологических областях народного хозяйства [1]. Например, плавиковая кислота особой чистоты используется при производстве жидкокристаллической и полупроводниковой продукции (для очистки поверхности кремниевых пластин) [2], а также для очистки и травления в процессе получения интегральных микросхем [3]. Также она применяется в промышленности при растворении силикатов [4] и лабораторной практике, где необходима высокая степень чистоты [5]. Кроме того, она может быть аналитическим реагентом и промышленным химическим реагентом в атомной энергетике [6] и производстве материалов высокой чистоты, содержащих фтор [7].

Потребности современной промышленности связаны с совершенствованием существующих и разработкой новых методов получения особо чистых неорганических кислот. Качество особо чистой кислоты определяется содержанием в ней лимитируемых микропримесей. При выборе способов очистки предпочтение отдается методам и оборудованию, в которых ограничена возможность внесения дополнительных загрязнений [8].

Для глубокой очистки неорганических кислот в основном применяются такие процессы как ректификация, адсорбция, микрофльтрация и др. В этих процессах обеспечивается очистка особо чистых кислот до содержания отдельных примесей на уровне 10^{-6} – 10^{-8} мас% [8]. Целью данной работы является исследование и разработка процесса ректификационной очистки, являющегося одной из основных стадий гибкого модульного производства

неорганических кислот особой чистоты (соляная, плавиковая, хлорная и азотная) [9].

Разработка технологии неорганических кислот особой чистоты осуществлялась путем такого сочетания отдельных технологических процессов, которое дает возможность использования максимального разнообразия исходного сырья. В качестве примера такого синтеза нами ранее проводилась разработка технологий высокочистых азотной и хлорной кислот на одной технологической линии, и галогеноводородных кислот (плавиковой и соляной) – на другой [10]. При этом во втором случае имеет место возможность использования практически всех возможных видов исходного сырья (газ, концентрированные и разбавленные кислоты), представленного на рынке химических продуктов.

Созданная нами новая малотоннажная технология получения ассортимента неорганических кислот особой чистоты [11] базируется на 7 типовых аппаратных модулях: химической обработки (ХО), ректификации (РК), десорбции (ДС), адсорбции (АД), абсорбции (АБ), коррекции состава (КС) и фильтрации (ФЛ).

На приведенной блок-схеме (рис. 1) последовательно указаны все технологические стадии процессов по получению указанных кислот особой чистоты.

Для получения ассортимента особо чистых неорганических кислот (соляная, плавиковая, хлорная и азотная) нами используются следующие 7 видов исходных продуктов: фтористый водород (газ), плавиковая кислота (40–70 мас%), хлористый водород (газ), соляная кислота (38–45 мас%), хлорная кислота (50 мас%), азотная кислота (65 мас%), азотная кислота (98 мас%). Матрица структуры потоков, как совокупность маршрутов из исходных в целевые продукты через аппаратные модули гибкой схемы, приведена в табл. 1.

Как видно из схемы (рис. 1) и табл. 1, наиболее технологически трудоемким является процесс получения и очистки галогеноводородных кислот, требующих химической обработки, ад-, аб- и десорбции. При очистке плавиковой и соляной кислот неочищенное сырье поступает в модуль химической обработки (ХО), где некоторые примеси переводятся

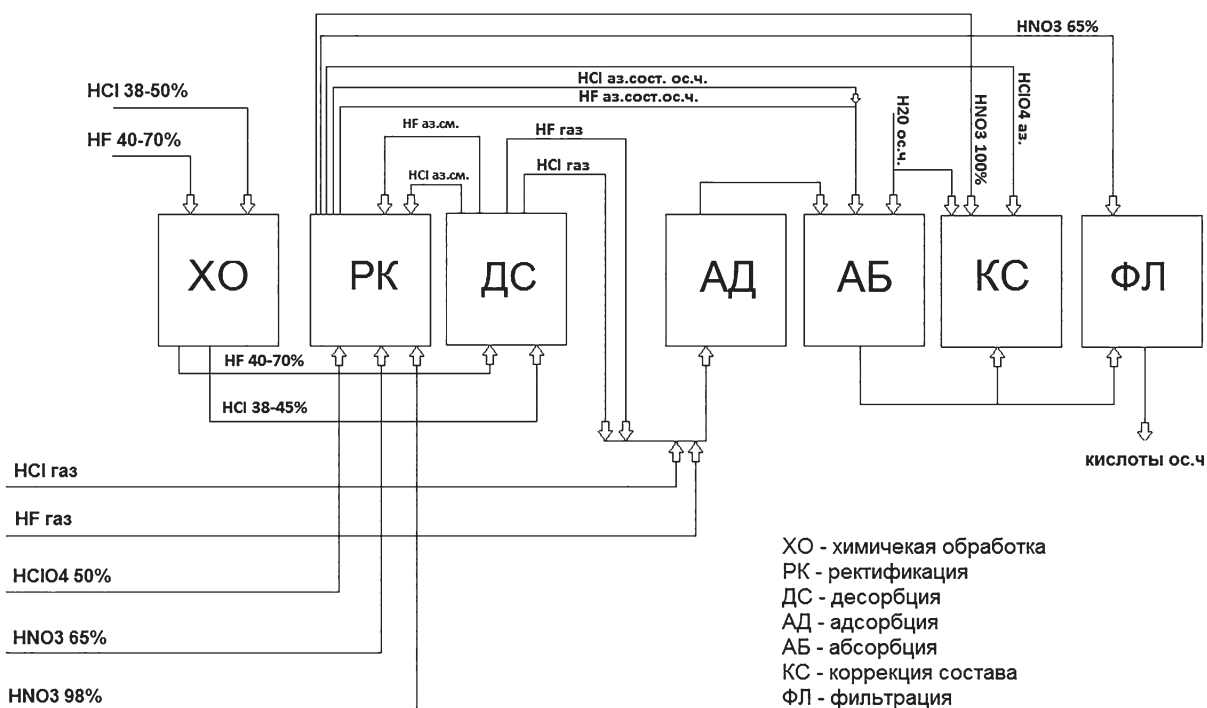


Рис. 1. Модульная блок-схема гибкой технологии получения ассортимента неорганических кислот особой чистоты.

Таблица 1. Матрица структуры потоков для получения неорганических кислот особой чистоты в зависимости от исходного сырья.

Кислота исходная	Кислота особой чистоты	Модуль						
		ХО	РК	ДС	АД	АБ	ФЛ	КС
Фтористый водород (газ)	HF	–	–	+	+	+	+	+
Плавиковая кислота (40–70 мас%)		+	+	+	+	+	+	+
Хлористый водород (газ)	HCl	–	–	–	+	+	+	+
Соляная кислота (38–45%)		–	+	+	+	+	+	+
Хлорная кислота (50%)	HClO ₄	–	+	–	–	–	+	+
Азотная кислота (65%)	HNO ₃	–	+	–	–	–	+	+
Азотная кислота (98%)		–	+	–	–	–	+	+

в более легкоотделимые формы (As^{3+} в As^{5+}). Так как сырье и товарный продукт представляет собой раствор газа в жидкой фазе, необходимо произвести деление потоков, осуществляемое в модуле десорбции (ДС). В результате этого получаем поток сверхазеотропного газа (HCl и HF) и соответствующую кислоту азеотропного состава. Для отделения от аэрозолей, содержащих примеси, избыточный газ пропускается через фильтр, после которого направляется в адсорбционную колонну (АД), а кислота – в ректификационный модуль (РК). Ректификационная кислота и отфильтрованный газ объединяются в модуле абсорбции (АБ). Для коррекции концентрации получаемых кислот в технологической схеме предусмотрен дополнительный подвод высокочистой воды в модуль коррекции состава (КС). Применяется вода марки Е-1.1, в которой лимитирующие примеси (хлориды, нитраты, фосфаты, сульфаты) с концентрацией не выше 0.05 мкг/л не вносят загрязнение в целевые продукты. В дальнейшем мы более подробно рассмотрим важнейшую стадию технологии – ректификационную очистку, которая очень широко применяется в технологии особо чистых веществ [12, 13].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Проведены экспериментальные исследования коэффициентов разделения (K) и факторов разделения (F) по лимитируемым примесям для каждой из 4 рассматриваемых неорганических кислот особой чистоты (азотная, хлорная, плавиковая, соляная). Коэффициент разделения (K) по соответствующей

примеси определяли как отношение концентрации примеси в жидкости ($c_{\text{ж}}$) к ее концентрации в паре ($c_{\text{п}}$) и представляет собой техническую характеристику, показывающую, насколько может быть очищено данное вещество при данных условиях на установке эффективностью в одну ступень разделения дистилляционным методом (1):

$$K = c_{\text{ж}}/c_{\text{п}}. \quad (1)$$

Для оценки эффективности метода ректификации для очистки хлорной кислоты азеотропного состава определены факторы разделения (F) ректифицирующей части установки, как отношение концентраций примесей в верхней части колонны ($c_{\text{в}}$) к их концентрациям в кубовой жидкости ($c_{\text{к}}$):

$$F = c_{\text{в}}/c_{\text{к}}. \quad (2)$$

Определение данного параметра проводили при нескольких нагрузках по жидкости в безотборном режиме при условиях проведения процесса ректификации. Фактор разделения определяет разделятельную способность колонны.

Рассматриваемые нами микропримеси можно разделить на две группы: катионы металлов (железо, свинец, барий и др.) и анионы (хлориды, сульфаты, фосфаты и др.). Для определения концентрации микропримесей анионных форм веществ (свободных гидратированных ионов, диссоциирующих молекулярных и ионных ассоциатов, комплексных частиц

и т.п.) в кислотах используют метод высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) [14].

Для исследования содержания в рассматриваемых неорганических кислотах этого типа примесей в аналитической лаборатории Научного центра «Малотоннажная химия» [15] установлен оптический эмиссионный спектрометр с индуктивно-связанной плазмой (Thermo Scientific, США) модели iCAP 6300 Duo и жидкостной хроматограф (Shimadzu, Япония) модели LC-20 Prominence [16]. Перспективным является виртуальное моделирование этих исследований и создание цифровых двойников [17]. Цифровые двойники, созданные в приложении Blender [18] и экспортированные в среду разработки Unreal Engine [19], обладают значительным потенциалом для повышения качества аналитических исследований. Моделируя реальные условия, они дают полное представление о поведении системы и позволяют принимать обоснованные решения, оптимизирующие работу аналитической лаборатории.

В табл. 2–4 приведены экспериментальные коэффициенты разделения по регламентируемым примесям в плавиковой кислоте азеотропного состава, соляной, хлорной и азотной кислотах. Из анализа коэффициентов разделения можно сделать вывод

Таблица 2. Коэффициенты разделения по регламентируемым примесям в плавиковой кислоте азеотропного состава и соляной кислоте.

Примесь	Содержание HF в жидкости, мас%	Содержание HF в паре, мас%	K_{HF}	K_{HCl}
Алюминий	$1 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-7}$	20	15
Барий	$8 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-7}$	40	50
Бор	$1 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-7}$	10	10
Железо	$5 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-6}$	50	45
Калий	$1 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-5}$	5	10
Кальций	$2 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-5}$	20	10
Кобальт	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-7}$	100	80
Магний	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-5}$	10	15
Марганец	$2 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-7}$	100	90
Натрий	$5 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-5}$	10	10
Свинец	$2 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-7}$	40	50
Цинк	$6 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-6}$	60	45
Хлориды	$5 \cdot 10^{-4}$	$8 \cdot 10^{-5}$	6.25	—

Таблица 3. Коэффициенты и факторы разделения по регламентируемым примесям в хлорной кислоте азеотропного состава (72 мас%) и коэффициенты разделения для кислоты концентрации 60 мас%.

Примесь	K (HClO ₄ 60 мас%)			K (HClO ₄ 72 мас%)			F (HClO ₄ 72 мас%)		
	ω , мл/мин			ω , мл/мин			нагрузка, кг/ч		
	10	30	50	10	30	50	20	30	40
Сульфаты	2	1.5	1.5	1.5	1.25	1.2	120	135	150
Фосфаты	2	1.5	1.5	1.5	1.3	1.3	140	155	170
Железо	30	20	20	25	18	18	1750	1800	2000
Свинец	50	30	30	20	20	20	2500	2600	3000

о том, что дистилляционные методы эффективны для получения этих высокочистых неорганических кислот. Результаты, приведенные в табл. 3, показывают, что при получении высокочистой хлорной кислоты коэффициенты разделения по всем примесям незначительно снижаются с увеличением скорости испарения и имеют большие значения в разбавленной кислоте, чем в концентрированной.

Рассматриваемые в табл. 4 данные говорят о том, что для получения высокочистой азотной кислоты коэффициенты разделения по всем примесям значительно снижаются с увеличением скорости испарения. Также по этим данным можно сделать вывод о том, что эффективность очистки возрастает с увеличением нагрузки на колонну, что согласуется с общими правилами процессов ректификации.

В нашей технологической схеме (рис. 1) предусмотрено 2 варианта реализации модуля ректификации.

Таблица 4. Коэффициенты и факторы разделения по регламентируемым примесям в азотной кислоте азеотропного состава.

Примесь	K			F		
	Скорость испарения, мл/мин			Нагрузка, кг/ч		
	10	30	50	20	30	40
Железо	65	60	50	1050	1100	1200
Свинец	100	88	80	1700	1800	2000
Хлориды	2.2	2	1.4	180	180	200
Сульфаты	8	7	6.8	280	300	350

кации, принципиально отличающихся материалом, из которого они изготавливаются. Этим обуславливаются конструкционные особенности исполнения. Модуль ректификации задействован только в том случае, когда исходным сырьем является жидкая кислота. Использование того или иного модуля определяется физической возможностью осуществления процесса разделения в аппарате данного исполнения: фторопластовая установка позволяет работать с соляной и плавиковыми кислотами, установка из кварцевого стекла – со всеми кислотами, кроме плавиковой.

При очистке хлорной, азотной и соляной кислот используется периодическая ректификация на установке, выполненной из кварцевого стекла. При этом ректификация хлорной кислоты ведется в вакууме (12–15 тор) во избежание разложения последней с образованием хлора и кислорода. В случае получения плавиковой кислоты, в силу химической ее агрессивности, модуль ректификации выполнен из фторопласта-4, а процесс ведется в полунепрерывном режиме с постоянным уровнем сырья в кубе. При этом восходящие потоки пара HF делятся: одна часть, конденсируясь в дефлегматоре, возвращается на орошение колонны, а другая часть азеотропного состава конденсируется в двухуровневом блочном холодильнике и направляется в модуль абсорбции, где происходит объединение соответствующих газовых и жидких фаз и/или воды особой чистоты.

Ректификационный модуль, выполненный из кварцевого стекла, используется в получении других особо чистых неорганических кислот (кроме плавиковой) и принципиально имеет тот же конструкционный состав, что и модуль, выполненный из фторопласта. Отличием от фторопластового является отсутствие дефлегматора, так как деление потока здесь происходит с помощью вентиля прямым регулированием. При необходимости оба модуля могут работать в двух режимах: при переработке относительно небольших количеств веществ возможно использование их в качестве установок периодического действия с отбором предгона основной фракции и кубовым остатком; при переработке значительных количеств установки могут эксплуатироваться в режиме дистилляции с постоянным отбором предгона и периодическим

сливом кубового остатка, в котором концентрируются труднолетучие примеси.

ВЫВОДЫ

В результате проведенных исследований показано, что для получения ассортимента неорганических кислот особой чистоты перспективно применение гибких производственных систем на основе типовых аппаратных модулей. Показано, что одной из важнейших стадий технологии является ректификационная очистка. Созданы кварцевый и фторопластовый экспериментальные модули, на которых проведены исследования коэффициентов разделения в плавиковой кислоте азеотропного состава, соляной, хлорной и азотной кислотах. Анализ коэффициентов разделения показал эффективность дистилляционных методов для получения рассматриваемых неорганических кислот особой чистоты.

Показано, что при получении высокочистой хлорной кислоты коэффициенты разделения по всем примесям незначительно снижаются с увеличением скорости испарения и имеют большие значения в разбавленной кислоте, чем в концентрированной. При получении высокочистой азотной кислоты коэффициенты разделения по всем примесям снижаются значительно с увеличением скорости испарения. Также по этим данным можно сделать вывод о том, что эффективность очистки возрастает с увеличением нагрузки на колонну, что согласуется с общими правилами процессов ректификации.

С помощью созданной ректификационной установки получены экспериментальные данные по факторам разделения. На основе проведенных исследований показана перспективность ректификационной очистки в гибкой технологии азотной, хлорной, соляной и плавиковой неорганических кислот особой чистоты.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для определения эффективности и возможности получения высокочистых неорганических кислот были проведены исследования равновесия жидкость–пар с целью определения коэффициентов разделения по регламентируемым примесям. Исследования проводили с использованием прибора типа Бушмакина [20], представляющего собой прибор циркуляционного типа. Циркуляционный метод за-

ключается в постоянном возвращении в нагреватель (кипятильник) конденсата паровой фазы вплоть до достижения равновесия, по установлению которого пробы жидкой фазы и конденсата отбираются и анализируются. Классический вид этого прибора приведен на рис. 2а (1 – вертикальный сосуд; 2 – колокол; 3 – стерженек, 4, 8, 9, 13, 15 – трубки; 5, 10, 14 – краны; 6, 11 – обратные конденсаторы; 7 – приемник конденсата; 12 – счетчик капель; 16 – электрический нагреватель).

В прибор направляется такой объем жидкости, чтобы ее уровень, с учетом заполнения переточных трубок (4, 6) и сборника конденсата, был примерно на 2 см выше окаймления колокола (9). Загрузка жидкости осуществляется через конденсаторы (1, 14), в которые впоследствии подается вода и начинается обогрев куба. При появлении первого конденсата в приемнике (2) производят нагрев парового пространства, увеличивая интенсивность нагрева до максимального увеличения числа капель в правой капельнице. После чего обогрев снижают до уменьшения числа капель примерно на 10%, и фиксируют показания вмонтированного в изоляцию термометра. В следующих измерениях нагрев парового пространства подбирают таким образом, чтобы установилась рабочая температура, найденная по

методу, описанному выше. При этом варьирование интенсивности кипения жидкости должно обеспечивать образование примерно 125 капель в минуту в левой капельнице. В течение 1.5–3 ч, в зависимости от интенсивности кипения и количества жидкости, устанавливается равновесие жидкость–пар.

Для определения эффективности и возможности получения высокочистой плавиковой кислоты азетропного состава были проведены исследования равновесия жидкость–пар с использованием прибора типа Бушмакина, изготовленного из фторопласта-4 (рис. 2б), с использованием стандартных деталей, которые применялись и для изготовления пилотной установки (блочный теплообменник, переходники, штуцера, арматура).

Метод, как уже было описано выше, состоит в установлении равновесия между паром и жидкостью и аналитическим определением состава равновесных фаз. Коэффициент разделения вычисляется как отношение содержания летучего компонента в жидкой фазе к содержанию летучего компонента в паровой фазе, и представляет собой техническую характеристику, показывающую, насколько может быть очищено данное вещество при данных условиях на установке эффективностью в одну ступень разделения дистилляционным методом.

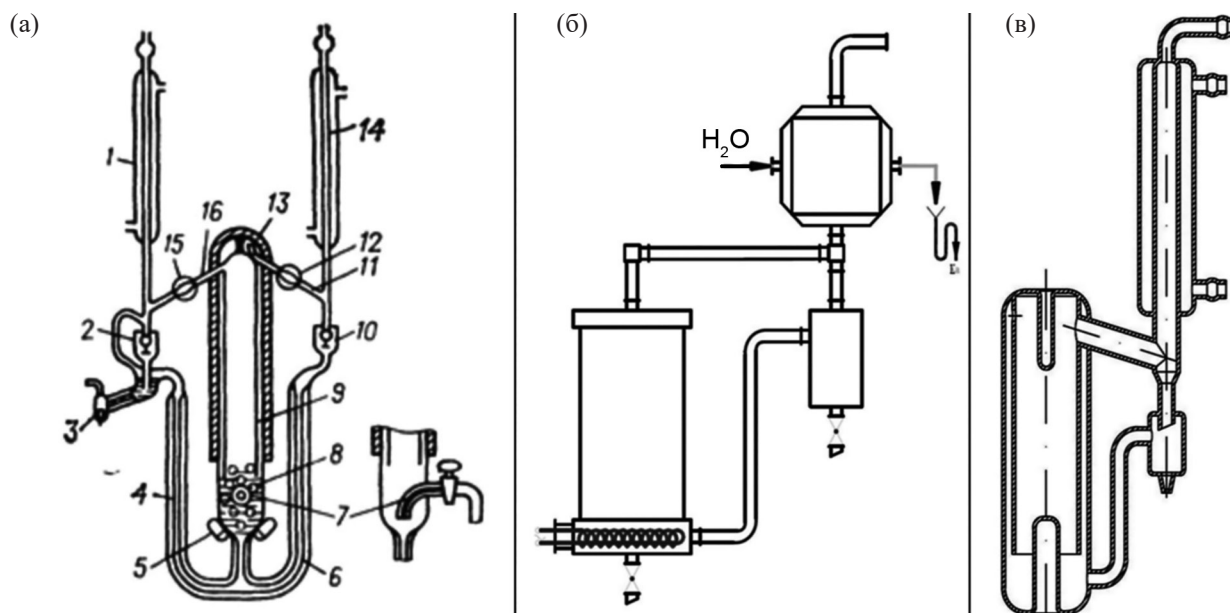


Рис. 2. Приборы Бушмакина (а – классический вид, б – прибор из фторопласта, в – кварцевый прибор).

Анализ образцов фаз проводили стандартными методами по ГОСТу на плавиковую кислоту и методом ISP-МС (на катионы металлов) [21]. Коэффициенты разделения по регламентирующим примесям приведены в табл. 2. Чтобы установить возможность получения хлорной кислоты квалификации ОСЧ указанным методом, исследовали фазовое равновесие жидкость–пар при давлении 15–20 мм рт. ст. и температуре $\approx 100^\circ\text{C}$ (в условиях проведения процесса). Исследования проводили на приборе типа Бушмакина, изготовленном из кварцевого стекла (рис. 2в).

В ходе исследований определены коэффициенты разделения между жидкостью и паром для всех регламентируемых примесей согласно требованиям к высокочистой хлорной кислоте. Коэффициент разделения определяли в хлорной кислоте азеотропного состава (~ 72 мас%, давление 15–20 мм рт. ст., т. кип. $\approx 100^\circ\text{C}$) и состава ниже азеотропного (~ 60 мас%, давление 15–20 мм рт. ст., т. кип. $\approx 85^\circ\text{C}$), в зависимости от скорости испарения жидкости (ω). Результаты исследований приведены в табл. 3.

Коэффициент разделения по соответствующей примеси определялся ее концентрациями в жидкости и паре. Анализ осуществляли методом ВЭЖХ [14] по примесям (SO_4^{2-} , PO_4^{3-}), по металлическим примесям (Pb, Fe) методом ISP-МС [21] осуществляли анализ на Pb и Fe.

Для оценки эффективности метода ректификации для очистки хлорной кислоты азеотропного состава определяли факторы разделения ректифицирующей части пилотной установки, как отношения концентраций примесей в верхней части колонны к их концентрации в кубовой жидкости. Определение данного параметра проводили при нескольких нагрузках по жидкости в безотборном режиме при условиях проведения процесса ректификации хлорной кислоты азеотропного состава (~ 72 мас%, 15–20 мм рт. ст., т. кип. $\approx 100^\circ\text{C}$). Результаты приведены в табл. 3.

Для определения возможности и эффективности получения высокочистой азотной кислоты методом ректификации проводили исследования равновесия жидкость–пар в условиях проведения процесса (400 мм рт. ст., 90°C). Исследования проводились на приборе типа Бушмакина, изготовленном из кварцевого стекла (рис. 2в). В ходе исследований определяли коэффициенты разделения между

жидкостью и паром для всех регламентируемых примесей согласно требованиям к азотной кислоте особой чистоты. Полученные результаты исследования приведены в табл. 4.

Коэффициент разделения (табл. 4) определялся как отношение концентрации примеси в жидкости к ее концентрации в паре. Анализ примесей в образцах жидкой и паровой фазы осуществляли методом ВЭЖХ [10], описанным в ТУ на высокочистую азотную кислоту (по примесям SO_4^{2-} , Cl^-), а также методом ISP-МС [21] (по примесям металлов Fe, Pb). Коэффициенты разделения определяли на равновесном кубе при различных скоростях испарения жидкости.

Для оценки метода ректификации для очистки азотной кислоты азеотропного состава определяли факторы разделения ректификационной части установки, как отношения концентраций примесей в верхней части ректификационной колонны к их концентрациям в кубовой жидкости. Определение данного параметра проводили при нескольких нагрузках по жидкости в безотборном режиме при условиях проведения процесса ректификационной очистки азотной кислоты азеотропного состава (~ 67 – 68 мас%, 400 мм рт. ст., 90°C). Результаты приведены в табл. 4.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бадамишина Э.Р., Горнев Е.С. // Вестн. РАН. 2023. Т. 93. № 10. С. 917.
2. Волковский Ю.А., Серегин А.Ю., Фоломешкин М.С., Просеков П.А., Павлюк М.Д., Писаревский Ю.В., Благов А.Е., Ковальчук М.В. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2021. Т. 15. № 9. С. 40.
3. Аснис Н.А., Василенко О.А., Гаспарян М.Д., Спешилов И.О., Ваграмян Т.А., Алешина В.Х. // ЖПХ. 2020. Т. 93. № 10. С. 1446; Asnis N.A., Vasilenko O.A., Gasparyan M.D., Speshilov I.O., Vagramyan T.A., Aleshina V.K. // Russ. J. Appl. Chem. 2020. Vol. 93. N 10. P. 1518. doi 10.1134/S1070427220100055
4. Аухотов О.Г., Магкоев Т.Т., Аухотова И.Б. // Стекло и керамика. 2021. № 5. С. 40; Ashkhotov O.G., Ashkhotova I.B., Magkoev T.T. // Glass Ceram. 2021. Vol. 78. N 5–6. P. 204. doi 10.1007/s10717-021-00379-9

5. Собенин А.В., Антонинова Н.Ю., Усманов А.И., Шепель К.В. // Изв. вузов. Горный журнал. 2023. № 2. С. 32.
6. Громов О.Б., Утробин Д.В., Штуца М.Г., Копарулина Е.С., Сырцов С.Ю., Полянский А.И. // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Материаловедение и новые материалы. 2021. № 1 (107). С. 68.
7. Давидович Р.Л. // Вестн. ДВО РАН. 2022. № 1 (221). С. 83.
8. Kazakov A.A., Bessarabov A.M., Trokhin V.E., Vendilo A.G. // Chem. Pet. Eng. 2015. Vol. 51. N 9. P. 597. doi 10.1007/s10556-016-0092-x
9. Bessarabov A., Trokhin V., Kazakov A., Zarembo G., Vendilo A. // Chem. Eng. Trans. 2015. Vol. 43. P. 1021. doi 10.3303/CET1543171
10. Бессарабов А.М., Вендило А.Г., Трохин В.Е., Попов А.К., Казаков А.А., Рябенко Е.А., Кочетыгов А.Л. // Приборы и системы. Управление, контроль, диагностика. 2011. № 2. С. 1.
11. Trokhin V.E., Bessarabov A.M., Kazakov A.A., Kirillova I.Yu. // Russ. J. Gen. Chem. 2024. Vol. 94. N 4. P. 872. doi 10.1134/S1070363224040145
12. Мастрюков М.В., Бреховских М.Н., Демина Л.И., Моисеева Л.В., Федоров В.А. // Неорг. матер. 2022. Т. 58. № 2. С. 186; Mastryukov M.V., Brekhovskikh M.N., Demina L.I., Moiseeva L.V., Fedorov V.A. // Inorg. Mater. 2022. Vol. 58. N 2. P. 177. doi 10.1134/S0020168522020108
13. Лазуткина Ю.С., Горелова О.М. // Ползуновский вестник. 2021. № 2. С. 194.
14. Яшин А.Я., Яшин Я.И. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2022. Т. 22. № 1. С. 6.
15. Родченкова В.В. // Аналитика. 2019. Т. 9. № 2. С. 116.
16. Трохин В.Е., Гришаева Д.А., Бессарабов А.М., Вишникина Е.Р. // Приборы и системы. Управление, контроль, диагностика. 2023. № 12. С. 8.
17. Тарануха Н.Л., Семёнова С.В., Панков С.Н. // Интеллектуальные системы в производстве. 2023. Т. 21. № 3. С. 11.
18. Хесс Ф. Практическое пособие Blender 3.0 для любителей и профессионалов. Моделинг, анимация, VFX, видеомонтаж. М.: СОЛОН-Пресс, 2022. 300 с.
19. Шеннон Т. Unreal Engine 4 для дизайнера и визуализации. М.: Бомбора, 2021. 368 с.
20. Кулов Н.Н., Полковниченко А.В., Лупачев Е.В., Вошкин А.А., Магомедбеков Э.П. // Теоретические основы химической технологии. 2020. Т. 54. № 1. С. 3; Kulov N.N., Polkovnichenko A.V., Lupachev E.V., Voshkin A.A., Magomedbekov E.P. // Theor. Found. Chem. Eng. 2020. Vol. 54. N 1. P. 132. doi 10.1134/S0040579520010108
21. Алексеев А.В., Якимович П.В., Проскурнина Е.В. // Вестн. Московск. ун-в. Сер. 2. Химия. 2020. Т. 61. № 1. С. 27; Alekseev A.V., Yakimovich P.V., Proskurnina E.V. // Moscow Univ. Chem. Bull. 2020. Vol. 75. N 1. P. 22. doi 10.3103/S0027131420010022

Study of the Rectification Purification Process of Inorganic Acids

A. M. Bessarabov^{1,*}, V. E. Trokhin¹, and A. A. Kazakov¹

¹ R&D Centre «Fine Chemicals», Moscow, 107564 Russia

*e-mail: bessarabov@nc-mtc.ru

Received July 3, 2024; revised November 21, 2024; accepted November 23, 2024

A flexible technology for the production of high purity inorganic acids was developed, including the stages of chemical purification, rectification, desorption, adsorption, absorption, composition correction and microfiltration. It was shown that one of the most important stages of the technology is rectification purification. Quartz and fluoroplastic experimental modules were created, on which studies of the separation coefficient were carried out. Experimental data on the separation factor were obtained using the created distillation unit. Based on the conducted research, the prospects of rectification purification in flexible technology of nitric, chloric, hydrochloric and hydrofluoric acid of high purity were shown.

Keywords: high pure substances, inorganic acids, rectification purification, impurity analysis, separation coefficient, separation factor