



ДОКЛАДЫ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК. ХИМИЯ, НАУКИ О МАТЕРИАЛАХ

www.sciencejournals.ru



СОДЕРЖАНИЕ

Том 512, 2023

ХИМИЯ

Современные тенденции в синтезе неорганических и элементоорганических фосфор- и серосодержащих полимеров. Обзор

Н. П. Тарасова, Е. Г. Кривобородов, Я. О. Межуев 5

У-Структурированные флуорофоры на основе *N*(2)-арил-1,2,3-триазолов: синтез, исследование фотофизических и хемосенсорных свойств для обнаружения нитроароматических соединений

И. А. Лавринченко, Т. Д. Мосеев, М. В. Вараксин, Ю. А. Селезнев, Л. К. Садиева, Г. В. Зырянов, А. Н. Цмокалюк, В. Н. Чарушин, О. Н. Чупахин 21

Хиральные *N*-(октагидро-2*H*-хромен-4-ил)-2-(диалкиламино)ацетамиды: синтез и анальгетическая активность

Н. С. Ли-Жуланов, К. М. Николайчук, Ю. В. Гатилов, К. П. Волчо, М. В. Хвостов, Т. Г. Толстикова, Н. Ф. Салахутдинов 32

Контролируемая радикальная полимеризация лаурилметакрилата в базовом синтетическом полиальфаолефиновом масле

Е. В. Черникова, М. С. Павлова, А. В. Плуталова, Е. А. Литманович, А. Л. Максимов 39

Активирующий эффект $AlCl_3$ в реакции гомо-сочетания ацетиленовых соединений под действием системы реагентов $Mg-Cp_2ZrCl_2$

И. Р. Рамазанов, Ф. Т. Садыкова, Т. П. Зосим, К. С. Фролова, У. М. Джемилев 46

Новый эффективный подход к получению анилов (+)-камфоры и (-)-фенхона в условиях гомогенного катализа

А. А. Вернигора, Р. В. Брунилин, В. В. Бурмистров, А. В. Давиденко, М. Б. Навроцкий, Н. А. Салькин, В. В. Чернышов, И. А. Новаков 52

Новая полифункциональная присадка к смазочным маслам на основе серосодержащего производного 2,6-диметилфенола

Е. Г. Бордубанова, Э. Ю. Оганесова, А. С. Лядов, О. П. Паренаго 59

“Одноатомный” Pd_1Ag_6/Al_2O_3 катализатор гидрирования ацетилена с “корочковым” распределением активного компонента

И. С. Машковский, Д. П. Мельников, П. В. Марков, Г. Н. Баева, Н. С. Смирнова, Г. О. Брагина, А. Ю. Стахеев 65

Синтез 5,5-дизамещенных *N*-метил-1,3-оксазинанов, содержащих монотерпеновые фрагменты

И. В. Нечепуренко, К. П. Волчо, Н. Ф. Салахутдинов 75

Метилирование и аминирование солей 4 <i>H</i> -[1,2,3]триазоло[4,5- <i>c</i>][1,2,5]оксадиазола	
<i>С. П. Балабанова, А. А. Воронин, А. М. Чураков, М. С. Кленов, В. А. Тартаковский</i>	83
Устойчивость катализаторов Pd/C в растворителях для органического синтеза	
<i>А. С. Галушко, В. В. Ильюшенкова, Ю. В. Бурькина, Р. Р. Шайдуллин, Е. О. Пенцак</i>	88
Фазообразование в ряду Mg _{3-n} Ni _n ВРО ₇	
<i>М. Н. Смирнова, М. А. Копьева, Г. Д. Нипан, Г. Е. Никифорова, А. Д. Япрынцев, А. А. Архипенко</i>	95

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

Структурное конструирование Eu ²⁺ -содержащих стекол и ситаллов на основе системы ВаО–ZrO ₂ –SiO ₂ –MgF ₂ для светодиодной техники	
<i>С. К. Евстропьев, В. Л. Столярова, Н. Б. Князян, Г. Г. Манукян, А. В. Шашкин</i>	101
Применение соевого лецитина в качестве промотора образования гидрата метана	
<i>В. П. Мельников, Н. С. Молокитина, А. О. Драчук, К. А. Плетнева, А. А. Кибкало, Б. В. Григорьев, G. Pandey</i>	107

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Новые понятия коллоидной науки: нано-адсорбент как компонент раствора и адсорбционная протомицелла	
<i>А. И. Русанов, Т. Г. Мовчан, Е. В. Плотникова</i>	114
Неравновесные состояния ядерных спинов этилена при гидрировании ацетилен параводородом на иммобилизованных комплексах иридия	
<i>И. В. Сковпин, С. В. Связов, Д. Б. Буруева, Л. М. Ковтунова, А. В. Нартова, Р. И. Квон, В. И. Бухтияров, И. В. Коптюг</i>	120
Компьютерное моделирование двухфазного каталитического процесса в присутствии полимерных микрогелей	
<i>Р. А. Гумеров, М. В. Анахов, И. И. Потемкин</i>	130

CONTENTS

Tom 512, 2023

CHEMISTRY

Current Trends in the Synthesis of Inorganic and Organoelement Phosphorus- and Sulfur-Containing Polymers. A Review

N. P. Tarasova, E. G. Krivoborodov, and Y. O. Mezhev 5

Y-Shaped Fluorophores Based on *N*(2)-Aryl-1,2,3-triazoles: Synthesis, Theoretical Calculations, Optical Properties, and Application Opportunities for Detection of Nitroaromatics

I. A. Lavrinchenko, T. D. Moseev, M. V. Varaksin, Y. A. Seleznev, L. K. Sadieva, G. V. Zyryanov, A. N. Tsmokaluk, V. N. Charushin, and O. N. Chupakhin 21

Chiral *N*-(Octahydro-2*H*-chromen-4-yl)-2-(dialkylamino)acetamides: Synthesis and Analgesic Activity

N. S. Li-Zhulanov, K. M. Nikolaichuk, Yu. V. Gatilov, K. P. Volcho, M. V. Khvostov, T. G. Tolstikova, and N. F. Salakhutdinov 32

Controlled Radical Polymerization of Lauryl Methacrylate in the Base Synthetic Polyalphaolefin Oil

E. V. Chernikova, M. S. Pavlova, A. V. Plutalova, E. A. Litmanovich, and A. L. Maksimov 39

Activating Effect of AlCl₃ in Homo-coupling Reaction of Acetylene Compounds under the Action of Mg–Cp₂ZrCl₂ Reagent Systems

I. R. Ramazanov, F. T. Sadykova, T. P. Zosim, K. S. Frolova, and U. M. Dzhemilev 46

Novel Efficient Synthetic Pathway (+)-Camphor and (–)-Fenchone Anils Under Homogenous Catalysis

A. A. Vernigora, R. V. Brunilin, V. V. Burmistrov, A. V. Davidenko, M. B. Nawrozkij, N. A. Salykin, V. V. Chernyshov, and I. A. Novakov 52

A New Multifunctional Lubricant Additive Based on a Sulfur-Containing Derivative of 2,6-Dimethylphenol

E. G. Bordubanova, E. Yu. Oganeseva, A. S. Lyadov, and O. P. Parenago 59

Single-Atom Alloy Pd₁Ag₆/Al₂O₃ Egg-Shell Catalyst for Selective Acetylene Hydrogenation

I. S. Mashkovsky, D. P. Melnikov, P. V. Markov, G. N. Baeva, N. S. Smirnova, G. O. Bragina, and A. Yu. Stakheev 65

Synthesis of 5,5-Disubstituted *N*-Methyl-1,3-oxazinanes Containing Monoterpene Fragments

I. V. Nechepurenko, K. P. Volcho, and N. F. Salakhutdinov 75

Methylation and Amination of 4*H*-[1,2,3]Triazolo[4,5-*e*][1,2,5]oxadiazole Salts

S. P. Balabanova, A. A. Voronina, A. M. Churakov, M. S. Klenov, and V. A. Tartakovsky 83

Stability of Pd/C Catalysts in Solvents for Organic Synthesis

A. S. Galushko, V. V. Ilyushenkova, Yu. V. Burykina, R. R. Shaidullin, and E. O. Pentsak 88

Phase Formation in the $\text{Mg}_{3-n}\text{Ni}_n\text{BPO}_7$ System

*M. N. Smirnova, M. A. Kop'eva, G. D. Nipan, G. E. Nikiforova,
A. D. Yaprlyntsev, and A. A. Arkhipenko*

95

CHEMICAL TECHNOLOGY

Structural Design of Eu^{2+} -Containing Glass and Glass-Ceramics
Based on the System $\text{BaO}-\text{ZrO}_2-\text{SiO}_2-\text{MgF}_2$ for Led Application

S. K. Evstropiev, V. L. Stolyarova, N. B. Kyazyan, G. G. Manukyan, and A. V. Shashkin

101

A New Biodegradable Promoter of Methane Hydrate Formation

*V. P. Mel'nikov, N. S. Molokitina, A. O. Drachuk, K. A. Pletneva,
A. A. Kibkalo, B. V. Grigor'ev, and G. Pandey*

107

PHYSICAL CHEMISTRY

New Concepts of Colloid Science: Nano-Adsorbent and Protomicelle

A. I. Rusanov, T. G. Movchan, and E. V. Plotnikova

114

Nonequilibrium Nuclear Spin States of Ethylene During Acetylene Hydrogenation
with Parahydrogen over Immobilized Iridium Complexes

*I. V. Skovpin, S. V. Sviyazov, D. B. Burueva, L. M. Kovtunova, A. V. Nartova,
R. I. Kvon, V. I. Bukhtiyarov, and I. V. Koptuyug*

120

Computer Simulation of Biphase Catalytic Process in Presence of Polymer Microgels

R. A. Gumerov, M. V. Anakhov, and I. I. Potemkin

130

Статья посвящается юбилею академика РАН Ирины Петровны Белецкой

СОВРЕМЕННЫЕ ТЕНДЕНЦИИ В СИНТЕЗЕ НЕОРГАНИЧЕСКИХ И ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ ФОСФОР- И СЕРОСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРОВ. ОБЗОР

© 2023 г. Член-корреспондент РАН Н. П. Тарасова¹, Е. Г. Кривобородов^{1,*}, Я. О. Межуев^{1,2}

Поступило 19.01.2023 г.

После доработки 08.05.2023 г.

Принято к публикации 17.05.2023 г.

Проведен анализ данных литературы о совокупности реакций получения макромолекул с высоким содержанием фосфора и серы, а также рассмотрены основные подходы, позволяющие внедрять эти элементы в состав полимеров и полимерных материалов с учетом фундаментальных принципов зеленой химии. Рассмотрены методы получения функциональных полимеров в мягких условиях с минимальными затратами энергии, необходимой для проведения синтеза, из внешних источников, которые могут стать новыми точками роста “зеленых” промышленных технологий. Особое внимание уделено рассмотрению вопросов синтеза полифосфазенов и полифосфоэфиров биомедицинского назначения, а также проведению реакции обратной вулканизации с образованием полимеров, находящих применение в сорбционной очистке сточных вод, создании источников тока и ИК-оптики.

Ключевые слова: полимеризация фосфора, полифосфоэфиры, синтез тиоколов, ионные жидкости, фосфорсодержащие полимеры, серосодержащие полимеры, обратная вулканизация, полифосфазены, биомедицинские полимеры, серный катод

DOI: 10.31857/S2686953523600022, EDN: CHGMUK

I. ВВЕДЕНИЕ

В первой четверти XXI столетия общая численность населения планеты достигла почти 8 млрд человек. Быстрые темпы роста этого показателя стимулируют различные области промышленного производства к наращиванию мощностей, что сразу или в ближайшей перспективе усиливает факторы воздействия на окружающую среду. Это, в свою очередь, сказывается на множестве компонентов экосферы, что нашло отражение в концепции планетарных границ, представленной в 2009 г. научной группой под руководством Й. Рокстрема [1]: из 9 показателей 5 уже превысили граничные значения. В частности, нарушены биогеохимические циклы азота и фосфора [2].

К нерешенным проблемам также относится увеличение количества серосодержащих отходов вследствие роста мощностей по переработке углеводородного сырья. Согласно последним оценкам, ежегодный избыток элементной серы составляет примерно 7 мегатонн, а общее производство этого сырья давно превышает его спрос на рынке [3]. В результате в некоторых областях РФ, где переработка каустобиолитов ведется особенно активно, образовались серосодержащие отвалы (рис. 1), оказывающие негативное воздействие на окружающую среду [4].

Вышеописанные обстоятельства актуализируют исследования, нацеленные на модификацию существующих или создание новых технологий получения материалов с высоким содержанием фосфора или серы. Одним из перспективных направлений является синтез фосфор- и серосодержащих полимеров. В настоящем мини-обзоре внимание сосредоточено на современных перспективных направлениях или уже имеющих опыт коммерческого использования технологиях синтеза высокомолекулярных соединений с высоким содержанием фосфора и серы. Особое внимание обращено на возможные области исполь-

¹Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, 125047 Москва, Россия

²Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук, 119334 Москва, Россия

*E-mail: vv1992@yandex.ru



ФОТО ИЗ АРХИВА "ГАЗПРОМ ПЕРЕРАБОТКА"

Рис. 1. Серные отвалы на территории Астраханского ГПЗ [5]. Рисунок воспроизведен из открытых источников.

зования образующихся макромолекул и соответствие процессов принципам зеленой химии.

II. КОНВЕРСИЯ БЕЛОГО ФОСФОРА В ПОЛИМЕРНУЮ ФОРМУ

В настоящее время получение красного фосфора, широко применяемого в производстве фосфидов [6], антипиренов [7], полупроводников [8] и зажигательных смесей [9], в основном осуществляется термической конверсией белого фосфора. В силу чрезвычайно высокой химической активности белого фосфора данный процесс, протекающий при температурах порядка 250–300°C, обладает рядом технологических рисков и требует строгого соблюдения технологических условий.

В РХТУ им. Д.И. Менделеева уже более 40 лет проводятся поиски альтернативных путей конверсии белого фосфора в полимерную форму, в частности, под воздействием γ -излучения ^{60}Co , в различных средах при нормальных давлении и температуре [10–17].

В качестве дополнительных компонентов реакционной среды были использованы ионные жидкости различного состава [18]. Известно, что, помимо высокой растворяющей способности, ионные жидкости обладают рядом свойств, которые обуславливают их применение в качестве катализаторов или стабилизирующих агентов [19–22]. В частности, ионные жидкости характеризуются радиационно-химической устойчивостью [23–34].

Было обнаружено, что добавление ионных жидкостей приводит к повышению выхода про-

дукта (красного фосфора) и высокой селективности реакции. Строение и концентрация ионных жидкостей оказывают непосредственное влияние на скорость реакции, поэтому были исследованы процессы трансформации белого фосфора в красный в присутствии различных ионных жидкостей (табл. 1) [18].

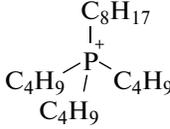
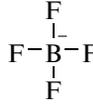
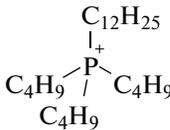
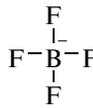
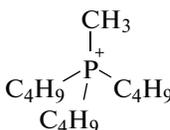
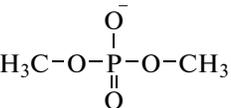
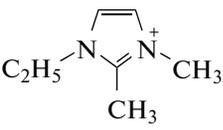
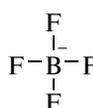
Как было показано в ряде исследований [35], кватернизированный фосфониевый катион проявляет повышенную активность по отношению к сольватированным электронам, что, предположительно, приводит к ингибированию реакции роста полимерной цепи. В остальных случаях (при введении в среду имидазольевых или пирролидиниевых ионных жидкостей) радиационно-химический выход продукта увеличивался на несколько порядков, а совокупность взаимодействий ионного характера между молекулами P_4 и ионной жидкости, а также с радиолитическими интермедиатами, приводили к образованию комплексных структур. Это влечет за собой изменение состава конечного высокомолекулярного соединения, и, таким образом, создает возможность управления ходом процесса за счет варьирования концентрации ионной жидкости в реакционной среде [17].

Реакционную способность полученных фосфорсодержащих полимеров оценивали путем анализа их взаимодействия с α -метилстиролом по реакции Трофимова–Гусаровой [36]. Результаты исследования позволили выявить значительный потенциал применения полученных полимеров для синтеза фосфорорганических соединений, по сравнению с коммерчески доступным

Таблица 1. Структура ионных жидкостей, используемых в качестве компонента реакционной среды при синтезе фосфорсодержащих полимеров [18]

ИЖ	Формула	Строение катиона	Строение аниона
Трифторметансульфонат 1-бутил-3-метилимидазолия	[BuMeIm]CF ₃ SO ₃		
Тетрафторборат 1-бутил-3-метилимидазолия	[BuMeIm]BF ₄		
Гексафторфосфат 1-бутил-3-метилимидазолия	[BuMeIm]PF ₆		
Бис(трифторметилсульфонил)имид 1-этил-3-метилимидазолия	[EtMeIm]N(SO ₂ CF ₃) ₂		
Бис(трифторметилсульфонил)имид 1-бутил-3-метилпирролидиния	[BuMePyr]N(SO ₂ CF ₃) ₂		
Трис(пентафторэтил)трифторфосфат 1-гексил-3-метилимидазолия	[HeMeIm](C ₂ F ₅) ₃ PF ₃		
Бис(трифторметилсульфонил)имид триэтилоктилфосфония	[Et ₃ OcP]N(SO ₂ CF ₃) ₂		
Бис(трифторметилсульфонил)имид триэтилдодecilфосфония	[Et ₃ DdP]N(SO ₂ CF ₃) ₂		
Бис(трифторметилсульфонил)имид три- <i>n</i> -бутилметилфосфония	[Bu ₃ MeP]N(SO ₂ CF ₃) ₂		
Бис(трифторметилсульфонил)имид три- <i>n</i> -бутилоктилфосфония	[Bu ₃ OcP]N(SO ₂ CF ₃) ₂		
Бис(трифторметилсульфонил)имид три- <i>n</i> -бутилдодecilфосфония	[Bu ₃ DdP]N(SO ₂ CF ₃) ₂		

Таблица 1. Окончание

ИЖ	Формула	Строение катиона	Строение аниона
Тетрафторборат три- <i>n</i> -бутилоктил-фосфония	[Bu ₃ OcP]BF ₄		
Тетрафторборат три- <i>n</i> -бутилдодецил-фосфония	[Bu ₃ DdP]BF ₄		
Диметилфосфат три- <i>n</i> -бутилдодецил-фосфония	[Bu ₃ MeP](CH ₃) ₂ PO ₄		
Тетрафторборат 1- <i>n</i> -бутил-2,3-диметилимидазолия	[BuMe ₂ Im]BF ₄		

Im – имидазолий, Pуг – пирролидиний, P – фосфоний.

красным фосфором: в пересчете на фосфор конверсия составила 100%, в отличие от 80%, обычно достигаемых при взаимодействии красного фосфора с α -метилстиролом.

В результате проведенных экспериментальных работ установлено, что степень конверсии белого фосфора в полимеры с высоким содержанием фосфора под воздействием γ -излучения ⁶⁰Со существенно зависит от параметров реакционной среды. Введение ионных жидкостей позволяет контролировать процесс за счет возможности подбора пары “катион–анион” ионной жидкости и ее концентрации, что значительно сказывается на скорости протекания реакции и форме частиц конечного полимерного продукта [17, 18].

Сообщалось о возможности получения полимерных форм фосфора электрохимическим путем, однако процесс протекает с низким выходом конечного продукта [37]. Температура, необходимая для конверсии белого фосфора в полимерную форму, может быть уменьшена за счет предварительного инкапсулирования белого фосфора в углеродные нанотрубки [38]. Показана принципиальная возможность получения полимерного (красного) фосфора при облучении белого фосфора пучком ускоренных электронов. Степень конверсии составила около 70–75% [39].

III. ПОЛИМЕРЫ С ВЫСОКИМ СОДЕРЖАНИЕМ ФОСФОРА

Из числа высокомолекулярных соединений с высоким содержанием фосфора можно выделить

полифосфазены, обладающие значительными перспективами применения за счет высокой функциональности, обусловленной возможностью варьирования состава и структуры этих полимеров [40].

Полифосфазены актуальны для таких сфер химической инженерии, как синтез полимерных электролитов [41, 42], гидрогелей [43] и полимеров биомедицинского назначения [44]. Синтез линейных полифосфазенов в большинстве случаев осуществляется в две стадии. На первой стадии получают полидихлорфосфазен, а на второй стадии производят замещение атомов хлора под действием широкого круга нуклеофилов [45].

Простейшим и исторически первым способом получения полидихлорфосфазена является полимеризация циклического тримера [NPCl₂]₃ путем раскрытия фосфазенового цикла с образованием полидихлорфосфазена [–NPCl₂–]_n, протекающая при пониженном давлении и температуре $\approx 250^\circ\text{C}$ в течение нескольких часов (схема 1) [46]. Полимеризация циклического тримера [NPCl₂]₃ приводит к образованию преимущественно линейного полимера [47], однако наличие небольшого количества воды способствует сшивке цепей [48].

Добиться понижения температуры при проведении синтеза [–NPCl₂–]_n данным способом можно использованием катализаторов, таких как фосфорная кислота, хлориды металлов или другие кислоты Льюиса [49, 50].

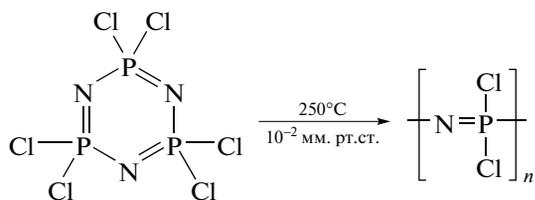


Схема 1. Синтез $[-NPCl_2-]_n$ путем раскрытия фосфазенового цикла $[N_3P_3Cl_6]$ [46].

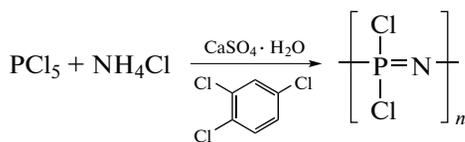


Схема 2. Синтез $[-NPCl_2-]_n$ из пентахлорида фосфора и хлорида аммония [50].

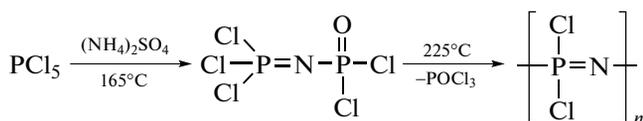


Схема 3. Синтез $[-NPCl_2-]_n$ поликонденсацией дихлорфосфиноиминотрихлорфосфорана.

В качестве альтернативы вышеописанной методике получения $[-NPCl_2-]_n$, требующей энергозатрат на достижение пониженного давления, можно привести синтез полидихлорфосфазена с помощью частичного аммонолиза пентахлорида фосфора в присутствии двухводного сульфата кальция и сульфаминовой кислоты в среде 1,2,4-трихлорбензола (схема 2) [50].

Также известно, что пентахлорид фосфора при 165°C взаимодействует с сульфатом аммония с образованием дихлорфосфиноиминотрихлор-

фосфорана. Данную реакцию можно использовать как первую ступень при синтезе $[-NPCl_2-]_n$ по механизму поликонденсации в отсутствие растворителя (схема 3) [51].

Схожим методом получения $[-NPCl_2-]_n$, приведенным на схеме 3, является поликонденсация трихлортриметилсилилфосфоранимина, активируемая пентахлоридом фосфора и протекающая в растворе дихлорметана при комнатной температуре с образованием триметилхлорсилана как побочного продукта (схема 4) [52]. В качестве инициатора также может быть использован дихлорид трифенилфосфина [53]. Поликонденсация трихлортриметилсилилфосфоранимина как метода получения $[-NPCl_2-]_n$ является предпочтительной с точки зрения контроля молекулярной массы, а сам процесс можно отнести к *one-pot*-синтезу, не требующему затрат на поддержание температуры и давления. При этом исходный трихлортриметилсилилфосфоранимин является доступным в синтетическом отношении соединением.

К контролируемым процессам можно отнести синтез фторэтоксизамещенных полифосфазенов с невысокой молекулярной массой 25 кДа, осуществляемый анионной полимеризацией трифторэтоксифосфоранимина при температуре 125°C в среде диглима в присутствии *N*-метилимидазола и воды (схема 5) [54].

К гидролитически устойчивым полифосфазенам относятся полиарил- и полиалкилфосфазены, синтез которых может быть осуществлен как алкилированием или арилированием полидихлорфосфазена, так и взаимодействием бромфосфораниминов с триметилфосфитом (схема 6) [55].

Другим направлением синтеза фосфазенов является получение разветвленных олигомеров на основе гексахлорциклотрифосфазена в результате нуклеофильного замещения шести атомов хлора под действием фенолят-анионов различного строения. В последнем случае возможно введение различных функциональных групп, включая кар-

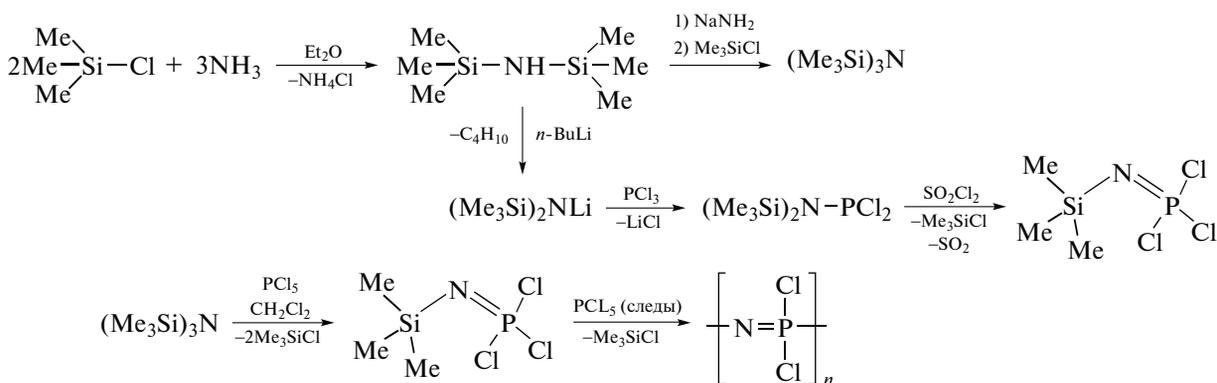


Схема 4. Синтез полидихлорфосфазена из трихлортриметилсилилфосфоранимина [52].

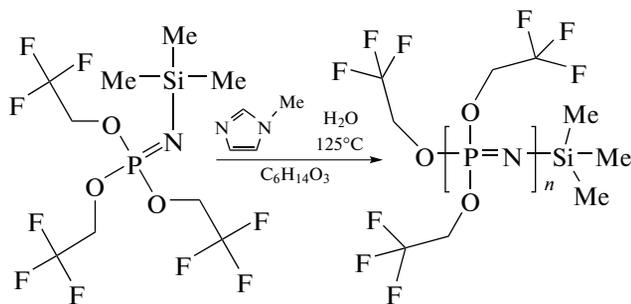


Схема 5. Анионная полимеризация трифторэтоксифосфоранимина [54].

бонильные, азометиновые, карбоксильные, эпоксидные и аминогруппы, обеспечивающих широкие возможности модификации полимерных материалов с целью понижения горючести, увеличения адгезии к металлам и тканям зуба, повышения прочности и регулирования ряда других свойств [56–61]. В частности, значительного упрочнения углеродосодержащих композитов удалось достичь в результате предварительного окисления углеродных волокон азотной кислотой с введением поверхностных карбоксильных и гидроксильных групп с последующей модификацией гексахлорциклотрифосфазеном и 4,4'-диаминодифенилоксидом [62]. При этом наблюдался эффект армирования композитов, сопоставимый по величине с достигнутым при модификации поверхности углеродных волокон поли(*o*-фенилендиамином) [63].

Еще одним примером полимеров со значительным содержанием фосфора являются полифосфоэфиры. Они представляют собой перспективные материалы для биомедицинских композиций благодаря их способности к биоразложению, биосовместимости, широким функциональным возможностям и сходству с биомакромолекулами, такими как нуклеиновые кислоты [64, 65]. В физиологических условиях полифосфоэфиры способны разлагаться с образованием низкомолекулярных продуктов в результате гидролитического или ферментативного расщепления фосфоэфирных связей, что обеспечило интерес к этой группе полимеров для применения в медико-биологических областях [65, 66]. Полифосфоэфиры могут быть синтезированы в общем случае двумя различными путями: поликонденсацией дихлорангидридов арил- или алкилфосфоновых кислот с диолами (дифенолами) [67] и полимеризацией с раскрытием цикла фосфотриэфиров (схема 7) [68]. Производные фосфотриэфиров доступны в синтетическом отношении и могут быть синтезированы из диолов и хлорида фосфора (III) (схема 7).

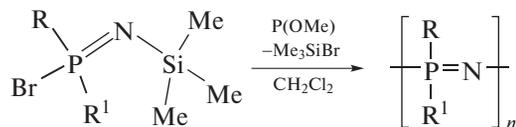


Схема 6. Синтез полиарил- и полиалкилфосфазенов поликонденсацией бромфосфораниминов, где R – алкильная группа, R¹ – арильная группа [55].

Анионная полимеризация с раскрытием цикла фосфотриэфиров осуществляется при катализе кислотами Льюиса в присутствии спиртов в качестве соинициаторов. В качестве кислот Льюиса традиционно используют 2-этилгексаноат олова (II) и изопропилат алюминия. Для достижения более высоких значений молекулярной массы полифосфоэфиров предпочтительнее использовать основной органический катализ [65] 1,8-диазабисцикло[5.4.0]ундец-7-еном (DBU) или 1,5,7-триазабисцикло[4.4.0]дец-5-еном (TBD) (схема 8) [69–75].

Получение полифосфоэфиров с выходом 98% и молекулярной массой 70000 в течение 80 мин возможно с добавлением к DBU производных тиомочевины [76]. Тиомочевина способна к активации фосфоэфиров посредством образования водородных связей с группой O=P, тогда как DBU образует водородную связь с гидроксильной группой спирта, выполняющего роль инициатора (соинициатора), что способствует нуклеофильному раскрытию цикла (схема 9).

Новые возможности функционализации полифосфоэфиров связаны с введением в боковые цепи заместителей, содержащих двойные и тройные связи [77–80]. Описаны способы химической модификации ненасыщенных полифосфоэфиров с помощью “клик-реакций”, таких как азид-алкиновое 1,3-циклоприсоединение по Хьюгену [81] и введение алкилтиогрупп посредством сопряженного присоединения по Михаэлю [81, 82] или тиол-еновой реакции [83].

IV. ПОЛИМЕРЫ С ВЫСОКИМ СОДЕРЖАНИЕМ СЕРЫ

Серосодержащие полимеры разнообразны по структуре и свойствам [84–90] и объединяют полимерную серу, полисульфиды, тиоколы, полисульфоны и макромолекулярные сульфокислоты. Из перечисленных классов серосодержащих полимеров наиболее высоким содержанием серы обладают тиоколы и их аналоги, поэтому данный раздел будет посвящен преимущественно этим макромолекулам, а также рассмотрению реакции обратной вулканизации, прочно вошедшей в синтетическую практику в последние два десятилетия. Взаимодействие ненасыщенных соединений с элементарной серой, по всей видимости, является общим методом синтеза высокосернистых

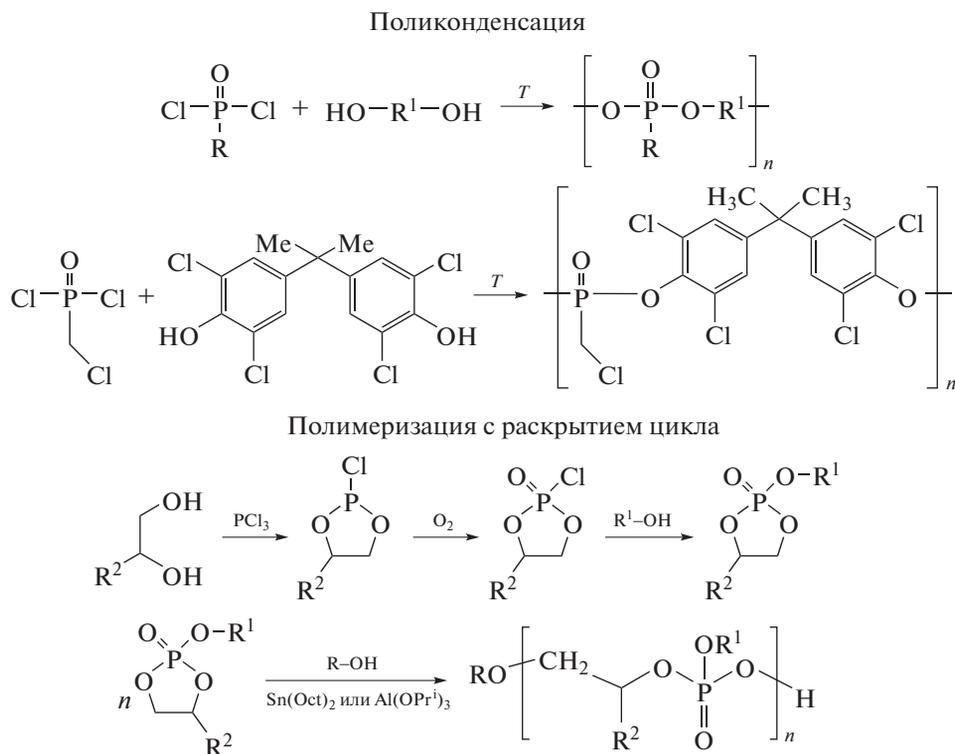


Схема 7. Методы синтеза полифосфозэфиров.

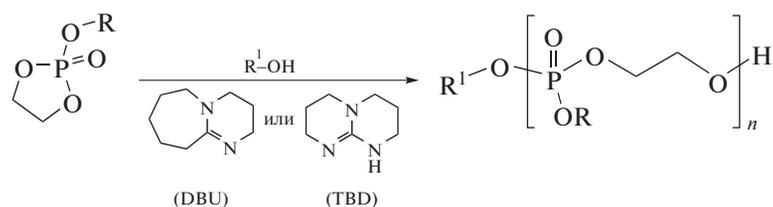


Схема 8. Полимеризация с раскрытием диоксофосфоланового цикла при помощи катализаторов DBU или TBD [69].

полимеров. Реакция начинается с гомолиза S—S-связей цикла S₈ с последующим присоединением радикалов к ненасыщенным фрагментам, что приводит к встраиванию протяженных олигосульфидных фрагментов между остатками ненасыщенных мономеров (схема 10) [91–100].

Число непредельных соединений, используемых в реакции обратной вулканизации, непрерывно увеличивается; некоторые известные примеры приведены на рис. 2.

В совокупности с простотой синтеза и особыми механическими, сорбционными, оптическими и

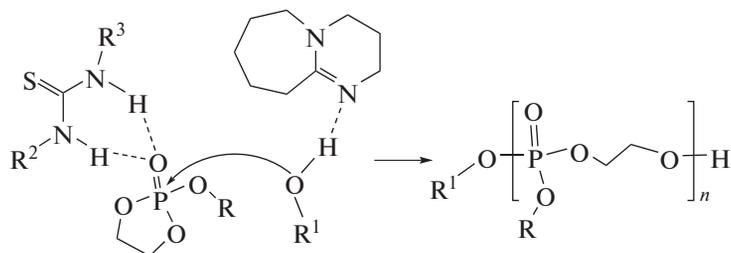


Схема 9. Синтез полифосфозэфиров с применением каталитической системы DBU/тиомочевина [76].

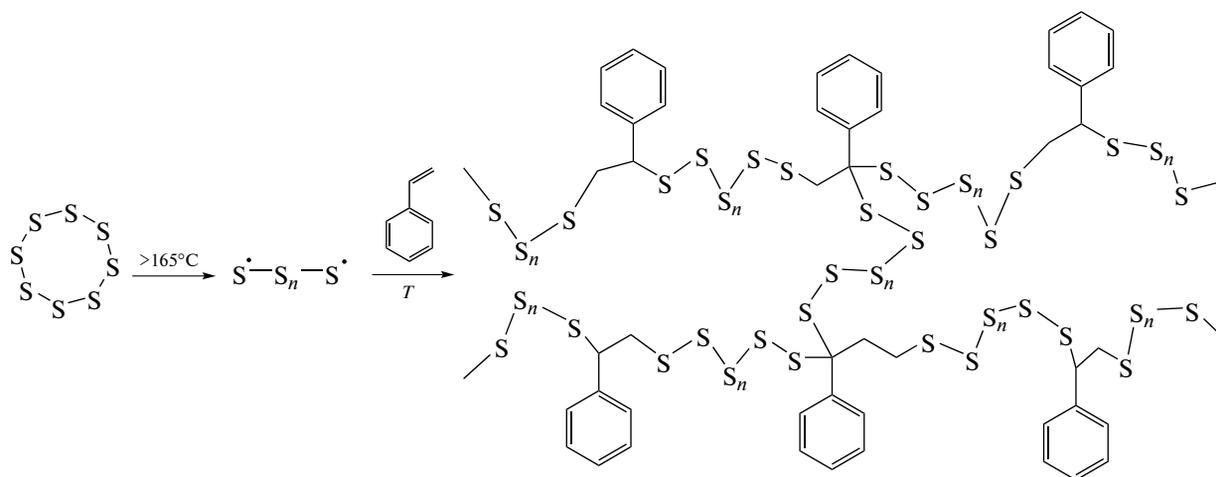


Схема 10. Взаимодействие элементарной серы со стиролом [96].

электрохимическими свойствами, полимеры, полученные реакцией обратной вулканизации с различными органическими ненасыщенными компонентами, обладают значительным потенциалом для создания инновационных материалов и поглощения избыточной элементарной серы, производство которой превышает потребление.

Сера и многие серосодержащие соединения, в том числе продукты обратной вулканизации, обладают высоким сродством к тяжелым металлам, например, к ртути, что открывает перспективы использования таких соединений для проведения демеркуризации. Полисульфиды на основе лимонена с относительно небольшой молекулярной массой способны к эффективной хемосорбции катионов Hg^{2+} , что было продемонстрировано на примере демеркуризации раствора $HgCl_2$ с кон-

центрацией 400 м. д. Так, за час сорбция ионов Hg^{2+} превышала 700 мг/(г полимера) [101].

Повышения сорбционной емкости полимеров можно добиться путем увеличения пористости, например, при помощи вспенивания материала различными инертными газами или сверхкритическим CO_2 [102]. В этих же целях возможно применение порогенов: например, при синтезе пористого материала, состоящего из полимерной серы, сшитой дициклопентадиеном, использовали водный раствор хлорида натрия [103].

Другим методом формирования сорбентов является получение волокон на основе серосодержащих полимеров. Сообщалось о получении волокон с диаметром сечения 950 нм методом электроспиннинга посредством электроформования смеси продукта обратной вулканизации диизо-

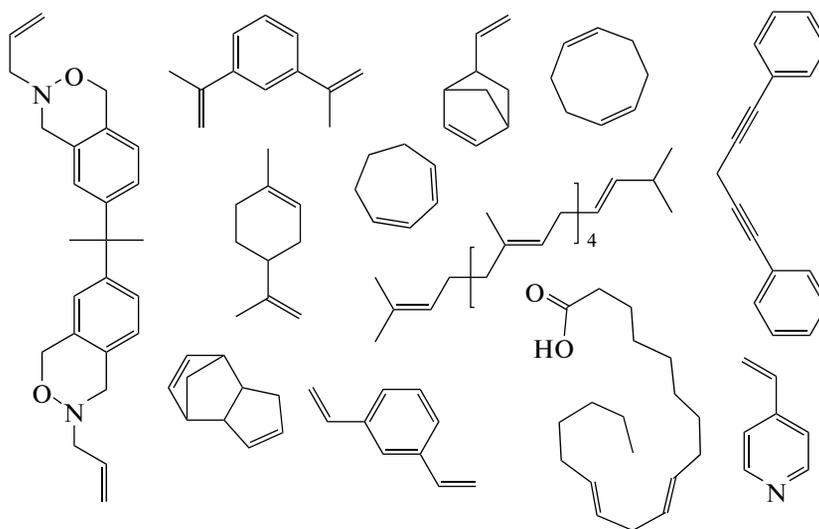


Рис. 2. Примеры неопределенных соединений, используемых в реакции обратной вулканизации.

пренилбензола и коммерческого полиметилметакрилата. Сорбционная емкость полученного материала составляет 327.7 (мг Hg^{2+})/г. За счет большой величины удельной поверхности введение волокон в раствор HgCl_2 даже с небольшой концентрацией (20 м. д.) позволяет добиться высокой эффективности удаления ртути ($\approx 99\%$) уже за несколько секунд [104]. На основе сополимера винилового спирта и акриловой кислоты [105] и полиакрилонитрила [106] в качестве носителей также были получены эффективные сорбенты для извлечения катионов ртути.

Еще одной областью применения высокосернистых соединений является ИК-оптика [107–111]. При содержании более 60 мас. % серы в полимере, синтезируемом методом обратной вулканизации с использованием диизопропенилбензола или лимонена, образующиеся материалы способны пропускать свет в ближнем и среднем инфракрасных диапазонах, а также имеют показатель преломления, превышающий 1.8 [112]. Традиционно при создании оптических устройств, таких как приборы ночного видения, ИК-спектрометры, лидар-системы и др., используются материалы на основе германия или кремния, спрос на которые достаточно высок, что значительно сказывается на их общей стоимости. Поэтому продукты обратной вулканизации могут служить экономически целесообразной альтернативой. В частности, оптические материалы повышенной прочности и невысокой стоимости были получены обратной вулканизацией триизопропенилбензола (рис. 3) [113]. В целях изменения оптических свойств серосодержащих полимеров в их состав можно вводить селен. Включение от 10 мас. % селена в состав полимерного материала приводит к более широкому окну пропускания в ближнем и среднем ИК-диапазонах, а показатель преломления при этом может быть увеличен до 2.1 для света с длиной волны в диапазоне 1554–633 нм [114, 115].

Другой особенностью свойств продуктов обратной вулканизации является наличие значительного числа атомов серы с нулевой степенью окисления, что позволяет использовать эти полимеры в качестве аналогов серного электрода. С учетом тенденции перехода к “зеленым” источникам энергии, перезаряжаемые металл-ионные батареи с длительным сроком службы, высокой плотностью тока и безопасностью становятся все более предпочтительными. В качестве катодного компонента в Li–S-аккумуляторах было изучено большое количество различных серосодержащих полимерных материалов, в том числе, полученных методом обратной вулканизации [116–121]. Так, значения удельной емкости первых аккумуляторов на основе макромолекулярных электродов, синтезированных методом обратной вулканизации дивинилбензола, составляли: начальная —

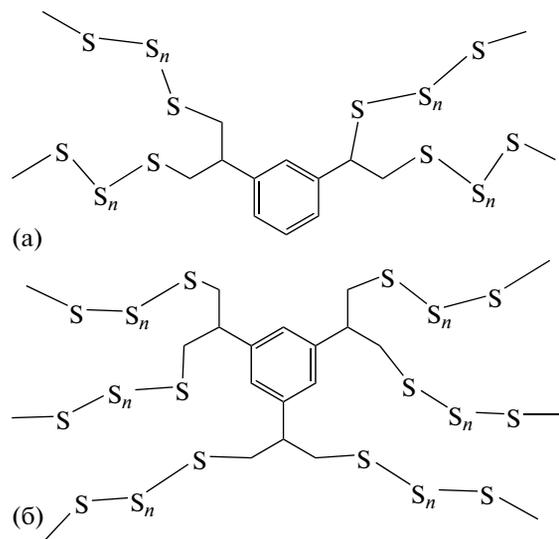


Рис. 3. Структура макромолекулярных продуктов обратной вулканизации диизопропенилбензола (а) и триизопропенилбензола (б).

1225 мА ч г^{-1} , 1005 мА ч г^{-1} — после 100 циклов разряд-заряд, 635 мА ч г^{-1} — после 500 циклов разряд-заряд, при кулоновской эффективности 99% [121]. Установлено, что механизм электрохимической реакции не имеет принципиальных отличий от реализуемого в традиционных Li–S-аккумуляторах эффекта “полисульфидного челнока” [122]. В последующих работах было продемонстрировано, что схожими электрохимическими характеристиками обладают прототипы Li–S-аккумуляторов, где в качестве катода могут выступать материалы на основе серы и дивинилбензола [123], диэтинилбензола [124], стирола [125], мирцена [126] и др. [122]. Значения удельной емкости и кулоновской эффективности аккумуляторов на основе макромолекулярных продуктов обратной вулканизации ненасыщенных соединений сравнительно высоки при сопоставлении с их аналогами на основе других серосодержащих материалов [127]. К преимуществам описанного подхода также стоит отнести его относительную дешевизну по сравнению с техническими решениями с использованием графена [128] или углеродных нанотрубок [129]. Однако, как уже упоминалось выше, данная технология не позволяет уйти от проблемы полисульфидного челнока, являющегося главной причиной малого срока службы Li–S-аккумуляторов. Из полимерных композиций с высоким содержанием серы наибольшие количество циклов разряд-заряд с низкими потерями удельной емкости продемонстрировали полисульфидные материалы с триазиновыми каркасами [130], бензоксазинами [131] и тритиоциануровой кислотой [132].

V. (ФОСФОНООКСИ)ОЛИГОСУЛЬФАНИДЫ

Для внедрения элементарной серы в состав химических соединений требуются значительные энергозатраты на создание повышенной температуры, необходимой для перевода S_8 в линейную бирадикальную форму. Вместе с тем в последнее время появились сообщения об активации S_8 в относительно мягких условиях. Циклооктасера подвергается раскрытию цикла под действием различных химических агентов, что способствует снижению затрат энергии, необхо-

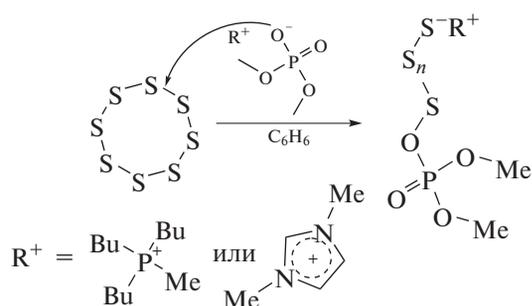


Схема 11. Раскрытие цикла S_8 при нуклеофильном воздействии диметилфосфатсодержащих ионных жидкостей с образованием (фосфоноокси)олигосульфанидов.

димой для ее химической ассимиляции. Так, сообщается об электрофильном воздействии на цикл S_8 , приводящем к его раскрытию в присутствии некоторых соединений металлов [133–136], и способах полимеризации серы под действием излучений различной природы [137–139]. Однако наибольшее распространение получила нуклеофильная активация цикла S_8 , реализующаяся в мягких условиях [140]. Недавно обнаружено, что при нуклеофильном воздействии диметилфосфатсодержащих ионных жидкостей происходит раскрытие кольца циклооктасеры при комнатной температуре и нормальном давлении [141].

При взаимодействии диметилфосфатсодержащих ионных жидкостей с элементарной серой в среде бензола образуются новые соединения, содержащие длинные линейные олигосульфидные цепочки с отрицательно заряженным атомом серы на конце – (фосфоноокси)олигосульфаниды (схема 11). Противоионом выступает исходный катион ионной жидкости, например, четвертичный фосфониевый [142] или диалкилимидазолиевый [143].

Благодаря локализованному на конце олигосульфидной цепи отрицательному заряду, (фосфоноокси)олигосульфаниды обладают выраженными нуклеофильными свойствами, что открывает новые возможности их использования в

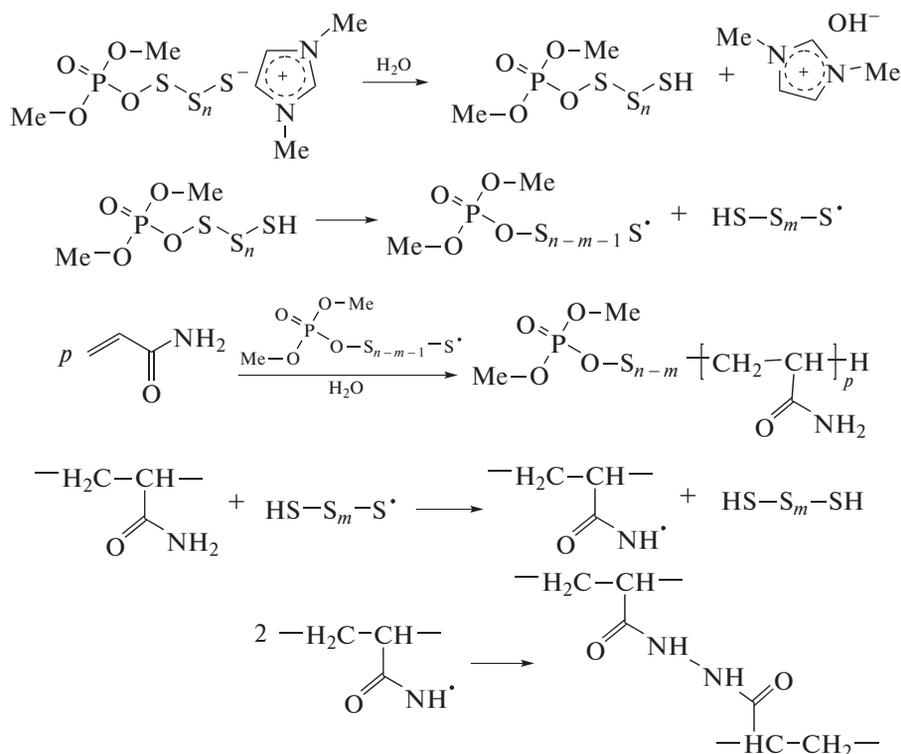


Схема 12. Синтез шитого полиакриламида в присутствии (фосфоноокси)олигосульфанида 1,3-диметилимидазолия [146].

качестве иницирующих агентов при анионной полимеризации электронодефицитных мономеров. При нормальных условиях (фосфонокси)олигосульфанид 1,3-диметилимидазолия способен иницировать полимеризацию этил-2-цианоакрилата [144], формальдегида [145] и акриламида [146], причем в последнем случае образуется сшитый полиакриламид, ограниченно набухающий в воде. Механизм образования полиакриламидного геля сложен и требует детального исследования, но, вероятно, связан с гомолизом S—S-связей в водной среде (схема 12).

Образование гидрогеля также наблюдалось при радикальной сополимеризации *N*-винил-2-пирролидона и глицидилметакрилата в присутствии (фосфонокси)олигосульфанида 1,3-диметилимидазолия. В последнем случае сшивка цепей является следствием раскрытия эпоксидного цикла остатков глицидилметакрилата в результате взаимодействия с нуклеофильным концевым атомом серы (фосфонокси)олигосульфанида 1,3-диметилимидазолия [147].

Как видно из схемы 12, олигосульфидная цепь может быть подвержена гомолизу, что влечет за собой образование свободных радикалов. Это дает возможность рассматривать (фосфонокси)олигосульфаниды в качестве перспективных агентов для синтеза блок-сополимеров в мягких условиях.

VI. ВЫВОДЫ

Очерчен круг методов получения серо- и фосфорсодержащих неорганических и элементоорганических полимеров, которые потенциально могут быть привлекательными для развития “зеленых” технологий. Проведен анализ результатов оригинальных исследований, направленных на синтез циклических олигофосфазенов, линейных полифосфазенов, полифосфоэфиров и тиаколов в мягких условиях. Показано, что низкотемпературная ассимиляция элементной серы возможна при использовании диметилфосфат-содержащих ионных жидкостей с образованием реакционно-способных олигомеров, которые могут быть использованы в качестве новых инициаторов анионной и радикальной полимеризации ряда мономеров, в том числе с образованием полимерных сеток. Потенциальные области применения рассматриваемых полимеров включают запасание и генерацию энергии посредством создания катодов литий-серных источников тока, демеркуризацию сточных вод, создание надежной ИК-оптики пониженной себестоимости и получение новых биоматериалов. Обозначены основные направления получения серо- и фосфорсодержащих полимеров, которые могут перейти из числа надежных методов лабораторного синтеза макро-

молекул к принципиально новым масштабам использования в химической промышленности.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 23-23-00543.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Rockström J., Steffen W., Noone K., Persson A., Stuart Chapin F., Lambin E., Lenton T., Scheffer M., Folke C., Schellnhuber H., Nykvist B., de Wit C., Hughes T., Van der Leeuw S., Rodhe H., Sörlin S., Snyder P., Costanza R., Svedin U., Falkenmark M., Karlberg L., Corell R., Fabry V., Hansen J., Walker B., Liverman D., Richardson K., Crutzen P., Foley J.* // *Nature*. 2009. V. 461. P. 472–475. <https://doi.org/10.1038/461472a>
2. *Metson G., Brownlie W., Spears B.* // *npj Urban Sustain.* 2022. V. 2. № 1. P. 30. <https://doi.org/10.1038/s42949-022-00076-8>
3. *Karunaratna M., Lauer M., Thiounn T., Smith R., Tenynson A.* // *J. Mater. Chem. A*. 2019. V. 7. P. 15683–15690. <https://doi.org/10.1039/C9TA03222C>
4. *Tarasova N.P., Zanin A.A., Krivoborodov E.G., Mezhu- ev Ya.O.* // *RSC Adv*. 2021. V. 11. P. 9008–9020. <https://doi.org/10.1039/D0RA10507D>
5. Газпром переработка // Доступно по: <https://pere-rabotka.gazprom.ru/press/news/2019/10/889/>. Ссылка активна на 23.08.2023 г.
6. *Xiao P., Chen W., Wang X.* // *Adv. Energy Mater.* 2015. V. 5. P. 1500985. <https://doi.org/10.1002/aenm.201500985>
7. *Chen L., Wang Y.-Z.* // *Polym. Adv. Technol.* 2010. V. 21. P. 1–26. <https://doi.org/10.1002/pat.1550>
8. *Ansari S.A., Khan Z., Ansari M.O., Cho M.* // *RSC Adv*. 2016. V. 6. P. 44616–44629. <https://doi.org/10.1039/C6RA06145A>
9. *Cisse L., Mrabet T.* // *Phosphorus Res. Bull.* 2004. V. 15. P. 21–25. https://doi.org/10.3363/prb1992.15.0_21
10. *Tarasova N.P., Smetannikov Yu.V.* // *Dokl. Chem.* 2011. V. 437. № 1. P. 53–56. <https://doi.org/10.1134/S0012500811030049>
11. *Sukhov B., Malysheva S., Vakul'skaya T., Tirsky V., Martynovich E., Smetannikov Y., Tarasova N.* // *Arkivoc*. 2003. V. 13. P. 196–204. <https://www.arkat-usa.org/get-file/19755>
12. *Tarasova H.P., Smetannikov Yu.V., Artemkina I.M., Lavrov I.A., Синайский М.А., Ермаков В.И.* // *ДАН*. 2006. V. 410. № 5. P. 640.
13. *Tarasova N.P., Smetannikov Yu.V., Artemkina I.M., Vilesov A.S.* // *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* 2008. V. 183. № 2–3. P. 586–593. <https://doi.org/10.1080/10426500701765004>
14. *Tarasova N.P., Smetannikov Yu.V., Vilesov A.S., Za- nin A.A.* // *Pure Appl. Chem.* 2009. V. 81. № 11.

- P. 2115–2122.
<https://doi.org/10.1351/PAC-CON-08-10-14>
15. *Tarasova N.P., Zanin A.A., Smetannikov Yu.V., Vilesov A.S.* // *C. R. Chim.* 2010. V. 13. № 8–9. P. 1028–1034.
<https://doi.org/10.1016/j.crci.2010.05.013>
 16. *Tarasova N.P., Smetannikov Yu.V., Zanin A.A.* // *Dokl. Chem.* 2013. V. 449. P. 111–113.
<https://doi.org/10.1134/S0012500813040010>
 17. *Tarasova N.P., Zanin A.A.* // *Pure Appl. Chem.* 2019. V. 91. № 4. P. 671–686.
<https://doi.org/10.1515/pac-2018-0716>
 18. *Teptereva G.A., Pakhomov S.I., Chetvertneva I.A., Kari-mov E.H., Egorov M.P., Movsumzade E.M., Evstignev E.I., Vasiliev A.V., Sevastyanova M.V., Voloshin A.I., Nifantsev N.E., Nosov V.V., Dokichev V.A., Babayev E.R., Rogovina S.Z., Berlin A.A., Fakhreeva A.V., Baulin O.A., Kolchina G.Y., Voronov M.S., Staroverov D.V., Kozlovsky R.A., Tarasova N.P., Zanin A.A., Krivoborodov E.G., Karimov O.K., Flid V.R., Logino-va M.E., Kozlovsky I.A.* // *ChemChemTech.* 2021. V. 64. P. 4–121.
<https://doi.org/10.6060/ivkkt.20216409.6465>
 19. *Tarannum A., Muvva C., Mehta A., Rao J.R., Fathima N.N.* // *RSC Adv.* 2016. V. 6. P. 4022–4033.
<https://doi.org/10.1039/C5RA22441A>
 20. *Steinrück H.-P., Wasserscheid P.* // *Catal. Lett.* 2015. V. 145. P. 380–397.
<https://doi.org/10.1007/s10562-014-1435-x>
 21. *Welton T.* // *Coord. Chem. Rev.* 2004. V. 248. № 21–24. P. 2459–2477.
<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2004.04.015>
 22. *Gaur A., Avula N., Balasubramanian S.* // *J. Phys. Chem. B.* 2020. V. 124. № 40. P. 8844–8856.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c04939>
 23. *Tarasova N.P., Zanin A.A., Krivoborodov E.G.* // *Dokl. Phys. Chem.* 2022. V. 503. P. 39–44.
<https://doi.org/10.1134/S0012501622040017>
 24. *Jagadeeswara Rao Ch., Venkatesan K.A., Tata B.V.R., Nagarajan K., Srinivasan T.G., Vasudeva Rao P.R.* // *Radiat. Phys. Chem.* 2011. V. 80. № 5. P. 643–649.
<https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2011.01.012>
 25. *Tarábek P., Liu S., Haygarth K., Bartels D.M.* // *Radiat. Phys. Chem.* 2009. V. 78. P. 168–172.
<https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2008.11.006>
 26. *Yuan L., Peng J., Xu L., Zhai M., Li J., Wei G.* // *Radiat. Phys. Chem.* 2009. V. 78. P. 1133–1136.
<https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2009.07.003>
 27. *Dhiman S.B., Goff G.S., Runde W., LaVerne J.A.* // *J. Nucl. Mater.* 2014. V. 453. № 1–3. P. 182–187.
<https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2014.06.056>
 28. *Shkrob I.A., Marin T., Cheremisinov S.D., Wishart J.* // *J. Phys. Chem. B.* 2011. V. 115. № 37. P. 10927–10942.
<https://doi.org/10.1021/jp206579j>
 29. *Shkrob I.A., Marin T.W., Cheremisinov S.D., Wishart J.* // *J. Phys. Chem. B.* 2011. V. 115. № 14. P. 3872–3888.
<https://doi.org/10.1021/jp2003062>
 30. *Ao Y., Yuan W., Yu T., Peng J., Li J., Zhai M., Zhao L.* // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2015. V. 17. № 5. P. 3457–3462.
<https://doi.org/10.1039/c4cp04294h>
 31. *Guleria A., Singh A.K., Adhikari S., Sarkar S.K.* // *Dalton Trans.* 2014. V. 49. P. 609–625.
<https://doi.org/10.1039/C3DT51265G>
 32. *Mincher B.J., Wishart J.F.* // *Solvent Extr. Ion Exch.* 2014. V. 32. № 6. P. 563–583.
<https://doi.org/10.1080/07366299.2014.925687>
 33. *Ao Y., Peng J., Yuan L., Cui Z., Li C., Li J., Zhai M.* // *Dalton Trans.* 2013. V. 42. № 12. P. 4299–4305.
<https://doi.org/10.1039/C2DT32418K>
 34. *Le Rouzo G., Lamouroux C., Dauvois V., Dannoux A., Legand S., Durand D., Moisy P., Moutiers G.* // *Dalton Trans.* 2009. V. 38. № 31. P. 6175–6184.
<https://doi.org/10.1039/B903005K>
 35. *Tarasova N.P., Smetannikov Y.V., Polyiansky D.E.* Synthesis of Polymeric Forms of Phosphorus. In: *Green Industrial Applications of Ionic Liquids*. Rogers R.D., Seddon K.R., Volkov S. (Eds.). Kluwer Academic Publishers, Boston, 2003.
https://doi.org/10.1007/978-94-010-0127-4_32
 36. *Trofimov B.A., Malysheva S.F., Gusarova N.K., Belogorlova N.A., Kuimov V.A., Sukhov B.G., Tarasova N.P., Smetannikov Y.V., Vilesov A.S., Sinegovskaya L.M., Arsent'ev K.Y., Likhoshvai E.V.* // *Dokl. Chem.* 2009. V. 427. P. 153–155.
<https://doi.org/10.1134/S0012500809070027>
 37. *Yakhvarov D.G., Gorbachuk E.V., Kagirov R.M., Sinyashin O.G.* // *Russ. Chem. Bull.* 2012. V. 61. P. 1300–1312.
<https://doi.org/10.1007/s11172-012-0176-5>
 38. *Hart M., White E., Chen J., McGilvery C., Pickard C., Michaelides A., Sella A., Shaffer M., Salzmann C.* // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2017. V. 56. P. 8144–8148.
<https://doi.org/10.1002/anie.201703585>
 39. *Tarasova N., Zanin A., Sobolev P., Ivanov A.* // *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* 2022. V. 197. № 5–6. P. 608–609.
<https://doi.org/10.1080/10426507.2021.2011885>
 40. *Deng M., Kumbar S.G., Wan Y., Toti U.S., Allcock H.R., Laurencin C.T.* // *Soft Matter.* 2010. V. 6. № 14. P. 3119–3132.
<https://doi.org/10.1039/B926402G>
 41. *Andrianov A., Langer R.* // *J. Controlled Release.* 2021. V. 329. P. 299–315.
<https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2020.12.001>
 42. *Chernysheva A.I., Esin A.S., Soldatov M.A., Bredov N.S., Kireev V.V., Oberemok V.V., Sirotn I.S., Gorlov M.V.* // *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* 2021. V. 1117. P. 012027.
<https://doi.org/10.1088/1757-899X/1117/1/012027>
 43. *Allcock H.R.* // *Soft Matter.* 2012. V. 8. № 29. P. 7521–7532.
<https://doi.org/10.1039/C2SM26011E>
 44. *Chen F., Teniola O.R., Ogueri K.S., Laurencin C.T.* // *Regen. Eng. Transl. Med.* 2022.
<https://doi.org/10.1007/s40883-022-00278-7>
 45. *Strasser P., Teasdale I.* // *Molecules.* 2020. V. 25. P. 1716.
<https://doi.org/10.3390/molecules25071716>
 46. *Rothemund S., Teasdale I.* // *Chem. Soc. Rev.* 2016. V. 45. P. 5200–5215.
<https://doi.org/10.1039/C6CS00340K>

47. *Ngo D.C., Rutt J.S., Allcock H.R.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1991. V. 113. № 13. P. 5075–5076.
<https://doi.org/10.1021/ja00013a061>
48. *Allcock H.R., Gardner J.E., Smeltz K.M.* // *Macromolecules.* 1975. V. 8. № 1. P. 36–42.
<https://doi.org/10.1021/ma60043a008>
49. *Carriedo G., Garcia Alonso F.J., Gomez-Elipse P., Ignacio Fidalgo J., Garcia Alvarez J., Presa-Soto A.* // *Chem. Eur. J.* 2003. V. 9. № 16. P. 3833–3836.
<https://doi.org/10.1002/chem.200304750>
50. *Gleria M., Jaeger R.* Polyphosphazenes: A Review. In: *New Aspects in Phosphorus Chemistry V. Topics in Current Chemistry.* Majoral J.P. (Ed.). V. 250. Springer Berlin, Heidelberg, 2005. P. 165–251.
<https://doi.org/10.1007/b100985>
51. *Allen C.W., Hneihen A.S.* // *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* 1999. V. 144. № 1. P. 213–216.
<https://doi.org/10.1080/10426509908546220>
52. *Wang B.* // *Macromolecules.* 2005. V. 38. № 2. P. 643–645.
<https://doi.org/10.1021/ma0489772>
53. *Suárez Suárez S., Presa Soto D., Carriedo G., Presa Soto A., Staubitz A.* // *Organometallics.* 2012. V. 31. № 7. P. 2571–2581.
<https://doi.org/10.1021/om201012g>
54. *Andrianov A.K., Chen J., LeGolván M.P.* // *Macromolecules.* 2004. V. 37. № 2. P. 414–420.
<https://doi.org/10.1021/ma0355655>
55. *Wisian-Neilson P., Neilson R.H.* Synthesis and Modification of Poly(alkyl/arylphosphazenes). In: *Polyphosphazenes in Biomedicine, Engineering, and Pioneering Synthesis.* Andrianov A.K., Allcock S.H. (Eds.). V. 1298. American Chemical Society: Washington, DC, USA, 2018. P. 167–181.
<https://doi.org/10.1021/bk-2018-1298.ch008>
56. *Chistyakov E.M., Tupikov A.S., Buzin M.I., Borisov R.S., Kireev V.V.* // *Mater. Chem. Phys.* 2019. V. 223. P. 353–359.
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2018.11.008>
57. *Chistyakov E.M., Filatov S.N., Kireev V.V., Prudskov B.M., Chetverikova A.I., Chuev V.P., Borisov R.S.* // *Polym. Sci. Ser. B.* 2013. V. 55. P. 355–359.
<https://doi.org/10.1134/S156009041306002X>
58. *Chistyakov E.M., Panfilova D.V., Kireev V.V., Volkov V.V., Bobrov M.F.* // *J. Mol. Struct.* 2017. V. 1148. P. 1–6.
<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2017.07.005>
59. *Terekhov I.V., Filatov S.N., Chistyakov E.M., Borisov R.S., Kireev V.V.* // *Russ. J. Appl. Chem.* 2013. V. 86. P. 1600–1604.
<https://doi.org/10.1134/S1070427213100200>
60. *Bobrov M.F., Buzin M.I., Primakov P.V., Chistyakov E.M.* // *J. Mol. Struct.* 2020. V. 1208. P. 127896.
<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2020.127896>
61. *Chistyakov E., Yudaev P., Nelyubina Y.* // *Nanomaterials.* 2022. V. 12. № 13. P. 2268.
<https://doi.org/10.3390/nano12132268>
62. *Xu H., Zhang X., Liu D., Yan C., Chen X., Hui D., Zhu Y.* // *Compos. B. Eng.* 2016. V. 93. P. 244–251.
<https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2016.03.033>
63. *Strakhov I.S., Rodnaya A.I., Mezhuev Ya.O., Korshak Yu.V., Vagramyan T.A.* // *Russ. J. Appl. Chem.* 2014. V. 87. № 12. P. 1918–1922.
<https://doi.org/10.1134/S1070427214120209>
64. *Tian H., Tang Z., Zhuang X., Chen X., Jing X.* // *Prog. Polym. Sci.* 2012. V. 37. № 2. P. 237–280.
<https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2011.06.004>
65. *Yilmaz Z.E., Jérôme C.* // *Macromol. Biosci.* 2016. V. 16. P. 1745–1761.
<https://doi.org/10.1002/mabi.201600269>
66. *Zhang F., Zhang S., Pollack S.F., Li R., Gonzalez A.M., Fan J., Zou J., Leininger S.E., Pavia-Sanders A., Johnson R., Nelson L.D., Raymond J.E., Elsbahy M., Hughes D.M.P., Lenox M.W., Gustafson T.P., Wooley K.L.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2015. V. 137. № 5. P. 2056–2066.
<https://doi.org/10.1021/ja512616s>
67. *Percec S., Natansohn A., Dima M.* // *Angew. Makromol. Chem.* 1979. V. 80. № 1. P. 143–148.
<https://doi.org/10.1002/apmc.1979.050800111>
68. *Pelosi C., Tinè M.R., Wurm F.R.* // *Eur. Polym. J.* 2020. V. 141. P. 110079.
<https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2020.110079>
69. *Iwasaki Y., Yamaguchi E.* // *Macromolecules.* 2010. V. 43. № 6. P. 2664–2666.
<https://doi.org/10.1021/ma100242s>
70. *Yolsal U., Horton T.A.R., Wang M., Shaver M.P.* // *Prog. Polym. Sci.* 2020. V. 111. P. 101313.
<https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2020.101313>
71. *Henke H., Brüggemann O., Teasdale I.* // *Macromol. Rapid Commun.* 2017. V. 38. P. 1600644.
<https://doi.org/10.1002/marc.201600644>
72. *Becker G., Wurm F.R.* // *Chem. Soc. Rev.* 2018. V. 47. № 20. P. 7739–7782.
<https://doi.org/10.1039/C8CS00531A>
73. *Nifant'ev I.E., Ivchenko P.V.* // *Int. J. Mol. Sci.* 2022. V. 23. P. 14857.
<https://doi.org/10.3390/ijms232314857>
74. *Dirauf M., Muljajew I., Weber C., Schubert U.S.* // *Prog. Polym. Sci.* 2022. V. 129. P. 101547.
<https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2022.101547>
75. *Rheinberger T., Ankone M., Grijpma D., Wurm F.R.* // *Eur. Polym. J.* 2022. V. 180. P. 111607.
<https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2022.111607>
76. *Clément B., Grignard B., Koole L., Jérôme C., Lecomte P.* // *Macromolecules.* 2012. V. 45. № 11. P. 4476–4486.
<https://doi.org/10.1021/ma3004339>
77. *Zhang S., Li A., Zou Z.J., Lin L.Y., Wooley K.L.* // *ACS Macro Letters.* 2012. V. 1. № 2. P. 328–333.
<https://doi.org/10.1021/mz200226m>
78. *Huang X., Huang X.J., Yu A.D., Wang C., Dai Z.W., Xu Z.K.* // *Macromol. Chem. Phys.* 2011. V. 212. P. 272–277.
<https://doi.org/10.1002/macp.201000439>
79. *Chen C., Xu H., Qian Y.C., Huang X.J.* // *RSC Adv.* 2015. V. 5. № 21. P. 15909–15915.
<https://doi.org/10.1039/C4RA14012E>
80. *Strzelecka K., Piotrowska U., Sobczak M., Oledzka E.* // *Int. J. Mol. Sci.* 2023. V. 24. P. 1053.
<https://doi.org/10.3390/ijms24021053>
81. *Balzade Z., Sharif F., Ghaffarian Anbaran S.R.* // *Macromolecules.* 2022. V. 55. № 16. P. 6938–6972.
<https://doi.org/10.1021/acs.macromol.2c00594>

82. Du X., Sun Y., Zhang M., He J., Ni P. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2017. V. 9. № 16. P. 13939–13949. <https://doi.org/10.1021/acsmami.7b02281>
83. Vanslambrouck S., Riva R., Ucakar B., Pr at V., Gagliardi M., Molin D.G.M., Lecomte P., Jérôme C. // Molecules. 2021. V. 26. P. 1750. <https://doi.org/10.3390/molecules26061750>
84. Xiong C., Cao S., Wang Y., Wang X., Long S., Zhang G., Yang J. // J. Coat. Technol. Res. 2019. V. 16. P. 643–650. <https://doi.org/10.1007/s11998-018-00172-4>
85. Cetina-Mancilla E., Reyes-García G., Rodríguez-Molina M., Zolotukhin M.G., Vivaldo-Lima E., González-Díaz M.O., Ramos-Ortiz G. // Eur. Polym. J. 2023. V. 184. P. 111800. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2022.111800>
86. Firdaus M., Montero de Espinosa L., Meier M.A.R. // Macromolecules. 2011. V. 44. № 18. P. 7253–7262. <https://doi.org/10.1021/ma201544e>
87. Guo Y., Li Q., Lv L., Zhou P., Wang J., Wu Z., Wang G. // Polymer. 2020. V. 186. P. 122049. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2019.122049>
88. Watanabe S., Oyaizu K. // ACS Appl. Polym. Mater. 2021. V. 3. № 9. P. 4495–4503. <https://doi.org/10.1021/acscapm.1c00536>
89. Besse J., Chasen S., Claborn T., Collins A., Darpel A., Fatta A., Ghanim R., Kanaan G., Lukyanchuk A., Nelson T., Ray J., Smith A., Spagnola J., Veazey S., Womack L., Wells M., Panth N., Parkin S., Watson M. // J. Polym. Sci. 2022. V. 60. № 12. P. 1918–1923. <https://doi.org/10.1002/pol.20220115>
90. Zhang T., Fu X., Leng H., Liu S., Long S., Yang J., Zhang G., Wang X., Yang J. // Langmuir. 2022. V. 38. № 36. P. 10975–10985. <https://doi.org/10.1021/acscapm.1c00536>
91. Abbasi A., Nasef M.M., Yahya W.Z.N. // Green Mater. 2020. V. 8. № 4. P. 172–180. <https://doi.org/10.1680/jgrma.19.00053>
92. Ghumman A.S.M., Shamsuddin R., Nasef M.M., Krivorodov E.G., Ahmad S., Zanin A.A., Mezhuiev Ya.O., Abbasi A. // Polymers. 2021. V. 13. P. 4040. <https://doi.org/10.3390/polym13224040>
93. Boyd D.A. // Angew. Chem. Int. Ed. 2016. V. 55. № 50. P. 15486–15502. <https://doi.org/10.1002/anie.201604615>
94. Griebel J.J., Glass R.S., Char K., Pyun J. // Progr. Polym. Sci. 2016. V. 58. P. 90–125. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2016.04.003>
95. Vidal F., J kle F. // Angew. Chem. Int. Ed. 2019. V. 58. № 18. P. 5846–5870. <https://doi.org/10.1002/anie.201810611>
96. Nguyen T. // Adv. Synth. Catal. 2017. V. 359. № 7. P. 1066–1130. <https://doi.org/10.1002/adsc.201601329>
97. Zhang Y., Glass R.S., Char K., Pyun J. // Polym. Chem. 2019. V. 10. № 30. P. 4078–4105. <https://doi.org/10.1039/C9PY00636B>
98. Kang K.S., Iyer K.A., Pyun J. // Chem. Eur. J. 2022. V. 28. № 35. e202200115. <https://doi.org/10.1002/chem.202200115>
99. Smith J.A., Wu X., Berry N.G., Hasell T. // J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. 2018. V. 56. P. 1777–1781. <https://doi.org/10.1002/pola.29067>
100. Diez S., Hoefling A., Theato P., Pauer W. // Polymers. 2017. V. 9. P. 59. <https://doi.org/10.3390/polym9020059>
101. Wu X., Smith J.A., Petcher S., Zhang B., Parker D.J., Griffin J.M., Hasell T. // Nat. Commun. 2019. V. 10. P. 647. <https://doi.org/10.1038/s41467-019-08430-8>
102. Chalker J.M., Mann M., Worthington M.J.H., Esdaille L.J. // Org. Mater. 2021. V. 3. № 2. P. 362–373. <https://doi.org/10.1055/a-1502-2611>
103. Parker D.J., Jones H.A., Petcher S., Cervini L., Griffin J.M., Akhtar R., Hasell T. // Mater. Chem. A. 2017. V. 5. № 23. P. 11682–11692. <https://doi.org/10.1039/C6TA09862B>
104. Thielke M.W., Bultema L.A., Brauer D.D., Richter B., Fischer M., Theato P. // Polymers. 2016. V. 8. № 7. P. 266. <https://doi.org/10.3390/polym8070266>
105. Lee J., Lee S., Kim J., Hanif Z., Han S., Hong S., Yoon M. // Bull. Korean Chem. Soc. 2018. V. 39. № 1. P. 84–89. <https://doi.org/10.1002/bkcs.11350>
106. Limjuco L.A., Nisola G.M., Parohinog K.J., Valdehuesa K.N.G., Lee S., Kim H., Chung W. // Chem. Eng. J. 2019. V. 378. P. 122216. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122216>
107. Griebel J., Nguyen N., Namnabat S., Anderson L., Glass R., Norwood R., Mackay M., Char K., Pyun J. // ACS Macro Lett. 2015. V. 4. № 9. P. 862–866. <https://doi.org/10.1021/acsmacrolett.5b00502>
108. Kuwabara J., Oi K., Watanabe M.M., Fukuda T., Kanbara T. // ACS Appl. Polym. Mater. 2020. V. 2. № 11. P. 5173–5178. <https://doi.org/10.1021/acscapm.0c00924>
109. Boyd D., Nguyen V., McClain C., Kung F., Baker C., Myers J., Hunt M., Kim W., Sanghera J. // ACS Macro Letters. 2019. V. 8. № 2. P. 113–116. <https://doi.org/10.1021/acsmacrolett.8b00923>
110. Kleine T.S., Glass R.S., Lichtenberger D.L., Mackay M.E., Char K., Norwood R.A., Pyun J. // ACS Macro Letters. 2020. V. 9. № 2. P. 245–259. <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acsmacrolett.9b00948>
111. Cherumukkil S., Agrawal S., Jasra R.V. // Chemistry-Select. 2023. V. 8. № 10. e202204428. <https://doi.org/10.1002/slct.202204428>
112. Griebel J.J., Namnabat S., Kim E.T., Himmelhuber R., Moronta D.H., Chung W.J., Simmonds A.G., Kim K., Van der Laan J., Nguyen N.A., Dereniak E.L., Mackay M.E., Char K., Glass R.S., Norwood R.A., Pyun J. // Adv. Mater. 2014. V. 26. № 19. P. 3014–3018. <https://doi.org/10.1002/adma.201305607>
113. Kleine T.S., Nguyen N.A., Anderson L.E., Namnabat S., LaVilla E.A., Showghi S.A., Dirlam P.T., Arrington C.B., Manchester M.S., Schwiegerling J., Glass R.S., Char K., Norwood R.A., Mackay M.E., Pyun J. // ACS Macro Letters. 2016. V. 5. P. 1152–1156. <https://doi.org/10.1021/acsmacrolett.6b00602>

114. Gomez I., Mantione D., Leonet O., Blazquez J.A., Mecerreyes D. // *ChemElectroChem*. 2018. V. 5. № 2. P. 260–265.
<https://doi.org/10.1002/celec.201700882>
115. Dong P., Han K.S., Lee J.I., Zhang X., Cha Y., Song M.K. // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2018. V. 10. № 35. P. 29565–29573.
<https://doi.org/10.1021/acsami.8b09062>
116. Choudhury S. // *Curr. Opin. Electrochem*. 2020. V. 21. P. 303–310.
<https://doi.org/10.1016/j.coelec.2020.03.013.112>
117. Zhang Q., Huang Q., Hao S.M., Deng S., He Q., Lin Z., Yang Y. // *Adv. Sci.* 2022. V. 9. № 2. P. 2103798.
<https://doi.org/10.1002/advs.202103798>
118. Lopez C.V., Maladeniya C.P., Smith R.C. // *Electrochem*. 2020. V. 1. P. 226–259.
<https://doi.org/10.3390/electrochem1030016>
119. Hu Y., Chen W., Lei T., Jiao Y., Huang J., Hu A., Gong C., Yan C., Wang X., Xiong J. // *Adv. Energy Mater.* 2020. V. 10. P. 2000082.
<https://doi.org/10.1002/aenm.202000082>
120. Chen J.M., Duan H., Kong Y., Tian B., Ning G.H., Li D. // *Energy Fuels*. 2022. V. 36. № 11. P. 5998–6004.
<https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.2c01035>
121. Simmonds A.G., Griebel J.J., Park J., Kim K.R., Chung W.J., Oleshko V.P., Kim J., Kim E.T., Glass R.S., Soles C.L., Sung Y., Char K., Pyun J. // *ACS Macro Letters*. 2014. V. 3. P. 229–232.
<https://doi.org/10.1021/mz400649w>
122. Zhao F., Li Y., Feng W. // *Small Methods*. 2018. V. 2. P. 1800156.
<https://doi.org/10.1002/smt.201800156>
123. Gomez I., Mecerreyes D., Blazquez J.A., Leonet O., Youcef H.B., Li C., Gómez-Cámer J.L., Bondarchuk O., Rodriguez-Martinez L. // *J. Power Sources*. 2016. V. 329. P. 72–78.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.08.046>
124. Sun Z., Xiao M., Wang S., Han D., Song S., Chen G., Meng Y. // *J. Mater. Chem. A*. 2014. V. 2. P. 9280–9286.
<https://doi.org/10.1039/C4TA00779D>
125. Zhang Y., Griebel J.J., Dirlam P.T., Nguyen N.A., Glass R.S., Mackay M.E., Char K., Pyun J. // *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem*. 2016. V. 55. № 1. P. 107–116.
<https://doi.org/10.1002/pola.28266>
126. Gomez I., Leonet O., Blazquez J.A., Mecerreyes D. // *ChemSusChem*. 2016. V. 9. № 24. P. 3419–3425.
<https://doi.org/10.1002/cssc.201601474>
127. Huang C., Xiao J., Shao Y., Zheng J., Bennett W.D., Lu D., Saraf L.V., Engelhard M., Ji L., Zhang J., Li X., Graff G.L., Liu J. // *Nat. Commun*. 2014. V. 5. P. 3015.
<https://doi.org/10.1038/ncomms4015>
128. Tantis I., Bakandritsos A., Zaoralová D., Medved' M., Jakubec P., Havláková J., Zbořil R., Otyepka M. // *Adv. Funct. Mater*. 2021. V. 31. P. 2101326.
<https://doi.org/10.1002/adfm.202101326>
129. Jo S.-C., Hong J.-W., Choi I.-H., Kim M.-J., Kim B.G., Lee Y.-J., Choi H.Y., Kim D., Kim T.-Y., Baeg K.-J., Park J.-W. // *Nano-Micro Small*. 2022. V. 18. P. 2200326.
<https://doi.org/10.1002/sml.202200326>
130. Talapaneni S.N., Hwang T.H., Je S.H., Buyukcakir O., Choi J.W., Coskun A. // *Angew. Chem. Int. Ed*. 2016. V. 55. № 9. P. 3106–3111.
<https://doi.org/10.1002/anie.201511553>
131. Shukla S., Ghosh A., Roy P.K., Mitra S., Lochab B. // *Polymer*. 2016. V. 99. P. 349–357.
<https://doi.org/10.1016/j.polymer.2016.07.037>
132. Kim H., Lee J., Ahn H., Kim O., Park M.J. // *Nat. Commun*. 2015. V. 6. P. 7278.
<https://doi.org/10.1038/ncomms8278>
133. Yusupova A.A., Shamov A.G., Ahmetova R.T., Pervushin V.A., Khatsrinov A.I. // *Int. J. Quantum Chem*. 2011. V. 111. № 11. P. 2575–2578.
<https://doi.org/10.1002/qua.22754>
134. Yusupova A.A., Khatsrinov A.I., Ahmetova R.T. // *Inorg. Materials*. 2018. V. 54. P. 809–814.
<https://doi.org/10.1134/S0020168518080174>
135. Baraeva L.R., Yusupova A.A., Ahmetova R.T., Khatsrinov A.I., Mezhevich Z.V. // *Russ. J. Phys. Chem. A*. 2019. V. 93. P. 1106–1010.
<https://doi.org/10.1134/S0036024419060049>
136. Yusupova A.A., Khatsrinov A.I., Shafigullin L.N. // *Solid State Phenomena*. 2020. V. 299. P. 181–187.
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.299.181>
137. Mao J., Wang Y., Zhu J., Yu J., Hu Z. // *Appl. Surf. Sci*. 2018. V. 447. P. 235–243.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.03.188>
138. Sakaguchi Y., Tamura K. // *MRS Online Proceedings Library*. 2006. V. 918. P. 135–141.
<https://doi.org/10.1557/PROC-0918-H03-02>
139. Tarasova N.P., Zanin A.A., Sobolev P.S., Krivoborodov E.G. // *Dokl. Chem*. 2017. V. 473. P. 78–79.
<https://doi.org/10.1134/S0012500817040073>
140. Tarasova N.P., Krivoborodov E.G., Mezhev Ya.O. // *Russ. Chem. Bull*. 2023. V. 72. № 2. P. 415–424.
<https://doi.org/10.1007/s11172-023-3809-9>
141. Tarasova N.P., Mezhev Ya.O., Zanin A.A., Krivoborodov E.G. // *Dokl. Chem*. 2019. V. 484. P. 8–11.
<https://doi.org/10.1134/S0012500819010051>
142. Tarasova N., Krivoborodov E., Zanin A., Mezhev Y. // *Pure Appl. Chem*. 2021. V. 93. № 1. P. 29–37.
<https://doi.org/10.1515/pac-2019-0804>
143. Tarasova N., Krivoborodov E., Egorova A., Zanin A., Glukhov L., Toropygin I., Mezhev Ya. // *Pure Appl. Chem*. 2020. V. 92. P. 1297–1304.
<https://doi.org/10.1515/pac-2019-1211>
144. Tarasova N., Krivoborodov E., Zanin A., Toropygin I., Pascal E., Dyatlov V., Mezhev Ya. // *Macromol. Res*. 2021. V. 29. P. 847–850.
<https://doi.org/10.1007/s13233-021-9104-6>
145. Tarasova N., Zanin A., Krivoborodov E., Motyakin M., Levina I., Dyatlov V., Toropygin I., Dyakonov V., Mezhev Y. // *Green Chem. Lett. Rev*. 2021. V. 14. P. 435–441.
<https://doi.org/10.1080/17518253.2021.1926550>
146. Tarasova N., Zanin A., Krivoborodov E., Toropygin I., Pascal E., Mezhev Ya. // *Polymers*. 2021. V. 13. P. 1806.
<https://doi.org/10.3390/polym13111806>
147. Tarasova N., Krivoborodov E., Zanin A., Pascal E., Toropygin I., Artyukhov A., Muradyan S., Mezhev Ya. // *Gels*. 2022. V. 8. P. 136.
<https://doi.org/10.3390/gels8020136>

CURRENT TRENDS IN THE SYNTHESIS OF INORGANIC AND ORGANOELEMENT PHOSPHORUS- AND SULFUR-CONTAINING POLYMERS. A REVIEW

Corresponding Member of the RAS **N. P. Tarasova^a, E. G. Krivoborodov^{a,#}, and Y. O. Mezhuev^{a,b}**

^a*Dmitry Mendeleev University of Chemical Technologies, 125047 Moscow, Russian Federation*

^b*A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement compounds of Russian Academy of Sciences,
119334 Moscow, Russian Federation*

[#]*E-mail: vv1992@yandex.ru*

The analysis of the literature data on the set of reactions for the production of macromolecules with a high content of phosphorus and sulfur is carried out, and the main approaches allowing to involve these elements in the composition of polymers and polymer materials, considering the fundamental principles of green chemistry, are considered. The methods leading to the formation of functional polymers under mild conditions with minimal energy consumption from external sources necessary for the synthesis, which can become new growth points of green industrial technologies, are considered. Particular attention is paid to the issues of synthesis of polyphosphazenes and polyphosphoesters for biomedical purposes, as well as the inverse vulcanization reaction with the formation of polymers that are used in sorption wastewater treatment, the creation of current sources and IR optics.

Keywords: polymerization of phosphorus, polyphosphoesters, synthesis of thiokols, ionic liquids, phosphorus-containing polymers, sulfur-containing polymers, inverse vulcanization, polyphosphazenes, biomedical polymers, sulfur cathode

УДК 547.791.1

Статья посвящается юбилею академика РАН Ирины Петровны Белецкой

Y-СТРУКТУРИРОВАННЫЕ ФЛУОРОФОРЫ НА ОСНОВЕ N(2)-АРИЛ-1,2,3-ТРИАЗОЛОВ: СИНТЕЗ, ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТОФИЗИЧЕСКИХ И ХЕМОСЕНСОРНЫХ СВОЙСТВ ДЛЯ ОБНАРУЖЕНИЯ НИТРОАРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

© 2023 г. И. А. Лавринченко¹, Т. Д. Мосеев¹, М. В. Вараксин^{1,2,*}, Ю. А. Селезнев¹, Л. К. Садиева¹, Г. В. Зырянов^{1,2}, А. Н. Цмокалюк¹, академик РАН В. Н. Чарушин^{1,2}, академик РАН О. Н. Чупахин^{1,2,**}

Поступило 19.10.2022 г.

После доработки 30.12.2022 г.

Принято к публикации 16.01.2023 г.

Предложен пятистадийный метод синтеза Y-структурированных “push-pull” флуорофоров на основе 2-(4'-метоксифенил)-1,2,3-триазола, которые характеризуются эмиссией в диапазоне от 350 до 450 нм и высокими квантовыми выходами QY 90–99% в растворителях различной полярности. Определена возможность применения полученных соединений в качестве хемосенсоров для определения как ароматических, так и алифатических нитроаналитов в концентрациях от 300 млрд⁻¹.

Ключевые слова: флуорофоры, триазолы, хемосенсоры, нитроароматические соединения

DOI: 10.31857/S2686953522600702, **EDN:** CLZCVS

ВВЕДЕНИЕ

Органические “push-pull” флуорофоры представляют собой π -сопряженные системы, состоящие из электронодонорной и электроноакцепторной групп [1, 2]. Существует множество комбинаций подобных систем: Д– π –А, А– π –Д– π –А, Д– π –А– π –Д и др. (где Д – электронодонорный фрагмент, π – сопряженная π -система связывания, А – электроноакцепторная часть) [3]. Внутри флуорофоров могут возникать различные эффекты: двойной внутримолекулярный перенос заряда, перенос электрона под действием излучения, флуоресцентный резонансный перенос энергии, увеличение флуоресцентных свойств за счет процессов хелатирования, эмиссия, индущи-

рованная агрегацией, внутримолекулярный перенос заряда (ВПЗ) и другие [4–6]. В настоящее время флуорофоры находят применение в различных областях, а именно: в аналитической химии в качестве люминесцентных сенсоров, производстве, биохимии (например, для биовизуализации и т.д.) [7–10].

Стоит отметить, что молекулы, характеризующиеся состоянием ВПЗ, широко используются при создании органических флуоресцентных хемосенсоров для определения различных аналитов. Одним из важных для обнаружения классов веществ, как с точки зрения их влияния на окружающую среду, так и с точки зрения общественной безопасности, являются нитроароматические соединения. Они, как известно, используются в производстве металлов, красителей и взрывчатых веществ, в результате чего накапливаются в почве, атмосфере и, в конечном итоге, негативно влияют на здоровье человека, вызывая различные патологии [11–13].

Для создания хемосенсоров в настоящее время чаще всего применяются разветвленные V-, X- и Y-структурированные флуорофоры (рис. 1). Стоит отметить, что последние (Y) могут быть реализованы как Д–Д–А или Д–А–Д системы, которые являются основой как высокоэффективных

¹Уральский федеральный университет имени первого президента России Б.Н. Ельцина, 620002 Екатеринбург, Россия

²Институт органического синтеза имени И.Я. Постовского Уральского отделения Российской академии наук, Уральского отделения Российской академии наук, 620108 Екатеринбург, Россия

*E-mail: m.v.varaksin@urfu.ru

**E-mail: chupakhin@ios.uran.ru

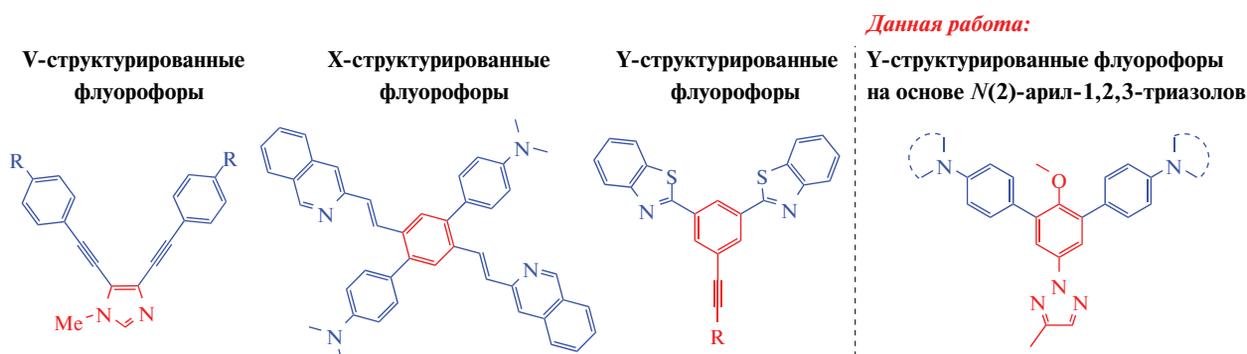


Рис. 1. Примеры известных V-, X- и Y-структурированных флуорофоров.

люминесцентных материалов, так и хемосенсоров [14–19].

Для создания Y-структурированных флуорофоров по типу Д–А–Д подходят структурные блоки на основе N(2)-1,2,3-триазола. Благодаря уникальному электронному строению и специфической геометрии данные молекулы используются в создании органических светодиодов, материалов для нелинейной оптики, флуоресцентных зондов, а также применяются в люминесцентных материалах в качестве π -линкеров или электроноакцепторной группы [20–22]. Кроме этого, стоит отметить легкость получения и функционализации этого класса соединений, что можно использовать для создания высокоэффективных синтетических схем [23, 24].

Настоящая работа посвящена разработке метода синтеза новых Y-структурированных флуорофоров на основе N(2)-1,2,3-триазола, а также исследованию возможностей применения полученных соединений в качестве хемосенсоров для определения нитроароматических соединений.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Целевые производные N(2)-1,2,3-триазола, которые представляют собой Y-структурированные флуорофоры по типу Д–А–Д, синтезировали по схеме, включающей 5 стадий (схема 1). В качестве исходного соединения выбран *para*-метоксифенилгидразин **1**, который вводили в реакцию конденсации с оксимом 2-оксопропаналя, выдерживая в течение 6 ч в смеси 1,4-диоксана и воды. На второй стадии интермедиат **2** циклизуется в пиридине под действием сульфата меди с образованием *n*-метоксиарил-1,2,3-триазола **3** с общим выходом 65% по итогам двух стадий [25]. Дальнейшая стадия бромирования протекает региоселективно по *ortho*-положениям относительно метокси-группы, давая соединение **4** с высоким выходом (96%). Ключевая стадия построения флуорофорной системы **5a–c** — каталитическое сочетание арилдигалогенида **4** с соответствующи-

ми бороновыми кислотами по реакции Сузуки–Мияуры, протекающее в смеси 1,4-диоксан/вода в присутствии Pd(Ph₃)₄, K₃PO₄ [26]. Дальнейшее дезоксигенирование под действием цинковой пыли в насыщенном растворе NH₄Cl приводило к образованию целевых Y-структурированных флуорофоров **6** [27].

Таким образом, по схеме 1 были синтезированы 3 новых соединения **6a–c**, в структуре которых содержатся фрагменты замещенных карбазолов и третичных аминов. Полученные соединения можно рассматривать в качестве Y-флуорофоров с двумя донорными и одним акцепторным фрагментом (по типу Д–А–Д). Строение всех соединений установлено на основании данных ЯМР- и ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии и элементного анализа (спектры ЯМР представлены в дополнительных материалах).

Для всех полученных соединений зарегистрированы спектры абсорбции (табл. 1), эмиссии, определены квантовые выходы, а также проведено сравнение свойств соединений **5** и **6** (спектры абсорбции всех соединений представлены в дополнительных материалах). Спектры поглощения содержат два пика в области 290–300 и 325–345 нм, вероятнее всего, соответствующие $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходу, что подтверждается высокими значениями молярных коэффициентов поглощения (во всех случаях $\epsilon > 7000$) (рис. 3). Стоит отметить, что сильных сдвигов максимумов полос поглощения не наблюдается. Все спектры абсорбции были получены для концентрации $C = 1 \times 10^{-5}$ М и характеризуются интенсивностью 0.2–0.6. Исключение составляет соединение **6b**, интенсивность спектров поглощения которого находится в диапазоне от 0.1 до 0.2.

Спектры эмиссии (табл. 2) соединений **5a** и **6a–c** содержат уширенные пики в диапазоне от 350 до 450 нм для всех соединений, что соответствует фиолетово-голубой области видимого спектра (рис. 4) (спектры эмиссии всех соединений представлены в дополнительных материалах).

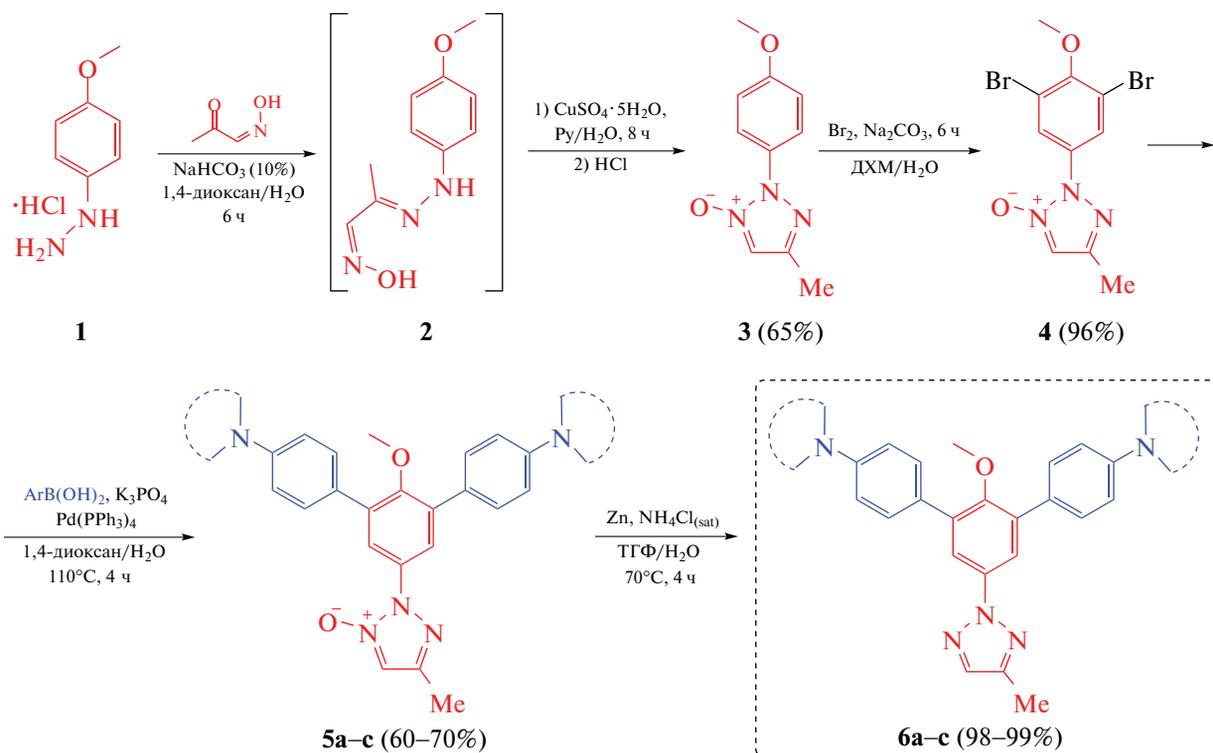


Схема 1. Синтез Y-структурированных флуорофоров на основе 1,2,3-триазола.

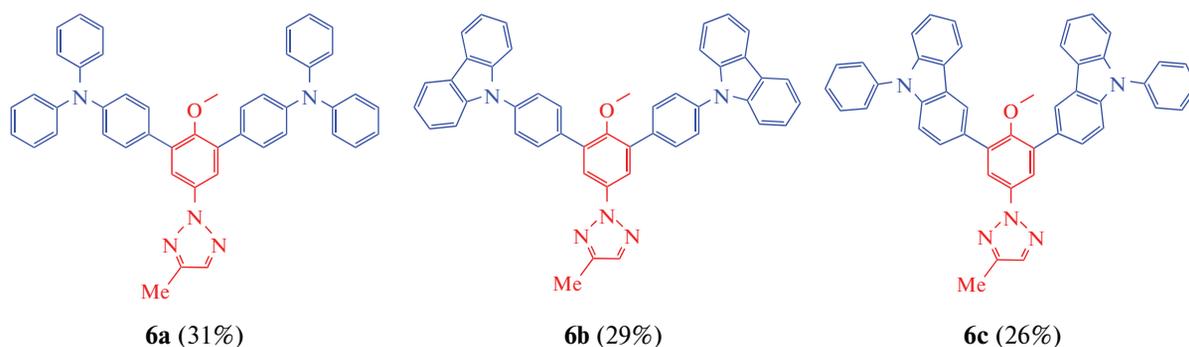


Рис. 2. Полученные Y-структурированные флуорофоровы на основе *N*(2)-арил-1,2,3-триазола. Выходы соединений **6a–c** указаны за 5 стадий.

лах). Вероятнее всего, это связано с явлением внутримолекулярного переноса заряда благодаря наличию в данных молекулах донорного и акцепторного фрагментов. Однако для соединения **6c** наблюдалось два пика эмиссии в области 360–380 нм, что, скорее всего, можно объяснить преобладанием состояния локального возбуждения над внутримолекулярным переносом заряда.

Для более полной оценки фотофизических свойств флуорофоров были измерены абсолютные квантовые выходы флуоресценции (QY) (табл. 3). Стоит отметить, что для соединений **5a–c**, содержащих N-оксидную группу, QY < 0.1%.

В свою очередь, фотоактивные молекулы **6**, которые не содержат данную группу, характеризуются высокими значениями QY – от 90 до 99%; при этом квантовый выход не зависит от полярности растворителя.

Для исследования разницы в квантовых выходах полученных соединений были рассчитаны энергии молекулярных орбиталей, а также возможные переходы электронов в возбужденном состоянии [configuration interaction with single excitations method (CI-Singles), или CIS] для соединений **5c** и **6c**. Установлено, что для молекулы **6c** наиболее вероятные переходы между энергетиче-

Таблица 1. Длины волн поглощения исследуемых флуорофоров **б**

Соединение	Длина волны, нм				
	Толуол	ТГФ	MeCN	DMCO	MeOH
6a	339	338	337	338	327
6b	324	318	314	318	314
6c	299	298	298	299	297
5a	344	340	335	340	339

Таблица 2. Длины волн эмиссии исследуемых флуорофоров **б**

Соединение	Длина волны λ , нм				
	Толуол	ТГФ	MeCN	DMCO	MeOH
6a	384	399	419	428	444
6b	360, 375	361, 374	382	384	391
6c	367, 384	367, 383	369, 383	373, 387	384
5a	386	401	426	423	442

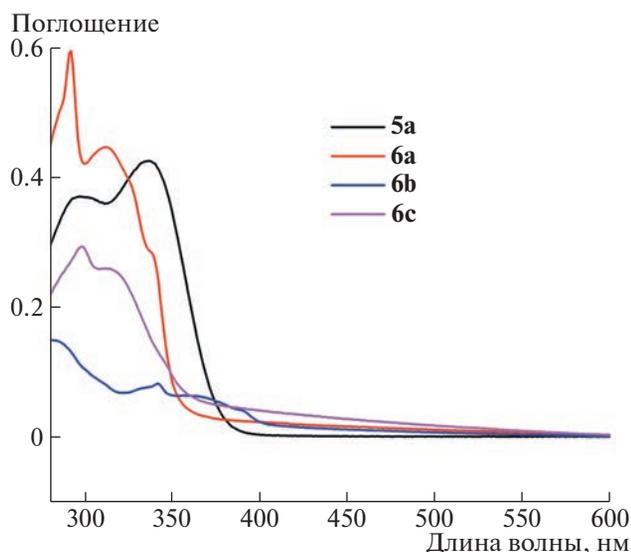
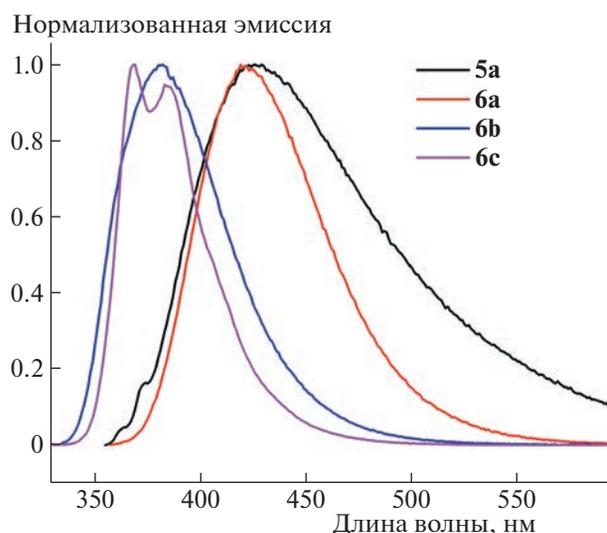
скими уровнями возможны в $S_0 \rightarrow S_1$ ($f = 0.3396$) и $S_0 \rightarrow S_3$ ($f = 0.4773$) состояниях, при этом наблюдаются переходы НОМО \rightarrow LUMO и НОМО-1 \rightarrow LUMO. Такие переходы возможны из-за того, что орбитали НОМО и НОМО-1 локализованы на двух эквивалентных фрагментах карбазола и разница между ними составляет около 0.03 эВ. В свою очередь, для флуорофора **5c** наиболее вероятным переходом является состояние

$S_0 \rightarrow S_3$ ($f = 0.3679$), в котором разрешен только переход НОМО-1 \rightarrow LUMO, а НОМО \rightarrow LUMO запрещен (энергии молекулярных орбиталей и оптимизированные координаты представлены в дополнительных материалах). Также при изучении структуры было выявлено изменение геометрии молекул, в частности у флуорофора **5c** триазольный цикл развернут по отношению к фенильному циклу, в то время как в молекуле **6c** они находятся в одной плоскости. Кроме этого, наличие отрицательного заряда, обусловленного атомом кислорода N-оксидной группы, изменяет распределение зарядов в молекулах (рис. 5) [28–34].

Таким образом, наличие N-оксидной группы в молекуле Y-структурированных флуорофоров не только изменяет зарядовую плотность, но и существенно меняет геометрию молекулы, что в совокупности приводит к затруднению переходов электронов и, как следствие, резкому падению квантовых выходов флуоресценции.

Для изучения свойств флуорофоров **6a–c** было проведено их исследование как потенциальных хемосенсоров для детектирования нитросодержащих взрывчатых веществ посредством тушения флуоресценции. В качестве тушителей были выбраны электронодефицитные нейтральные молекулы, одни из самых распространенных взрывчатых веществ и продукты их распада, причем как нитроароматические [2,4-динитротолуол (ДНТ), 2,4,6-тринитротолуол (ТНТ)], так и алифатический тетранитропентаэритрит (ТЭН).

Сенсорный отклик флуорофоров **6a–c** по отношению к нитроаналитам проявлялся в тушении их флуоресценции и количественно оцени-

**Рис. 3.** Спектры поглощения для соединений **5a** и **6a–c**. Пробоподготовка: $C = 1 \times 10^{-5}$ М в MeCN при комнатной температуре.**Рис. 4.** Нормализованные спектры эмиссии для соединений **5a** и **6a–c**. λ_{ex} (**5a**) = 335 нм, λ_{ex} (**6a**) = 337 нм, λ_{ex} (**6b**) = 314 нм, λ_{ex} (**6c**) = 298 нм. Пробоподготовка: $C = 1 \times 10^{-5}$ М в MeCN при комнатной температуре.

вался с использованием модели статического тушения Штерна–Фольмера в соответствии с уравнением (1):

$$\frac{I_0}{I} = 1 + K_{SV} \times [Q], \quad (1)$$

где I_0 и I – интенсивности флуоресценции в отсутствие и в присутствии тушителя соответственно; $[Q]$ – концентрация тушителя; K_{SV} – константа тушения (статическая) Штерна–Фольмера.

Все три флуорофора **6a–c** показали сходный сенсорный отклик на присутствие нитросодержащих взрывчатых веществ; константы тушения флуоресценции Штерна–Фольмера варьируются в пределах $(5.24–10.36) \times 10^3 \text{ M}^{-1}$ (табл. 4). Наилучший результат продемонстрировал флуорофор **6c** – в присутствии ДНТ константа тушения

Таблица 3. Абсолютные квантовые выходы QY люминесценции исследуемых флуорофоров

Соединение	Квантовый выход QY, %				
	Толуол	ТГФ	MeCN	DMCO	MeOH
5a	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
6a	95	99	99	99	91
6b	90	99	99	99	99
6c	99	99	99	99	99

флуоресценции Штерна–Фольмера достигла значения $1.04 \times 10^4 \text{ M}^{-1}$, предел обнаружения составил 278 ppb (табл. 4). Следует отметить, что все графики тушения флуоресценции Штерна–Фольмера являются линейными ($R^2 \geq 0.97$), что

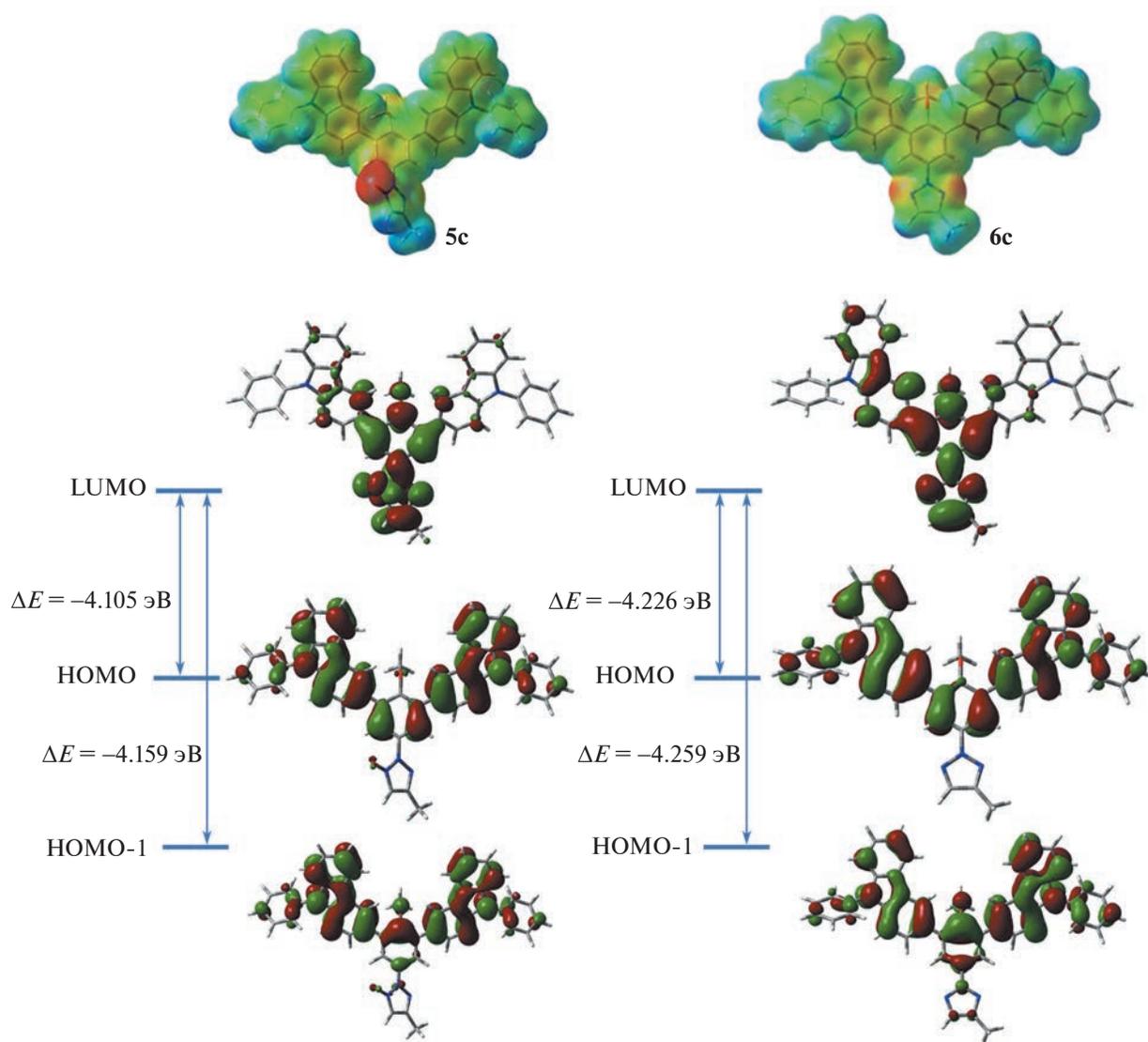


Рис. 5. Электростатический потенциал и визуализация молекулярных орбиталей для флуорофоров **5c** и **6c**.

Таблица 4. Константы тушения флуоресценции Штерна–Фольмера K_{SV} исследуемых флуорофоров и предел обнаружения нитроаналитов

Флуорофор	K_{SV}, M^{-1}			Предел обнаружения, млрд ⁻¹		
	ДНТ	ТНТ	ТЭН	ДНТ	ТНТ	ТЭН
6a	8.04×10^3	5.24×10^3	7.14×10^3	303	276	538
6b	7.78×10^3	6.26×10^3	5.49×10^3	284	307	453
6c	1.04×10^4	7.54×10^3	5.53×10^3	278	371	631

свидетельствует о преобладании только одного механизма тушения, предположительно статического, при низких концентрациях тушителя (рис. 6).

Известно, что при истинно-статическом механизме тушения происходит формирование неизлучающих комплексов “хемосенсор : тушитель” в невозбужденном или основном состоянии, что может быть зафиксировано как появление дополнительных пиков в спектрах поглощения [35]. При этом время жизни флуоресценции хемосенсора остается неизменным и не зависит от концентрации тушителя в растворе. При динамическом механизме, напротив, образования устойчивых комплексов “хемосенсор : тушитель” не происходит, при этом время жизни флуоресценции хемосенсора уменьшается с ростом концентрации тушителя в растворе. Поэтому для более подробного изучения механизма тушения были дополнительно проведены фотометрическое титрование и времяразрешенное флуориметрическое титрование (рис. 7). В качестве объектов для исследования были выбраны флуорофор **6c** и тушитель-нитроаналит ДНТ как комбинация, показавшая наилучшие результаты в экспериментах по флуориметрическому титрованию.

В наших экспериментах при добавлении нитротушителя к раствору хемосенсора появления дополнительных пиков в спектрах поглощения обнаружено не было (рис. 7а), что исключает воз-

можность истинно-статического механизма тушения. Но одновременно с этим время жизни флуоресценции соединения **6c** также не менялось (рис. 7б,в), что исключает вероятность и истинно-динамического механизма тушения (остальные графики по флуориметрическому титрованию представлены в дополнительных материалах). В связи с вышеизложенным нами была принята модель псевдостатического тушения [36].

В данном исследовании флуорофоры **6a–c** показали себя как эффективные хемосенсоры для детектирования нитросодержащих взрывчатых веществ, причем не только ароматического ряда (таких как ДНТ и ТНТ), но и алифатического (ТЭН). По нашему мнению, полученные соединения перспективны для практического применения в связи с имеющимися на сегодня трудностями обнаружения ТЭН обычными методами или с привлечением специально обученных собак.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методы. Спектры ¹H, ¹³C ЯМР регистрировали на спектрометре “Bruker Avance II” (400 МГц) или “Bruker Avance III” (600 МГц) в CDCl₃ (7.26 м. д. для ядер ¹H, 77.16 м. д. для ядер ¹³C). Химические сдвиги приведены в δ-шкале относительно внутреннего стандарта SiMe₄ в миллионных долях (м. д.). Все углеродные спектры запи-

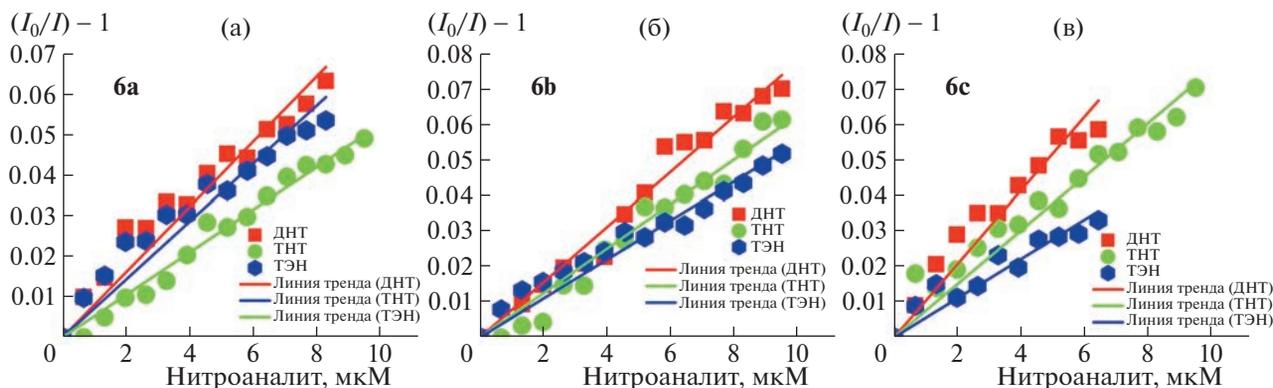


Рис. 6. Графики Штерна–Фольмера тушения флуоресценции флуорофоров **6a** (а), **6b** (б), **6c** (в) в присутствии различных нитро-содержащих тушителей в ацетонитриле.

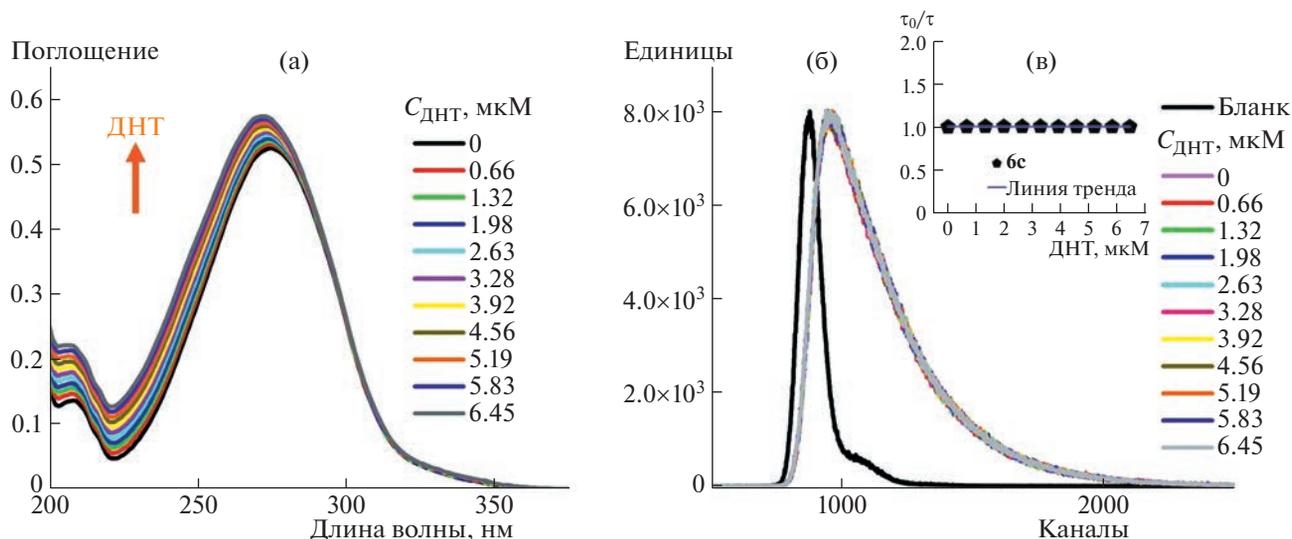


Рис. 7. Фотометрическое титрование флуорофора **6c** ДНТ (а); двумерные профили затухания флуоресценции для **6c** (б) и графический результат времяразрешенного измерения тушения флуоресценции **6c** методом TCSPC (в) при добавлении ДНТ, зарегистрированные на $\lambda_{Em} = 369$ нм.

саны с развязкой на ядрах ^1H . Все константы спин-спинового взаимодействия приведены в Герцах (Гц). Следующие сокращения были использованы для описания структуры пиков: с – синглет, д – дублет, т – триплет, дд – дублет дублетов, м – мультиплет, уш. с – уширенный синглет и т.д.

Масс-спектры регистрировали на масс-спектрометре Shimadzu GCMS-QP2010 Ultra с системой ионизации образцов электронным ударом (EI) или Shimadzu LCMS-2010. ИК-спектры ($4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$) регистрировали с помощью Фурье-спектрометра, снабженного приставкой диффузного отражения. Элементный анализ (С, Н, N, Br) выполнен на анализаторе “Perkin Elmer 2400-II”.

Спектры поглощения ультрафиолетового излучения регистрировали на спектрофотометре PerkinElmer (Lambda 45). Спектры возбуждения и эмиссии регистрировали на спектрофлуориметре Horiba FluoroMax-4. Абсолютный квантовый выход определяли при помощи интегрирующей сферы. Все измерения проводились примерно при концентрации ($C = 1 \times 10^{-5}$ М).

4-Метоксифенилгидразина гидрохлорид, этилацетоацетат, тетраис(трифенилфосфин)палладий (0), [4-(дифениламино)фенил]бороновая кислота, [4-(9H-карбазол-9-ил)фенил]бороновая кислота, (9-фенил-9H-карбазол-3-ил)бороновая кислота приобретены у коммерческих поставщиков.

Оксим 2-оксопропаналя синтезировали по литературной методике [1].

Растворители для оптических исследований – толуол, MeCN, ТГФ, MeOH, ДМСО – приобре-

тались степени чистоты “ч.” или “ос. ч.” и использовались без дополнительной очистки.

Общая методика синтеза 2-(2-арилгидразо)пропанальоксида 2. В круглодонной колбе (250 мл) растворяли гидрохлорид гидразина (0.0594 моль, 1 экв.) в H_2O (15 мл) и нейтрализовали 10% раствором NaHCO_3 до значения pH 6–7. Затем добавляли 2-оксопропанальоксим (0.0594 моль, 1 экв.), растворенный в 1,4-диоксане (10 мл), и перемешивали при комнатной температуре в течение 6 ч. Выпавший осадок отфильтровывали и сушили на воздухе, а затем направляли на следующую стадию.

Общая методика синтеза 4-метил-2-арил-2H-1,2,3-триазол-1-оксида 3. Соединение 2 (0.00594 моль, 1 экв. 1.23 г) растворяли в пиридине (13 мл) и в течение 15 мин добавляли раствор $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 0.00891 моль, 1.5 экв., 2.22 г в 30 мл H_2O). Через 8 ч реакцию подкисляли HCl до pH 1–2, экстрагировали дихлорметаном (ДХМ) (3×50 мл), сушили над Na_2SO_4 и упаривали в вакууме. Получен порошок коричневого цвета, выход 565 мг (45%), $T_{пл} = 108\text{--}113^\circ\text{C}$, $R_f = 0.3$ (гексан/EtOAc, 9 : 1). ^1H ЯМР (CDCl_3 , 400 МГц, δ , м. д.): 7.70 (д, J 8.6 Гц, 2H), 7.21 (с, 1H), 6.95 (д, J 8.4 Гц, 2H), 3.79 (с, 3H), 2.26 (с, 3H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (CDCl_3 , 100 МГц, δ , м. д.): 159.9, 141.8, 127.8, 125.2, 116.5, 114.1, 55.5, 12.2. ИК (DRA), см^{-1} : 3107, 3079, 3005, 2972, 2904, 2836, 1605, 1587, 1525, 1505, 1453, 1402, 1377, 1338, 1300, 1248, 1168, 1109, 1046, 1011, 983, 830, 806, 781, 690, 662, 633, 600, 586, 524, 509. Масс-спектр (EI), m/z : 205 $[\text{M}]^+$. Найдено, %: С, 58.49; Н, 5.62; N, 20.61. Вычислено для $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_2$, %: С, 58.53; Н, 5.40; N, 20.48.

Общая методика синтеза 2-(3,5-дибром-4-метоксифенил)-4-метил-2Н-1,2,3-триазола 4. Соединение **3** (0.0067 моль, 1 экв.) растворяли в CHCl_3 (10 мл) и добавляли Na_2CO_3 (0.01742 моль, 2.6 экв., 1.84 г) в H_2O (15 мл). Затем в течение 25 мин медленно добавляли Br_2 (0.0536, 8 экв., 2.76 мл). Через 6 ч реакционную смесь промывали H_2O (4 × 200 мл), органическую фазу сушили над Na_2SO_4 и упаривали в вакууме. Получен порошок коричневого цвета, выход 565 мг (45%), $T_{\text{пл}} = 108\text{--}113^\circ\text{C}$, $R_f = 0.3$ (гексан/ EtOAc , 9 : 1). ^1H ЯМР (CDCl_3 , 400 МГц, δ , м. д.): 8.06–8.01 (м, 1H), 7.85 (дд, J 8.9, 2.6 Гц, 1H), 6.98 (д, J 8.9 Гц, 1H), 3.94 (с, 3H), 2.34 (с, 3H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (CDCl_3 , 100 МГц, δ , м. д.): 156.6, 142.6, 128.8, 128.2, 123.5, 111.8, 111.5, 106.0, 56.7, 12.3. ИК (DRA), cm^{-1} : 3072, 2936, 1732, 1577, 1511, 1453, 1439, 1401, 1349, 1300, 1279, 1247, 1191, 1169, 1151, 1083, 1066, 1050, 1012, 868, 826, 797, 721, 704, 666, 633, 612, 560, 516. Масс-спектр (EI), m/z : 360 $[\text{M}]^+$. Найдено, %: С, 33.20; Н, 2.61; N, 11.67. Вычислено для $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{Br}_2\text{N}_3\text{O}_2$, %: С, 33.09; Н, 2.50; Br, 44.02; N, 11.58.

Общая методика синтеза 3,5-диарил-4-метил-2Н-1,2,3-триазол-1-оксида 5а–с. Соединение **4** (0.00037 моль, 1 экв.), тетраakis(трифенилфосфин)палладий (0.000015 моль, 0.04 экв., 17 мг), K_3PO_4 (0.00185 моль, 5 экв., 0.4 г) и бороновую кислоту (0.00112 моль, 3 экв.) растворяли в 12 мл смеси 1,4-диоксан/ H_2O (1 : 1 (об.)) и кипятили с обратным холодильником при 110°C (масляная баня) в течение 6 ч. После этого добавляли H_2O (100 мл), реакционную массу экстрагировали CHCl_3 (3 × 50 мл), сушили над Na_2SO_4 и упаривали в вакууме. Желаемое соединение выделяли с помощью ручной колоночной хроматографии с использованием смеси гексан/ EtOAc (9 : 1 (об.)) в качестве элюента.

2-(4,4'-Бис(дифениламино)-2-метокси-[1,Г':3',Г''-терфенил]-5'-ил)-4-метил-2Н-1,2,3-триазол-1-оксид 5а. Порошок светло-коричневого цвета, выход 190 мг (70%), $T_{\text{пл}} = 150\text{--}155^\circ\text{C}$, $R_f = 0.3$ (гексан/ EtOAc , 9 : 1). ^1H ЯМР (CDCl_3 , 400 МГц, δ , м. д.): 7.89–7.87 (м, 1H), 7.87–7.84 (м, 1H), 7.79–7.74 (м, 2H), 7.50–7.44 (м, 2H), 7.36–7.24 (м, 8H), 7.18–7.14 (м, 10H), 7.12–7.11 (м, 1H), 7.11–7.07 (м, 4H), 7.05–7.02 (м, 2H), 3.90 (с, 3H), 2.52 (с, 3H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (CDCl_3 , 100 МГц, δ , м. д.): 156.8, 148.6, 147.8, 147.3, 147.2, 140.3, 131.2, 131.0, 130.4, 129.5, 129.3, 128.9, 128.4, 126.2, 125.8, 125.2, 124.6, 123.7, 123.6, 123.2, 123.0, 122.4, 118.9, 111.3, 56.0, 13.8. ИК (DRA), cm^{-1} : 3059, 3035, 2934, 2836, 2243, 1941, 1860, 1726, 1587, 1539, 1512, 1483, 1315, 1264, 1192, 1177, 1133, 1073, 1039, 1023, 1001, 904, 834, 805, 752, 725, 691, 644, 615, 573. Масс-спектр (EI), m/z : 691 $[\text{M}]^+$. Найдено, %: С, 79.79; Н, 5.59; N, 10.17. Вы-

числено для $\text{C}_{46}\text{H}_{37}\text{N}_5\text{O}_2$, %: С, 79.86; Н, 5.39; N, 10.12.

2-(4,4''-Ди(9Н-карбазол-9-ил)-2'-метокси-[1,Г':3',Г''-терфенил]-5'-ил)-4-метил-2Н-1,2,3-триазол-1-оксид 5b. Порошок светло-желтого цвета, выход 165 мг (65%), $T_{\text{пл}} = 230\text{--}235^\circ\text{C}$, $R_f = 0.3$ (гексан/ EtOAc , 9 : 1). ^1H ЯМР (CDCl_3 , 400 МГц, δ , м. д.): 8.19–8.16 (м, 6H), 8.06–8.05 (м, 1H), 8.01–7.99 (м, 1H), 7.86–7.84 (м, 2H), 7.78–7.76 (м, 2H), 7.65–7.63 (м, 2H), 7.53–7.50 (м, 4H), 7.46–7.43 (м, 4H), 7.33–7.30 (м, 4H), 7.20 (д, J 8.9 Гц, 1H), 4.00 (с, 3H), 2.65 (с, 3H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (CDCl_3 , 100 МГц, δ , м. д.): 157.0, 141.0, 140.8, 140.7, 138.5, 137.1, 136.4, 131.2, 130.5, 129.6, 128.4, 127.3, 126.8, 126.5, 126.2, 126.1, 125.4, 124.9, 124.4, 123.7, 123.6, 120.5, 120.4, 120.1, 111.6, 110.1, 109.9, 56.2, 13.9. ИК (DRA), cm^{-1} : 3044, 3022, 1897, 1598, 1545, 1518, 1496, 1449, 1334, 1313, 1266, 1222, 1171, 1139, 1104, 1070, 1007, 928, 913, 887, 831, 821, 805, 746, 722, 630, 606, 567, 528, 504. Масс-спектр (EI), m/z : 687 $[\text{M}]^+$. Найдено, %: С, 80.31; Н, 4.86; N, 10.20. Вычислено для, %: $\text{C}_{46}\text{H}_{33}\text{N}_5\text{O}_2$: С, 80.33; Н, 4.84; N, 10.18.

2-(4-Метокси-3,5-бис(9-фенил-9Н-карбазол-3-ил)фенил)-4-метил-2Н-1,2,3-триазол-1-оксид 5с. Порошок светло-коричневого цвета, выход 153 мг (60%), $T_{\text{пл}} = 165\text{--}170^\circ\text{C}$, $R_f = 0.3$ (гексан/ EtOAc , 9 : 1). ^1H ЯМР (CDCl_3 , 400 МГц, δ , м. д.): 8.80–8.72 (м, 1H), 8.40–8.31 (м, 1H), 8.20 (дд, J 12.1, 7.8 Гц, 2H), 8.03–8.01 (м, 1H), 7.96 (дд, J 8.8, 2.7 Гц, 1H), 7.88 (дд, J 8.6, 1.7 Гц, 1H), 7.67–7.65 (м, 1H), 7.64–7.61 (м, 4H), 7.61–7.58 (м, 4H), 7.54–7.53 (м, 1H), 7.52–7.48 (м, 2H), 7.47–7.42 (м, 5H), 7.35–7.33 (м, 1H), 7.32–7.29 (м, 1H), 7.17 (д, J 8.9 Гц, 1H), 3.93 (с, 3H), 2.61 (с, 3H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (CDCl_3 , 100 МГц, δ , м. д.): 171.3, 157.1, 141.5, 141.3, 141.1, 140.7, 140.4, 137.8, 137.4, 132.3, 130.1, 130.0, 129.2, 128.5, 128.0, 127.9, 127.6, 127.2, 127.0, 126.7, 126.6, 126.1, 126.1, 123.9, 123.7, 123.6, 123.5, 123.3, 121.5, 120.8, 120.6, 120.6, 120.1, 117.5, 111.4, 110.1, 109.9, 109.4, 56.2, 13.8. ИК (DRA), cm^{-1} : 3850, 3057, 2959, 2929, 2834, 2331, 2241, 1866, 1714, 1625, 1595, 1500, 1425, 1417, 1360, 1328, 1298, 1254, 1229, 1179, 1124, 1105, 1072, 1020, 903, 883, 801, 761, 745, 725, 694, 660, 631, 604, 545. Масс-спектр (EI), m/z : 687 $[\text{M}]^+$. Найдено, %: С, 80.38; Н, 4.97; N, 10.27. Вычислено для $\text{C}_{46}\text{H}_{33}\text{N}_5\text{O}_2$, %: С, 80.33; Н, 4.84; N, 10.18.

Общая методика синтеза 3,5-диарил-4-метил-2Н-1,2,3-триазола 6а–с. Соответствующий триазол-*N*-оксид **5а–с** (0.00023 моль, 1 экв.) растворяли в 20 мл смеси ТГФ/ H_2O (1 : 1 (об.)). Затем добавляли Zn (пыль, 0.00115 моль, 5 экв.) и NH_4Cl (насыщенный раствор, 20 мл). Реакционную смесь грели на масляной бане при 70°C в течение 4 ч. После этого реакционную смесь экстрагиро-

вали ДХМ (3 × 40 мл), сушили над Na₂SO₄ и упаривали в вакууме.

2-Метокси-5-(4-метил-2Н-1,2,3-триазол-2-ил)-N4,N4,N4',N4'-тетрафенил-[1,1':3',1''-терфенил]-4,4'-диамин **6а**. Порошок светло-коричневого цвета, выход 152 мг (98%), $T_{пл} = 155-160^{\circ}\text{C}$, $R_f = 0.3$ (гексан/ЕtОAc, 9 : 1). ¹Н ЯМР (CDCl₃, 400 МГц, δ, м. д.): 8.07 (д, J 2.8 Гц, 1Н), 7.96 (дд, J 8.9, 2.7 Гц, 1Н), 7.67–7.65 (м, 2Н), 7.52–7.49 (м, 2Н), 7.30–7.26 (м, 8Н), 7.17–7.13 (м, 11Н), 7.12 (с, 1Н), 7.07–7.02 (м, 5Н), 3.89 (с, 3Н), 2.57 (с, 3Н). ¹³С{¹Н} ЯМР (CDCl₃, 100 МГц, δ, м. д.): 155.5, 147.9, 147.9, 147.6, 147.1, 145.9, 142.1, 133.9, 131.7, 131.0, 130.5, 130.3, 129.5, 129.4, 128.6, 128.2, 125.2, 124.8, 124.6, 123.5, 123.3, 123.3, 123.0, 121.1, 118.2, 111.6, 56.1, 29.8. ИК (DRA), см⁻¹: 3597, 3061, 3034, 2954, 2918, 2849, 2782, 2244, 1940, 1859, 1792, 1720, 1586, 1535, 1514, 1484, 1409, 1377, 1327, 1263, 1176, 1153, 1136, 1098, 1073, 1044, 1024, 970, 905, 835, 810, 751, 727, 691, 645, 616, 554, 505. Масс-спектр (EI), m/z : 675 [M]⁺. Найдено, %: С, 81.85; Н, 5.58; N, 10.39. Вычислено для C₄₆H₃₇N₅O, %: С, 81.75; Н, 5.52; N, 10.36.

9,9'-(2-метокси-5-(4-метил-2Н-1,2,3-триазол-2-ил)-[1,1':3',1''-терфенил]-4,4'-диил)бис(9Н-карбазол) **6б**. Порошок светло-коричневого цвета, выход 153 мг (99%), $T_{пл} = 120-125^{\circ}\text{C}$, $R_f = 0.3$ (гексан/ЕtОAc, 9 : 1). ¹Н ЯМР (CDCl₃, 400 МГц, δ, м. д.): 8.24–8.11 (м, 4Н), 7.97–7.92 (м, 2Н), 7.87–7.84 (м, 1Н), 7.76–7.71 (м, 3Н), 7.63–7.45 (м, 11Н), 7.39–7.32 (м, 5Н), 3.98 (с, 3Н), 2.71 (с, 3Н). ¹³С{¹Н} ЯМР (CDCl₃, 100 МГц, δ, м. д.): 155.7, 142.5, 140.7, 138.4, 137.6, 136.2, 131.0, 130.9, 129.5, 128.7, 127.3, 126.6, 126.1, 126.0, 125.9, 125.2, 124.8, 124.2, 123.5, 123.4, 120.4, 120.3, 119.9, 111.8, 109.9, 109.8, 59.1, 14.1. ИК (DRA), см⁻¹: 3423, 3057, 2957, 2925, 2853, 2363, 1921, 1722, 1597, 1519, 1493, 1477, 1448, 1360, 1333, 1315, 1260, 1225, 1170, 1134, 1118, 1071, 1039, 1015, 972, 905, 836, 810, 746, 720, 622, 553, 527. Масс-спектр (EI), m/z : 671 [M]⁺. Найдено, %: С, 82.36; Н, 4.91; N, 10.48. Вычислено для C₄₆H₃₃N₅O, %: С, 82.24; Н, 4.95; N, 10.42; O, 2.38.

3,3'-(2-Метокси-5-(4-метил-2Н-1,2,3-триазол-2-ил)-1,3-фенилен)бис(9-фенил-9Н-карбазол) **6с**. Порошок светло-коричневого цвета, выход 151 мг (98%), $T_{пл} = 160-165^{\circ}\text{C}$, $R_f = 0.3$ (гексан/ЕtОAc, 9 : 1). ¹Н ЯМР (CDCl₃, 400 МГц, δ, м. д.): 8.61–8.59 (м, 1Н), 8.44–8.43 (м, 1Н), 8.30 (д, J 2.7 Гц, 1Н), 8.26–8.22 (м, 2Н), 8.11 (дд, J 8.8, 2.7 Гц, 1Н), 7.88 (дд, J 8.5, 1.7 Гц, 1Н), 7.72 (дд, J 8.5, 1.7 Гц, 1Н), 7.65–7.60 (м, 8Н), 7.54–7.48 (м, 4Н), 7.47–7.44 (м, 4Н), 7.37–7.31 (м, 2Н), 7.14 (д, J 8.9 Гц, 1Н), 3.92 (с, 3Н), 2.72 (с, 3Н). ¹³С{¹Н} ЯМР (CDCl₃, 100 МГц, δ, м. д.): 155.7, 146.9, 142.1, 141.4, 141.3, 140.7, 140.3, 137.8, 137.6, 134.0, 132.3, 130.1, 130.0, 129.7, 128.0, 127.7, 127.5, 127.2, 127.2, 126.4, 126.0,

125.6, 123.8, 123.7, 123.5, 123.1, 121.7, 121.6, 120.7, 120.6, 120.3, 120.1, 119.5, 118.2, 111.7, 110.1, 110.1, 109.9, 109.4, 56.2, 31.7. ИК (DRA), см⁻¹: 3057, 2955, 2918, 2850, 1714, 1629, 1594, 1499, 1450, 1361, 1325, 1300, 1261, 1231, 1168, 1136, 1096, 1074, 1023, 972, 893, 859, 815, 769, 695, 629, 613, 569, 549, 526. Масс-спектр (EI), m/z : 671 [M]⁺. Найдено, %: С, 82.29; Н, 4.99; N, 10.52. Вычислено для C₄₆H₃₃N₅O, %: С, 82.24; Н, 4.95; N, 10.42.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в рамках данной работы разработан метод синтеза новых У-структурированных “push-pull” флуорофоров на основе (N2)-1,2,3-триазола. Полученные люминофоры поглощают УФ-излучение в области 290–345 нм и излучают в сине-голубом диапазоне в области 350–450 нм. Соединения обладают высокими квантовыми выходами 90–99% вне зависимости от полярности растворителя. На основании данных квантово-химических расчетов было показано, что наличие N-оксидной группы в полученных флуорофорах существенно ухудшает фотофизические свойства, в частности квантовые выходы снижаются практически до нуля. Кроме этого, была проведена оценка возможности использования данных соединений, способных к обнаружению нитроаналитов. Определены константы Штерна–Фольмера, достигающие $1 \times 10^4 \text{ M}^{-1}$, а также предел обнаружения, который составляет 250–300 молекул аналита на миллиард (млрд⁻¹). Принимая во внимание фотолуминесцентные и хемосенсорные свойства, синтезированные фотоактивные молекулы несомненно представляют интерес для создания материалов для различных областей молекулярной электроники и/или могут рассматриваться в качестве перспективных рабочих элементов сенсорных устройств.

ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках Программы развития Уральского федерального университета имени первого Президента России Б.Н. Ельцина в соответствии с программой стратегического академического лидерства “Приоритет-2030”, а также в рамках Соглашения с Министерством науки и высшего образования Российской Федерации № 075-15-2022-1118 от 29 июня 2022 г.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bureš F. // RSC Adv. 2014. V. 4. № 102. P. 58826–58851.
<https://doi.org/10.1039/C4RA11264D>

2. *Li K., Ren T.-B., Huan S., Yuan L., Zhang X.-B.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2021. V. 143. № 50. P. 21143–21160. <https://doi.org/10.1021/jacs.1c10925>
3. *Pucher N., Rosspeintner A., Satzinger V., Schmidt V., Gescheidt G., Stampfl J., Liska R.* // *Macromolecules.* 2009. V. 42. № 17. P. 6519–6528. <https://doi.org/10.1021/ma9007785>
4. *Grabowski Z.R., Rotkiewicz K., Rettig W.* // *Chem. Rev.* 2003. V. 103. № 10. P. 3899–4032. <https://doi.org/10.1021/cr9407451>
5. *Escudero D.* // *Acc. Chem. Res.* 2016. V. 49. № 9. P. 1816–1824. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.6b00299>
6. *Sekar R.B., Periasamy A.* // *J. Cell Biol.* 2003. V. 160. № 5. P. 629–633. <https://doi.org/10.1083/jcb.200210140>
7. *Shen Q., Wang S., Yang N.-D., Zhang C., Wu Q., Yu C.* // *J. Lumin.* 2020. V. 225. P. 117338. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2020.117338>
8. *Zheng Q., Juette M.F., Jockusch S., Wasserman M.R., Zhou Z., Altman R.B., Blanchard S.C.* // *Chem. Soc. Rev.* 2014. V. 43. № 4. P. 1044–1056. <https://doi.org/10.1039/C3CS60237K>
9. *Martynov V.I., Pakhomov A.A.* // *Russ. Chem. Rev.* 2021. V. 90. № 10. P. 1213–1262. <https://doi.org/10.1070/RCR4985>
10. *Misra R., Bhattacharyya S.P.* *Intramolecular Charge Transfer.* Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2018. <https://doi.org/10.1002/9783527801916>
11. *Long Y., Chen H., Wang H., Peng Z., Yang Y., Zhang G., Li N., Liu F., Pei J.* // *Anal. Chim. Acta.* 2012. V. 744. P. 82–91. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2012.07.028>
12. *Mauricio F.G.M., Silva J.Y.R., Talhivini M., Júnior S.A., Weber I.T.* // *Microchem. J.* 2019. V. 150. P. 104037. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2019.104037>
13. *Tretyakov E.V., Ovcharenko V.I., Terent'ev A.O., Krylov I.B., Magdesieva T.V., Mazhukin D.G., Gritsan N.P.* // *Russ. Chem. Rev.* 2022. V. 91. № 2. RCR5025. <https://doi.org/10.1070/RCR5025>
14. *Fu H.-Y., Liu X.-J., Xia M.* // *RSC Adv.* 2017. V. 7. № 80. P. 50720–50728. <https://doi.org/10.1039/C7RA10432D>
15. *Miura Y., Kobayashi K., Yoshioka N.* // *New J. Chem.* 2021. V. 45. № 2. P. 898–905. <https://doi.org/10.1039/D0NJ05323F>
16. *Du F., Li D., Ge S., Xie S., Tang M., Xu Z., Wang E., Wang S., Tang B.Z.* // *Dye. Pigment.* 2021. V. 194. P. 109640. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2021.109640>
17. *Fu H.-Y., Xu N., Pan Y.-M., Lu X.-L., Xia M.* // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2017. V. 19. № 18. P. 11563–11570. <https://doi.org/10.1039/C7CP01281K>
18. *Khamrang T., Kathiravan A., Ponraj C., Saravanan D.* // *J. Mol. Struct.* 2021. V. 1238. P. 130442. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2021.130442>
19. *Chen S.-H., Jiang K., Lin J.-Y., Yang K., Cao X.-Y., Luo X.-Y., Wang Z.-Y.* // *J. Mater. Chem. C.* 2020. V. 8. № 24. P. 8257–8267. <https://doi.org/10.1039/D0TC01870H>
20. *Lai Q., Liu Q., Zhao K., Shan C., Wojtas L., Zheng Q., Shi X., Song Z.* // *Chem. Commun.* 2019. V. 55. № 32. P. 4603–4606. <https://doi.org/10.1039/C9CC00262F>
21. *Govdi A., Tokareva V., Rumyantsev A.M., Panov M.S., Stellmacher J., Alexiev U., Danilkina N.A., Balova I.A.* // *Molecules.* 2022. V. 27. № 10. P. 3191. <https://doi.org/10.3390/molecules27103191>
22. *Wong M.Y., Leung L.M.* // *Dyes Pigm.* 2017. V. 145. P. 542–549. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2017.06.054>
23. *Ahmadi F., Tisseh Z.N., Dabiri M., Bazgir A.* // *C. R. Chim.* 2013. V. 16. № 12. P. 1086–1090. <https://doi.org/10.1016/j.crci.2013.05.006>
24. *Chen Z., Yan Q., Yi H., Liu Z., Lei A., Zhang Y.* // *Chem. Eur. J.* 2014. V. 20. № 42. P. 13692–13697. <https://doi.org/10.1002/chem.201403515>
25. *Begtrup M., Holm J.* // *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1.* 1981. P. 503–513. <https://doi.org/10.1039/p19810000503>
26. *Beletskaya I.P., Alonso F., Tyurin V.* // *Coord. Chem. Rev.* 2019. V. 385. P. 137–173. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2019.01.012>
27. *Chen C., Lu X., Holland M. C., Lv S., Ji X., Liu W., Liu J., Depre D., Westerduin P.* // *Eur. J. Org. Chem.* 2020. V. 2020. № 5. P. 548–551. <https://doi.org/10.1002/ejoc.201901519>
28. Gaussian 16, Revision C.01. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Scalmani G., Barone V., Petersson G.A., Nakatsuji H., Li X., Caricato M., Marenich A.V., Bloino J., Janesko B.G., Gomperts R., Mennucci B., Hratchian H.P., Ortiz J.V., Izmaylov A.F., Sonnenberg J.L., Williams-Young D., Ding F., Lipparini F., Egidi F., Goings J., Peng B., Petrone A., Henderson T., Ranasinghe D., Zakrzewski V.G., Gao J., Rega N., Zheng G., Liang W., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda G., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Throssell K., Montgomery J.A. Jr., Peralta J.E., Ogliaro F., Bearpark M.J., Heyd J.J., Brothers E.N., Kudin K.N., Staroverov V.N., Keith T.A., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A.P., Burant J.C., Iyengar S.S., Tomasi J., Cossi M., Millam J.M., Klene M., Adamo C., Cammi R., Ochterski J.W., Martin R.L., Morokuma K., Farkas O., Foresman J.B. Fox, D. J. Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2016.
29. *Weigend F., Ahlrichs R.* // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2005. V. 7. P. 3297–3305.
30. *Weigend F.* // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2006. V. 8. P. 1057–1065. <https://doi.org/10.1039/B515623H>
31. *Grimme S., Ehrlich S., Goerigk L.* // *Theor. J. Comput. Chem.* 2011. V. 32. P. 1456–1465. <https://doi.org/10.1002/jcc.21759>

32. Grimme S., Antony J., Ehrlich S., Krieg H. // *J. Chem. Phys.* 2010. V. 132. P. 154104. <https://doi.org/10.1063/1.3382344>
33. libint2 library // Доступно по ссылке: <http://libint.valeyev.net/> (ссылка активна на 09.01.2023)
34. Libxc library // Доступно по ссылке: <https://tddft.org/programs/libxc/> (ссылка активна на 09.01.2023).
35. Lakowicz J.R. *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, Third Edition. Springer New York, 2017. <https://doi.org/10.1007/978-0-387-46312-4>
36. Campbell K., Zappas A., Bunz U., Thio Y.S., Bucknall D.G. // *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 2012. V. 249. P. 41–46. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2012.08.015>

Y-SHAPED FLUOROPHORES BASED ON *N*(2)-ARYL-1,2,3-TRIAZOLES: SYNTHESIS, THEORETICAL CALCULATIONS, OPTICAL PROPERTIES, AND APPLICATION OPPORTUNITIES FOR DETECTION OF NITROAROMATICS

I. A. Lavrinchenko^a, T. D. Moseev^a, M. V. Varaksin^{a,b,#}, Y. A. Seleznev^a, L. K. Sadieva^a, G. V. Zyryanov^{a,b}, A. N. Tsmokaluk^a, Academician of the RAS V. N. Charushin^{a,b}, and Academician of the RAS O. N. Chupakhin^{a,b,##}

^a*Ural Federal University, 620002 Yekaterinburg, Russian Federation*

^b*Institute of Organic Synthesis, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, 620990 Yekaterinburg, Russian Federation*

[#]*E-mail: m.v.varaksin@urfu.ru*

^{##}*E-mail: chupakhin@ios.uran.ru*

A five-stage method for the synthesis of Y-shaped push-pull fluorophores based on 2-(4'-methoxyphenyl)-1,2,3-triazole has been described. These molecules proved to possess emission in the range from 350 to 450 nm and high quantum yields QY 90–99% in solvents of various polarity. An opportunity of using the obtained compounds as chemosensors for both aromatic and aliphatic nitroanalytes at concentrations from 300 ppb has been elucidated.

Keywords: fluorophores, triazoles, chemosensors, nitroaromatic compounds

УДК 547.816.9

Статья посвящается юбилею академика РАН Ирины Петровны Белецкой

ХИРАЛЬНЫЕ *N*-(ОКТАГИДРО-2*H*-ХРОМЕН-4-ИЛ)-2-(ДИАЛКИЛАМИНО)АЦЕТАМИДЫ: СИНТЕЗ И АНАЛЬГЕТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ

© 2023 г. Н. С. Ли-Жуланов¹, К. М. Николайчук^{1,2}, Ю. В. Гатилов¹, К. П. Волчо^{1,*},
М. В. Хвостов¹, Т. Г. Толстикова¹, член-корреспондент РАН Н. Ф. Салахутдинов¹

Поступило 25.11.2022 г.

После доработки 10.01.2023 г.

Принято к публикации 16.01.2023 г.

Синтезирован ряд новых производных октагидро-2*H*-хромена на основе монотерпеноида (–)-изопулегола. Состав и структура продуктов установлены с использованием спектроскопии ЯМР, масс-спектрометрии высокого разрешения и рентгеноструктурного анализа. Показано, что большинство полученных соединений проявляет высокую анальгетическую активность в тестах *in vivo*. Наибольшую эффективность в обоих тестах (уксусные корчи и горячая пластина) показали (4*S*)-диастереомеры морфолиноацетамидных производных октагидро-2*H*-хромена.

Ключевые слова: изопулегол, реакция Принса–Ритгера, октагидро-2*H*-хромен, анальгетическая активность

DOI: 10.31857/S2686953522600751, **EDN:** UYUMVC

Болевой синдром является основным, а иногда и единственным, симптомом болезни, существенно снижающим качество жизни пациента при многих заболеваниях. Традиционные анальгетики и противовоспалительные средства, такие как опиоиды, стероиды, нестероидные противовоспалительные средства, имеют серьезные побочные эффекты, особенно при пролонгированном применении [1]. Таким образом, проблема разработки обезболивающих агентов, обладающих высокой эффективностью и низкой токсичностью, остается актуальной для фармакологии, что стимулирует проведение исследований в этом направлении. Одним из перспективных подходов является разработка новых биологически активных соединений на основе монотерпеноидов. Важной особенностью этого класса соединений является то, что многие вещества могут быть получены из природных источников с высокой энантиомерной чистотой, что делает их привле-

кательными для использования в качестве исходных соединений в стереоселективных синтезах [2, 3].

Ряд монотерпенов и особенно их кислородсодержащие производные обладают существенной анальгетической активностью [4]. Среди природных монотерпенов стоит отметить (+)- и (–)-лимонены [5, 6], α-фелландрен [7] и другие [8, 9]. Кислородсодержащие монотерпеноиды широко распространены в природе, и многие из них демонстрируют высокую обезболивающую активность, например: ментол [10], (–)-изопулегол [11], (–)-линалоол [12], цитронеллол [13] и ряд других монотерпеноидов [14–16]. В то же время быстрый метаболизм нативных монотерпенов и низкая селективность их действия делают затруднительным их использование в качестве анальгетиков без предварительной химической модификации.

Перспективным направлением в разработке новых анальгетических агентов являются дизайн и синтез новых хиральных гетероциклических соединений на основе монотерпеноидов. Использование монотерпеноидов в синтезе новых производных позволяет селективно получать гетероциклические соединения, содержащие хиральные центры определенной конфигурации, что, как известно, может существенно влиять на биологи-

¹Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, 630090 Новосибирск, Россия

²Новосибирский государственный университет, 630090 Новосибирск, Россия

*E-mail: volcho@nioch.nsc.ru

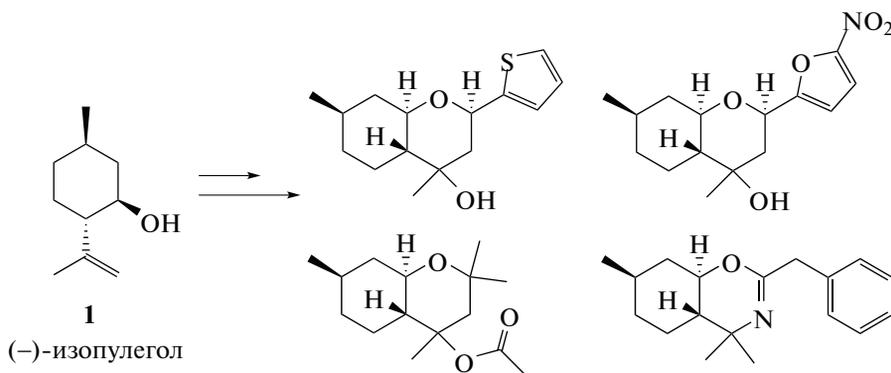


Рис. 1. Производные (–)-изопулегола, проявляющие анальгетические свойства.

ческую активность таких соединений. Так, на основе монотерпеноида (–)-изопулегола **1** были получены хиральные гетероциклические соединения с октагидро-2*H*-хроменовым и оксазиновым остовами (рис. 1), проявляющие существенную анальгетическую активность в тестах *in vivo* [17–20].

В настоящей работе мы разработали способ получения аминокетонных производных октагидрохромена на основе монотерпеноида (–)-изопулегола **1**. На первом этапе мы изучили трехкомпонентную реакцию Принса–Риттера между (–)-изопулеголом **1**, *para*-метилбензальдегидом и хлорацетонитрилом (схема 1). Ранее такого типа реакция была изучена только в присутствии ацетонитрила [21, 22]. Эта реакция протекает без растворителя в избытке хлорацетонитрила, в качестве промотора используется концентрированная серная кислота. При проведении реакции оказалось, что соотношение получаемых продуктов зависит от температуры проведения реакции. Мы провели ряд экспериментов при разной температуре и обнаружили, что при ее понижении с 25 до –20°C наблюдается увеличение содержания (4*R*)-диастереомера в реакционной смеси (табл. 1). Ранее о подобном типе зависимости соотношения диастереомеров от условий проведения реакции сообщалось в работе [22] при получении 4-ацетамидных производных октагидрохромена. Прове-

дение реакции при различной температуре позволило с высокой степенью селективности получать соответствующие продукты. Однако необходимо отметить, что при температуре выше 0°C наблюдается снижение выхода целевых продуктов **2**. Так, при проведении реакции при 25°C общий выход продуктов составил 55% против 70% в условиях пониженной температуры, а повышение температуры реакции до 40°C приводит к образованию большого количества побочных продуктов (по данным газо-жидкостной хроматографии (ГЖХ)).

После подбора подходящих условий реакции, в которых выход продуктов наибольший, мы провели синтез 2-хлорацетамидов **2** в необходимых количествах для последующих исследований при охлаждении до 0°C. Продукты предварительно очищали с помощью колоночной хроматографии, а разделение диастереомеров (4*R*)-**2** и (4*S*)-**2** проводили перекристаллизацией из смеси гексан–этилацетат (1 : 1): соединение (4*R*)-**2** выпадало в виде кристаллов, а соединение (4*S*)-**2** оставалось в растворе. В результате выделили 2-хлорацетамиды **2** в индивидуальном виде с общим выходом 73% (55% для (4*R*)-**2** и 18% для (4*S*)-**2** соответственно) (схема 1).

Продукт (4*R*)-**2** представляет собой бесцветные кубические кристаллы. Структура молекулы

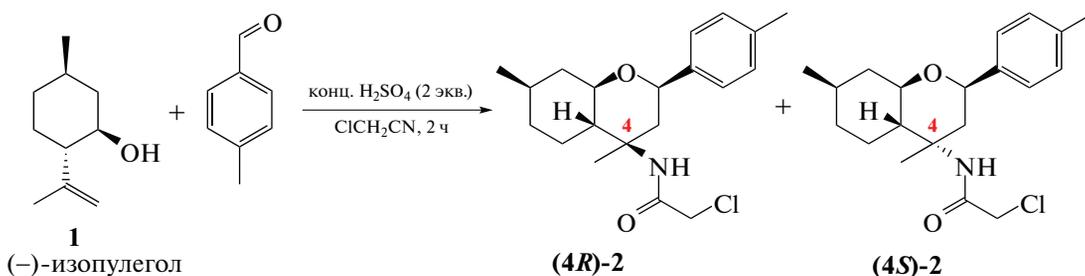


Схема 1. Синтез 2-хлорацетамидов **2**, соотношение (–)-изопулегол : альдегид = 1 : 1.

Таблица 1. Зависимость общего выхода и соотношения продуктов реакции **(4R)-2** и **(4S)-2** от температуры

Температура, °С	–20	–10	0	25	40
Соотношение диастереомеров (4R) : (4S) (по данным ГЖХ)	4 : 1	3.2 : 1	3 : 1	2 : 1	1 : 1
Общий выход, ^a %	70	–	73	55	–

^a Препаративное выделение продуктов осуществлялось только в случае реакций, проводившихся при температурах –20, 0 и 25°С.

Таблица 2. Выходы целевых продуктов **3a–h**

Амин	Соединение	Выход диастереомера, %		Амин	Соединение	Выход диастереомера, %	
		(4R)	(4S)			(4R)	(4S)
	3a	97	78		3e	57	39
	3b	95	75		3f	48	44
	3c	95	90		3g	78	72
	3d	81	94		3h	85	42

продукта установлена с помощью рентгеноструктурного анализа монокристалла (РСА) (рис. 2).

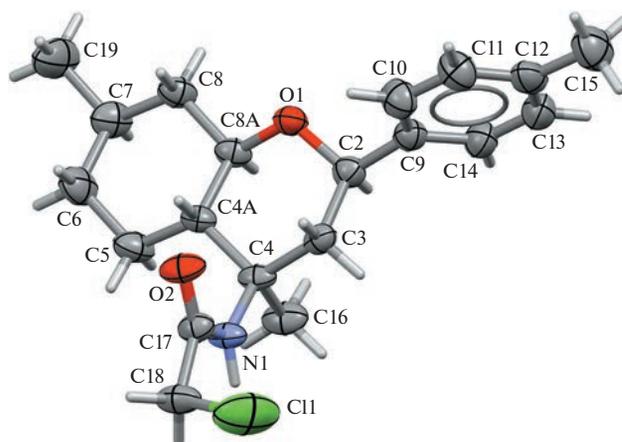
Продукт **(4S)-2** выделили в виде маслообразной жидкости желтого цвета.

Аминоамидные производные октагидрохромена получали реакцией хлорпроизводных **(4R)-2** или **(4S)-2** с различными вторичными аминами (схема 2). Реакцию проводили в присутствии триэтиламина в ацетонитриле при кипячении в течение 2–3 ч. Выходы продуктов после колоночной хроматографии составили 39–97% в зависимости от типа вторичного амина. Так, выход целевых продуктов в реакциях с алифатическими аминами был немного ниже, чем в реакциях с циклическими аминами (табл. 2).

Стоит отметить, что практически во всех случаях взаимодействие амина с **(4R)**-диастереомером соединения **2** приводит к более высокому выходу целевого продукта. Возможно, это связано с его более высокой устойчивостью в условиях реакции, по сравнению с **(4S)**-диастереомером. Удалось вырастить монокристаллы продукта **(4S)-3b** и подтвердить его структуру с помощью рентгеноструктурного анализа (рис. 3).

Геометрии 2-толилоктагидрохроменового остовов молекул **(4R)-2** и **(4S)-3b** очень близки друг другу (кристаллографические данные представлены в Дополнительных материалах, с. 85). Ориента-

ция амидного фрагмента этих молекул отличается: так, торсионные углы C(H3)–C–N(H)–C(O) в **(4R)-2** и **(4S)-3b** равны –176.7° и –57.3° соответственно. Это связано с образованием в молекуле **(4S)-3b** внутримолекулярной водородной связи N–H...N(пиперазин) с параметрами: N–H 0.93(5) Å, H...N 2.12(5) Å, N–H...N 116(3)°. В кристалле **(4R)-2** молекулы связаны в цепочки вдоль оси *a* классической водородной связью N–H...O=C (N–H 0.89(3) Å, H...O 2.17(3) Å, N–H...O 172(4)°).

**Рис. 2.** Структура соединения **(4R)-2** (по данным РСА).

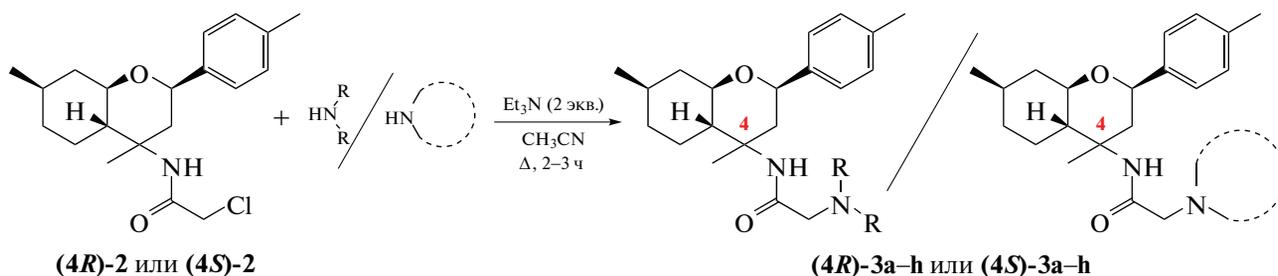


Схема 2. Синтез аминокамидных производных октагидрохромена **3a–h**; соотношение 2-хлорацетамид : амин = 1 : 2.

В кристалле **(4S)-3b** цепочки молекул вдоль оси *a* образуются с помощью слабой толил-пиперазин водородной связи C–H...N (C–H 0.93 Å, H...N 2.59 Å, C–H...N 171°).

Рентгеноструктурное исследование соединений **(4R)-2** и **(4S)-3b** проводили на дифрактометре Bruker KAPPA APEX II CCD. Структуры расшифрованы прямым методом и уточнены в анизотропном приближении для неводородных атомов по комплексу программ SHELX 2018. Положения атомов водорода NH-групп локализованы из разностных синтезов и уточнены изотропно, положения остальных атомов водорода рассчитаны геометрически и уточнены в модели “наездника”. Полученные кристаллографические данные депонированы в Кембриджской базе структурных данных под номерами CCDC 2222052 (**(4R)-2**) и 2222053 (**(4S)-3b**) и доступны по адресу deposit@ccdc.cam.ac.uk или http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.

Все экспериментальные методики и информация о методах установления структуры синтезированных соединений, а также ЯМР-спектры представлены в Дополнительных материалах (с. 2–84).

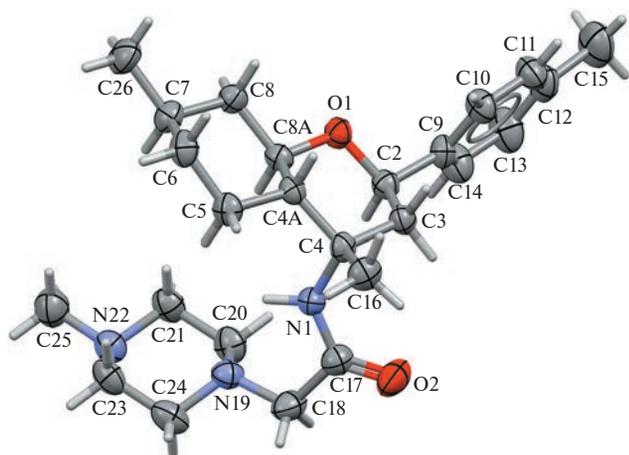


Рис. 3. Структура соединения **(4S)-3b** (по данным РСА).

Далее мы исследовали анальгетическую активность синтезированных продуктов. Для этого использовали стандартные модели экспериментальной боли: модель висцеральной боли укусные корчи, основанной на введении 0.75%-го раствора уксусной кислоты [23], и модель термического раздражения горячая пластина ($T = 54^\circ\text{C}$) [24]. Изучаемые соединения вводили в дозе 20 мг кг⁻¹ перорально; при тестировании соединений в дозе 10 мг кг⁻¹ наблюдавшиеся отличия не были достоверны. В качестве препарата сравнения использовали диклофенак натрия в дозе 10 мг кг⁻¹. Введение диклофенака приводило к уменьшению количества корч на 50% и увеличению времени нахождения мышей на горячей пластине на 60%, по сравнению с контролем (описание экспериментальных методик представлены в Дополнительных материалах, с. 86).

Из всех синтезированных аминокамидных производных типа **3**, активность в тесте укусные корчи не проявили соединения **(4R)-3a**, **(4S)-3a**, **(4S)-3b**, **(4R)-3d**, **(4R)-3h**. Остальные производные в дозе 20 мг кг⁻¹ значительно уменьшают количество корчей, вызванных введением уксусной кислоты, проявляя анальгетический эффект (табл. 3). В этом тесте наибольшую эффективность, сравнимую с эффектом диклофенака натрия, проявило соединение **(4R)-3c**. В то же время наибольшую анальгетическую активность в тесте горячая пластина проявило соединение **(4R)-3b**, существенно увеличив латентное время нахождения на пластине. Стоит отметить, что абсолютная конфигурация C4 стереоцентра не оказывает существенного влияния на активность в тесте укусные корчи. Однако именно (4*S*)-диастереомер соединения **3c**, содержащий фрагмент морфолина, проявил активность в обоих тестах болевого раздражения, что делает его наиболее перспективным для дальнейшего изучения и получения его аналогов.

Поэтому мы расширили ряд аминокамидных производных, содержащих остаток морфолина, введением в реакцию Принса–Риттера различных *para*-замещенных бензальдегидов (схема 3). Как и в случае реакции с *para*-метилбензальдеги-

Таблица 3. Анальгетическая активность продуктов **3** в дозе 20 мг кг⁻¹ в тестах *in vivo*

Соединение	Тест уксусные корчи, количество		Тест горячая пластина, сек	
	Контроль	Значение (МВЭ ^а , %)	Контроль	Значение (защита ^б , %)
(4 <i>R</i>)- 3b	8.9 ± 1.2	6.7 ± 1.2	7.6 ± 0.8	17.2 ± 3.0 ^с (126)
(4 <i>R</i>)- 3c	9.3 ± 1.0	2.8 ± 1.1 ^е (69)	9.1 ± 1.2	10.0 ± 1.4
(4 <i>S</i>)- 3c	8.8 ± 1.2	4.8 ± 0.9 ^е (46)	7.6 ± 0.8	11.4 ± 0.9 ^с (50)
(4 <i>S</i>)- 3d	10.0 ± 0.8	6.0 ± 1.2 ^е (40)	11.9 ± 2.3	10.9 ± 1.4
(4 <i>R</i>)- 3e	10.7 ± 1.2	6.5 ± 1.4 ^е (39)	9.7 ± 1.7	8.4 ± 1.0
(4 <i>S</i>)- 3e	10.0 ± 0.5	7.4 ± 0.8 ^е (26)	14.3 ± 2.3	12.1 ± 1.0
(4 <i>S</i>)- 3f	11.5 ± 0.8	7.6 ± 0.8 ^е (34)	8.7 ± 1.0	9.1 ± 1.0
(4 <i>R</i>)- 3f	7.6 ± 1.8	4.5 ± 1.4 ^е (41)	6.6 ± 0.8	6.6 ± 0.7
(4 <i>S</i>)- 3g	9.0 ± 0.8	3.9 ± 1.1 ^е (57)	7.0 ± 1.0	7.4 ± 1.0
(4 <i>R</i>)- 3g	9.0 ± 0.8	4.2 ± 1.5 ^е (53)	7.0 ± 1.0	7.3 ± 0.9
(4 <i>S</i>)- 3h	10.0 ± 0.8	4.3 ± 1.1 ^е (57)	11.9 ± 2.3	12.4 ± 0.9
Диклофенак натрия (10 мг кг ⁻¹)	10.1 ± 1.9	5.0 ± 1.1 ^е (50)	9.6 ± 1.6	15.6 ± 2.4 ^е (62)

^а МВЭ (максимально возможный эффект) = 100% · (K_{контроль} - K_{опыт})/K_{контроль}.

^б Защита = 100% · (K_{опыт} - K_{контроль})/K_{контроль}. ^е P < 0.05; ^с P < 0.001, в сравнении с контролем.

дом, образовывалась смесь двух диастереомеров. Очистку и разделение продуктов проводили с помощью колоночной хроматографии. Выходы продуктов представлены в табл. 4. В дальнейших превращениях мы использовали только (4*S*)-диастереомеры (**4S**)-**4a–d**. Полученные 2-хлор-ацетамиды мы вводили в реакцию с морфолином в описанных ранее условиях, в результате получили целевые соединения (**4S**)-**5a–d** с выходами 84–92%.

Полученные производные (**4S**)-**5a–d** также были исследованы на анальгетическую актив-

ность в тестах горячая пластина и уксусные корчи. Можно отметить, что замена метильной группы в соединении (**4S**)-**3c** на атомы водорода или фтора ((**4S**)-**5a** и (**4S**)-**5b** соответственно) несколько увеличивает анальгетический эффект в тесте горячая пластина, в то же время, практически не влияя на эффект в тесте уксусные корчи (табл. 5). Введение же более объемных групп в структуру молекулы, метокси- или изопропильной ((**4S**)-**5d** и (**4S**)-**5c** соответственно), приводит к исчезновению активности в тесте горячая пластина.

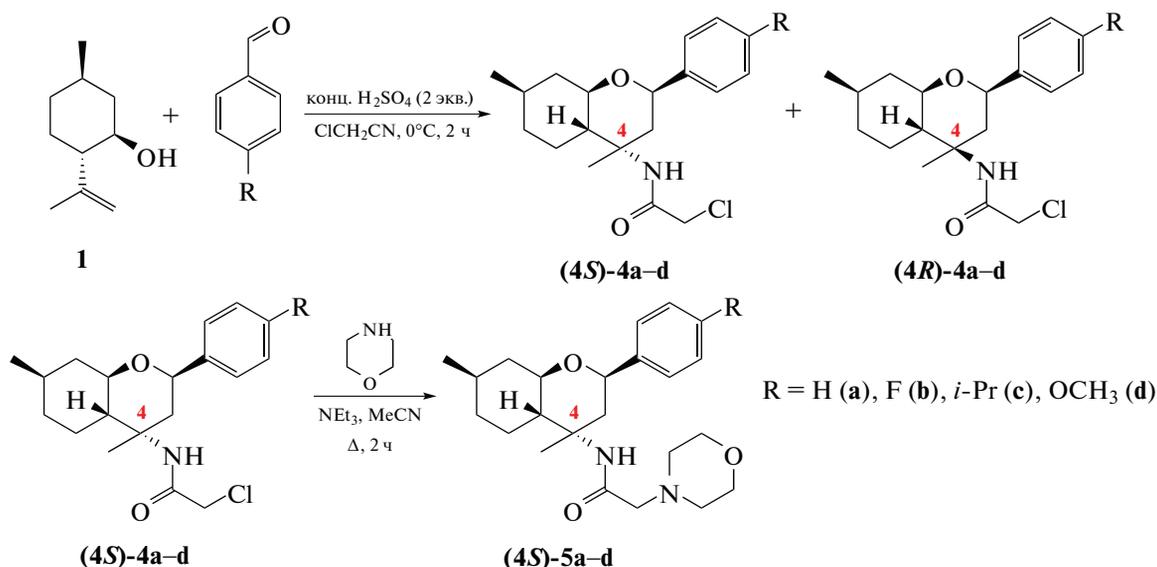
Схема 3. Синтез соединений **4a–d** и (**4S**)-**5a–d**.

Таблица 4. Выходы продуктов **4a–d** и **(4S)-5a–d**

R	Соединение	Выход, %		Соединение	Выход, %
		(4 <i>R</i>)	(4 <i>S</i>)		
H	4a	36	25	(4S)-5a	84
F	4b	45	22	(4S)-5b	88
<i>i</i> -Pr	4c	39	30	(4S)-5c	92
OCH ₃	4d	35	30	(4S)-5d	87

Таблица 5. Анальгетическая активность продуктов **(4S)-5a–d** в дозе 20 мг кг⁻¹ в тестах *in vivo*

Соединение	Тест укусные корчи, количество		Тест горячая пластина, сек	
	Контроль	Значение (МВЭ, %)	Контроль	Значение (защита, %)
(4S)-5a	11.1 ± 1.0	6.5 ± 0.8 ^a (41)	6.7 ± 0.7	10.7 ± 1.0 ^a (59)
(4S)-5b	11.1 ± 1.0	7.0 ± 0.9 ^a (36)	6.7 ± 0.7	11.4 ± 0.9 ^a (69)
(4S)-5c	11.1 ± 1.0	8.0 ± 1.4	6.7 ± 0.7	9.9 ± 1.4
(4S)-5d	10.2 ± 0.3	7.3 ± 0.6 ^a (28)	9.4 ± 0.6	10.3 ± 1.4
Диклофенак натрия (10 мг кг ⁻¹)	10.1 ± 1.9	5.0 ± 1.1 ^b (50)	9.6 ± 1.6	15.6 ± 2.4 ^a (62)

^a P < 0.05, ^b P < 0.001 в сравнении с контролем.

Таким образом, нами синтезированы новые аминоксидные производные октагидро-2*H*-хромена на основе (–)-изопулегола, содержащие различные фрагменты вторичных аминов. Впервые у этого типа соединений обнаружена анальгетическая активность в тестах *in vivo* на мышах. Соединение **(4R)-3b** показало двукратное увеличение латентного времени нахождения на горячей пластине, по сравнению с контролем. Соединение **(4S)-3c**, содержащее фрагмент морфолина, проявило активность в обоих тестах болевого раздражения. Синтезированы его аналоги, содержащие различные заместители в *para*-положении бензольного кольца. Показано, что анальгетическую активность проявляют соединения **(4S)-5a** и **(4S)-5b**, содержащие фенильный и *para*-F-фенильный фрагменты соответственно. Введение более объемных заместителей приводит к ослаблению или исчезновению анальгетического эффекта.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы работы выражают благодарность Химическому исследовательскому центру коллективного пользования СО РАН за проведение спектральных и аналитических измерений.

ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена в рамках темы государственного задания ЛФИ НИОХ СО РАН № 1021051402785-4-1.4.1 и государственного задания ЛФАВ НИОХ СО РАН № 1021051703312-0-1.4.1.

СОБЛЮДЕНИЕ ЭТИЧЕСКИХ СТАНДАРТОВ

Работа с животными проводилась в строгом соответствии с законодательством Российской Федерации и положениями Европейской конвенции о защите позвоночных животных, используемых для экспериментов или в иных научных целях (2010 г.), а также требованиями и рекомендациями Руководства по Уходу и использованию лабораторных животных и одобрена этическим комитетом НИОХ СО РАН (протокол № P-04-05.2022-14 от 24.05.2022).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Melnikova I. // Nat. Rev. Drug Discov. 2010. V. 9. P. 589–590.
<https://doi.org/10.1038/nrd3226>
- Nizamov I.S., Al'metkina L.A., Gabdullina G.T., Shamilo, R.R., Sofronov A.V., Nikitina L.E., Lisovskaya S.A., Glushko N.I., Cherkasov R.A. // Russ. Chem. Bull. 2012. V. 61. № 12. P. 2370–2371.
<https://doi.org/10.1007/s11172-012-0336-7>
- Zielińska-Błajet M., Feder-Kubis J. // Int. J. Mol. Sci. 2020. V. 21. № 19. P. 7078.
<https://doi.org/10.3390/ijms21197078>
- Salakhutdinov N.F., Volcho K.P., Yarovaya O.I. // Pure Appl. Chem. 2017. V. 89. № 8. P. 1105–1117.
<https://doi.org/10.1515/pac-2017-0109>
- Do Amaral J.F., Silva M.I.G., Neto M.R.A., Neto P.F.T., Moura B.A., de Melo C.T.V., de Araujo F.L.O., de Sousa D.P., de Vasconcelos P.F., de Vasconcelos S.M.M., de Sousa F.C.F. // Biol. Pharm. Bull. 2007. V. 30. P. 1217–1220.
<https://doi.org/10.1248/bpb.30.1217>
- Kamoto T., Hatakeyama Y., Takahashi K., Imagawa T., Tominaga M., Ohta T. // Eur. J. Pain. 2016. V. 20.

- P. 1155–1165.
<https://doi.org/10.1002/ejp.840>
7. Lima D.F., Brandão M.S., Moura J.B., Leitão J.M.R.S., Carvalho F.A.A., Miúra L.M.C.V., Leite J.R.S.A., Sousa D.P., Almeida F.R.C. // *J. Pharmacy Pharmacol.* 2012. V. 64. P. 283–292.
<https://doi.org/10.1111/j.2042-7158.2011.01401.x>
 8. Him A., Ozbek H., Turel I., Oner A.C. // *Pharmacologyonline.* 2008. V. 3. P. 363–369.
 9. Asanova Zh.K., Suleimenov E.M., Atazhanova G.A., Dembitskii A.D., Pak R.N., Dar A., Adekenov S.M. // *Pharm. Chem. J.* 2003. V. 37. P. 28–30.
<https://doi.org/10.1023/A:1023699012354>
 10. Li Z., Zhang H., Wang Y., Li Y., Li Q., Zhang L. // *Front. Mol. Neurosci.* 2022. V. 15. 1006908.
 11. Andrade Próspero D.F., Reis Filho A.C., Piauilino C.A., Lopes E.M., de Sousa D.P., de Castro Almeida F.R. // *Chem.-Biol. Interact.* 2018. V. 293. P. 55–60.
<https://doi.org/10.1016/j.cbi.2018.07.019>
 12. Peana A.T., De Montis M.G., Nieddu E., Spano M.T., D'Aquila P.S., Pippia P. // *Eur. J. Pharmacol.* 2004. V. 485. P. 165–174.
<https://doi.org/10.1016/j.ejphar.2003.11.066>
 13. Brito R.G., Santos P.L., Prado D.S., Santana M.T., Araújo A.A.S., Bonjardim L.R., Santos M.R.V., de Lucca Júnior W., Oliveira A.P., Quintans-Júnior L.J. // *Basic Clin. Pharmacol. Toxicol.* 2013. V. 112. P. 215–221.
<https://doi.org/10.1111/bcpt.12018>
 14. Santos P.L., Brito R.G., Oliveira M.A., Quintans J.S.S., Guimarães A.G., Santos M.R.V., Menezes P.P., Serafini M.R., Menezes I.R.A., Coutinho H.D.M., Araújo A.A.S., Quintans-Júnior L.J. // *Phytomedicine.* 2016. V. 23. P. 948–957.
<https://doi.org/10.1016/j.phymed.2016.06.007>
 15. La Rocca V., da Fonsêca D.V., Silva-Alves K.S., Ferreira-da-Silva F.W., de Sousa D.P., Santos P.L., Quintans-Júnior L.J., Leal-Cardoso J.H., de Almeida R.N. // *Ba-sic Clin. Pharmacol. Toxicol.* 2017. V. 120. P. 22–29.
<https://doi.org/10.1111/bcpt.12630>
 16. Nishijima C.M., Ganey E.G., Mazzardo-Martins L., Martins D.F., Rocha L.R.M., Santos A.R.S., Hiruma-Lima C.A. // *Eur. J. Pharmacol.* 2014. V. 736. P. 16–25.
<https://doi.org/10.1016/j.ejphar.2014.04.029>
 17. Nazimova E., Pavlova A., Mikhalchenko O., Il'ina I., Korchagina D., Tolstikova T., Salakhutdinov N. // *Med. Chem. Res.* 2016. V. 25. № 7. P. 1369–1383.
<https://doi.org/10.1007/s00044-016-1573-3>
 18. Il'ina I.V., Korchagina D.V., Morozova E.A., Tolstikova T.G., Volcho K.P., Salakhutdinov N.F. // *Russ. Chem. Bull.* 2019. V. 68. № 5. P. 1061–1066.
<https://doi.org/10.1007/s11172-019-2520-5>
 19. Il'ina I.V., Morozova E.A., Korchagina D.V., Volcho K.P., Tolstikova T.G., Salakhutdinov N.F. // *Lett. Drug Des. Discov.* 2020. V. 17. P. 68–78.
<https://doi.org/10.2174/1570180816666181114131220>
 20. Li-Zhulanov N.S., Pavlova A.V., Korchagina D.V., Gatilov Yu.V., Volcho K.P., Tolstikova T.G., Salakhutdinov N.F. // *Chem. Heterocycl. Compd.* 2020. V. 56. № 7. P. 936–941.
<https://doi.org/10.1007/s10593-020-02753-x>
 21. Sarmah B., Baishya G., Baruah R.K. // *RSC Advances.* 2014. V. 4. № 43. P. 22387–22397.
<https://doi.org/10.1039/c4ra02124j>
 22. Sidorenko A.Yu., Li-Zhulanov N.S., Mäki-Arvela P., Sandberg T., Kravitsova A.V., Peixoto A.F., Freire C., Volcho K.P., Salakhutdinov N.F., Agabekov V.E., Murzin D.Yu. // *ChemCatChem.* 2020. V. 12. P. 2605–2609.
<https://doi.org/10.1002/cctc.202000070>
 23. Khvostov M.V., Borisov S.A., Tolstikova T.G., Dushkin A.V., Tsirenova B.D., Chistyachenko Yu.S., Polyakov N.E., Dultseva G.G., Onischuk A.A., An'kov S.V. // *Eur. J. Drug Metab. Pharmacokinet.* 2017. V. 42. P. 431–440.
 24. Eddy N.B., Leimbach D.J. // *J. Pharmacol. Exp. Therap.* 1953. V. 107. P. 385–393.

CHIRAL *N*-(OCTAHYDRO-2*H*-CHROMEN-4-YL)-2-(DIALKYLAMINO)ACETAMIDES: SYNTHESIS AND ANALGESIC ACTIVITY

N. S. Li-Zhulanov^a, K. M. Nikolaichuk^{a,b}, Yu. V. Gatilov^a, K. P. Volcho^{a,#}, M. V. Khvostov^a, T. G. Tolstikova^a, and Corresponding Member of the RAS N. F. Salakhutdinov^a

^a*N.N. Vorozhtsov Novosibirsk Institute of Organic Chemistry of Siberian Branch of Russian Academy of Sciences, 630090 Novosibirsk, Russian Federation*

^b*Novosibirsk State University, 630090 Novosibirsk, Russian Federation*

[#]*E-mail: volcho@nioch.nsc.ru*

Based on monoterpene (–)-isopulegol a number of new derivatives of octahydro-2*H*-chromene have been synthesized. The structure of the products obtained was determined by ¹H and ¹³C NMR spectroscopy, high resolution mass spectrometry and X-ray diffraction analysis. It was shown that several synthesized compounds exhibit high analgesic activity in *in vivo* tests. The highest efficiency in both tests (acetic writhing and hot plate) was shown by (4*S*)-diastereomers of morpholinoacetamide derivatives of octahydro-2*H*-chromene.

Keywords: isopulegol, Prins–Ritter reaction, octahydro-2*H*-chromene, analgesic activity

УДК 541.64:544.169

Статья посвящается юбилею академика РАН Ирины Петровны Белецкой

КОНТРОЛИРУЕМАЯ РАДИКАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ЛАУРИЛМЕТАКРИЛАТА В БАЗОВОМ СИНТЕТИЧЕСКОМ ПОЛИАЛЬФАОЛЕФИНОВОМ МАСЛЕ

© 2023 г. Е. В. Черникова^{1,2,3,*}, М. С. Павлова², А. В. Плуталова¹,
Е. А. Литманович¹, член-корреспондент РАН А. Л. Максимов³

Поступило 18.12.2022 г.

После доработки 09.02.2023 г.

Принято к публикации 10.02.2023 г.

Впервые осуществлена контролируемая радикальная полимеризация лаурилметакрилата в растворе базового синтетического полиальфаолефинового масла в присутствии 2-циано-2-пропилдодецилтретиокарбоната. Показано, что полимеризация протекает до высоких конверсий мономера и приводит к образованию полимера с узким молекулярно-массовым распределением. При этом реакционные смеси по окончании полимеризации сохраняют свою прозрачность. Синтезированные полимеры обладают загущающей способностью, которая закономерно возрастает с ростом их средней молекулярной массы.

Ключевые слова: высшие алкилметакрилаты, полилаурилметакрилат, радикальная полимеризация с обратимой передачей цепи, кинетика полимеризации, загущающая присадка

DOI: 10.31857/S268695352260091X, EDN: QHDIYK

ВВЕДЕНИЕ

Одной из актуальных задач при разработке топлив и масел, отвечающих современным, в том числе и экологическим требованиям, является расширение линейки доступных функциональных присадок, обеспечивающих достижение необходимых эксплуатационных свойств конечных продуктов [1]. Особый интерес среди них представляют депрессорные присадки, понижающие температуры застывания и фильтруемости топлив и влияющие на процесс кристаллообразования парафинов, а также вязкостные присадки, обеспечивающие работу двигателей в широком диапазоне температур. Данными свойствами обладают присадки для масел на основе высших по-

лиалкилметакрилатов [2–4], что обуславливает их широкое применение в автомобильных моторных маслах, трансмиссионных маслах, в гидравлических жидкостях и промышленных маслах.

Свойства полимеров, используемых в качестве подобных присадок, определяются их химическим составом и молекулярной массой (ММ) [5]. Однако неоднородность макромолекул по ММ и составу может маскировать или искажать характер влияния перечисленных параметров. В большинстве работ выбор (со)полимера осуществляется исключительно эмпирическим путем, поскольку четкая корреляция между составом сополимера, ММ и его депрессорными и загущающими свойствами в отношении топлив или масел определенного состава однозначно не установлена. Хотя известно, что увеличение длины алкильного заместителя в высших метакрилатах и их содержания в сополимерах, полученных из смесей высших алкилметакрилатов C_8-C_{10} и $C_{12}-C_{16}$, повышают вязкостно-температурные свойства масел [6–9]. Исследование депрессорных и вязкостных свойств сополимеров алкилакрилатов и алкилакрилатов/метакрилатов, а также сополимеров децилакрилата или децилметакрилата с *N*-трет-нонилакриламидом неопределенного состава показало, что стойкость к механодеструк-

¹Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, 119991 Москва, Россия

²Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Высший химический колледж Российской академии наук, 125047 Москва, Россия

³Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук, 119991 Москва, Россия

*E-mail: chernikova_elena@mail.ru

ции у полиакрилатов и полиметакрилатов близкая, а добавка амидного сомономера улучшает депрессорные свойства сополимеров [5, 10, 11]. Соплимеры стеарилметакрилата с акрилонитрилом или винилацетатом с узким молекулярно-массовым распределением (ММР) проявляют слабые депрессорные свойства, которые практически не зависят от состава сополимера [12, 13].

Высшие полиалкилметакрилаты получают реакцией радикальной полимеризации в массе или растворе. Длина алкильного заместителя оказывает существенное влияние на кинетику процесса из-за роста вязкости реакционной среды и сложности образовывать флукуационную сетку зацеплений с увеличением длины алкила в метакрилате [14–18]. С увеличением длины бокового заместителя константа скорости обрыва цепи падает, а константа скорости роста практически не изменяется, что приводит к росту начальной скорости полимеризации. При этом классическая радикальная полимеризация всех алкилакрилатов в массе сопровождается автоускорением, но с ростом длины алкильного заместителя гель-эффект наступает позже и интенсивность автоускорения падает. Причиной этого является формирование флукуационной сетки зацеплений полимера в мономере, которая тем гуще и тем легче формируется, чем меньше объем алкильного заместителя в алкилметакрилате.

Как правило, сами присадки на основе полиалкилметакрилатов формируют с использованием уже готовых полимеров. В то же время недавно появились сообщения о синтезе сополимеров высших (C_{12} – C_{15}) и низших алкилметакрилатов (метил- и бутилметакрилат, до 25%) непосредственно в промышленных маслах в присутствии лаурилмеркаптана, однако кинетические закономерности такой сополимеризации не известны [19–21]. Такой подход позволяет снизить расходы на формирование конечного товарного масла и выглядит привлекательным.

Устранить неоднородность по составу сополимера и его ММ и установить искомую корреляцию между молекулярными характеристиками сополимера и его вязкостными и депрессорными свойствами возможно с использованием радикальной полимеризации с обратимой деактивацией цепи [22–25]. Синтез гомополимера стеарилметакрилата и его сополимера с акрилонитрилом или винилацетатом с узким ММР и контролируемой ММ полимеризацией с переносом атома впервые описан в работах [12, 13]. Успешно осуществлена контролируемая радикальная полимеризация додецилметакрилата с обратимой передачей цепи (ОПЦ) в анизоле [26], лаурил- и стеарилметакрилата в толуоле [27, 28]. Полученные полимеры использовали для синтеза блок-сополимеров дисперсионной полимериза-

ции в минеральном масле [27, 29]. Однако систематические исследования как закономерностей радикальной полимеризации с обратимой деактивацией цепи высших алкилметакрилатов в разных средах, так и свойств образующихся полимеров, характеризующихся однородностью по составу и ММ, отсутствуют.

В данной работе впервые описан подход контролируемого синтеза полилаурилметакрилата в условиях радикальной ОПЦ-полимеризации в базовом синтетическом полиаифаолефиновом масле ПАОМ-4. Изучены кинетика полимеризации, возможность регулирования молекулярно-массовых характеристик полимера и загущающих свойства полимера. Отсутствие органических растворителей, стадий выделения и очистки полимеров делает этот подход экологичным и экономичным и позволяет получать набор готовых концентратов для создания мультикомпонентных присадок разной функциональности.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Лаурилметакрилат (ЛМА) (96%; “Aldrich”), 2-циано-2-пропилдодецилтретиокарбонат (ЦТК) (“Aldrich”) и масло ПАОМ-4 (плотность 0.820 г см^{-3} при 20°C ; “Татнефть-Нижнекамскнефтехим-Ойл”) очистке не подвергали. Радикальный инициатор динитрил-азо-*bis*-изомазляной кислоты (ДАК) очищали перекристаллизацией из этанола с последующей сушкой в вакууме до постоянного веса, хранили в холодильнике без доступа света. Растворители диметилформамид (ДМФА) (“Aldrich”), тетрагидрофуран (ТГФ) (“AppliChem Panreac”), изопропанол (“Acros Organics”), толуол и бензол (“Химмед”) очищали по стандартным методикам.

Для проведения полимеризации готовили реакционные смеси, содержащие ЛМА и ПАОМ-4 в объемном отношении 1 : 1, заданное количество ДАК и, при необходимости, ЦТК. Смеси заливали в ампулы, дегазировали трехкратным повторением циклов заморозки-разморозки и ампулы запаивали. Полимеризацию проводили при 60 или 80°C . По окончании полимеризации ампулы вскрывали, образцы растворяли в бензоле, полимер выделяли осаждением в изопропанол, осадок отфильтровывали, повторно растворяли в бензоле и лиофильно высушивали.

Исследование кинетики радикальной полимеризации ЛМА проводили калориметрическим методом на дифференциальном автоматическом микрокалориметре ДАК-1-1а в режиме прямой регистрации скорости тепловыделения (dQ/dt) в изотермических условиях при 60 или 80°C . В рабочую ячейку помещали ампулу с исследуемой смесью с известной массой образца, в компенсационную ячейку сравнения — ампулу с приблизи-

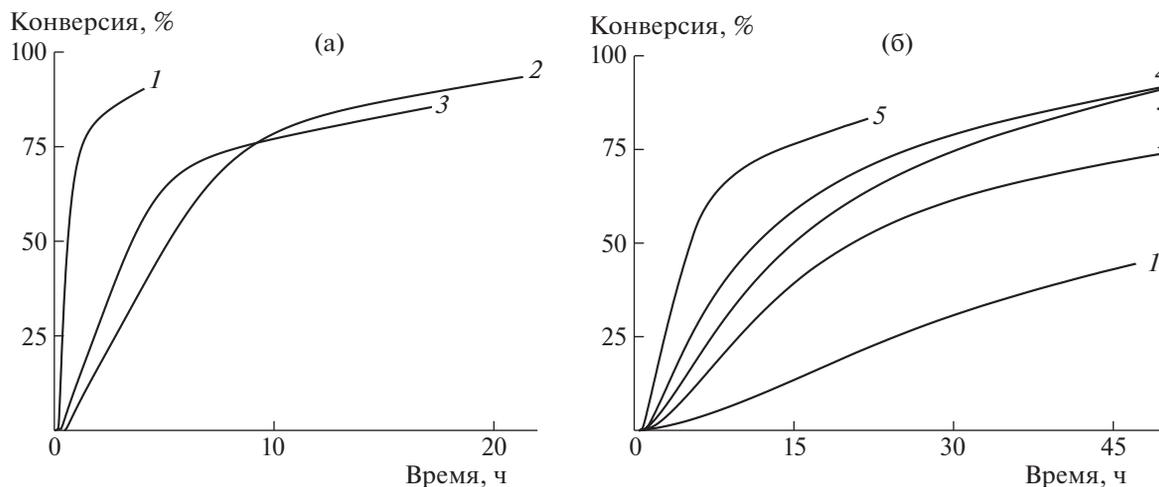


Рис. 1. Зависимости конверсии от времени при полимеризации ЛМА в 50%-м растворе ПАОМ-4, инициированной ДАК: (а) $T = 60^\circ\text{C}$ (2, 3) и 80°C (1), $[\text{ДАК}]_0 = 1 \times 10^{-2}$ моль л $^{-1}$ (1), 3×10^{-3} моль л $^{-1}$ (2) и 1×10^{-3} моль л $^{-1}$ (3); (б) $T = 60^\circ\text{C}$, $[\text{ДАК}]_0 = 1 \times 10^{-3}$ моль л $^{-1}$, $[\text{ЛМА}]_0 = 1 \times 10^{-1}$ моль л $^{-1}$ (1), 3×10^{-2} моль л $^{-1}$ (2), 1×10^{-2} моль л $^{-1}$ (3), 3×10^{-3} (4) и 1×10^{-3} моль л $^{-1}$ (5).

тельно равным количеством полилаурилметакрилата. Для расчетов использовали значение энтальпии полимеризации ЛМА, равное $-(55.2 \pm 0.8)$ кДж моль $^{-1}$ [18].

Молекулярно-массовые характеристики полимеров определяли методом гель-проникающей хроматографии (ГПХ) на хроматографе 1260 Infinity II GPC/SEC Multidetector System (фирма "Agilent"), оснащенный двумя колонками PLgel 5 μm MIXED B ($M = 5 \times 10^2 - 1 \times 10^7$), при 40°C в ТГФ при скорости потока 1 мл мин $^{-1}$. Средние молекулярные массы рассчитывали по узкодисперсным стандартам полиметилметакрилата (ПММА).

Для измерения динамической вязкости растворов η использовали капиллярный вискозиметр Уббелюде с подвешенным мениском (время истечения масла ПАОМ-4 324 с). Все измерения проводили при температуре 40°C . Для получения концентрационных зависимостей вязкости исходный раствор последовательно разбавляли порциями растворителя непосредственно в резервуаре вискозиметра. Перед измерением образцы термостатировали в течение 5 мин, температуру в ячейке поддерживали с точностью $\pm 0.2^\circ\text{C}$. Постоянную

вискозиметра $K = \frac{\eta_0}{\rho_0 t_0} = 4.27 \times 10^{-4}$ см 2 с $^{-2}$ определяли по времени истечения жидкости с известной вязкостью – воды ($\eta_0 = 6.53 \times 10^{-3}$ г см $^{-1}$ с $^{-1}$ – динамическая вязкость воды при 40°C ; $\rho_0 = 0.992$ г см $^{-3}$ – плотность воды при 40°C ; $t_0 = 15.4$ с – время истечения воды при 40°C). Расчет динамической вязкости (в сантипуазах) растворов полимеров в масле проводили по формуле: $\eta = 100K\rho_1 t_1$ ($\rho_1 = 0.814$ г см $^{-3}$ –

плотность масла при 40°C ; t_1 – время истечения раствора, с).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Кинетические закономерности радикальной полимеризации высших и низших алкилметакрилатов существенно различаются [17, 18]. Основное различие заключается в том, что для первых гель-эффект при полимеризации в массе менее выражен, чем для вторых. Можно предполагать, что подобные закономерности сохраняются и при полимеризации высших алкилметакрилатов, например, ЛМА в вязких средах – в синтетическом полиальфаолефиновом масле. На рис. 1а приведены зависимости конверсии ЛМА от времени при полимеризации в 50%-м растворе ПАОМ-4, инициированной ДАК. Скорость полимеризации растет с повышением как температуры реакции, так и концентрации инициатора. Стоит отметить, что в широком интервале времен полимеризации полученные зависимости оказываются линейными, после чего происходит автоторможение реакции, что указывает на практическое отсутствие гель-эффекта. ПЛМА, образующийся уже на начальных конверсиях, характеризуется широким ММР (табл. 1). С ростом конверсии его ММР уширяется, а на глубоких конверсиях полимер теряет растворимость, по-видимому, из-за образования пространственной трехмерной сетки.

Образование шитого полимера для ЛМА малохарактерно. Возможной причиной его формирования может быть участие в полимеризации (реакции передачи цепи) компонентов масла, таких как олигомеры дещена-1 [30]. Для подавления этого нежелательного процесса была использована

Таблица 1. Молекулярно-массовые характеристики гомополимеров ЛМА, синтезированных при полимеризации в масле ПАОМ-4, инициированной 1×10^{-2} моль л $^{-1}$ ДАК при 80°C

Время, мин	Конверсия, %	$M_n \times 10^{-3}$	$\bar{D} = M_w/M_n$
3	4	333.4	2.2
5	13	343.8	2.5
10	26	319.3	3.1
15	33	295.2	4.0

на ОПЦ-полимеризация, благодаря которой появляются новые стадии обратимой передачи цепи, конкурирующие с побочными реакциями и позволяющие контролировать молекулярные характеристики продукта полимеризации [23]. Как видно на рис. 1б, введение агента ОПЦ приводит к понижению общей скорости полимеризации, что является типичным для ОПЦ-процесса

[31]. Независимо от температуры синтеза полимеры, образующиеся на высоких конверсиях при $[\text{ЦТК}]_0/[\text{ДАК}]_0 > 10$, характеризуются узким ММР ($\bar{D} < 1.5$). Для примера на рис. 2а приведены кривые ММР полимеров, выделенных на предельных конверсиях при ОПЦ-полимеризации ЛМА, а в табл. 2 даны их молекулярно-массовые характеристики. Видно, что понижение концентрации ОПЦ-агента приводит к росту ММ и уширению ММР, а при $[\text{ЦТК}]_0/[\text{ДАК}]_0 = 1$ наряду с растворимым полимером с $\bar{D} > 2$ образуется сетчатый полимер.

Для доказательства ОПЦ-механизма было изучено конверсионное изменение молекулярно-массовых характеристик образующихся полимеров (рис. 2б,в). С ростом конверсии мономера кривые ММР полимеров сдвигаются в область высоких ММ. При этом M_n линейно растет при увеличении конверсии мономера, а дисперсность полимера остается низкой, хотя и повышается с ростом конверсии.

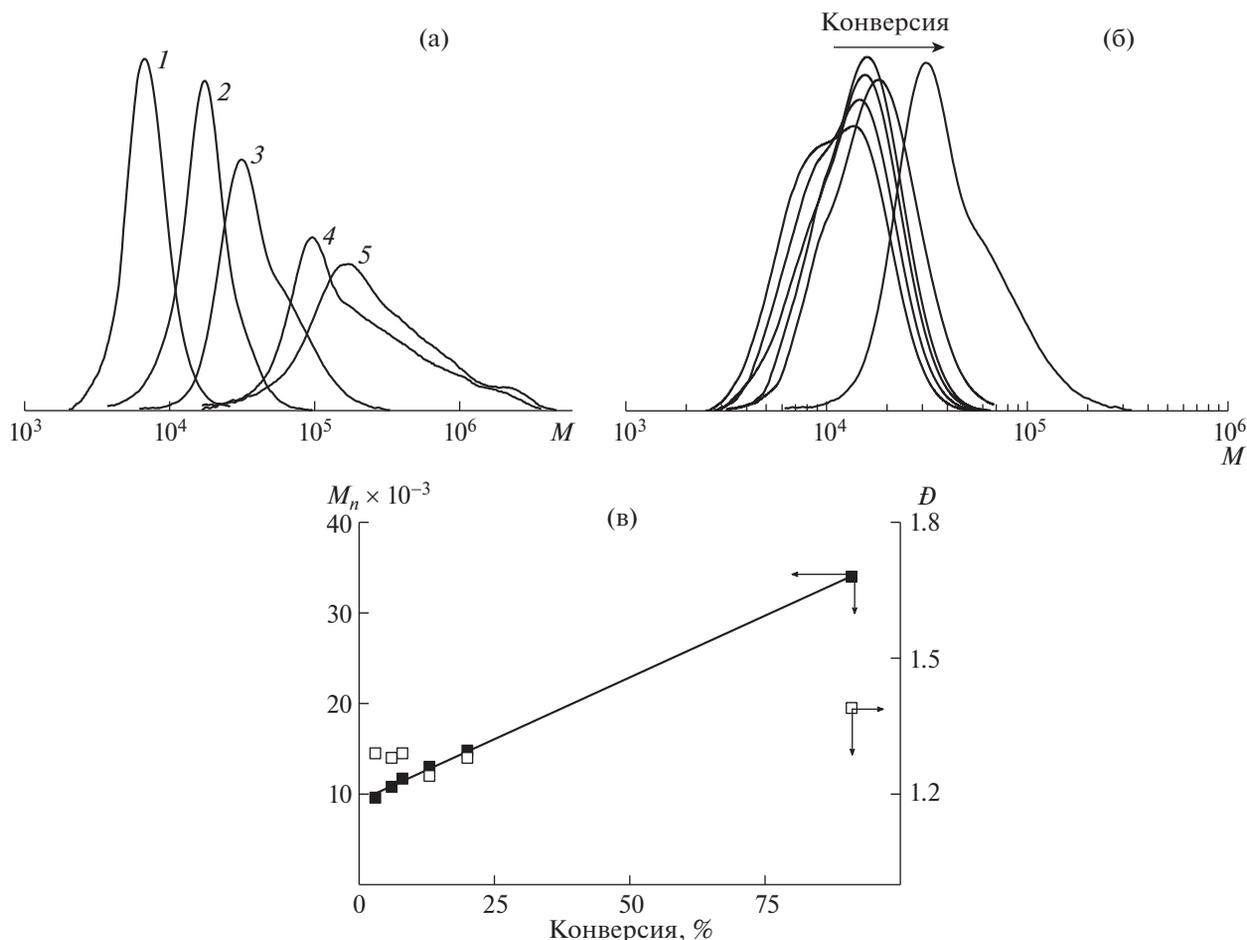


Рис. 2. Кривые ММР полимеров, образующихся при полимеризации ЛМА в 50% растворе ПАОМ-4 в присутствии 1×10^{-3} моль л $^{-1}$ ДАК и ЦТК при 60°C: (а) $[\text{ЦТК}]_0 = 1 \times 10^{-1}$ (1), 3×10^{-2} моль л $^{-1}$ (2), 1×10^{-2} моль л $^{-1}$ (3), 3×10^{-3} моль л $^{-1}$ (4) и 1×10^{-3} моль л $^{-1}$ (5); (б) $[\text{ЦТК}]_0 = 1 \times 10^{-2}$ моль л $^{-1}$. (в) Зависимость M_n и дисперсности \bar{D} полимеров от конверсии: $[\text{ДАК}]_0 = 1 \times 10^{-3}$ моль л $^{-1}$ и $[\text{ЦТК}]_0 = 1 \times 10^{-2}$ моль л $^{-1}$, $T = 60^\circ\text{C}$.

Таким образом, как и ожидалось, введение агента ОПЦ позволяет получить ПЛМА с узким ММР и ММ, регулируемой конверсией мономера и концентрацией агента ОПЦ.

На основании полученных данных были синтезированы три образца ПЛМА разной ММ с узким ММР (ПЛМА1 с $M_n = 6100$ и $D = 1.14$, ПЛМА2 с $M_n = 13200$ и $D = 1.26$ и ПЛМА3 с $M_n = 36300$ и $D = 1.34$) и изучено их влияние на вязкость масла ПАОМ-4 (рис. 3).

Следует отметить, что реакционные смеси после полимеризации оставались прозрачными и их текучесть заметно падала. Зависимости динамической вязкости от концентрации полимера при 40°C линейны, и загущение масла тем сильнее, чем выше ММ полимера (рис. 3а). При постоянной концентрации полимера $C = 0.02$ г мл⁻¹ кинематическая вязкость ν ($\nu = \eta/\rho$) растет с увеличением M_n полимера (рис. 3б). В свою очередь концентрация полимера, требующаяся для достижения заданной величины загущения (кинематической вязкости $\nu = 15$ мм² с⁻¹), понижается с ростом M_n полимера. Сравнение полученных результатов с данными работ, в которых использованы базовая основа трансформаторного масла, низкозастывающая минеральная основа гидравлического масла и индустриальные масла [5, 10], позволяет сделать вывод о том, что наблюдаемое авторами двух- и трехкратное загущение масел при относительно низкой концентрации полимера 1–2 мас. % вызвано, по-видимому, присутствием в исследуемых полимерах высокомолекулярной фракции и их неоднородностью по составу.

Таблица 2. Молекулярно-массовые характеристики ПЛМА, синтезированного при полимеризации, инициированной 1×10^{-2} моль л⁻¹ ДАК в присутствии ЦТК при 60°C в масле ПАОМ-4

[ЦТК], моль л ⁻¹	Конверсия, %	$M_n \times 10^{-3}$	D
1×10^{-1}	42	6.4	1.16
3×10^{-2}	75	15.8	1.21
1×10^{-2}	91	34.0	1.39
3×10^{-3}	91	123.5	2.6
1×10^{-3}	24 (золь)	157.3	2.7

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе впервые описаны закономерности ОПЦ-полимеризации ЛМА в базовом масле ПАОМ-4. Независимо от механизма полимеризации гель-эффект в исследуемых системах практически не проявляется. Показано, что в отличие от классической радикальной полимеризации образование сшитого полимера не происходит при $[ЦТК]_0/[ДАК]_0 \geq 10$. Образующиеся полимеры характеризуются узким ММР, а их ММ контролируется концентрацией ОПЦ-агента и конверсией мономера. По окончании полимеризации реакционные смеси остаются прозрачными, а их текучесть зависит от ММ полимера. Загущающая способность ПЛМА проявляется сильнее с ростом его ММ. Таким образом, предлагаемый подход позволяет синтезировать полимеры на основе высших алкилметакрилатов с высоким выходом и с узким ММР. Это делает возможным создавать концентраты присадок для создания из них паке-

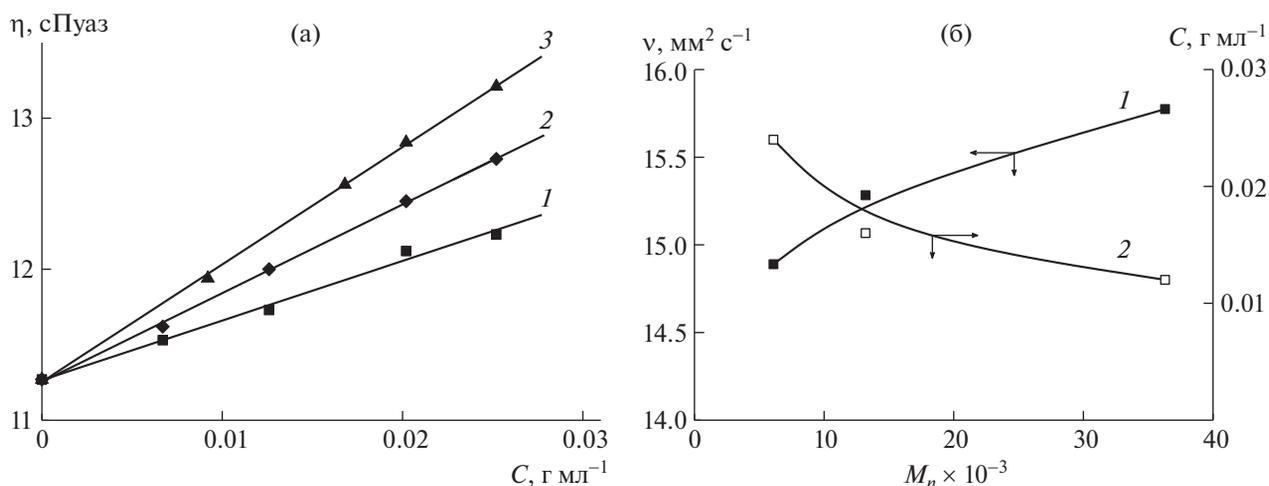


Рис. 3. (а) Зависимость динамической вязкости масла ПАОМ-4 от концентрации полимера при 40°C для ПЛМА1 (1), ПЛМА2 (2) и ПЛМА3 (3). (б) Зависимости кинематической вязкости при $C = 0.02$ г мл⁻¹ (1) и концентрации ПЛМА, требуемой для достижения $\nu = 15$ мм² с⁻¹, (2) от M_n полимера.

тов мультикомпонентных присадок необходимой функциональности.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена с использованием оборудования, приобретенного за счет средств Программы развития Московского государственного университета.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Vinogradov A.A., Nifant'ev I.E., Vinogradov A.A., Borisov R.S., Ivchenko P.V.* // *Mendeleev Commun.* 2021. V. 31. P. 709–711.
<https://doi.org/10.1016/j.mencom.2021.09.039>
2. *Grishin D.F.* // *Pet. Chem.* 2017. V. 57. № 10. P. 813–825.
<https://doi.org/10.1134/S0965544117100097>
3. *Danilov A.M., Bartko R.V., Antonov S.A.* // *Pet. Chem.* 2021. V. 61. № 1. P. 35–42.
<https://doi.org/10.1134/S0965544121010035>
4. *Yang F., Zhao Y., Sjöblom J., Li C., Paso K.G.* // *J. Dispers. Sci. Technol.* 2015. V. 36. № 2. P. 213–225.
<https://doi.org/10.1080/01932691.2014.901917>
5. *Kazantsev O.A., Volkova G.I., Prozorova I.V., Litvinets I.V., Orekhov D.V., Samodurova S.I., Kamorin D.M., Moikin A.A., Medzhibovskii A.S.* // *Pet. Chem.* 2016. V. 56. № 1. P. 68–72.
<https://doi.org/10.1134/S0965544115060079>
6. *Akhmedov A.I., Ibragimova R.I.* // *Chem. Technol. Fuels Oils.* 1991. V. 27. № 3. P. 160–162.
<https://doi.org/10.1007/BF00725366>
7. *Akhmedov A.I., Levshina A.M.* // *Chem. Technol. Fuels Oils.* 1986. V. 22. № 6. P. 300–301.
<https://doi.org/10.1007/BF00719560>
8. *Akhmedov A.I., Buniyat-Zade I.A.* // *Chem. Technol. Fuels Oils.* 1993. V. 29. № 4. P. 207–212.
<https://doi.org/10.1007/BF00727395>
9. *Jukic A., Vidovic E., Janovic Z.* // *Chem. Technol. Fuels Oils.* 2007. V. 43. № 5. P. 386–394.
<https://doi.org/10.1007/s10553-007-0068-9>
10. *Kazantsev O.A., Samodurova S.I., Sivokhin A.P., Moikin A.A., Medzhibovskii A.S.* // *Pet. Chem.* 2014. V. 54. № 1. P. 72–77.
<https://doi.org/10.1134/S0965544114010137>
11. *Kazantsev O.A., Samodurova S.I., Kamorin D.M., Sivokhin A.P., Moikin A.A., Medzhibovskii A.S.* // *Pet. Chem.* 2014. V. 54. № 6. P. 473–476.
<https://doi.org/10.1134/S0965544114060073>
12. *Simanskaya K.Yu., Grishin I.D., Pavlovskaya M.V., Grishin D.F.* // *Polym. Sci., Ser. B.* 2019. V. 61. № 2. P. 155–162.
<https://doi.org/10.1134/S1560090419020118>
13. *Simanskaya K.Yu., Grishin I.D., Grishin D.F.* // *Russ. J. Appl. Chem.* 2016. V. 89. № 7. P. 1119–1125.
<https://doi.org/10.1134/S1070427216070119>
14. *Череп Е.И., Лачинов М.Б., Зубов В.П., Кабанов В.А.* // *Высокомолек. соед. Сер. Б.* 1986. Т. 28. № 3. С. 165–169.
15. *Королев Б.А., Лачинов М.Б., Древаль В.Е., Зубов В.П., Виноградов Г.В., Кабанов В.А.* // *Высокомолек. соед. Сер. А.* 1983. Т. 25. № 11. С. 2430–2434.
16. *Лачинов М.Б., Королев Б.А., Древаль В.Е., Череп Е.И., Зубов В.П., Виноградов Г.В., Кабанов В.А.* // *Высокомолек. соед. Сер. А.* 1982. Т. 24. № 10. С. 2220–2226.
17. *Траченко Д.В., Лачинов М.Б.* // *Высокомолек. соед. Сер. А.* 1996. Т. 38. № 7. С. 1093–1098.
18. *Траченко Д.В., Лачинов М.Б.* // *Высокомолек. соед. Сер. А.* 1997. Т. 39. № 1. С. 109–115.
19. *Большакова Е.А., Шишин К.В., Мойкин А.А., Меджибовский А.С., Ожогина О.Р., Шишулина А.В., Лазарева Л.Г.* // *Пластические массы.* 2020. № 11–12. С. 45–47.
<https://doi.org/10.35164/0554-2901-2020-11-12-45-47>
20. *Чугунов М.А., Рыбин А.Г., Меджибовский А.С., Колокольников А.С., Дементьев А.В.* Способ получения полиметакрилатной депрессорной присадки и депрессорная присадка, полученная этим способом. Патент РФ № 2402571. 2010.
21. *Рамазанов К.Р.* Способ получения полиалкилметакрилатных присадок и установка для его осуществления. Патент РФ № 2466146. 2011.
22. *Controlled and living polymerizations.* Müller A.H.E., Matyjaszewski K. (Eds.). Weinheim: Wiley-VCH, 2009. 612 p.
23. *RAFT polymerization. Methods, synthesis and applications.* Moad G., Rizzardo E. (Eds.). V. 1. Weinheim: Wiley-VCH, 2022. 1240 p.
24. *Grishin D.F., Grishin I.D.* // *Russ. Chem. Rev.* 2021. V. 90. № 2. P. 231–264.
<https://doi.org/10.1070/RCR4964>
25. *Skvortsov I.Yu., Varfolomeeva L.A., Kuzin M.S., Vashchenko A.F., Chernikova E.V., Toms R.V., Kulichikhin V.G.* // *Mendeleev Commun.* 2022. V. 32. P. 652–654.
<https://doi.org/10.1016/j.mencom.2022.09.028>
26. *Brodu N., Talouba I., Lahoud I., Balland L., Mouhab N.* // *Chem. Pap.* 2021. V. 75. № 4. P. 1607–1617.
<https://doi.org/10.1007/s11696-020-01412-x>
27. *György C., Verity C., Neal T.J., Rymaruk M.J., Cornel E.J., Smith T., Growney D.J., Armes S.P.* // *Macromolecules.* 2021. V. 54. № 20. P. 9496–9509.
<https://doi.org/10.1021/acs.macromol.1c01528>
28. *Derry M.J., Fielding L.A., Warren N.J., Mable C.J., Smith A.J., Mykhaylyk O.O., Armes S.P.* // *Chem. Sci.* 2016. V. 7. № 8. P. 5078–5090.
<https://doi.org/10.1039/C6SC01243D>
29. *Docherty P.J., Derry M.J., Armes S.P.* // *Polym. Chem.* 2019. V. 10. № 5. P. 603–611.
<https://doi.org/10.1039/C8PY01584H>
30. *Matkovskii P.E., Startseva G.P., Churkina V.Ya., Knerel'man E.I., Davydova G.I., Vasil'eva L.P., Yarullin R.S.* // *Polym. Sci. Ser. A.* 2008. V. 50. № 11. P. 1175–1186.
<https://doi.org/10.1134/S0965545X08110072>
31. *Chernikova E.V., Sivtsov E.V.* // *Polym. Sci. Ser. B.* 2017. V. 59. № 2. P. 117–146.
<https://doi.org/10.1134/S1560090417020038>

**CONTROLLED RADICAL POLYMERIZATION OF LAURYL METHACRYLATE
IN THE BASE SYNTHETIC POLYALPHAOLEFIN OIL**

**E. V. Chernikova^{a,b,c,#}, M. S. Pavlova^b, A. V. Plutalova^a,
E. A. Litmanovich^a, and Corresponding Member of the RAS A. L. Maksimov^c**

^a*M.V. Lomonosov Moscow State University, Faculty of Chemistry, 119991 Moscow, Russian Federation*

^b*Mendeleev University of Chemical Technology, Higher Chemical College of the Russian Academy of Sciences,
125047 Moscow, Russian Federation*

^c*Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences, 119991 Moscow, Russian Federation*

[#]*E-mail: chernikova_elen@mail.ru*

Controlled radical polymerization of lauryl methacrylate in the base polyalphaolefin oil was performed first in the presence of 2-cyano-2-propyl dodecyl trithiocarbonate. It has been shown that polymerization proceeds to high monomer conversions and leads to the formation of a polymer with a narrow molecular weight distribution. At the same time, the reaction mixtures retain their transparency after polymerization is completed. The synthesized polymers have a thickening ability, which naturally increases with an increase in their number average molecular weight.

Keywords: higher alkyl methacrylates, poly(laurylmethacrylate), reversible addition–fragmentation chain transfer (RAFT) polymerization, polymerization kinetics, viscosity modifier

УДК 542.97:547.386:547.314:547.315.2

Посвящается юбилею академика РАН Ирины Петровны Белецкой

АКТИВИРУЮЩИЙ ЭФФЕКТ $AlCl_3$ В РЕАКЦИИ ГОМО-СОЧЕТАНИЯ АЦЕТИЛЕНОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПОД ДЕЙСТВИЕМ СИСТЕМЫ РЕАГЕНТОВ $Mg-Cp_2ZrCl_2$

© 2023 г. И. Р. Рамазанов^{1,*}, Ф. Т. Садыкова¹, Т. П. Зосим¹,
К. С. Фролова¹, член-корреспондент РАН У. М. Джемилев²

Поступило 09.12.2022 г.

После доработки 30.03.2023 г.

Принято к публикации 07.04.2023 г.

Впервые обнаружен активирующий эффект $AlCl_3$ в количестве 10 мол. % в реакции гомо-сочетания алкил-, фенил- и силзилзамещенных ацетиленов с системой реагентов $Mg-Cp_2ZrCl_2$. На уникальный характер данной активации указывает то, что в присутствии 10 мол. % таких кислот Льюиса, как $BF_3 \cdot Et_2O$, Me_3SiCl , $InCl_3$ и $SnCl_4$, реакция с 5-децином не проходит и за 5 ч, в то время как в присутствии $AlCl_3$ происходит селективное образование продуктов гомо-сочетания с высоким выходом в течение 10 мин при комнатной температуре.

Ключевые слова: алкины, гомо-сочетание, циклометаллирование, цирконациклопентадиены, цирконоцен

DOI: 10.31857/S2686953522600878, EDN: HGOXOC

Реакции, в которых формируются новые углерод-углеродные связи, являются ключевыми стадиями в построении сложных биоактивных молекул, лекарств и агрохимикатов. Они также жизненно важны при разработке новых поколений органических материалов с необычными электронными, оптическими или механическими свойствами. За последние 50 лет наиболее важные методологии построения углерод-углеродной связи базировались на использовании переходных металлов. Не случайно практически все металлоорганические системы, используемые в реакциях кросс-сочетания с участием металлоили элементоорганических соединений, карбометаллирования и гомо-сочетания ненасыщенных соединений, получили именные названия или ассоциированы с именными реакциями. Один из наиболее эффективных методов создания углерод-углеродной связи в металлоорганической химии связан с использованием цирконий- и титансодержащих реагентов в реакции го-

мо-сочетания ацетиленовых, олефиновых и алленовых соединений. Принято считать, что эти превращения происходят через промежуточное образование низковалентных комплексов циркония и титана, которые образуются при взаимодействии цирконий- и титансодержащих соединений, таких как Cp_2ZrCl_2 , Cp_2TiCl_2 и $Ti(OiPr)_4$, с металлами группы IA и IIA, а также с алкилпроизводными Li, Mg, Al и Zn. На основе цирконоциклопентадиенхлорида были разработаны реагенты Негиши (Cp_2ZrBu_2) [1, 2], Такахаши (Cp_2ZrEt_2) [3] и Розенталя ($Cp_2Zr(ру)TMSC\equiv CTMS$) [4–6]. Алкоксиды титана были использованы для разработки реагента Сато ($(\eta_2\text{-пропен})Ti(OPr^i)_2$) [7] и реакции Кулинковича [8]. Из достижений отечественных исследователей в этой области следует особо выделить реакцию Джемилева [9, 10], заключающуюся в синтезе новых классов трех-, пяти- и макроциклических металакарбоциклов на основе соединений Mg, Zn, Al, Ga, In и В. Эти исследования позволили сформировать эффективную стратегию получения практически важных классов металла- и карбоциклов, в том числе N-, O-, S-, P-содержащих. Были разработаны принципиально новые подходы к синтезу высших Z,Z-диеновых кислот, лембехинов и феромонов [11, 12]. Основой одной из ключевых реакций является синтез алюминачиклов в результате взаимодей-

¹Институт нефтехимии и катализа УФИЦ, Российская академия наук, 450075 Уфа, Россия

²Институт органической химии им. Зелинского Российской академии наук, 119991 Москва, Россия

*E-mail: ilfir.ramazanov@gmail.com

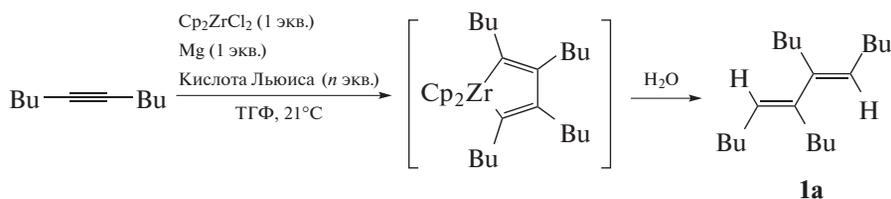
ствия ненасыщенных углеводородов (олефинов, ацетиленов, алленов) с EtAlCl_2 и Mg в присутствии каталитических количеств Cr_2ZrCl_2 или Cr_2TiCl_2 в ТГФ или диэтиловом эфире. Предполагаемый каталитический цикл включает стадии восстановления циркония или титана в составе металлоцендихлорида до двухвалентного состояния с помощью магния, координации металлоцена с молекулами ненасыщенных углеводородов, формирования металлоциклического интермедиа, последующее переметаллирование которого с помощью EtAlCl_2 или AlCl_3 приводит к образованию трех- или пятичленных алюминациклов и регенерации металлоцендихлорида. В случае реакции дизамещенных ацетиленов с системой реагентов $\text{EtAlCl}_2\text{—Mg—}[\text{Cr}_2\text{ZrCl}_2]$ или $\text{EtAlCl}_2\text{—Mg—}[\text{Cr}_2\text{ZrCl}_2]$ селективно получались замещенные алюминациклопентадиены [13, 14]. Развивая концепцию каталитической замены атомов переходных металлов в металлокарбоциклах на атомы непереходных металлов, а также учитывая концепцию Негиши Е.-и. “два лучше, чем один” [15] о принципе активации электрофилов через образование димерных ассоциатов, мы выдвинули идею о возможности использования галогенидов алюминия в качестве активаторов процессов карбо- и циклоциркониования, а также карбо- и циклотитанирования.

В данной работе изучено влияние AlCl_3 и ряда других кислот Льюиса на реакцию гомо-сочетания дизамещенных ацетиленов с помощью системы реагентов $\text{Mg—Cr}_2\text{ZrCl}_2$.

Нами впервые установлено, что реакция 5-децина с одним эквивалентом Cr_2ZrCl_2 и одним эквивалентом Mg в растворе ТГФ в присутствии 10 мол. % AlCl_3 при комнатной температуре проходит с полной конверсией алкина с образованием после гидролиза реакционной смеси продукта гомо-сочетания с количественным выходом менее чем за 10 мин (табл. 1, опыт 1). В то же время в отсутствие AlCl_3 при прочих равных условиях мы не наблюдали конверсию исходного 5-децина при комнатной температуре даже через сутки (табл. 1, опыт 2). Использование в реакции 10 мол. % таких кислот Льюиса, как $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$, Me_3SiCl , InCl_3 и SnCl_4 вместо AlCl_3 не приводило к какой-либо конверсии исходного 5-децина через 5 ч после загрузки вышеуказанных реагентов (табл. 1, опыты 3–6). Однако при использовании одного эквивалента Me_3SiCl вместо AlCl_3 выход продукта гомо-сочетания через 1 ч составил 22%, а через 5 ч — 42%, по данным газовой хроматографии (табл. 1, опыты 7, 8). Внесение добавки йода, традиционно используемого для активации магния, также не способствовало прохождению реакции (табл. 1, опыт 9). Добавление 10 мол. % TiCl_4 вместо AlCl_3 приводило к полной конверсии 5-де-

цина через 5 ч с получением после гидролиза трудноразделимой смеси углеводородов, образующихся, по-видимому, при изомеризации продукта гомо-сочетания 5-децина (табл. 1, опыт 10). Наилучшие результаты получены при использовании ТГФ в качестве растворителя. В среде диэтилового эфира выход продукта гомо-сочетания составил 41% через 5 ч (табл. 1, опыт 11). В среде гексана реакция не проходит (табл. 1, опыт 12). Установлено, что повышение температуры реакции значительно увеличивает скорость реакции и без использования добавок кислот Льюиса (табл. 1, опыт 13). Так, реакция 5-децина с одним эквивалентом Cr_2ZrCl_2 и одним эквивалентом Mg в растворе ТГФ при температуре 50°C приводила к образованию продукта гомо-сочетания **1a** с выходом 92% за 2 ч.

Таким образом, нами продемонстрирована исключительная роль AlCl_3 в активации реакции гомо-сочетания 5-децина с системой реагентов $\text{Mg—Cr}_2\text{ZrCl}_2$. Несмотря на то что метод получения цирконациклопентадиенов взаимодействием замещенных ацетиленов с Cr_2ZrCl_2 и Mg является хорошо известным и широко используемым [16], наблюдаемый эффект AlCl_3 в литературе ранее не описывался. Механизм действия AlCl_3 на изучаемую реакцию пока неясен. Два наиболее очевидных предположения связаны с возможной активацией поверхности металлического магния и активацией цирконоцендихлорида или цирконоцена путем образования димерных ассоциатов с AlCl_3 согласно концепции Негиши Е.-и. “два лучше, чем один” [15]. Аналогично, можно предположить, что в случае разработанного нами ранее метода синтеза алюминациклопентадиенов реакцией дизамещенных ацетиленов с системой реагентов $\text{EtAlCl}_2\text{—Mg—}[\text{Cr}_2\text{ZrCl}_2]$, роль EtAlCl_2 сводится не только к переметаллированию цирконоценсодержащих интермедиатов, но и активации поверхности магния, а также активации цирконоценовых интермедиатов в реакции с дизамещенными ацетиленами. Если в изучаемой нами реакции AlCl_3 способствует активации магния, то, определенно, его роль не может сводиться лишь к данному механизму действия, поскольку добавка 10 мол. % Me_3SiCl , широко используемого для активации магния, не способствовала прохождению реакции (табл. 1, пункт 5). Интересно, что для полной конверсии 5-децина требуется вовлечение в реакцию 1 эквивалента Cr_2ZrCl_2 , что соответствует двойному избытку по отношению к алкину. При использовании 0.5 эквивалента Cr_2ZrCl_2 выход продукта гомо-сочетания составил 45%. Можно предположить, что вторая молекула Cr_2ZrCl_2 требуется для активации молекулы генерируемого цирконоцена по отношению к алкину. Исследование механизма дей-

Таблица 1. Гомо-сочетание 5-децина под действием системы реагентов Mg–Cp₂ZrCl₂

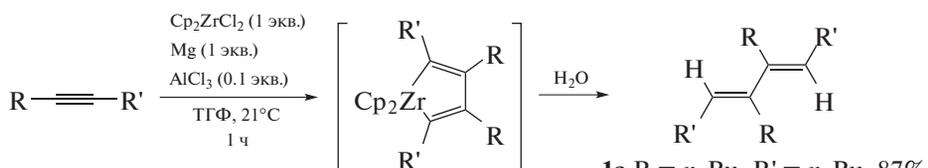
Опыт	Кислота Льюиса	Количество кислоты Льюиса	Время	Выход 1a , % (ГХ)
1	AlCl ₃	0.1	10 мин	95
2	–	–	18 ч	–
3	InCl ₃	0.1	5 ч	–
4	SnCl ₄	0.1	5 ч	–
5	Me ₃ SiCl	0.1	5 ч	–
6	BF ₃ · Et ₂ O	0.1	5 ч	–
7	Me ₃ SiCl	1	1 ч	22
8	Me ₃ SiCl	1	5 ч	42
9	I ₂	0.1	5 ч	–
10	TiCl ₄	0.1	5 ч	90 ^e
11	AlCl ₃	0.1	5 ч	41 ^b
12	AlCl ₃	0.1	5 ч	– ^e
13	–	–	2 ч	92 ^e

^a Образуется смесь изомеров. ^b Растворитель Et₂O. ^e Растворитель гексан. ^e Реакцию вели при температуре 50°C.

ствия AlCl₃ на изучаемую реакцию будет являться предметом наших дальнейших исследований.

Изучаемая реакция гомо-сочетания имеет обратный характер. Добавка 10 мол. % AlCl₃ ускоряет

превращения с участием алкил-, фенил- и силил-замещенных ацетиленов, давая в результате гидролиза соответствующие замещенные 1,3-диены **1a–f**, которые выделены из реакционной смеси с



1a R = *n*-Bu, R' = *n*-Bu, 87%

1b R = *n*-Pr, R' = *n*-Pr, 80%

1c R = SiMe₃, R' = *n*-Bu, 77%

1d R = SiMe₃, R' = *n*-Amyl, 82%

1e R = SiMe₃, R' = *n*-Octyl, 89%

1f R = SiMe₃, R' = Ph, 75%

Схема 1. Получение замещенных 1,3-диенов **1a–f**.

выходами 75–89% (схема 1). Время проведения реакции во всех случаях составляло 1 ч для унификации условий. Структура всех полученных диеновых соединений надежно установлена методами одномерной и двумерной ЯМР-спектроскопии.

Таким образом, наша идея о возможности использования галогенидов алюминия для активации процесса циклоциркулирования алкинов подтвердилась. Установлен активирующий эффект $AlCl_3$ в реакции алкил-, арил- и силилзамещенных ацетиленов с системой реагентов $Mg-Cp_2ZrCl_2$. Первые положительные результаты открывают путь для изучения перспективы использования $AlCl_3$ для активации процессов карбо- и циклоциркулирования, а также карбо- и циклотитанирования. Необходимо отметить, что в отличие от известных методов получения соединений **1a–c** [17], **1e** [18], **1f** [19], разработанный нами метод позволяет значительно сократить время проведения реакции. Кроме того, предлагаемый способ получения указанных соединений основан на использовании менее пирофорных и более безопасных реагентов. Так, для получения соединения **1e** ранее требовалось проведение реакции в течение 18 ч в присутствии пирофорного $AlEt_3$ [18]. В настоящей работе соединение **1e** было получено из соответствующего кремнийорганического ацетилена за 1 ч в присутствии менее пирофорного магния.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для проведения экспериментов использовались коммерчески доступные реагенты. Силилзамещенные ацетилены получены взаимодействием терминальных ацетиленов с $EtMgBr$ и триалкилхлорсиланами [20]. ТГФ осушали кипячением над металлическим калием и использовали свежеперегнанным. Спектры 1H и ^{13}C ЯМР регистрировали на спектрометре Bruker Avance 500 (125 МГц для ^{13}C и 500 МГц для 1H) (Германия). При регистрации спектров 1H и ^{13}C ЯМР в качестве внутреннего стандарта использовали $SiMe_4$ и $CDCl_3$ соответственно. Масс-спектры регистрировали с помощью прибора Finnigan 4021 (США) с энергией ионизирующих электронов 70 эВ и температурой камеры ионизации 200°C.

Реакция гомо-сочетания замещенных ацетиленов под действием системы реагентов $Mg-Cp_2ZrCl_2$ в присутствии 10 мол. % $AlCl_3$. Реакцию вели в односторонней круглодонной стеклянной колбе (реакторе) объемом 50 мл, герметизированной резиновой пробкой. Реактор помещали на масляную баню, установленную на термостатируемую магнитную мешалку. Предварительно в реактор помещали порошок магния (0.024 г, 1 ммоль), Cp_2ZrCl_2 (0.292 г, 1 ммоль) и $AlCl_3$ (0.013 г,

0.1 ммоль). Реактор вакуумировали при 1 Торр в течение 1 мин и затем заполняли аргоном. Цикл повторяли 3 раза. В последний цикл реактор в процессе вакуумирования прогревали феном при температуре 200°C в течение 15 с. Вакуумирование и введение аргона осуществляли через иглу. При температуре 21°C в реактор шприцом добавляли раствор 1 ммоль дизамещенного ацетилена в 3 мл ТГФ. Предварительно ТГФ перегоняли и сушили над металлическим калием. После перемешивания в течение 1 ч при комнатной температуре в реакционную смесь добавляли 5 мл Et_2O , 3 мл 5%-го водного раствора HCl и перемешивали в течение 30 мин. Водный слой экстрагировали диэтиловым эфиром (3 × 5 мл), экстракт соединяли с органическим слоем, выдерживали над безводным $CaCl_2$ и концентрировали в вакууме. Индивидуальные соединения выделяли колоночной хроматографией (силикагель, гексан).

(5E,7E)-6,7-Дибутилдодека-5,7-диен 1a. $R_f = 0.8$ (гексан). 1H ЯМР ($CDCl_3$, δ , м. д., J , Гц): 0.90–0.95 (м, 12 H), 1.30–1.40 (м, 16 H), 2.05–2.10 (м, 4 H), 2.17 (т, J 7.2 Гц, 4 H), 5.36 (т, J 7.2 Гц, 2 H). ^{13}C ЯМР ($CDCl_3$, δ , м. д.): 14.1, 22.5, 22.8, 27.7, 27.9, 31.2, 32.3, 125.9, 141.2. Масс-спектр (EI), m/z : 204 (15) [M^+], 161 (11), 147 (13), 117 (18), 105 (100).

(4E,6E)-5,6-Дипропилдека-4,6-диен 1b. $R_f = 0.8$ (гексан). 1H ЯМР ($CDCl_3$, δ , м. д., J , Гц): 0.90–0.95 (м, 12 H), 1.30–1.40 (м, 4 H), 1.40–1.45 (м, 4 H), 2.74 (дд, J 14.1 Гц, J 7.2 Гц, 4 H), 2.16 (т, J 7.3 Гц, 4 H), 5.37 (т, J 7.0 Гц, 2 H). ^{13}C ЯМР ($CDCl_3$, δ , м. д.): 13.93, 14.11, 22.05, 23.21, 30.06, 30.31, 126.00, 141.27.

[(1E,3E)-2,3-Дибутилбута-1,3-диен-1,4-ди-ил]бис(триметилсилан) 1c. $R_f = 0.8$ (гексан). 1H ЯМР ($CDCl_3$, δ , м. д., J , Гц): 0.14 (с, 18 H), 0.92 (т, J 7.0 Гц, 6 H), 1.30–1.35 (м, 8 H), 2.29 (т, J 6.4 Гц, 4 H), 5.48 (с, 2 H). ^{13}C ЯМР ($CDCl_3$, δ , м. д.): 0.4, 14.1, 22.9, 31.7, 33.7, 125.1, 160.7. Масс-спектр (EI), m/z : 311 (3) [M^+], 295 (5), 268 (9), 237 (15), 207 (10), 165 (7), 138 (6), 73 (100), 45 (9).

[(1E,3E)-2,3-Дипентилбута-1,3-диен-1,4-ди-ил]бис(триметилсилан) 1d. $R_f = 0.8$ (гексан). 1H ЯМР ($CDCl_3$, δ , м. д., J , Гц): 0.15 (с, 18H), 0.92 (т, J 7.2 Гц, 6H), 1.30–1.40 (м, 12H), 2.30 (т, J 6.2 Гц, 4H), 5.48 (с, 2H). ^{13}C ЯМР ($CDCl_3$, δ , м. д.): 0.4, 14.0, 22.5, 29.1, 32.0, 34.0, 125.1, 160.7. Масс-спектр (EI), m/z : 339 (4) [M^+], 338 (11), 282 (15), 265 (30), 209 (8), 191 (10), 73 (100), 45 (8).

[(1E,3E)-2,3-Диоктилбута-1,3-диен-1,4-ди-ил]бис(триметилсилан) 1e. $R_f = 0.7$ (гексан). 1H ЯМР ($CDCl_3$, δ , м. д., J , Гц): 0.15 (с, 18 H), 0.90 (т, J 7.2 Гц, 6 H), 1.30–1.50 (с, 24 H), 2.30 (т, J 7.8 Гц, 4 H), 5.49 (с, 2H). ^{13}C ЯМР ($CDCl_3$, δ , м. д.): 0.4, 14.1, 22.7, 29.3, 29.4, 29.5, 29.8, 31.9, 34.0, 125.1,

160.7. Масс-спектр (EI), m/z : 423 (6) [M^+], 422 (<1), 349 (15), 324 (9), 275 (6), 251 (7), 226 (5), 73 (100), 45 (3).

[(1E,3E)-2,3-Дифенилбута-1,3-диен-1,4-ди-ил]бис(триметилсилан) If. $R_f = 0.7$ (гексан). 1H ЯМР ($CDCl_3$, δ , м. д., J , Гц): -0.24 (с, 18H), 5.45 (с, 2H), 7.18 (д, J 7.2 Гц, 2 H), $7.30-7.40$ (м, 10 H). ^{13}C ЯМР ($CDCl_3$, δ , м. д.): -0.3 , 126.9, 127.6, 129.9, 133.9, 142.2, 159.9. Масс-спектр (EI), m/z : 351 (7) [M^+], 350 (20), 335 (7), 276 (13), 262 (21), 247 (28), 135 (18), 73 (100), 45 (12).

БЛАГОДАРНОСТИ

Структурные исследования проводились в Центре коллективного пользования Института органической химии РАН (ЦКП ИОХ РАН) и региональном центре коллективного пользования “Агидель” Института нефтехимии и катализа Уфимского федерального исследовательского центра РАН.

ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 19-73-20128). Синтез силлизамещенных ацетиленов проводился в рамках государственного задания Министерства образования и науки FMRS-2022-0076.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Negishi E., Holmes S.J., Tour J.M., Miller J.A., Cederbaum F.E., Swanson D.R., Takahashi T.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1989. V. 111. P. 3336–3346. <https://doi.org/10.1021/ja00191a035>
- Negishi E.* // *Dalton Trans.* 2005. P. 827–848. <https://doi.org/10.1039/B417134A>
- Negishi E., Cederbaum F.E., Takahashi T.* // *Tetrahedron Lett.* 1986. V. 27. P. 2829–2832. [https://doi.org/10.1016/S0040-4039\(00\)84653-5](https://doi.org/10.1016/S0040-4039(00)84653-5)
- Urrego-Riveros S., Ramirez y Medina I., Duvina D., Lork E., Sönnichsen F.D., Staubitz A.* // *Chem. – Eur. J.* 2019. V. 25. P. 13318–13328. <https://doi.org/10.1002/chem.201902255>
- Linshoef J.* // *Synlett.* 2014. V. 25. P. 2671–2672. <https://doi.org/10.1055/s-0034-1379317>
- Rosenthal U., Burlakov V.V.* Organometallic chemistry of titanocene and zirconocene complexes with bis(trimethylsilyl) acetylene as the basis for applications in organic synthesis. In: *Titanium and Zirconium in Organic Synthesis*. Marek I. (Ed.). Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2002. P. 355–389. <https://doi.org/10.1002/3527600671.ch10>
- Sato F., Urabe H., Okamoto S.* // *Synlett.* 2000. V. 2000. P. 753–775. <https://doi.org/10.1055/s-2000-6689>
- Kulinkovich O.G., Sviridov S.V., Vasilevski D.A.* // *Synthesis.* 1991. V. 1991. P. 234. <https://doi.org/10.1055/s-1991-26431>
- Negishi E.-i., Kondakov D.Y., Choueiry Danièle, Kasai K., Takahashi T.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1996. V. 118. P. 9577–9588. <https://doi.org/10.1021/ja9538039>
- Dyakonov V.A.* Dzhemilev reactions in organic and organometallic synthesis. NOVA Sci. Publ.: New York, 2010. 96 p.
- Abakumov G.A., Piskunov A.V., Cherkasov V.K., Fedushkin I.L., Ananikov V.P., Eremin D.B., Gordeev E.G., Beletskaya I.P., Averin A.D., Bochkarev M.N., Trifonov A.A., Dzhemilev U.M., D'yakonov V.A., Egorov M.P., Vereshchagin A.N., Syroeshkin M.A., Jouikov V.V., Muzafarov A.M., Anisimov A.A., Arzumanyan A.V., Kono-nevich Yu.N., Temnikov M.N., Sinyashin O.G., Budnikova Yu.H., Burilov A.R., Karasik A.A., Mironov V.F., Storozhenko P.A., Shcherbakova G.I., Trofimov B.A., Amosova S.V., Gusarova N.K., Potapov V.A., Shur V.B., Burlakov V.V., Bogdanov V.S., Andreev M.V.* // *Russ. Chem. Rev.* 2018. V. 87. P. 393–507. <https://doi.org/10.1070/RCR4795>
- Islamov I.I., Makarov A.A., Makarova E.Kh., Yusupova A.V., D'yakonov V.A., Dzhemilev U.M.* // *Russ. Chem. Bull.* 2023. V. 72. P. 925–931. <https://doi.org/10.1007/s11172-023-3855-1>
- Dzhemilev U.M., Ibragimov A.G.* // *Russ. Chem. Rev.* 2000. V. 69. P. 121–135. <https://doi.org/10.1070/RC2000v069n02ABEH000519>
- Ramazanov I.R., Kadikova R.N., Amirova A.K., Dzhemilev U.M.* // *Dokl. Chem.* 2020. V. 494. P. 155–158. <https://doi.org/10.1134/S0012500820100031>
- Negishi E.-i.* // *Chem. – Eur. J.* 1999. V. 5. P. 411–420. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-3765\(19990201\)5:2<411::AID-CHEM411>3.0.CO;2-H](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-3765(19990201)5:2<411::AID-CHEM411>3.0.CO;2-H)
- Takahashi T., Li Y.* Zirconacyclopentadienes in organic synthesis. In: *Titanium and Zirconium in Organic Synthesis*. Marek I. (Ed.). Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2002. P. 50–85. <https://doi.org/10.1002/3527600671.ch2>
- Dzhemilev U.M., Ibragimov A.G., D'yakonov V.A., Zinurova R.A.* // *Russ. J. Org. Chem.* 2007. V. 43. P. 176–180. <https://doi.org/10.1134/S1070428007020030>
- Ramazanov I.R., Kadikova R.N., Amirova A.K., Mozgovoj O.S., Dzhemilev U.M.* // *RSC Adv.* 2021. V. 11. P. 39518–39522. <https://doi.org/10.1039/D1RA08268J>
- Xi Z., Liu X., Lu J., Bao F., Fan H., Li Z., Takahashi T.* // *J. Org. Chem.* 2004. V. 69. P. 8547–8549. <https://doi.org/10.1021/jo048940f>
- Brandma L., Verkrujisse H.D.* Synthesis of acetylenes, allenes, cumulenes: A laboratory manual. Elsevier Science Pub. Co., Amsterdam–New York, 1981. 276 p.

ACTIVATING EFFECT OF AlCl_3 IN HOMO-COUPLING REACTION OF ACETYLENE COMPOUNDS UNDER THE ACTION OF $\text{Mg-Cp}_2\text{ZrCl}_2$ REAGENT SYSTEMS**I. R. Ramazanov^{a,#}, F. T. Sadykova^a, T. P. Zosim^a,
K. S. Frolova^a, and Corresponding Member of the RAS U. M. Dzhemilev^b**^a*Institute of Petrochemistry and Catalysis, Ufa Federal Research Center, Russian Academy of Sciences,
450075 Ufa, Russian Federation*^b*N.D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry of Russian Academy of Sciences, 119991 Moscow, Russian Federation*[#]*E-mail: ilfir.ramazanov@gmail.com*

The activating effect of AlCl_3 in the amount of 10 mol. % in the homo-coupling of alkyl-, phenyl-, and silyl-substituted acetylenes with the $\text{Mg-Cp}_2\text{ZrCl}_2$ reagent system was found for the first time. The unique nature of this activation is indicated by the fact that in the presence of 10 mol. % of Lewis acids such as $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$, Me_3SiCl , InCl_3 , and SnCl_4 , the reaction with 5-decyne does not occur even after 5 h, while in the presence of AlCl_3 , homocoupling products are selectively formed in high yield in 10 min at room temperature.

Keywords: alkynes, homo-coupling, cyclometallation, zirconacyclopentadienes, zirconocene

УДК 547-304.2

Статья посвящается юбилею академика РАН Ирины Петровны Белецкой

НОВЫЙ ЭФФЕКТИВНЫЙ ПОДХОД К ПОЛУЧЕНИЮ АНИЛОВ (+)-КАМФОРЫ И (–)-ФЕНХОНА В УСЛОВИЯХ ГОМОГЕННОГО КАТАЛИЗА

© 2023 г. А. А. Вернигора^{1,*}, Р. В. Брунилин¹, В. В. Бурмистров¹, А. В. Давиденко¹, М. Б. Навроцкий², Н. А. Салыкин¹, В. В. Чернышов^{2,3}, академик РАН И. А. Новаков¹

Поступило 28.11.2022 г.

После доработки 30.06.2023 г.

Принято к публикации 06.07.2023 г.

Разработан эффективный подход к синтезу анилов (+)-камфоры и (–)-фенхона, заключающийся во взаимодействии соответствующих бициклических монотерпеноидных кетонов с замещенными анилинами в присутствии полученного *in situ* комплекса $(i\text{-PrO})_2\text{Ti}(\text{OTf})_2 \cdot (i\text{-PrOH})_2$ в качестве гомогенного катализатора и $(i\text{-PrO})_4\text{Ti}$ в качестве дегидратирующего агента. Преимущество предложенного способа заключается не только в получении целевых продуктов с хорошими выходами и высокой чистотой, но и в упрощенной процедуре их выделения. Данные продукты представляют потенциальный интерес в качестве фармакологически активных соединений, противостарителей для резиновых смесей и компонентов составов для 3D-печати.

Ключевые слова: анилы, (+)-камфора, (–)-фенхон, конденсация, гомогенный катализ

DOI: 10.31857/S2686953522600775, **EDN:** JZAGIZ

Монотерпены и монотерпеноиды, благодаря особенностям строения, доступности и высокой энантиомерной чистоте, а также нативной фармакологической активности, представляют собой перспективный исходный материал для химических модификаций [1, 2]. В частности, (+)-камфора в сочетании с низкой токсичностью обладает рядом ценных фармакологических свойств, среди которых особенно выделяется аналептическая активность [3]. Структурная модификация соединений, обладающих ценными видами фармакологической активности и при этом низкой токсичностью, является перспективным подходом к поиску потенциальных субстанций эффективных лекарственных препаратов [4]. Такая стратегия нередко приводит к получению соединений, обладающих совершенно новым спектром фарма-

кологических свойств, по сравнению с прототипом. Например, (+)-камфанимины, полученные из алифатических аминов разнообразного строения, обладают высокой противовирусной активностью в отношении вирусов гриппа А, в то время как (+)-камфора данной активностью не обладает [5–7]. В то же время модификация этих производных камфоры за счет конъюгирования с алкалоидом (–)-цитизином приводит к ослаблению противовирусных свойств [8, 9]. Известны примеры анилов (+)-камфоры, подавляющих рост *Mycobacterium tuberculosis* ATCC 27294 [10]. Кроме этого, (+)-камфан и (–)-фенханимины интересны в качестве средств, замедляющих старение резиновых смесей, и компонентов составов для 3D-печати [11, 12].

Анилы (+)-камфоры и (–)-фенхона могут рассматриваться как основные интермедиаты для функциональных ариламинов, содержащих монотерпеноидный фрагмент каркасного строения. Соответствующие продукты восстановления анилов представляют интерес в качестве биоисторических структурных аналогов известного отечественного актопротектора “Бромантана” (рис. 1), которые способны выгодно отличаться от него по совокупности биологических свойств.

¹Волгоградский государственный технический университет, 400005 Волгоград, Россия

²Научно-технологический университет “Сириус”, 354340 федеральная территория “Сириус”, Россия

³Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, 630090 Новосибирск, Россия

*E-mail: vernigora.andreyu@gmail.com



Рис. 1. Структурная формула бромантана.

Представленные выше примеры демонстрируют актуальность исследований, направленных как на изучение фармакологических свойств азотсодержащих производных монотерпеноидов, так и на разработку высокоэффективных и технологичных способов получения производных этого ряда.

Целью настоящей работы являлась разработка нового технологичного подхода к получению анилов (+)-камфоры и (-)-фенхона, позволяющего получать целевые продукты с хорошими выходами и чистотой. Учитывая, что указанные монотерпеноиды имеют каркасное строение, существует вероятность как перегруппировок по типу Вагнера–Меервейна, так и разрыва их бициклического каркаса с образованием производных циклопентана [13].

Классические способы получения анилов (+)-камфоры, как правило, заключаются в конденсации кетона с замещенными анилинами в присутствии кислот Льюиса или Бренстеда с добавлением в некоторых случаях агентов, необходимых для связывания побочных продуктов, например: $TiCl_4/Et_3N$ [14], *p*-TsOH [15], $Si(OEt)_4/H_2SO_4$ [16], HCl [17]. В аналогичных условиях синтезируют и симметричные анилы, содержащие два монотерпеновых остатка, из диаминов различного строения [18, 19]. Также в литературе описан способ синтеза анилов (+)-камфоры в присутствии молекулярных сит и алюмосиликатного катализатора [20].

Стоит отметить, что при использовании $Si(OEt)_4$ целевой продукт загрязняется олигосилоксанами, избавляться от которых приходится путем дополнительной щелочной обработки, что затрудняет выделение продукта в чистом виде и его очистку, также этот способ не пригоден для веществ, чувствительных к воздействию щелочи. Применение $TiCl_4$, являющегося сильной кислотой Льюиса, требует использования большого избытка амина для связывания выделяющегося HCl.

Наиболее близким к разработанному нами является способ, основанный на взаимодействии (+)-камфоры с $2-H_2NC_6H_4CN$ в присутствии $(i-PrO)_4Ti$ с выходом чистого продукта 48% [21]. Недостатками этого способа являются низкая чистота полученного продукта, невысокий выход в пересчете на чистое вещество, трудоемкое выде-

ление, а также неприменимость для получения веществ, молекулы которых содержат функциональные группы, лабильные по отношению к щелочному гидролизу.

Получение анилов (-)-фенхона представляет собой более сложную задачу в связи с большим экранированием карбонила за счет иного расположения двух метильных групп в молекуле, по сравнению с камфорой. Единичные примеры получения анилов (-)-фенхона заключаются во взаимодействии фенхан-2-тиона (или фенхан-2-селона) с PhN_3 [22] или реакции $2-BrC_6H_4NH_2$ и (-)-фенхона, катализируемой $TiCl_4$ [23]. В работе [22] применение этого метода ограничено использованием труднодоступных и токсичных исходных соединений. Недостатками способа, предложенного в работе [23], является необходимость применения многократного избытка 2-броманилина, расходующегося на образование его солянокислой соли под действием HCl, которая образуется при гидролизе $TiCl_4$, а также невысокими выходами, ограниченной применимостью к получению веществ, лабильных к действию $TiCl_4$, сложной процедурой выделения и необходимостью применения колоночной хроматографии для выделения целевых продуктов в чистом виде.

Предложенный в настоящей работе способ получения анилов (+)-камфоры и (-)-фенхона заключается во взаимодействии исходного кетона, $ArNH_2$ и $(i-PrO)_4Ti$ в мольном соотношении 1 : 1.1 : 0.55–1.1 соответственно, в присутствии полученного *in situ* из $(i-PrO)_4Ti$ и TfOH – комплексного соединения, выполняющего роль гомогенного кислотного катализатора, – в отсутствие растворителя, при 175–180°C (схема 1).

Суть данного подхода к получению анилов терпеноидных кетонов заключается в конденсации карбонильного соединения **1** или **3** с $ArNH_2$, катализируемой комплексом $(i-PrO)_2Ti(OTf)_2 \cdot (i-PrOH)_2$ **5**, полученным *in situ* из $(i-PrO)_4Ti$ и TfOH. В этой реакции $(i-PrO)_4Ti$ также является конденсирующим агентом, который под действием воды, образующейся в ходе реакции, гидролизует до TiO_2 , выпадающего в осадок, и *i-PrOH*, который отгоняется из реакционной смеси в процессе образования целевых продуктов (схема 2).

Применение комплекса **5** [24] в качестве катализатора конденсации кетонов **1** и **3** с ариламинами в сочетании с $(i-PrO)_4Ti$ не является традиционным. Данная комбинация направлена на мягкий катализ реакции, сочетающийся со связыванием выделяющейся воды и постоянным удалением образующегося при этом *i-PrOH* из реакционной смеси, что делает процесс образования целевых анилов практически необратимым, а также исключает необходимость применения большого избытка $ArNH_2$.

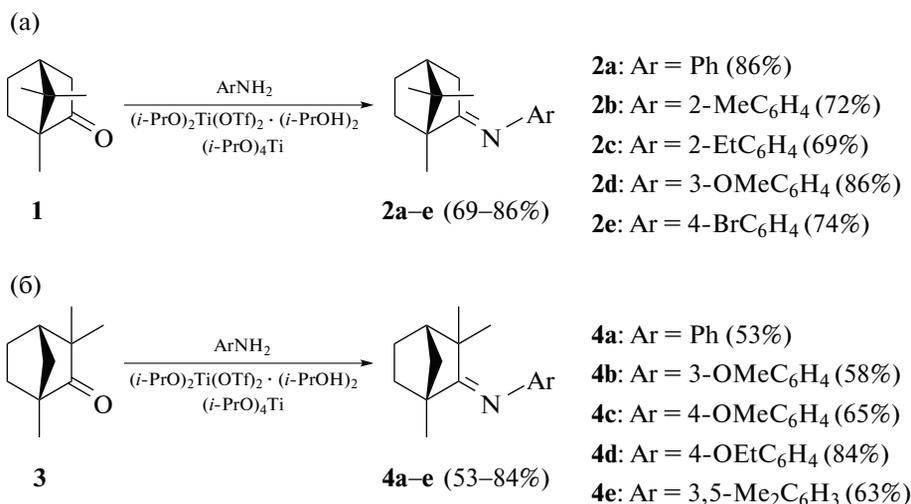


Схема 1. Получение анилов (+)-камфоры **2a–e** (а) и (–)-фенхона **4a–e** (б).

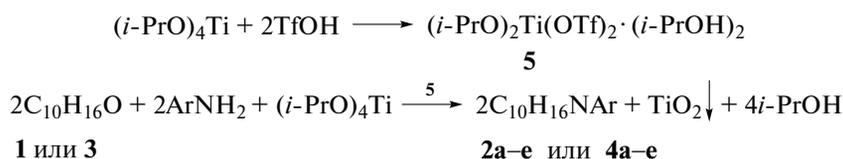


Схема 2

Чтобы оценить влияние комплекса **5** в качестве катализатора на эффективность протекания реакции, была проведена серия экспериментов с использованием предложенного катализатора и без него в одинаковых условиях (табл. 1). На примере взаимодействия монотерпеноидных кетон **1** и **3** с простейшим представителем гомологического ряда ариламинов – анилином – удалось показать, что использование катализатора действительно обеспечивает увеличение выходов целевых продуктов. Наличие комплекса **5** в реакционной массе в большей степени повышает эффективность реакции конденсации (–)-фенхона с соответствующим ариламином. Данные закономерности будут распространяться и на взаимодействия с замещенными анилинами.

Необходимость применения избытка $(\text{i-PrO})_4\text{Ti}$ обусловлена его гидролитической лабильностью и возможностью частичного гидролиза в ходе проведения реакции. Кроме этого, по мере протекания процесса $(\text{i-PrO})_4\text{Ti}$ расходуется на связывание образующейся воды, а его избыток позволяет предупредить существенное замедление реакции во второй ее половине. На примере получения соединений **2b,c** на основе *орто*-производных анилина, содержащих наиболее экранированную аминогруппу, исследовано влияние

соотношения исходных реагентов на выход целевых продуктов реакции (табл. 2).

Таким образом, установлено, что использование 0.825 экв. $(\text{i-PrO})_4\text{Ti}$ по отношению к исходному кетону является оптимальным условием, позволяющим получать целевые анилы **2b,c** с максимальным выходом (72 и 69% соответственно). Содержание 0.55 экв. $(\text{i-PrO})_4\text{Ti}$ в реакции снижает выход целевых анилов **2b,c** до 59 и 50%, а 1.1 экв. $(\text{i-PrO})_4\text{Ti}$ – до 61 и 43% соответственно. Другими словами, как разбавление реакционной массы $(\text{i-PrO})_4\text{Ti}$, так и значительное уменьшение количества конденсирующего агента (за счет ухудшения связывания воды, выделяющейся в

Таблица 1. Влияние комплекса **5** в качестве катализатора на выход целевых продуктов **2a** и **4a**

Соединение	Наличие катализатора в системе	Выход, %
2a	–	32
	+	86
4a	–	15
	+	53

Таблица 2. Влияние соотношения реагентов на выход целевых продуктов **2b** и **2c**

Соединение	Соотношения исходных реагентов (+)-камфора : AgNH_2 : $(i\text{-PrO})_4\text{Ti}$	Выход, %
2b	1 : 1.1 : 0.55	59
	1 : 1.1 : 0.825	72
	1 : 1.1 : 1.1	61
2c	1 : 1.1 : 0.55	50
	1 : 1.1 : 0.825	69
	1 : 1.1 : 1.1	43

ходе реакции) приводит к понижению выхода целевых веществ.

Таким образом, разработан эффективный способ получения анилов (+)-камфоры и (–)-фенхона, которые могут представлять интерес ввиду ряда ценных практических свойств. Предложенный метод заключается во взаимодействии монотерпеноидных кетонов с AgNH_2 без растворителя в присутствии $(i\text{-PrO})_4\text{Ti}$ в соотношении 1 : 1.1 : 0.825 соответственно и комплексного катализатора $(i\text{-PrO})_2\text{Ti}(\text{OTf})_2 \cdot (i\text{-PrOH})_2$. Найденное оптимальное соотношение реагентов позволяет получать целевые продукты с хорошими выходами и чистотой.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ^1H и ^{13}C ЯМР соединений **2d–e**, **4a–e** регистрировали на спектрометре Bruker AV600 (США) (600 и 150 МГц соответственно) в CDCl_3 . Спектры ^1H и ^{13}C ЯМР соединений **2a–c** регистрировали на спектрометре Bruker AV600 (США) (600 и 150 МГц соответственно) в C_6D_6 . Химические сдвиги ядер ^1H и ^{13}C приведены относительно Me_4Si или сигналов растворителя (CDCl_3 : δ_{H} 7.26 м. д., δ_{C} 77.06 м. д.; C_6D_6 : δ_{H} 7.16 м. д., δ_{C} 128.00 м. д.). Двумерные спектры ^1H – ^{13}C HSQC соединений **2a–e**, **4a–e** регистрировали с использованием методики Z-градиентных импульсов (время смешивания 700 мс).

Для проведения тонкослойной хроматографии использовали пластинки Polygram Sil G/UV254 (Macherey-Nagel, Германия), визуализация пятен соединений в УФ-свете. Значения R_f веществ указаны для элюента (циклогексан : EtOAc = 19 : 1 (об.)).

Масс-спектры высокого разрешения соединений **2a–e**, **4a–e** регистрировали на приборе Bruker Maxis (США).

Показатель преломления измеряли на рефрактометре ИРФ-454Б2М (Россия).

Для синтеза использовали реагенты фирмы “Alfa Aesar” и растворители фирмы “Компонент-Реактив”.

Общая методика получения анилов (+)-камфоры 2a–e и (–)-фенхона 4a–e. К 12.2 мл $(i\text{-PrO})_4\text{Ti}$ (11.72 г, 41.25 ммоль) последовательно добавляли 0.25 мл $\text{CF}_3\text{S}(\text{O})_2\text{OH}$ (0.42 г, 2.75 ммоль), 7.61 г монотерпеноидного кетона **1** или **3** (50 ммоль) и соответствующее производное анилина (55 ммоль). Полученную смесь нагревали с нисходящим холодильником и защитой от влаги воздуха при температуре бани 175–180°C до практически полной отгонки расчетного количества $i\text{-PrOH}$. Далее реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры, обрабатывали $t\text{-BuOMe}$ и выливали в 100 мл насыщенного водного раствора NaHCO_3 . После интенсивного перемешивания в течение 15 мин смесь фильтровали от осадка TiO_2 на воронке Бюхнера. Осадок на фильтре промывали $t\text{-BuOMe}$ и хорошо отжимали. От фильтрата отделяли органический раствор, промывали его насыщенным водным раствором NaCl , фильтровали через тонкий слой силикагеля для тонкослойной хроматографии и отгоняли растворитель при пониженном давлении. Кубовый остаток фракционировали в вакууме.

N-[(1R)-камфан-2-илиден]-анилин 2a. Выход 9.71 г (86%). $n_D^{23} = 1.5430$. $R_f = 0.35$. $T_{\text{кип.}} = 134\text{–}139^\circ\text{C}$ (5 мм рт.ст.) (ср. $T_{\text{кип.}} = 164.5\text{–}166^\circ\text{C}$ (15 мм рт.ст.) [25], 225°C (65 мм рт.ст.) [26]). ^1H ЯМР (600 МГц, C_6D_6 , δ , м. д., J , Гц): 0.74 (с, 3H, C(7)CH₃ камфан), 0.76 (с, 3H, C(7)CH₃ камфан), 0.96–1.00 (м, 1H, C(5)H камфан), 1.20 (с, 3H, C(1)CH₃ камфан), 1.44–1.48 (м, 1H, C(6)H камфан), 1.54 (т, J 4.4 Гц, 1H, C(4)H камфан), 1.54–1.64 (м, 2H, C(5,6)H камфан), 1.58 (д, J 17.6 Гц, 1H, C(3)H камфан), 2.04 (ддд, J 17.6, 4.8, 2.6 Гц, 1H, C(3)H камфан), 6.78–6.81 (м, 2H, C(2,6)^{Ar}H), 6.95 (тт, J 7.2, 4.7 Гц, 1H, C(4)^{Ar}H), 7.20–7.23 (м, 2H, C(3,5)^{Ar}H). Спектр ^1H ЯМР согласуется с представленным в литературе [27]. ^{13}C ЯМР (150 МГц, C_6D_6 , δ , м. д.): 11.99, 19.38, 19.99, 28.01, 32.76, 36.47, 44.49, 47.37, 54.47, 120.11, 120.56, 130.63, 153.56, 183.28. Масс-спектр, m/z : 228.1747 $[\text{M} + \text{H}]^+$; вычислено для $\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{N}$, $\text{M} + \text{H}$: 228.1744.

N-[(1R)-камфан-2-илиден]-2-метиланилин 2b. Выход 8.70 (72%). $n_D^{23} = 1.5345$. $R_f = 0.38$. $T_{\text{кип.}} = 137\text{–}143^\circ\text{C}$ (5.1 мм рт.ст.). ^1H ЯМР (600 МГц, C_6D_6 , δ , м. д., J , Гц): 0.73 (с, 3H, C(7)CH₃ камфан), 0.76 (с, 3H, C(7)CH₃ камфан), 0.96–0.99 (м, 1H, C(5)H камфан), 1.21 (с, 3H, C(1)CH₃ камфан), 1.44–1.48 (м, 1H, C(6)H камфан), 1.47 (д, J 17.6 Гц, 1H, C(3)H камфан), 1.53 (т, J 4.4 Гц, 1H, C(4)H камфан), 1.56–1.66 (м, 2H, C(5,6)H камфан), 1.93 (ддд, J 17.6, 4.7, 2.4 Гц, 1H, C(3)H камфан), 2.11 (с,

3H, C(2)^{Ar}CH₃), 6.63 (дд, *J* 7.7, 1.3 Гц, 1H, C(6)^{Ar}H), 6.96 (тд, *J* 7.7, 1.3 Гц, 1H, C(4)^{Ar}H), 7.09 (т, *J* 7.6 Гц, 1H, C(5)^{Ar}H), 7.11 (д, *J* 7.5 Гц, 1H, C(3)^{Ar}H). ¹³C ЯМР (150 МГц, C₆D₆, δ, м. д.): 11.91, 18.16, 19.40, 20.09, 28.00, 32.97, 37.07, 44.48, 47.46, 54.58, 119.07, 123.60, 127.08, 127.69, 131.05, 151.95, 183.28. Спектры ¹H, ¹³C ЯМР согласуются с представленными в литературе [16]. Масс-спектр, *m/z*: 242.1903 [M + H]⁺; вычислено для C₁₇H₂₃N, M + H: 242.1910.

N-[(1*R*)-камфан-2-илиден]-2-этиланилин **2с**.

Выход 8.81 г (69%). *n*_D²⁴ = 1.5370. *R*_f = 0.43. *T*_{кип.} = 128–135°C (2.3 мм рт.ст.). ¹H ЯМР (600 МГц, C₆D₆, δ, м. д., *J*, Гц): 0.76 (с, 3H, C(7)CH₃ камфан), 0.78 (с, 3H, C(7)CH₃ камфан), 0.97–1.01 (м, 1H, C(5)H камфан), 1.19 (т, *J* 7.6 Гц, 3H, CH₂CH₃), 1.21 (с, 3H, C(1)CH₃ камфан), 1.44–1.65 (м, 4H, C(4,5,6,6)H камфан), 1.53 (д, 1H, *J* 17.6 Гц, C(3)H камфан), 2.03 (ддд, *J* 17.6, 4.7, 2.4 Гц, 1H, C(3)H камфан), 2.51–2.64 (м, 2H, CH₂CH₃), 6.62 (д, *J* 7.8 Гц, 1H, C(6)^{Ar}H), 6.96 (т, *J* 7.5 Гц, 1H, C(4)^{Ar}H), 7.09 (т, *J* 7.6 Гц, 1H, C(5)^{Ar}H), 7.19 (д, *J* 7.5 Гц, 1H, C(3)^{Ar}H). ¹³C ЯМР (150 МГц, C₆D₆, δ, м. д.): 11.91, 14.96, 19.40, 20.09, 25.27, 28.00, 32.98, 36.93, 44.45, 47.46, 54.64, 119.26, 123.92, 127.11, 129.35, 134.32, 151.25, 182.59. Масс-спектр, *m/z*: 256.2060 [M + H]⁺; вычислено для C₁₈H₂₅N, M + H: 256.2052.

N-[(1*R*)-камфан-2-илиден]-3-метоксианилин **2д**.

Выход 11.12 г (86%). *n*_D²³ = 1.5450. *R*_f = 0.20. *T*_{кип.} = 142–162°C (4.1 мм рт.ст.) (ср. *T*_{кип.} = 246–249°C (350 мм рт.ст.) [26]). ¹H ЯМР (600 МГц, CDCl₃, δ, м. д., *J*, Гц): 0.88 (с, 3H, C(7)CH₃ камфан), 0.98 (с, 3H, C(7)CH₃ камфан), 1.12 (с, 3H, C(1)CH₃ камфан), 1.24–1.28 (м, 2H, C(5,6)H камфан), 1.52–1.57 (м, 1H, C(4)H камфан), 1.78–1.82 (м, 2H, C(5,6)H камфан), 1.87–1.91 (м, 1H, C(3)H камфан), 2.26 (дт, *J* 10.2, 4.2, 3.6 Гц, 1H, C(3)H камфан), 3.78 (с, 3H, OCH₃), 6.36 (т, *J* 7.8 Гц, 2H, C(2,6)^{Ar}H), 6.61 (дд, *J* 6.0, 2.4 Гц, 1H, C(4)^{Ar}H), 7.19 (т, *J* 7.5 Гц, 1H, C(5)^{Ar}H), 7.19 (т, *J* 7.5 Гц, 1H, C(5)^{Ar}H). ¹³C ЯМР (150 МГц, CDCl₃, δ, м. д.): 11.21, 18.97, 19.55, 27.32, 32.02, 36.22, 43.72, 47.33, 54.18, 55.21, 99.84, 102.49, 106.50, 129.70, 149.30, 160.22, 182.94. Масс-спектр, *m/z*: 258.1852 [M + H]⁺; вычислено для C₁₇H₂₃NO, M + H: 258.1854.

4-Бром-*N*-[(1*R*)-камфан-2-илиден]анилин **2е**.

Выход 11.30 г (74%). *n*_D²⁴ = 1.5660. *R*_f = 0.39. *T*_{кип.} = 130–135°C (1.1 мм рт.ст.). ¹H ЯМР (600 МГц, CDCl₃, δ, м. д., *J*, Гц): 0.88 (с, 3H, C(7)CH₃ камфан), 0.99 (с, 3H, C(7)CH₃ камфан), 1.07 (с, 3H, C(1)CH₃ камфан), 1.14–1.29 (м, 1H, C(5)H камфан), 1.46–1.53 (м, 1H, C(4)H камфан), 1.68–1.78 (м, 2H, C(5,6)H камфан), 1.81–1.91 (м, 2H,

C(3,6)H камфан), 2.13–2.20 (м, 1H, C(3)H камфан), 6.58–6.63 (м, 2H, C(2,6)^{Ar}H), 7.35–7.39 (м, 2H, C(3,5)^{Ar}H). ¹³C ЯМР (150 МГц, CDCl₃, δ, м. д.): 11.23, 19.13, 19.76, 27.36, 32.18, 36.13, 43.79, 46.85, 53.88, 117.75, 122.91, 128.87, 153.34, 184.71. Масс-спектр, *m/z*: 306.0852 [M + H]⁺, C₁₆H₂₀⁷⁹BrN; 308.0831 [M + H]⁺, C₁₆H₂₀⁸¹BrN; вычислено для C₁₆H₂₀BrN, M + H: 307.2481.

N-[(1*R*)-фенхан-2-илиден]анилин **4а**. Смесь изомеров. Выход 5.98 г (53%). *n*_D²³ = 1.5410. *R*_f = 0.43. *T*_{кип.} = 124–128°C (4.4 мм рт.ст.) (ср. *T*_{кип.} = 154–156°C (11 мм рт.ст.) [28]). ¹H ЯМР (600 МГц, CDCl₃, δ, м. д., *J*, Гц): 0.72 (с, 3H, C(1)CH₃ фенхан), 0.87 (с, 3H, C(3)CH₃ фенхан), 1.05 (с, 3H, C(3)CH₃ фенхан), 1.16–1.32 (м, 3H, C(6,7,7)H фенхан), 1.44–1.70 (м, 1H, C(5)H фенхан), 1.80–1.92 (м, 2H, C(5,6)H фенхан), 1.99–2.02 (1H, м, C(4)H фенхан), 6.72 (д, *J* 7.8 Гц, 2H, C(2,6)^{Ar}H), 6.95 (т, *J* 7.2 Гц, 1H, C(4)^{Ar}H), 7.20 (т, *J* 7.4 Гц, 2H, C(3,5)^{Ar}H). ¹³C ЯМР (150 МГц, CDCl₃, δ, м. д.): 17.28, 19.10, 24.33, 24.50, 25.13, 25.32, 26.13, 26.35, 33.93, 35.15, 42.25, 45.27, 45.67, 46.75, 49.24, 119.17, 119.57, 121.87, 122.09, 127.86, 128.02, 150.75, 151.14, 185.79. Масс-спектр, *m/z*: 228.1747 [M + H]⁺; вычислено для C₁₆H₂₁N, M + H: 228.1744.

3-Метокси-*N*-[(1*R*)-фенхан-2-илиден]анилин **4б**.

Смесь изомеров. Выход 7.54 г (58%). *n*_D²³ = 1.5460. *R*_f = 0.19 (син-форма), *R*_f = 0.27 (анти-форма). *T*_{кип.} = 155–167°C (5.9 мм рт.ст.). ¹H ЯМР (600 МГц, CDCl₃, δ, м. д., *J*, Гц): 0.78 (с, 3H, C(1)CH₃ фенхан), 0.90 (с, 3H, C(3)CH₃ фенхан), 1.04 (с, 3H, C(3)CH₃ фенхан), 1.17–1.27 (м, 3H, C(6,7,7)H фенхан), 1.44–1.67 (м, 1H, C(5)H фенхан), 1.80–1.91 (м, 2H, C(5,6)H фенхан), 1.96–2.01 (м, 1H, C(4)H фенхан), 3.77 (с, 3H, OCH₃), 6.28–6.33 (м, 2H, C(2,6)^{Ar}H), 6.52 (д, *J* 7.9 Гц, 1H, C(4)^{Ar}H), 7.06–7.12 (м, 1H, C(5)^{Ar}H). ¹³C ЯМР (150 МГц, CDCl₃, δ, м. д.): 17.28, 18.96, 22.63, 24.31, 24.58, 25.14, 25.58, 26.24, 26.34, 33.94, 35.14, 42.26, 45.26, 45.69, 49.26, 55.00, 55.11, 104.96, 105.37, 107.61, 107.83, 111.98, 112.37, 128.62, 128.80, 129.92, 152.10, 159.45, 185.83. Масс-спектр, *m/z*: 258.1852 [M + H]⁺; вычислено для C₁₇H₂₃NO, M + H: 258.1854.

4-Метокси-*N*-[(1*R*)-фенхан-2-илиден]анилин **4с**.

Смесь изомеров. Выход 8.45 г (65%). *n*_D²³ = 1.5460. *R*_f = 0.18. *T*_{кип.} = 145–155°C (4 мм рт.ст.). ¹H ЯМР (600 МГц, CDCl₃, δ, м. д., *J*, Гц): 0.72 (с, 3H, C(1)CH₃ фенхан), 0.86 (с, 3H, C(3)CH₃ фенхан), 1.03 (с, 3H, C(3)CH₃ фенхан), 1.16–1.26 (м, 3H, C(6,7,7)H фенхан), 1.42–1.69 (м, 2H, C(5,6)H фенхан), 1.78–1.90 (м, 2H, C(4,5)H фенхан), 3.77 (с, 3H, OCH₃), 6.63 (д, *J* 8.4 Гц, 2H, C(2,6)^{Ar}H), 6.75–6.80 (м, 2H, C(3,5)^{Ar}H). ¹³C ЯМР (150 МГц,

CDCl_3 , δ , м. д.): 17.35, 19.21, 21.42, 21.70, 24.41, 24.58, 25.14, 25.35, 26.14, 26.37, 33.95, 35.12, 42.26, 45.40, 45.68, 49.35, 55.32, 55.61, 113.23, 113.38, 114.79, 114.90, 120.11, 120.48, 144.10, 144.52, 154.92, 155.16, 186.79. Масс-спектр, m/z : 258.1852 $[\text{M} + \text{H}]^+$; вычислено для $\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{NO}$, $\text{M} + \text{H}$: 258.1854.

4-Этокси-N-[(1R)-фенхан-2-илиден]анилин 4д.

Смесь изомеров. Выход 11.40 г (84%). $n_D^{23} = 1.5380$. $R_f = 0.21$. $T_{\text{кип.}} = 135\text{--}145^\circ\text{C}$ (2.8 мм рт.ст.). ^1H ЯМР (600 МГц, CDCl_3 , δ , м. д., J , Гц): 0.72 (с, 3H, C(1)CH₃ фенхан), 0.86 (с, 3H, C(3)CH₃ фенхан), 1.02 (с, 3H, C(3)CH₃ фенхан), 1.16–1.20 (м, 3H, C(6,7,7)H фенхан), 1.26 (т, J 13.8, 6.0 Гц, 3H, OCH₂CH₃), 1.35–1.54 (м, 2H, C(5,6)H фенхан), 1.58–1.89 (м, 2H, C(4,5)H фенхан), 3.93–4.00 (м, 2H, OCH₂), 6.57–6.62 (м, 2H, C(2,6)^{Ar}H), 6.74–6.77 (м, 2H, C(3,5)^{Ar}H). ^{13}C ЯМР (150 МГц, CDCl_3 , δ , м. д.): 14.86, 14.93, 17.34, 19.19, 22.84, 24.40, 24.56, 25.13, 25.34, 26.12, 26.37, 33.93, 35.10, 42.23, 45.37, 45.65, 49.33, 63.49, 113.90, 114.06, 115.21, 115.68, 120.00, 120.43, 154.23, 154.41, 186.34, 186.65. Масс-спектр, m/z : 272.2009 $[\text{M} + \text{H}]^+$; вычислено для $\text{C}_{18}\text{H}_{25}\text{NO}$, $\text{M} + \text{H}$: 272.2009.

3,5-Диметил-N-[(1R)-фенхан-2-илиден]анилин 4е. Смесь изомеров. Выход 7.99 г (63%). $R_f = 0.56$. $T_{\text{кип.}} = 145\text{--}151^\circ\text{C}$ (6.1 мм рт.ст.). ^1H ЯМР (600 МГц, CDCl_3 , δ , м. д., J , Гц): 0.77 (с, 3H, C(1)CH₃ фенхан), 0.88 (с, 3H, C(3)CH₃ фенхан), 0.98 (с, 3H, C(1)CH₃ фенхан), 1.23–1.27 (м, 3H, C(6,7,7)H фенхан), 1.52–1.57 (м, 1H, C(5)H фенхан), 1.73–1.81 (м, 2H, C(5,6)H фенхан), 1.87–1.92 (м, 1H, C(4)H фенхан), 2.25 (с, 6H, C(3,5)^{Ar}CH₃), 6.33 (м, 1H, C(2,6)^{Ar}H), 6.58 (д, J 7.9 Гц, 1H, C(4)^{Ar}H). ^{13}C ЯМР (150 МГц, CDCl_3 , δ , м. д.): 11.13, 18.92, 19.03, 19.45, 19.66, 27.31, 31.95, 36.10, 43.66, 47.08, 53.84, 118.35, 119.34, 122.96, 152.00, 184.71. Масс-спектр, m/z : 256.2060 $[\text{M} + \text{H}]^+$; вычислено для $\text{C}_{18}\text{H}_{25}\text{N}$, $\text{M} + \text{H}$: 256.2062.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена с использованием парка приборов Центра коллективного пользования (ЦКП) Института органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук.

ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Исследование выполнено за счет гранта Российского Научного Фонда № 22-13-20062, <https://rscf.ru/project/22-13-20062/> и гранта Администрации Волгоградской области по соглашению № 2 от 10.06.2022 г.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СОБЛЮДЕНИЕ ЭТИЧЕСКИХ НОРМ

Настоящая статья не содержит описания выполненных авторами исследований с участием людей или использованием животных в качестве объектов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Chernyshov V.V., Popadyuk I.I., Yarovaya O.I., Salakhutdinov N.F. // Top. Curr. Chem. 2022. V. 380. № 5. P. 42. <https://doi.org/10.1007/s41061-022-00399-1>
2. Yarovaya O.I., Salakhutdinov N.F. // Russ. Chem. Rev. 2021. V. 90. № 4. P. 488–510. <https://doi.org/10.1070/RCR4969>
3. Машковский М.Д. Лекарственные средства. 16-е изд., перераб., испр. и доп. М.: Изд-во Новая волна, 2012. 1216 с.
4. Zielińska-Błajet M., Feder-Kubis J. // Int. J. Mol. Sci. 2020. V. 21. № 19. P. 7078. <https://doi.org/10.3390/ijms21197078>
5. Sokolova A.S., Yarovaya O.I., Baev D.S., Shernyukov A.V., Shtro A.A., Zarubaev V.V., Salakhutdinov N.F. // Eur. J. Med. Chem. 2017. V. 127. P. 661–670. <https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2016.10.035>
6. Sokolova A.S., Yarovaya O.I., Shernyukov A.V., Gatilov Y.V., Razumova Y.V., Zarubaev V.V., Tretiak T.S., Pokrovsky A.G., Kiselev O.I., Salakhutdinov N.F. // Eur. J. Med. Chem. 2015. V. 105. P. 263–273. <https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2015.10.010>
7. Sokolova A.S., Yarovaya O.I., Shernyukov A.V., Pokrovsky M.A., Pokrovsky A.G., Lavrinenko V.A., Zarubaev V.V., Tretiak T.S., Anfimov P.M., Kiselev O.I., Beklemishev A.B., Salakhutdinov N.F. // Bioorg. Med. Chem. 2013. V. 21. № 21. P. 6690–6698. <https://doi.org/10.1016/j.bmc.2013.08.014>
8. Artyushin O.I., Sharova E.V., Vinogradova N.M., Genkina G.K., Moiseeva A.A., Klemenkova Z.S., Orshanskaya I.R., Shtro A.A., Kadyrova R.A., Zarubaev V.V., Yarovaya O.I., Salakhutdinov N.F., Brel V.K. // Bioorg. Med. Chem. Lett. 2017. V. 27. № 10. P. 2181–2184. <https://doi.org/10.1016/j.bmcl.2017.03.051>
9. Artyushin O.I., Moiseeva A.A., Zarubaev V.V., Slita A.V., Galochkina A.V., Muryleva A.A., Borisevich S.S., Yarovaya O.I., Salakhutdinov N.F., Brel V.K. // Chem. Biodivers. 2019. V. 16. № 11. P. e1900340. <https://doi.org/10.1002/cbdv.201900340>
10. Da Silva E., Da Silva Araújo A., Moraes A., De Souza L., Silva Lourenço M., De Souza M., Wardell J., Wardell S. // Sci. Pharm. 2016. V. 84. № 3. P. 467–483. <https://doi.org/10.3390/scipharm84030467>
11. Вернигора А.А., Нулидин Д.А., Давиденко А.В., Фан Нгок Ту, Губин С.Г., Губина Е.В., Ваниев М.А., Новиков И.А. // Изв. ВолгГТУ. 2021. V. 252. № 5. С. 47–52. <https://doi.org/10.35211/1990-5297-2021-5-252-47-52>
12. Winfield S. Age resistor. Патент US 2211629A. 1936.

13. Chernyshov V.V., Yarovaya O.I., Vatsadze S.Z., Borisevich S.S., Trukhan S.N., Gatilov Yu.V., Peshkov R.Yu., Eltsov I.V., Martyanov O.N., Salakhutdinov N.F. // *European J. Org. Chem.* 2021. V. 2021. № 3. P. 452–463.
<https://doi.org/10.1002/ejoc.202001397>
14. Zhou J., Liu X., Sun Z. // *Heterocycles.* 2016. V. 92. № 5. P. 944–953.
<https://doi.org/10.3987/COM-16-13434>
15. Strekowski L., Patterson S.E., Janda L., Wydra R.L., Harden D.B., Lipowska M., Cegla M.T. // *J. Org. Chem.* 1992. V. 57. № 1. P. 196–201.
<https://doi.org/10.1021/jo00027a037>
16. Love B.E., Ren J. // *J. Org. Chem.* 1993. V. 58. № 20. P. 5556–5557.
<https://doi.org/10.1021/jo00072a051>
17. Schmitt J., Suquet M., Callet G., Raveux R. // *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1962. P. 444–455.
18. Sokolova A.S., Yarovaya O.I., Korchagina D.V., Zarubaev V.V., Tretiak T.S., Anfimov P.M., Kiselev O.I., Salakhutdinov N.F. // *Bioorganic Med. Chem.* 2014. V. 22. № 7. P. 2141–2148.
<https://doi.org/10.1016/j.bmc.2014.02.038>
19. Raza Z., Dakovic S., Vinkovic V., Sunjic V. // *Croat. Chem. Acta.* 1996. V. 69. P. 1545–1559.
20. Delogu G., De Lucchi O., Fois M.P., Valle G. // *Phosphorus. Sulfur. Silicon Relat. Elem.* 1990. V. 47. № 3–4. P. 417–425.
<https://doi.org/10.1080/10426509008037997>
21. Love B.E., Boston T.S., Nguyen B.T., Rorer J.R. // *Org. Prep. Proced. Int.* 1999. V. 31. № 4. P. 399–405.
<https://doi.org/10.1080/00304949909355728>
22. Guziec F.S., Moustakis C.A. // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1984. № 1. P. 63–64.
<https://doi.org/10.1039/C39840000063>
23. Hiroi K., Watanabe K. // *Tetrahedron Asymmetry.* 2001. V. 12. № 22. P. 3067–3071.
[https://doi.org/10.1016/S0957-4166\(01\)00546-8](https://doi.org/10.1016/S0957-4166(01)00546-8)
24. Motoyama Y., Tanaka M., Mikami K. // *Inorg. Chim. Acta.* 1997. V. 256. № 2. P. 161–163.
[https://doi.org/10.1016/S0020-1693\(97\)05471-6](https://doi.org/10.1016/S0020-1693(97)05471-6)
25. Reddelien M. // *Chem. Ber.* 1920. V. 53. P. 352.
26. Saccardi L. // *Ann. Chim.* 1932. V. 22. P. 88.
27. Kafka S., Aigner R., Kappe T. // *J. Heterocycl. Chem.* 2006. V. 43. № 4. P. 1105–1109.
<https://doi.org/10.1002/jhet.5570430444>

NOVEL EFFICIENT SYNTHETIC PATHWAY (+)-CAMPHOR AND (–)-FENCHONE ANILS UNDER HOMOGENOUS CATALYSIS

A. A. Vernigora^{a, #}, R. V. Brunilin^a, V. V. Burmistrov^a, A. V. Davidenko^a, M. B. Nawrozkiy^b, N. A. Salykin^a, V. V. Chernyshov^{b, c}, and Academician of the RAS I. A. Novakov^a

^a*Volgograd State Technical University, 400005 Volgograd, Russian Federation*

^b*Sirius University of Science and Technology, 354340 Krasnodar Krai, Sirius Federal Territory, Russian Federation*

^c*Novosibirsk State University, 630090 Novosibirsk, Russian Federation*

[#]*E-mail: vernigora.andrey@gmail.com*

An efficient approach to the synthesis of (+)-camphor and (–)-fenchone anils has been developed, which consists in the interaction of the corresponding bicyclic monoterpene ketones with substituted anilines in the presence of the $(i\text{-PrO})_2\text{Ti}(\text{OTf})_2 \cdot (i\text{-PrOH})_2$ complex obtained *in situ*, as a homophasic catalyst, and $(i\text{-PrO})_4\text{Ti}$, as a dehydrating agent. The advantage of the proposed method lies not only in obtaining target products with good yields and high purity, but also in a simplified procedure for isolating target substances, which, in turn, are of interest as pharmacologically active compounds, antioxidants for rubber compounds and components of compositions for 3D-print.

Keywords: anils, (+)-camphor, (–)-fenchone, irreversible condensation, Ti-catalysed reaction

УДК 621.892

Статья посвящается юбилею члена-корреспондента РАН Лapidуса Альберта Львовича

НОВАЯ ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНАЯ ПРИСАДКА К СМАЗОЧНЫМ МАСЛАМ НА ОСНОВЕ СЕРОСОДЕРЖАЩЕГО ПРОИЗВОДНОГО 2,6-ДИМЕТИЛФЕНОЛА

© 2023 г. Е. Г. Бордубанова¹, Э. Ю. Оганесова¹, А. С. Лядов^{1,*}, О. П. Паренаго^{1,**}

Поступило 30.05.2023 г.

После доработки 11.07.2023 г.

Принято к публикации 17.07.2023 г.

Синтезированы и охарактеризованы новые диалкилдитиопроизводные 2,6-диметилфенола. Впервые исследованы полифункциональные свойства этих соединений как присадок к смазочным маслам в процессах трения и износа в режиме граничного трения, как ингибиторов высокотемпературного окисления углеводородов и как протекторов металлических поверхностей. Установлено, что уже при содержании в смазочных маслах синтезированных присадок в количестве 0.5 мас. % противоизносные свойства улучшаются более чем в два раза. Показано, что присадки проявляют комплексное антиокислительное действие и высокую эффективность на всех стадиях процесса окисления, и даже при сверхнизких концентрациях (0.005 мас. %) их способность противостоять окислению превышает широко используемые аналоги. Новые присадки представляют значительный интерес для современного смазочного материаловедения, и они могут быть использованы в композициях моторных масел и других смазочных материалах.

Ключевые слова: производные 2,6-диалкилфенола, производные дитиокарбаминовых кислот, присадки к смазочным маслам, трение и износ, антиокислительные свойства, противокоррозионные свойства

DOI: 10.31857/S2686953523600290, EDN: XRSYCI

ВВЕДЕНИЕ

Среди многих важнейших направлений нефтехимии одной из приоритетных задач является поиск путей синтеза новых химических соединений – присадок к смазочным материалам, обеспечивающих их высокоэффективное функционирование в течение длительного периода времени [1]. Особый интерес и перспективу представляет создание полифункциональных соединений, объединяющих в одной молекуле способность влиять на различные свойства смазочных масел (устойчивость к окислению, противоизносные свойства и т.д.). Помимо этого, последние десятилетия характеризуются ужесточением экологического контроля за процессами синтеза и производства горюче-смазочных материалов и приса-

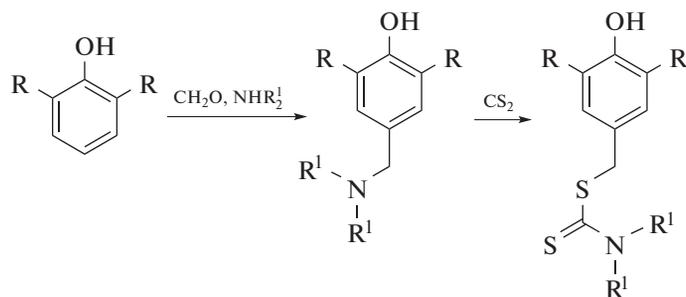
док к ним, за соблюдением соответствующих норм в ходе их эксплуатации [2].

К числу наиболее часто применяемых, традиционных полифункциональных присадок к смазочным маслам принадлежит диалкил(арил)дитиофосфат цинка $[(RO)_2P(S)S]_2Zn$, который известен еще с середины прошлого века, производится до настоящего времени во многих странах и используется в составе пакета присадок к моторным маслам автомобилей. Кроме высокой антиокислительной активности, эта присадка обладает противоизносными свойствами и, отчасти, антикоррозионным действием [3]. Вместе с тем многочисленные исследования показали, что наличие в ее составе атомов фосфора, серы и металла оказывает отрицательное действие на функции различных устройств автомобилей, призванных улучшать экологическую ситуацию в атмосфере Земли [2, 4, 5]. Например, атомы фосфора отравляют катализаторы дожигания выхлопных газов (металлы платиновой группы) [6], атомы серы, выходящие в составе выхлопных газов в виде SO_2 , также отрицательно влияют на катализаторы и

¹Институт нефтехимического синтеза
им. А.В. Топчиева Российской академии наук,
119991 Москва, Россия

*E-mail: lyadov@ips.ac.ru

**E-mail: parenago@ips.ac.ru



где $R = C_2H_5, i-C_4H_9$, $R^1 = C_2H_5, C_4H_9, C_5H_{11}$

Схема 1. Синтез диалкилдитиопроизводных 2,6-диалкилфенола.

препятствуют конверсии оксидов азота в молекулярный азот, атомы металла блокируют работу сажевого фильтра [7]. Негативное влияние цинк-содержащего комплекса на охрану окружающей среды является очевидным, в связи с чем для его замены было предложено большое число различных химических соединений с пониженным содержанием (или полным отсутствием) опасных элементов и проявляющих положительные функциональные свойства [8, 9]. Тем не менее замена дитиофосфата цинка по-прежнему остается весьма актуальной проблемой.

В 1986 г. исследователями под руководством П.И. Санина был осуществлен синтез алкилгидроксibenзильных эфиров диалкилдитиокарбаминных (ДТК) кислот как активных ингибиторов высокотемпературного окисления углеводородов [10, 11]. Синтез протекал в две стадии, где вначале при взаимодействии 2,6-диалкилфенола с вторичным диалкиламином и формальдегидом получали основание Манниха, которое в результате действия CS_2 приводило к образованию дитиопроизводных 2,6-диалкилфенола (схема 1).

Представляло интерес оптимизировать условия синтеза подобных производных и определить их активность в качестве присадок к смазочным маслам в процессах трения и износа, а также в других свойствах, что и явилось целью настоящего исследования.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Двухстадийный синтез 3,5-диметил-4-гидроксibenзильных N,N -диалкилдитиокарбаматов проводили в одном реакторе без выделения промежуточного продукта по методике [10] с тем исключением, что для повышения выходов целевых продуктов и сокращения времени взаимодействия реагентов реакционную смесь подвергали микроволновому облучению мощностью 70 Вт в течение 40 мин. Таким образом, синтезированы два соединения с высоким выходом (более 90 мас. %), содержащие различные алкильные заместители у

атома азота: этильный (3,5-диметил-4-гидроксibenзильный N,N -диэтилдитиокарбамат, ДТК- C_2) и гексильный (3,5-диметил-4-гидроксibenзильный N,N -дигексильный дитиокарбамат, ДТК- C_6), полученный впервые. Структура полученных соединений подтверждена методами ИК-спектроскопии и 1H и ^{13}C ЯМР.

Изучение трибологических свойств полученных соединений, как добавок к смазочным маслам в процессах трения и износа, проводили в виде их раствора в смазочных средах с использованием четырехшариковой машины трения ЧМТ-1 (ГОСТ 9490-75) при нагрузке 196 Н и времени эксперимента 1 ч. В качестве смазочных масел использовали минеральное масло марки И-20А, а также синтетический эфир – диоктилфталат (ДОФ), и поли- α -олефиновое масло марки ПАОМ-4. Концентрацию вводимых присадок изменяли в пределах 0.5–2.0 мас. %.

Антиокислительные свойства присадок исследовали двумя способами. Согласно первому из них, изучали кинетику накопления гидропероксидов при автоокислении n -гексадекана как модели нефтяного смазочного масла. В этом случае в обогреваемый стеклянный реактор с обратным холодильником помещали 20 мл n -гексадекана, содержащего рассчитанное количество присадки, нагревали до $170^\circ C$ и подавали кислород со скоростью потока 12.6 л ч^{-1} . В ходе окисления проводили отбор проб, в которых йодометрическим титрованием определяли содержание гидропероксидов. По второму способу определение термоокислительной стабильности смазочного масла марки И-20А осуществляли на приборе Папок РМ при $180^\circ C$ в течение 6 ч и при этом контролировали такие показатели, как кинематическая вязкость и кислотное число.

Противокоррозионные свойства определяли с помощью универсального измерителя скорости коррозии “Эксперт-004” в среде дистиллированной воды при температуре $80^\circ C$ в течение 1 ч. Исследование защитных свойств по ГОСТ 9054 проводили в камере повышенной влажности $96 \pm 2\%$

Таблица 1. Трибологические свойства синтезированных присадок: диаметр пятна износа $D_{и}$, нагрузка сваривания P_c

Название присадки	Содержание присадки, мас. %	Смазочное масло				
		И-20А		ДОФ		ПАОМ-4
		$D_{и}$, мм	P_c , кгс	$D_{и}$, мм	P_c , кгс	$D_{и}$, мм
ДТК-С ₂	0	0.87	141	0.71	112	0.73
	0.5	0.49	168	0.73	—	0.59
	1.0	0.54	188	0.48	168	—
	2.0	—	—	0.40	—	—
ДТК-С ₆	0	0.87	141	0.71	112	0.73
	0.5	0.38	160	—	—	0.51
	1.0	0.47	178	0.70	160	—
	1.5	0.50	178	0.58	178	—
	2.0	—	—	0.49	150	—
ДТФ-Zn	0	0.87	141	0.71	112	0.73
	0.5	—	—	—	—	0.76
	1.0	0.45	—	—	—	—

и 40°C в трех циклах по 7 ч, а также по стандарту ASTM D943 при выдерживании в масле медных пластин при 120°C в течение 3 ч.

Оценку трибологических, антиокислительных и противокоррозионных свойств проводили сравнением результатов для синтезированных присадок с традиционной полифункциональной присадкой дибутилдитиофосфатом цинка (ДТФ-Zn) при их одинаковом содержании в растворе смазочного материала.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 представлены результаты определения противоизносных и противозадирных свойств в маслах различной природы для синтезированных присадок.

Как следует из данных табл. 1, оба синтезированных соединения (ДТК-С₂, ДТК-С₆) улучшают противоизносные и противозадирные свойства смазочных масел. Введение их уже в количестве 0.5 мас. % от массы масла приводит к снижению диаметра пятна износа в два и более раза.

Дальнейшее повышение концентрации присадки в масле мало влияет, а иногда и несколько ухудшает показатель износа, что часто наблюдается для такого рода зависимостей в углеводородных минеральных маслах. Изучение противоизносной активности традиционной присадки ДТФ-Zn в сопоставимых условиях показало, что ее введение в минеральное масло И-20А приводит к такому же снижению диаметра пятна износа, как в случае с присадкой ДТК-С₆ (0.45 и 0.47 мм соответственно), а введение в синтетическое углеводородное масло ПАОМ-4 не оказывает поло-

жительного противоизносного действия. Введение синтезированных присадок в смазочные масла значимого влияния на противозадирные свойства не оказало.

Антиокислительную активность синтезированных соединений определяли в процессе ингибированного автоокисления *n*-гексадекана по величине индукционного периода до момента появления в реакционной смеси гидропероксида. Как показывают полученные данные, в случае чистого *n*-гексадекана (рис. 1, кривая 1) окисление в жестких условиях приводит к образованию гидропероксидов ROOH, как вторичных продуктов реакции, практически в начальный момент процесса. При введении в масло соединения ДТК-С₆ в количестве 0.02 мас. % (кривая 4) образование гидропероксидов в реакционной смеси не зафиксировано за все время испытания, т.е. более 5 ч. Уменьшение концентрации присадки (кривая 3) привело к появлению гидропероксидов примерно через 100 мин. Использование ДТФ-Zn (кривая 2) в качестве ингибитора окисления незначительно влияло на повышение окислительной стабильности *n*-гексадекана по сравнению с чистым маслом с той лишь разницей, что время достижения максимальной концентрации ROOH достигалось на полчаса позже. В табл. 2 суммированы кинетические параметры по образованию гидропероксидов в ходе ингибированного автоокисления *n*-гексадекана.

Совокупность полученных результатов показывает значительную эффективность синтезированных соединений в сопоставлении с традиционной присадкой ДТФ-Zn. Следует отметить, что в работах [10, 11] антиокислительная активность



Рис. 1. Кинетические кривые накопления гидропероксидов в ходе автоокисления *n*-гексадекана при 170°C и скорости подачи кислорода 12.6 л ч⁻¹: *n*-гексадекан без добавок (1); с добавлением 0.02 мас. % ДТФ-Zn (2); с добавлением 0.005 мас. % ДТФ-C₆ (3); с добавлением 0.02 мас. % ДТФ-C₆ (4).

синтезированных диалкилдитиокарбаминовых производных алкилфенолов показана при определении величины индукционного периода при поглощении кислорода в ходе окисления модельных алкано-нафтеновых углеводородов. Традиционно ингибирующие свойства в окислении у соединений типа пространственно-затрудненных фенолов связывают с их антирадикальной активностью, т.е. с взаимодействием с первичными свободными радикалами (R•) и образованием в системе неактивных (или малоактивных) частиц. Найденная в настоящей работе активность синтезированных соединений в ингибировании образования гидропероксидов свидетельствует об их существенном вкладе в реакцию обрыва цепи окисления. Таким образом, изучаемые присадки проявляют комплексное антиокислительное действие и высокую эффективность на всех стадиях процесса окисления благодаря наличию в молекуле двух функциональных групп.

Результаты по изучению термоокислительной стабильности масла И-20А в аппарате Папок РМ,

содержащего 1 мас. % присадок, представлены в табл. 3.

В результате окисления масла прирост как кинематической вязкости, так и кислотного числа оказался практически сопоставим для испытываемых присадок. Обращает на себя внимание большое (более чем в 20 раз) различие в величине кислотного числа для обеих присадок, измеренного до процесса окисления масла, что может свидетельствовать о появлении соединений кислотного характера уже при растворении присадки ДТФ-Zn в масле.

Исследование противокоррозионных свойств присадок ДТФ-C₆ и ДТФ-Zn по стандарту ASTM D943 показало, что медные пластинки, выдержанные в масле И-20А с присадкой в течение 3 ч при 120°C, имеют одинаковый вид. Оценка по шкале эталонов коррозии соответствует типу 1а (незначительное потускнение) в обоих случаях (рис. 2а). Испытание защитных свойств растворов масла И-20А с присадками при нанесе-

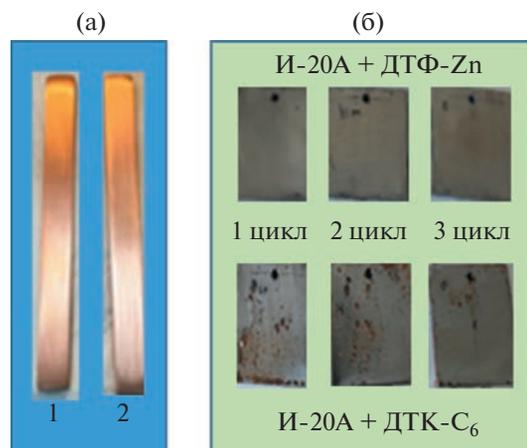


Рис. 2. Исследование противокоррозионных свойств присадок. (а) Вид медных пластин после выдержки в масле И-20А: с присадкой ДТФ-C₆ (1), с присадкой ДТФ-Zn (2). (б) Вид стальных пластин после испытания в условиях высокой влажности: с присадкой ДТФ-C₆ (нижний ряд); с присадкой ДТФ-Zn (верхний ряд).

Таблица 2. Ингибированное автоокисление *n*-гексадекана при температуре 170°C при скорости подачи кислорода 12.6 л ч⁻¹

Состав композиции	Содержание присадки, мас. %	Время окисления, мин	Содержание гидропероксидов [ROOH] _{max} , моль л ⁻¹	Время, при котором достигается [ROOH] _{max} , мин	Индукционный период, мин
<i>n</i> -Гексадекан	0	60	0.272	30	0
<i>n</i> -Гексадекан + ДТФ-C ₆	0.005	160	0.33	120	104
	0.02	300	не определено	>300	>300
<i>n</i> -Гексадекан + ДТФ-Zn	0.005	60	0.322	40	5
	0.02	90	0.314	60	18

Таблица 3. Термоокислительная стабильность присадок в масле И-20А при содержании присадок 1 мас. %

Присадка	Показатель			
	Вязкость кинематическая при 40°C, мм ² с ⁻¹		Кислотное число, мг КОН/г	
	До окисления	После окисления	До окисления	После окисления
ДТФ-Zn	30.0	31.9	2.0	3.2
ДТК-С ₆	30.3	32.5	0.08	0.17

нии их на стальные пластинки и выдерживании их при 40°C и влажности 96% в течение 3 циклов по 7 ч показано на рис. 2б.

Испытания противокоррозионной активности присадок в таких достаточно жестких условиях показали, что действие обеих присадок сопоставимо в случае использования медных пластинок и несколько хуже для присадки ДТК-С₆ в увлажненной атмосфере.

Третий вариант опытов по исследованию антикоррозийных свойств присадок включал измерение скорости коррозии с использованием универсального прибора “Эксперт-004” в среде дистиллированной воды за 1 ч при 80°C; полученные результаты приведены в табл. 4.

Обе присадки обеспечивают значительное уменьшение скорости коррозии, по сравнению с чистым маслом, при этом соединение ДТК-С₆ несколько уступает цинксодержащей присадке.

Таким образом, в результате работы синтезированы и охарактеризованы новые диалкилдитиопроизводные 2,6-диметилфенола. Показаны полифункциональные свойства этих соединений как присадок к смазочным маслам в процессах трения и износа в режиме граничного трения, как ингибиторов высокотемпературного окисления углеводородов и как протекторов металлических поверхностей от коррозии. Сравнение с традиционной полифункциональной присадкой – диалкилдитиофосфатом цинка – позволило установить, что синтезированные соединения проявляют сопоставимые противоизносные и антикоррозионные свойства, но существенно превышают показатели известной присадки в качестве ингиби-

тора высокотемпературного окисления. С учетом повышенных экологических показателей синтезированных соединений (отсутствие в составе их молекул атомов фосфора и металла) они представляют практический интерес для использования в моторных маслах автомобилей и других видов техники.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность к.т.н. И.Р. Татуру (РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина) за исследование противокоррозионных свойств и термоокислительной стабильности присадок.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена в рамках государственного задания Института нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Конфликт интересов у авторов статьи, требующий раскрытия, отсутствует.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рудник Л.Р. Присадки к смазочным материалам. Свойства и применение. Пер. с англ. под ред. Данилова А.М. Санкт-Петербург: Профессия, 2013. 927 с. (Rudnick L.R. Lubricant Additives. Chemistry and Applications. Second Edition. London, New York: CRC Press Taylor & Francis Group, 2009).
2. Hörner D. // J. Synth. Lubrication. 2002. V. 18. № 4. P. 327–347. <https://doi.org/10.1002/jsl.3000180407>
3. Spikes H. // Tribol. Lett. 2004. V. 17. № 3. P. 469–489. <https://doi.org/10.1023/B:TRIL.0000044495.26882.b5>
4. Inoue K., Kurahashi T., Negishi T., Akiyama T., Arimura K., Tasaka K. // SAE Technical Paper. 1992. P. 920654. <https://doi.org/10.4271/920654>
5. Koltsakis G.C., Stamatelos A.M. // Prog. Energy Combust. Sci. 1997. V. 23. № 1. P. 1–39. [https://doi.org/10.1016/S0360-1285\(97\)00003-8](https://doi.org/10.1016/S0360-1285(97)00003-8)
6. Kumar S.V., Rogalo J., Deeba M., Burk P.L., Ferrari V. // SAE Technical Paper. 2003. P. 2003-01-3735. <https://doi.org/10.4271/2003-01-3735>

Таблица 4. Антикоррозионные свойства присадок в масле И-20А, концентрация 1 мас. %

Присадка	Показатель	
	Скорость коррозии (×10 ³), мм/год	Защитный эффект, %
Без присадки	254	0
ДТФ-Zn	56	78
ДТК-С ₆	113	56

7. Franz J., Schmidt J., Schoen C., Harpersheid M., Eckhoff S., Roesch M., Leyrer J. // SAE Technical Paper. 2005. P. 2005-01-1097.
<https://doi.org/10.4271/2005-01-1097>
8. Spikes H. // Lubrication Sci. 2008. V. 20. № 2. P. 103–136.
<https://doi.org/10.1002/lis.57>
9. Паренаго О.П., Оганесова Э.Ю., Лядов А.С., Шареева А.А. // Журн. прикл. хим. 2020. Т. 93. № 11. С. 1523–1542.
<https://doi.org/10.31857/S0044461820110018>
10. Переслегина Н.С., Кузьмина Г.Н., Маркова Е.И., Санин П.И. // Нефтехимия. 1986. Т. 26. № 4. С. 563–570.
11. Переслегина Н.С., Кузьмина Г.Н., Дзюбина М.А., Санин П.И. // Нефтехимия. 1988. Т. 28. № 6. С. 813–822.

A NEW MULTIFUNCTIONAL LUBRICANT ADDITIVE BASED ON A SULFUR-CONTAINING DERIVATIVE OF 2,6-DIMETHYLPHENOL

E. G. Bordubanova^a, E. Yu. Oganeseva^a, A. S. Lyadov^{a,#}, and O. P. Parenago^{a,##}

^a*A.V. Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences, 119991 Moscow, Russian Federation*

[#]*E-mail: lyadov@ips.ac.ru*

^{##}*E-mail: parenago@ips.ac.ru*

New dialkyldithio derivatives of 2,6-dimethylphenol have been synthesized and characterized. For the first time, the polyfunctional properties of these compounds have been studied as additives to lubricating oils in the processes of friction and wear in the boundary friction regime, as inhibitors of high-temperature oxidation of hydrocarbons, and as protectors of metal surfaces. It has been established that already with the content of synthesized additives in lubricating oils in the amount of 0.5 wt. % antiwear properties are improved more than twice. It has been shown that additives exhibit a complex antioxidant effect and high efficiency at all stages of the oxidation process, and even at ultra-low concentrations (0.005 wt. %), their ability to resist oxidation exceeds widely used analogs. New additives are of considerable interest to modern lubrication science, and they can be used in motor oil compositions and other lubricants.

Keywords: 2,6-dialkylphenol derivatives, dithiocarbamic acid derivatives, lubricating oil additives, friction and wear, antioxidant properties, anticorrosion properties

УДК 544.478.02, 544.478.1

Статья посвящается юбилею члена-корреспондента РАН Альберта Львовича Лapidуса

“ОДНОАТОМНЫЙ” $\text{Pd}_1\text{Ag}_6/\text{Al}_2\text{O}_3$ КАТАЛИЗАТОР ГИДРИРОВАНИЯ АЦЕТИЛЕНА С “КОРОЧКОВЫМ” РАСПРЕДЕЛЕНИЕМ АКТИВНОГО КОМПОНЕНТА

© 2023 г. И. С. Машковский^{1,*}, Д. П. Мельников^{1,2}, П. В. Марков¹, Г. Н. Баева¹, Н. С. Смирнова¹, Г. О. Брагина¹, А. Ю. Стахеев^{1,**}

Поступило 26.06.2023 г.

После доработки 04.08.2023 г.

Принято к публикации 25.08.2023 г.

В работе получен “одноатомный сплавной” $\text{Pd}_1\text{Ag}_6/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализатор селективного гидрирования примесей ацетилена в этилене с “корочковым” распределением активной фазы по гранулам катализатора. Формирование “корочковой” структуры подтверждено методом электронно-зондового микроанализа. Установлено, что металлы преимущественно локализованы на глубине 130–160 мкм от поверхности гранул. Методами просвечивающей электронной микроскопии и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии установлено формирование твердого раствора замещения PdAg с переносом электронной плотности от Ag к Pd. Формирование “одноатомных” палладиевых центров подтверждено методом ИК-спектроскопии адсорбированного CO. В реакции селективного гидрирования ацетилена “одноатомный сплавной” катализатор $\text{Pd}_1\text{Ag}_6/\text{Al}_2\text{O}_3$ показал высокую селективность, которая радикально превышает селективность монометаллического палладиевого катализатора.

Ключевые слова: селективное гидрирование, ацетилен, “корочковые” катализаторы, палладий, серебро, биметаллические катализаторы, сплавные катализаторы, “одноатомные сплавные” катализаторы

DOI: 10.31857/S2686953523600356, EDN: JMZVQZ

ВВЕДЕНИЕ

Этилен является важнейшим мономером в нефтехимическом синтезе, который используется для получения целого ряда крупнотоннажных продуктов: полиэтилена, поливинилхлорида, ацетальдегида, окиси этилена, этилового спирта и др. [1–4]. Основной способ его получения – пиролиз нефтяного сырья (этана, прямогонного бензина, сжиженных углеводородных газов и т.д.) [5–7]. В данном процессе наряду с олефинами об-

разуются также небольшие количества (до 2%) ацетиленовых углеводородов, которые оказывают необратимое дезактивирующее действие на катализаторы полимеризации [8, 9]. В этой связи ключевым этапом при подготовке этилена для полимеризации является его очистка от ацетилена. В промышленности для этих целей используют крупнотоннажный процесс селективного каталитического гидрирования, который позволяет уменьшить концентрацию остаточного ацетилена до нескольких м. д. [10–12]. Основными требованиями, предъявляемыми к катализаторам селективного гидрирования ацетилена, являются высокая селективность в образовании этилена, а также достаточно высокая активность [10, 13].

В качестве катализаторов селективного гидрирования в промышленности наиболее часто используются нанесенные биметаллические композиции на основе Pd и второго металла M, который может быть каталитически неактивным, но при этом оказывать влияние как на геометрию активных центров Pd, так и на их электронное состояние. В сравнении с монометаллическими

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук, 119991 Москва, Россия

²Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования “Российский государственный университет нефти и газа (национальный исследовательский университет) имени И.М. Губкина”, 119991 Москва, Россия

*E-mail: im@ioc.ac.ru

**E-mail: st@ioc.ac.ru

аналогами, биметаллические PdM-композиции демонстрируют более высокую селективность, а также обладают большей устойчивостью к дезактивации. Среди эффективных биметаллических катализаторов селективного гидрирования ацетиленовых соединений можно упомянуть PdAu [14–16], PdCu [17–20] и PdZn [21–25]. Эффективными также являются катализаторы на основе PdAg [26–33]. Несмотря на большое количество проведенных исследований, механизм увеличения селективности в PdAg-системах до сих пор остается дискуссионным. Установлено, что серебро подавляет образование Pd-гидридов [34] и приводит к геометрическому или электронному модифицированию Pd-центров катализатора [30, 35–39]. Более того, добавление серебра приводит к подавлению образования тяжелых побочных продуктов – так называемого “зеленого масла”, – которые определяют межрегенерационный пробег катализатора в промышленных условиях [37, 40, 41].

В последние несколько лет весьма перспективным направлением разработки новых типов биметаллических PdM-катализаторов является методология “одноатомных сплавных” катализаторов (в зарубежной литературе *single-atom alloy catalysts*) [42–44], активными центрами которых являются единичные Pd₁-атомы, которые изолированы друг от друга атомами второго металла. Высокая селективность в образовании олефина, которую обеспечивают “одноатомные сплавные” катализаторы, обусловлена как однородностью активных центров и идентичностью их адсорбционно-каталитических характеристик, так и отсутствием мультиатомных поверхностных центров Pd_n ($n \geq 2$). При этом протекание реакции на Pd₁-центрах радикально увеличивает селективность гидрирования, облегчая десорбцию этилена и предотвращая тем самым его нецелевое гидрирование до этана. Ранее в работах [30, 31, 45, 46] сообщалось о биметаллических “одноатомных сплавных” PdAg-катализаторах гидрирования ацетиленовых углеводородов, отличающихся весьма высокой селективностью по целевому олефину даже при высоких конверсиях исходного субстрата. Сравнительный анализ литературных данных показывает, что применение одноатомных сплавных PdAg-катализаторов позволяет увеличить селективность гидрирования до 92–95%, тогда как на традиционных биметаллических катализаторах она не превышает 85% [31].

Из литературы также известно, что для таких быстропротекающих процессов, как гидрирование алкинов и алкадиенов, рационально использование “корочковых” катализаторов [27, 37, 41, 47, 48]. Подобная структура обеспечивает стабильную работу катализатора в кинетической области, что критически важно, поскольку диффу-

зионное торможение отрицательно сказывается на селективности по целевым продуктам, способным к дальнейшим превращениям. Например, установлено, что при газофазном гидрировании алкадиенов высокую селективность по олефинам можно достичь только при значениях модуля Тиле $\phi \leq \sqrt{2}$ (при этом сам модуль Тиле пропорционален толщине “корочки” активного металла [49]). Толщина активного слоя таких катализаторов составляет около 50–350 мкм, а весовое содержание палладия варьируется от 0.05 до 0.5 мас. % [37, 41]. В селективном гидрировании ацетилена “корочковые” катализаторы позволяют достичь высокой селективности по этилену и снизить расход благородных металлов.

Учитывая эффективность использования в селективном гидрировании алкиновых соединений как “одноатомных” катализаторов, так и катализаторов с “корочковым” распределением активного компонента, актуальной задачей является объединение этих эффективных в настоящий момент методологий с целью получения биметаллического “одноатомного сплавного” катализатора с “корочковым” распределением активного компонента. В настоящий момент информация о возможности получения подобной “комбинированной” каталитической системы в литературе отсутствует. В данной работе мы предприняли попытку получить такой PdAg/Al₂O₃-катализатор методом пропитки. Структуру катализатора изучали методами электронно-зондового микроанализа, просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), ИК-спектроскопии адсорбированного СО и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Свойства катализатора были исследованы в реакции селективного гидрирования примеси ацетилена (1%) в этилене.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез катализаторов. Для получения катализаторов в данной работе использован носитель сферической формы марки γ -Al₂O₃ (ИК-02-200, $S_{\text{БЭТ}} = 150 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$, диаметр гранул 2–3 мм). Перед нанесением активного компонента носитель был предварительно прокален при 550°C в течение 3 ч. Палладий наносили методом пропитки по влагоемкости из раствора PdCl₂ в соляной кислоте с последующей сушкой, прокаливанием и восстановлением. Для получения биметаллического PdAg/Al₂O₃-катализатора предварительно восстановленный Pd/Al₂O₃ пропитывали по влагоемкости раствором AgNO₃ в количестве, необходимом для получения мольного соотношения Pd : Ag = 1 : 6. Пропитанный катализатор сушили и прокаливали. Детальная методика синтеза катализатора находится на стадии патентования, поэтому в данной работе не приводится. Согласно данным

оптической эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой содержание металлов в катализаторах составило: для Pd/Al₂O₃ – 0.04 ± 0.003 мас. % Pd, для PdAg/Al₂O₃ – 0.04 ± 0.003 мас. % Pd и 0.24 ± 0.014 мас. % Ag, что соответствует мольному соотношению Pd : Ag = 1 : 6. В тексте работы катализаторы обозначены как Pd (Pd/Al₂O₃) и Pd₁Ag₆ (PdAg/Al₂O₃).

Методы характеристики катализаторов

Электронно-зондовый микроанализ. Оценку распределения Pd и Ag по сечению гранулы катализатора проводили с помощью электронного микроанализатора Jeol JXA-iSP100, оснащенного волнодисперсионными детекторами. Исследования выполняли при ускоряющем напряжении 25 кВ. На образцы предварительно наносили углеродное покрытие для обеспечения их проводимости. Измерения производились точно (диаметр зонда 10 мкм) по всему поперечному сечению гранулы с постоянным шагом между измерениями 20 мкм.

ПЭМ. Микрофотографии ПЭМ были получены на электронном микроскопе JEM-2100 (JEOL, Япония) при ускоряющем напряжении 200 кВ. Снятую скальпелем со сферических гранул катализатора “корочку” с повышенным содержанием активного компонента измельчали в ступке и суспендировали в этаноле в ультразвуковой ванне. Каплю суспензии наносили на формваровые сетки (Ted Pella) и высушивали в вакууме. Межплоскостные расстояния в металлических кристаллах рассчитывали по микрофотографиям ПЭМ на основании картин двухмерного преобразования Фурье, применяя программу ImageJ.

ИК-спектроскопия адсорбированного СО (DRIFT-CO). Съемку инфракрасных спектров диффузного отражения адсорбированного СО проводили на ИК-спектрометре Tensor 27 (Bruker, Германия), снабженном приставкой диффузного отражения для проведения измерений *in situ* Harrick Diffuse Reflectance Kit (Harrick Scientific Products, Inc., Великобритания) и МСТ-детектором. Катализаторы для анализа использовали в виде гранул. Необходимое количество катализатора помещали в ячейку с окнами из CaF₂ и восстанавливали в токе смеси 5% H₂/Ar при 550°C в течение 1 ч, после чего охлаждали до 150°C. При температуре ниже 150°C охлаждение продолжали в потоке Ar для предотвращения образования гидроксида Pd. Регистрацию фонового спектра проводили в токе Ar. Съемку спектров адсорбированного СО (разрешение 4 см⁻¹, 250 сканов) осуществляли в токе смеси 0.5% CO/N₂ (30 мл мин⁻¹) при 50°C в течение 10 мин.

РФЭС. Исследование катализаторов методом РФЭС проводили на спектрометре PREVAC,

оснащенном анализатором высокого разрешения EA15. Для анализа использовали гранулированный, а не измельченный в порошок катализатор. Для возбуждения спектров применяли характеристическое монохроматическое рентгеновское излучение AlK_α (hν = 1486.6 эВ) и MgK_α (hν = 1253.6 эВ). Базовое давление в камере анализатора составило 5 × 10⁻⁹ Па. Энергетическая шкала спектрометра предварительно откалибрована по положению фотоэлектронных линий остовных уровней золота (Au4f_{7/2} – 84.0 эВ), серебра (Ag3d_{5/2} – 368.3 эВ) и меди (Cu2p_{3/2} – 932.7 эВ). Для определения химического (зарядового) состояния элементов на поверхности образцов были измерены спектры регионов C1s, Pd3d, Ag3d, O1s. Спектры получали в режиме постоянной энергии пропускания 200 эВ с шагом 0.5 эВ для обзорных спектров и с шагом 0.0367 эВ для спектров пиков отдельных элементов. Эффект подзарядки, возникающий в процессе фотоэмиссии электронов, учитывали, используя линии Al2p (E_{св} = 74.5 эВ) и C1s (E_{св} = 284.5 эВ) в качестве внутреннего стандарта. Относительное содержание элементов на поверхности катализаторов и соотношение атомных концентраций определяли по интегральным интенсивностям фотоэлектронных линий, откорректированных на соответствующие коэффициенты атомной чувствительности.

Газофазное гидрирование ацетилена. Стандартные каталитические тесты проводили на установке проточного типа при соотношении H₂ : C₂H₂ = 5. Реакцию проводили при атмосферном давлении, поэтому вместо стального был использован кварцевый реактор (внутренний диаметр 5.5 мм). Это позволило избежать возможного влияния на протекание реакции материалов стенок реактора (например, таких компонентов стали как Ni и Fe), обладающих активностью при проведении реакции гидрирования. Катализатор загружали в реактор в гранулированном виде. Состав модельной газовой смеси: 1.0 об. % C₂H₂, 93.7 об. % C₂H₄, 5.3 об. % H₂ (суммарный поток составил 100 мл мин⁻¹). Температуру повышали ступенчато в интервале 30–110°C, контроль нагрева осуществляли при помощи хромель-алюмелевой термопары, помещенной в слой катализатора. После загрузки в реактор катализаторы восстанавливали в токе смеси 5% H₂/Ar (АО “МГПЗ”, Россия) при 550°C в течение 1 ч, после чего охлаждали до комнатной температуры в токе N₂ (чистота 5.0, АО “МГПЗ”, Россия).

Продукты реакции анализировали на хроматографе Кристаллюкс-4000М (ООО “НПФ “Метакром””, Россия), снабженном капиллярной колонкой CP7518 (CP-Al₂O₃/KCl, 50 м × 0.53 мм, 10 мкм) и пламенно-ионизационным детектором.

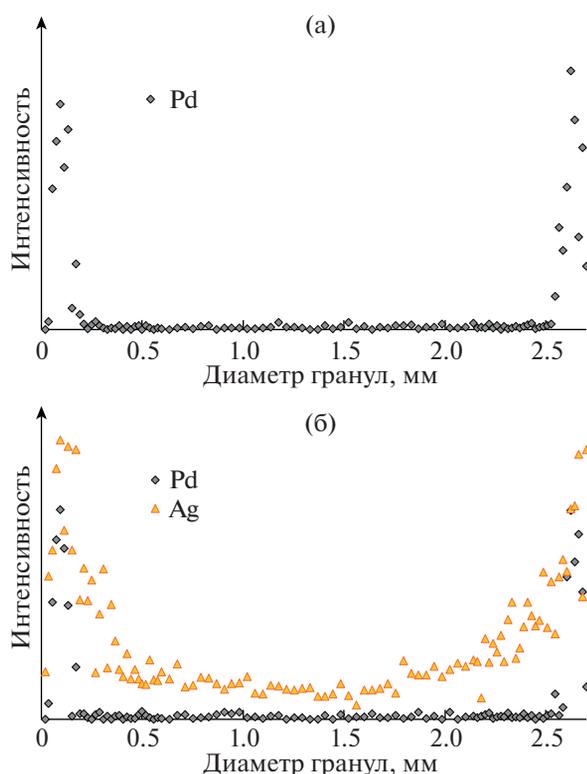


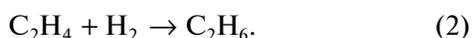
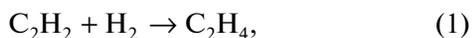
Рис. 1. Профиль распределения Pd и Ag по диаметру гранул “корочковых” Pd- (а) и Pd₁Ag₆- (б) катализаторов.

Конверсию ацетилена рассчитывали как отношение изменения количества ацетилена на выходе из реактора к количеству ацетилена на входе в реактор по площадям соответствующих хроматографических пиков по формуле:

$$X_{C_2H_2} = (C_2H_{2вх} - C_2H_{2вых}) / C_2H_{2вх},$$

где $C_2H_{2вх}$ и $C_2H_{2вых}$ – площади пиков ацетилена на входе в реактор и на выходе из него соответственно.

Хорошо известно, что селективное гидрирование ацетилена в избытке этилена сопровождается протеканием двух основных реакций: гидрирование ацетилена в этилен (1) и гидрирование этилена в этан (2):



Реакция (2) является побочной, поскольку приводит к нецелевому расходу H_2 и существенному снижению селективности в образовании этилена. Исходя из этого, величину селективности оценивали по формуле [50]:

$$S_{C_2H_4} = \Delta C_2H_2 / (\Delta C_2H_2 + \Delta C_2H_6) \times 100\%,$$

где ΔC_2H_2 – количество прореагировавшего ацетилена, а ΔC_2H_6 – количество образовавшегося этана.

Поскольку образование продуктов олигомеризации не превышало 4%, их количество при расчете не учитывалось.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Распределение Pd и Ag по грануле катализатора и формирование “корочки” были исследованы методом электронно-зондового микроанализа. На рис. 1а, б представлены результаты микроанализа срезов гранул монометаллического Pd- и Pd₁Ag₆-катализаторов.

Палладий сконцентрирован практически исключительно в периферийном слое гранул на глубине 130–155 мкм, при этом в центре гранул Pd практически отсутствует. Локализация Ag носит менее выраженный характер несмотря на повышенную концентрацию в периферийном слое. Серебро также детектируется и по всему сечению гранулы.

Структуру синтезированных катализаторов исследовали методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (рис. 2). Микрофотографии получены с образцов “корочек”, предварительно снятых с помощью скальпеля с внешней поверхности сферических гранул катализаторов. Металлические наночастицы имеют округлую форму, средний размер составляет ~11 нм для Pd и ~8 нм для Pd₁Ag₆.

На рис. 2а представлен типичный снимок металлической частицы Pd-катализатора. Наблюдаемое на выделенной области межплоскостное расстояние 2.25 Å соответствует набору плоскостей (111) кубической гранцентрированной решетки палладия. Для биметаллических наночастиц катализатора Pd₁Ag₆ (рис. 2б) величина межплоскостного расстояния $d(111)$ составляет 2.34 Å и занимает промежуточное положение между 2.25 Å (Pd⁰) и 2.36 Å (Ag⁰), свидетельствуя об образовании твердого раствора замещения PdAg. Расчет по правилу Vegarda указывает на формирование биметаллического Pd–Ag-сплава со средним соотношением металлов Pd : Ag = 1 : 4.

Формирование “корочковой” структуры синтезированных катализаторов было также подтверждено методом РФЭС. Высокоинтенсивные спектры регистрировали с внешней поверхности гранул катализатора (рис. 3). Из приведенных данных видно, что Pd- и Ag-компоненты сконцентрированы во внешнем слое. Атомные отношения Pd/Al составили 4.83×10^{-3} и 4.80×10^{-3} для образцов Pd и Pd₁Ag₆ соответственно, что более чем на порядок превышает значение для объемного состава (1.92×10^{-4}) (табл. 1). Следует отметить, что интенсивность РФЭС-спектров Pd3d,

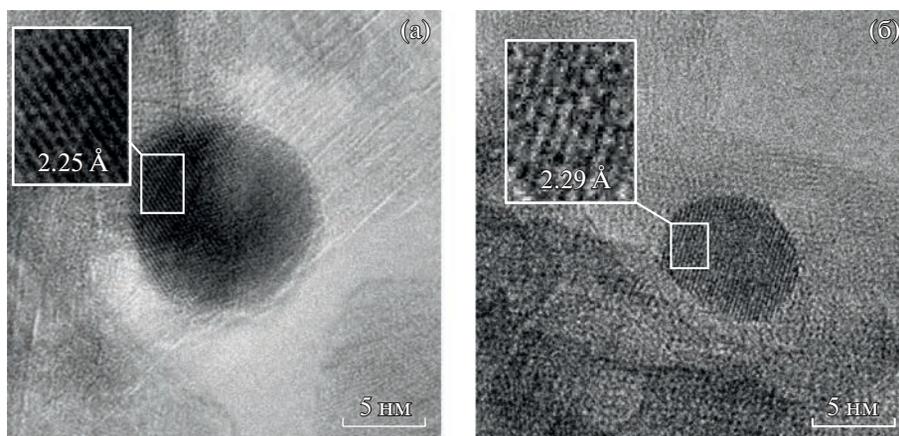


Рис. 2. Характерные ПЭМ-микрофотографии Pd (а) и Pd₁Ag₆ (б) “корочковых” катализаторов.

полученных для перетертой в порошок гранулы катализатора, оказалась ниже инструментального предела обнаружения. Это наблюдение ясно указывает на то, что основная часть Pd сосредоточена в оболочке гранулы катализатора.

Данные РФЭС также подтверждают формирование PdAg-сплава. Значение энергии связи ~335.1 эВ в спектре Pd3d_{5/2} Pd-катализатора соответствует металлическому палладию [51]. Для Pd₁Ag₆-катализатора значение энергии связи сдвинуто на 0.4 эВ относительно металлического палладия и составляет ~334.7 эВ. Такой сдвиг, согласно литературным данным [38, 51], объясняется переносом электронной плотности от Ag к Pd и свидетельствует о формировании биметаллических сплавных PdAg-частиц.

Метод ИК-спектроскопии адсорбированного СО часто используется для характеристики биметаллических палладиевых катализаторов, поскольку с его помощью можно получить информацию о структуре активных центров на поверхности образца. Существует несколько различных форм адсорбции СО на палладию: линейная, когда одна молекула СО адсорбируется на единичном атоме палладия (2100–2020 см⁻¹), мостиковая, если СО адсорбируется на двух близлежащих атомах (2000–1900 см⁻¹), и трехкоординированная форма, соответствующая молекуле СО, связанной сразу с тремя атомами Pd (1900–1800 см⁻¹). Как правило, при адсорбции на поверхности монометаллических наночастиц преобладает мостиковая или трехкоординированная форма, что связано с более высокой теплотой адсорбции СО на таких центрах.

Согласно результатам ИК-спектроскопии, для спектров адсорбированного СО в случае обоих образцов характерно наличие двух низкоинтенсивных широких полос поглощения (п.п.) в обла-

сти 2200–2100 см⁻¹, соответствующих п.п. газообразного СО (рис. 4).

В случае монометаллического палладиевого катализатора в ИК-спектре наблюдается интенсивная асимметричная п.п. с максимумом в области 1989 см⁻¹ со слабовыраженным плечом при 1950 см⁻¹, которая относится к валентным колебаниям молекулы СО, координированной с двумя (мостиковая форма) или с тремя поверхностными атомами Pd (центры Pd_n, n ≥ 2) соответственно [52–54] (рис. 4, кривая 1). Необходимо

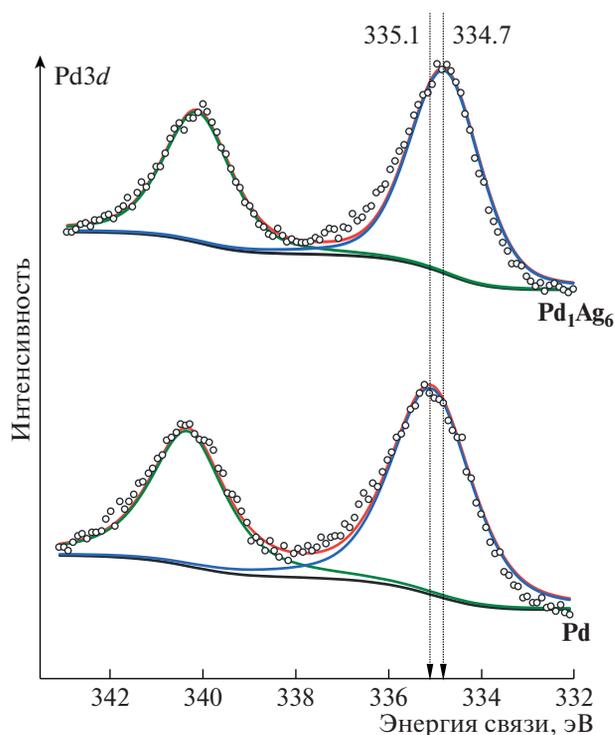


Рис. 3. Pd3d РФЭС-спектры Pd₁Ag₆ и Pd “корочковых” катализаторов.

Таблица 1. Атомные соотношения элементов в Pd- и Pd₁Ag₆-катализаторах согласно данным РФЭС, полученным с внешней поверхности гранулы катализатора и объемного сплава

Катализатор	Данные РФЭС			Объемный сплав		
	Ag/Pd	Pd/Al	Ag/Al	Ag/Pd	Pd/Al	Ag/Al
Pd	—	4.83×10^{-3}	—	—	1.92×10^{-4}	—
Pd ₁ Ag ₆	5.69	4.80×10^{-3}	2.73×10^{-2}	6.01	1.92×10^{-4}	1.14×10^{-3}

отметить, что для данного образца отсутствует сигнал в области 2090–2080 см⁻¹, характеризующий адсорбцию молекул СО на Pd в линейной форме, что может свидетельствовать об образовании хорошо окристаллизованных палладиевых частиц с преимущественным вкладом от граней Pd (111) и Pd (100) и малым количеством вершин/ребер/дефектов [53].

ИК-спектр адсорбированного СО для Pd₁Ag₆-катализатора радикально отличается от спектра Pd-образца. В нем превалирует высокоинтенсивная полоса с максимумом 2046 см⁻¹, относящаяся к молекулам СО, адсорбированным в линейной форме на поверхности катализатора. Следует отметить, что максимум п.п. линейной формы СО для Pd₁Ag₆ значительно сдвинут в сторону меньших значений волновых чисел относительно Pd, что свидетельствует о близком контакте между атомами палладия и серебра с образованием сплава [46]. Данный сдвиг, с одной стороны, объясняется уменьшением латерального взаимодействия между адсорбированными молекулами СО из-за “разбавления” палладия атомами серебра. С другой стороны, наблюдаемый эффект может быть связан с электронным взаимодействием

между атомами Pd и Ag, приводящим к увеличению электронной плотности на атоме Pd, что, в свою очередь, способствует росту электронной плотности на разрыхляющей орбитали адсорбированного СО и, как следствие, ослаблению прочности связи С=О.

О формировании структуры “одноатомных” изолированных центров Pd₁ на поверхности Pd₁Ag₆-катализатора свидетельствует крайне низкая интенсивность полос поглощения в области ниже 2000 см⁻¹, характерных для мультиточечной адсорбции молекул СО. Так, отношение интегральной интенсивности полосы поглощения при 1950 см⁻¹, характерной для мостиковой формы адсорбированного СО (I_{bridge}) к сумме интенсивностей полос поглощения мостиковой и линейной форм адсорбированного СО (I_{linear}), рассчитанное из соотношения $I_{\text{bridge}}/(I_{\text{linear}} + I_{\text{bridge}})$, составляет 0.11. С учетом того, что коэффициент экстинкции линейной формы адсорбированного СО в 20–25 раз ниже, чем коэффициент экстинкции мостиковой формы [55, 56], можно заключить, что доля мультиатомных центров Pd_n ($n \geq 2$) не превышает 0.57%.

Весьма информативным методом, позволяющим доказать формирование “одноатомной” структуры биметаллического катализатора, является EXAFS. Ранее для PdCu-катализатора были получены убедительные доказательства “одноатомности”, основанные на том, что в спектрах детектируется единственный сигнал, соответствующий координационной сфере Pd–Cu с межатомным расстоянием 2.55 Å, отличным от такового для пары Pd–Pd (2.74 Å) [30]. К сожалению, для системы Pd–Ag метод EXAFS не позволяет уверенно судить об образовании “одноатомной” Pd₁-структуры в результате замены атомов Pd на атомы Ag в ближайшей координационной сфере. Это связано с практически идентичным размером атомов и атомных весов Pd и Ag, поскольку они являются соседями по Периодической таблице и межатомное расстояние Pd–Ag очень близко к межатомному расстоянию Pd–Pd (2.82 и 2.74 Å соответственно). Проблемы, возникающие при использовании метода EXAFS для определения структуры ближайшего окружения атома Pd в “одноатомных” PdAg-катализаторах подробно рассмотрены в работе [57].

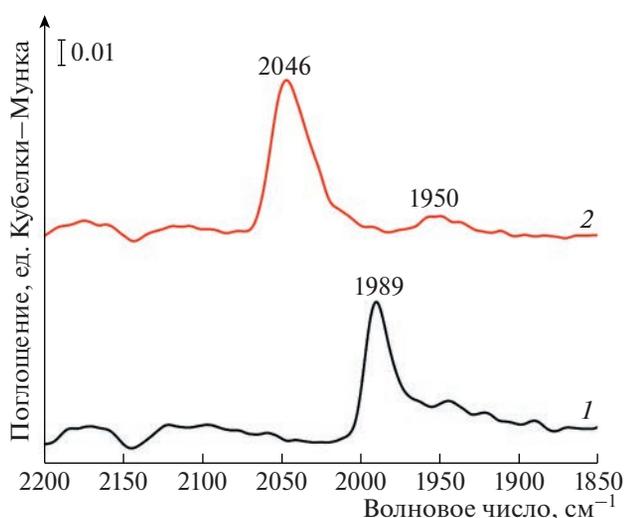


Рис. 4. ИК-спектры диффузного отражения адсорбированного СО для Pd (1) и Pd₁Ag₆ (2) “корочковых” катализаторов.

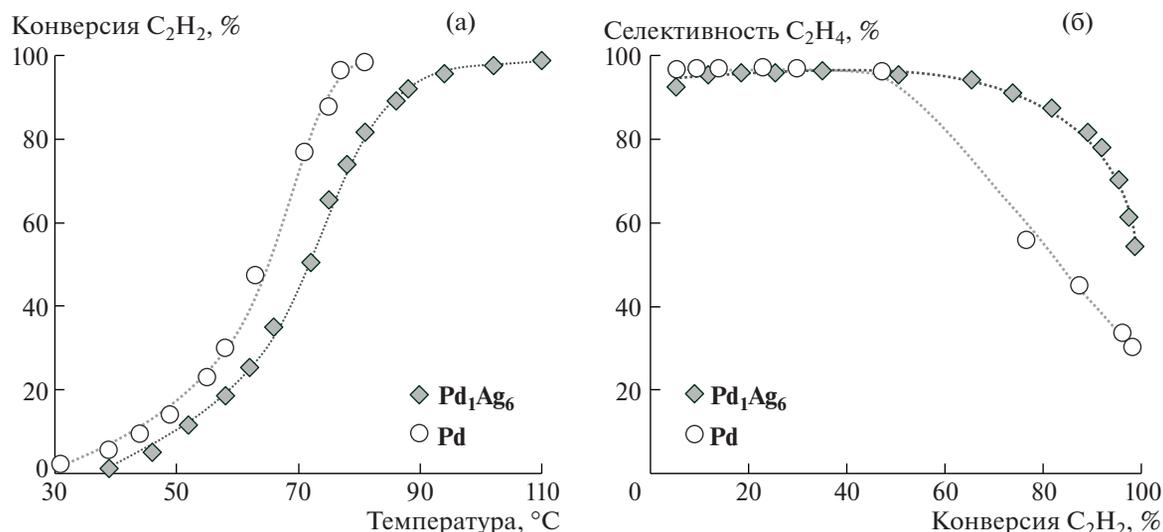


Рис. 5. Каталитические свойства синтезированных “корочковых” катализаторов Pd и Pd₁Ag₆ в реакции селективного гидрирования ацетилена: зависимость конверсии ацетилена от температуры (а) и селективности по этилену от конверсии ацетилена (б).

Таким образом, по результатам физико-химического исследования можно заключить, что синтезированные Pd- и Pd₁Ag₆-катализаторы обладают “корочковым” распределением активного компонента, при этом образец Pd₁Ag₆ имеет “одноатомную сплавную” структуру активных центров Pd₁, изолированных друг от друга атомами Ag.

Каталитические свойства полученных катализаторов были протестированы в реакции селективного гидрирования примеси ацетилена в этилене (рис. 5). Биметаллический Pd₁Ag₆-катализатор несколько менее активен, чем референсный Pd-образец: при 70°C конверсия ацетилена на Pd₁Ag₆ составляет 46%, что в 1.6 раза ниже, чем на монометаллическом Pd (73%) (рис. 5а). При использовании Pd₁Ag₆-катализатора для достижения 90%-й конверсии ацетилена требуется повышение температуры реакции на 10°C – с 75 до 85°C.

Зависимости селективности образования этилена от конверсии ацетилена на синтезированных “корочковых” катализаторах представлены на рис. 5б. Для обоих катализаторов в области конверсий ацетилена до 50% характерна высокая селективность на уровне 96%. Однако для Pd-образца последующий рост конверсии ацетилена приводит к резкому снижению селективности до 30%, что свидетельствует о вовлечении в реакцию гидрирования этилена, образующегося в ходе гидрирования ацетилена, либо изначально находящегося в газовом потоке. В случае Pd₁Ag₆ высокие (>90%) значения селективности по этилену сохраняются вплоть до достижения 80% конверсии исходного ацетилена, после чего селективность на

данном катализаторе начинает незначительно снижаться. Необходимо отметить, что результаты, полученные для образца Pd₁Ag₆, находятся на уровне лучших промышленных катализаторов гидрирования [32, 33].

Высокую селективность Pd₁Ag₆-катализатора можно объяснить формированием центров Pd₁, изолированных атомами Ag, что подтверждено данными физико-химического анализа. Такая структура приводит к преимущественному снижению энергии адсорбции этилена, что облегчает его десорбцию с поверхности катализатора и предотвращает последующее нежелательное гидрирование в этан [31].

ВЫВОДЫ

В данной работе методом пропитки были синтезированы Pd- и Pd₁Ag₆-катализаторы. Рядом физико-химических методов была установлена возможность формирования “одноатомного сплавного” Pd₁Ag₆-катализатора селективного гидрирования ацетилена с “корочковым” распределением активного компонента. Кроме того, для PdAg-наночастиц, локализованных на поверхности гранул катализатора, было зафиксировано формирование твердого раствора замещения PdAg, в котором электронная плотность смещена от серебра к палладию. Pd₁Ag₆-катализатор проявил чрезвычайно высокую селективность по этилену в сравнении с монометаллическим Pd-образцом сравнения, также обладающего “корочковым” распределением активного компонента.

Результаты настоящей работы указывают на возможность создания “одноатомных” “корочковых” катализаторов селективного гидрирования ацетилена. Тем не менее необходимы дальнейшие исследования по оптимизации их состава и условий приготовления для дальнейшего совершенствования параметров “активность–селективность”. В настоящий момент в нашей лаборатории ведутся работы по синтезу “корочковых” катализаторов с разным атомным соотношением Pd : Ag на том же типе носителя Al_2O_3 . Полученные данные позволяют оценить влияние концентрации Ag на формирование “одноатомной” поверхностной структуры сплавного PdAg-катализатора с “корочковым” распределением активного компонента, степень ее устойчивости и характеристики “активность–селективность” в реакции селективного гидрирования ацетилена. Результаты будут представлены в отдельной публикации.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят М.В. Решетину (РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, Москва) за исследование катализаторов методом ПЭМ, а также ЦКП “Аналитический центр проблем глубокой переработки нефти и нефтехимии” ИНХС РАН” и лично к.х.н. А.А. Садовникова за исследование катализаторов методом РФЭС.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 23-13-00301, <https://rscf.ru/project/23-13-00301/>).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Gao Y., Neal L., Ding D., Wu W., Baroi C., Gaffney A.M., Li F. // ACS Catal. 2019. V. 9. P. 8592–8621. <https://doi.org/10.1021/acscatal.9b02922>
- Shen F., Wang X., Huang L., Ye Z., Qian F. // Ind. Eng. Chem. Res. 2019. V. 58. P. 1686–1700. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.8b05247>
- Sundaram K.M., Shreehan M.M., Olszewski E.F. Ethylene. In: Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. V. 9. John Wiley & Sons, 2000. P. 431. <https://doi.org/10.1002/0471238961.0520082519211404.a01.pub3>
- Zimmermann H., Walzl R. Ethylene. In: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. V. 13. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2000. P. 465. https://doi.org/10.1002/14356007.a10_045.pub3
- Akah A., Williams J., Ghrami M. // Catal. Surv. Asia. 2019. V. 23. P. 265–276. <https://doi.org/10.1007/s10563-019-09280-6>
- Gholami Z., Gholami F., Tišler Z., Tomas M., Vakili M. // Energies. 2021. V. 14. P. 1089. <https://doi.org/10.3390/en14041089>
- Zakria M.H., Mohd Nawawi M.G., Abdul Rahman M.R., Saudi M.A. // Polyolefins J. 2021. V. 8. P. 105–113. <https://doi.org/10.22063/poj.2021.2795.1169>
- Borodziński A., Bond G.C. // Catal. Rev. 2008. V. 50. P. 379–469. <https://doi.org/10.1080/01614940802142102>
- Arnold H., Döbert F., Gaube J. Organic Reactions: Hydrogenation Reactions: Selective Hydrogenation of Hydrocarbons. In: Handbook of Heterogeneous Catalysis. Ertl G., Knözinger H., Schüth F., Weitkamp J. (Eds.). Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2008. P. 3266–3284. <https://doi.org/10.1002/9783527610044.hetc0166>
- Глыздова Д.В., Смирнова Н.С., Шляпин Д.А., Пыркульников П.Г. // Рос. хим. ж. 2018. Т. 62. С. 89–109. <https://doi.org/10.1134/S1070363220060298>
- McCue A.J., Anderson J.A. // Front. Chem. Sci. Eng. 2015. V. 9. P. 142–153. <https://doi.org/10.1007/s11705-015-1516-4>
- Shittu T.D., Ayodele O.B. // Front. Chem. Sci. Eng. 2022. V. 16. P. 1031–1059. <https://doi.org/10.1007/s11705-021-2113-3>
- Ravanchi M.T., Sahebdeifar S., Komeili S. // Rev. Chem. Eng. 2018. V. 34. P. 215–237. <https://doi.org/10.1515/revce-2016-0036>
- Concepción P., García S., Hernández-Garrido J.C., Calvino J.J., Corma A. // Catal. Today. 2016. V. 259. P. 213–221. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2015.07.022>
- Николаев С.А., Кротова И.Н. // Нефтехимия. 2013. Т. 53. С. 442–448. <https://doi.org/10.7868/S0028242113050079>
- Choudhary T.V., Sivadinarayana C., Datye A.K., Kumar D., Goodman D.W. // Catal. Lett. 2003. V. 86. P. 1–8. <https://doi.org/10.1023/A:1022694505504>
- Zhang R., Zhang J., Zhao B., He L., Wang A., Wang B. // J. Phys. Chem. C. 2017. V. 121. P. 27936–27949. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b08125>
- McCue A.J., Shepherd A.M., Anderson J.A. // Catal. Sci. Tech. 2015. V. 5. P. 2880–2890. <https://doi.org/10.1039/C5CY00253B>
- Cao X., Mirjalili A., Wheeler J., Xie W., Jang B.W.-L. // Front. Chem. Sci. Eng. 2015. V. 9. P. 442–449. <https://doi.org/10.1007/s11705-015-1547-x>
- Friedrich M., Villaseca S.A., Szentmiklósi L., Teschner D., Armbrüster M. // Materials. 2013. V. 6. P. 2958–2977. <https://doi.org/10.3390/ma6072958>
- Glyzdova D.V., Smirnova N.S., Leont'eva N.N., Gerasimov E.Yu., Prosvirin I.P., Vershinin V.I., Shlyapin D.A., Tsyryl'nikov P.G. // Kinet. Catal. 2017. V. 58. P. 140–146. <https://doi.org/10.1134/S0023158417020057>
- Glyzdova D.V., Afonassenko T.N., Khranov E.V., Trenikhin M.V., Prosvirin I.P., Shlyapin D.A. // Chem-CatChem. 2022. V. 14. e202200893. <https://doi.org/10.1002/cctc.202200893>
- Машковский И.С., Ткаченко О.П., Баева Г.Н., Стасеев А.Ю. // Кинетика и катализ. 2009. Т. 50.

- P. 798–805.
<https://doi.org/10.1134/S0023158409050206>
24. Meunier F., Maffre M., Schuurman Y., Colussi S., Trovarelli A. // *Catal. Commun.* 2018. V. 105. P. 52–55.
<https://doi.org/10.1016/j.catcom.2017.11.012>
25. Mashkovsky I.S., Markov P.V., Bragina G.O., Baeva G.N., Rassolov A.V., Bukhtiyarov A.V., Prosvirin I.P., Bukhtiyarov V.I., Stakheev A.Yu. // *Mendelev Comm.* 2018. V. 28. P. 152–154.
<https://doi.org/10.1016/j.mencom.2018.03.014>
26. Prasertdam P., Ngamsom B., Bogdanchikova N., Phatanasri S., Pramothana M. // *Appl. Catal. A: General.* 2002. V. 230. P. 41–51.
[https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(01\)00993-0](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(01)00993-0)
27. Takht Ravanchi M., Sahebdehfar S., Rahimi Fard M., Moosavi H. // *Iran. J. Chem. Eng.* 2021. V. 18. P. 19–30.
<https://doi.org/10.22034/ijche.2021.269052.1382>
28. Delgado J.A., Benkirane O., de Lachaux S., Claver C., Ferré J., Curulla-Ferré D., Godard C. // *ChemNanoMat.* 2022. V. 8. e202200058.
<https://doi.org/10.1002/cnma.202200058>
29. Kley K.S., De Bellis J., Schüth F. // *Catal. Sci. Technol.* 2023. V. 13. P. 119–131.
<https://doi.org/10.1039/D2CY01424F>
30. Pei G.X., Liu X.Y., Wang A., Lee A.F., Isaacs M.A., Li L., Pan X., Yang X., Wang X., Tai Z., Wilson K., Zhang T. // *ACS Catal.* 2015. V. 5. P. 3717–3725.
<https://doi.org/10.1021/acscatal.5b00700>
31. Chai S., Gao D., Xia J., Yang Y., Wang X. // *ChemCatChem.* 2023. V. 15. e202300217.
<https://doi.org/10.1002/cctc.202300217>
32. Pachulski A., Schödel R., Claus P. // *Appl. Catal. A: General.* 2012. V. 445–446. P. 107–120.
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2012.08.018>
33. Gotz D., Kuhn M., Claus P. // *Chem. Eng. Res. Des.* 2015. V. 94. P. 594–604.
<https://doi.org/10.1016/j.cherd.2014.10.005>
34. Zhang Q., Li J., Liu X., Zhu Q. // *Appl. Catal. A.* 2000. V. 197. P. 221–228.
[https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(99\)00463-9](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(99)00463-9)
35. Huang D.C., Chang K.H., Pong W.F., Tseng P.K., Hung K.J., Huang W.F. // *Catal. Lett.* 1998. V. 53. P. 155–159.
<https://doi.org/10.1023/a:1019022326090>
36. Zhang Y., Diao W., Williams C.T., Monnier J.R. // *Appl. Catal. A.* 2014. V. 469. P. 419–426.
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2013.10.024>
37. Kuhn M., Lucas M., Claus P. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2015. V. 54. P. 6683–6691.
<https://doi.org/10.1021/acs.iecr.5b01682>
38. Glyzdova D.V., Afonassenko T.N., Khramov E.V., Leont'eva N.N., Prosvirin I.P., Bukhtiyarov A.V., Shlyapin D.A. // *Appl. Catal. A.* 2020. V. 600. P. 117627.
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2020.117627>
39. Lee J.H., Kim S.K., Ahn I.Y., Kim W.-J., Moon S.H. // *Catal. Commun.* 2011. V. 12. P. 1251–1254.
<https://doi.org/10.1016/j.catcom.2011.04.015>
40. Ahn I.Y., Lee J.H., Kim S.K., Moon S.H. // *Appl. Catal. A.* 2009. V. 360. P. 38–42.
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2009.02.044>
41. Pachulski A., Schödel R., Claus P. // *Appl. Catal. A.* 2011. V. 400. P. 14–24.
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2011.03.019>
42. Hannagan R.T., Giannakakis G., Flytzani-Stephanopoulos M., Sykes E.C.H. // *Chem. Rev.* 2020. V. 120. P. 12044–12088.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.0c00078>
43. Giannakakis G., Flytzani-Stephanopoulos M., Sykes E.C.H. // *Acc. Chem. Res.* 2019. V. 52. P. 237–247.
<https://doi.org/10.1021/acs.accounts.8b00490>
44. Машковский И.С., Марков П.В., Рассолов А.В., Патель Е.Д., Стахеев А.Ю. // *Успехи химии.* 2023. Т. 92. № 8. RCR5087.
<https://doi.org/10.59761/RCR5087>
45. Рассолов А.В., Брагина Г.О., Баева Г.Н., Машковский И.С., Стахеев А.Ю. // *Кинетика и катализ.* 2020. Т. 61. С. 837–847.
<https://doi.org/10.31857/S0453881120060131>
46. Rassolov A.V., Mashkovsky I.S., Bragina G.O., Baeva G.N., Markov P.V., Smirnova N.S., Wärnå J., Stakheev A.Yu., Murzin D.Yu. // *Mol. Catal.* 2021. V. 506. P. 111550.
<https://doi.org/10.1016/j.mcat.2021.111550>
47. Schimpf S., Gaube J., Claus P. Selective Hydrogenation of Multiple Unsaturated Compounds. In: *Basic Principles in Applied Catalysis.* Springer Series in Chemical Physics. Baerns M. (Ed.). V. 75. Springer, Berlin, Heidelberg, 2004. P. 85–123.
https://doi.org/10.1007/978-3-662-05981-4_3
48. Takht Ravanchi M., Sahebdehfar S. // *Appl. Catal. A.* 2016. V. 525. P. 197–203.
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2016.07.014>
49. Wuchter N., Schäfer P., Schüler C., Gaube J., Miede G., Fuess H. // *Chem. Eng. Technol.* 2006. V. 29. P. 1487–1495.
<https://doi.org/10.1002/ceat.200600237>
50. Osswald J., Kovnir K., Armbrüster M., Giedigkeit R., Jen-toft R.E., Wild U., Grin Yu., Schlögl R. // *J. Catal.* 2008. V. 258. P. 219–227.
<https://doi.org/10.1016/j.jcat.2008.06.014>
51. Bukhtiyarov A.V., Panafidin M.A., Prosvirin I.P., Mashkovsky I.S., Markov P.V., Rassolov A.V., Smirnova N.S., Baeva G.N., Rameshan C., Rameshan R., Zubavichus Ya.V., Bukhtiyarov V.I., Stakheev A.Yu. // *Appl. Surf. Sci.* 2022. V. 604. P. 154497.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.154497>
52. Kim S.K., Kim C., Lee J.H., Kim J., Lee H., Moon S.H. // *J. Catal.* 2013. V. 306. P. 146–154.
<https://doi.org/10.1016/j.jcat.2013.06.018>
53. Lear T., Marshall R., Lopez-Sanchez J.A., Jackson S.D., Klapotke T.M., Baumer M., Rupprechter G., Freund H.J., Lennon D. // *J. Chem. Phys.* 2005. V. 123. P. 174706.
<https://doi.org/10.1063/1.2101487>
54. Cabilla G.C., Bonivardi A.L., Baltanás M.A. // *Catal. Lett.* 1998. V. 55. P. 147–156.
<https://doi.org/10.1023/A:1019095231484>

55. *Vannice M.A., Wang S.Y.* // *J. Phys. Chem.* 1981. V. 85. P. 2543–2546.
<https://doi.org/10.1021/j150617a026>
56. *Расолов А.В., Брагина Г.О., Баева Г.Н., Смирнова Н.С., Казаков А.В., Машковский И.С., Бухтияров А.В., Зубавичус Я.В., Стахеев А.Ю.* // *Кинетика и катализ.* 2020. Т. 61. С. 676–686.
<https://doi.org/10.31857/S045388112005010X>
57. *Aich P., Wei H., Basan B., Kropf A.J., Schweitzer N.M., Marshall C.L., Miller J.T., Meyer R.* // *J. Phys. Chem.* C. 2015. V. 119. P. 18140–18148.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b01357>

SINGLE-ATOM ALLOY Pd₁Ag₆/Al₂O₃ EGG-SHELL CATALYST FOR SELECTIVE ACETYLENE HYDROGENATION

I. S. Mashkovsky^{a,#}, D. P. Melnikov^{a,b}, P. V. Markov^a, G. N. Baeva^a, N. S. Smirnova^a, G. O. Bragina^a, and A. Yu. Stakheev^{a,##}

^a*Zelinsky Institute of Organic Chemistry RAS, Moscow 119991, Russian Federation*

^b*Gubkin University, Moscow 119991, Russian Federation*

[#]*E-mail: im@ioc.ac.ru*

^{##}*E-mail: st@ioc.ac.ru*

In this work, a single-atom alloy Pd₁Ag₆/Al₂O₃ catalyst for the selective hydrogenation of acetylene was obtained with an egg-shell distribution of the active phase over the catalyst granules. The formation of an egg-shell structure was confirmed by electron probe microanalysis. It was found that metals are predominantly localized at a depth of 130–160 μm from the surface of the granules. Transmission electron microscopy and X-ray photoelectron spectroscopy have revealed the formation of a substitutional PdAg solid solution with electron density transfer from Ag to Pd. The formation of Pd₁ single sites was confirmed by FTIR spectroscopy of adsorbed CO. In the selective hydrogenation of acetylene the synthesized single-atom alloy Pd₁Ag₆/Al₂O₃ with egg-shell distribution showed high selectivity, which radically exceeds the selectivity of the palladium counterpart.

Keywords: selective hydrogenation, acetylene, egg-shell catalyst, Pd, Ag, bimetallic catalysts, alloy catalysts, single-atom alloy catalysts

УДК 547.867.2 + 547.598.5

СИНТЕЗ 5,5-ДИЗАМЕЩЕННЫХ N-МЕТИЛ-1,3-ОКСАЗИНАНОВ, СОДЕРЖАЩИХ МОНОТЕРПЕНОВЫЕ ФРАГМЕНТЫ[§]© 2023 г. И. В. Нечепуренко^{1,*}, К. П. Волчо¹, член-корреспондент РАН Н. Ф. Салахутдинов¹Поступило 09.06.2022 г.
После доработки 14.11.2022 г.
Принято к публикации 21.11.2022 г.

Разработан новый метод синтеза 5,5-дизамещенных N-метил-1,3-оксазинанов в виде смеси диастереомеров по положению 5, содержащих в положении 5 монотерпеновые и разветвленные алкильные заместители. 1,3-Оксазинаны впервые были получены при взаимодействии 2,2-замещенных 3-аминопропан-1-олов с формальдегидом и боргидридами натрия в одну стадию.

Ключевые слова: оксазин, тетрагидро-1,3-оксазин, оксазинан, аминопропанол, пропаноламин, пинен, конденсация Кневенагеля, алкилирование цианоуксусного эфира, цианоэтилацетат

DOI: 10.31857/S2686953522600283, **EDN:** UYVBYE

1,3-Оксазины относятся к классу шестичленных гетероциклических соединений, содержащих два различных гетероатома (N и O). Их гидрированные производные, оксазинаны, помимо получения синтетическим путем, были выделены из природных источников [1, 2]. Наиболее общим методом синтеза оксазинанов является взаимодействие N-замещенных 3-аминопропан-1-олов с альдегидами [3]. Конкретные условия реакции циклоконденсации сильно зависят от структуры вещества. Так, для незамещенного 3-аминопропан-1-ола конденсация с формальдегидом протекает в очень мягких условиях (комнатная температура, без добавления дополнительных компонентов), после перегонки выход составил 57% [4]. В других случаях требуются присутствие муравьиной кислоты и нагревание [5, 6]. При этом в случае, если в реакцию дополнительно вводится соединение с подвижными протонами, может протекать образование продукта по типу конденсации Манниха, где получаемый *in situ* оксазинан выступает в качестве N-компоненты [7, 8]. Известно, что сочетание монотерпенового и гетероциклического фрагментов может приводить к усиле-

нию нативной биологической активности монотерпенов или появлению новых биологических свойств [9, 10], что делает перспективной разработку методов получения таких конъюгатов.

Целью настоящей работы была разработка методов синтеза 5,5-дизамещенных оксазинанов, содержащих неодинаковые заместители при атоме С-5. В качестве заместителей нами рассматривались стерически затрудненные фрагменты, включая монотерпеновые. Интерес представляют синтез и сравнение свойств близких структур, содержащих двойную связь и не содержащих ее, например, в виде пиненильного фрагмента или его гидрированного аналога (пинанильной группы).

В качестве “базового фрагмента” для синтеза оксазинанов нами была выбрана молекула цианоэтилацетата, которая уже содержит в нужных положениях “замаскированные группы” OH и NH₂. Карбэтокси-группа при восстановлении будет давать первичный спирт в положении 1, а циано-группа – первичный амин в положении 3 аминопропанола. Селективное алкилирование цианоэтилацетата затруднено ввиду образования трудноразделяемой смеси продуктов моно- и диалкилирования. Поэтому для селективного получения моноалкилзамещенного цианоэтилацетата мы использовали последовательность, включающую конденсацию Кневенагеля альдегидов **1** с цианоуксусным эфиром и гидрирование продукта конденсации **2** с образованием моноалкилзамещенного цианоэтилацетата **3** (схема 1a). Реакция имеет общий характер и протекает с разнообразными альдегидами с хорошим выходом, из последних публикаций можно указать [11]. В качестве примера был взят изобутираль **1a**, позволя-

[§] Работа представлена в тематический выпуск “Азотсодержащие гетероциклы: синтез, реакционная способность и применение”.

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук (НИОХ СО РАН), 630090 Новосибирск, Россия

*E-mail: niv@nioch.nsc.ru

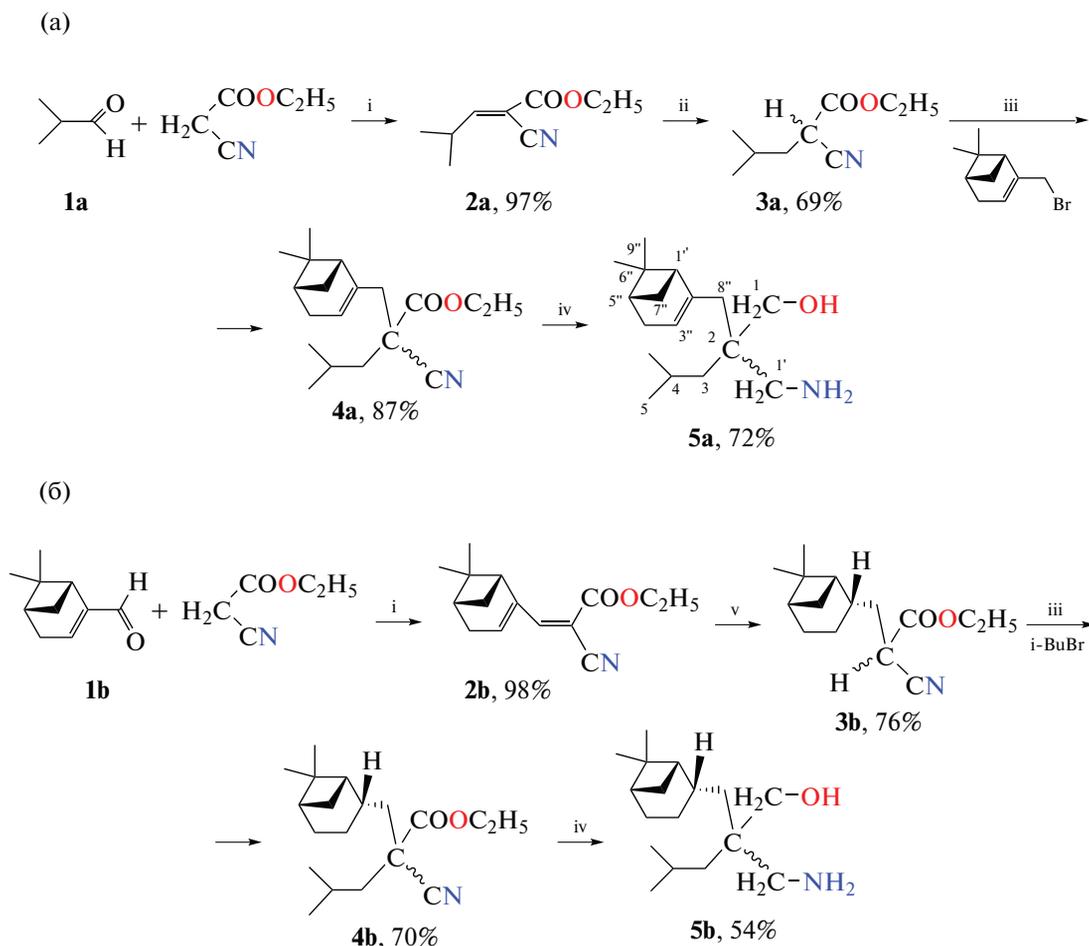


Схема 1. Синтез замещенных аминоспиртов **5a,b**. Условия реакций: i) пиперидин–уксусная кислота, бензол, кипячение 5.5 ч; ii) H_2 , 1 атм, Pd/C (10%), 60°C, 7 ч; iii) EtONa, EtOH (абс.), кипячение 5–6 ч; iv) $LiAlH_4$, ТГФ, кипячение 4.5–6.5 ч; v) H_2 , 5 атм, Pd/C (4%), 50°C, 24 ч.

ющий ввести в молекулу (после стадии восстановления) изобутильную группу, которая, с одной стороны, обладает достаточно объемными метильными заместителями на ее конце и может определять положение реагирующих частиц за счет стерического фактора, а с другой стороны, изобутильная группа имеет достаточно большое число конформационных изомеров, что позволяет ей подстраиваться под геометрию реакционного комплекса, определяемого внешними факторами. Соединение **3a** алкилировали пиненилбромидом [12] под действием этилата натрия в безводном этаноле, в результате получили ранее не описанный 2,2-дизамещенный цианоэтилацетат **4a** (выход 87%). Нитрил **4a** содержит асимметрический атом углерода C-2 и хиральный пиненильный фрагмент и представляет собой смесь диастереомеров по положению 2 в соотношении 1 : 1. При его восстановлении алюмогидридом лития в ТГФ образуется диастереомерная смесь (1 : 1) аминопропанолов **5a** с выходом 72%.

Пространственно затрудненная двойная C=C-связь в соединениях **4a**, **5a** плохо поддается гидрированию, поэтому для синтеза пинанового производного, не содержащего олефиновую двойную связь, была выбрана другая последовательность реакций (схема 1б). Конденсация (1R)-(-)-ментенала **1b** с цианоэтилацетатом в условиях реакции Кнёвенагеля приводит к образованию ранее не описанного диена **2b** в виде единственного геометрического изомера (выход 98% без очистки). Соединение **2b** гидрировали на катализаторе Pd/C (4%) в мягких условиях (H_2 , 5 атм, 50°C) с восстановлением только диенового фрагмента, не затрагивая нитрильную группу. Двойная связь монотерпенового фрагмента гидрируется с образованием единственного пространственного изомера (по данным ГХ-МС, 1H ЯМР). Наиболее вероятно образование так называемого *цис*-изомера относительно фрагмента, включающего атом C-6'' и *гем*-диметильную группу пинанового цикла, что подтверждает сильнополюсный сдвиг протона H-7''-*anti*, имею-

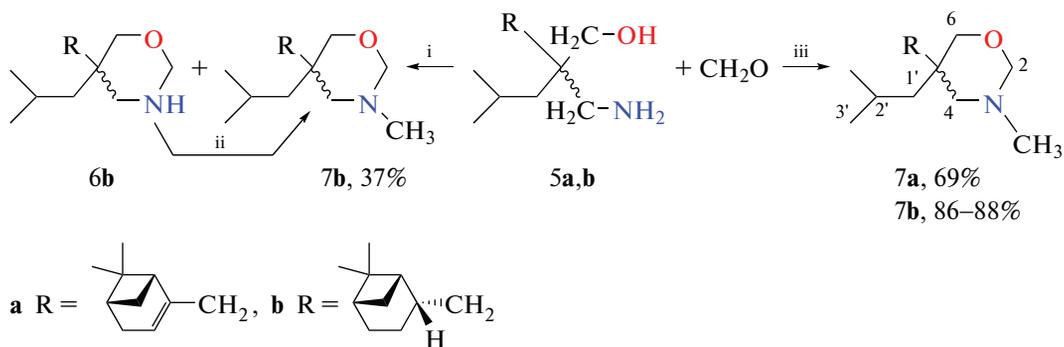


Схема 2. Синтез оксазинанов **7a,b**. Условия реакций: i, NaBH_4 , MeCN, комн. т., 2 ч; ii, NaH, Me_2SO_4 , 65°C; iii, NaBH_3CN или $\text{NaBH}(\text{OAc})_3$, MeCN, комн. т., 2 ч.

шего химический сдвиг δ 0.88–0.94 м. д. [13]. Получили монозамещенный нитрил **3b** в виде смеси диастереомеров по положению 2 в соотношении 1 : 1 с выходом 76%. Соединение **3b** алкилировали изобутилбромидом под действием этилата натрия в безводном этаноле с образованием 2,2-дизамещенного цианоэтилацетата **4b** (выход 70%). При его восстановлении алюмогидридом лития в ТГФ образуется диастереомерная смесь аминопропанолов **5b** (1 : 1) с выходом 54%.

Как ранее было отмечено, наиболее общий метод получения оксазинанов заключается в циклизации *N*-замещенного аминопропанола [3]. Нами установлено, что при взаимодействии аминоспиртов **5a,b** с формальдегидом и восстановителем боргидридом натрия реакция не останавливается на стадии *N*-метилирования [5], а проходит дальше с образованием смеси *N*-метилированного оксазинана **7b** и его NH-аналога **6b** в соотношении, близком к 1 : 1 (схема 2). Подобное протекание реакции ранее не наблюдалось. Соединение **6b** при обработке гидридом натрия и диметилсульфатом в диметилформамиде (ДМФА) дает соединение **7b**. При изучении влияния восстанавливающего агента на протекание реакции циклизации обнаружено, что при взаимодействии аминоспиртов **5a,b** с формальдегидом и мягкими восстановителями NaBH_3CN или $\text{NaBH}(\text{OAc})_3$ реакция протекает исключительно с образованием *N*-метилоксазинанов **7a,b** с выходами 69 и 86% соответственно. Соединения **7a,b** также представляют собой смесь диастереомеров по положению 5 в соотношении 1 : 1.

Строение всех полученных соединений установлено с помощью физико-химических методов (^1H и ^{13}C ЯМР, масс-спектрометрия высокого разрешения, ИК, УФ-спектроскопия), чистоту соединений дополнительно подтверждали методом хромато-масс-спектрометрии (ХМС). Строение соединения **7b** подтверждено с помощью методов двумерной спектроскопии ЯМР.

Конфигурация алкилиденной двойной связи в соединении **2b** предложена на основании следующих соображений. Использование таблиц постоянных экранирования заместителей для oleфиновых протонов [14] предсказывает, что в спектре ^1H ЯМР *E*-изомера алкенов **2** (протон Н-3 и группа COOEt находятся в *цис*-положении по отношению друг к другу) сигнал протона Н-3 будет находиться в более слабом поле, чем сигнал протона Н-3 *Z*-изомера. Для соединения **2a** рассчитанное значение химического сдвига сигнала протона Н-3 (δ 7.45 м. д.) совпадает с экспериментальным (δ 7.45 м. д.) и с литературным (δ 7.39 м. д.) [15] значениями; в работе [15] соединению **2a** приписана *E*-конфигурация. Однако для соединения **2b** значение химического сдвига сигнала протона Н-3 (δ 7.72 м. д.) ближе к расчетному для *Z*-изомера (δ 7.85 м. д.), чем для *E*-изомера (δ 8.24 м. д.).

Как уже говорилось, соединения **3–7** представляют собой смеси диастереомеров, поэтому в спектрах ^{13}C ЯМР этих соединений наблюдается удвоение сигналов. Дополнительную сложность вносит то, что, по-видимому, упомянутые соединения существуют в виде нескольких устойчивых в шкале времени ЯМР конформаций. Дополнительному удвоению подвергаются сигналы атомов углерода сложноэфирной OCH_2CH_3 и гемдиметильной групп 2CH_3 при С-6" (соединение **4a**), изобутильной группы (соединения **4, 5, 7**), группы CH_2OH (соединение **5a**). Так, для соединения **7b** методом гомоядерной ^1H – ^1H корреляции показано существование связанной спиновой системы изобутильного фрагмента: 2H-1' (распадается на мультиплеты δ 1.20–1.32 м. д. (1H), 1.40–1.47 м. д. (0.5H) и 1.54–1.63 м. д. (0.5H)), H-2' (1.57–1.65 м. д. (1H)), 6H-3' (0.87–0.99 м. д. (6H)). В спектре гетероядерной корреляции ^1H – ^{13}C на "прямых" константах $\text{CCB } ^1J_{\text{C-H}}$ зарегистрированы кросс-пики протонного мультиплета с химическим сдвигом δ 1.20–1.32 м. д. с сигналами атомов углерода δ 41.98 и 42.31 м. д.

Также оба протонных мультиплета δ 1.40–1.47 и 1.54–1.63 м. д. имеют кросс-пики с сигналами атомов углерода δ 43.24 и 43.51 м. д. соответственно. Таким образом, сигналы δ 41.98, 42.31, 43.24, 43.51 м. д. отнесены к атому углерода C-1'; интенсивность каждого из этих сигналов составляет не более половины от интенсивности других сигналов в спектре ^{13}C ЯМР. Аналогично, атомам углерода диметильного фрагмента C-3' приписаны сигналы δ 24.91, 25.06, 25.13, 25.28 м. д. Для остальных соединений отнесения сигналов атомов углерода и протонов сделаны по аналогии со спектрами соединения **7b**.

Таким образом, в настоящей работе впервые показана возможность образования 5,5-дизамещенных 1,3-оксазинанов при взаимодействии замещенных 3-аминопропан-1-олов с формальдегидом и боргидридами натрия в одну стадию. Впервые получены 5,5-дизамещенные 1,3-оксазинаны, содержащие монотерпеновые фрагменты.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтезов использовали без дополнительной очистки коммерчески доступные органические реактивы компаний Acros, Alfa Aesar чистоты 98% и неорганические реактивы классификации "х. ч.". Растворители перед использованием перегоняли. Колоночную хроматографию проводили на силикагеле производства фирмы Macherey-Nagel, фракция 63–200 мкм.

Хроматомасс-спектрометрический анализ проводили на газовом хроматографе Agilent 7890 А с квадрупольным масс-спектрометром Agilent 5975С в качестве детектора, кварцевая колонка HP-5MS 30000 \times 0.25 мм. Спектры ^1H и ^{13}C ЯМР 5–10%-х растворов соединений в CDCl_3 регистрировали на спектрометре Bruker AV-400 и AV-600. В качестве внутреннего стандарта использовали сигналы растворителя (δ_{H} 7.24 и δ_{C} 76.90 м. д.).

Этил-(Е)-4-метил-2-цианопент-2-еноат 2a синтезировали по общей методике [16] из изобутирала и цианоэтилацетата. Выход 97%, продукт использовали на следующей стадии без дополнительной очистки. Данные ^1H ЯМР спектра аналогичны литературным [15].

Этил-(Z)-3-((1R, 5S)-6,6-диметилбицикло[3.1.1]гептан-2-ил)-2-цианоакрилат 2b синтезировали по общей методике [16] из (1R)-(–)-миртенала и цианоэтилацетата. Продукт очищали методом хроматографии на силикагеле (элюент – хлороформ), выход: 98%. ИК (KBr, ν_{max} , cm^{-1}): 2937, 2220, 1726, 1587, 1259. УФ (EtOH, λ_{max} , нм): 308. МС (m/z): 245.1413; вычислено для $\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{N}$: 245.1410. $[\alpha]_{\text{D}} = +133.0^\circ$ (0.93, этанол). ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3 , δ , м. д., J, Гц): 0.80 (с, 3H, H-9"), 1.14 (д, 1H, H-7", 9.3), 1.33 (т, 3H, OCH_2CH_3 , 7.2),

1.35 (с, 3H, H-9"), 2.01–2.08 (м, 1H, H-5"), 2.48–2.60 (м, 3H, 2H-4", H-7"), 3.34–3.37 (м, 1H, H-1"), 4.29 (к, 2H, OCH_2CH_3 , 7.2), 6.56 (уш. с., 1H, H-3"), 7.72 (с, 1H, H-3). ^{13}C ЯМР (100 МГц, CDCl_3 , δ , м. д.): 13.99 (OCH_2CH_3), 20.98 (C-9"), 25.45 (C-9"), 31.01 (C-4"), 33.66 (C-7"), 37.62 (C-6"), 39.65 (C-5"), 41.44 (C-1"), 62.12 (OCH_2CH_3), 98.78 (C-2), 115.22 (CN), 145.31 (C-2"), 145.38 (C-3"), 154.97 (C-3), 163.07 (C-1).

Этил-4-метил-2-цианопентаноат 3a. В трехгорлую колбу объемом 1 л, снабженную обратным холодильником, загрузили раствор 32.27 г (193 ммоль) эфира **2a** в 480 мл этилового спирта и 1.61 г Pd/C (10%). Колбу соединили с газовым цилиндром, заполнили его водородом из баллона. Откачали воздух из колбы с помощью водоструйного насоса и заполнили ее водородом, повторили операцию еще 2 раза. Реакцию проводили в закрытой системе при температуре 60°C. После разогревания реакционной смеси начинается поглощение водорода. Реакцию вели в течение 7 ч до поглощения рассчитанного количества водорода (4.32 л). Реакционную смесь отфильтровали. Растворитель отогнали на ротационном испарителе, остаток сушили на водоструйном насосе при нагревании на кипящей водяной бане. Получили 30.975 г маслообразного продукта оранжевого цвета. Продукт перегнали под вакуумом (25 мм рт. ст.) с дефлегматором. Получили 22.50 г основной фракции ($T_{\text{кип.}} = 126\text{--}129^\circ\text{C}$). Выход: 69%. Чистота по ХМС: 94%. Данные ^1H ЯМР спектра аналогичны литературным [17].

Этил-3-((1S, 2S, 5S)-6,6-диметилбицикло[3.1.1]гептан-2-ил)-2-цианопропаноат 3b. В автоклав из нержавеющей стали емкостью 0.5 л загрузили раствор 37.72 г (154 ммоль) соединения **2b** в 300 мл этилового спирта (96%) и 1.89 г Pd/C (4%). Гидрирование проводили при давлении водорода 5 атм, $T = 50^\circ\text{C}$ в течение 24 ч при перемешивании вращением автоклава. Реакционную смесь отфильтровали. Растворитель отогнали на ротационном испарителе. Продукт очищали методом хроматографии на силикагеле (элюент – гексан : этилацетат = 200 : 30), выход 28.72 г (76%). ИК (KBr, ν_{max} , cm^{-1}): 2939, 2248, 1747, 1259. УФ (EtOH, λ_{max} , нм): 293. МС (m/z): 249.1720; вычислено для $\text{C}_{15}\text{H}_{23}\text{O}_2\text{N}$: 249.1723. ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3 , δ , м. д., J, Гц): 0.88–0.94 (м, 1H, H-7"), 0.99 (с, 3H, H-9"), 1.17 (с, 3H, H-9"), 1.30 (т, 3H, OCH_2CH_3 , 7.2), 1.20–1.28 (м, 2H, H-8"), 1.38–1.48 (м, 1H), 1.80–2.13 (м, 5H), 2.15–2.30 (м, 1H), 2.30–2.40 (м, 1H), 3.44–3.50 (м, 1H, H-2), 4.23 (к, 2H, OCH_2CH_3 , 7.2). ^{13}C ЯМР (100 МГц, CDCl_3 , δ , м. д.): 13.78 (OCH_2CH_3), 21.08 (C-4"), 21.69 (C-4"), 22.92 (C-9"), 22.99 (C-9"), 25.84 (C-8"), 27.67 (C-9"), 27.72 (C-9"), 32.92* (C-3"), 33.23* (C-7"), 35.95 (C-2), 36.10 (C-2), 36.88 (C-6"), 37.12 (C-6"), 38.40 (C-2"), 38.47

(C-2"), 40.89 (C-5"), 40.92 (C-5"), 44.65 (C-1"), 46.05 (C-1"), 62.53 (OCH₂CH₃), 116.43 (CN), 116.63 (CN), 166.28 (C-1), 166.36 (C-1). Отнесения сигналов, обозначенных знаком *, могут быть переставлены местами.

Этил-2-(((1R,5S)-6,6-диметилбицикло[3.1.1]гепт-2-ен-2-ил)метил)-4-метил-2-цианопентаноат 4а. К раствору этилата натрия в абсолютном этаноле (1.62 г (70.4 ммоль) натрия и 35 мл этанола) прибавили по каплям 11.90 г (70.4 ммоль) эфира **3а**, перемешивали в течение 30 мин при комнатной температуре. Затем прибавили по каплям 15.11 г (70.4 ммоль) пиненилбромида (выпал осадок белого цвета), кипятили 3.5 ч. Реакционную смесь охладили, прибавили 40 мл воды и 20 мл метилтретбутилового эфира (МТБЭ). Водный слой отделили и экстрагировали 3 раза по 15 мл МТБЭ. Органические слои объединили, промыли 10 мл насыщенного раствора NaCl, сушили над MgSO₄. Осушитель отфильтровали, растворитель отогнали на ротационном испарителе. Продукт очищали методом хроматографии на силикагеле (элюент – гексан : этилацетат = 200 : 15), выход: 18.65 г (87%). ИК (KBr, ν_{\max} , см⁻¹): 2958, 2242 (сл.), 1741, 1230. УФ (EtOH, λ_{\max} , нм): 253. МС (m/z): 303.2199; вычислено для C₁₉H₂₉O₂N: 303.2193. ¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃, δ , м. д., J, Гц): 0.81 (с, 3H, H-9"), 0.82 (с, 3H, H-9"), 0.83–0.89 (м, 3H, H-5), 0.98–1.04 (м, 3H, H-5), 1.13–1.20 (м, 1H, H-7"), 1.24 (с, 3H, H-9"), 1.25 (с, 3H, H-9"), 1.30 (т, 3H, OCH₂CH₃, 7.2), 1.61–1.73 (м, 2H, H-3), 1.78–1.92 (м, 3H, H-3, H-8"), 2.00–2.12 (м, 1H), 2.16–2.29 (м, 1H), 2.29–2.44 (м, 2H), 2.50–2.62 (м, 1H), 4.12–4.28 (м, 2H, OCH₂CH₃), 5.40 (уш. с., 0.5H, H-3"), 5.49 (уш. с., 0.5H, H-3"). ¹³C ЯМР (100 МГц, CDCl₃, δ , м. д.): 13.72 (OCH₂CH₃), 13.78 (OCH₂CH₃), 13.85 (OCH₂CH₃), 13.92 (OCH₂CH₃), 20.99 (C-9"), 21.02 (C-9"), 22.15 (C-4, C-5), 22.27 (C-4, C-5), 22.42 (C-4, C-5), 23.21 (C-5), 23.28 (C-5), 23.32 (C-5), 25.86 (C-9"), 25.92 (C-9"), 25.96 (C-9"), 26.02 (C-9"), 26.07 (C-9"), 31.37* (C-4"), 31.40* (C-7"), 31.42* (C-8"), 31.63* (C-8"), 37.79 (C-6"), 37.87 (C-6"), 40.13 (C-5"), 45.83 (C-2), 45.84 (C-2), 45.87 (C-2), 46.04 (C-3), 47.30 (C-3), 48.42 (C-3), 48.54 (C-3), 46.32 (C-1"), 46.37 (C-1"), 62.20 (OCH₂CH₃), 62.30 (OCH₂CH₃), 62.32 (OCH₂CH₃), 119.07 (CN), 119.17 (CN), 123.17 (C-3"), 123.64 (C-3"), 141.43 (C-2"), 141.78 (C-2"), 169.25 (C-1), 169.41 (C-1). Отнесения сигналов, обозначенных знаком *, могут быть переставлены местами.

Этил-2-(((1S,2S,5S)-6,6-диметилбицикло[3.1.1]гепт-2-ил)метил)-4-метилпентаноат 4б. К раствору этилата натрия в абсолютном этаноле (3.19 г (135.5 ммоль) натрия и 75 мл этанола) прибавили по каплям 28.17 г (112.9 ммоль) эфира **3б**, перемешивали в течение 30 мин при комнатной температуре. Затем прибавили

по каплям 14.8 мл (135.5 ммоль) изобутилбромида, кипятили 6 ч, в результате выпал осадок белого цвета. Реакционную смесь охладили, растворитель отогнали на ротационном испарителе, прибавили 150 мл воды и 50 мл МТБЭ. Водный слой отделили и экстрагировали 3 раза по 15 мл МТБЭ. Органические слои объединили, промыли 10 мл насыщенного раствора NaCl, сушили над MgSO₄. Осушитель отфильтровали, растворитель отогнали на ротационном испарителе. Продукт очищали методом хроматографии на силикагеле (элюент – гексан : этилацетат = 200 : 30), выход: 24.28 г (70%). ИК (KBr, ν_{\max} , см⁻¹): 2954, 2242 (сл.), 1741, 1226. МС (m/z): 305.2343; вычислено для C₁₉H₃₁O₂N: 305.2349. ¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃, δ , м. д., J, Гц): 0.83–0.88 (м, 3H, H-5), 0.88–0.92 (м, 1H, H-7"), 0.97 (уш. с., 3H, H-9"), 0.98–1.03 (м, 3H, H-5), 1.13 (с, 1.5H, H-9"), 1.17 (с, 1.5H, H-9"), 1.21–1.30 (м, 4H, 2H-3, 2H-8"), 1.32 (т, 3H, OCH₂CH₃, 7.2), 1.61–1.69 (м, 1H, H-4), 1.77–1.90 (м, 5H), 1.90–2.15 (м, 1H), 2.01–2.15 (м, 1H), 2.23–2.35 (м, 1H), 4.19–4.28 (м, 2H, OCH₂CH₃). ¹³C ЯМР (100 МГц, CDCl₃, δ , м. д.): 13.83 (OCH₂CH₃), 13.95 (OCH₂CH₃), 22.06 (C-4"), 22.50 (C-4"), 22.23 (C-5), 22.42 (C-5), 22.91 (C-5), 23.11 (C-5), 23.23 (C-9"), 23.25 (C-9"), 25.94 (C-4), 25.98 (C-4), 26.01 (C-8"), 26.05 (C-8"), 27.55 (C-9"), 27.62 (C-9"), 32.62* (C-3"), 32.73* (C-7"), 37.89 (C-2"), 38.05 (C-2"), 38.27 (C-6"), 40.75 (C-5"), 46.61 (C-1"), 47.30 (C-1"), 46.75 (C-2), 46.76 (C-2), 47.40 (C-3), 47.80 (C-3), 48.22 (C-3), 48.40 (C-3), 62.31 (OCH₂CH₃), 62.36 (OCH₂CH₃), 119.63 (CN), 119.64 (CN), 169.74 (C-1) 169.77 (C-1). Отнесения сигналов, обозначенных знаком *, могут быть переставлены местами.

Синтез аминок спирта 5а. В атмосфере аргона при комнатной температуре и перемешивании на магнитной мешалке к суспензии 8.97 г (236 ммоль) алюминидрида лития в 50 мл ТГФ медленно прибавили раствор 17.88 г (59 ммоль) цианоэфира **4а** в 20 мл ТГФ. Реакционную смесь кипятили в течение 4.5 ч, охладили, разложили по Физеру (прибавлением последовательно 30 мл воды, 10 мл 15%-го раствора NaOH, 30 мл воды). Надосадочную жидкость декантировали, осадок промыли 3 раза по 80 мл МТБЭ. Объединенные органические фракции сушили над MgSO₄, затем осадок отфильтровали, растворитель отогнали на ротационном испарителе. Получили 11.935 г аминок спирта **5а**. Выход: 72%.

2-(Аминометил)-2-(((1R,5S)-6,6-диметилбицикло[3.1.1]гепт-2-ен-2-ил)метил)-4-метилпентан-1-ол 5а. ИК (KBr, ν_{\max} , см⁻¹): 3302, 2950, 1467. УФ (EtOH, λ_{\max} , нм): 285. МС (m/z): 265.2397; вычислено для C₁₇H₃₁ON: 265.2400. ¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃, δ , м. д., J, Гц): 0.83 (с, 3H, H-9"), 0.88–0.98 (м, 6H, H-5), 1.11–1.19 (м, 1H, H-7"), 1.23 (с, 3H,

H-9"), 1.65–1.81 (м, 2H, H-3), 1.84–1.93 (м, 1H, H-4), 1.93–2.16 (м, 4H), 2.16–2.26 (м, 2H), 2.30–2.40 (м, 1H), 2.70–3.00 (м, 4H, 2H-1', NH₂), 3.09–3.25 (м, 2H, H-1), 3.57 (уш. с., 1H, OH), 5.23 (уш. с., 1H, H-3"). ¹³C ЯМР (100 МГц, CDCl₃, δ, м. д.): 21.02 (C-9"), 21.12 (C-9"), 23.10 (C-4), 25.19 (C-5), 25.27 (C-5), 25.28 (C-5), 25.34 (C-5), 26.25 (C-9"), 26.28 (C-9"), 31.46* (C-4"), 31.60* (C-8"), 31.73* (C-7"), 37.50 (C-6"), 40.29 (C-5"), 40.73 (C-3), 40.95 (C-3), 41.81 (C-3), 41.98 (C-3), 42.15 (C-2), 42.26 (C-2), 47.40 (C-1"), 47.70 (C-1"), 49.91 (C-1'), 50.00 (C-1'), 65.74 (C-1), 65.96 (C-1), 70.58 (C-1), 70.85 (C-1), 120.87 (C-3"), 120.98 (C-3"), 144.68 (C-2") 144.89 (C-2"). Отнесения сигналов, обозначенных знаком *, могут быть переставлены местами.

Синтез аминоспирта 5b. В атмосфере аргона при комнатной температуре и перемешивании на магнитной мешалке к суспензии 12.08 г (317.9 ммоль) алюмогидрида лития в 120 мл ТГФ медленно прибавили раствор 24.28 г (79.5 ммоль) цианоэфира **4b** в 25 мл ТГФ. Реакционную смесь кипятили в течение 6.5 ч, охладили, разложили по Физеру (прибавлением последовательно 12 мл воды, 12 мл 15%-го раствора NaOH, 36 мл воды). Надосадочную жидкость декантировали, осадок промыли 3 раза по 80 мл МТБЭ. Объединенные органические фракции сушили над MgSO₄, затем осадок отфильтровали и растворитель отогнали на ротационном испарителе. Методом колоночной хроматографии на силикагеле (элюент–хлороформ : метанол : триэтиламин, 100 : 4 : 2) получили 11.39 г аминоспирта **5b**. Выход 54%.

2-(Аминометил)-2-(((1R,5S)-6,6-диметилбицикло[3.1.1]гептан-2-ил)метил)-4-метилпентан-1-ол 5b. ИК (KBr, ν_{max}, см⁻¹): 3373, 3299, 2948, 1581 (ср.), 1466. МС (m/z): 267.2560, вычислено для C₁₇H₃₃ON: 267.2557. ¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃, δ, м. д., J, Гц): 0.88–0.92 (м, 6H, H-5"), 0.90–0.94 (м, 1H, H-7"), 0.98 (с, 1.5H, H-9"), 0.99 (с, 1.5H, H-9"), 1.15 (с) (3H, H-9"), 1.18–1.25 (м, 2H, H-3), 1.40–1.56 (м, 3H, H-3", 2H-8"), 1.60–1.70 (м, 1H, H-4), 1.70–2.10 (м, 6H), 2.21–2.29 (м, 1H, H-7"), 2.75–2.85 (м, 2H, H-1'), 3.52–3.60 (м, 2H, H-1). ¹³C ЯМР (100 МГц, CDCl₃, δ, м. д.): 23.08 (C-5), 23.37 (C-5), 24.80 (C-4"), 25.20 (C-4, C-9"), 25.31 (C-4, C-9"), 25.34 (C-4, C-9"), 26.42 (C-8"), 26.49 (C-8"), 27.88 (C-9"), 27.92 (C-9"), 32.85* (C-3"), 32.90* (C-7"), 35.49 (C-2"), 35.58 (C-2"), 38.20 (C-6"), 38.26 (C-6"), 40.89 (C-5"), 40.93 (C-5"), 41.06 (C-2), 41.47 (C-3), 41.58 (C-3), 42.43 (C-3), 42.85 (C-3), 49.22 (C-1'), 49.39 (C-1"), 50.31 (C-1'), 50.45 (C-1'), 71.25 (C-1), 71.75 (C-1). Отнесения сигналов, обозначенных знаком *, могут быть переставлены местами.

Синтез 5,5-дизамещенного оксазина 7b. А) К раствору 944 мг (3.5 ммоль) аминоспирта **5b** в 10 мл ацетонитрила при комнатной температуре и перемешивании прибавили 2.7 мл (35.3 ммоль) формалина и затем порциями присыпали 1.11 г

(17.6 ммоль) NaBH₃CN. Перемешивали в течение 4 ч, растворитель отогнали на ротационном испарителе, остаток растворили в 50 мл воды и экстрагировали метилтретбутиловым эфиром 4 раза по 20 мл. Экстракт промыли 10 мл насыщенного раствора NaCl, сушили над MgSO₄, затем осадок отфильтровали, раствор упарили на ротационном испарителе. Получили 920 мг соединения **7b** с чистотой 94%, по данным ХМС. Выход: 88%.

5-(((1S,2S,5S)-6,6-Диметилбицикло[3.1.1]гептан-2-ил)метил)-5-изобутил-3-метил-1,3-оксазинан 7b. ИК (KBr, ν_{max}, см⁻¹): 2948, 1467 (ср.). МС (m/z): 293.2715, вычислено для C₁₉H₃₅ON: 293.2713. ¹H ЯМР (600 МГц, CDCl₃, δ, м. д., J, Гц): 0.87–0.99 (м, 6H, H-3'), 0.85–0.89 (м, 2H, H-3" H-7"), 0.97 (с, 3H, H-9"), 1.13 (с, 3H, H-9"), 1.20–1.32 (м, 1H, H-1'), 1.40–1.47 (м, 0.5H, H-1'), 1.40–1.52 (м, 1H, H-4"), 1.54–1.63 (м, 0.5H, H-1'), 1.57–1.65 (м, 1H, H-2'), 1.70–1.74 (м, 1H, H-1"), 1.72–1.79 (м, 1H, H-8"), 1.80–1.85 (м, 1H, H-5"), 1.84–1.91 (м, 1H, H-8"), 1.90–2.00 (м, 1H, H-4"), 1.99–2.05 (м, 1H, H-2"), 2.03 (с, 1.5H, NCH₃), 2.04 (с, 1.5H, NCH₃), 2.06–2.26 (м, 2H, H-4), 2.19–2.25 (м, 2H, H-3", H-7"), 3.23–3.39 (м, 2H, H-6), 3.73–3.88 (м, 2H, H-2). ¹³C ЯМР (150 МГц, CDCl₃, δ, м. д.): 23.29 (C-9") 23.32 (C-9"), 23.37 (C-2'), 23.39 (C-2'), 24.52 (C-4"), 24.79 (C-4"), 24.91 (C-3'), 25.06 (C-3'), 25.13 (C-3'), 25.28 (C-3'), 26.43 (C-8"), 27.89 (C-9"), 27.91 (C-9"), 32.79* (C-3"), 32.90* (C-7"), 35.74 (C-2"), 35.80 (C-2"), 37.56 (C-5), 37.60 (C-5), 38.24 (C-6"), 38.25 (C-6"), 40.36 (N-CH₃), 40.43 (N-CH₃), 40.94 (C-5"), 41.98 (C-1'), 42.31 (C-1'), 43.24 (C-1'), 43.51 (C-1'), 49.09 (C-1"), 49.13 (C-1"), 64.05 (C-4), 64.08 (C-4), 75.30 (C-6), 75.34 (C-6), 87.57 (C-2), 87.58 (C-2). Отнесения сигналов, обозначенных знаком *, могут быть переставлены местами.

Б) К раствору 950 мг (3.5 ммоль) аминоспирта **5b** в 10 мл ацетонитрила при комнатной температуре и перемешивании прибавили 2.75 мл (35.5 ммоль) формалина. NaBH(OAc)₃ получили *in situ* путем прибавления раствора 0.76 мл (13.3 ммоль) уксусной кислоты в 2 мл ацетонитрила к суспензии 0.68 г (17.8 ммоль) NaBH₄ в 10 мл ацетонитрила, после чего полученную суспензию прибавляли порциями к реакционной массе. Перемешивали в течение 2 ч, растворитель отогнали на ротационном испарителе, остаток растворили в 20 мл воды и экстрагировали хлороформом 4 раза по 20 мл. Экстракт промыли 10 мл насыщенного раствора NaCl, сушили MgSO₄, затем осадок отфильтровали, раствор упарили на ротационном испарителе. Получили 900 мг соединения **7b** с чистотой 95% (по данным ХМС). Выход: 86%.

В) К раствору 1.12 г (4.1 ммоль) аминоспирта **5b** в 10 мл ацетонитрила при комнатной температуре и перемешивании прибавили 3.15 мл (41.9 ммоль) формалина. Реакционную массу охладили до тем-

пературы $T = 5^\circ\text{C}$ и порциями присыпали 0.81 г (21.0 ммоль) NaNH_4 . Перемешивали в течение 3.5 ч при комнатной температуре, растворитель отогнали на ротационном испарителе, остаток разделили методом колоночной хроматографии на силикагеле (элюент – хлороформ : метанол : триэтиламин, 100 : 2 : 1). Получили 883 мг смеси соединений **7b** и его NH-аналога **6b** в соотношении 39 : 44 по данным ХМС.

Полученную смесь соединений **6b** и **7b** растворили в 5 мл ДМФА и в атмосфере аргона при перемешивании при комнатной температуре прибавили по каплям к суспензии 138 мг (3.45 ммоль) гидрида натрия (60% дисперсия в минеральном масле) в 5 мл ДМФА. Прибавили 0.33 мл (3.45 ммоль) диметилсульфата, перемешивали при 65°C в течение 4 ч. Реакционную смесь охладили, вылили в воду и экстрагировали МТБЭ. Получили 459 мг соединения **7b** (выход 37% в расчете на исходный аминспирт **5b**).

Синтез 5,5-дизамещенного оксазинана 7a. К раствору 1.40 г (5.3 ммоль) аминспирта **5a** в 15 мл ацетонитрила при комнатной температуре и перемешивании прибавили 3.95 мл (52.8 ммоль) формалина. $\text{NaN}(\text{OAc})_3$ получили *in situ* прибавлением раствора 1.15 мл (19.8 ммоль) уксусной кислоты в 3 мл ацетонитрила к суспензии 1.06 г (26.4 ммоль) NaNH_4 в 10 мл ацетонитрила, после чего полученную суспензию прибавляли порциями к реакционной массе. Перемешивали в течение 2 ч, растворитель отогнали на ротационном испарителе, остаток растворили в 20 мл воды и экстрагировали хлороформом 4 раза по 20 мл. Экстракт промыли 10 мл насыщенного раствора NaCl , сушили MgSO_4 , затем осадок отфильтровали, раствор упарили на ротационном испарителе. Получили 1.07 г соединения **7a** с чистотой 90% (по данным ХМС). Выход 69%.

5-(((1*R*,5*S*)-6,6-Диметилбицикло[3.1.1]гепт-2-ен-2-ил)метил)-5-изобутил-3-метил-1,3-оксазинан **7a**. ИК (KBr, ν_{max} , cm^{-1}): 2950, 1465 (ср.). МС (m/z): 291.2555; вычислено для $\text{C}_{19}\text{H}_{33}\text{ON}$: 291.2557. ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3 , δ , м. д., J , Гц): 0.84 (с, 3H, H-9"), 0.90 (д, 6H, H-3', 6.5), 1.15 (д, 1H, H-7", 8.5), 1.24 (с, 1.5H, H-9"), 1.25 (с, 1.5H, H-9"), 1.67–1.82 (м, 3H, 2H-1', H-2'), 2.00–2.07 (м, 1H, H-1"), 2.06 (с, 1.5H, N-CH₃), 2.07 (с, 1.5H, N-CH₃), 2.07–2.16 (м, 2H, H-8"), 2.16–2.25 (м, 2H, 2H-4), 2.22–2.26 (м, 1H, H-7"), 2.29 (с, 1H, H-5"), 2.31–2.37 (м, 2H, H-4"), 3.22–3.44 (м, 2H, H-6), 3.69–3.79 (м, 1H, H-2), 3.90–4.00 (м, 1H, H-2), 5.22 (уш. с., 1H, H-3"). ^{13}C ЯМР (100 МГц, CDCl_3 , δ , м. д.): 21.18 (C-9"), 21.24 (C-9"), 23.08 (C-2'), 23.13 (C-2'), 25.05 (C-3'), 25.08 (C-3'), 25.16 (C-3'), 26.29 (C-9"), 26.31 (C-9"), 31.48* (C-4"), 31.50* (C-7"), 31.70* (C-8"), 37.46 (C-5), 38.18 (C-6"), 38.20 (C-6"), 40.23 (N-CH₃, C-5"), 40.27 (N-CH₃, C-5"), 40.34

(N-CH₃, C-5"), 40.39 (N-CH₃, C-5"), 41.15 (C-1'), 41.21 (C-1'), 42.80 (C-1'), 42.93 (C-1'), 47.41 (C-1"), 47.45 (C-1"), 63.28 (C-4), 63.38 (C-4), 74.67 (C-6), 74.81 (C-6), 87.55 (C-2), 121.13 (C-3"), 144.80 (C-2") 144.91 (C-2"). Отнесения сигналов, обозначенных знаком *, могут быть переставлены местами.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность Химическому исследовательскому центру коллективного пользования СО РАН за проведение спектральных и аналитических измерений. Авторы выражают благодарность Инжиниринговому центру НИОХ СО РАН за предоставление автоклава для проведения реакций.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена в рамках государственного задания НИОХ СО РАН (номер государственной регистрации 122040400033-9).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Khuong-Huu F., Herlem-Gaulier D., Khuong-Huu M.O., Stanislas E., Goutarel R.* // *Tetrahedron*. 1966. V. 22. № 10. P. 3321–3327.
[https://doi.org/10.1016/S0040-4020\(01\)92518-9](https://doi.org/10.1016/S0040-4020(01)92518-9)
2. *Choudhary M.I., Atta-ur-Rahman, Shamma M.* // *Phytochemistry*. 1988. V. 27. № 5. P. 1561–1562.
[https://doi.org/10.1016/0031-9422\(88\)80246-2](https://doi.org/10.1016/0031-9422(88)80246-2)
3. *Lázár L., Fülöp F.* 1,3-Oxazines and their benzo derivatives. In: *Comprehensive heterocyclic chemistry III*. Katritzky A., Ramsden Ch., Scriven E., Taylor R. (Eds.). V. 8. Elsevier Ltd., 2008. P. 395–400.
<https://doi.org/10.1016/B978-008044992-0.00705-7>
4. *Pardin C., Pelletier J.N., Lubell W.D., Keillor J.W.* // *J. Org. Chem.* 2008. V. 73. № 15. P. 5766–5775.
<https://doi.org/10.1021/jo8004843>
5. *Knabe J., Buchheit W.* // *Arch. Pharm.* 1985. V. 318. № 8. P. 727–735.
<https://doi.org/10.1002/ardp.19853180811>
6. *Forró E., Fülöp F.* // *Tetrahedron: Asymmetry*. 1999. V. 10. № 10. P. 1985–1993.
[https://doi.org/10.1016/S0957-4166\(99\)00189-5](https://doi.org/10.1016/S0957-4166(99)00189-5)
7. *Корепин А.Г., Галкин П.В., Глушакова Н.М., Лодыгина В.П., Еременко И.Л., Нефедов С.Е., Еременко Л.Т.* // *Изв. АН. Сер. хим.* 2001. № 9. С. 1553–1561.
<https://doi.org/10.1023/A:1013094720611>
8. *Frasinyuk M.S., Bondarenko S.P., Khilya V.P., Liu Ch., Watt D.S., Sviripa V.M.* // *Org. Biomol. Chem.* 2015. V. 13. № 4. P. 1053–1067.
<https://doi.org/10.1039/C4OB02137A>
9. *Яровая О.И., Салахутдинов Н.Ф.* // *Усп. хим.* 2021. Т. 90. № 4. С. 488–510.
<https://doi.org/10.1070/RCR4969>
10. *Патрушева О.С., Волчо К.П., Салахутдинов Н.Ф.* // *Усп. хим.* 2018. Т. 87. № 8. С. 771–796.
<https://doi.org/10.1070/RCR4810>

11. *Salaverri N., Carli B., Gratal P.B., Marzo L., Alemán J.* // *Adv. Synth. Catal.* 2022. V. 364. P. 1689–1694. Suppl. Inf.
<https://doi.org/10.1002/adsc.202200220>
12. *Банина О.А., Судариков Д.В., Крымская Ю.В., Фролова Л.Л., Кучин А.В.* // *ХПС.* 2015. № 2. С. 231–234.
<https://doi.org/10.1007/s10600-015-1257-0>
13. *Demidova Yu.S., Suslov E.V., Simakova I.L., Mozhajcev E.S., Korchagina D.V., Volcho K.P., Salakhutdinov N.F., Simakov A., Murzine D.Yu.* // *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2017. V. 426. P. 60–67.
<https://doi.org/10.1016/j.molcata.2016.10.034>
14. *Pascual C., Meier J., Simon W.* // *Helv. Chim. Acta.* 1966. V. 49. № 1. P. 164–168.
<https://doi.org/10.1002/hlca.660490122>
15. *Smith S.N., Craig R., Connon S.J.* // *Chem. Eur. J.* 2020. V. 26. № 59. P. 13378–13382.
<https://doi.org/10.1002/chem.202003280>
16. *Беккер Х., Беккерт Р., Бергер В., Гевальд К., Генц Ф., Глух Р., Домике Г., Зайлер Э., Майер Р., Мец П., Мюллер К., Пафель Д., Фаугхенель Э., Фауст Ю., Фишер М., Хабишер В., Шветлик К., Шмидт Г., Шольберг К., Цепенфельд Г.* *Органикум: в 2-х т.* Пер. с нем., 4-е изд. Т. 2. М.: Мир, 2008. с. 125. (*Becker H., Berger W., Domschke G., Fanghanel E., Faust J., Fischer M., Gentz F., Gewalt K., Gluch R., Mayer R., Habicher W.D., Metz P., Muller K., Pavel D., Schmidt H., Schollberg K., Schwellick K., Seiler E., Zep-penfeld G.* *Organikum. Organisch-chemisches Grund-praktikum.* 22nd edn. Wiley-VCH GmbH, Weinheim, 2004. 914 p.)
17. *Ramachary D.B., Kishor M., Reddy Y.V.* // *Eur. J. Org. Chem.* 2008. № 6. P. 975–993. Suppl. Inf.
<https://doi.org/10.1002/ejoc.200701014>

SYNTHESIS OF 5,5-DISUBSTITUTED *N*-METHYL-1,3-OXAZINANES CONTAINING MONOTERPENE FRAGMENTS

I. V. Nechepurenko^{a, #}, K. P. Volcho^a, and Corresponding Member of the RAS N. F. Salakhutdinov^a

^a*Vorozhtsov Institute of Organic Chemistry, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences (NIOCH SB RAS),
630090 Novosibirsk, Russian Federation*

[#]*E-mail: niv@nioch.nsc.ru*

A new method for the synthesis of 5,5-disubstituted *N*-methyl-1,3-oxazinanes as a mixture of diastereomers at position 5 containing monoterpene and branched alkyl substituents at position 5 has been developed. The 1,3-oxazinanes were obtained for the first time by the interaction of 2,2-substituted 3-aminopropane-1-ols with formaldehyde and sodium borohydrides in a single stage.

Keywords: oxazine, tetrahydro-1,3-oxazine, oxazinane, aminopropanol, propanolamine, pinene, Knoevenagel condensation, alkylation of cyanoacetic ether, cyanoethylacetate

Статья посвящается юбилею академика РАН Ирины Петровны Белецкой

МЕТИЛИРОВАНИЕ И АМИНИРОВАНИЕ СОЛЕЙ 4*H*-[1,2,3]ТРИАЗОЛО[4,5-*c*][1,2,5]ОКСАДИАЗОЛА

© 2023 г. С. П. Балабанова¹, А. А. Воронин^{1,*}, А. М. Чураков¹,
М. С. Кленов¹, академик РАН В. А. Таргаковский¹

Поступило 28.11.2022 г.

После доработки 16.01.2023 г.

Принято к публикации 20.01.2023 г.

Впервые изучены реакции метилирования и аминирования солей (K^+ , Ag^+ , Et_3NH^+ , $DBUH^+$) 4*H*-[1,2,3]триазоло[4,5-*c*][1,2,5]оксадиазола. Показано, что в реакции этих солей с MeI образуются два метилированных продукта, причем в случае K^+ - и Et_3N -солей 4- и 5-изомеры образуются в равных долях, а в случае Ag^+ - и DBU -солей основным продуктом является 4-изомер. Найдено, что основным продуктом аминирования как K^+ -, так и DBU -соли 4*H*-[1,2,3]триазоло[4,5-*c*][1,2,5]оксадиазола *O*-(*n*-толилсульфонил)гидроксиламином является 4-азидо-3-амино-1,2,5-оксадиазол. Предложен механизм его образования в результате перегруппировки 5-амино-[1,2,3]триазоло[4,5-*c*][1,2,5]оксадиазола.

Ключевые слова: 1,2,3-триазолы, 1,2,5-оксадиазолы, аминирование, метилирование

DOI: 10.31857/S2686953522600805, **EDN:** ZGDGAZ

Одна из современных стратегий создания энергоемких соединений с высокими эксплуатационными характеристиками заключается в сочетании в одной молекуле нескольких энергоемких гетероциклов (фуразанов, фуроксанов, триазолов, тетразолов, тетразинов, *N*-оксидов гетероциклов) таким образом, чтобы максимально реализовать заложенный в них потенциал [1]. В отдельную группу можно выделить соединения, состоящие из двух полиазотных гетероциклов, сконденсированных по связи C–C. Эти гетероциклические системы обладают плоской сопряженной структурой и большим количеством связей N–N и C–N. Такие структурные особенности характеризуются высокой энthalпией образования соединений и обеспечивают их высокую термическую стабильность.

Одной из таких систем является 4*H*-[1,2,3]триазоло[4,5-*c*][1,2,5]оксадиазол (триазолофуразан) **1**, который может служить каркасом для новых энергоемких молекул. Это соединение было получено по ранее описанной методике гидролизом

[1,2,5]оксадиазоло[3,4-*e*][1,2,3,4]тетразин-4,6-диоксида при 80°C в течение 5 ч с выходом 75% [2, 3].

Ранее нами были синтезированы 4*H*-[1,2,3]триазоло[4,5-*c*][1,2,5]оксадиазол-5-оксид и его соли (калиевая, серебряная, аммониевая, гидразиновая, гидроксиламмониевая, триаминогуанидиновая), некоторые из которых представляют интерес в качестве компонентов различных энергетических композиций [4].

Также ранее нами предложен новый селективный подход к синтезу замещенных 5-амино-[1,2,3]триазоло[4,5-*c*][1,2,5]оксадиазолов, которые обладают относительно высокой термостабильностью (температура начала интенсивного разложения >150°C) [5] и являются исходными веществами для синтеза потенциальных компонентов энергетических композиций.

Незамещенные 4- и 5-амино-[1,2,3]триазоло[4,5-*c*][1,2,5]оксадиазолы **2a** и **2b** могли бы служить исходными веществами для целого ряда энергоемких соединений. Поэтому целью настоящей работы являлся поиск подходов к синтезу таких соединений.

Одним из возможных путей их получения является аминирование триазолофуразана **1** или его солей электрофильными аминирующими реагентами (схема 1).

¹Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского
Российской академии наук, 119991 Москва, Россия

*E-mail: voronin@ioc.ac.ru

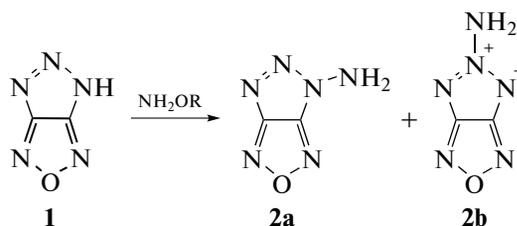


Схема 1. Предполагаемый путь синтеза 4- и 5-амино-[1,2,3]триазоло[4,5-с][1,2,5]оксадиазолов **2a** и **2b**.

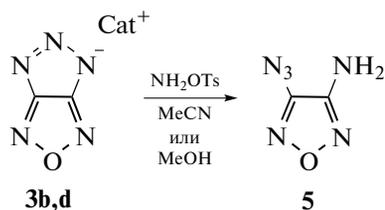


Схема 2. Аминирование солей **3b,d**.

Известно, что аминирование 5-фенил-1,5-дигидро-[1,2,3]триазоло[4,5-*d*][1,2,3]триазола при помощи *O*-(меситилсульфонил)гидроксиламина (MSH) в ТГФ при 0°C приводит к образованию смеси 1- и 2-аминопродуктов в соотношении 1 : 2 с суммарным выходом 68% [6].

В случае бензотриазола направление аминирования сильно зависит от условий реакции. Так, при взаимодействии бензотриазола с гидроксил-амином-*O*-сульфоновой кислотой в воде в присутствии КОН при 70°C образуется смесь 1- и 2-изомеров в соотношении 1 : 4 с суммарным выходом

Таблица 1. Метилирование солей **3a–d** с помощью MeI в ацетонитриле

Соль	Суммарный выход, %	Соотношение 4a : 4b в смеси ^a
3a (Ag ⁺)	76	63 : 37
3b (K ⁺)	26	50 : 50
3c (Et ₃ NH ⁺)	34	44 : 56
3d (DBUH ⁺)	21	85 : 15

^a По данным ¹H ЯМР.

70–75% [7]. Снижение температуры до 50°C приводит к формированию исключительно 1-изомера с выходом 32% [8]. Аналогичные результаты получены при проведении реакции в обводненном (5% воды) диоксане (выход 62%) или ДМФА (выход 70%). В случае использования этанола в качестве растворителя с количественным выходом получена смесь 1- и 2-изомеров в соотношении 2 : 1 [8].

На первом этапе работы нами была изучена модельная реакция — метилирование солей триазолофуразана **3a–d** с помощью MeI в ацетонитриле в течение 24 ч, что позволило оценить соотношение образующихся изомеров (см. табл. 1). Быстрее всего протекает алкилирование Ag-соли **3a** — за 24 ч суммарный выход метилированных продуктов составил 76%, причем преимущественно формируется 4-замещенный продукт **4a**. За то же время из солей **3b** и **3c** образуются метилированные продукты с выходом от 26 до 34% соответственно (соотношение изомеров **4a** и **4b** равно примерно 1 : 1). Метилирование DBUH⁺-соли **3d** (1,8-диазабицикло[5.4.0]ундец-7-ен) идет преимущественно по положению 4.

При аминировании солей **3b,d** в ацетонитриле или метаноле при 0°C в качестве аминирующего реагента использовали *O*-(*n*-толилсульфонил)гидроксиламин (схема 2). Исходная соль полностью реагирует приблизительно в течение 15 мин (контроль методом тонкослойной хроматографии (ТСХ)), при этом ожидаемые 4- и 5-аминотриазолофуразаны **2a,b** не были зафиксированы. В результате реакции из солей **3b,d** в качестве основного продукта был получен 4-азидо-3-аминофуразан **5** с выходами 15 и 31% соответственно.

Предположительно, 4-азидо-3-аминофуразан **5** образуется из промежуточного 5-аминотриазолофуразана **2b** (схема 3). В этом соединении амин, связанный с сильным электроакцепторным заместителем, обладает подвижным атомом водорода, что делает возможным таутомерное равновесие **2b** ⇌ **2b'**. Таутомер **2b'** также может находиться в равновесии со своей открытой формой **2b''**, миграция протона в которой приводит к азидоаминофуразану **5**. Отметим, что превращение такого типа ранее не было известно. Как отмечалось выше, бензо- и триазоланнелированные 2-аминотриазолы являются стабильными веществами.

Поскольку метилирование в модельных реакциях проходит как по положению 4, так и по положению 5 фуразанотриазольного ядра, естественно предположить, что и аминирование также должно было бы проходить по обоим положениям. Однако на пластине ТСХ, проявляемых с помощью УФ-лампы, мы наблюдали, помимо солей сульфокислот, единственный продукт — 4-азидо-3-аминофуразан **5**. Можно пред-

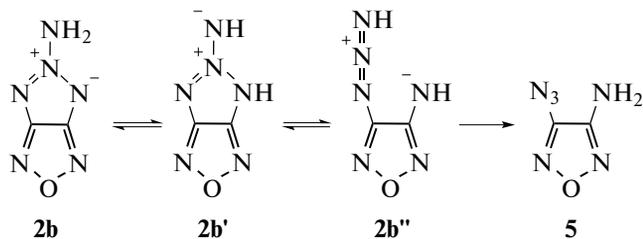


Схема 3. Предполагаемый механизм образования 4-азидо-3-аминофуразана **5** из 5-аминотриазолофуразана **2b**.

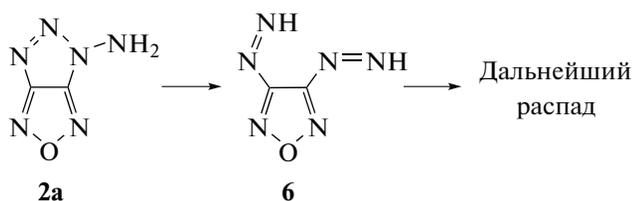


Схема 4. Предполагаемый путь распада 4-аминотриазолофуразана **2a**.

положить, что 4-аминозамещенное соединение **2a** также формировалось, но распалось в условиях реакции с образованием низкомолекулярных продуктов, которые не обнаруживаются с помощью ТСХ при проявлении в УФ-свете.

Неустойчивость 4-аминотриазолофуразана **2a** можно объяснить высокой подвижностью атомов водорода аминогруппы, обуславливающей возможность перегруппировки в соединение **6**, которое может легко распадаться (схема 4).

Структуры метильных продуктов **4a, b** подтверждены методами ЯМР-спектроскопии на ядрах ^1H , ^{13}C и ^{14}N , ИК-спектроскопии и масс-спектрометрии высокого разрешения (HRMS). В спектрах ^1H ЯМР сигнал протонов CH_3 -заместителя в молекуле **4b** находится в более слабом поле ($\delta = 4.79$ м. д.), чем сигнал этого же заместителя в соединении **4a** ($\delta = 4.39$ м. д.).

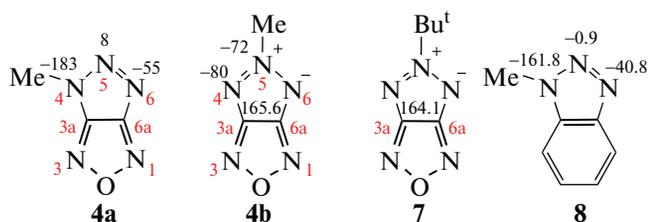


Рис. 1. Значения химических сдвигов сигналов ^{14}N ЯМР для соединений **4a** и **4b**, ^{13}C ЯМР для соединения **8**, и сигналов ^{13}C ЯМР для соединений **4b** и **7**.

Спектр ^{13}C ЯМР соединения **4a** содержит два сигнала при $\delta = 154.2$ м. д. (C(3a)) и $\delta = 171.2$ м. д. (C(6a)), отнесение которых сделано при помощи двумерной ЯМР-спектроскопии ($^1\text{H}-^{13}\text{C}$ НМВС). В силу симметричности структуры **4b** в спектре ^{13}C ЯМР атомы C(3a) и C(6a) эквивалентны и наблюдаются как один пик при $\delta = 165.6$ м. д. Ранее в литературе было описано *трет*-бутильное производное триазолофуразана **7**, у которого сигналы атомов C(3a) и C(6a) зарегистрированы в той же области при $\delta = 164.1$ м. д. [2].

Спектр ^{14}N ЯМР соединения **4b** содержит узкий сигнал положительно заряженного атома N(5) при $\delta = -72$ м. д. ($\nu_{1/2} = 45$ Гц) и уширенный сигнал, соответствующий атомам N(4) и N(6) триазольного цикла при $\delta = -80$ м. д. ($\nu_{1/2} = 280$ Гц), а также сигналы N(1) и N(3) фуразанового цикла $\delta = 28$ м. д. ($\nu_{1/2} = 400$ Гц). В спектре ^{14}N ЯМР соединения **4a** присутствует полный набор уширенных сигналов: $\delta = 54$ м. д. (N(1) или N(3), $\nu_{1/2} = 280$ Гц), 23 м. д. (N(1) или N(3), $\nu_{1/2} = 400$ Гц), 8 м. д. (N(5), $\nu_{1/2} = 260$ Гц), -55 м. д. (N(6), $\nu_{1/2} = 180$ Гц), -183 м. д. (N(4), $\nu_{1/2} = 270$ Гц). Отнесение сигналов сделано по аналогии с литературными данными для 1-метилбензотриазола **8** (рис. 1) [9].

Таким образом, нами показано, что метилирование солей **3a–d** (K^+ , Ag^+ , Et_3NH^+ , DBUH^+) 4*H*-[1,2,3]триазоло[4,5-*c*][1,2,5]оксадиазола в ацетонитриле с помощью MeI в течение 24 ч протекает с образованием 4- и 5-метилированных продуктов **4a, b**. Аминирование K- и DBU-солей **3b, d** приводит к образованию 4-азидо-3-амино-1,2,5-оксадиазола **5**, который, предположительно, является продуктом перегруппировки 5-амино-[1,2,3]триазоло[4,5-*c*][1,2,5]оксадиазола. Сделано предположение, что изомерный 4-амино-[1,2,3]триазоло[4,5-*c*][1,2,5]оксадиазол нестабилен в условиях реакции.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ^1H , ^{13}C и ^{14}N ЯМР зарегистрированы на приборе Bruker DRX-500 с частотами 500.13, 125.76 и 36.14 МГц соответственно. Химические сдвиги приведены относительно SiMe_4 (^1H , ^{13}C) или MeNO_2 (^{14}N , внешний стандарт, сильнополярные химические сдвиги отрицательны). ИК-спектры записаны на спектрометре Bruker ALPHA-T. Ход реакции контролировали с помощью тонкослойной хроматографии (Merck silica gel 60 F254). Для препаративной хроматографии использовали силикагель Merck (15–40 мкм). Химические реактивы закуплены в фирме Acros Organics и использованы без дополнительной очистки. Органические растворители перегоняли перед использованием. По известным методикам полу-

ченые: [1,2,3]триазоло[4,5-с][1,2,5]оксадиазол **1** [2], *O*-(*n*-толилсульфонил)гидроксиламин [10].

Внимание! Соединения, полученные в этой работе, чувствительны к удару и трению, и с ними следует обращаться как со взрывоопасными. Ag- и K-соли особенно чувствительны к удару и трению, и с ними следует обращаться как с иницирующими ВВ.

Ag-Соль 4H-[1,2,3]триазоло[4,5-с][1,2,5]оксадиазола 3a. К суспензии триазолофуразана **1** (222 мг, 2 ммоль) в H₂O (5 мл) при интенсивном перемешивании прибавили AgNO₃ (400 мг, 2.33 моль) при комнатной температуре. Реакционную смесь перемешивали при этой температуре в течение 1 ч, после чего осадок отфильтровали, промыли H₂O (3 × 5 мл) и сушили под вакуумом. Получили порошок желтого цвета (388 мг, 89%), который использовали в дальнейших реакциях без очистки.

K-Соль 4H-[1,2,3]триазоло[4,5-с][1,2,5]оксадиазола 3b. К раствору триазолофуразана **1** (111 мг, 1 ммоль) в MeOH (3 мл) при интенсивном перемешивании по каплям прибавили раствор KOH (56 мг, 1 ммоль) в MeOH (2 мл) при комнатной температуре. Реакционную смесь перемешивали при этой температуре в течение 30 мин, после чего растворитель удалили в вакууме. Получили кристаллы K-соли **3b** темно-желтого цвета с количественным выходом, которую использовали в дальнейших реакциях без очистки.

Триэтиламмониевая соль 4H-[1,2,3]триазоло[4,5-с][1,2,5]оксадиазола 3c. К раствору триазолофуразана **1** (111 мг, 1 ммоль) в MeCN (5 мл) при интенсивном перемешивании прибавили по каплям Et₃N (101 мг, 1 ммоль, 0.14 мл) при комнатной температуре. Реакционную смесь перемешивали при этой температуре в течение 30 мин, после чего полученный раствор использовали в дальнейших реакциях.

DBU-соль 4H-[1,2,3]триазоло[4,5-с][1,2,5]оксадиазола 3d. К раствору триазолофуразана **1** (111 мг, 1 ммоль) в MeCN (5 мл) при интенсивном перемешивании прибавили по каплям DBU (152 мг, 1 ммоль) при комнатной температуре. Реакционную смесь перемешивали при этой температуре в течение 30 мин, после чего полученный раствор использовали в дальнейших реакциях.

Общая методика метилирования солей 4H-[1,2,3]триазоло[4,5-с][1,2,5]оксадиазола 3a–d. К суспензии (**3a**) или раствору (**3b–d**) соли (1 экв.) в MeCN (5 мл) при интенсивном перемешивании прибавили MeI (5 экв.) при комнатной температуре. Реакционную смесь перемешивали при этой температуре в течение 24 ч, после чего растворитель удалили в вакууме. Методом флэш-хроматографии (элюент – петролейный эфир–EtOAc, 1 : 1 (об.)) из продукта-сырца отделили смесь изомеров (выход и соотношение изомеров см. табл. 1), которую разделили с помощью хроматографии (элюент – петролейный эфир–EtOAc,

5 : 1 (об.)) и в результате выделили изомеры **4a, b** в виде индивидуальных веществ.

4-Метил-[1,2,3]триазоло[4,5-с][1,2,5]оксадиазол 4a. Маслообразный продукт желтого цвета. ¹H ЯМР (500 МГц, ацетон-*d*₆, δ, м. д.): 4.39 (с, 3H, CH₃). ¹³C ЯМР (126 МГц, ацетон-*d*₆, δ, м. д.): 35.1 (CH₃), 154.2 (C(3a)), 171.2 (C(6a)). ¹⁴N ЯМР (36 МГц, ацетон-*d*₆, δ, м. д.): 54 (N(1) или N(3), $\nu_{1/2}$ = 280 Гц), 23 (N(1) или N(3), $\nu_{1/2}$ = 400 Гц), 8 (N(5), $\nu_{1/2}$ = 260 Гц), –55 (N(6), $\nu_{1/2}$ = 180 Гц), –183 (N(4), $\nu_{1/2}$ = 270 Гц). ИК (тонкий слой, ν_{\max} , см^{–1}): 2958, 2928, 2858, 1628, 1554, 1468, 1332, 1201, 1145, 1030, 972, 845, 763, 610. Масс-спектр (HRMS, ESI), *m/z*: 126.0412. Рассчитано для [C₃H₃N₅O + H]⁺: 126.0410.

5-Метил-[1,2,3]триазоло[4,5-с][1,2,5]оксадиазол 4b. Кристаллы бледно-желтого цвета, *T*_{пл.} = 66–68°C. ¹H ЯМР (500 МГц, ацетон-*d*₆, δ, м. д.): 4.76 (с, 3H, CH₃). ¹³C ЯМР (126 МГц, ацетон-*d*₆, δ, м. д.): 46.1 (CH₃), 165.6 (C(3a) и C(6a)). ¹⁴N ЯМР (36 МГц, ацетон-*d*₆, δ, м. д.): 28 (N(1) и N(3), $\nu_{1/2}$ = 400 Гц), –72 (N(5), $\nu_{1/2}$ = 45 Гц), –80 (N(4) и N(6), $\nu_{1/2}$ = 280 Гц). ИК (KBr, ν_{\max} , см^{–1}): 2957, 2925, 2854, 1633, 1582, 1429, 1410, 1326, 1289, 1239, 1049, 832, 807, 588. Масс-спектр (HRMS, ESI), *m/z*: 126.0409. Рассчитано для [C₃H₃N₅O + H]⁺: 126.0410.

Аминирование K-соли 4H-[1,2,3]триазоло[4,5-с][1,2,5]оксадиазола 3b. К раствору триазолофуразана **1** (278 мг, 2.5 ммоль) в MeOH (5 мл) по каплям при перемешивании прибавили раствор KOH (210 мг, 3.75 ммоль) в MeOH (5 мл) при комнатной температуре. Через 10 мин к полученному раствору прибавили свежеприготовленный NH₂OTs (702 мг, 3.75 ммоль) при интенсивном перемешивании и охлаждении водой со льдом. После введения всего аминирующего реагента охлаждающую баню убрали и реакционную смесь перемешивали в течение 15 мин до исчезновения исходной соли (контроль ТСХ, элюент – петролейный эфир–EtOAc, 1 : 1 (об.), *R*_f = 0.5 для соединения **5**). Затем реакционную смесь профильтровали через короткую колонку с силикагелем (элюент – EtOAc), после чего растворитель удалили в вакууме. Остаток разделили с помощью хроматографии (элюент – EtOAc–MeOH, 5 : 1 (об.)). Получили 4-азидо-3-аминофуразан **5** (98 мг, 31%), который идентичен описанному ранее в литературе [11].

Аминирование DBU-соли 4H-[1,2,3]триазоло[4,5-с][1,2,5]оксадиазола 3d. К раствору триазолофуразана **1** (278 мг, 2.5 ммоль) в MeCN (5 мл) при перемешивании по каплям прибавили раствор DBU (570 мг, 3.75 ммоль) в MeCN (5 мл) при комнатной температуре. Через 10 мин к полученному

раствору прибавили свежеприготовленный NH_2OTs (702 мг, 3.75 ммоль) при интенсивном перемешивании и охлаждении водой со льдом. Дальнейший синтез проводили аналогично методике, описанной выше. Получили 4-азидо-3-аминофуразан **5** (47 мг, 15%).

ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 22-13-00089).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gao H., Zhang Q., Shreeve J.M. // J. Mat. Chem. A. 2020. V. 8. № 8. P. 4193–4216. <https://doi.org/10.1039/C9TA12704F>
2. Zelenov V.P., Lobanova A.A., Lyukshenko N.I., Sysolyatin S.V., Kalashnikov A.I. // Russ. Chem. Bull. 2008. V. 57. № 7. P. 1384–1389. <https://doi.org/10.1007/s11172-008-0180-y>
3. Li X., Wang B., Li Y., Li H., Zhou C., Zhang Y., Lian P. // Chin J. Energy Mater. 2013. V. 21. P. 717–720. <https://doi.org/10.3969/j.issn.1006-9941.2013.06.005>
4. Voronin A.A., Fedyanin I.V., Churakov, A.M., Pivkina A.N., Muravyev N.V., Strelenko Y.A., Klenov M.S., Lempert D.B., Tartakovsky V.A. // ACS Appl. Energ. Mat. 2020. V. 3. № 9. P. 9401–9407. <https://doi.org/10.1021/acsaem.0c01769>
5. Voronin A.A., Balabanova S.P., Fedyanin I.V., Churakov A.M., Pivkina A.N., Strelenko Yu.A., Klenov M.S., Tartakovsky V.A. // Molecules. 2022. V. 27. № 19. P. 6287. <https://doi.org/10.3390/molecules27196287>
6. Kaihoh T., Itoh T., Yamaguchi K., Ohsawa A. // J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1. 1991. V. 8. P. 2045–2048. <https://doi.org/10.1039/P19910002045>
7. Campbell C.D., Rees C.W. // J. Chem. Soc. C. 1969. V. 5. P. 742–747. <https://doi.org/10.1039/J39690000742>
8. Knight D.W., Little P.B. // J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1. 2000. V. 15. P. 2343–2355. <https://doi.org/10.1039/B001834L>
9. Larina L.I., Milata V. // Magn. Reson. Chem. 2009. V. 47. P. 142–148. <https://doi.org/10.1002/mrc.2366>
10. Klapötke T.M., Piercey D.G., Stierstorfer J. // Dalton Trans. 2012. V. 41. P. 9451–9459. <https://doi.org/10.1039/C2DT30684K>
11. Rakitin O.A., Zalesova O.A., Kulikov A.S., Makhova N.N., Godovikova T.I., Khmel'nitskii L.I. // Russ. Chem. Bull. 1993. V. 42. № 11. P. 1865–1870. <https://doi.org/10.1007/BF00699005>

METHYLATION AND AMINATION OF 4*H*-[1,2,3]TRIAZOLO[4,5-*c*][1,2,5]OXADIAZOLE SALTS

S. P. Balabanova^a, A. A. Voronin^{a, #}, A. M. Churakov^a,
M. S. Klenov^a, and Academician of the RAS V. A. Tartakovsky^a

^a*N.D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry, Russian Academy of Sciences, 119991 Moscow, Russian Federation*

[#]*E-mail: voronin@ioc.ac.ru*

The methylation and the amination of 4*H*-[1,2,3]triazolo[4,5-*c*][1,2,5]oxadiazole salts (K^+ , Ag^+ , Et_3NH^+ , DBUH^+) were studied for the first time. It is shown that two methylated products are formed in the reaction. In the case of K^- and Et_3N -salts, 4- and 5-methylated isomers are formed in equal proportions, and in the case of Ag^- and DBU -salts, the main product is the 4-isomer. It was found that the main product of amination of both 4*H*-[1,2,3]triazolo[4,5-*c*][1,2,5]oxadiazole K^- and DBU -salts with *O*-(*p*-tolylsulfonyl)hydroxylamine is 4-azido-3-amino-1,2,5-oxadiazole. The mechanism of its formation as a result of rearrangement of 5-amino-[1,2,3]triazolo[4,5-*c*][1,2,5]oxadiazole is proposed.

Keywords: 1,2,3-triazole, 1,2,5-oxadiazole, amination, methylation

УДК 541.1

УСТОЙЧИВОСТЬ КАТАЛИЗАТОРОВ Pd/C В РАСТВОРИТЕЛЯХ ДЛЯ ОРГАНИЧЕСКОГО СИНТЕЗА

© 2023 г. А. С. Галушко^{1,*}, В. В. Ильюшенкова¹, Ю. В. Бурыкина¹,
Р. Р. Шайдуллин¹, Е. О. Пенцак¹

Представлено академиком РАН В.П. Ананиковым 06.11.2022 г.

Поступило 07.11.2022 г.

После доработки 30.12.2022 г.

Принято к публикации 10.01.2023 г.

В данной работе рассмотрено влияние углеродных носителей и способов получения катализаторов Pd/C на способность палладий-содержащих частиц переходить в раствор при взаимодействии катализатора с растворителем. Вымывание частиц палладия с поверхности подложки в чистые растворители изучали с помощью масс-спектрометрии высокого разрешения. Показано, что тип образующихся в растворе частиц вымытого палладия зависит не только от растворителя, но и от способа нанесения палладия на носитель и от природы последнего. Обнаружено, что использование фосфор-допированного углерода (PC) в роли носителя также приводит к вымыванию палладия в раствор. Кроме того, каталитическая активность катализаторов, нанесенных на графит и PC, одинаково снижалась как в реакции Сузуки–Мияуры, так и в реакции Мизороки–Хека.

Ключевые слова: нанесенные катализаторы, фосфор-допированный углерод, палладий, реакция кросс-сочетания, растворители

DOI: 10.31857/S2686953522600726, EDN: QMNXJS

ВВЕДЕНИЕ

Одним из основных типов гетерогенных катализаторов являются металлические наночастицы, нанесенные на поверхность инертного носителя [1, 2]. С точки зрения синтетического применения наибольшее распространение получили катализаторы на основе наночастиц палладия на поверхности углерода (Pd/C). Палладий является металлом, широко применяемым в катализе, поскольку он активен в таких превращениях, как реакции образования связи C–C [3, 4], C–N [5], C–S [6], трансферное гидрирование [7], гидрирование молекулярным водородом [8]; также соединения Pd способны выступать в роли фотокатализаторов [9]. Однако, несмотря на высокую каталитическую активность и востребованность, палладий относится к тяжелым металлам, способным оказывать негативное воздействие на живые организмы [10]. Поэтому дополнительным преимуществом является использование гетерогенных катализаторов, где палладий зафиксирован на носителе. Это позволяет избежать высоких концентраций металла в реакционной системе. С

другой стороны, реакционная среда влияет на нанесенный палладий, приводя к образованию интермедиатов, способных переходить в раствор. Такое явление достаточно хорошо описано в литературе и обозначается термином “вымывание” [11, 12]. Преимущественно в литературе вымывание рассматривается в негативном ключе, так как за счет него происходят и деградация катализатора, и загрязнение реакционной системы тяжелыми металлами [13]. Также важно отметить, что основной, но не единственный, вклад в вымывание вносят реагенты реакционной системы и добавки [14–17].

В последние годы особый интерес вызывают углеродные материалы, допированные гетероатомами, в частности, фосфором [18, 19]. Можно предположить, что атомы фосфора будут стабилизировать палладий, предотвращая переход металла в раствор [19]. Тем не менее влияние типа углеродного носителя на вымывание палладия в раствор во многих исследованиях опускается.

В этой работе мы исследовали влияние подложек палладия, таких как графит и фосфор-допированный углерод (PC), а также способ их нанесения, на формирование растворенных металлических частиц при нагревании в чистых растворителях и в реакциях Сузуки–Мияуры и Мизороки–Хека. Как правило, в контексте вы-

¹Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского
Российской академии наук, 119991 Москва, Россия

*E-mail: galushkoas@ioc.ac.ru

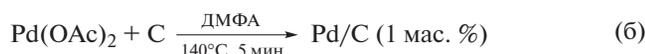
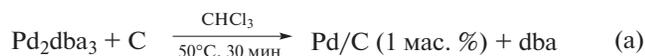


Схема 1. Получение катализатора Pd/C из соединения Pd(0) (а) и соединения Pd(II) (б).

мывания растворителем исследуется общее количество палладия, перешедшего с носителя в раствор [20], где вымытый палладий ответственен за основную каталитическую активность [21]. Количество неактивного палладия даже оценивается до 70% от общего содержания [22]. Однако качественные исследования комплексов палладия, вымываемых растворителем, до сих пор являются редкостью из-за сложности их обнаружения и изучения. Детальное исследование способности растворителя переводить палладий в раствор поможет в разработке высокоактивных катализаторов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реакция Мизороки–Хека. В виалу с магнитной мешалкой помещали 1-бром-4-нитробензол (202 мг, 1 ммоль), стирол (115 мкл, 1 ммоль), триэтиламин (140 мкл, 1 ммоль), 10.6 мг 1 мас. % Pd/C (0.1 мол. % Pd) и 4 мл диметилформамида (ДМФА). Реакционную смесь перемешивали при 140°C, конверсию рассчитывали на основании данных ¹H ЯМР в ДМСО-*d*₆ (300.13 МГц, Bruker AVANCE II 300).

Реакция Сузуки–Мияуры. В виалу с магнитной мешалкой помещали 1-бром-4-нитробензол (202 мг, 1 ммоль), фенилбороновую кислоту (122 мг, 1 ммоль), карбонат калия (166 мг, 1.2 ммоль), 10.6 мг 1 мас. % Pd/C (0.1 мол. % Pd) и 4 мл смеси этанол/вода (соотношение 4 : 1). Реакционную смесь перемешивали при 70°C, конверсию рассчитывали с помощью ¹H ЯМР в ДМСО-*d*₆ (300.13 МГц, Bruker AVANCE II 300).

ИЭР-МС анализ. Масс-спектры высокого разрешения получены методом ИЭР-МС (масс-спектрометрия с ионизацией электрораспылением) на приборе Bruker maXis Q-TOF. Измерения проводили в режиме регистрации как положительных, так и отрицательных ионов (напряжение на капилляре 4500 В). Диапазон сканирования масс *m/z* 50–1500 Да, калибровка внешняя. Для анализируемого раствора использовали прямой ввод из шприца со скоростью 3 мкл мин⁻¹. В качестве газа-распылителя (1.2 бар) и в качестве газа-носителя использовали азот (4.0 л мин⁻¹, 200°C). Полученные данные обрабатывали с помощью программного пакета Bruker Data Analysis 4.0.

Исследование процесса вымывания методом ИЭР-МС. Катализатор (10.6 мг) и соответствующий растворитель (2 мл) помещали в виалу объемом 5 мл. Смесь перемешивали при 60°C на термощейкере bioSan TS-100 в течение 60 мин; отбирали аликвоту (100 мкл), центрифугировали и вводили в источник ионизации, регистрировали масс-спектры в положительном и отрицательном режимах.

Приготовление РС. Фосфор-допированный углеродный материал получен по методике [23]. В кварцевый стакан с порошковым графитом помещали стакан меньшего размера, куда добавляли 100 мг 1,2,3,4,5-пентафенилфосфолоксида и закрывали сверху кварцевой крышкой. После чего полученную систему помещали в микроволновую печь мощностью 800 Вт на 5 мин. Карбонизованный материал промывали водой и высушивали.

Приготовление катализаторов. Все катализаторы Pd/C (С – графит или РС) получены с массовой долей палладия 1%. Графит особой чистоты (ГОСТ 23463-79) приобретен в фирме Graphit-Service, размер частиц 90–140 мкм

(А) **Получение катализатора из Pd₂dba₃.** К 5 мл раствора комплекса трис(добензилиденацетон)дипалладия (0) (Pd₂dba₃) в хлороформе (концентрация 1 мг мл⁻¹) добавляли 100 мг углеродного материала. Смесь грели в течение 30 мин при 50°C (схема 1, уравнение (а)), после чего осадок отфильтровывали и тщательно промывали хлороформом и ацетоном для удаления, образовавшегося dba [24].

(Б) **Получение катализатора из Pd(OAc)₂.** К 5 мл раствора Pd(OAc)₂ (концентрация 0.43 мг мл⁻¹) в ДМФА добавляли 100 мг углеродного материала. Смесь грели в течение 5 мин при 140°C, после чего осадок отфильтровывали и промывали ацетоном (схема 1, уравнение (б)). В данной системе в роли восстановителя Pd(II) выступает ДМФА [25].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На первом этапе работы было проведено сравнение характеристик катализаторов, полученных из разных прекурсоров палладия и нанесенных на два типа носителей. В качестве носителей наночастиц палладия были выбраны графит и РС. Преимуществом метода получения катализатора из Pd₂dba₃ (метод (А)) является использование предшественника, в котором металл находится в форме Pd(0), что упрощает формирование наночастиц палладия. При этом процедура нанесения палладия отличается простотой и занимает всего 30 мин. Повышение температуры с 50 до 80°C сокращает время осаждения палладия из Pd₂dba₃ до 5 мин [24]. Во втором методе (Б) в качестве предшественника частиц Pd использовали ацетат палладия. Наночастицы палладия готовили из

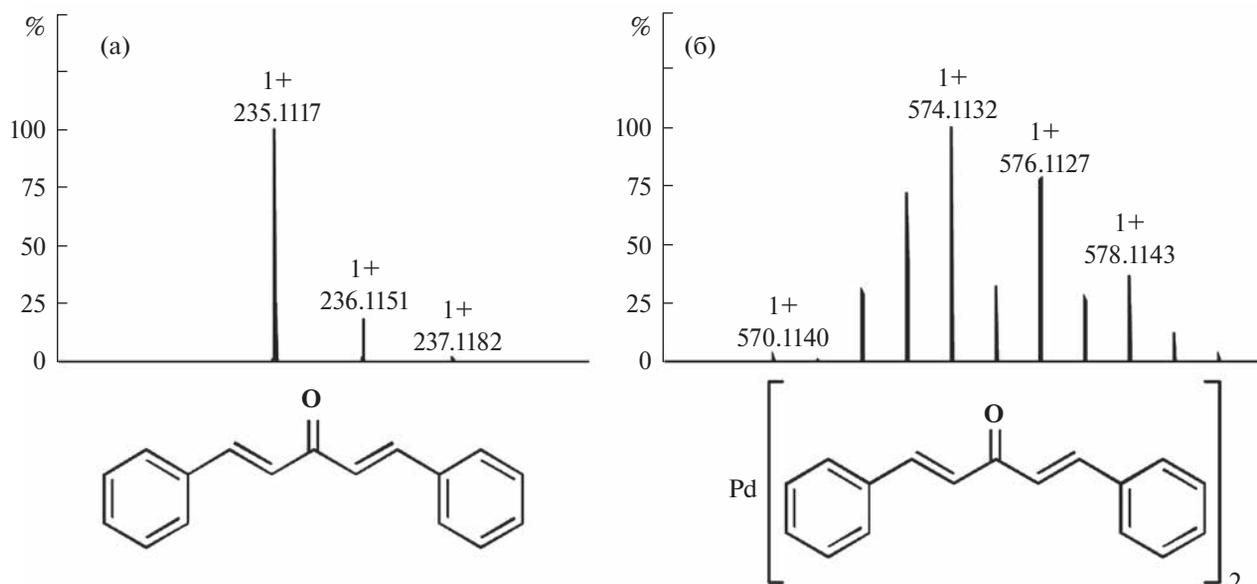


Рис. 1. Расчетное изотопное распределение дибензилиденацетона (а) и его комплекса с палладием (б).

$\text{Pd}(\text{OAc})_2$ в соответствии с разработанной ранее методикой и осаждали на графит [26]. Стоит отметить, что ранее взаимодействие палладиевых частиц, наносимых на подложки данного типа, было детально изучено в серии работ [27, 28].

Вымывание металла с поверхности подложки сравнивали в растворителях, наиболее распространенных в органическом синтезе (ДМФА, толуол, тетрагидрофуран (ТГФ), этанол/вода). Как известно, реакционная система является сложной смесью реагентов и растворителя. Однако то, что количество растворителя на порядки превосходит количество реагентов, как правило, редко принимается во внимание при анализе химических процессов в реакционной системе. Для изучения вымывания металла навеску катализатора помещали в соответствующий растворитель и нагревали в течение 1 ч при 60°C , после чего регистрировали спектры ИЭР-МС как в положительном, так и в отрицательном режимах. Наблюдение комплексов Pd в растворе с помощью ИЭР-МС показало, что даже чистый растворитель без добавления реагентов способствует вымыванию металла с образованием палладий-содержащих частиц. Важно отметить, что для подтверждения наличия палладия в ионе, зарегистрированном методом ИЭР-МС, не обязательно проводить полную расшифровку брутто-формулы соединения по массе. Палладий имеет 6 стабильных изотопов, соотношение масс которых постоянное. При этом на масс-спектре палладий-содержащие ионы формируют специфическое распределение. В качестве примера показан расчетный масс-спектр дибензилиденацетона (рис. 1а), а также расчетный масс-спектр его комплекса с паллади-

ем (рис. 1б). Такой подход позволяет оценить число палладий-содержащих ионов в системе, не прибегая к детальной расшифровке сигналов. В результате при помощи метода ИЭР-МС мы выявили качественные различия в разнообразии палладий-содержащих частиц, образующихся в случае применения разных растворителей и носителей в катализаторах Pd/C.

Наибольшее разнообразие палладий-содержащих частиц наблюдалось в случае использования Pd_2dba_3 в качестве прекурсора катализатора (табл. 1). Растворитель также влиял на состав вымываемых ионов. Так, в ДМФА вымывались анионные частицы, тогда как в толуоле и ТГФ — катионные. В смеси этанол/вода палладиевых ионов не обнаружено. Катализатор, приготовленный из ацетата палладия, давал меньшее разнообразие вымываемых растворителем частиц. В этом случае обнаружено только несколько анионных комплексов в ДМФА, тогда как другие растворители не продемонстрировали способность вымывать палладиевые ионы.

Дальнейшее исследование было направлено на изучение РС-подложки, обладающей более высокой способностью связывать палладий, по сравнению с графитом [29], но имеющей соизмеримую с ним удельную площадь поверхности — $4 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$ [23, 24], что позволяет нивелировать размерный эффект. Катализатор, полученный из Pd_2dba_3 и РС также был исследован на предмет вымывания палладиевых частиц вышеуказанными растворителями. Оказалось, что тип вымываемых ионов менялся при использовании другого углеродного носителя. Картина образования пал-

Таблица 1. Перечень палладий-содержащих ионов, найденных методом ИЭР-МС при взаимодействии катализатора Pd/C с чистым растворителем при 60°C в течение 1 ч (полужирным шрифтом выделены массы одинаковых ионов, найденных в разных системах Pd/C)

Pd/C	ДМФА		Толуол		ТГФ		EtOH/H ₂ O (4 : 1)	
	Катионы (m/z)	Анионы (m/z)	Катионы (m/z)	Анионы (m/z)	Катионы (m/z)	Анионы (m/z)	Катионы (m/z)	Анионы (m/z)
Pd/графит (из Pd ₂ dba ₃)	н/д ^a	133.9079 157.9110 166.8758 177.8403 194.8782 203.8433 214.8687 223.8333 285.9335 417.9715 437.9586 444.9789	407.0442 438.2436 442.0720 484.2848 496.2517	н/д	328.1112 399.2115 440.2381	н/д	н/д	н/д
Pd/графит (из Pd(OAc) ₂)	н/д	133.8996 157.9040 201.8952	н/д	н/д	н/д	н/д	н/д	н/д
Pd/PC (из Pd ₂ dba ₃)	н/д	203.8439 223.8345 327.8452	н/д	н/д	н/д	214.8071 372.7854	н/д	н/д

^aПалладий-содержащие ионы не обнаружены.

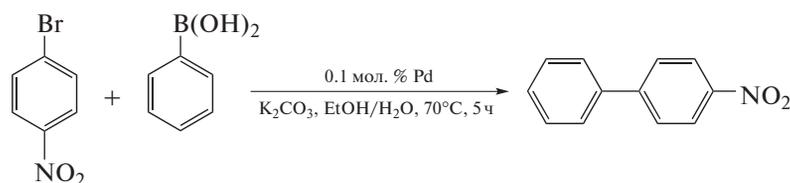
ладиевых частиц в целом была похожа на наблюдаемую при использовании катализатора Pd/графит. Но в случае катализатора Pd/PC в ТГФ палладий-содержащие ионы были зарегистрированы только в отрицательном режиме, тогда как для Pd/графит в этом растворителе наблюдались только положительно-заряженные ионы, содержащие палладий. Хорошо известно, что корреляция между активностью каталитической системы и количеством используемого палладия отсутствует [30, 31], поскольку разные типы Pd-содержащих частиц имеют разную активность. Поэтому качественный анализ на палладий-содержащие ионы, который был проведен в данной работе, представляет огромную важность. В то же время расшифровка брутто-формулы по масс-спектру – это отдельная задача очень высокого уровня сложности. В дальнейших исследованиях для расшифровки масс-спектра планируется использовать специально обученные нейронные сети [32], что позволит идентифицировать все сигналы, в том числе полученные в представленной работе.

Заключительным этапом исследования стала проверка активности катализаторов, полученных

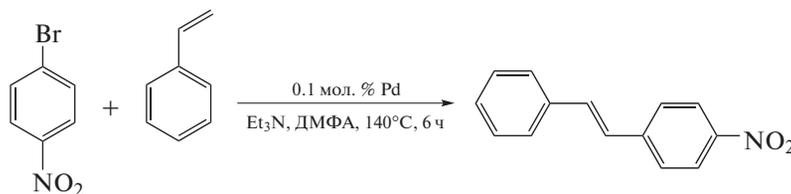
из Pd₂dba₃, и сравнение каталитической активности нанесенных палладиевых катализаторов на основе графита и PC. Для сравнения выбраны реакции Сузуки–Мияуры и Мизороки–Хека, протекающие в смеси этанол/вода и ДМФА соответственно. Модельные реакции выбраны исходя из способности растворителя в одном случае активно вызывать вымывание (ДМФА), а в другом – не способствовать вымыванию палладия (этанол/вода, 4 : 1), что было показано на предыдущем этапе исследования. Катализаторы были протестированы в нескольких циклах, и оказалось, что каталитическая активность при повторном использовании снижалась примерно одинаково в каждой реакции и не зависела от типа подложки.

Известно, что изменение полной энергии связывания атома Pd для графита и фосфор-допированного углерода варьируется в диапазоне от –39 до –64 ккал моль⁻¹ соответственно и от –54 до –86 ккал моль⁻¹ для кластера Pd₄ [29]. Однако в ряде исследований отмечается способность фосфор-допированного углерода быстро окисляться кислородом воздуха [33, 34]. В таком случае энергия связывания с окисленным фосфором в PC для атома Pd и

Таблица 2. Сравнение активности палладиевых катализаторов на графите и РС-подложках в реакции Сузуки–Мияуры и Мизороки–Хека. Конверсии ArBr в продукт определены с помощью ^1H ЯМР спектроскопии



Катализатор	Активность, %		
	Цикл 1	Цикл 2	Цикл 3
Pd/PC	100	83	48
Pd/графит	100	79	51



Катализатор	Активность, %		
	Цикл 1	Цикл 2	Цикл 3
Pd/PC	96	13	3
Pd/графит	98	10	1

кластера Pd_4 будет -52 и -80 ккал моль $^{-1}$ соответственно [29], что тем не менее прочнее энергии связывания с графитом. На основании проведенной работы можно заключить, что причина одинаковой скорости дезактивации катализатора на графите и РС требует дополнительного подробного исследования и не может быть объяснена просто в рамках энергий взаимодействия металла с подложкой. Приведенные выше значения энергий были получены методом DFT, который не учитывал явное влияние растворителя, а также всех реагентов системы, что связано с высокими требованиями к необходимому вычислительным мощностям.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Комплексы палладия могут быстро образовываться в растворе после взаимодействия катализаторов Pd/C даже с чистым растворителем (DMF, толуол, ТГФ) при нагреве до 60°C . Неожиданным открытием стало то, что разнообразие и природа палладий-содержащих частиц могут определяться типом углеродного носителя и даже предшественником палладия, применяемым при приготовлении катализатора. Фосфордопированный углеродный носитель, вопреки ожиданиям, обеспечивал относительно слабое связывание палладия. Вероятно, одной из при-

чин этого является способность фосфора быстро окисляться, в результате чего теряется способность координировать атомы палладия на фосфоре. Таким образом, природа углеродного носителя и способ приготовления катализатора влияют не только на морфологию катализатора, размер и распределение металлических частиц, как показано в предыдущих исследованиях. Природа носителя и способ приготовления катализатора могут определять важные различия в химическом составе каталитически активных частиц, формирующихся в растворе в результате вымывания. Интересным результатом является одинаковая потеря активности катализаторов как на графите, так и на РС при их повторном использовании в реакциях Сузуки–Мияуры и Мизороки–Хека, несмотря на различия вымываемых растворителем палладиевых частиц. Какую именно роль выполняют вымываемые растворителем с катализатора палладий-содержащие частицы и каков их вклад в катализ, еще предстоит выяснить.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа проведена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 19-73-20124).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Liu L., Corma A. // Chem. Rev. 2018. V. 118. № 10. P. 4981–5079. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00776>
2. Yakovlev V.A., Khromova S.A., Bukhtiyarov V.I. // Russ. Chem. Rev. 2011. V. 80. № 10. P. 911–925. <https://doi.org/10.1070/RC2011v080n10ABEH004182>
3. Yin L., Liebscher J. // Chem. Rev. 2007. V. 107. № 1. P. 133–173. <https://doi.org/10.1021/cr0505674>
4. Heck R.F., Nolley J.P. // J. Org. Chem. 1972. V. 37. № 14. P. 2320–2322. <https://doi.org/10.1021/jo00979a024>
5. Bariwal J., Van der Eycken E. // Chem. Soc. Rev. 2013. V. 42. № 24. P. 9283–9303. <https://doi.org/10.1039/c3cs60228a>
6. Beletskaya I.P., Ananikov V.P. // Chem. Rev. 2022. V. 122. № 21. P. 16110–16293. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.1c00836>
7. Yakukhnov S.A., Ananikov V.P. // Adv. Synth. Catal. 2019. V. 361. № 20. P. 4781–4789. <https://doi.org/10.1002/adsc.201900686>
8. Chen Q.-A., Ye Z.-S., Duan Y., Zhou Y.G. // Chem. Soc. Rev. 2013. V. 42. № 2. P. 497–511. <https://doi.org/10.1039/C2CS35333D>
9. Cheung K.P.S., Sarkar S., Gevorgyan V. // Chem. Rev. 2022. V. 122. № 2. P. 1543–1625. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.1c00403>
10. Egorova K.S., Ananikov V.P. // Organometallics. 2017. V. 36. № 21. P. 4071–4090. <https://doi.org/10.1021/acs.organomet.7b00605>
11. Eremin D.B., Ananikov V.P. // Coord. Chem. Rev. 2017. V. 346. P. 2–19. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2016.12.021>
12. Gruber-Woelfler H., Radaschitz P.F., Feenstra P.W., Haas W., Khinast J.G. // J. Catal. 2012. V. 286. № 9. P. 30–40. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2011.10.013>
13. Chen J.-S., Vasiliev A.N., Panarello A.P., Khinast J.G. // Appl. Catal., A. 2007. V. 325. № 1. P. 76–86. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2007.03.010>
14. Шмидт А.Ф., Маметова Л.В. // Кинетика и катализ. 1996. Т. 37. № 3. С. 431–433.
15. Köhler K., Kleist W., Prockl S.S. // Inorg. Chem. 2007. V. 46. № 6. P. 1876–1883. <https://doi.org/10.1021/ic061907m>
16. Gnad C., Abram A., Urstöger A., Weigl F., Schuster M., Köhler K. // ACS Catal. 2020. V. 10. № 11. P. 6030–6041. <https://doi.org/10.1021/acscatal.0c01166>
17. Biffis A., Centomo P., Del Zotto A., Zecca M. // Chem. Rev. 2018. V. 118. № 4. P. 2249–2295. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00443>
18. Alberio J., Vidal A., Migani A., Concepción P., Blancafort L., García H. // ACS Sustainable Chem. Eng. 2019. V. 7. № 1. P. 838–846. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b04462>
19. Feng L., Qin Z., Huang Y., Peng K., Wang F., Yan Y., Chen Y. // Sci. Total Environ. 2020. V. 698. P. 134239. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.134239>
20. Soomro S.S., Ansari F.L., Chatziapostolou K., Köhler K. // J. Catal. 2010. V. 273. № 2. P. 138–146. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2010.05.007>
21. Gaiwad A.V., Holuigue A., Thathagar M.B., ten Elshof J.E., Rothenberg G. // Chem. Eur. J. 2007. V. 13. № 24. P. 6908–6913. <https://doi.org/10.1002/chem.200700105>
22. Шмидт А.Ф., Аль-Халайка А., Смирнов В.В., Курохтина А.А. // Кинетика и Катализ. 2008. Т. 49. № 5. С. 669–674. <https://doi.org/10.1134/S0023158408050078>
23. Galushko A.S., Gordeev E.G., Ananikov V.P. // Langmuir. 2018. V. 34. № 51. P. 15739–15748. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.8b03417>
24. Yakukhnov S.A., Pentsak E.O., Galkin K.I., Mironenko R.M., Drozdov V.A., Likhobobov V.A., Ananikov V.P. // ChemCatChem. 2018. V. 10. № 8. P. 1869–1873. <https://doi.org/10.1002/cctc.201700738>
25. Sherwood J., Clark J.H., Fairlamb I.J.S., Slattery J.M. // Green Chem. 2019. V. 21. № 9. P. 2164–2213. <https://doi.org/10.1039/C9GC00617F>
26. Denisova E.A., Eremin D.B., Gordeev E.G., Tsedilin A.M., Ananikov V.P. // Inorg. Chem. 2019. V. 58. P. 12218–12227. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.9b01630>
27. Pentsak E.O., Kashin A.S., Polynski M.V., Kvashnina K.O., Glatzel P., Ananikov V.P. // Chem. Sci. 2015. V. 6. P. 3302–3313. <https://doi.org/10.1039/C5SC00802>
28. Boyko D.A., Pentsak E.O., Cherepanova V.A., Ananikov V.P. // Sci. Data. 2020. V. 7. P. 101. <https://doi.org/10.1038/s41597-020-0439-1>
29. Pentsak E.O., Galushko A.S., Cherepanova V.A., Ananikov V.P. // Nanomaterials. 2021. V. 11. № 10. P. 2599. <https://doi.org/10.3390/nano11102599>
30. Eremin D.B., Galushko A.S., Boiko D.A., Pentsak E.O., Chistyakov I.V., Ananikov V.P. // J. Am. Chem. Soc. 2022. V. 144. № 13. P. 6071–6079. <https://doi.org/10.1021/jacs.2c01283>
31. Arvela R.K., Leadbeater N.E., Collins M.J. // Tetrahedron. 2005. V. 61. P. 9349–9355. <https://doi.org/10.1016/j.tet.2005.07.063>
32. Boiko D.A., Kozlov K.S., Burykina J.V., Ilyushenkova V.V., Ananikov V.P. // J. Am. Chem. Soc. 2022. V. 144. № 32. P. 14590–14606. <https://doi.org/10.1021/jacs.2c03631>
33. Okotrub A.V., Kanygin M.A., Koroteev V.O., Stolyarova S.G., Gorodetskiy D.V., Fedoseeva Yu.V., Asanov I.P., Bulusheva L.G., Vyalikh A. // Synth. Met. 2019. V. 248. P. 53–58. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2019.01.005>
34. Krstić V., Ewels C.P., Wägberg T., Ferreira M.S., Janssens A.M., Stéphan O., Glerup M. // ACS Nano. 2010. V. 4. № 9. P. 5081–5086. <https://doi.org/10.1021/nn1009038>

STABILITY OF Pd/C CATALYSTS IN SOLVENTS FOR ORGANIC SYNTHESIS

A. S. Galushko^{a,#}, V. V. Iyushenkova^a, Yu. V. Burykina^a, R. R. Shaidullin^a, and E. O. Pentsak^a

^a*Zelinsky Institute of Organic Chemistry, Russian Academy of Sciences, 119991 Moscow, Russian Federation*

[#]*E-mail: galushkoas@ioc.ac.ru*

Represented by Academician of the RAS V.P. Ananikov

In this work, we consider the effect of carbon supports and methods of preparing Pd/C catalysts on the ability of palladium-containing particles to leach out into solution during the interaction of a catalyst with a solvent. The leaching of palladium particles from the substrate surface into pure solvents was studied by high resolution mass spectrometry. It is shown that the type of leached palladium particles formed in the solution depend not only on the solvent, but also on the method of catalyst preparation and on the nature of the support. It has been found that the use of phosphorus-doped carbon (PC) as a support also results in palladium being leached into solution. In addition, the catalytic activity of the catalysts supported on graphite and PC equally decreased both in the Suzuki–Miyaura reaction and in the Mizoroki–Heck reaction.

Keywords: supported catalysts, phosphorus-doped carbon, palladium, cross-coupling reactions, solvents, leaching

УДК 544.344.01+ 546.273+ 661.635

ФАЗООБРАЗОВАНИЕ В РЯДУ $Mg_{3-n}Ni_nBPO_7$ © 2023 г. М. Н. Смирнова^{1,*}, М. А. Копьева¹, Г. Д. Нипан¹, Г. Е. Никифорова¹,
А. Д. Япрынецев¹, А. А. Архипенко¹

Представлено академиком РАН И.Л. Еременко 18.08.2022 г.

Поступило 20.08.2022 г.

После доработки 07.02.2023 г.

Принято к публикации 10.02.2023 г.

Образцы $Mg_{3-n}Ni_nBPO_7$ ($n = 0-3$), синтезированные методом сжигания геля с последующим отжигом при $980^\circ C$ и охлажденные в инерционно-термическом режиме, исследованы методом рентгенофазового анализа, инфракрасной спектроскопии и рентгенофлуоресцентной спектрометрии. Впервые экспериментально получена кристаллическая фаза Ni_3BPO_7 со структурой $\beta-Zn_3BPO_7$. При варьировании состава образцов от Mg_3BPO_7 к Ni_3BPO_7 в борофосфате обнаружена область совместного существования $\alpha-Mg_3BPO_7$ и $\beta-Ni_3BPO_7$. Анализ спектров диффузного отражения $Mg_{1.5}Ni_{1.5}BPO_7$ показал наличие катионов Ni^{2+} в окружении, отличном от симметричного октаэдрического или тетраэдрического окружения.

Ключевые слова: многокомпонентные оксидные системы, фазовые состояния

DOI: 10.31857/S268695352260057X, **EDN:** HPDYLN

Применение борофосфатов в качестве матриц для введения люминесцентных катионов привлекательно благодаря низким температурам синтеза и физико-химической стабильности [1], определяющим, в конечном итоге, функциональность оптических усилителей и настраиваемых лазерных устройств. Для медицинского использования, например, в лазерной терапии и лазерной диагностике, благодаря прозрачности биотканей при длине волны электромагнитного излучения 750–1000 нм, оптически активным материалом может служить шпинель $MgGa_2O_4$, допированная никелем [2, 3]. Однако непрерывный твердый раствор $MgGa_{2-x}Ni_xO_4$ характеризуется невысокой интенсивностью излучения даже при значительном содержании Ni [2]. Эффективное использование примесной люминесценции Ni^{2+} в ближнем ИК- и видимом диапазонах может быть реализовано в рамках другой кристаллической структуры. Поэтому был выбран недорогой и нетоксичный орторомбический борофосфат магния [4], однако задача осложнилась проблемой получения однофазного Mg_3BPO_7 [5]. При твердофазном способе синтеза при температуре $1200^\circ C$ и использовании в качестве прекурсоров

$MgHPO_4 \cdot H_2O$, $MgCO_3$ и H_3BO_3 в мольном соотношении 1 : 2 : 1 наряду с Mg_3BPO_7 образуются ортоборат $Mg_3B_2O_6$ и ортофосфат магния $Mg_3P_2O_8$. К такому же результату приводит использование $Mg_3B_2O_6$, $MgCO_3$, $(NH_4)_2HPO_4$ (1 : 3 : 2, $1100^\circ C$) и MgO , B_2O_3 , P_2O_5 (6 : 1 : 1, $1100^\circ C$) [5].

Настоящая работа направлена на оценку возможности получения непрерывного твердого раствора $(Mg,Ni)BPO_7$ методом сжигания геля. Составы $Mg_{3-n}Ni_nBPO_7$ ($n = 0.0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0$), представленные на рис. 1 окрашенными

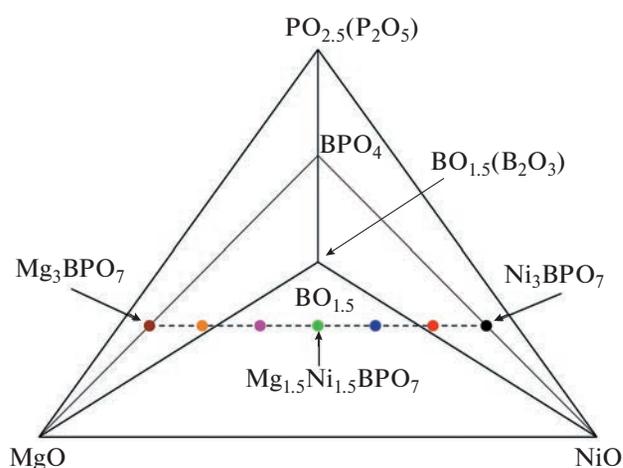


Рис. 1. Исследованные составы в концентрационном тетраэдре $MgO-NiO-B_2O_3-P_2O_5$.

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

*E-mail: smirnova_macha1989@mail.ru

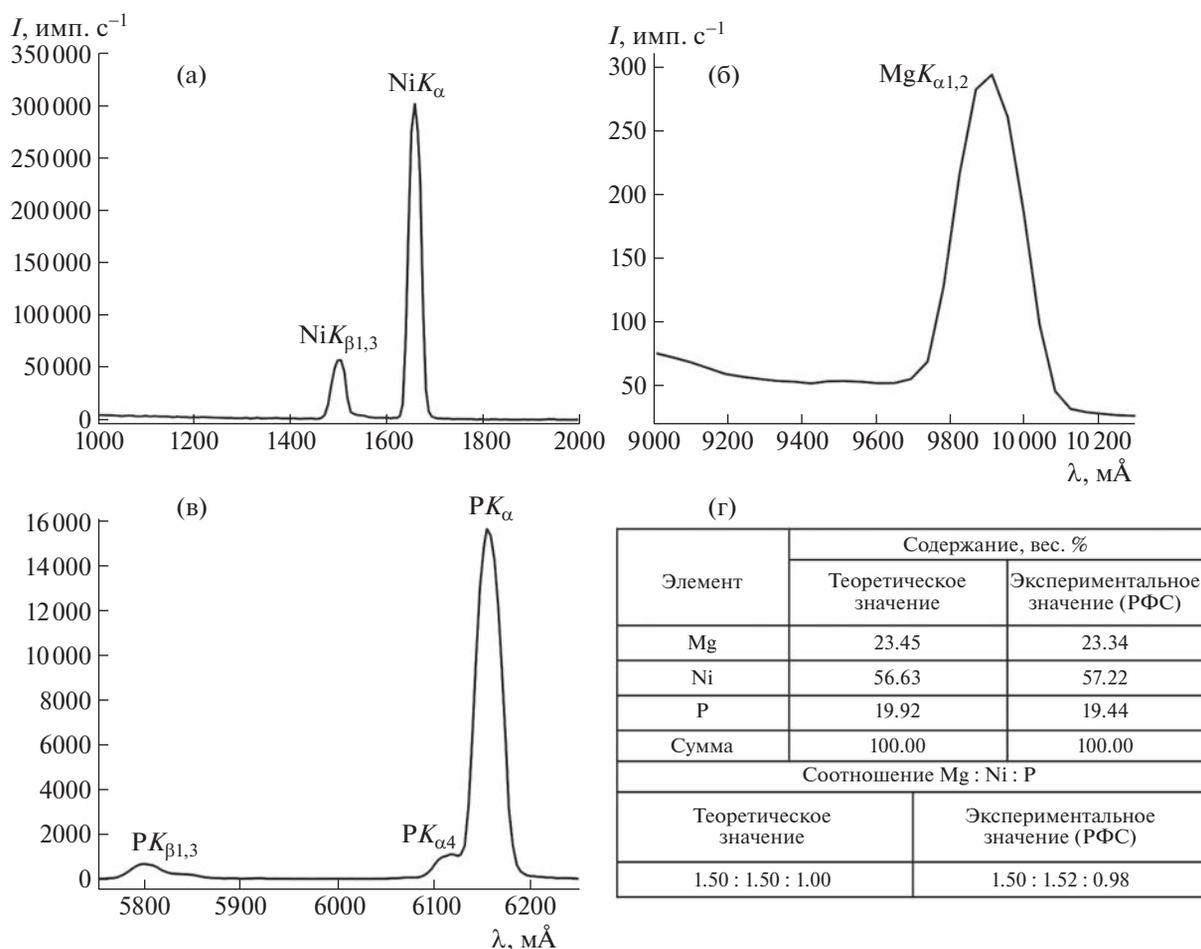


Рис. 2. Результаты РФС образца $Mg_{1.5}Ni_{1.5}BPO_7$: спектры Ni (а), Mg (б), P (в) и итоговая таблица экспериментального и теоретического содержания элементов (г).

точками в концентрационном тетраэдре квази-четверной системы $MgO-NiO-B_2O_3-P_2O_5$, исследованы методом рентгеновской дифракции. Для состава $Mg_{1.5}Ni_{1.5}BPO_7$ проанализированы оптические свойства в УФ/видимом и ИК-диапазонах.

Образцы для разреза $Mg_3BPO_7-Ni_3BPO_7$ синтезировали методом сжигания геля, в качестве исходных реагентов применяли магний металличе-

ский (стружка), никель металлический (порошок), H_3BO_3 ("х. ч.") и восстановитель ("органическое топливо") – глицин NH_2CH_2COOH . Реагенты, взятые в соответствующих стехиометрических количествах, растворяли в разбавленной ($HNO_3 : H_2O = 1 : 1$ (об.)) азотной кислоте, раствор упаривали, переносили в керамическую чашку и добавляли раствор глицина. При дальнейшем упаривании образовывался гель, после кратковременного возгорания превращающийся в серо-черный порошок, который перетирали, переносили в керамический тигель, отжигали при $980^\circ C$ в течение трех часов и охлаждали в инерционно-термическом режиме, не вынимая из печи.

Содержание Mg, Ni, P в синтезированных образцах контролировали методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии (РФС) на спектрометре СПЕКТРОСКАН МАКС-GVM (Россия). На рис. 2 представлены полученные данные, которые свидетельствуют о соответствии содержания Mg, Ni, P в конечном продукте исходно заданному соотношению Mg/Ni/P.

Таблица 1. Параметры кристаллической ячейки $\beta-Ni_3BPO_7$ (пр. гр. $P-6$)

Параметр	$\beta-Ni_3BPO_7$
$a, \text{Å}$	8.4108(9)
$c, \text{Å}$	12.413(1)
$V, \text{Å}^3$	760.5(2)
R_p	5.5
R_{wp}	7.2

Таблица 2. Характеристика частот ИК-спектров образцов, представленных на рис. 4

Характеристика колебания	Волновое число, ν (см ⁻¹)
В–О (ас. в.) ^a	1360
В–О (ас. в.)	1320
В–О (ас. в.)	1270
В–О (ас. в.)	1230
В–О (ас. в.)	1200
Р–О (ас. в.)	1090
Р–О (ас. в.)	1050
В–О (с. в.) ^b	
Р–О (с. в.)	1020
Р–О (с. в.)	990
В–О (с. в.)	900
VO ₃ (деф.) ^c	750
VO ₃ (деф.)	730
VO ₃ (деф.)	680
VO ₃ (деф.)	650
PO ₄ (деф.)	630
VO ₃ (деф.)	610
PO ₄ (деф.)	570
PO ₄ (деф.)	530
VO ₃ (деф.)	500
VO ₃ (деф.)	460
VO ₃ (деф.)	420
PO ₄ (деф.)	

^aАсимметричные валентные, ^bсимметричные валентные, ^cдеформационные.

Рентгенофазовый анализ (РФА) выполняли на дифрактометре Bruker Advance D8 (излучение CuK_{α}) в интервале углов $2\theta = 10^{\circ}–70^{\circ}$ с шагом сканирования 0.0133° . Результаты обрабатывали с помощью программного пакета DIFFRAC.EVA. Количественный фазовый анализ проводили методом полнопрофильного анализа по методу Ритвельда с использованием программного обеспечения TOPAS 4.2.

На рис. 3 приведены дифрактограммы образцов номинальных составов $Mg_{3-n}Ni_nVPO_7$ ($n = 0–3$).

Образец Mg_3VPO_7 (рис. 3, линия 1) на 60% состоит из основной фазы α - Mg_3VPO_7 и содержит примеси ортобората $Mg_3(VO_3)_2$ и ортофосфата магния $Mg_3(PO_4)_2$. Замещение части атомов магния на никель способствует стабилизации фазы α - Mg_3VPO_7 и увеличению ее количества до 90%. В то же время никель не полностью встраивается в кристаллическую решетку борофосфата, а остается в виде примеси оксида никеля NiO, наряду с $Mg_3(PO_4)_2$ (рис. 3, линии 2 и 3). Дальнейшее увеличение содержания никеля приводит к образованию примеси двойного магний-никелевого фосфата $(Mg_{1-x}Ni_x)_3(PO_4)_2$, изоструктурного фосфату никеля и устойчивого в концентрационном интервале $0.4 \leq x \leq 0.6$ [6], а также небольшого количества бората никеля (рис. 3, линии 4 и 5). Вплоть до состава $Mg_{0.5}Ni_{2.5}VPO_7$ основной фазой в образцах остается моноклинный борофосфат магния α - Mg_3VPO_7 . Однако, начиная с состава $MgNi_2VPO_7$, происходит образование гексагональной фазы β - Ni_3VPO_7 , изоструктурной β - Zn_3VPO_7 [7, 8] (рис. 3, линии 5, 6 и 7). В результате полной замены магния на никель содержание фазы β - Ni_3VPO_7 в образце достигает 45% (рис. 3, линия 7). На основании данных рентгеновской дифракции методом полнопрофильного анализа была рассчитана кристаллическая структура β - Ni_3VPO_7 , в качестве прототипа использовали данные о строении β - Zn_3VPO_7 [9]. Результаты представлены в табл. 1.

ИК-спектры регистрировали спектрометром Perkin Elmer Spectrum 65 FT-IR в области $4000–400$ см⁻¹ с разрешением 2 см⁻¹.

На рис. 4 представлены ИК-спектры для $Mg_{3-n}Ni_nVPO_7$ ($n = 0–3$). ИК-спектр Mg_3VPO_7 аналогичен спектру, представленному в работе [5]. Экстремумы полос колебаний приведены в табл. 2. Зарегистрированы валентные асимметричные/симметричные колебания связи В–О при 1230 см⁻¹/ 1050 см⁻¹ и Р–О при 1050 см⁻¹/ 990 см⁻¹, а также деформационные колебания треугольников VO₃ при 750 и 650 см⁻¹ совместно с тетраэдрами PO₄ при 570 и 420 см⁻¹. Подобный спектр получен для Ni_3VPO_7 . С ростом концентрации никеля в образцах увеличивается содержание примесных фаз, среди которых присутствуют бораты и фосфаты никеля и магния. Для боратов металлов полосы поглощения при 1360 , 1320 , 1270 и 1200 см⁻¹ соответствуют асимметричным, а при 900 см⁻¹ – симметричным валентным колебаниям В–О в треугольниках VO₃. Деформационным колебаниям VO₃ отвечают пики 730 , 680 , 650 , 610 , 500 , 460 и 420 см⁻¹ [10]. Для фосфатов – асимметричные и симметричные валентные колебания Р–О наблюдаются при 1090 , $1060/1020$, 990 см⁻¹,

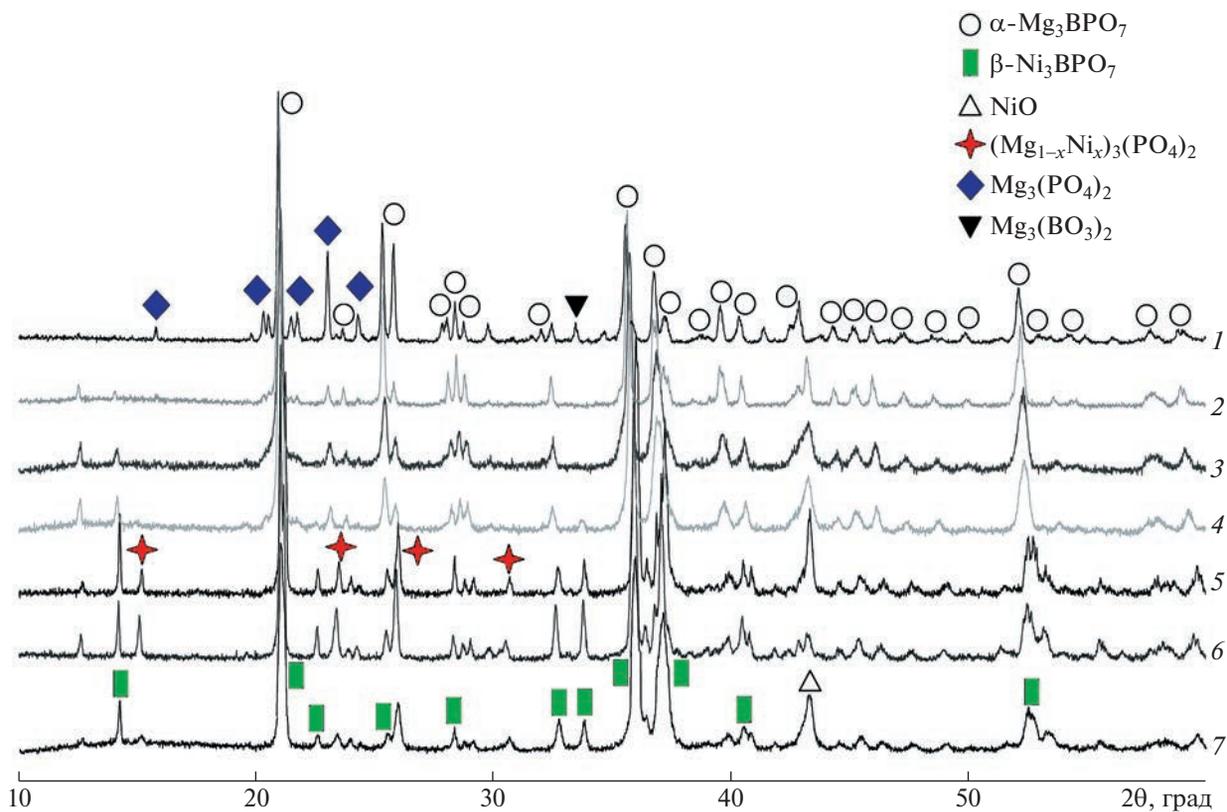


Рис. 3. Дифрактограммы $\text{Mg}_{3-n}\text{Ni}_n\text{BPO}_7$: $n = 0$ (1), 0.5 (2), 1.0 (3), 1.5 (4), 2.0 (5), 2.5 (6), 3.0 (7).

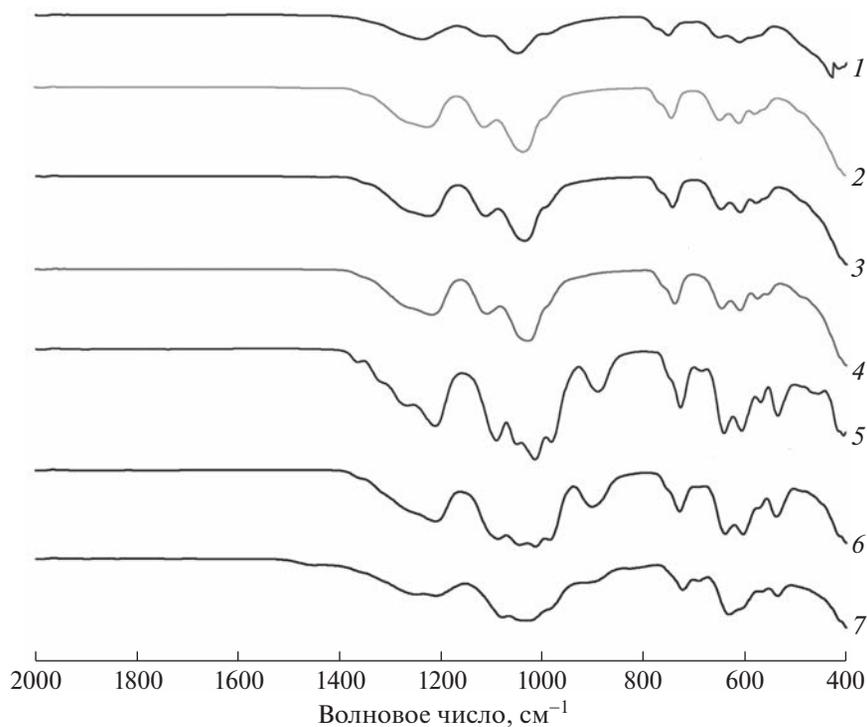


Рис. 4. ИК-спектры $\text{Mg}_{3-n}\text{Ni}_n\text{BPO}_7$: $n = 0.0$ (1), 0.5 (2), 1.0 (3), 1.5 (4), 2.0 (5), 2.5 (6), 3.0 (7).

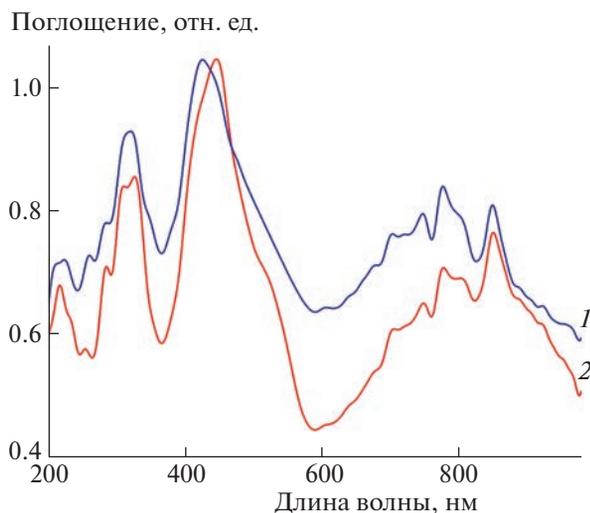


Рис. 5. Спектры поглощения для образцов $Mg_{3-n}Ni_nVO_7$: $n = 3$ (спектр 1) и 1.5 (спектр 2) в УФ/видимом и ближнем ИК-диапазоне.

а деформационные колебания в тетраэдре PO_4 — при 630, 570 и 530 cm^{-1} [11, 12].

Спектры диффузного отражения в диапазоне 200–1000 нм регистрировали с помощью модульной оптической системы Ocean Optics (дейтериево-галогеновый источник DH-2000-BAL, интегрирующая сфера ISP-80-8-R диаметром 80 мм, детектор QE650000). В качестве образца сравнения использовали стандарт WS-1 (Ocean Optics) из политетрафторэтилена.

Результаты исследования оптических свойств образцов $Mg_{3-n}Ni_nVO_7$ ($n = 3, 1.5$) в УФ/видимом диапазоне спектра (рис. 5) обработаны с помощью функции Кубелки–Мунка [13], которую можно считать прямо пропорциональной поглощению, пренебрегая наличием сильного рассеяния или пропускания света образцами.

Спектры поглощения содержат ряд интенсивных полос, связанных с электронными переходами с участием Ni^{2+} . Полосу с максимумом при 300 нм можно отнести к полосе переноса заряда $Ni(II)-O$ [14]. Широкие полосы 360–500 и 600–980 нм относятся к полосам собственного поглощения Ni^{2+} и имеют множество компонент, что говорит о низкой симметрии окружения Ni^{2+} и наличии разных кристаллографических позиций Ni^{2+} [14]. Полосы в диапазонах 360–500 и 600–980 нм нельзя с уверенностью отнести ни к симметричному октаэдрическому, ни к тетраэдрическому окружению [15]. Полученные результаты хорошо согласуются с наличием в структурах $\alpha-Mg_3VO_7$ и $\beta-Ni_3VO_7$ кислородных полиэдров никеля с КЧ = 4 и 5, отличных от симметричных октаэдрических и тетраэдрических полиэдров.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом сжигания геля впервые экспериментально получена кристаллическая фаза Ni_3VO_7 со структурой $\beta-Zn_3VO_7$ и определены ее кристаллографические параметры. В то же время существование стабильной β -модификации Mg_3VO_7 не подтверждено. Исследование образцов $Mg_{3-n}Ni_nVO_7$ ($n = 0-3$) методами рентгенофазового анализа, инфракрасной спектроскопии и рентгенофлуоресцентной спектрометрии выявило отсутствие твердого раствора $(Mg,Ni)VO_7$. В данной системе при изменении состава от Mg_3VO_7 к Ni_3VO_7 была зарегистрирована область сосуществования фаз $\alpha-Mg_3VO_7$ и $\beta-Ni_3VO_7$. Анализ спектров диффузного отражения $Mg_{1.5}Ni_{1.5}VO_7$ указывает на наличие кислородных полиэдров никеля с КЧ = 4 и 5, характерных для фаз $\alpha-Mg_3VO_7$ и $\beta-Ni_3VO_7$.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследование проводилось с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ИОНХ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhang J., Han B., Li P., Bian Y., Li J., Shi H. // J. Mater. Sci.—Mater. Electron. 2014. V. 25. № 8. P. 3498–3503. <https://doi.org/10.1007/s10854-014-2045-5>
2. Suzuki T., Hughes M., Ohishi Y. // J. Lumin. 2010. V. 130. № 1. P. 121–126. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2009.07.029>
3. Смирнова М.Е., Копьева М.А., Нукифорова Г.Е., Нунпан Г.Д., Япрынцев А.Д., Петрова К.В., Короткова Н.А. // Докл. РАН. Химия, науки о материалах. 2021. Т. 500. С. 44–49. <https://doi.org/10.31857/S2686953521050186>
4. Aziz S.M., Umar R., Yusoff N.B.M., Rosid S.J.M., Mohd S.N.S., Amin M. // Malaysian J. Fundam. Appl. Sci. 2020. V. 16. № 4. P. 524–529.
5. Gözel G., Baykal A., Kizilyalli M., Kniep R. // J. Eur. Ceram Soc. 1998. V. 18. № 14. P. 2241–2246. [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(98\)00152-6](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(98)00152-6)
6. Nord A.G., Stefanidis T. // Phys. Chem. Minerals. 1983. V. 10. P. 10–15. <https://doi.org/10.1007/BF01204320>
7. Liebertz J., Stähr S. // Z. Kristallogr. 1982. V. 160. P. 135–137. <https://doi.org/10.1524/zkri.1982.160.14.135>
8. Wang G., Wu Y., Fu P., Liang X., Xu Z., Chen C. // Chem. Mater. 2002. V. 14. № 5. P. 2044–2047. <https://doi.org/10.1021/cm010617vCCC>

9. Zhang E., Zhao S., Zhang J., Fu P., Yao J. // Acta Cryst. Section E: Struct. Rep. Online. 2011. V. 67. № 1. P. 13. <https://doi.org/10.1107/S1600536810051871>
10. Morkan A., Gul E., Morkan I., Kahveci G. // Int J. Appl. Ceram. Technol. 2018. V. 15. № 6. P. 1584–1593. <https://doi.org/10.1111/ijac.13024>
11. Manajan R., Prakash R. // Mater. Chem. Phys. 2020. V. 246. P. 122826 (1–10). <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.122826>
12. Carrodeguas R.G., De Aza S. // Acta Biomater. 2011. V. 7. P. 3536–3546. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2011.06.019>
13. Kubelka P., Munk F. // Z. Technol. Phys. 1931. V. 12. P. 593–599.
14. Tena M.A., Mendoza R., García J.R., García-Granda S. // Results in Physics. 2017. V. 7. P. 1095–1105. <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2017.02.021>
15. Sakurai T., Ishigame M., Arashi H. // J. Chem. Phys. 1969. V. 70. P. 3241–3245. <https://doi.org/10.1063/1.1671546>

PHASE FORMATION IN THE $\text{Mg}_{3-n}\text{Ni}_n\text{BPO}_7$ SYSTEM

**M. N. Smirnova^{a,#}, M. A. Kop'eva^a, G. D. Nipan^a, G. E. Nikiforova^a,
A. D. Yapryntsev^a, and A. A. Arkhipenko^a**

^a*Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the Russian Academy of Sciences,
119991 Moscow, Russian Federation*

[#]*E-mail: smirnova_macha1989@mail.ru*

Presented by Academician of the RAS I.L. Eremanko 18.08.2022

Samples of $\text{Mg}_{3-n}\text{Ni}_n\text{BPO}_7$ ($n = 0-3$), synthesized by gel combustion followed by annealing at 980°C and cooled in the inertial-thermal mode, were studied by X-ray powder diffraction, infrared spectroscopy, and X-ray fluorescence spectrometry. For the first time, the crystalline phase of Ni_3BPO_7 with the $\beta\text{-Zn}_3\text{BPO}_7$ structure has been experimentally obtained. When the composition of the samples changed from Mg_3BPO_7 to Ni_3BPO_7 , a region of coexistence of $\alpha\text{-Mg}_3\text{BPO}_7$ and $\beta\text{-Ni}_3\text{BPO}_7$ phases was found. An analysis of the diffuse reflectance spectra of the $\text{Mg}_{1.5}\text{Ni}_{1.5}\text{BPO}_7$ sample showed the presence of Ni^{2+} cations in an arrangement not symmetric octahedral or tetrahedral.

Keywords: multicomponent oxide systems, phase states

УДК 544.23.022

СТРУКТУРНОЕ КОНСТРУИРОВАНИЕ Eu^{2+} -СОДЕРЖАЩИХ СТЕКОЛ И СИТАЛЛОВ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ $\text{BaO}-\text{ZrO}_2-\text{SiO}_2-\text{MgF}_2$ ДЛЯ СВЕТОДИОДНОЙ ТЕХНИКИ

© 2023 г. С. К. Евстропьев^{1,2,3,*}, академик РАН В. Л. Столярова^{4,5}, Н. Б. Князян⁶, Г. Г. Манукян⁶, А. В. Шашкин²

Поступило 01.03.2023 г.

После доработки 03.07.2023 г.

Принято к публикации 07.07.2023 г.

Впервые реализован подход к конструированию структуры Eu^{2+} -содержащих силикатных стеклокристаллических материалов, в результате которого редкоземельный активатор внедряется в Ba-содержащие силикаты, формирующиеся в процессе кристаллизации стекла. Синтезированы фторсодержащие стекла и ситаллы на основе системы $\text{MgO}-\text{BaO}-\text{ZrO}_2-\text{SiO}_2$, активированные ионами Eu^{2+} , изучены их кристаллическая структура и люминесцентные свойства. Показано, что одновременное вхождение Eu в несколько различных силикатных кристаллов, формирующихся при кристаллизации стекол, приводит к формированию материала, обладающего широкой полосой люминесценции в видимой части спектра. Изучение спектров возбуждения люминесценции и эмиссии стекла показало возможность переноса энергии возбуждения от ионов Eu^{2+} к ионам Eu^{3+} . Впервые предложенный подход к конструированию структуры стеклокристаллических материалов весьма перспективен для дальнейшего создания новых оптических сред, используемых в мощных светодиодах свечения.

Ключевые слова: ситалл, силикаты бария, люминесценция, Eu^{2+}

DOI: 10.31857/S2686953523700231, **EDN:** UZAVGL

ВВЕДЕНИЕ

Конструирование структуры новых оптических оксидных материалов для практического применения получает в настоящее время все более широкое распространение. Одним из новых и перспективных направлений конструирования является разработка материалов с целенаправленно созданными структурными дефектами на уровне атомов и ионов. Для некоторых важных

областей применения вместо традиционных высокооднородных оптических сред целесообразно использовать новые материалы с контролируемо измененной, несколько деформированной структурой, расширяющей их функциональные свойства. Так, в [1] показана возможность создания мощного импульсного фемтосекундного лазера на основе разупорядоченных кристаллов $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$. В [2, 3] структурное конструирование использовалось для получения высокоэффективных фотокаталитических материалов за счет контролируемого целенаправленного формирования в них структурных дефектов.

Наряду с применением структурного конструирования для формирования порошкообразных лазерных и фотокаталитических кристаллов этот подход может быть использован для создания новых оптических стеклокристаллических материалов. Ситаллы, обладающие высокой термостойкостью и активированные редкоземельными ионами, перспективны для создания мощных светодиодов [4–7].

В литературе описаны Eu-содержащие силикатные и алюмосиликатные стеклокристаллические материалы, разработанные для применения в светодиодах [6–8]. Эти материалы демонстри-

¹Университет ИТМО, 197101 Санкт-Петербург, Россия

²АО “НПО ГОИ им. С.И. Вавилова”,
192171 Санкт-Петербург, Россия

³Санкт-Петербургский государственный технологический институт (Технический университет), 190013 Санкт-Петербург, Россия

⁴Институт химии силикатов им. И.В. Гребениčkова
Российской академии наук, 199034 Санкт-Петербург,
Россия

⁵Санкт-Петербургский государственный университет,
199034 Санкт-Петербург, Россия

⁶Институт общей и неорганической химии
Национальной Академии Наук Армении, 0051, Ереван,
Республика Армения

*E-mail: evstropiev@bk.ru

руют высокие люминесцентные свойства, термостойкость и химическую устойчивость. В процессе кристаллизации стекол ионы европия способны замещать в структуре формирующихся кристаллов ионы щелочноземельных металлов, что обеспечивает высокие люминесцентные свойства стеклокристаллических материалов [8, 9].

Известно [6, 10], что для светодиодов белого свечения требуются люминофоры, имеющие широкие полосы люминесценции в видимой части спектра. Для расширения спектрального диапазона эмиссии и усиления люминесцентных свойств материалов может быть использовано одновременное введение в люминофор двух или более различных ионов редкоземельных металлов [11]. Другой подход к расширению спектра эмиссии люминофоров состоит в одновременном формировании в материалах ионов редкоземельных металлов в различном валентном состоянии [5, 9, 12].

Люминесценция ионов Eu^{2+} связана с электронным переходом из возбужденного состояния $4f^65d^1$ в состояние $4f^7$. Благодаря высокой чувствительности ионов Eu^{2+} к состоянию их ближайшего окружения Eu^{2+} -содержащие материалы демонстрируют широкие полосы поглощения и люминесценции [12].

Известно, что изменение кристаллической структуры силикатных материалов, содержащих Eu^{2+} , позволяет эффективно управлять их люминесцентными свойствами и изменять спектр люминесценции [13]. В настоящей работе для создания стеклокристаллических материалов, излучающих в видимой части спектра, был использован новый подход к конструированию их структуры, заключающийся во внедрении редкоземельного активатора (Eu^{2+}) в различные кристаллы, формирующиеся в процессе кристаллизации стекла.

Ионный радиус Eu^{2+} меньше радиуса Ba^{2+} (1.17 и 1.35 Å соответственно, [14]), и ионы Eu^{2+} успешно замещают ионы Ba^{2+} в кристаллической структуре многих материалов. Ва-содержащие стеклокристаллические материалы рассматриваются как перспективные матрицы для введения ионов Eu^{2+} [15]. Стеклокристаллические материалы системы ВаО– SiO_2 можно выделить среди других силикатных материалов благодаря возможности одновременного формирования различных кристаллов (BaSiO_3 , Ba_2SiO_4), которые могут служить матрицами для эффективных Eu^{2+} -содержащих люминофоров, излучающих в видимом спектральном диапазоне. Так, в работе [16] были синтезированы порошкообразные люминофоры Ва- SiO_3 : Eu^{2+} и Ва $_2$ SiO $_4$: Eu^{2+} , имеющие полосы люминесценции в желтой ($\lambda_{\text{max}} = 570$ нм) и зеленой ($\lambda_{\text{max}} = 505$ нм) областях спектра.

Кроме того, выбор бариевосиликатных материалов обусловлен технологическими причинами. Синтез стекол, содержащих SiO_2 , ZrO_2 и щелочноземельные оксиды, требует применения высоких температур (до 1600°C), и получение однородных материалов трудоемко. ВаО является компонентом, позволяющим снизить температуру варки стекла и повысить однородность получаемого материала [17].

Целью настоящей работы являлась реализация подхода к конструированию структуры Eu^{2+} -содержащих силикатных стеклокристаллических материалов. Предлагаемый подход заключается в одновременном внедрении редкоземельного активатора в различные барий-содержащие силикаты, образующиеся в процессе кристаллизации стекла, и формировании люминесцентных центров, обеспечивающих широкополосную эмиссию в видимой области спектра. В ходе работы проводилось исследование структуры и люминесцентных свойств Eu^{2+} -содержащих стекол и ситаллов, одновременно содержащих различные кристаллы силикатов бария, с точки зрения возможного применения этих материалов в светодиодной технике. Такое конструирование структуры материалов должно было позволить существенно расширить спектральный диапазон люминесценции материалов в видимой части спектра.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Образцы стекла синтезировали традиционным методом и подвергали термообработке при различных температурах. Синтез стекла проводили в корундовом тигле при температуре 1450°C в течение 1 ч в атмосфере воздуха. Термообработку образцов стекла проводили при различных температурах (максимальная температура 1000°C) в течение 4 ч в атмосфере воздуха. Аналитический химический состав стекла определяли EDS-методом, используя микроскоп TESCANVEGA 3 SBH с приставкой Advanced Aztec Energy (Oxford Instruments). Аналитический химический состав стекла, рассчитанный на основании экспериментально определенного элементного химического состава, приведен в табл. 1. При расчетах было принято, что весь европий содержится в форме Eu_2O_3 .

Спектры возбуждения люминесценции и эмиссии измеряли в спектральном диапазоне 250–700 нм, используя люминесцентный спек-

Таблица 1. Аналитический химический состав стекла

Компонент	MgO	SiO ₂	ZrO ₂	BaO	Eu ₂ O ₃	F	Σ
Мас. %	4.4	39.4	14.7	34.5	2.8	4.2	100.0

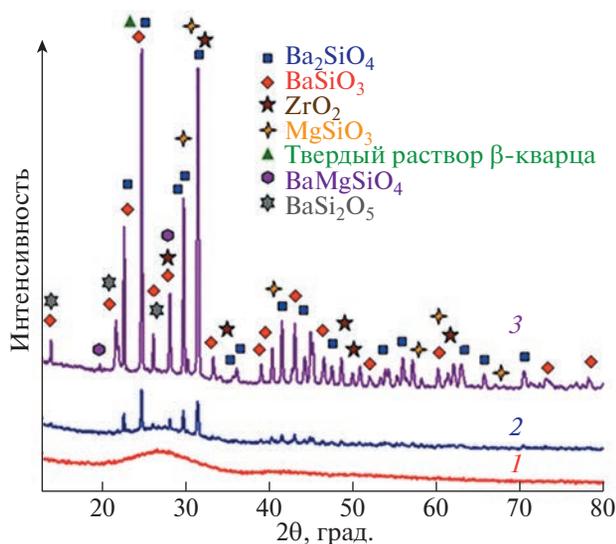


Рис. 1. Рентгенограммы стекла и стеклокристаллических материалов: исходное стекло (1), после термообработки при 900°C (2) и 1000°C (3).

трофотометр Perkin Elmer LS-50B. Рентгенофазовый анализ материалов выполнен на приборе Rigaku Ultima IV.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены рентгенограммы исходного стекла и стеклокристаллических материалов, полученных после термообработки стекла при различных температурах. Пики кристаллов ромбической сингонии Ba_2SiO_4 (ICSD 6246) и BaSiO_3 (JCPDS 26-1402) проявлялись на рентгенограммах после термообработки стекла при 900°C (кривая 2). Интенсивность этих пиков значительно возросла после термообработки об-

разцов при 1000°C (кривая 3): рентгенограмма содержит многочисленные пики различных кристаллических фаз. Кроме пиков силикатов бария, на дифрактограмме стеклокристаллического материала наблюдаются пики силиката магния, BaMgSiO_4 , ZrO_2 и SiO_2 . Рентгенограмма показывает, что в материале одновременно сформировались кристаллы различных силикатов и другие кристаллические фазы. Некоторые из сформировавшихся кристаллов (Ba_2SiO_4 , BaMgSiO_4 и BaSiO_3) могут играть роль матриц для эффективного введения в них ионов европия.

На основании спектров эмиссии и возбуждения люминесценции Eu -содержащего стекла на основе системы $\text{BaO}-\text{ZrO}_2-\text{SiO}_2-\text{MgF}_2$ (рис. 2) можно сделать вывод о том, что ионы европия присутствуют в стекле в двух валентных состояниях (Eu^{2+} и Eu^{3+}). Спектр возбуждения синей люминесценции ($\lambda_{\text{em}} = 420$ нм) (рис. 2а, кривая 1) состоит из нескольких компонентов, что обусловлено расщеплением электронных состояний ионов Eu^{2+} [8]. Полосы поглощения, наблюдаемые в спектре возбуждения красной люминесценции ($\lambda_{\text{em}} = 610$ нм) (рис. 2а, кривая 3), соответствуют электронным переходам ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_j$ ($j = 0, 1, 2, 3$) ионов Eu^{3+} [9].

Спектры эмиссии содержат много пиков в различных частях видимого спектрального диапазона (рис. 2б). Интенсивные полосы люминесценции в синей и зеленой частях спектра определяются эмиссией ионов Eu^{2+} , а люминесценция в красной области спектра обусловлена присутствием в материале ионов Eu^{3+} . В спектрах люминесценции наблюдаются пики с максимумами $\lambda_{\text{max}} = 585$ нм и $\lambda_{\text{max}} = 610$ нм, которые могут быть связаны с переходами ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_j$ ($j = 0, 1$) в ионах Eu^{3+} , находящиеся в низко-симметричном окружении [9, 10, 18].

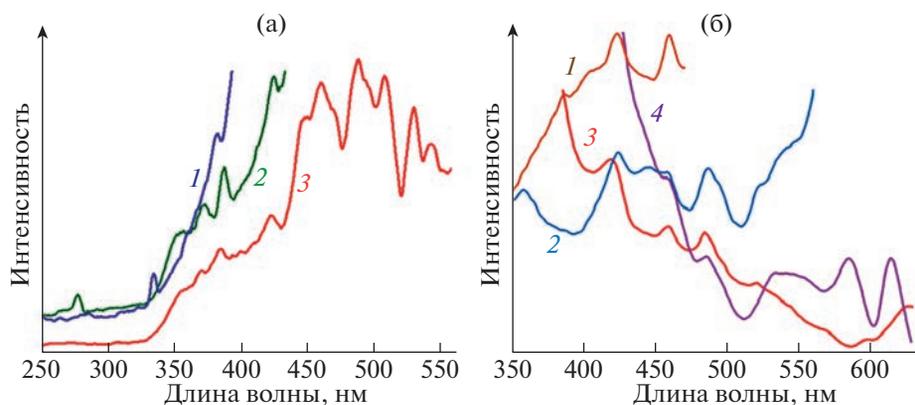


Рис. 2. (а) Спектры возбуждения люминесценции исходного стекла. Длина волны эмиссии, нм: 420 (1); 485 (2); 610 (3). (б) Спектры люминесценции исходного стекла. Длина волны возбуждения люминесценции, нм: 270 (1); 300 (2); 350 (3); 390 (4).

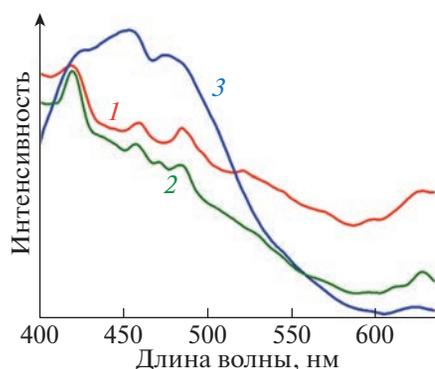


Рис. 3. Влияние температуры термообработки на спектры люминесценции стекла и стеклокристаллических материалов: исходное стекло (1), после термообработки при 900°C (2) и 1000°C (3). Длина волны возбуждения люминесценции 350 нм.

Ионы Eu^{3+} имеют полосы люминесценции не только в красной, но и в зеленой и синей областях спектра. Однако в оксидных стеклах и ситаллах значительно более интенсивной является полоса эмиссии в оранжево-красной области спектра, что описано в многочисленных публикациях. Полосы люминесценции трехвалентного европия в синей и зеленой частях имеют значительно меньшую интенсивность и отчетливо проявляются довольно редко.

Сравнение спектров возбуждения люминесценции ионов Eu^{3+} в исходном стекле для полос люминесценции с $\lambda_{\text{max}} = 485$ нм и $\lambda_{\text{max}} = 610$ нм (рис. 2а, кривые 2 и 3) и спектра люминесценции ионов Eu^{2+} с длиной волны возбуждения люминесценции $\lambda_{\text{ex}} = 270$ нм (рис. 2б, кривая 1) показывает их существенное перекрытие в спектральном диапазоне 400–450 нм. Это позволяет предположить возможность переноса энергии от ионов Eu^{2+} к ионам Eu^{3+} в стекле на основе системы $\text{BaO}-\text{ZrO}_2-\text{SiO}_2-\text{MgF}_2$. Это явление наблюдалось ранее в стеклокристаллическом материале, содержащем нанокристаллы BaF_2 [5], люминофоре $\alpha\text{-Mg}_2\text{Al}_4\text{SiO}_{18}:\text{Eu}^{2+}$ [19] и стеклах и стеклокристаллических материалах системы $\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{MgF}_2$ [8].

Рисунок 3 иллюстрирует влияние температуры термообработки на спектры люминесценции стекла и стеклокристаллических материалов. Четыре различных пика в спектрах люминесценции стеклокристаллических материалов (рис. 3, кривые 2 и 3), наблюдаемые в синей и зеленой областях спектра, могут быть связаны с эмиссией ионов Eu^{2+} в различных сформированных кристаллах.

Полосы люминесценции, наблюдаемые в спектральном диапазоне 450–520 нм, могут быть обусловлены эмиссией ионов Eu^{2+} в кристалли-

ческой матрице Ba_2SiO_4 ($\lambda_{\text{max}} = 503\text{--}514$ нм) [15, 20]. Кристаллическая решетка Ba_2SiO_4 имеет две различные структурные позиции для ионов Ba^{2+} с координационными числами 9 и 10 [18]. Замещение ионов Ba^{2+} ионами Eu в этих разных структурных позициях может приводить к появлению в спектрах люминесценции двух полос эмиссии [18]. Также синие-зеленая полоса люминесценции с длиной волны $\lambda_{\text{em}} = 520$ нм может быть связана с наличием ионов Eu^{2+} , внедренных в кристаллические матрицы BaMgSiO_4 [21], BaSi_2O_5 [22] или $\text{Ba}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ [23].

Данные, приведенные на рис. 3, показывают, что термообработка стекла приводит к заметному росту интенсивности люминесценции в синем и зеленом спектральных диапазонах и значительно уменьшает интенсивность люминесценции в красной области спектра. Это явление объясняется восстановлением ионов Eu^{3+} и внедрением ионов Eu^{2+} в формирующиеся силикатные кристаллы. Подобные процессы наблюдались ранее во многих других силикатных стеклокристаллических материалах и люминофорах [7, 8]. Следует отметить сходство спектральных позиций пиков люминесценции в спектрах исходного стекла (рис. 2б, кривые 1 и 2) и полученных из него стеклокристаллических материалов (рис. 3, кривые 2 и 3), что позволяет предположить структурное подобие люминесцентных спектров Eu^{2+} в этих материалах. Это может быть связано с наличием некоторого фазового разделения в структуре стекла до его кристаллизации [24].

Следует также отметить сложную форму спектра эмиссии стеклокристаллического материала после термообработки при 1000°C, существенно отличающуюся от формы спектров люминесценции однофазных Eu^{2+} -содержащих люминофоров. В спектре этого материала наблюдается широкая синие-зеленая полоса люминесценции с несколькими максимумами, являющаяся результатом наложения нескольких пиков эмиссии ионов Eu^{2+} , внедренных в различные барий-содержащие силикатные кристаллы. Сопоставление кривых 2 и 3 на рис. 3 показывает, что при развитии в материале кристаллизационных процессов наблюдается расширение полосы люминесценции в зеленую область спектра.

Следует также отметить существенное падение интенсивности люминесценции ионов Eu^{3+} в красной области спектра при увеличении температуры обработки до 1000°C (рис. 3, кривая 3). Это объясняется практически полным восстановлением этих ионов и встраиванием образовавшихся ионов Eu^{2+} в формирующиеся силикатные кристаллы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе проиллюстрирована потенциальная возможность конструирования структуры фторсодержащих стеклокристаллических материалов на основе системы $\text{MgO}-\text{BaO}-\text{ZrO}_2-\text{SiO}_2$, активированных ионами европия. Суть данного подхода состоит в том, что редкоземельный активатор (Eu^{2+}) внедряется в формирующиеся в процессе кристаллизации стекла кристаллы барий-содержащих силикатов. Фторсодержащие стекла и стеклокристаллические материалы системы $\text{MgO}-\text{BaO}-\text{ZrO}_2-\text{SiO}_2$, в структуре которых одновременно присутствуют различные Ва-содержащие силикатные кристаллические матрицы, обеспечивающие эффективное внедрение в них ионов Eu^{2+} , были синтезированы традиционным методом. Установлено, что в исходном стекле ионы европия присутствуют в двух валентных состояниях (Eu^{2+} и Eu^{3+}). Процессы кристаллизации, протекающие при термообработке стекла при температурах от 900°C и выше, сопровождаются восстановлением ионов Eu^{3+} и внедрением ионов Eu^{2+} в формирующиеся кристаллы. Эксперименты показали, что кристаллы различных силикатов бария, играющие роль матриц для ионов Eu^{2+} , формируются одновременно в процессе термообработки стекла. Используемый подход к конструированию структуры стеклокристаллических материалов может быть перспективен для создания оптических сред, используемых в мощных светодиодах свечения. Изучение спектров эмиссии и возбуждения люминесценции стекла позволяет предположить возможность передачи энергии возбуждения от ионов Eu^{2+} к ионам Eu^{3+} в стекле на основе системы $\text{BaO}-\text{ZrO}_2-\text{SiO}_2-\text{MgF}_2$.

ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Авторы признательны РФФИ за поддержку настоящего исследования в рамках проекта № 20-53-05013 РФФИ и НАН Республики Армения.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы декларируют отсутствие какого-либо конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Liu J., Wang Z., He K., Wei L., Zhang Z., Wei Z., Yu H., Zhang H., Wang J. // *Opt. Express*. 2014. V. 22. № 22. P. 26933–26938. <https://doi.org/10.1364/OE.22.026933>
- Бульга Д.В., Евстропьев С.К. // *Опт. и спектр.* 2022. Т. 130. № 9. С. 1455–1463. <https://doi.org/10.21883/OS.2022.09.53309.3617-22>
- Vu N.-N., Kaliaguine S., Do T.-O. // *Adv. Funct. Mater.* 2019. V. 29. P. 1901825. <https://doi.org/10.1002/adfm.201901825>
- Hu T., Ning L., Gao Y., Qiao J., Song E., Chen Z., Zhou Y., Wang J., Molokeev M.S., Ke X., Xia Z., Zhang Q. // *Light Sci. Appl.* 2021. V. 10. P. 56. <https://doi.org/10.1038/s41377-021-00498-6>
- Biswas K., Sontakke A.D., Sen R., Annapurna K. // *J. Fluoresc.* 2012. V. 22. P. 745–752. <https://doi.org/10.1007/s10895-011-1010-4>
- Lin H., Hu T., Cheng Y., Chen M., Wang Y. // *Laser Photon. Rev.* 2018. V. 12. № 6. P. 1700344. <https://doi.org/10.1002/lpor.201700344>
- Nakanishi T., Tanabe S. // *J. Light Vis. Env.* 2008. V. 32. № 2. P. 93–96. <https://doi.org/10.2150/jlve.32.93>
- Evstropiev S.K., Shashkin A.V., Knyazyan N.B., Manukyan G.G., Bagramyan V.V., Timchuk A.V., Stolyarova V.L. // *J. Non-Cryst. Solids*. 2022. V. 580. P. 121386. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2021.121386>
- Lima S.M., da Cunha Antrade L.H., Silva J.R., Bento A.C., Baesso M.L., Sampaio J.A., de Oliveira Nunes L.A., Guyot Y., Boulon G. // *Opt. Express*. 2012. V. 20. № 12. P. 12658–12665. <https://doi.org/10.1364/OE.20.012658>
- Chen D., Xiang W., Liang X., Zhong J., Yu H., Ding M., Lu H., Ji Z. // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2015. V. 35. № 3. P. 859–869. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2014.10.002>
- Yu H., Zi W., Lan S., Gan S., Zou H., Xu X., Hong G. // *Luminescence*. 2013. V. 28. № 5. P. 679–684. <https://doi.org/10.1002/bio.2415>
- Qiao J., Xia Z. // *J. Appl. Phys.* 2021. V. 129. P. 200903. <https://doi.org/10.1063/5.0050290>
- Zhao M., Zhang Q., Xia Z. // *Acc. Mater. Res.* 2020. V. 1. № 2. P. 137–145. <https://doi.org/10.1021/accountsmr.0c00014>
- Shannon R.D. // *Acta Cryst.* 1976. V. A32. P. 751–767. <https://doi.org/10.1107/S0567739476001551>
- Han J.K., Hannah M.E., Piquette A., Talbot J.B., Mishra K.C., McKittrick J. // *J. Lumin.* 2015. V. 161. P. 20–24. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2014.12.032>
- Xu J., Zhao Y., Chen J., Mao Z., Yang Y., Wang D. // *Luminescence*. 2017. V. 32. № 6. P. 957–963. <https://doi.org/10.1002/bio.3277>
- Ling H., Hu T., Cheng Y., M. Chen, Wang Y. // *Laser Photonics Rev.* 2018. V. 12. № 6. P. 1700344. <https://doi.org/10.1002/lpor.201700344>
- Bispo Jr. A.G., Ceccato D.A., Lima S.A.M., Pires A.M. // *RSC Adv.* 2017. V. 7. P. 53752–53762. <https://doi.org/10.1039/c7ra10494d>
- Chen J., Liu Y.-G., Liu H., Yang D., Ding H., Fang M., Huang Z. // *RSC Adv.* 2014. V. 4. P. 18234–18239. <https://doi.org/10.1039/C4RA00452C>
- Kim D., Jeon K.-W., Jin J.S., Kang S.-G., Seo D.-K., Park J.-C. // *RSC Adv.* 2015. V. 5. P. 105339–105346. <https://doi.org/10.1039/C5RA19712K>

21. Ji W., Lee M.-H., Hao L., Xu X., Agathopoulos S., Zheng D., Fang C. // *Inorg. Chem.* 2015. V. 54. P. 1556–1562. <https://doi.org/10.1021/ic502568s>
22. Zhang Q., Wang Q., Wang X., Ding X., Wang Y. // *New J. Chem.* 2016. V. 40. P. 8549–8555. <https://doi.org/10.1039/C6NJ01831A>
23. Sao S.K., Brahme N., Bisen D.P., Tiwari G. // *Luminescence.* 2016. V. 31. № 7. P. 1364–1371. <https://doi.org/10.1002/bio.3116>
24. Craievich A.F., Zanotto E.E., James P.F. // *Bull. Minéral.* 1983. V. 106. № 1–2. P. 169–184.

STRUCTURAL DESIGN OF Eu^{2+} -CONTAINING GLASS AND GLASS-CERAMICS BASED ON THE SYSTEM $\text{BaO}-\text{ZrO}_2-\text{SiO}_2-\text{MgF}_2$ FOR LED APPLICATION

**S. K. Evstropiev^{a,b,c,#}, Academician of the RAS V. L. Stolyarova^{d,e}, N. B. Kyazyan^f,
G. G. Manukyan^f, and A. V. Shashkin^b**

^a*ITMO University, 197101 St.-Petersburg, Russian Federation*

^b*JVC “RPA “Vavilov State Optical Institute””, 192171 St.-Petersburg, Russian Federation*

^c*Saint-Petersburg State Technological Institute (Technical University), 190013 St.-Petersburg, Russian Federation*

^d*I.V. Grebenshikov Institute of Silicate Chemistry, Russian Academy of Sciences, 199034 St.-Petersburg, Russian Federation*

^e*Saint-Petersburg State University, 199034 St.-Petersburg, Russian Federation*

^f*Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Armenia,
0051 Yerevan, Republic of Armenia*

[#]*E-mail: evstropiev@bk.ru*

For the first time, an approach to designing the structure of Eu^{2+} containing silicate glass-ceramics materials has been experimentally implemented, which consists in the fact that rare earth activator is introduced into various crystals formed during glass crystallization. Transparent Eu-containing glass and glass ceramics based on the system $\text{BaO}-\text{ZrO}_2-\text{SiO}_2-\text{MgF}_2$ were prepared by the traditional glass melting method at 1450°C . The crystal structure and properties of materials were characterized by XRD analysis and photoluminescence spectroscopy during different stages of glass crystallization. It is shown that the simultaneous incorporation of Eu into different silicate crystals (Ba_2SiO_4 , BaMgSiO_4 , and BaSiO_3) formed during the glass crystallization leads to the formation of a material with a wide luminescence band in the visible part of the spectrum. The study of photoluminescence and luminescence excitation spectra of the glass suggests the possibility of energy transfer from Eu^{2+} to Eu^{3+} ions. The structures of Eu^{2+} luminescent centers are similar in the glass and glass-ceramics that is related to some phase separation in the glass before crystallization. The study of luminescence properties of prepared materials showed that these materials can be promising for the application in LEDs techniques.

Keywords: glass ceramics, barium silicates, luminescence, Eu^{2+}

УДК 622.691.4.052:548.562

ПРИМЕНЕНИЕ СОЕВОГО ЛЕЦИТИНА В КАЧЕСТВЕ ПРОМОТОРА ОБРАЗОВАНИЯ ГИДРАТА МЕТАНА

© 2023 г. Академик РАН В. П. Мельников^{1,2}, Н. С. Молокитина^{1,*}, А. О. Драчук^{1,2}, К. А. Плетнева^{1,2}, А. А. Кибкало^{1,2}, Б. В. Григорьев², G. Pandey^{1,3}

Поступило 19.12.2022 г.

После доработки 06.03.2023 г.

Принято к публикации 21.03.2023 г.

Курс на активное освоение Арктической зоны Российской Федерации компаниями топливно-энергетического комплекса предполагает разработку новых методов и подходов к хранению и транспортировке природного газа с целью снижения негативного воздействия на экосистемы холодных регионов с сохранением экономической целесообразности их использования. В данной работе предлагается способ оптимизации технологии транспортировки и хранения природного газа в виде газогидратов с использованием соевого лецитина в качестве промотирующей добавки. Экспериментальными методами показано, что добавка соевого лецитина с концентрацией 0.5 мас. % не уступает наиболее эффективному промотору гидратообразования поверхностно-активному веществу – додецилсульфату натрия с концентрацией 0.1 мас. %. Однако сопоставление экологических характеристик демонстрирует явное преимущество соевого лецитина. Кроме того показано, что синтез гидрата метана из молотых замороженных растворов соевого лецитина протекает как минимум в три раза быстрее, чем из жидких растворов.

Ключевые слова: транспортировка газа, хранение газа, гидратообразование метана, промотирование гидратообразования, соевый лецитин, ПАВ, биоразлагаемый промотор, ЯМР

DOI: 10.31857/S2686953522600908, EDN: ZIQZYT

Арктика в современной глобальной экономике играет роль “территории будущего”. Суровые климатические условия и особенности подповерхностной и надповерхностной (совокупности нижних атмосфер и верхнего слоя гидросферы с верхним слоем литосферы, т.е. многолетнемерзлых пород) криосферы Земли затрудняют разработку, хранение и транспортировку природных ресурсов без нанесения ущерба окружающей среде [1]. Уязвимость арктических экосистем требует новых идей и внедрения новых методов для минимизации времени восстановления окружающей среды. Территория российской Арктики обладает уникальным потенциалом углеводородного сырья, в том числе природного газа, запасы которого оцениваются более чем в 40 трлн м³. Транспортировка добываемого в Арктической

зоне природного газа осуществляется в основном трубопроводным транспортом и в сжиженном состоянии, однако при разработке малых месторождений эти способы оказываются слишком дорогостоящими в условиях Крайнего Севера. Кроме того, все более активно развивающаяся промышленно-хозяйственная деятельность в Арктике пока еще оказывает негативное влияние на хрупкую экосистему холодных регионов. Недавно ученые провели сравнительный анализ существующих способов транспортировки и хранения природного газа, на основании которого можно заключить, что предварительное превращение газа в гидратное состояние обладает рядом преимуществ [2]. Эти преимущества проявляются в основном в возможности хранить длительное время и транспортировать газ в твердом виде при отрицательных температурах, характерных для Арктических регионов (более 6 мес в год), и атмосферном давлении. Несмотря на высокий темп развития нефтегазового сектора и необходимость оставаться конкурентоспособным в радикально меняющемся энергетическом ландшафте, масштабное внедрение газогидратных технологий транспорта и хранения газа в гидратной форме сдерживается низкой скоростью получения гидратов [3].

¹Институт криосферы Земли Тюменского научного центра Сибирского отделения Российской академии наук, 625026 Тюмень, Россия

²Тюменский государственный университет, 625003 Тюмень, Россия

³University of Petroleum & Energy Studies (UPES), 248007 Dehradun, India

*E-mail: NSMolokitina.ikz@yandex.ru

Понимание перспективности использования газогидратных технологий в промышленности для разделения газовых смесей, опреснения воды, транспортировки и хранения природного газа ведет к поиску решения проблемы достижения низкой скорости преобразования воды в газогидрат [1, 4]. Ранее было показано, что дифильные свойства добавок поверхностно-активных веществ (ПАВ) приводят к существенному увеличению скорости роста и степени конверсии воды в гидрат, по сравнению с объемной водой [5–7]. Увеличение скорости роста гидрата метана в присутствии ПАВ обусловлено адсорбцией ПАВ на поверхности кристаллов, что препятствует их слипанию и образованию гидратной непроницаемой корки [8]. Используемые в настоящее время реагенты в нефтегазовой отрасли, в том числе наиболее часто используемый для промотирования гидратообразования додецилсульфат натрия (SDS), зачастую являются токсичными и не отвечают современным требованиям, предъявляемым к экологическим характеристикам химреагентов, связанным так же с дальнейшей утилизацией отходов производства в соответствии с федеральным законом № 89-ФЗ от 24.06.1998.

В данной работе в качестве промотора образования гидрата метана предлагается использовать соевый лецитин. Лецитин, экстрагированный из соевых бобов органическими растворителями, представляет собой биodeградируемый ПАВ с гидрофильной полярной частью, представленной фосфохолином – полярными остатками аминокислоты и фосфорной кислоты, и липофильной неполярной частью, образованной длинными алифатическими цепями остатков высших жирных кислот. Лецитин гигроскопичен и образует растворы с водой, в составе которых частицы лецитина находятся в форме мицелл, концентрирующихся в объеме раствора. На поверхности раздела фаз жидкость–газ лецитин формирует монослой, тем самым меняя поверхностное натяжение [9]. На сегодняшний день применение соевого лецитина с концентрациями до 1 мас. % в гидратных технологиях описывалось с точки зрения его способности предотвращения агломерации газогидратов при температурах выше 273 К (в работах были использованы модифицированные реакторы с перемешивающими устройствами) [10, 11]. Несмотря на то что соевый лецитин обладает всеми свойствами, приписываемыми поверхностно-активным веществам, работы по применению растворов соевого лецитина в качестве промоторов гидратообразования отсутствуют.

В настоящем исследовании показана принципиальная возможность использования соевого лецитина как промотора роста гидратов метана как из объемных, так и из дисперсных систем при отрицательных и положительных температурах, близких к температуре плавления льда.

Для приготовления экспериментальных образцов использовались раствор с концентрацией соевого лецитина от 0.25 до 4 мас. % (Molecularmeal, Германия) и дистиллированная вода. В качестве гидратообразующего газа использовался метан (99.9 мол. %).

Полученные экспериментальные образцы в виде жидкого раствора соевого лецитина и дисперсной замороженной системы (рис. 1) массой 7 г загружали в реактор высокого давления из нержавеющей стали объемом 60 см³, оснащенный манометром (ОАО Манотомь, Россия) и двумя датчиками для измерения температуры (ООО “ПК “Тесей””, Россия) в образце и газовой фазе. Далее реактор помещали в программируемый криостат (Termex, Россия) при температурах 298 К для жидких объемных образцов и 258 К в случае дисперсных замороженных образцов. Рост гидрата метана в объемных и дисперсных образцах исследовали при постоянных температурах 273.2 и 272.2 К соответственно. Начальное давление задавалось около 5 МПа. Гидратообразование во всех случаях происходило в изохорных условиях без перемешивания. На основании экспериментальных данных, в соответствии с уравнением состояния реальных газов Пенга–Робинсона, рассчитывали количество молей газа, поглощенных при гидратообразовании [12]:

$$\Delta n = \frac{P_0 V_0}{Z_0 R T_0} - \frac{P_t V_t}{Z_t R T_t},$$

где P и V – давление (Па) и объем в ячейке (м³) соответственно, Z – сжимаемость газа, $R = 8.31$ Дж К⁻¹ моль⁻¹ – универсальная газовая постоянная, индексы 0 и t соответствуют моментам времени $t = 0$ и t соответственно.

Кроме того, на основании термобарических условий в реакторе рассчитывали отношение объемов приведенного к н.у. гидратообразующего газа к объему гидрата по уравнению [13]:

$$\frac{V}{V_H} = \frac{(22.4 \cdot 1000)}{\left(\frac{M_w}{\rho_w} + \Delta V\right) \cdot n_H},$$

где M_w – молярная масса воды (г моль⁻¹), ρ_w – плотность воды (г см⁻³), ΔV – разность между молярными объемами воды в гидрате и в жидкой фазе (см³ моль⁻¹), n_H – отношение количества молей воды к количеству поглощенных молей газа (отн. ед.), $\Delta V = 4.6$ см³ моль⁻¹ для гидратной структуры I [14].

Ядерно-магнитные релаксационные (ЯМР) измерения были выполнены на импульсном релаксметре Bruker Minispec mq с резонансной частотой 20 МГц при температуре 272.2 и 273.7 К с целью определения наличия жидкой воды при отрицательных температурах, близких к температу-

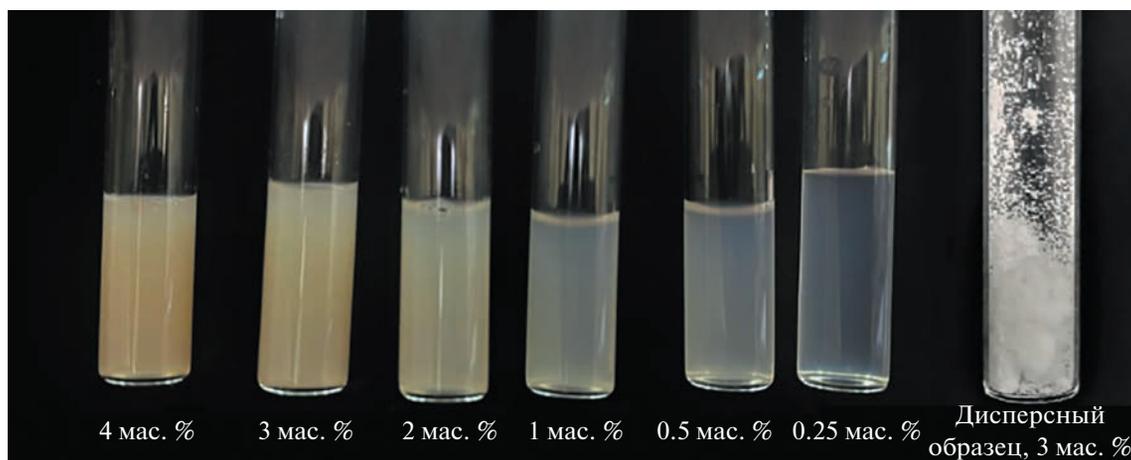


Рис. 1. Фотографии объемных и дисперсных растворов соевого лецитина.

ре плавления льда и скорости плавления жидкостей с концентрациями соевого лецитина от 0.25 до 4 мас. %. В экспериментах реализована импульсная последовательность Карра–Парселла–Мейбум–Гилла для определения времени спиновой релаксации T_2 . Процедура состояла в измерении методом ЯМР релаксационных характеристик молотых замороженных (фракция 80–140 мкм) образцов массой 100–120 мг, содержащих добавку соевого лецитина от 0.5 до 4 мас. %, в стеклянных пробирках высотой 18 см и диаметром 1 см.

На основании данных кинетических исследований роста гидрата метана из жидких растворов ПАВ – соевого лецитина с концентрациями от 0.25 до 4 мас. % и SDS с концентрацией 0.1 мас. % – были рассчитаны отношения объемов приведенного к н.у. газа к объему гидрата за время гидратообразования за 500 мин с момента начала гидратообразования при температуре 273.2 К (рис. 2). Все эксперименты повторяли не менее 3 раз. На основании полученных значений была установлена оптимальная концентрация соевого лецитина так, чтобы в ходе образования гидрата достигались максимальные количество поглощенного газа и скорость поглощения газа. Так, показано, что при образовании гидрата метана из раствора с концентрацией соевого лецитина 0.5 мас. % время индукции было минимальным и не превышало 71 мин (эксперимент по гидратообразованию метана из раствора соевого лецитина с концентрацией 0.5 мас. % повторялся не менее 5 раз), а степень конверсии достигала 75% (табл. 1). При увеличении и при уменьшении концентрации соевого лецитина в исходном растворе не наблюдалось увеличения степени конверсии воды в гидрат при синтезе гидрата метана. Наоборот, отношение объема приведенного к н.у. метана к объему гидрата сокращалось в три раза и более.

Кроме того, при изменении концентрации соевого лецитина в исходном растворе времена индукции существенно возрастали и варьировались от 10 ч до нескольких суток.

Кинетику образования гидратов метана из дисперсных замороженных растворов соевого лецитина (фракции 80–140 мкм) исследовали при постоянной температуре 272.2 К и начальном давлении около 5 МПа в реакторе высокого давления объемом 60 см³. Для сравнения мы приводим данные измерений кинетики образования гидратов метана при температуре 272.2 К для

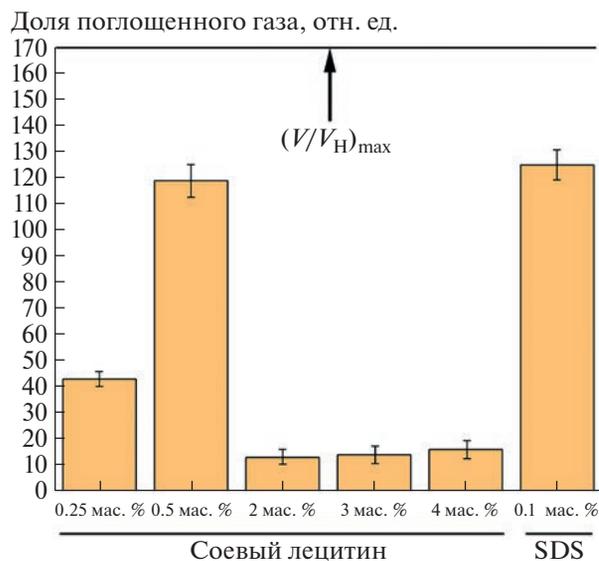


Рис. 2. Отношение объемов приведенного к н.у. метана к объему гидрата в жидких растворах соевого лецитина с концентрациями 0.25–4 мас. % и додецилсульфат натрия с концентрацией 0.1 мас. %. Температура гидратообразования 273.2 К, начальное давление 5 МПа.

Таблица 1. Времена индукции формирования гидратов метана и скорость поглощения газа в гидрат для образцов соевого лецитина с концентрациями от 0.25 до 4 мас. % и додецилсульфата натрия с концентрацией 0.1 мас. %. Условия образования: начальное давление 5 МПа, температура 273 К

Вещество	Концентрация, мас. %	Время индукции, мин	Степень конверсии воды в гидрат за 500 мин, %	Скорость поглощения газа за 30 мин, моль мин ⁻¹ м ⁻³
Соевый лецитин	4	1473	18	16.5
		871		
		602		
		Среднее – 982		
	3	694	17	22.2
		904		
		442		
Среднее – 680				
2	1923	15	12.7	
	968			
	949			
Среднее – 1280				
1	2009	46	85.5	
	1304			
	1166			
	Среднее – 1493			
0.5	6	75	103.2	
	71			
	45			
	8			
	40			
	Среднее – 34			
0.25	1250	40	20.3	
	1307			
	1082			
	Среднее – 1213			
SDS	0.1	774	82	360.3
		1009		
		557		
		Среднее – 780		

молотого замороженного раствора поливинилового спирта (ПВС) и льда фракций 80–140 мкм (рис. 3).

Согласно данным по кинетике гидратообразования, представленных на рис. 3, очевидно, что добавки соевого лецитина (0.5–4 мас. %), поливинилового спирта (3 мас. %) и SDS (0.1 мас. %) приводят к кратному увеличению степени гидратообразования, по сравнению с молотым льдом. Это свидетельствует о том, что наибольший вклад в скорость роста гидрата и степень конверсии воды в гидрат вносит не размер частиц, а промотирующая добавка. Наибольшая степень конверсии воды в гидрат (98%) достигалась при образовании

приводят к кратному увеличению степени гидратообразования, по сравнению с молотым льдом. Это свидетельствует о том, что наибольший вклад в скорость роста гидрата и степень конверсии воды в гидрат вносит не размер частиц, а промотирующая добавка. Наибольшая степень конверсии воды в гидрат (98%) достигалась при образовании

гидратов метана из замороженных растворов с концентрацией соевого лецитина 0.5 мас. % спустя 400 мин после начала гидратообразования. На основании полученных данных можно сделать вывод о том, что при использовании добавки соевого лецитина в количестве 0.5 мас. % достигается бо́льшая степень поглощения газа, по сравнению с молотыми замороженными растворами SDS и поливинилового спирта (рис. 3). Ранее в работе [15] было показано, что степень конверсии воды в гидрат в молотых замороженных растворах поливинилового спирта кратно превосходит степень конверсии для молотого льда с сопоставимым размером частиц, что объяснялось формированием упорядоченной полимерной структуры, образующейся в результате замораживания растворов ПВС. В порах микронного размера образующегося полимера вода оставалась незамерзшей при отрицательной температуре, что в свою очередь приводило к увеличению скорости роста гидрата метана при отрицательной температуре, близкой к температуре плавления льда.

Данные по определению наличия относительного количества незамерзшей воды в молотых замороженных растворах с концентрациями соевого лецитина от 0.25 до 4 мас. %, полученные на основании ЯМР-измерений, приведены в табл. 2. Относительное количество жидкой фазы, выраженное в процентах, определялось как отношение амплитуды сигнала в данный момент A к амплитуде сигнала полностью оттаявшего образца A_{\max} , измеренного при этой же температуре.

Исходя из представленных данных можно сделать вывод, что все исследованные образцы при температуре 272.2 К содержат незамерзшую воду, которую, судя по времени релаксации порядка 10 мс, можно охарактеризовать скорее как связанную. Также, на основании проведенных измерений, можно отметить, что количество незамерзшей воды в образцах льда и замороженных растворах соевого лецитина не зависит от концентрации добавки в растворах. При этом не най-

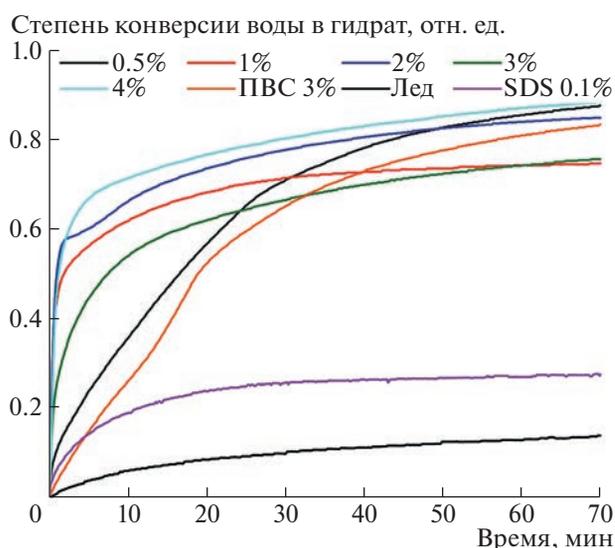


Рис. 3. Изменение степени конверсии воды в гидрат метана в молотых замороженных образцах фракции 80–140 мкм. Температура гидратообразования 272.2 К, начальное давление 5 МПа.

дено никаких закономерностей, подтверждающих влияние концентрации добавки соевого лецитина на величину времени релаксации T_2 , отражающего подвижность протонов, т.е. наличие незамерзшей жидкой фазы. Так же отсутствует зависимость между концентрацией соевого лецитина в исходных растворах и скоростью плавления образцов при температуре 273.7 К (рис. 4).

Таким образом, сопоставляя данные по кинетике гидратообразования и скоростям плавления исследуемых систем, полученных на основании данных ЯМР, можно заключить, что наличие незамерзшей воды в образцах не играет определяющую роль в ускорении гидратообразования. Однако необходимо отметить, что наибольший вклад в увеличение скорости роста и степени конверсии воды в гидрат играет дисперсность систе-

Таблица 2. Доля содержания объемной воды в замороженных молотых образцах с размером частиц 80–140 мкм. Образцы выдерживались при температуре проведения ЯМР-релаксометрии 272.2 К в течение 60 мин

Вещество	Концентрация, мас. %	$(A/A_{\max}) \times 100\%$ (60 мин), %	Время релаксации T_2 , мс
Соевый лецитин	4	14.2	10.9
	3	11	10.6
	2	8.7	10.6
	1	13.2	9.85
	0.5	16.1	12
Лед	—	9.4	12

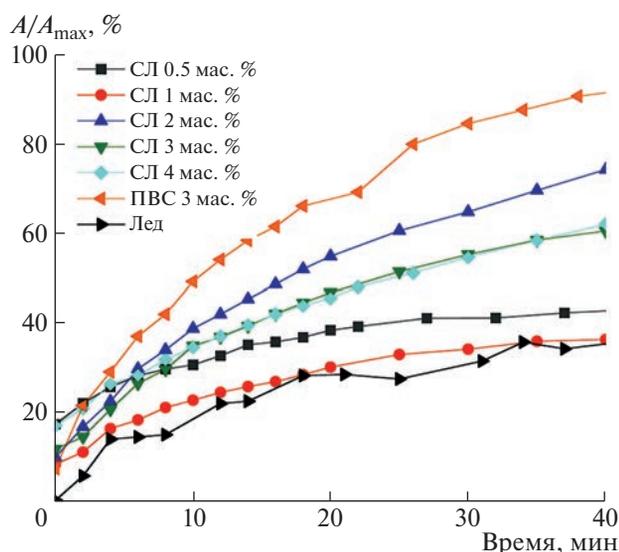


Рис. 4. Изменение относительного содержания незамерзшей воды при плавлении молотых замороженных растворов соевого лецитина и льда фракции 80–140 мкм при температуре 273.7 К, определенное на основании данных ЯМР. СЛ – соевый лецитин.

мы, вернее, ее способность сохранять дисперсное состояние при температурах, близких к температуре плавления льда, при которых фиксируется подвижность протонов, что ускоряет процесс формирования клатратной структуры кристаллогидратов.

Исходя из всего вышеперечисленного можно заключить, что соевый лецитин является эффективным промотором гидратообразования как при формировании гидрата из жидкого раствора соевого лецитина, так и из дисперсных замороженных систем. Так, продемонстрировано достижение степени конверсии воды в гидрат 70% в случае синтеза гидрата метана из жидкого раствора соевого лецитина (0.5 мас. %) и раствора SDS (0.1 мас. %). При синтезе гидрата метана из молотого замороженного раствора соевого лецитина (фракция 80–140 мкм) степень конверсии воды в гидрат 70% достигается в диапазоне 20–60 мин от начала процесса гидратообразования в зависимости от концентрации соевого лецитина в исходном растворе и не достигается для молотого льда и молотого замороженного раствора SDS. Можно предположить, что эффективность использования соевого лецитина в качестве промотора гидратообразования объясняется наличием в его составе фосфатидилхолина, фосфатидилэтаноламина, инозитол-содержащих фосфатидов и фосфатидилсерина. Однако механизмы промотирования гидратообразования добавкой соевого лецитина все еще полностью не ясны, что говорит о необходимости продолжать исследования с целью изучения свойств промотора и условий про-

ведения экспериментов, необходимых для достижения максимальных скоростей и степеней преобразования воды в гидрат.

ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена в рамках государственного задания ТюмНЦ СО РАН № 122011400146-6 при поддержке ЗапСибНоц.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кучумова А. // Добывающая промышленность. 2020. № 4 (22). С. 72–82.
2. Veluswamy H.P., Kumar A., Seo Y., Leec J.D., Linga P. // Appl. Energy. 2018. V. 216. P. 262–285. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2018.02.059>
3. Sloan E.D., Koh C.A. Clathrate hydrates of natural gases. Spight G.G. (Ed.). 3^d edn. Boca Raton: CRC Press, 2008. 721 p.
4. Xia Z., Zhao Q., Chen Z., Li X., Zhang Y., Xu C., Yan K. // J. Nat. Gas. Sci. Eng. 2022. V. 101. 104528. <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2022.104528>
5. Bhattacharjee G., Barmecha V., Pradhan D., Naik R., Zare K., Mawlankar R.B., Dastager S.G., Kushwaha O.S., Kumar R. // Energy Procedia. 2017. V. 105. P. 5011–5017. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.03.1050>
6. Fakharian H., Ganji H., Naderi F.A., Kameli M. // Fuel. 2012. V. 94. P. 356–360. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2011.10.029>
7. Kumar A., Bhattacharjee G., Kulkarni B. D., Kumar R. // Ind. Eng. Chem. Res. 2015. V. 54. № 49. P. 12217–12232. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.5b03476>
8. Кутергин О.Б., Мельников В.П., Нестеров А.Н. // ДАН. 1992. Т. 323. № 3. С. 549–553.
9. Szuhaj B.F., Yeo J.D., Shahidi F. Lecithins: Bailey's Industrial Oil and Fat Products. 7th edn. John Wiley & Sons, 2020. 86 p. <https://doi.org/10.1002/047167849X.bio011.pub2>
10. Saikia T., Mahto V. // J. Surfact. Deterg. 2018. V. 21. P. 101–111. <https://doi.org/10.1002/jsde.12018>
11. Kang S.P., Lee D., Lee J.W. // Energies. 2020. V. 13. № 5. P. 1107. <https://doi.org/10.3390/en13051107>
12. Chaturvedi E., Laik S., Mandal A. // Chin. J. Chem. Eng. 2021. V. 32. P. 1–16. <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2020.09.027>
13. Ganji H., Aalaie J., Borojerd S.H., Rezaei Rod A. // J. Pet. Sci. Eng., 2013. V. 112. P. 32–35. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2013.11.026>
14. Makogon Y.F. Hydrates of Hydrocarbons, 1st ed. Penwell Books, Tulsa, Oklahoma, 1997. 482 p.
15. Mel'nikov V.P., Podenko L.S., Drachuk A.O., Molokitina N.S. // Dokl. Chem. 2019. V. 487. № 1. P. 198–202. <https://doi.org/10.1134/S0012500819070073>

A NEW BIODEGRADABLE PROMOTER OF METHANE HYDRATE FORMATION

Academician of the RAS V. P. Mel'nikov^{a,b}, N. S. Molokitina^{a,#}, A. O. Drachuk^{a,b}, K. A. Pletneva^a,
A. A. Kibkalo^a, B. V. Grigor'ev^b, and G. Pandey^{a,c}

^a*Institute of the Earth's Cryosphere, Tyumen Scientific Center, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences,
625026 Tyumen, Russian Federation*

^b*Tyumen State University, 625003 Tyumen, Russian Federation*

^c*University of Petroleum & Energy Studies (UPES), 248007 Dehradun, India*

[#]*E-mail: NSMolokitina.ikz@yandex.ru*

The course of active development of the Arctic zone of the Russian Federation by companies of the fuel and energy complex implies the development of new methods and approaches to storage and transportation of natural gas in order to reduce the negative impact on the ecosystems of cold regions while maintaining the economic feasibility of its use. This paper proposes a method for optimising the technology of transporting and storing natural gas in the form of gas hydrates using soya lecithin as a promoting additive. Experimental methods show that soya lecithin additive at a concentration of 0.5 wt. % is not inferior to the most effective hydrate formation promoter – sodium dodecyl sulphate at a concentration of 0.1 wt. %. However, a comparison of the environmental characteristics shows a clear advantage for soya lecithin. It is also shown that the synthesis of methane hydrate from ground frozen solutions of soya lecithin is at least three times faster than from liquid solutions.

Keywords: gas transportation, gas storage, methane hydrate formation, hydrate formation promotion, soy lecithin, surfactant, biodegradable promoter, NMR

УДК 54-14/-16:661.185

Статья посвящается юбилею академика РАН Ирины Петровны Белецкой

НОВЫЕ ПОНЯТИЯ КОЛЛОИДНОЙ НАУКИ: НАНО-АДСОРБЕНТ КАК КОМПОНЕНТ РАСТВОРА И АДСОРБЦИОННАЯ ПРОТОМИЦЕЛЛА

© 2023 г. Академик РАН А. И. Русанов^{1,2,*}, Т. Г. Мовчан¹, Е. В. Плотникова¹

Поступило 06.12.2022 г.

После доработки 16.03.2023 г.

Принято к публикации 23.03.2023 г.

Крупные молекулы красителей или других веществ могут играть роль нано-адсорбента в водных растворах поверхностно-активных веществ (ПАВ) и, покрытые молекулами ПАВ, напоминают мицеллы с солюбилизатором. Такие мицеллоподобные частицы были названы протомицеллами (точнее, как в этой статье, – адсорбционными протомицеллами). Их образование не требует критической концентрации мицеллообразования (ККМ) и начинается сразу при введении ПАВ в раствор. В данном спектrophотометрическом исследовании нильского красного (НК) в водных растворах нонановой кислоты (НОК) впервые продемонстрирован случай, когда протомицеллы оказываются важнее мицелл. Показано, что солюбилизация НК как в домицеллярном, так и в мицеллярном растворе осуществляется через протомицеллы, а не мицеллы НОК. В теоретической части статьи на основе химического потенциала нано-адсорбента доказывается, что прибавление ПАВ к раствору всегда увеличивает растворимость нано-адсорбента. Рассмотрена зависимость адсорбции от кривизны поверхности нано-адсорбента и показано, что для искривленных поверхностей с большой точностью можно использовать уравнения адсорбции для плоских поверхностей.

Ключевые слова: нильский красный, нонановая кислота, ПАВ, мицеллообразование, солюбилизация, протомицеллы, нано-адсорбент

DOI: 10.31857/S2686953523700218, **EDN:** JWVTOC

Понятия нано-адсорбент и протомицелла были введены в науку в наших публикациях [1, 2]. В настоящей работе они разъясняются и уточняются как новыми соображениями, так и экспериментальными данными. Нам приятно посвятить эту работу юбилею академика РАН Ирины Петровны Белецкой – “королеве” российской органической химии!

Начнем с нано-адсорбента. Известно, что адсорбент часто измельчается перед опытом. Казалось бы, измельчили до нано-размера – вот вам и нано-адсорбент, работайте дальше. С одной стороны, это так, но дело обстоит не только в прибавлении к термину сакральной приставки “нано” (слово “нано-адсорбент” не ново, но обычно используется не по назначению), а в кардиналь-

ном изменении термодинамического подхода. Обычный адсорбент – это другая макроскопическая фаза, на границе которой с раствором и происходит адсорбция. Иными словами, обычная адсорбционная система всегда гетерогенна. Если же размер частицы адсорбента так мал, что она становится участником броуновского движения, нано-адсорбент становится равноправным компонентом раствора, и мы имеем гомогенную систему. Проверить это очень просто. “Гомогенный” – значит “однородный”, и если мы мысленно поместим наблюдателя за каким-либо свойством (скажем, плотностью) в какую-то точку раствора, то на протяжении времени, достаточном для усреднения, получим один и тот же результат для всех точек раствора. Однако результат такого мысленного эксперимента изменится, если закрепить центр масс одной из частиц. Он тут же становится центром новой фазы, как бы ни мала была частица, и систему нужно квалифицировать как гетерогенную.

Как и любой компонент раствора, нано-частица адсорбента обладает химическим потенциалом μ (это понятие применимо и к дисперсным части-

¹Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук, 119071 Москва, Россия

²Санкт-Петербургский государственный университет, 199034 Санкт-Петербург, Россия

*E-mail: airusanov@mail.ru

цам [3]). Он зависит от размера и формы частицы, так что для адсорбента, приготовленного путем измельчения, его описание на языке химического потенциала становится очень сложным. Но положение резко упрощается, если роль nano-адсорбента играет другое вещество. Тогда все частицы nano-адсорбента одинаковы и являются молекулами этого вещества. Движущиеся частицы раствора взаимодействуют друг с другом и могут образовывать ассоциаты, но на адсорбцию это похоже, когда одна молекула может связать много других частиц раствора. Такая ситуация требует большой разницы в размерах частиц, и мы должны положить, что молекулы nano-адсорбента гораздо крупнее частиц адсорбата.

Теперь посмотрим на выражение для химического потенциала молекулы компонента раствора i , даваемое статистической механикой:

$$\mu_i = \mu_i^0 + w_i + kT \ln a_i + kT \ln \Lambda_i^3, \quad (1)$$

где μ_i^0 — химический потенциал молекулы с покоящимся центром масс в вакууме, w_i — работа переноса молекулы из вакуума в определенную точку внутри растворителя (не обязательно чистого вещества), a_i — активность компонента i (учитывающая взаимодействия со всеми частицами, кроме растворителя), Λ_i — длина волны де-Бройля для одной молекулы компонента i (величина, связанная со статсуммой поступательного движения и зависящая только от температуры), kT имеет обычный смысл. Применительно к nano-адсорбенту выражение, стоящее в правой части (1), за исключением последнего слагаемого, представляет собой химический потенциал молекулы с покоящимся центром масс, и, значит, она действует как обычный адсорбент. Это позволяет опираться на довольно развитую к настоящему времени теорию адсорбции с известными уравнениями (типа уравнения Ленгмюра) и подходами. Роль растворителя может играть любая смесь веществ, за исключением nano-адсорбента. Очевидно, перенос молекулы nano-адсорбента из вакуума в растворитель может сопровождаться самопроизвольной адсорбцией некоторых компонентов растворителя, что приведет к снижению работы w_i в выражении (1):

$$w_i = w_i^0 - \sum_j u_j n_j. \quad (2)$$

Здесь w_i^0 — значение w_i в отсутствие адсорбции, u — работа отрыва молекулы адсорбата от поверхности адсорбента, n — число молекул адсорбата, индекс j нумерует адсорбаты, если их несколько.

Число n_{j0} адсорбционных мест на единице поверхности адсорбента — одно из важнейших понятий теории Ленгмюра, но вся эта теория адресована плоским поверхностям. Поверхность же

частицы nano-адсорбента вообще-то нельзя считать плоской, а потому приложимость уравнения Ленгмюра к nano-адсорбентам требует оценки погрешности. Сделаем ее. Пусть частица nano-адсорбента сферическая и имеет радиус R , частица адсорбата (для простоты считаем его единственным) имеет объем v и протяженность d по нормали к поверхности в адсорбированном состоянии. Нужно задать еще тип упаковки, от которой зависит распределение пустот. Соответственно введем коэффициент η , показывающий долю заполненного пространства. Объем адсорбционного монослоя дается выражением

$$V = \frac{4\pi}{3} [(R + d)^3 - R^3], \quad (3)$$

а эффективный объем, занимаемый молекулами адсорбата, есть $V\eta$. Тогда число адсорбционных мест в монослое оценивается как Vh/v , а число на единицу поверхности n_0 — дополнительным делением на срединную площадь монослоя:

$$n_0 = \frac{V\eta}{4\pi v(R + d/2)^2}. \quad (4)$$

В пределе больших R для плоской поверхности адсорбента получаем

$$n_0|_{R \rightarrow \infty} \rightarrow \bar{n}_0 \equiv \frac{d\eta}{v}, \quad (5)$$

после чего запись (4) можно упростить к виду

$$\frac{n_0}{\bar{n}_0} = \frac{R^2 d + R d^2 + d^3/3}{d(R + d/2)^2} = \frac{1 + \delta + \delta^2/3}{(1 + \delta/2)^2} \approx 1 + \frac{\delta^2}{12}, \quad (6)$$

где $\delta \equiv d/R$ — малый параметр. Выражение (6) показывает, что при превосходстве частицы nano-адсорбента в размерах можно смело пользоваться адсорбционными соотношениями для плоских поверхностей (погрешность очень мала, уже при $\delta = 1/3$ она менее 1%).

Особенно хорошо адсорбируются ПАВ. Они же связаны с нашим понятием протомицеллы. Когда молекула nano-адсорбента покрыта молекулами или ионами ПАВ, она очень напоминает мицеллу ПАВ с солюбилизационным ядром. Эта мицеллоподобная частица и обрела наименование протомицеллы, которая в своей распространенности не уступает истинным мицеллам. Если для образования последних нужна определенная концентрация раствора ПАВ (критическая концентрация мицеллообразования, ККМ), то протомицеллы возникают при любых концентрациях, лишь бы адсорбция ПАВ была положительной (что для них характерно). В работах [4, 5] термин “protomicelle” уже употреблялся (хотя только раз и без пояснений). Видимо, в полимерной химии он ранее использовался, и, во избежание недоразумений, будем теперь называть нашу протомицеллу

“адсорбционной протомицеллой” (именно так нужно понимать слово “протомицелла” ниже).

В классической теории адсорбции вопрос о растворимости адсорбента даже не поднимается, но для нано-адсорбента это понятие естественно. Растворимость – это равновесная концентрация вещества в растворе при его контакте с фазой чистого вещества (например, твердым осадком), что при заданной температуре делает химический потенциал вещества постоянным. Из условия $d\mu_i = 0$ и выражений (1) и (2) следует:

$$kTd \ln a_i = d \sum_j u_j n_j, \quad (7)$$

где n_j – число адсорбированных молекул (оно же число агрегации компонента j для протомицелл), индексы i и j относятся к нано-адсорбенту и адсорбату соответственно. Величины n_j и концентрация компонента j в растворе c_j связаны уравнением изотермы адсорбции, причем всегда $dn_j/dc_j > 0$. Тогда (7) приводит к заключению, что прибавление адсорбата (ПАВ) к раствору всегда вызывает повышение активности, а значит, и концентрации, т.е. растворимости нано-адсорбента. Приведенная теория показывает, что смысл термина нано-адсорбент не в самом этом слове, а в том понимании, которое вкладывает в него термодинамика.

Переходя к эксперименту, прежде всего отметим, что первые опыты с нано-адсорбентами и протомицеллами мы проводили на фталоцианинах [6, 7]. Теперь мы работаем с другим красителем – нильским красным (НК, его химическое название 9-диэтиламино-5Н-бензо[а]феноксазин-5-он), молекулы которого также обладают плоской структурой (рис. 1), также гидрофобны и мало растворимы в воде (около 2 мкМ [8]). Уже проведены исследования водных растворов НК в сочетании с классическими ионными ПАВ – бромидом тетрадецилтриметиламмония [8] и додецилсульфатом натрия [9], и пора переходить к ПАВ другого вида. В данной работе в качестве ПАВ используется нанановая кислота (НОК), демонстрирующая целый ряд переходных свойств. Во-первых, это переход от ионных к неионным ПАВ: НОК представляет собой слабый электролит и в адсорбированном состоянии находится, в основном, в недиссоциированной форме (на границе вода–воздух число нейтральных молекул в адсорбционном слое в 272 раза превышает число адсорбированных ионов НОК [10]). Во-вторых, это переход от коллоидных (способных формировать мицеллы в данной среде) к неколлоидным (у которых эта способность отсутствует) ПАВ, хотя НОК формально относится к первой категории и образует мицеллы в воде при концентрации ме-

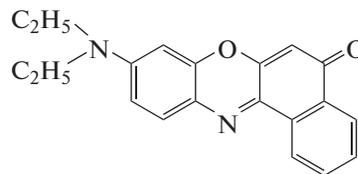


Рис. 1. Структурная формула НК.

нее 1 мМ, согласно рисункам работы [10] (ниже мы определим эту величину точнее).

Реальное число агрегации мицелл НОК неизвестно, но, пользуясь методикой Тэнфорда [11], мы можем рассчитать теоретическое число агрегации n как (уравнение (25.6) в [12–14]; числа в скобках выражены в ангстремах в числителе и кубических ангстремах в знаменателе):

$$n = \frac{4\pi(1.5 + 1.265n_C)^3}{3(27.4 + 26.95n_C)}, \quad (8)$$

где n_C – число атомов углерода в углеводородном “хвосте” молекулы ПАВ. В нашем случае $n_C = 8$, и формула (8) дает $n = 27.1$. Это минимальное из возможных значений числа агрегации НОК, поскольку в (8) подразумевается, что каждый углеводородный заместитель целиком входит в углеводородное ядро мицеллы. В действительности молекулы ПАВ “торчат” из мицеллы, что увеличивает ее реальный размер. Например, для классического ПАВ додецилсульфата натрия это увеличение примерно в 1.3 раза. Если применить такой критерий к нашему случаю, можно ожидать число агрегации НОК в районе 35. При этом критическая концентрация мицелообразования (ККМ) НОК близка к ее растворимости.

Последняя нуждается в особом комментарии. Речь идет о кристаллизации мицеллярного раствора, и неудивительно, что в данных о растворимости НОК в воде имеется большой разброс [15]. По нашей оценке, при 30°С (наша рабочая температура) минимальное значение растворимости составляет около 1.65 мМ. Все сказанное делает НОК важной для исследования домицеллярной сольюбилизации и связанных с нею протомицелл.

В данной работе объектом исследования была тройная система НОК–НК–вода, где НОК исполняла роль сольюбилизатора, а НК – сольюбилизата. НОК и НК – препараты фирмы “Acros Organics” с содержанием основного вещества 98 и 99% соответственно. Исследуемые растворы готовили на дистиллированной воде с рН 6, измеренного на приборе Seven Multi (Mettler Toledo) при использовании комбинированного электрода InLab Expert Pro рН. Причиной формирования слабодиссоциированной среды в дистиллированной воде является поглощение углекислого газа из воздуха.

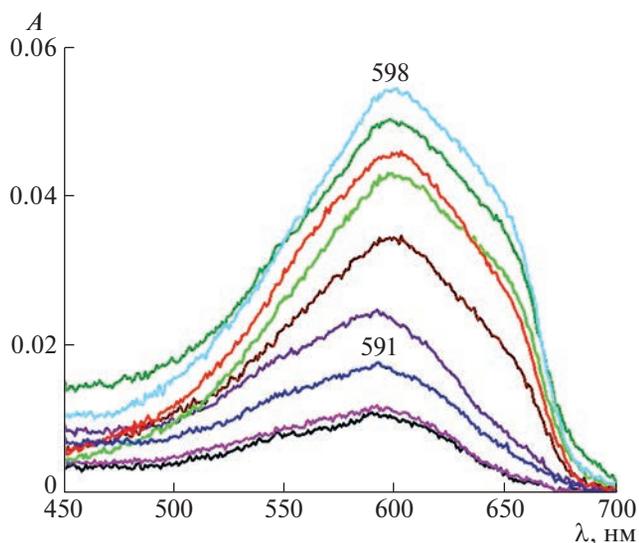


Рис. 2. Электронные спектры поглощения НК в водных насыщенных растворах в присутствии НОК с концентрацией (снизу вверх), мМ: 0.21, 0.3, 0.4, 0.5, 0.71, 0.9, 1, 1.23 и 1.42 при 30°C. A – оптическая плотность, λ – длина световой волны. Длина оптического пути $l = 5.07$ см.

Исследование методом спектрофотометрии описано в публикациях [1, 8]. По традиции [12–14] солиubilизатор (ПАВ) считается первым компонентом, а солиubilизат – вторым, так что концентрации НОК и НК будем обозначать, соответственно, c_1 и c_2 . Тогда формулу (7) можно записать в виде:

$$kT \frac{d \ln a_2}{dc_1} = \frac{d(u_1 n_1)}{dc_1} \approx u_1 \frac{dn_1}{dc_1} > 0, \quad (9)$$

где n_1 и c_1 связаны уравнением адсорбции и всегда изменяются симбатно. Работа отрыва углеводородного “хвоста” молекулы НОК от поверхности молекулы НК u_1 обусловлена гидрофобными взаимодействиями (т.е. свойствами воды) и потому почти не зависит от c_1 . По условиям термодинамической устойчивости $da_2/dc_2 > 0$, поэтому из неравенства (9) сразу следует условие:

$$\frac{dc_2}{dc_1} > 0. \quad (10)$$

Оно означает, что прибавление НОК к насыщенному раствору НК должно вызывать увеличение растворимости НК.

Безукоризненное выполнение этого правила видно с первого взгляда на рис. 2, где показаны спектры НК в водных растворах (насыщенных в отношении НК) с различной концентрацией НОК. Можно заметить, что в видимом диапазоне спектра НК с увеличением концентрации НОК изменяется как форма полосы поглощения, так и

интенсивность поглощения. При низких значениях c_1 (0.21–0.4 мМ) положение максимума ($\lambda = 591$ нм) и форма полосы характерны для мономерного состояния НК в воде [6]. При $c_1 > 0.5$ мМ положение максимума A на спектрах НК (кривые 5–9, снизу вверх) получило bathochromное смещение и находится на длине волны 598 нм. Левая часть полосы сужается, а в правой проявляется плечо, характерное для протонированной формы НК в кислой среде [16]. При наличии в воде не только мономеров, но и агрегатов НК (в виде Н-димеров, образующихся при стэкинге плоских молекул красителя) с коротковолновой стороны спектра поглощения появляется второй максимум, характерный для димеров красителя (543 нм [9], 536 нм [16]). Для протонированной формы молекул НК, проявляемой в кислых средах (вода + H_2SO_4 или этанол + HCl), значения максимумов поглощения (616 и 618 нм соответственно [16]) находятся в более длинноволновом диапазоне спектра, чем значения максимумов поглощения для нейтральной формы (593 нм [8, 9, 18]). Исходя из этого можно предполагать, что при концентрациях НОК $c_1 > 0.5$ мМ краситель в исследуемых системах находился преимущественно в протонированной форме.

Максимальные точки пиков на рис. 2 представлены на рис. 3 в виде зависимости приведенной (κ длине $l = 1$ см) оптической плотности A/l от концентрации НОК c_1 . Кривую зависимости можно разбить на три участка. Участок слабой зависимости 1 отвечает еще низкой адсорбции НОК на твердой поверхности НК, когда процесс отрыва молекул НК от кристалла еще маловероятен. На участке 2 процесс отрыва уже начался и идет формирование протомицелл в растворе, которые, в отсутствие истинных мицелл, берут на себя всю работу по солиubilизации НК. Наконец, участок 3 характеризуется наличием мицелл. Они также участвуют в солиubilизации НК, но слабее, чем протомицеллы, о чем свидетельствует уменьшение наклона участка 3, по сравнению с участком 2. Это можно объяснить тем, что небольшие мицеллы НОК плохо поглощают молекулы НК и частично остаются пустыми. Отметим, что в предыдущих исследованиях [8, 9] формирование протомицелл заканчивалось вблизи ККМ, и участка 2 там вообще не было. В данной работе мы сталкиваемся с уникальным случаем, когда в процессе солиubilизации НК протомицеллы оказываются важнее мицелл.

Сочленение участков 2 и 3 (рис. 3) образует излом, который можно интерпретировать как ККМ НОК. Чтобы точнее найти точку излома и рассчитать ККМ, применим следующий прием. Аппроксимируем участки 2 и 3 уравнениями (c_1 измеряется в миллимолях в литре, мМ; поскольку уравнения связывают величины разной размер-

ности, численные коэффициенты также являются размерными):

$$A/l = 0.0108 - 0.0009, \quad R^2 = 0.9977, \quad (11)$$

$$A/l = 0.0034 + 0.0055, \quad R^2 = 0.9989, \quad (12)$$

где R^2 – квадрат смешанной корреляции, отражающий качество аппроксимации. Совместное решение уравнений (11) и (12) дает значение ККМ НОК $c_{lm} = 0.86$ мМ. Оно ниже, чем в чистой воде [10], но ведь доказано, что ККМ ПАВ в присутствии солюбилизата всегда понижается [17].

Чтобы перейти к классической (мицеллярной) солюбилизационной кривой зависимости $c_2(c_1)$, нужно поделить уравнение (12) на коэффициент экстинкции НК ε_2 , который, к сожалению, в водной системе с НОК неизвестен и трудно определить. В работе [18] в расчетах солюбилизационной емкости Тритона X-100 использовано значение $\varepsilon_2 = 3.31 \times 10^4 \text{ М}^{-1} \text{ см}^{-1}$, полученное для НК в смеси диоксана с водой. Для системы с бромидом тетрадецилтриметиламмония мы имели $\varepsilon_2 = 2.713 \times 10^4 \text{ М}^{-1} \text{ см}^{-1}$ [8], а для системы с додецилсульфатом натрия – $\varepsilon_2 = 3.4 \times 10^4 \text{ М}^{-1} \text{ см}^{-1}$ [9]. Поэтому для грубой прикидки мы можем использовать значение $\varepsilon_2 = 3 \times 10^4 \text{ М}^{-1} \text{ см}^{-1} = 30 \text{ мМ}^{-1} \text{ см}^{-1}$, к которому близки все указанные величины. Поделив на него уравнение (12), получаем уравнение солюбилизационной кривой в виде:

$$c_2 \approx 0.0001 + 0.00018, \quad (13)$$

где обе концентрации выражены в мМ.

Коэффициент при c_1 в уравнении (13) равен солюбилизационной емкости s мицелл НОК, что является отношением чисел агрегации солюбилизата z и солюбилизатора n :

$$s \equiv \frac{z}{n} \approx 0.0001. \quad (14)$$

Из (14) видно, что при $z = 1$ (каждая мицелла НОК содержит одну солюбилизированную молекулу НК), число агрегации n уходит в область нереальных гигантских значений. Очевидно, среднее число z должно быть значительно меньше единицы, а это значит, что лишь небольшая часть мицелл принимает участие в солюбилизации. Отметим, что в мицеллярной области концентраций протомицеллы ничем не отличимы от обычных мицелл с солюбилизатом, так что весьма возможно, что все они и происходят от протомицелл. Последние из-за плоской структуры молекул НК выглядят как дискообразные мицеллы, тогда как “пустые” мицеллы НОК имеют сферическую форму. Возможно, что и в мицеллярной области рост числа молекул НК в растворе осуществляется через схему протомицелл (путем адсорбции молекул НОК на молекулах НК как нано-адсор-

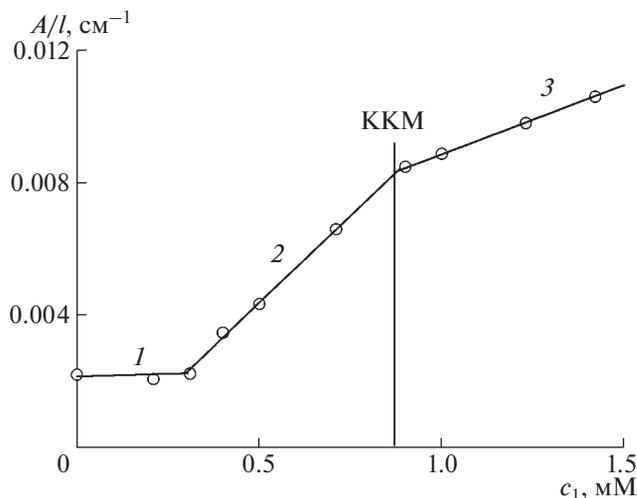


Рис. 3. Зависимость приведенной (к длине $l = 1$ см) оптической плотности НК A/l от концентрации НОК c_1 по спектральным данным рис. 2.

бенте). В любом случае роль мицелл НОК в солюбилизации НК оказывается малой, а роль протомицелл – определяющей.

Таким образом, можно сказать, что результаты настоящей работы усиливают значимость понятий протомицелла и нано-адсорбент.

ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 20-03-00641) и в рамках госзадания Министерства науки и высшего образования РФ (регистрационный номер темы № 122011300052-1).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Русанов А.И., Мовчан Т.Г., Плотникова Е.В. // Докл. РАН. Химия, науки о материалах. 2020. Т. 495. С. 60–65. <https://doi.org/10.31857/S2686953520060126>
2. Rusanov A.I. // Colloids Surf., A. 2021. V. 629. P. 127453. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2021.127453>
3. Куни Ф.М., Русанов А.И. // Теор. Мат. Физ. 1970. Т. 2. С. 265–285.
4. Zhu P.W., Napper D.H. // Colloids Surf., A. 1996. V. 113. P. 145–153. [https://doi.org/10.1016/0927-7757\(96\)03520-0](https://doi.org/10.1016/0927-7757(96)03520-0)
5. El-Ejmi A.A.S., Huglin M.B. // Eur. Polym. J. 1997. V. 33. P. 1281–1284. [https://doi.org/10.1016/S0014-3057\(96\)00272-8](https://doi.org/10.1016/S0014-3057(96)00272-8)

6. *Мовчан Т.Г., Русанов А.И., Плотникова Е.В.* // Коллоид. журн. 2021. Т. 83. С. 335–343.
<https://doi.org/10.31857/S0023291221030125>
7. *Мовчан Т.Г., Русанов А.И., Плотникова Е.В.* // Коллоид. журн. 2021. Т. 83. С. 443–448.
<https://doi.org/10.31857/S0023291221040066>
8. *Movchan T.G., Rusanov A.I., Plotnikova E.V.* // Russ J. Org. Chem. 22. V. 92. № 10. P. 2023–2032.
<https://doi.org/10.1134/S1070363222100164>
9. *Rusanov A.I., Movchan T.G., Plotnikova E.V.* // Molecules. 2022. V. 27. P. 7667.
<https://doi.org/10.3390/molecules27227667>
10. *Badban S., Hyde A.S., Phan C.M.* // ACS Omega. 2017. V. 2. P. 5565–5573.
<https://doi.org/10.1021/acsomega.7b00960>
11. *Tanford Ch.* The hydrophobic effect. Micelles and biological membranes. New York: Wiley, 1973.
12. *Русанов А.И.* Мицеллообразование в растворах поверхностно-активных веществ. СПб.: Химия, 1992.
13. *Rusanov A.I.* Micellization in surfactant solutions. Harwood Academic Publishers: Reading, UK, 1996. 326 p. ISBN 90-5702-297-4.
14. *Русанов А.И., Щёкин А.К.* Мицеллообразование в растворах поверхностно-активных веществ, 2-е изд., доп. СПб.: Лань, 2016. 612 с.
15. *Yalkowsky S.H., He Y., Jain P.* Handbook of Aqueous Solubility Data. 2nd Ed. London: CRC Press, 2010. 1620 p.
16. *Селиванов Н.И., Самсонова Л.Г., Артюхов В.Я., Копылова Т.Н.* // Изв. вузов. Физика. 2011. Т. 54. № 5. С. 85–90.
<https://doi.org/10.1007/s11182-011-9658-4>
17. *Русанов А.И.* // Коллоид. журн. 2021. Т. 83. С. 98–106.
<https://doi.org/10.31857/S0023291220060117>
18. *Kurniasih I.N., Liang H.P., Mohr P.Ch., Khot G., Rabe J.P., Mohr A.* // Langmuir. 2015. V. 31. P. 2639–2648.
<https://doi.org/10.1021/la504378m>

NEW CONCEPTS OF COLLOID SCIENCE: NANO-ADSORBENT AND PROTOMICELLE

Academician of the RAS **A. I. Rusanov^{a,b,#}**, **T. G. Movchan^a**, and **E. V. Plotnikova^a**

^a*Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of the Russian Academy of Sciences,
119071 Moscow, Russian Federation*

^b*St. Petersburg State University, 199034 St. Petersburg, Russian Federation*

[#]*E-mail: airusanov@mail.ru*

Large molecules of dyes or other substances can play the role of a nano-adsorbent in aqueous surfactant solutions and, coated with surfactant molecules, resemble surfactant micelles with a solubilizate. Such micelle-like particles were called protomicelles. Their formation does not require a critical micelle concentration (CMC) and begins immediately when the surfactant is introduced into the solution. In this spectrophotometric study of Nile red (NR) in aqueous solutions of nonanoic acid (NOA), the case where protomicelles are more important than micelles is demonstrated for the first time. It has been shown that the solubilization of NR in both premicellar and micellar solutions proceeds through protomicelles rather than NOA micelles. The article also contains a theoretical part. In it, on the basis of the chemical potential of the nano-adsorbent, it is proved that the addition of a surfactant to a solution always increases the solubility of the nano-adsorbent. The dependence of adsorption on the curvature of the nano-adsorbent surface is considered and it is shown that the adsorption equations for flat surfaces can be used for curved surfaces with high accuracy.

Keywords: Nile red, nonanoic acid, surfactant, micellization, solubilization, proto-micelles, nano-adsorbent

УДК 544.47

Статья посвящается юбилею академика РАН Ирины Петровны Белецкой

НЕРАВНОВЕСНЫЕ СОСТОЯНИЯ ЯДЕРНЫХ СПИНОВ ЭТИЛЕНА ПРИ ГИДРИРОВАНИИ АЦЕТИЛЕНА ПАРАВОДОРОДОМ НА ИММОБИЛИЗОВАННЫХ КОМПЛЕКСАХ ИРИДИЯ

© 2023 г. И. В. Сковпин¹, С. В. Связов^{1,2}, Д. Б. Буруева¹, Л. М. Ковтунова^{1,3}, А. В. Нартова³, Р. И. Квон³, академик РАН В. И. Бухтияров³, член-корреспондент РАН И. В. Коптюг^{1,*}

Поступило 29.12.2022 г.

После доработки 09.03.2023 г.

Принято к публикации 17.03.2023 г.

В работе получены и охарактеризованы методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии иммобилизованные комплексы родия и иридия. Впервые удалось зарегистрировать гиперполяризованный ¹³C-этилен непосредственно в газовой фазе в реакции гидрирования параводородом ацетилена с природным содержанием изотопа ¹³C на иммобилизованных комплексах иридия. Анализ формы линий поляризованного ¹³C-этилена однозначно указывает на то, что присоединение водорода к тройной связи ацетилена на иридиевых иммобилизованных комплексах протекает стереоселективно по пути *син*-присоединения. Показано, что реакция селективного гидрирования ацетилена параводородом на иммобилизованных комплексах иридия является эффективным химическим способом обогащения ядерных спиновых изомеров этилена.

Ключевые слова: гиперполяризация, параводород, индуцированная параводородом поляризация ядер, ЯМР, гетерогенный катализ, иммобилизованные комплексы, РФЭС, селективное гидрирование, этилен

DOI: 10.31857/S2686953522600933, **EDN:** HPUROO

ВВЕДЕНИЕ

Этилен является важным химическим соединением, широко применяющимся в полимерной промышленности. Термический крекинг нефтепродуктов, используемый для производства этилена, не позволяет получать этилен требуемой чистоты (не более 0.0005% ацетиленовых фракций [1]). Таким образом, селективное каталитическое гидрирование ацетилена является основным подготовительным этапом очистки этилена для полимерной промышленности.

Помимо практической значимости реакция селективного гидрирования ацетилена имеет

важное фундаментальное значение, поскольку является практически единственным способом обогащения ядерных спиновых изомеров этилена за счет использования параводорода [2]. На данный момент существует теоретическая модель для описания взаимопревращения ядерных спиновых изомеров этилена [3], однако для ее проверки необходимы соответствующие экспериментальные данные. Существуют также другие методы обогащения ядерных спиновых изомеров многоатомных молекул, самым эффективным из которых является метод светоиндуцированного дрейфа (СИД) [4], успешно использованный для молекул этилена [5]. Однако метод СИД не позволяет получать достаточные для многих исследований количества обогащенного этилена.

В основе химического обогащения спиновых изомеров этилена лежит метод индуцированной параводородом поляризации ядер (ИППЯ) [2]. Метод ИППЯ заключается в сохранении первоначальной спиновой корреляции между атомами водорода, пришедшими из одной молекулы параводорода (p-H₂), в интермедиатах и продуктах реакции гидрирования ненасыщенных субстратов и

¹ Международного томографического центра Сибирского отделения Российской академии наук, 630090 Новосибирск, Россия

² Новосибирский государственный университет, 630090 Новосибирск, Россия

³ Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук, 630090 Новосибирск, Россия

*E-mail: koptug@tomo.nsc.ru

наблюдении существенно усиленных (в теории до 10^4 – 10^5 раз) сигналов ЯМР [6]. Полный ядерный спин параводорода, который является источником существенно неравновесной заселенности ядерных спиновых уровней в методе ИППЯ, равен 0. По этой причине в реакции ацетилена (полный ядерный спин атомов водорода $I = 0$ или 1) с параводородом ($I = 0$) происходит неравновесное заселение ядерных спиновых состояний продукта реакции, в том числе не образуются молекулы этилена с полным ядерным спином четырех атомов водорода $I = 2$ [3]. Это приводит к неравновесному соотношению ядерных спиновых изомеров этилена, образовавшегося в реакции гидрирования ацетилена параводородом.

Следует отметить, что в случае гидрирования параводородом ацетилена, содержащего только изотоп ^{12}C , эффект ИППЯ наблюдаться не будет, и обогащение ядерных спиновых изомеров этилена методом ЯМР зафиксировать непосредственно не получится. Это связано с тем, что наблюдение эффекта ИППЯ требует магнитной неэквивалентности атомов водорода, пришедших в продукт из p-H_2 , в то время как в молекуле этилена без изотопной метки все атомы водорода магнитно-эквивалентны. Известно также, что ацетилен содержит $\sim 2.2\%$ молекул с ядрами ^{13}C (природное содержание $^{13}\text{C} \sim 1.1\%$). Таким образом, при гидрировании таких молекул в спектре ^1H ЯМР возможно наблюдение сигналов ИППЯ от молекул ^{13}C -этилена, так как атомы водорода оказываются в магнитно-неэквивалентных положениях. В частности, было показано, что гомогенное гидрирование ацетилена в растворе катализатора Уилкинсона действительно позволяет наблюдать ИППЯ на ^{13}C -этилене с природным содержанием ядер ^{13}C [7]. Более того, форма сигналов ИППЯ показала стереоселективный характер присоединения водорода к ацетилену на данном комплексе. Другой способ детектирования неравновесного соотношения между ядерными спиновыми изомерами этилена заключается в проведении последующей реакции электрофильного присоединения к этилену сразу после его получения [2, 8]. Этот способ позволяет нарушить симметрию продукта реакции, в результате чего протоны, пришедшие в продукт из молекулы p-H_2 , становятся магнитно-неэквивалентными, и наблюдаются усиленные сигналы в случае неравновесного соотношения между ядерными спиновыми изомерами этилена.

Эффект ИППЯ часто наблюдается в контексте гомогенного каталитического гидрирования на комплексах переходных металлов (Rh, Ir и т.д.) [9]. Это обусловлено тем, что активация молекулы H_2 на этих комплексах реализуется через парное окислительное присоединение. Тем не менее наличие гомогенного катализатора ограничивает

область применения метода ИППЯ, так как многие перспективные области применения (например, биомедицинская диагностика методом магнитно-резонансной томографии) требуют быстрого удаления катализатора после получения гиперполяризованного продукта. С другой стороны, была показана возможность наблюдения эффектов ИППЯ в гетерогенных реакциях гидрирования сначала на иммобилизованных комплексах металла [10], а затем и на нанесенных металлических катализаторах ($\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$) [11]. Как правило, использование нанесенных металлических катализаторов приводит к относительно невысокой селективности к парному присоединению p-H_2 , порядка 1–3% [12]. В ряде случаев показана возможность получения более высокой селективности к парному присоединению p-H_2 , например, при гидрировании пропилена на родиевом катализаторе, в котором наночастицы родия были нанесены на диоксид титана, получено значение около 7% [13]. Предполагается, что низкая эффективность нанесенных металлических катализаторов в парном присоединении параводорода связана с активной миграцией хемосорбированного водорода по поверхности катализатора и, следовательно, потерей коррелированного спинового состояния p-H_2 . Подвижность атомов водорода может быть подавлена путем перехода к биметаллическим [14, 15] или одноатомным гетерогенным катализаторам [16].

С другой стороны, известно, что иммобилизованные катализаторы, представляющие собой комплекс переходного элемента (предкатализатор гомогенного гидрирования), ковалентно прикрепленный к поверхности носителя через линкерную цепочку, также способны генерировать ИППЯ [17–19]. Для таких катализаторов предполагается сохранение механизма гомогенного предшественника и, следовательно, для них можно ожидать высокое значение селективности по отношению к парному присоединению p-H_2 . Было показано, что в реакции газофазного гидрирования пропина с использованием p-H_2 на иридиевом комплексе, иммобилизованном на силикагель посредством ковалентной связи с PPh_2 -группой линкера, селективность по отношению к парному присоединению составляет 10% [20]. Таким образом, исследование гидрирования ацетилена параводородом на иммобилизованных катализаторах актуально как для получения этилена, обогащенного определенными спиновыми изомерами, так и для изучения их взаимопревращений.

В данной работе, в контексте получения гиперполяризованного этилена и, как следствие, обогащения этилена спиновыми изомерами, исследовались особенности создания неравновесных состояний ядерных спинов этилена в реакции гетерогенного гидрирования ацетилена пара-

водородом на иммобилизованных комплексах иридия и родия.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Иммобилизованные комплексы иридия и родия были приготовлены взаимодействием исходных димерных комплексов $[\text{Ir}_2(\text{COD})_2(\mu\text{-Cl})_2]$ или $[\text{Rh}_2(\text{COD})_2(\mu\text{-Cl})_2]$ (где COD – *цис,цис*-1,5-циклооктадиен) с группами $-\text{SH}$ (Rh^{S} , Ir^{S}) или $-\text{PPh}_2$ (Ir^{P}) линкерных цепочек модифицированного силикагеля. Предполагается, что при таком взаимодействии происходит разрушение исходного димерного комплекса с образованием плоского комплекса $[\text{M}(\text{COD})(\text{L})\text{Cl}]$ (где M – Rh или Ir; L – группы $-\text{SH}$ или $-\text{PPh}_2$ линкерных цепочек) по аналогии с образованием комплекса $[\text{Ir}(\text{COD})(\text{PPh}_3)\text{Cl}]$ в результате взаимодействия $[\text{Ir}_2(\text{COD})_2(\mu\text{-Cl})_2]$ с трифенилфосфином PPh_3 [21]. Детальная методика приготовления катализаторов описана в экспериментальной части. Схематичное изображение иммобилизованных комплексов и их обозначения представлены на схеме 1. Структура иммобилизованного комплекса Ir^{P} была ранее подтверждена методом твердотельного ^{31}P ЯМР с вращением под магическим углом в работе [20]. В спектре ^{31}P ЯМР присутствует дополнительный сигнал, соответствующий координированным группам $-\text{PPh}_2$ линкерной цепи; в то же время наблюдается падение интенсивности сигнала от свободных групп $-\text{PPh}_2$ линкерной цепи. Анализ рентгеновских фотоэлектронных спектров (РФЭС) иммобилизованного комплекса Ir^{P} показал, что атомное соотношение Ir/Cl составляет 1.1 (табл. 1). Изучение Ir^{S} и Rh^{S} методом РФЭС показало, что соотношение M/Cl равно 1.2 и 1.0 соответственно. Кроме того известно, что носители, модифицированные серосодержащими линкерными цепочками, широко применяются для удаления гомогенных катализаторов из раствора, так как комплексы металлов ковалентно связываются с атомами серы [22–24]. Таким образом, можно предполагать образование иммобилизованных комплексов, структуры которых представлены на схеме 1.

Изучение катализаторов Ir^{P} , Ir^{S} и Rh^{S} методом РФЭС показало, что для иридиевых катализаторов энергии связи линии $\text{Ir}4f_{7/2}$ равны 61.5 эВ (для Ir^{P}) и 61.8 эВ (для Ir^{S}), для родиевого катализатора линия $\text{Rh}3d_{5/2}$ наблюдалась на 308.4 эВ (рис. 1). Известно, что в комплексе $[\text{Ir}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}]$ энергия связи ($E_{\text{св}}$) линии $\text{Ir}4f_{7/2}$ равна 61.5 эВ [25]. В то же время для исходных комплексов $[\text{M}_2(\text{COD})_2(\mu\text{-Cl})_2]$ характерны значения $E_{\text{св}}(\text{Ir}4f_{7/2}) = 61.3$ эВ и $E_{\text{св}}(\text{Rh}3d_{5/2}) = 308.7$ эВ [26]. Таким образом, зарядовое состояние иридия и родия в приготовленных катализаторах соответствует степени окисле-

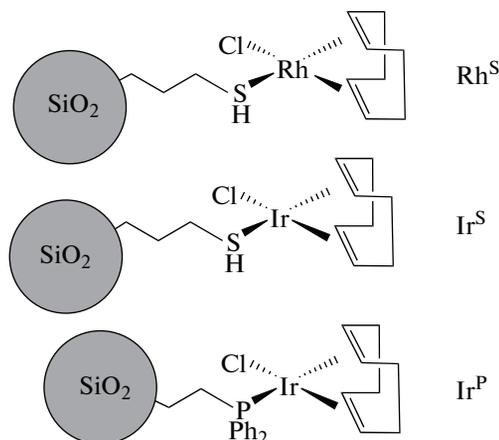


Схема 1. Схематичное представление исследуемых в работе иммобилизованных комплексов.

ния металла (иридия или родия) +1. Небольшое увеличение энергий связи мы объясняем [20] смещением электронной плотности с атома иридия на π -акцепторные лиганды при закреплении комплекса на гетероатоме линкеров (S, P), причем тиольная группа является более сильным π -акцептором по сравнению с фосфиновой группой. Кроме того, изменение положения линии $\text{S}2p$ в сторону меньших значений энергии связи для исходного образца Ir^{S} (162.8–162.9 эВ), по сравнению с носителем (163.9 эВ), согласуется с ожидаемым увеличением электронной плотности на ядрах серы в иммобилизованном комплексе.

Каталитическая активность Ir^{P} , Ir^{S} и Rh^{S} исследовалась в реакции гидрирования ацетилена параводородом в газовой фазе. Температура реакции варьировалась в диапазоне от 25 до 120°C. Навеска катализатора помещалась на дно ампулы ЯМР вне чувствительной зоны датчика. Смесь реагентов (ацетилен : $\text{p-H}_2 = 1 : 4$) подавалась по системе капилляров непосредственно к катализатору. Таким образом, реакция проводилась в сильном магнитном поле спектрометра ЯМР (эксперимент PASADENA [27]). Спектры ^1H ЯМР

Таблица 1. Атомные соотношения элементов для иммобилизованных катализаторов, определенные из рентгеновских фотоэлектронных спектров. M – металл (Ir или Rh); S, P – атомы линкера

Образец	Атомные соотношения		
	M/Si	M/Cl	M/атом линкера
Rh^{S}	0.077	1.0	1.0
Ir^{S}	0.094	1.2	1.0
Ir^{P}	0.036	1.1	0.5

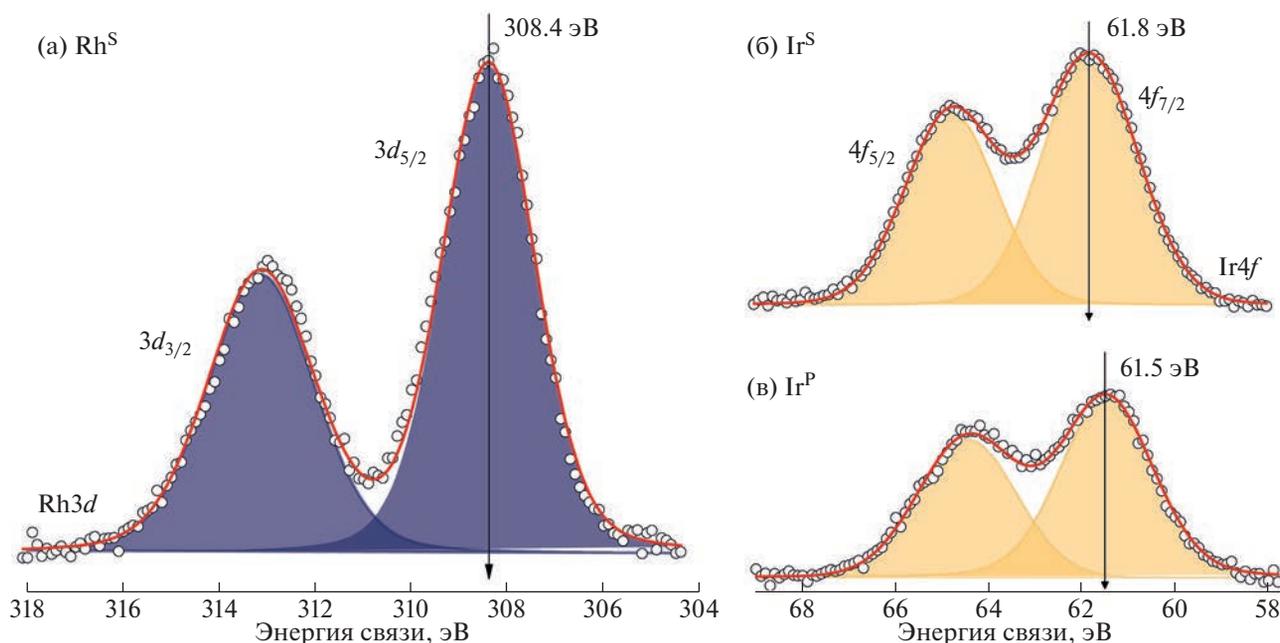


Рис. 1. Рентгеновские фотоэлектронные спектры Rh3d и Ir4f, полученные для иммобилизованных катализаторов Rh^S (а), Ir^S (б) и Ir^P (в).

регистрировались в условиях постоянного потока реагентов (4.6 ст. см³ с⁻¹) через катализатор при постоянном давлении 3.7 бар на спектрометре Bruker AV 300 (300 МГц) с использованием радиочастотного импульса с углом поворота 45°. В свою очередь, для определения конверсии ацетилена регистрировались спектры ¹H ЯМР продуктов реакции в тепловом равновесии после остановки потока во второй ампуле ЯМР с помощью 90°-импульса. Детальное описание установки представлено в экспериментальной части. Данные по конверсии и селективности к образованию этилена для иммобилизованных комплексов представлены в табл. 2.

Было найдено, что для Ir^S, Ir^P и Rh^S заметная каталитическая активность, достаточная для надежного анализа получаемых методом ЯМР-дан-

ных, наблюдается при температуре реакции 120°C. В спектрах ¹H ЯМР реакционной смеси зарегистрированы сигналы, соответствующие продуктам реакции гидрирования ацетилена (δ = 1.49 м. д.): этилену (δ = 5.31 м. д.) и этану (δ = 0.89 м. д.), (рис. 2). Дальнейшее увеличение температуры было ограничено техническими возможностями нагревательного модуля спектрометра ЯМР. Следует добавить, что помимо сигналов ацетилена, этилена и этана, в спектре ¹H ЯМР реакционной смеси присутствует сигнал с химическим сдвигом δ = 1.9 м. д., соответствующий СН₃-группам ацетона, который находится в баллоне с ацетиленом в качестве стабилизатора (рис. 2). Конверсия ацетилена для катализаторов Ir^S и Ir^P составила 1.2 и 0.5% соответственно (рис. 2, рис. Д1). Относительно высокая активность катализатора Ir^S объ-

Таблица 2. Значения конверсии и селективности к образованию этилена для иммобилизованных катализаторов Ir^P, Ir^S и Rh^S, а также нанесенных металлических катализаторов Ir/SiO₂ и Rh/SiO₂. Условия проведения реакции: температура 120°C, общее давление 3.7 бар, скорость потока реагентов 4.6 ст. см³ с⁻¹, мольное соотношение ацетилен : п-Н₂ = 1 : 4. Содержание металла определялось методом рентгенофлуоресцентного анализа

Образец	Содержание металла, вес. %	Навеска, мг	Конверсия, %	Селективность, %
Rh ^S	10	20	0.3	79
Ir ^S	13	30	1.2	88
Ir ^P	4	30	0.5	89
Ir/SiO ₂	5	30	0	—
Rh/SiO ₂	5	20	65	16

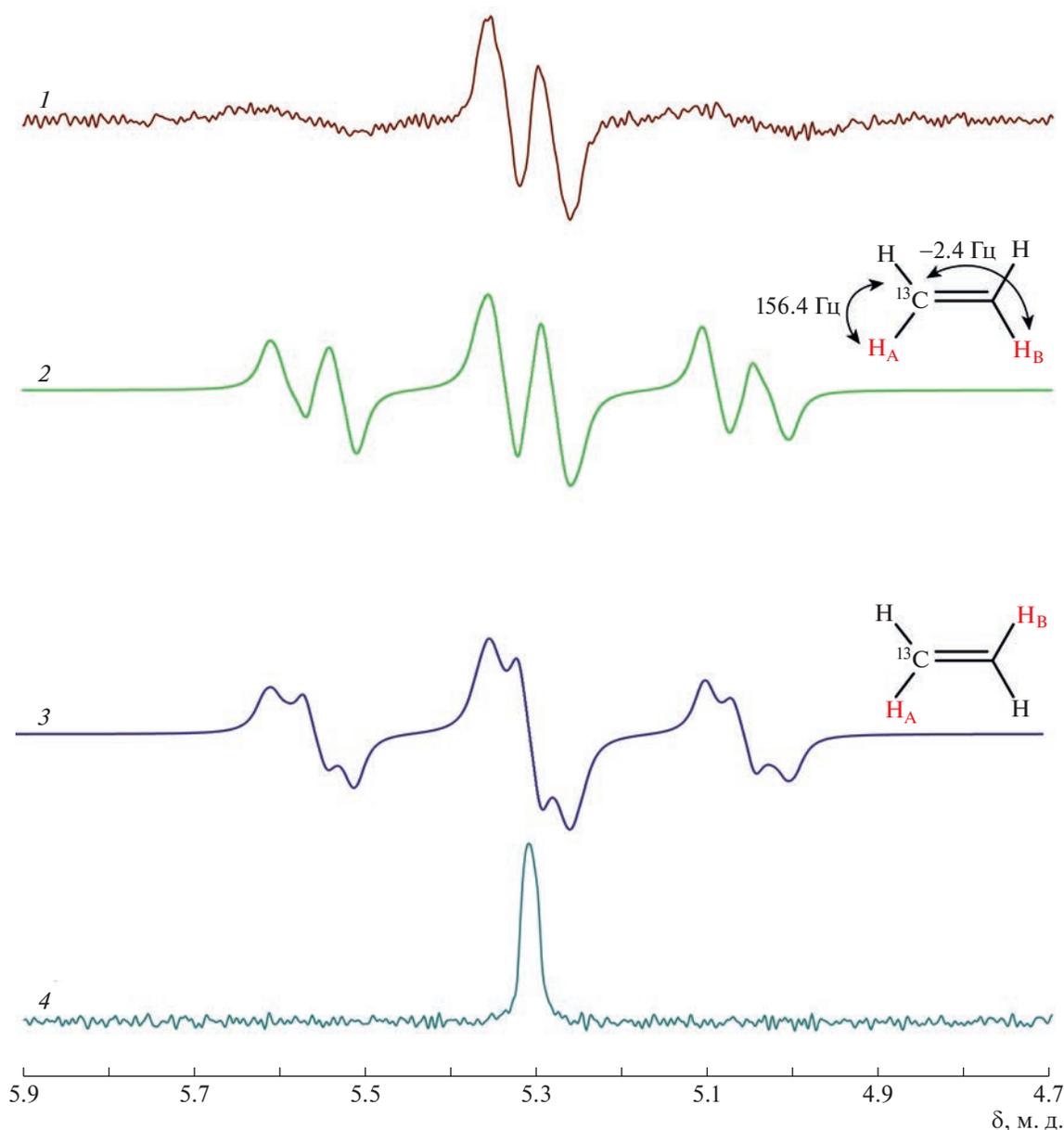


Рис. 3. Экспериментальные спектры ^1H ЯМР этилена, образующегося при гидрировании ацетилен на иммобилизованном комплексе Ir^{P} при потоке газовой смеси $4,6 \text{ ст. см}^3 \text{ с}^{-1}$ (1), и после релаксации гиперполяризации к тепловому равновесию (4); а также модельные спектры ^{13}C -этилена, полученного путем *син*- (2) или *анти*-присоединения (3) параводорода. Представлены значения констант спин-спинового взаимодействия $J(^{13}\text{C}-\text{H})$, объясняющие нарушение магнитной эквивалентности атомов водорода H_A и H_B , пришедших из параводорода.

похожие явления наблюдались при гидрировании акролеина [28].

Интересно, что при гидрировании ацетилен на катализаторе Ir^{P} сигнал этилена имеет сложную антифазную структуру. Видно, что в спектре ^1H ЯМР наблюдается чередование абсорбционных (А) и эмиссионных (Э) линий вида АЭАЭ (рис. 2). Как уже упоминалось во введении, в случае гидрирования параводородом ацетилен, содержащего только изотоп ^{12}C , эффект ИППЯ на-

блюдаться не будет, а сигнал ^1H ЯМР образующихся молекул этилена будет представлять собой одиночную линию без какой-либо структуры. Однако среди молекул ацетилен существуют молекулы, содержащие одно ядро ^{13}C ; учитывая природное содержание изотопа ^{13}C , доля таких молекул составляет 2.2%. При гидрировании таких молекул параводородом будут наблюдаться усиленные сигналы ^1H ЯМР молекул ^{13}C -этилена, так как атомы водорода (H_A и H_B) оказывают

ся в магнитно-неэквивалентных положениях, поскольку константы спин-спиновой взаимодействия $^{13}\text{C}-\text{H}_\text{A}$ и $^{13}\text{C}-\text{H}_\text{B}$ отличны (рис. 3). В случае катализатора Ir^S наличие ИППЯ менее выражено и проявляется в виде антифазных сигналов на фоне синглетного сигнала этилена (рис. Д1). Моделирование формы сигнала ИППЯ для ^{13}C -этилена показывает, что реализуется *син*-присоединение $\text{p}-\text{H}_2$ к тройной связи $\text{C}\equiv\text{C}$ ацетилена, т.е. оба присоединившихся атома водорода оказываются по одну сторону относительно двойной связи этилена (рис. 3, спектр 2).

Усиление сигнала ЯМР, достигаемое за счет ИППЯ при гидрировании ацетилена на Ir^P , позволяет наблюдать ^{13}C -этилен в крайне низкой концентрации. С учетом конверсии ацетилена (0.5%) это ~ 3 мкМ ^{13}C -этилена. Усиление сигнала ^1H ЯМР протонов ^{13}C -этилена составило 140. Для оценки уровней поляризации необходимо сравнение экспериментально наблюдаемого усиления сигнала с максимально возможным теоретическим усилением. Максимально возможное значение усиления сигнала ^1H ЯМР определялось из модельных спектров как гиперполяризованного, так и термического ^{13}C -этилена с соответствующей шириной линии. В расчете рассматривалась полная спиновая система молекулы ^{13}C -этилена, содержащей четыре протона и одно ядро ^{13}C ; при этом предполагалось, что в исходном состоянии только два протона в *син*-положениях находились в синглетном состоянии, а остальные ядра не были поляризованы. Значения констант спин-спиновой взаимодействия были взяты из работы [7]. Теоретическое усиление сигнала при ширине линии 8 Гц, напряженности магнитного поля 7.05 Тл и температуре 120°C составило 8470. Таким образом, поляризация ядер ^1H для ^{13}C -этилена составила 1.7% в случае катализатора Ir^P . В расчетах не учитывалось влияние ядерной спиновой релаксации. Видно, что в экспериментальном спектре сигналы протонов, находящихся в метиленовой группе у атома ^{13}C , значительно уширены (сигналы при δ 5.55 и 5.05 м. д.), что связано с эффективной релаксацией протонов из-за присутствия ядра ^{13}C .

Сравнимые уровни поляризации были получены для ^{13}C -этилена в реакции гомогенного гидрирования ацетилена на катализаторе Уилкинсона [7]. Кроме того, наблюдение сигналов аналогичного вида для гиперполяризованного ^{13}C -этилена указывает на то, что механизм гомогенного гидрирования ацетилена на иммобилизованном комплексе Ir^P сохраняется.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приготовление иммобилизованных катализаторов. Для получения иммобилизованных комплексов иридия и родия были использованы следующие модифицированные силикагели: 3-меркаптопропил-силикагель $\text{SiO}_2-\text{C}_3\text{H}_6-\text{SH}$ (Sigma-Aldrich, каталожный номер 538086, размер гранул 40–70 мкм, концентрация привитых SH-групп 1.2 ммоль г^{-1}) и 2-дифенилфосфиноэтил-силикагель $\text{SiO}_2-\text{C}_2\text{H}_4-\text{PPh}_2$ (Sigma-Aldrich, каталожный номер 538019, размер гранул 40–70 мкм, концентрация привитых PPh_2 -групп 0.7 ммоль г^{-1}). Комплекс $[\text{Rh}_2(\text{COD})_2(\mu-\text{Cl})_2]$ получали восстановлением хлорида родия (III) (массовое содержание Rh 38.76%, Красцветмет) этанолом (предварительно перегнан в атмосфере аргона; 95%, Фарм М) в присутствии 1,5-циклооктадиена (>98%, Sigma-Aldrich, каталожный номер 29580) в соответствии с методикой, описанной в работе [29]. Состав и строение полученного комплекса $[\text{Rh}_2(\text{COD})_2(\mu-\text{Cl})_2]$ подтверждали методами спектроскопии ^1H и ^{13}C ЯМР, ИК-спектроскопии и элементного анализа. Комплекс $[\text{Ir}_2(\text{COD})_2(\mu-\text{Cl})_2]$ (99%, STREM Chemicals Inc., каталожный номер 77-0400) использовали без предварительной очистки. Иммобилизация комплексов иридия и родия заключалась в координационном связывании исходных комплексов $[\text{Ir}_2(\text{COD})_2(\mu-\text{Cl})_2]$ и $[\text{Rh}_2(\text{COD})_2(\mu-\text{Cl})_2]$ с ковалентно привитыми лигандами силикагеля ($\text{SiO}_2-\text{C}_3\text{H}_6-\text{SH}$ или $\text{SiO}_2-\text{C}_2\text{H}_4-\text{PPh}_2$). Приготовление иммобилизованных комплексов проводили в инертной атмосфере. Навески 0.5 г модифицированного силикагеля и комплекса (0.15 г $[\text{Ir}_2(\text{COD})_2(\mu-\text{Cl})_2]$ или 0.13 г $[\text{Rh}_2(\text{COD})_2(\mu-\text{Cl})_2]$) помещали в сосуд Шленка и сушили в вакууме в течение 30 мин. Затем добавляли сухой дегазированный бензол (>98%, АО “База № 1 Химреактивов”). Реакционную смесь выдерживали 24 ч при постоянном перемешивании без нагревания. Избыток растворителя декантировали. Осадок многократно промывали бензолом и метанолом до устойчивых бесцветных промывных вод. Далее образцы сушили под вакуумом в течение 4–5 ч.

Приготовление нанесенных металлических катализаторов. В качестве носителя использовали оксид кремния SiO_2 (Davisil, 0.25–0.50 мкм, влагоемкость 1.8 мл г^{-1}), предварительно просушенный при 120°C . Приготовление катализаторов проводили методом пропитки по влагоемкости. Для получения катализатора 5 вес. % Rh/ SiO_2 навеску оксида кремния пропитывали раствором нитрата родия (III) (содержание Rh 128 мг мл^{-1} ; приготовлен путем растворения $\text{Rh}(\text{OH})_3$ в азотной кислоте). Для приготовления катализатора 5 вес. % Ir/ SiO_2 в качестве предшественника использовали гексахлороиридную кислоту $\text{H}_3[\text{IrCl}_6]$,

образующуюся при растворении гидрата хлорида иридия (III) (Sigma Aldrich) в соляной кислоте ("ос. ч.", Сигма Тек). Солянокислый раствор упаривали досуха, после чего сухой остаток растворяли в дистиллированной воде; полученным раствором пропитывали навеску оксида кремния. Образцы сушили на воздухе сутки, а затем при 120°C в течение 3 ч. Далее образцы прокаливали при 400°C в течение 4 ч.

Определение массового содержания металлов. Массовое содержание металла в полученных катализаторах определяли методом рентгенофлуоресцентного анализа с использованием рентгеновского спектрометра VRA-30, оснащенного Станоном; погрешность определения составила 5%.

Исследования электронного состояния иридия и родия в иммобилизованных катализаторах методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Измерения проводили на фотоэлектронном спектрометре SPECS (Германия), оснащенный полусферическим анализатором PNOIBOS-150 MCD-9 и источником нехроматизированного рентгеновского излучения MgK_{α} ($h\nu = 1253.6$ эВ, 200 Вт). Образцы закрепляли на держателе с помощью двусторонней токопроводящей медной клейкой ленты (3M®, США). Спектры РФЭС записывали для свежеприготовленных образцов, при этом время контакта образцов с воздухом минимизировали. Шкалу энергий связи ($E_{св}$) предварительно калибровали по положению пиков: $Au4f_{7/2}$ (84.0 эВ) и $Cu2p_{3/2}$ (932.7 эВ) [30]. Для калибровки спектров в качестве внутреннего стандарта использовали линию $Si2p$ кремния в составе носителя ($E_{св} = 103.3$ эВ) [30]. Для определения зарядового состояния и соотношения атомных концентраций элементов на поверхности были использованы регионы $Si2p$, $S2p$, $P2p$, $Cl2p$, $Rh3d$ и $Ir4f$. Спектры обрабатывали в программе XPSPeak 4.1 [31]. Значения энергий связи и площади фотоэлектронных пиков определяли после вычитания фона по методу Ширли и анализу формы спектральной линии с использованием линейной комбинации функций Гаусса и Лоренца. Соотношения поверхностных атомных концентраций элементов рассчитывали из интегральных интенсивностей пиков, отнесенных к факторам элементной чувствительности с учетом функции пропускания анализатора [30].

Гидрирование ацетилена. Водород (99.999%, АльфаГаз, Новосибирск, Россия) и ацетилен (марка А, 99.5%, Промгаз, Новосибирск, Россия) использовали в экспериментах без предварительной очистки. В спектрах 1H ЯМР зарегистрированы сигналы ацетона, присутствующего в баллоне в качестве растворителя ацетилена для нейтрализации его взрывоопасных свойств. Водород, обогащенный *para*-изомером до 99–100%, получали

пропускаям H_2 над катализатором *ortho-para*-конверсии $FeO(OH)$ при 24 К.

Ацетилен и параводород смешивали в мольном соотношении 1 : 4 при помощи сконструированной в лаборатории газораспределительной системы. В эксперименте смесь ацетилен/*p*- H_2 поступала к катализатору на дне ампулы ЯМР через тефлоновый капилляр. Давление в системе создавалось при помощи обратного клапана, настроенного на 3.7 бар. Клапан подсоединялся к тефлоновому капилляру, по которому продукты реакции вытекали из системы. Скорость подачи газовой смеси регулировали ротаметром (Aalborg, США). Ампулу ЯМР с навеской катализатора и газовой смесью термостатировали при 120°C внутри спектрометра ЯМР Bruker AV 300 (300 МГц). Таким образом осуществлялся эксперимент PASADENA (Parahydrogen And Synthesis Allow Dramatically Enhanced Nuclear Alignment) [27]. Спектры 1H ЯМР PASADENA регистрировали в газовой фазе непосредственно во время пропускания реакционной смеси с использованием радиочастотного 45°-го импульса. Для определения уровней конверсии спектры 1H ЯМР записывали в тепловом равновесии с использованием 90°-го импульса для газа, выходящего из ампулы ЯМР с катализатором. Для этого экспериментальную установку оборудовали второй ампулой ЯМР, куда продукты реакции по системе капилляров подавались из ампулы с катализатором. Этот подход позволял быстро разделять продукты реакции и катализатор, что исключало протекание реакции во время записи спектров 1H ЯМР после остановки потока реагентов. Детальная схема установки представлена в работе [20]. Конверсию ацетилена определяли по соотношению интегральных интенсивностей сигналов продуктов (этилен, этан и др.) к сумме интегральных интенсивностей сигналов продуктов и непрореагировавшего ацетилена в спектрах 1H ЯМР в тепловом равновесии.

Катализаторы Ir^S и Rh^S не показали чувствительности к кислороду воздуха, по этой причине хранение этих катализаторов и перенос в ампулу ЯМР осуществлялось на воздухе. Катализатор Ir^P является чувствительным к кислороду соединением [32]. Все манипуляции с этим катализатором (хранение, перенос в ампулу ЯМР) проводили в инертной атмосфере Ar в перчаточном боксе.

ВЫВОДЫ

В работе приготовлены иммобилизованные комплексы родия (I) и иридия (I) за счет координации димерных комплексов $[Ir_2(COD)_2(\mu-Cl)_2]$ или $[Rh_2(COD)_2(\mu-Cl)_2]$ к группам $-SH$ (Rh^S , Ir^S) или $-PPh_2$ (Ir^P) линкерных цепочек модифицированного силикагеля. Полученные иммобили-

зованные комплексы охарактеризованы методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Привитые катализаторы были испытаны в реакции гидрирования ацетилена параводородом. Установлено, что заметная каталитическая активность проявляется при температуре 120°C. Природа активного металла существенным образом не влияет на селективность к образованию этилена, ее значение варьировалось от 79 до 89% для иммобилизованных комплексов. Однако было продемонстрировано, что только привитые иридиевые катализаторы Ir^S и Ir^P проявили значительную селективность к парному присоединению параводорода. В работе впервые удалось зарегистрировать сигналы ¹H ЯМР от гиперполяризованного ¹³C-этилена непосредственно в газовой фазе в реакции гидрирования параводородом ацетилена с природным содержанием изотопа ¹³C на катализаторах Ir^S и Ir^P.

Анализ формы линий поляризованного ¹³C-этилена однозначно указывает на то, что присоединение водорода к тройной связи ацетилена на иридиевых иммобилизованных комплексах протекает стереоселективно по пути *син*-присоединения. Поляризация ядер ¹H для ¹³C-этилена составила 1.7% при использовании иммобилизованного комплекса Ir^P; сравнимые уровни поляризации были получены в гомогенной реакции гидрирования ацетилена на катализаторе Уилкинсона в работе [7]. Таким образом, впервые подтверждается сохранение механизма гомогенного гидрирования ацетилена на иммобилизованном комплексе Ir^P. Данные результаты косвенно указывают на то, что для молекул ¹²C₂H₄ происходит обогащение ядерных спиновых изомеров в газовой фазе за счет использования параводорода в реакции гидрирования ацетилена. Следует также добавить, что спектроскопия ЯМР в сочетании с методом индуцированной поляризации ядер может быть простым и эффективным аналитическим инструментом для регистрации обогащения ядерных спиновых изомеров молекул.

БЛАГОДАРНОСТИ

Л.М.К., А.В.Н., Р.И.К. и В.И.Б. выражают благодарность Институту катализа им. Г.К. Борескова СО РАН за возможность проведения исследований синтезированных катализаторов методом РФЭС. И.В.С., С.В.С., Д.Б.Б. и И.В.К. благодарят Министерство науки и высшего образования РФ за доступ к спектрометру ЯМР.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Разработка методик синтеза описанных катализаторов, а также их исследований методом РФЭС вы-

полнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 19-13-00172-П).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bos A.N.R., Westerterp K.R.* // Chem. Eng. Process. Process Intensif. 1993. V. 32. P. 1–7.
[https://doi.org/10.1016/0255-2701\(93\)87001-B](https://doi.org/10.1016/0255-2701(93)87001-B)
2. *Zhivonitko V.V., Kovtunov K.V., Chapovsky P.L., Koptuyug I.V.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2013. V. 52. P. 13251–13255.
<https://doi.org/10.1002/anie.201307389>
3. *Chapovsky P.L., Zhivonitko V.V., Koptuyug I.V.* // J. Phys. Chem. A. 2013. V. 117. P. 9673–9683.
<https://doi.org/10.1021/jp312322f>
4. *Гельмуханов Ф.Х., Шалагин А.М.* // Письма в ЖЭТФ. 1979. V. 29. P. 773–776.
5. *Sun Z.-D., Takagi K., Matsushima F.* // Science. 2005. V. 310. P. 1938–1941.
<https://doi.org/10.1126/science.1120037>
6. *Eills J., Budker D., Cavagnero S., Chekmenev E.Y., Elliott S.J., Jannin S., Lesage A., Matysik J., Meersmann T., Prisner T., Reimer J.A., Yang H., Koptuyug I.V.* // Chem. Rev. 2023. V. 123. P. 1417–1551.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.2c00534>
7. *Ковтунов К.В., Буруева Д.Б., Связов С.В., Сальников О.Г., Гудсон Б.М., Чекменев Э.Ю., Коптюг И.В.* // Изв. АН. Сер. Хим. 2021. V. 12. P. 2382–2389.
8. *Покоцьева Е.В., Святова А.И., Буруева Д.Б., Коптюг И.В.* // Изв. АН. Сер. Хим. 2023. V. 1. P. 1–19.
9. *Duckett S.B., Mewis R.E.* // Acc. Chem. Res. 2012. V. 45 P. 1247–1257.
<https://doi.org/10.1021/ar2003094>
10. *Koptuyug I.V., Kovtunov K.V., Burt S.R., Anwar M.S., Hilty C., Han S.-I., Pines A., Sagdeev R.Z.* // J. Am. Chem. Soc. 2007. V. 129. P. 5580–5586.
<https://doi.org/10.1021/ja068653o>
11. *Kovtunov K.V., Beck I.E., Bukhtiyarov V.I., Koptuyug I.V.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2008. V. 47. P. 1492–1495.
<https://doi.org/10.1002/anie.200704881>
12. *Kovtunov K.V., Zhivonitko V.V., Skovpin I.V., Barskiy D.A., Koptuyug I.V.* // Top. Curr. Chem. 2013. V. 338. P. 123–180.
https://doi.org/10.1007/128_2012_371
13. *Pokochueva E.V., Burueva D.B., Kovtunova L.M., Bukhtiyarov A.V., Gladky A.Yu., Kovtunov K.V., Koptuyug I.V., Bukhtiyarov V.I.* // Faraday Discuss. 2021. V. 229. P. 161–175.
<https://doi.org/10.1039/C9FD00138G>
14. *Burueva D.B., Kovtunov K.V., Bukhtiyarov A.V., Barskiy D.A., Prosvirin I.P., Mashkovsky I.S., Baeva G.N., Bukhtiyarov V.I., Stakheev A.Yu., Koptuyug I.V.* // Chem. Eur. J. 2018. V. 24. P. 2547–2553.
<https://doi.org/10.1002/chem.201705644>
15. *Zhao E.W., Maligal-Ganesh R., Xiao C., Goh T.-W., Qi Z., Pei Y., Hagelin-Weaver H.E., Huang W., Bowers C.R.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2017. V. 56. P. 3925–3929.
<https://doi.org/10.1002/anie.201701314>
16. *Corma A., Salnikov O.G., Barskiy D.A., Kovtunov K.V., Koptuyug I.V.* // Chem. Eur. J. 2015. V. 21. P. 7012–7015.
<https://doi.org/10.1002/chem.201406664>

17. Skovpin I.V., Zhivonitko V.V., Koptyug I.V. // Appl. Magn. Reson. 2011. V. 41. P. 393–410. <https://doi.org/10.1007/s00723-011-0255-z>
18. Skovpin I.V., Zhivonitko V.V., Kaptein R., Koptyug I.V. // Appl. Magn. Reson. 2013. V. 44. P. 289–300. <https://doi.org/10.1007/s00723-012-0419-5>
19. Skovpin I.V., Zhivonitko V.V., Prosvirin I.P., Khabibulin D.F., Koptyug I.V. // Z. Phys. Chem. 2017. V. 231. P. 575–592. <https://doi.org/10.1515/zpch-2016-0824>
20. Skovpin I.V., Kovtunova L.M., Nartova A.V., Kvon R.I., Bukhtiyarov V.I., Koptyug I.V. // Catal. Sci. Technol. 2022. V. 12. P. 3247–3253. <https://doi.org/10.1039/D1CY02258J>
21. Crabtree R.H., Morris G.E. // J. Organomet. Chem. 1977. V. 135. P. 395–403. [https://doi.org/10.1016/S0022-328X\(00\)88091-2](https://doi.org/10.1016/S0022-328X(00)88091-2)
22. Yamada T., Matsuo T., Ogawa A., Ichikawa T., Kobayashi Y., Masuda H., Miyamoto R., Bai H., Meguro K., Sawama Y., Monguchi Y., Sajiki H. // Org. Process Res. Dev. 2018. V. 23. P. 462–469. <https://doi.org/10.1021/acs.oprd.8b00291>
23. Huang L., Ang T.P., Wang Z., Tan J., Chen J., Wong P.K. // Inorg. Chem. 2011. V. 50. P. 2094–2111. <https://doi.org/10.1021/ic100824e>
24. Cruden C.M., Sateesh M., Lewis R. // J. Am. Chem. Soc. 2005. V. 127. P. 10045–10050. <https://doi.org/10.1021/ja0430954>
25. Holsboer F., Beck W., Bartunik H.D. // J. Chem. Soc., Dalt. Trans. 1973. P. 1828–1829. <https://doi.org/10.1039/DT9730001828>
26. Fernando N.K., Cairns A.B., Murray C.A., Thompson A.L., Dickerson J.L., Garman E.F., Ahmed N., Ratcliff L.E., Regoutz A. // J. Phys. Chem. A. 2021. V. 125. P. 7473–7488. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.1c05759>
27. Bowers C.R., Weitekamp D.P. // J. Am. Chem. Soc. 1987. V. 109. P. 5541–5542. <https://doi.org/10.1021/ja00252a049>
28. Salnikov O.G., Kovtunov K.V., Barskiy D.A., Khudorozhkov A.K., Inozemtseva E.A., Prosvirin I.P., Bukhtiyarov V.I., Koptyug I.V. // ACS Catal. 2014. V. 4. P. 2022–2028. <https://doi.org/10.1021/cs500426a>
29. Giordano G., Crabtree R.H., Heintz R.M., Forster D., Morris D.E. Di- μ -chloro-bis(η^4 -1,5-cyclooctadiene)dirhodium (I). In: Inorganic syntheses. V. 19. Shriver D.F. (Ed.). John Wiley & Sons, 1979. P. 218–220. <https://doi.org/10.1002/9780470132500.ch50>
30. Moulder J.F., Stickle W.F., Sobol P.E., Bomben K.D. Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy. 2nd edn. Perkin-Elmer Corp., Eden Prairie, MN, USA, 1992.
31. XPSPEAK, свободно распространяемое программное обеспечение для анализа спектров РФЭС // <http://xpspeak.software.informer.com/4.1/> (ссылка активна на 27.12.2022).
32. Квон Р.И., Нартова А.В., Ковтунова Л.М., Бухтияров В.И. // Журн. структ. хим. 2023. V. 64. P. 106142. https://doi.org/10.26902/JSC_id106142

NONEQUILIBRIUM NUCLEAR SPIN STATES OF ETHYLENE DURING ACETYLENE HYDROGENATION WITH PARAHYDROGEN OVER IMMOBILIZED IRIIDIUM COMPLEXES

I. V. Skovpin^a, S. V. Sviyazov^{a,b}, D. B. Burueva^a, L. M. Kovtunova^{a,c}, A. V. Nartova^c, R. I. Kvon^c, Academician of the RAS V. I. Bukhtiyarov^c, and Corresponding member of the RAS I. V. Koptyug^{a,#}

^aInternational Tomography Center, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, 630090 Novosibirsk, Russian Federation

^bNovosibirsk State University, 630090 Novosibirsk, Russian Federation

^cBoreskov Institute of Catalysis, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, 630090 Novosibirsk, Russian Federation

[#]E-mail: koptyug@tomo.nsc.ru

In this work rhodium and iridium immobilized complexes were prepared and characterized by X-ray photoelectron spectroscopy. For the first time, hyperpolarized ¹³C-ethylene was detected directly in the gas phase during acetylene hydrogenation with parahydrogen on immobilized iridium complexes. The line shape of polarized ¹³C-ethylene unambiguously indicates that the hydrogen addition to the triple bond of acetylene on immobilized iridium complexes proceeds *via syn*-addition. It has been shown that the selective acetylene hydrogenation with parahydrogen over immobilized iridium complexes is an effective chemical method for enriching the nuclear spin isomers of ethylene.

Keywords: hyperpolarization, parahydrogen, parahydrogen-induced polarization, NMR, heterogeneous catalysis, immobilized complexes, XPS, selective hydrogenation, ethylene

УДК 123.45.678

Статья посвящается юбилею академика РАН Ирины Петровны Белецкой

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ДВУХФАЗНОГО КАТАЛИТИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА В ПРИСУТСТВИИ ПОЛИМЕРНЫХ МИКРОГЕЛЕЙ

© 2023 г. Р. А. Гумеров¹, М. В. Анахов¹, И. И. Потемкин^{1,*}

Поступило 03.02.2023 г.

После доработки 11.04.2023 г.

Принято к публикации 24.04.2023 г.

Методом диссипативной динамики частиц впервые смоделирована реакция двухфазного катализа с адсорбированными на границе фаз микрогелями с каталитическими группами. Показано, что скорость каталитического процесса возрастает со степенью деформации полимерной сетки, которая зависит от доли сшивателя и растворимости полимера в обеих фазах. Установлено, что наибольшая скорость катализа наблюдалась для случая, когда микрогель оказывался растворим в обеих фазах ввиду увеличения его пористости (по сравнению с амфифильными микрогелями) и площади контакта “вода—микрогель—масло” с одновременным уменьшением времени достижения реагентами каталитических групп за счет уплощения микрогеля. Полученные результаты могут быть полезны для повышения эффективности широкого спектра каталитических реакций рассмотренного типа за счет применения сетчатых макромолекул.

Ключевые слова: двухфазный катализ, микрогели, диссипативная динамика частиц

DOI: 10.31857/S268695352360006X, EDN: ZIEVFY

ВВЕДЕНИЕ

Микрогели — уникальные макромолекулярные объекты, представляющие собой полимерные сетки размером от десятков нанометров до нескольких микрон. Они сочетают в себе свойства полимеров, твердых коллоидных частиц и поверхностно-активных веществ [1, 2]. Будучи набухшими в хорошем растворителе, сетки могут деформироваться и становятся проницаемыми для него. В плохом же растворителе микрогели коллапсируют и приобретают в этом состоянии свойства твердых коллоидов. Кроме того, коллоидоподобное поведение проявляется в виде кристаллизации при увеличении концентрации частиц в растворе [3]. Наконец, микрогели известны своей высокой активностью на границе раздела жидкостей: адсорбируясь на межфазную границу, частицы претерпевают деформацию и уплощение, одновременно экранируя контакты между жидкостями и тем самым понижая поверх-

ностное натяжение, что позволяет провести параллель между такими объектами и поверхностно-активными веществами [4].

Современные методы синтеза позволяют получать микрогели заданного химического состава. Особый интерес представляют коллоидные сетки, содержащие различного рода каталитические группы (в том числе органокатализаторы [5]), поскольку они, подобно полимерным мицеллам [6–9], молекулярным щеткам [10, 11] и сверхразветвленным полимерам [12], могут служить основой для систем гетерогенного и межфазного катализа [13–19]. Недавние исследования показали, что скорость каталитического процесса в таких системах зависит как от доли катализатора, так и от структурных характеристик микрогеля [16, 17]. Однако данные выводы были сделаны лишь для отдельных систем, и в случае двухфазного катализа вопрос о влиянии таких параметров на скорость процесса остается малоизученным.

Наряду с экспериментальными исследованиями и теоретическими расчетами, компьютерное моделирование представляет собой удобный инструмент, позволяющий не только объяснить наблюдаемые явления, но и предсказать новые эф-

¹Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Физический факультет, 119991 Москва, Россия

*E-mail: igor@polly.phys.msu.ru

фекты. В частности, моделирование термочувствительных микрогелей показало прямую корреляцию между скоростью межфазного катализа и числом контактов между каталитическими группами и гидрофобными реагентами, которое, в свою очередь, зависело от степени локализации сетчатых макромолекул в органической фазе [18]. Кроме того, для микрогелей, адсорбированных на межфазной границе, показана возможность смешивания жидкостей в объеме сетки [20, 21]. Однако непосредственного моделирования процесса межфазного катализа в присутствии сетчатых частиц до сих пор не проводилось.

Настоящая работа посвящена изучению влияния химической структуры одиночных полимерных микрогелей на скорость межфазного катализа методом мезоскопического компьютерного моделирования.

МОДЕЛЬ И МЕТОД МОДЕЛИРОВАНИЯ

В качестве метода исследования была выбрана диссипативная динамика частиц (ДДЧ) [22–24], относящаяся к методам мезоскопического моделирования. В стандартном варианте ДДЧ все компоненты системы моделируются в явном виде посредством их аппроксимации сферическими частицами эквивалентного размера и массы, в то время как каждый тип частиц (далее – ДДЧ-частиц) включает в себя группы атомов или молекулы низкомолекулярного вещества. Частицы взаимодействуют друг с другом посредством парных аддитивных сил:

$$\mathbf{F}_i = \sum_{i \neq j} (\mathbf{F}_{ij}^C + \mathbf{F}_{ij}^D + \mathbf{F}_{ij}^R + \mathbf{F}_{ij}^B), \quad (1)$$

где \mathbf{F}_{ij}^C – консервативная сила, отвечающая за отталкивание между частицами посредством “мягкого” потенциала, характеризуемого параметром a_{ij} [22] (чем больше его значение, тем сильнее будет отталкивание между частицами i и j); \mathbf{F}_{ij}^D , \mathbf{F}_{ij}^R – соответственно диссипативная и случайная силы, играющие в сочетании роль термостата; \mathbf{F}_{ij}^B – сила, удерживающая частицы полимера в цепи и действующая только между соседними частицами цепочки, описываемая в данном случае гармоническим потенциалом с коэффициентом жесткости k_s и равновесной длиной связи r_0 . Сумма в формуле (1) берется по всем N частицам в системе, а первое слагаемое присутствует только в пределах радиуса обрезки потенциала r_c , обычно служащего характерной шкалой размеров. Эволюция системы описывается системой N уравнений Ньютона, где все величины измеряются в единицах массы частиц m , тепловой энергии $k_B T$ (k_B – постоянная Больцмана, T – температура) и радиуса обрезки r_c . Средняя плотность систем ρ при-

нимается равной трем, что является стандартным значением [24]. В таком случае значение параметра a_{ij} (в единицах $k_B T/r_c$) может быть связано с параметром Флори–Хаггинса χ_{ij} линейным соотношением [24]:

$$a_{ij} \approx a_{ii} + 3.27\chi_{ij}, \quad (2)$$

где $a_{ii} = 25$ для всех ДДЧ-частиц одного типа [22, 24].

Модели микрогелей были сконструированы на основе алмазоподобной решетки [18, 20, 21] по следующему алгоритму: (i) полностью вытянутые субцепи полимера соединяются тетрафункциональными частицами сшивателя, расположенными в узлах элементарной ячейки; длина субцепей определяет степень сшитости микрогеля – чем короче субцепи, тем более плотно шит микрогель; (ii) на основе ячейки строится трехмерная сетка, состоящая из нескольких продублированных вдоль осей координат исходных ячеек; (iii) для достижения сферической формы в центре структуры помещается сфера заданного радиуса, вне которой все частицы удаляются. Были рассмотрены сетки с длиной субцепей $M = 5, 10$ (доля сшивателя примерно 10 и 5% соответственно [21]) и общим числом порядка 50000 частиц. Далее к сегментам субцепей сорта А в качестве боковых групп были привиты частицы катализатора сорта С, доля которых c_{cat} составляла 5 и 10% от начального числа сегментов. Кроме того, была изучена амфифильная сетка, где половина частиц микрогеля состояла из частиц сорта А, а вторая – из частиц сорта В [21]. Сами субцепи рассматриваются как гибкие, вследствие чего были выбраны следующие параметры сил связей: $k_s = 100$ и $r_0 = 0.7$ [25].

Моделируемые системы содержали частицы жидкостей сорта О (масло) и W (вода), играющих роль номинальных органического растворителя (масло) и воды и считающихся несовместимыми друг с другом (табл. 1). Выбор параметра $a_{OW} = 60$ позволит обеспечить плоскую межфазную границу и пренебрежимо малую долю воды/масла в соответствующей противоположной фазе [20]. Помимо этого, системы также содержали частицы реагентов сортов S_W и S_O , совместимых с водой и маслом соответственно и имеющих для удобства одинаковые взаимодействия с противоположными фазами. Для случая амфифильной сетки сегменты сорта В растворимы только в масле, а сегменты сорта А – только в воде [21]. В остальных случаях сегменты микрогелей рассматривались как растворимыми, так и нерастворимыми в масле. Наконец, частицы катализатора для всех случаев считались растворимыми только в водной фазе, но при этом совместимыми с обоими сортами реагентов [16]. Полный набор параметров взаимодействия a_{ij} (включая продукты реакции P_W и P_O , см. далее) для всех сортов ДДЧ-частиц приведен в табл. 1.

Моделирование систем проводили в программном пакете LAMMPS с открытым исходным кодом [26] и с шагом по времени $\Delta t = 0.02\tau$, где τ – характерная единица времени [24]. Частицы помещались в ячейку моделирования с размерами $L_x = L_y = 80r_c$ и $L_z = 120r_c$. Число частиц, составляющих фазы масла и воды, было одинаковым, а исходная доля реагентов составляла 20% от каждой фазы. Одиночные микрогели, адсорбированные на сформированной плоской межфазной границе “вода–масло”, изначально уравнивались в течение 1×10^6 шагов. Далее в течение 5×10^6 шагов (времени, необходимом для достижения более 70% конверсии субстратов в продукты, см. далее) моделировалась каталитическая реакция, реализуемая по схеме 1): (i) когда частица субстрата S_w или S_o оказывается рядом с частицей катализатора на расстоянии меньше, чем R_{react} , то с вероятностью $p = 0.5$ между ними формируется временная связь; (ii) если в течение промежутка времени, равного 100 шагам, к связанной с катализатором частице реагента приблизится на такое же расстояние R_{react} частица реагента из противоположной фазы, то между ними также образуется временная связь с той же вероятностью $p = 0.5$; (iii) считается, что в этот момент все условия для реакции выполняются, происходит превращение частиц субстратов в частицы гидрофильного и гидрофобного продуктов типов P_w и P_o соответственно, все временные связи разрушаются, частицы продуктов свободно уходят в соответствующие фазы. Данная схема является упрощенной версией реакции окисления жирорастворимых альдегидов в присутствии селеносодержащего катализатора, входящего в состав сетки микрогеля [16].

Таблица 1. Параметры взаимодействия ДДЧ-частиц (в единицах $k_B T/r_c$)

a_{ij}	A	B	C	W	O	S_w	S_o	P_w	P_o
A	25	35	25	25	25;35	25	35	25	35
B		25	25	35	25	35	25	35	25
C			25	25	35	25	25	25	35
W				25	60	25	60	25	60
O					25	60	25	60	25
S_w						25	60	25	60
S_o							25	60	25
P_w								25	60
P_o									25

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Изображения моделируемых систем по прошествии 2.5×10^6 шагов от начала реакции приведены на рис. 1. Локализация и деформация микрогелей на межфазной границе являются следствием экранирования невыгодных взаимодействий “вода–масло” и понижением поверхностной энергии системы [4, 20]. Визуальный анализ изображений позволяет сделать вывод, что наименьшая скорость катализа наблюдается для случая, показанного на рис. 1а, соответствующего микрогелю с наименьшей длиной субцепи и долей каталитических групп ($M = 5$, $c_{\text{cat}} = 5\%$). В то же время скорость процесса повышается как при увеличении доли каталитических групп в сетке (рис. 1б), так и при увеличении длины субцепи (рис. 1в), повышении афинности полимерной сетки к органической фазе (рис. 1д) или при переходе от гомополимерной сетки к амфифильной (рис. 1г). Для

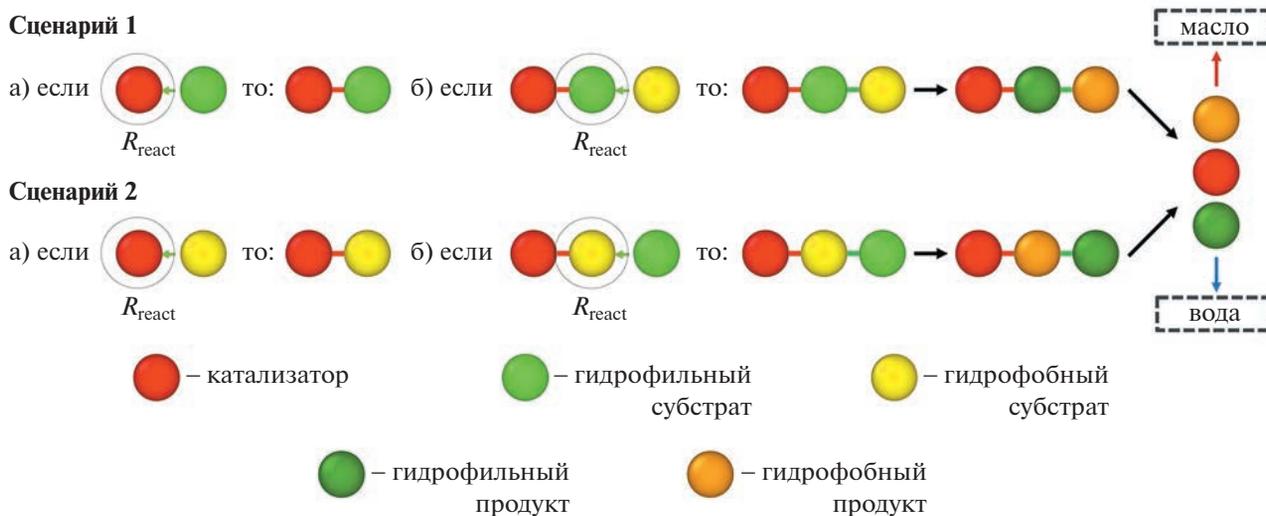


Схема 1. Сценарии реакции межфазного катализа, реализуемого в моделировании.

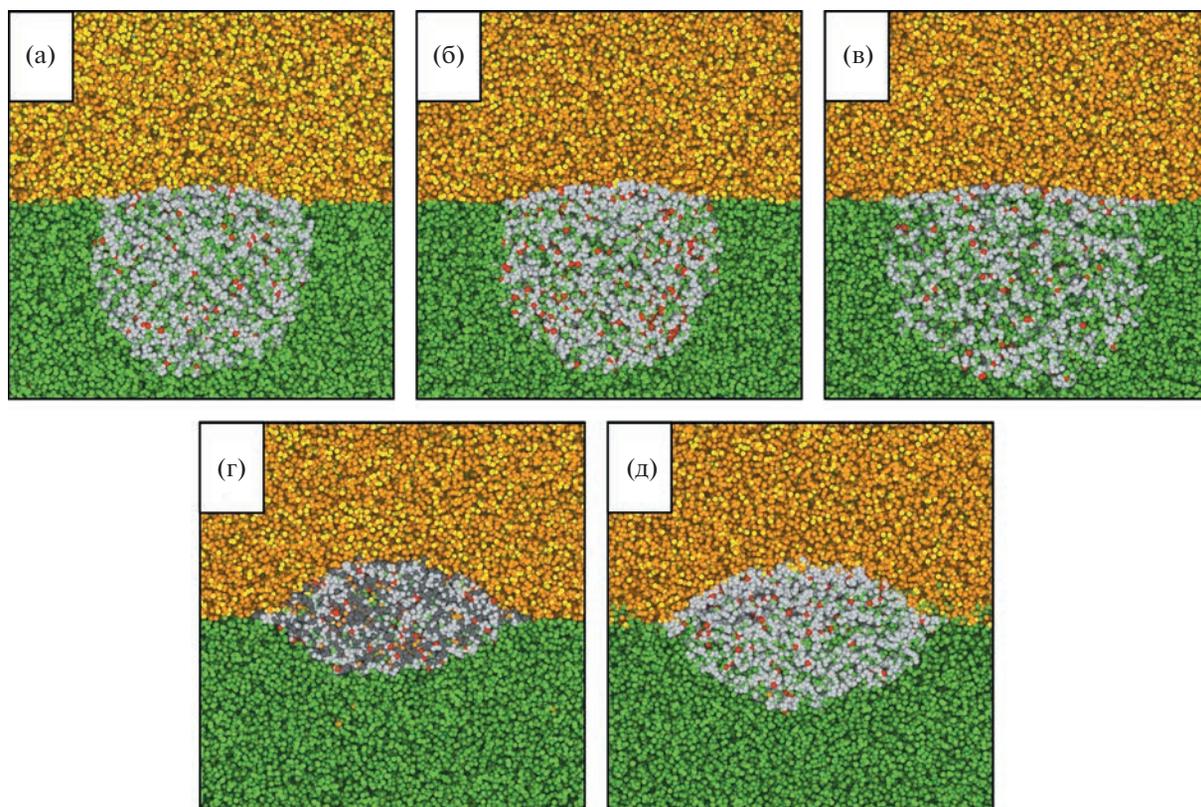


Рис. 1. Боковые изображения (срезы через центр масс) систем с одиночными микрогелями в процессе межфазного катализа на шаге моделирования $t = 2.5 \times 10^6$. Частицы микрогеля показаны серым и темно-серым цветами, цвета остальных частиц соответствуют их цветам на схеме 1. Характеристики микрогелей: (а) $M = 5$, $c_{\text{cat}} = 5\%$, $a_{\text{AO}} = 35$; (б) $M = 5$, $c_{\text{cat}} = 10\%$, $a_{\text{AO}} = 35$; (в) $M = 10$, $c_{\text{cat}} = 5\%$, $a_{\text{AO}} = 35$; (г) $M = 5$, $c_{\text{cat}} = 5\%$, $a_{\text{AO}} = 35$, амфифильная сетка; (д) $M = 5$, $c_{\text{cat}} = 5\%$, $a_{\text{AO}} = 25$.

последних трех случаев можно заметить, что площадь, занимаемая микрогелем на межфазной границе, оказывается большей, чем для случая на рис. 1а, за счет увеличения степени деформации [20, 21]. Вследствие этого вероятность контактов частиц катализатора с субстратами обоих типов возрастает. Таким образом, данный эффект является одним из основных факторов, повышающих скорость межфазной реакции аналогично повышению доли катализатора в сетке.

Для более детального анализа моделируемых систем и количественной оценки скорости реакций в них были построены графики зависимости степени превращения реагентов от времени моделирования (рис. 2). Можно видеть, что эффективность от удвоения доли катализатора в сетке сопоставима с эффективностью уменьшения плотности сшивки (рис. 2, кривые 2 и 3). Кроме того, переход к амфифильному микрогелю приводит к еще большему ускорению реакции (кривая 4), а наибольшая эффективность наблюдается для случая, когда сетка оказывается растворима в обеих фазах (кривая 5). Причинами различий между скоростями катализа в рассматриваемых системах являются следующие факторы. С одной

стороны, уменьшение плотности сшивки способствует увеличению степени набухания сетки и ускорению диффузии вещества внутрь нее, что, в свою очередь, приводит к увеличению скорости реакции. С другой стороны, в этом случае значительная часть катализатора остается локализованной вдали от органической фазы, по сравнению с более плотно сшитыми амфифильной сеткой и сеткой с одинаковой растворимостью в жидкостях (рис. 1). Помимо более симметричного расположения относительно межфазной границы внутри последних, как ожидается, должно также происходить смешивание жидкостей, приводящее к повышению вероятности тройных контактов между катализатором и субстратами [20, 21]. При этом доля полимера в амфифильном микрогеле оказывается большей, что является причиной замедления реакции относительно гомополимерной сетки (рис. 2, кривые 4 и 5 соответственно).

Для подтверждения выводов по изучаемым системам были построены профили плотности вдоль нормали к межфазной границе через центральную часть полимерных сеток (рис. 3). Видно, что плотность полимера оказывается нерав-

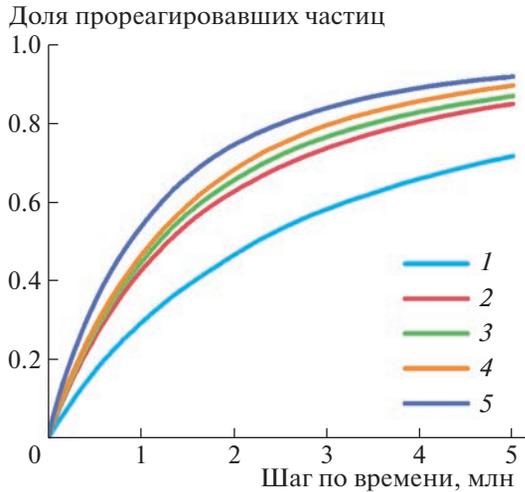


Рис. 2. Зависимость доли прореагировавших частиц субстратов от времени для каталитических систем с микрогелями со следующими характеристиками: (1) $M = 5$, $c_{\text{cat}} = 5\%$, $a_{\text{AO}} = 35$; (2) $M = 5$, $c_{\text{cat}} = 10\%$, $a_{\text{AO}} = 35$; (3) $M = 10$, $c_{\text{cat}} = 5\%$, $a_{\text{AO}} = 35$; (4) $M = 5$, $c_{\text{cat}} = 5\%$, $a_{\text{AO}} = 35$, амфифильная сетка; (5) $M = 5$, $c_{\text{cat}} = 5\%$, $a_{\text{AO}} = 25$.

номерно распределенной внутри микрогелей и в случае гомополимерных сеток имеет максимум вблизи самой границы (координата $z = 0$) за счет экранирования контактов между несмешивающи-

мися фазами, что согласуется с прошлыми исследованиями [18]. В то же время, как и ожидалось, доля водорастворимого субстрата S_w в объеме сетки оказывается наибольшей при наименьшей плотности сшивки (рис. 3в). Внутри же амфифильной сетки наблюдается равномерное перемешивание жидкостей и растворенных в ней реагентов, однако их суммарная объемная доля оказывается наименьшей (рис. 3г). Наконец, при одинаковой растворимости в фазах видно, что, несмотря на то, что микрогель заполнен только водой и соответствующим субстратом, его положение оказывается более симметричным относительно межфазной границы (рис. 3д). Следует отметить, что состав жидкостей внутри такого микрогеля отличается от случая сетки без гидрофильного катализатора, где разделение фаз происходило строго в координате $z = 0$ [20].

Для завершения количественного анализа систем было рассчитано среднее число парных и тройных контактов между частицами катализатора и субстратами обоих сортов. Результаты приведены на рис. 4. Можно видеть, что при фиксированной концентрации катализатора наибольшее число контактов с гидрофильным субстратом S_w будет у микрогеля с наименьшей плотностью сшивки, а наименьшее — у амфифильного (столбики 3 и 4 на рис. 4а). Одновременно с этим для последнего случая число контактов с гидрофоб-

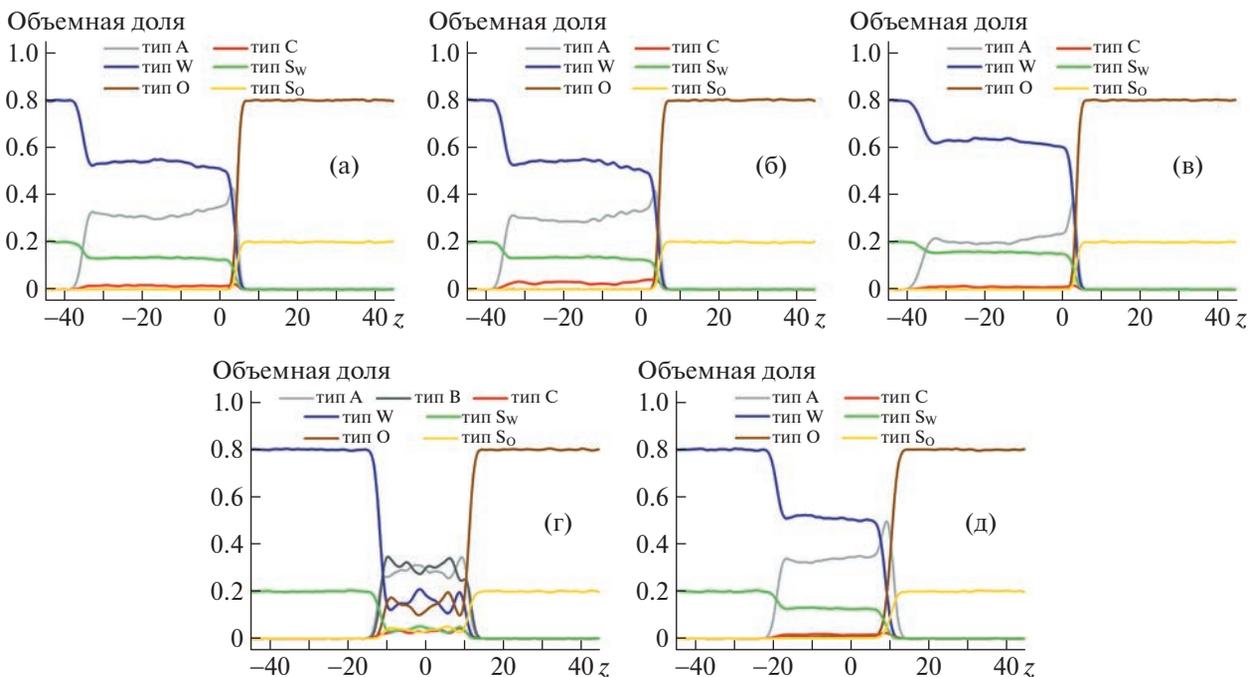


Рис. 3. Профили плотности вдоль нормали к границе фаз через центр масс микрогелей (оси z) для каталитических систем со следующими характеристиками: (а) $M = 5$, $c_{\text{cat}} = 5\%$, $a_{\text{AO}} = 35$; (б) $M = 5$, $c_{\text{cat}} = 10\%$, $a_{\text{AO}} = 35$; (в) $M = 10$, $c_{\text{cat}} = 5\%$, $a_{\text{AO}} = 35$; (г) $M = 5$, $c_{\text{cat}} = 5\%$, $a_{\text{AO}} = 35$, амфифильная сетка; (д) $M = 5$, $c_{\text{cat}} = 5\%$, $a_{\text{AO}} = 25$. Координата $z = 0$ соответствует межфазной границе вне микрогеля.

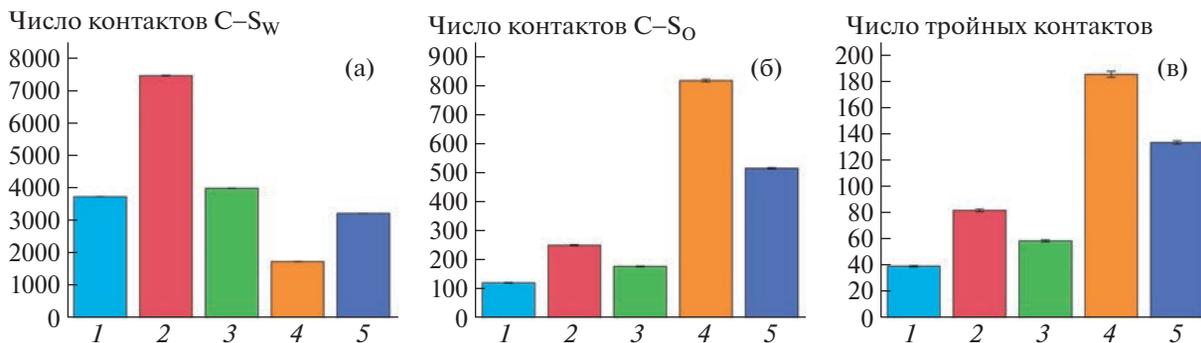


Рис. 4. Среднее число парных (а), (б) и тройных (в) контактов между частицами катализатора и субстратами S_W (а) и S_O (б) для каталитических систем с микрогелями со следующими характеристиками: (1) $M = 5$, $c_{cat} = 5\%$, $a_{AO} = 35$; (2) $M = 5$, $c_{cat} = 10\%$, $a_{AO} = 35$; (3) $M = 10$, $c_{cat} = 5\%$, $a_{AO} = 35$; (4) $M = 5$, $c_{cat} = 5\%$, $a_{AO} = 35$, амфифильная сетка; (5) $M = 5$, $c_{cat} = 5\%$, $a_{AO} = 25$.

ным субстратом S_O и число тройных контактов будут наибольшими среди всех рассматриваемых систем (рис. 4б, в). Второе место по количеству контактов подобного рода занимает микрогель с одинаковой растворимостью в воде и масле, что в совокупности с практически вдвое большим, чем для амфифильной сетки, количеством контактов $C-S_W$ обеспечивает наибольшую скорость межфазной реакции.

Полученные результаты позволяют сделать вывод, что наибольшая эффективность рассмотренной межфазной каталитической реакции достигается путем выбора сетки, обеспечивающей как наибольшую площадь покрытия межфазной границы, так и наибольшее число контактов между несмешивающимися фазами. Поскольку случай гомополимерного микрогеля, одинаково растворимого в водной и органической фазах, может считаться предельным и подходящим только для ограниченного числа полимерных основ (например, микрогели на основе поли- N -изопропилакриамида хорошо растворимы в воде и 1-октаноле, в то время как данные растворители плохо смешиваются между собой [27]), то наилучшим выбором будет амфифильная полимерная сетка с умеренной плотностью сшивки.

Помимо уже рассмотренных структурных параметров микрогеля важную роль будут также играть пространственное распределение каталитических групп внутри сетки [17], распределение точек сшивки (равномерное или варьирующееся от центра сетки к периферии), а также доля гидрофобных групп в случае амфифильных частиц. Наконец, наличие или отсутствие полости внутри микрогеля также может влиять на скорость каталитического процесса. Данные вопросы будут рассмотрены в последующих работах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые методом мезоскопического моделирования была изучена реакция межфазного катализа в присутствии микрогелей различной структуры. Установлено, что плотность сшивки и амфифильность сетки являются главными параметрами, позволяющими существенно изменять скорость реакции на границе несмешивающихся жидкостей. Полученные результаты показывают высокий практический потенциал применения коллоидных сеток для повышения эффективности межфазных каталитических процессов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Моделирование было проведено на суперкомпьютере "Ломоносов-2" [28].

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 21-73-30013.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Karg M., Pich A., Hellweg T., Hoare T., Lyon L.A., Crasous J.J., Suzuki D., Gumerov R.A., Schneider S., Potemkin I.I., Richtering W. // *Langmuir*. 2019. V. 35. P. 6231–6255. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.8b04304>
2. Anakhov M.V., Gumerov R.A., Potemkin I.I. // *Mendeleev Commun.* 2020. V. 30. P. 555–562. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2020.09.002>
3. Lyon L.A., Fernandez-Nieves A. // *Annu. Rev. Phys. Chem.* 2012. V. 63. P. 25–43. <https://doi.org/10.1146/annurev-physchem-032511-143735>
4. Richtering W. // *Langmuir*. 2012. V. 28 P. 17218–17229. <https://doi.org/10.1021/la302331s>
5. Zlotin S.G., Kucherenko A.S., Beletskaya I.P. // *Russ. Chem. Rev.* 2009. V. 78. P. 737–784. <https://doi.org/10.1070/RC2009v078n08ABEN004040>

6. *Beletskaya I.P., Kashin A.N., Litvinov A.E., Tyurin V.S., Valetsky P.M., van Koten G.* // *Organometallics*. 2006. V. 25. P. 154–158.
<https://doi.org/10.1021/om050562x>
7. *Beletskaya I.P., Khokhlov A.R., Tarasenko E.A., Tyurin V.S.* // *J. Organomet. Chem.* 2007. V. 692. P. 4402–4406.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2007.06.056>
8. *Beletskaya I.P., Kashin A.N., Khotina I.A., Khokhlov A.R.* // *Synlett*. 2008. P. 1547–1552.
<https://doi.org/10.1055/s-2008-1078430>
9. *Beletskaya I.P., Selivanova A.V., Tyurin V.S., Matveyev V.V., Khokhlov A.R.* // *Russ. J. Org. Chem.* 2010. V. 46. P. 157–161.
<https://doi.org/10.1134/S1070428010020016>
10. *Xiong L., Zhang H., Zhong A., He Z., Huang K.* // *Chem. Commun.* 2014. V. 50. P. 14778–14781.
<https://doi.org/10.1039/c4cc06573e>
11. *Ahmed E., Cho J., Friedmann L., Jang S.S., Weck M.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2022. V. 2. P. 2316–2326.
<https://doi.org/10.1021/jacsau.2c00367>
12. *Hajji C., Haag R.* Hyperbranched Polymers as Platforms for Catalysts. In: *Dendrimer Catalysis*. Gade L.H. (Ed.). Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg. V. 20. 2006. pp. 149–176.
https://doi.org/10.1007/3418_035
13. *Wiese S., Spiess A.C., Richtering W.* // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2013. V. 52. P. 576–579.
<https://doi.org/10.1002/anie.201206931>
14. *Ajmal M., Demirci S., Siddiq M., Aktas N., Sahiner N.* // *New J. Chem.* 2016. V. 40. P. 1485–1496.
<https://doi.org/10.1039/C5NJ02298C>
15. *Borrmann R., Palchyk V., Pich A., Rueping M.* // *ACS Catal.* 2018. V. 8. P. 7991–7996.
<https://doi.org/10.1021/acscatal.8b01408>
16. *Tan K.H., Xu W., Stefka S., Demco D.E., Kharandiuk T., Ivasiv V., Nebesnyi R., Petrovskii V.S., Potemkin I.I., Pich A.* // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2019. V. 58. P. 9791–9796.
<https://doi.org/10.1002/anie.201901161>
17. *Kleinschmidt D., Fernandes M.S., Mork M., Meyer A.A., Krischel J., Anakhov M.V., Gumerov R.A., Potemkin I.I., Rueping M., Pich A.* // *J. Colloid Interface Sci.* 2020. V. 559. P. 76–87.
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2019.10.005>
18. *Kleinschmidt D., Nothdurft K., Anakhov M.V., Meyer A.A., Mork M., Gumerov R.A., Potemkin I.I., Richtering W., Pich A.* // *Mater. Adv.* 2020. V. 1. P. 2983–2993.
<https://doi.org/10.1039/d0ma00407c>
19. *Sabadasch V., Dirksen M., Fandrich P., Cremer J., Biere N., Anselmetti D., Hellweg T.* // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2022. V. 14. P. 49181–49188.
<https://doi.org/10.1021/acscami.2c14415>
20. *Gumerov R.A., Rumyantsev A.M., Rudov A.A., Pich A., Richtering W., Möller M., Potemkin I.I.* // *ACS Macro Lett.* 2016. V. 5. P. 612–616.
<https://doi.org/10.1021/acsmacrolett.6b00149>
21. *Gumerov R.A., Filippov S.A., Richtering W., Pich A., Potemkin I.I.* // *Soft Matter*. 2019. V. 15. P. 3978–3986.
<https://doi.org/10.1039/C9SM00389D>
22. *Hoogerbrugge P.J., Koelman J.M.V.A.* // *Europhys. Lett.* 1992. V. 19. P. 155–160.
<https://doi.org/10.1209/0295-5075/19/3/001>
23. *Español P., Warren P.* // *Europhys. Lett.* 1995. V. 30. P. 191–196.
<https://doi.org/10.1209/0295-5075/30/4/001>
24. *Groot R.D., Warren P.B.* // *J. Chem. Phys.* 1997. V. 107. P. 4423–4435.
<https://doi.org/10.1063/1.474784>
25. *Gama Goicochea A., Romero-Bastida M., López-Rendón R.* // *Mol. Phys.* 2007. V. 105. P. 2375–2381.
<https://doi.org/10.1080/00268970701624679>
26. *Thompson A.P., Aktulga H.M., Berger R., Bolintineanu D.S., Brown W.M., Crozier P.S., in 't Veld P.J., Kohlmeyer A., Moore S.G., Nguyen T.D., Shan R., Stevens M.J., Tranchida J., Troit C., Plimpton S.J.* // *Comput. Phys. Commun.* 2022. V. 271. P. 108171.
<https://doi.org/10.1016/j.cpc.2021.108171>
27. *Komarova G.A., Kozhunova E.Yu., Potemkin I.I.* // *Molecules*. 2022. V. 27. P. 8549.
<https://doi.org/10.3390/molecules27238549>
28. *Voevodin V.V., Antonov A.S., Nikitenko D.A., Shvets P.A., Sobolev S.I., Sidorov I.Yu., Stefanov K.S., Voevodin V.V., Zhumatiy S.A.* // *Supercomput. Front. Innov.* 2019. V. 6. P. 4–11.
<https://doi.org/10.14529/jsfi190201>

COMPUTER SIMULATION OF BIPHASIC CATALYTIC PROCESS IN PRESENCE OF POLYMER MICROGELS

R. A. Gumerov^a, M. V. Anakhov^a, and I. I. Potemkin^{a,#}

^a*Lomonosov Moscow State University, Physics Department, 119991 Moscow, Russian Federation*

[#]*E-mail: igor@polly.phys.msu.ru*

Dissipative particle dynamics were used for the first time to simulate the reaction of biphasic catalysis with microgels adsorbed at the phase boundary with catalytic groups. It is shown that the rate of the catalytic process increases with the degree of deformation of the polymer network, which depends on the amount of the crosslinker and the solubility of the polymer in both phases. In this case, the highest rate of catalysis was observed for the microgel soluble in both phases due to an increase in its porosity (compared to amphiphilic microgels) and the “water–microgel–oil” contact area with a simultaneous decrease in the time for reagents to reach the catalytic groups due to the flattening of the microgel. The results obtained can be useful for increasing the efficiency of a wide range of catalytic reactions of the considered type through the use of network macromolecules.

Keywords: biphasic catalysis, microgels, dissipative particle dynamics