



ДОКЛАДЫ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК. ХИМИЯ, НАУКИ О МАТЕРИАЛАХ

www.sciencejournals.ru



СОДЕРЖАНИЕ

Том 513, 2023

ХИМИЯ

Эффективный синтез оптически чистых моно- и биядерных макроциклических полилактонов из касторового масла и себациновой кислоты

*Г. Ю. Ишмуратов, Н. И. Медведева, К. М. Саитов, М. П. Яковлева,
И. С. Назаров, А. Г. Толстиков* 5

Синтез полифункционального дендрона на основе галловой кислоты с использованием реакции азид-алкинового циклоприсоединения

А. М. Фатыхова, В. А. Бурилов, С. Е. Соловьева, И. С. Антипин 11

C(2)H-Алкилирование (бенз)оксазолов третичными алкилхлоридами и бромидами в условиях фотоиндуцируемого палладиевого катализа

И. В. Лаврентьев, А. В. Астахов, К. Е. Шепеленко, В. М. Чернышев 18

Неожиданное влияние N-гетероциклического карбена на каталитическую активность палладиевого комплекса в реакции кросс-сочетания K[C₆F₅BF₃] с арилхлоридами

Н. Ю. Адонин, А. Ю. Шабалин, С. А. Приходько, В. В. Бардин 29

Необычный подход к синтезу комплексов никеля и платины с 1,3,6-азадифосфациклогептанами

Э. И. Мусина, И. Д. Стрельник, И. А. Литвинов, А. А. Карасик 34

Новый количественный метод анализа натурального каучука непосредственно в корне растения-каучуконоса методом ЭПР спинового зонда

*Л. Ю. Мартиросян, В. М. Гольдберг, И. И. Барашкова, В. В. Каспаров,
Ю. Ц. Мартиросян, М. В. Мотякин, С. Н. Гайдамака, С. Д. Варфоломеев* 43

Совместное получение водорода и метанола без эмиссии CO₂ на основе матричной конверсии природного газа

В. С. Арутюнов, А. В. Никитин, В. И. Савченко, И. В. Седов 48

Изучение противоопухолевой активности *in vitro* йод-δ-лактонов 5Z,9Z-диеновых кислот

*Э. Х. Макарова, И. В. Ишбулатов, А. А. Макаров, Л. У. Джемилева,
У. М. Джемилев, В. А. Дьяконов* 54

Синтез и структура нового [5]ферроценофана

А. В. Медведев, А. В. Чураков, Д. П. Крутько, С. З. Вацадзе 62

Стеарин как субстрат для синтеза биологически активных ионных жидкостей

М. М. Сейткалиева, А. В. Вавина, Е. Н. Струкова 67

Синтез и противовирусная активность сополимеров оксикоричной кислоты с *N*-виниламидами

Н. А. Нестерова, А. А. Штро, Е. Ф. Панарин

77

Синтез новых полифункциональных циклических кеталей на основе замещенных 4-метилена-1,3-диоксоланов

Ю. Г. Борисова, Г. З. Раскильдина, Э. Р. Беляева, А. И. Мусин, Р. М. Султанова, С. С. Злотский

82

Фазообразование в щелочных титаносиликатных системах при гидротермальном синтезе

Л. Г. Герасимова, Е. С. Щукина, М. В. Маслова, А. И. Николаев

86

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

Новый подход к синтезу высокодисперсных двойных фосфатов лития–никеля и лития–кобальта с заданной морфологией

Н. В. Жаров, М. В. Маслова, А. И. Николаев

93

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

4-азидо-3-амино-1,2,5-оксадиазол: синтез, структурная характеристика и физико-химические свойства

С. П. Балабанова, А. А. Воронин, И. В. Федянин, А. Н. Пивкина, Д. Б. Мееров, Т. С. Конькова, Ю. Н. Матюшин, Ю. А. Стреленко, Л. Л. Ферштат

100

Новая стратегия синтеза высокоактивных катализаторов на основе $g\text{-C}_3\text{N}_4$ для фотокаталитического получения водорода под действием видимого света

К. О. Потапенко, С. В. Черепанова, Е. А. Козлова

109

Квантование электрической проводимости в слоистых мемристорных структурах $\text{Zr}/\text{ZrO}_2/\text{Au}$

А. С. Вохминцев, И. А. Петренёв, Р. В. Камалов, М. С. Карабанов, И. А. Вайнштейн, А. А. Ремпель

119

Информационная энтропия каталитической реакции

А. Д. Зими́на, А. А. Тухбатуллина, Д. Ш. Сабиров

125

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез высокоэнтропийных карбидов в режиме безгазового теплового взрыва

Ю. С. Вергунова, С. Г. Вадченко, И. Д. Ковалев, Д. Ю. Ковалев, А. С. Рогачев, М. И. Алымов

131

Влияние pH на надмолекулярные образования в растворах фульвокислот

Г. Н. Федотов, С. А. Шоба, И. В. Горепекин, О. А. Салимгареева, А. И. Сухарев, Т. А. Грачева

135

Фазовые равновесия в системе Li-Mn-Eu-O

Г. А. Бузанов, Г. Д. Нипан

139

Концентрационный тетраэдр системы Li-Mn-Eu-O

Г. А. Бузанов, Г. Д. Нипан

145

CONTENTS

Tom 513, 2023

CHEMISTRY

Effective Synthesis of Optically Pure Mono- and Binuclear Macrocyclic Polylactones from Castor Oil and Sebacic Acid

G. Yu. Ishmurov, N. I. Medvedeva, K. M. Saitov, M. P. Yakovleva, I. S. Nazarov, and A. G. Tolstikov

5

Synthesis of a Polyfunctional Dendron Based on Gallic Acid Using the Azide-Alkyne Cycloaddition Reaction

A. M. Fatykhova, V. A. Burilov, S. E. Solovieva, and I. S. Antipin

11

C(2)H-Alkylation of (Benz)oxazoles with Tertiary Alkyl Chlorides and Bromides under Photoinduced Palladium Catalysis

I. V. Lavrentev, A. V. Astakhov, K. E. Shepelenko, and V. M. Chernyshev

18

Unexpected Effect of N-Heterocyclic Carbene on the Catalytic Activity of Palladium Complex in the Cross-Coupling Reaction of $K[C_6F_5BF_3]$ with Aryl Chlorides

N. Yu. Adonin, A. Yu. Shabalin, S. A. Prihod'ko, and V. V. Bardin

29

Unconventional Approach for the Synthesis of Nickel and Platinum Complexes of 1,3,6-Azadiphosphacycloheptanes

E. I. Musina, I. D. Strelnik, I. A. Litvinov, and A. A. Karasik

34

New Quantitative Method of Express Analysis of Natural Rubber Directly in the Root of the Rubber Plant by the Spin Probe EPR Method

L. Yu. Martirosyan, V. M. Goldberg, I. I. Barashkova, V. V. Kasparov, Yu. Ts. Martirosyan, M. V. Motyakin, S. N. Gaydamaka, and S. D. Varfolomeev

43

Ways to Reduce CO_2 Emissions at the Conversion of Natural Gas into Chemical Products

V. S. Arutyunov, A. V. Nikitin, V. I. Savchenko, and I. V. Sedov

48

Studying Antitumor Activity *in vitro* Iodo- δ -LACTONES 5Z,9Z-Dienoic Acid

E. Kh. Makarova, I. V. Ishbulatov, A. A. Makarov, L. U. Dzhemileva, U. M. Dzhemilev, and V. A. D'yakonov

54

Synthesis and Structure of New [5]Ferrocenophane

A. V. Medved'ko, A. V. Churakov, D. P. Krut'ko, and S. Z. Vatsadze

62

Stearin as a Starting Material for the Synthesis of Biologically Active Ionic Liquids

M. M. Seitkalieva, A. V. Vavina, and E. N. Strukova

67

Synthesis and Antiviral Activity of Copolymers of Oxycinnamic Acid with *N*-Vinylamids

N. A. Nesterova, A. A. Shiro, and E. F. Panarin

77

Synthesis of New Polyfunctional Cyclic Ketals Based on Substituted 4-Methylene-1,3-dioxolanes	
<i>Yu. G. Borisova, G. Z. Raskildina, E. R. Belyaeva, A. I. Musin, R. M. Sultanova, and S. S. Zlotskii</i>	82

Phase Formation in Alkaline Titanosilicate Systems During Hydrothermal Synthesis	
<i>L. G. Gerasimova, E. S. Shchukina, M. V. Maslova, and A. I. Nikolaev</i>	86

CHEMICAL TECHNOLOGY

A New Approach to the Synthesis of Highly Dispersed Double Lithium-Nickel and Double Lithium-Cobalt Phosphates with the Designed Particle Morphology	
<i>N. V. Zharov, M. V. Maslova, and A. I. Nikolaev</i>	93

PHYSICAL CHEMISTRY

4-Azido-3-amino-1,2,5-oxadiazole: Synthesis, Structural Characterization and Physico-Chemical Properties	
<i>S. P. Balabanova, A. A. Voronin, I. V. Fedyanin, A. N. Pivkina, D. B. Meerov, T. S. Kon'kova, Yu. N. Matyushin, Yu. A. Strelenko, and L. L. Fershtat</i>	100

A New Strategy for the Synthesis of Highly Active Catalysts Based on $g\text{-C}_3\text{N}_4$ for the Photocatalytic Production of Hydrogen under Visible Light	
<i>K. O. Potapenko, S. V. Cherepanova, and E. A. Kozlova</i>	109

Quantization of Electrical Conductance in Layered $\text{Zr}/\text{ZrO}_2/\text{Au}$ Memristive Structures	
<i>A. S. Vokhmintsev, I. A. Petrenyov, R. V. Kamalov, M. S. Karabanalov, I. A. Weinstein, and A. A. Rempel</i>	119

Information Entropy of Catalytic Reaction	
<i>A. D. Zimina, A. A. Tukhbatullina, and D. Sh. Sabirov</i>	125

Self-Propagating High-Temperature Synthesis of High-Entropy Carbides in the Regime of a Gasless Thermal Explosion	
<i>Yu. S. Vergunova, S. G. Vadchenko, I. D. Kovalev, D. Yu. Kovalev, A. S. Rogachev, and M. I. Alymov</i>	131

Effect of pH on Molecular Associations in Fulvic Acid Solutions	
<i>G. N. Fedotov, S. A. Shoba, I. V. Gorepekin, O. A. Salimgareeva, A. I. Sukharev, and T. A. Gracheva</i>	135

Phase Equilibria in the Li–Mn–Eu–O System	
<i>G. A. Buzanov and G. D. Nipan</i>	139

Concentration Tetrahedron of the Li–Mn–Eu–O System	
<i>G. A. Buzanov and G. D. Nipan</i>	145

Статья посвящается юбилею академика РАН Ирины Петровны Белецкой

ЭФФЕКТИВНЫЙ СИНТЕЗ ОПТИЧЕСКИ ЧИСТЫХ МОНО- И БИЯДЕРНЫХ МАКРОЦИКЛИЧЕСКИХ ПОЛИЛАКТОНОВ ИЗ КАСТОРОВОГО МАСЛА И СЕБАЦИНОВОЙ КИСЛОТЫ

© 2023 г. Г. Ю. Ишмуратов¹, Н. И. Медведева¹, К. М. Саитов¹, М. П. Яковлева^{1,*}, И. С. Назаров¹, член-корреспондент РАН А. Г. Толстиков¹

Поступило 16.11.2022 г.
После доработки 04.08.2023 г.
Принято к публикации 10.08.2023 г.

Предложен эффективный синтез оптически чистых макроциклических моно- и биядерных полилактонов, основанный на конденсации природного триола — касторового масла с дихлорангидридом себаценовой кислоты, взятых в соотношениях 1 : 1 или 1 : 2, в кипящем четыреххлористом углероде в присутствии триэтиламина и катализатора *N,N*-диметиламинопиридина.

Ключевые слова: касторовое масло, себаценовая кислота, реакция конденсации, макроциклические моно- и биядерные полилактоны

DOI: 10.31857/S2686953522600738, **EDN:** OCEWWO

ВВЕДЕНИЕ

Один из эффективных методов синтеза оптически активных соединений базируется на превращениях доступных природных субстратов, содержащих асимметрические центры известной конфигурации. Это, в свою очередь, на сегодняшний день является одним из ведущих направлений создания препаратов для медицины и сельского хозяйства. В этом плане теоретический и значительный практический интерес представляет доступное оптически чистое соединение природного происхождения — касторовое масло (глицерил три-(12*R*-гидрокси-9*Z*-октадеcanoат)) (**1**) из семян клещевины обыкновенной *Ricinus communis*, широко используемое в различных отраслях промышленности, в том числе косметической, а также в медицине и ветеринарии, как слабительное средство и основы для ряда мазей и бальзамов (в том числе мази Вишневского) [1]. Наличие в структуре молекулы касторового масла гидроксильных групп дает возможность вводить дополнительные фармакофорные сложноэфирные заместители, что может повышать и/или изменять имеющуюся биологическую активность.

Ранее нами сообщалось об эффективном одностадийном синтезе четырех макроциклов с четырьмя сложноэфирными группами в кольце, основанном на [1 + 1]-конденсации касторового масла **1** с дихлорангидридом малоновой [2], янтарной, глутаровой и адипиновой кислот [1].

В продолжение этих исследований нами осуществлена конденсация касторового масла **1** с дихлорангидридом себаценовой кислоты **2** кипячением в абсолютном четыреххлористом углероде (CCl₄) в присутствии триэтиламина (Et₃N) и катализатора *N,N*-диметиламинопиридина (ДМАП). Себаценовая кислота используется в медицине для конструирования трехмерных каркасов, применяемых в качестве раневого перевязочного материала [3], и для получения биоразлагаемых эластомерных мембран при пересадке сетчатки глаза [4]. Также известно, что пероральное введение себаценовой кислоты улучшает гликемический контроль при диабете 2 типа [5], а биоразлагаемые полиангидриды на основе дисукцината бегулина и себаценовой кислоты проявили значительную противоопухолевую активность в отношении клеточных линий HeLa, A-549, U-87MG, KB, HepG2 [6].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Целью данной работы было исследование внутри- и межмолекулярного взаимодействия

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

*E-mail: insect@anrb.ru

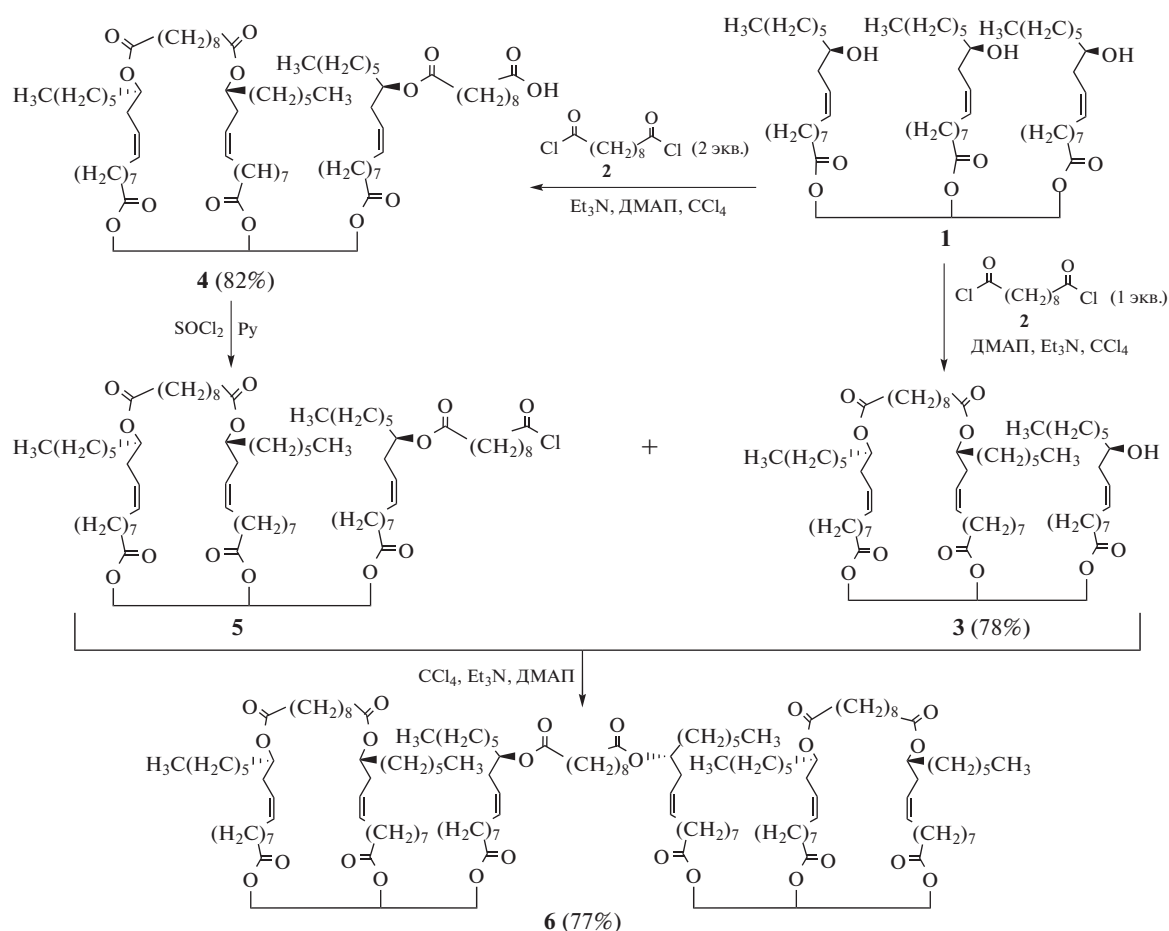


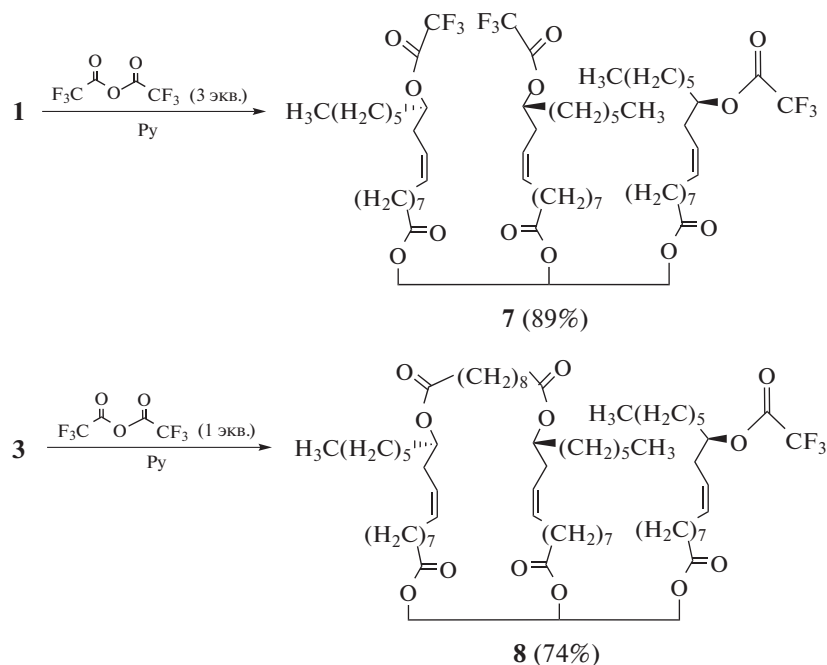
Схема 1. Синтез моно- (**3–5**) и биядерного (**6**) полилактонов.

триольного производного — касторового масла **1** — с 1 или 2 эквивалентами себаценовой кислоты **2** для получения макроциклических полилактонов.

В ходе настоящего исследования установлено, что при $[1 + 1]$ -конденсации с высоким (78%) выходом образуется макроциклический тетраэфир **3**, содержащий в боковой цепи остаток непрореагировавшей рицинолевой кислоты (схема 1). Доказательством его образования служат следующие факты. В спектре ^1H ЯМР тетраэфира **3**, наряду с мультиплетом в области 3.58–3.63 м. д. с интенсивностью 1H, соответствующему фрагменту $>\text{CH}-\text{OH}$, присутствует мультиплет в области 4.84–4.89 м. д. с интенсивностью 2H, соответствующий двум фрагментам $>\text{CH}-\text{OC}(\text{O})-$. В спектре ^{13}C ЯМР, наряду с сигналами 125.28 и 132.48 м. д., соответствующими атомам углерода двойной связи C(11') и C(12'), появляются сигналы 123.35 и 133.29 м. д. атомов углерода двойных связей C(10), C(11) и C(28), C(29). Кроме того, дополнительно к сигналам 172.84 и 173.26 м. д. сложноэфирных групп рицинолевой кислоты добавляется сигнал 173.57 м. д. образовавшихся сложноэфирных групп.

При использовании двух эквивалентов реагента **2** получен с высоким выходом (82%) лактон **4**, содержащий в боковой цепи остаток рицинолевой кислоты, в которой гидроксильная группа замещена на остаток себаценовой кислоты. Доказательством образования лактона **4** служат следующие факты. В спектре ^1H ЯМР присутствует только мультиплет в области 4.84–4.89 м. д. с интенсивностью 3H, соответствующий трем фрагментам $>\text{CH}-\text{OC}(\text{O})-$, а в спектре ^{13}C ЯМР только сигналы 124.34 и 132.46 м. д. атомов углерода двойных связей C(10), C(11), C(11'), C(12') и C(28), C(29), а также присутствует сигнал 179.17 м. д., соответствующий свободной карбоксильной группе.

Заключительная $[1 + 1]$ -конденсация оптически чистых макроциклических спирта **3** и кислоты **4** через стадию образования ангидрида **5** ведет с высоким выходом (77%) к формированию биядерного полилактона **6** с изолированными макроциклами, который содержит двенадцать сложноэфирных групп. Доказательством образования полилактона **6** служат присутствие в спектрах ^1H и ^{13}C ЯМР сигналов только сложноэфирных

Схема 2. Синтез трифторпроизводных **7** и **8**.

групп и отсутствие сигналов, соответствующих гидроксильной и карбоксильной группам.

На схеме 1 приведены продукты 1,2-взаимодействия (**3–6**), при этом не исключается и образование продуктов 1,3-взаимодействия.

Нами была предпринята попытка определить соотношение региоизомерных макролидов. Для этого были получены трифторацетильные производные **7** и **8** как самого касторового масла **1**, так и макроцикла **3** взаимодействием с трифторуксусным ангидридом в пиридине (схема 2). Предполагалось, что введение сильной электроакцепторной $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})$ -группы повлияет на положение в спектрах химических сдвигов сигналов атомов углерода и водорода глицеринового фрагмента, а также сложноэфирных групп при нем. К сожалению, введение $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})$ -группы не сказалось существенно на значениях данных химических сдвигов.

Структуры полученных макроциклов **3**, **4**, **6–8** установлены на основании данных ^1H и ^{13}C ЯМР-спектроскопии, хромато-масс-спектрометрии и ИК-спектрометрии.

ВЫВОД

Таким образом, исходя из доступного оптически чистого триола — касторового масла — разработаны методы синтеза с высокими выходами, без побочных продуктов, ряда макроциклических полилактонов (в том числе биядерного), базирующиеся на его конденсации с дихлорангидридом

себазиновой кислоты, при различных молярных соотношениях.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК-спектры записывали на приборе IR-Prestige-21 (Fourier Transform Spectrophotometer, Shimadzu) в тонком слое. Спектры ^1H и ^{13}C ЯМР (δ , м. д.) зарегистрированы для растворов в CDCl_3 на ЯМР-спектрометре высокого разрешения Bruker Avance III (США) с рабочими частотами 500.13 МГц (^1H), 125.47 МГц (^{13}C) с использованием 5-мм датчика с Z-градиентом PABBO при постоянной температуре образца 298 К. Химические сдвиги приведены в миллионных долях относительно сигнала внутреннего стандарта тетраметилсилана. Масс-спектры регистрировали на времяпролетном жидкостном хромато-масс-спектрометре высокого разрешения AgilentLC/QTOF 6530 (химическая ионизация при атмосферном давлении (ХИАД)), хроматографическое разделение, элюент — ацетонитрил и 0.1% муравьиная кислота, скорость потока 0.25 мл мин $^{-1}$, хроматографическая колонка C18 Zorbax-Extend-C18 (2.1 мм, 1.8 мкм). Потенциал капилляра +4 кВ/–3.5 кВ, скорость и температура осушающего газа (азот) 1.5 л мин $^{-1}$ и 325°C соответственно. Контроль за результатом ТСХ — на SiO_2 марки Sorbfil (Россия), элюент — гексан–метил-*трет*-бутиловый эфир (МТБЭ), проявитель — сернокислый раствор анисового альдегида. Для колоночной хроматографии применяли SiO_2

(70–230 меш) марки Lancaster (Великобритания). Для работы использовано касторовое масло рафинированное неотбеленное 1 сорта по ГОСТ 6757-96 (АООТ “НМЖК”, Нижний Новгород, Россия).

Глицерил три-(12R-гидрокси-9Z-октадеканоат) 1. $[\alpha]_D^{20} +2.0$ (с 0.1, CHCl_3). ИК (ν , см^{-1}): 1733, 1746 ($\text{C}=\text{O}$), 3420 (ОН). ^1H ЯМР (J , Гц, δ , м. д.): 0.85 (т, J 6.5 Гц, 9H, $\text{C}(18)\text{H}_3$), 1.20–1.39 (м, 48H, $\text{C}(4)\text{H}_2\text{—C}(7)\text{H}_2$, $\text{C}(14)\text{H}_2\text{—C}(17)\text{H}_2$), 1.41–1.49 (м, 6H, $\text{C}(13)\text{H}_2$), 1.52–1.62 (м, 6H, $\text{C}(3)\text{H}_2$), 1.95–2.09 (м, 6H, $\text{C}(8)\text{H}_2$), 2.15–2.24 (м, 6H, $\text{C}(11)\text{H}_2$), 2.28 (т, J 7.4 Гц, 6H, $\text{C}(2)\text{H}_2$), 2.38 (уш. с, 3H, ОН), 3.52–3.65 (м, 3H, $\text{C}(12)\text{H}$), 4.15–4.30 (м, 4H, $\text{C}(1')\text{H}_2$, $\text{C}(3')\text{H}_2$), 5.25–5.31 (м, 1H, $\text{C}(2')\text{H}$), 5.36–5.58 (м, 6H, $\text{C}(9)\text{H}$, $\text{C}(10)\text{H}$). ^{13}C ЯМР (δ , м. д.): 13.80 (CH_3 , $\text{C}(18)$), 22.34, 24.52, 25.42, 26.89, 27.07, 28.74, 28.81, 29.10, 29.30, 31.58, 33.69, 33.84, 35.03 (CH_2 , $\text{C}(2)\text{—C}(8)$, $\text{C}(13)\text{—C}(17)$), 36.50 (CH_2 , $\text{C}(11)$), 61.81 (CH_2 , $\text{C}(1')$, $\text{C}(3')$), 68.64 (CH , $\text{C}(2')$), 71.16 (CH , $\text{C}(12)$), 125.20 (CH , $\text{C}(10)$), 132.43 (CH , $\text{C}(9)$), 172.54, 172.95 (C , $\text{C}(1)$). АРСІ-MS, m/z : 933.80 (100) $[\text{M} + \text{H}]^+$, 915.85 (50) $[\text{M} + \text{H} - \text{H}_2\text{O}]^+$, вычислено для $\text{C}_{57}\text{H}_{104}\text{O}_9$: 933.43. Найдено, %: С, 73.18; Н, 11.35. Вычислено для $\text{C}_{57}\text{H}_{104}\text{O}_9$, %: С, 73.31; Н, 11.15.

Общая методика получения тетраэфиров 3 и 4. К раствору 2.00 г (2.1 ммоль) касторового масла (1) в 40 мл обезвоженного CCl_4 (аргон) и 0.42 г (4.2 ммоль) обезвоженного Et_3N добавляли раствор 0.25 г (2.1 ммоль) (для соединения 3) или 0.50 г (4.2 ммоль) (для соединения 4) дихлорангидрида себашиновой кислоты 2, полученного согласно [7], в 2 мл абсолютного Et_2O и 0.05 г (0.42 ммоль) N,N -диметиламинопиридина. Смесь кипятили в течение 48 ч, охлаждали до комнатной температуры, разбавляли 200 мл CH_2Cl_2 , промывали насыщенным раствором NaCl до pH 7, сушили над Na_2SO_4 и упаривали. Остаток промывали петролейным эфиром (40–70°C).

13R,26R-Дигексил-40-(2'-окса-3'-оксо-14'R-гидроксиэйкоз-11'Z-ен-1'-ил)-1,14,25,38-тетраокса-2,15,24,37-тетраоксоциклотетратрикоза-10Z,28Z-диен 3. Получили 1.80 г продукта в виде вязкого масла (выход 78%), $R_f = 0.55$ (SiO_2 , гексан : МТБЭ = 5 : 1), $[\alpha]_D^{20} +4.0$ (с 0.1, CHCl_3). ИК (ν , см^{-1}): 1735, 1742 ($\text{C}=\text{O}$), 3520 (ОН). ^1H ЯМР (δ , м. д., J , Гц): 0.87 (т, J 6.0 Гц, 9H, $\text{C}(20')\text{H}_3$, $\text{C}(6'')\text{H}_3$), 1.23–1.65 (м, 72H, $\text{C}(4)\text{H}_2\text{—C}(8)\text{H}_2$, $\text{C}(17)\text{H}_2\text{—C}(22)\text{H}_2$, $\text{C}(31)\text{H}_2\text{—C}(35)\text{H}_2$, $\text{C}(5')\text{H}_2\text{—C}(9')\text{H}_2$, $\text{C}(15')\text{H}_2\text{—C}(19')\text{H}_2$, $\text{C}(1'')\text{H}_2\text{—C}(5'')\text{H}_2$), 1.95–2.11 (м, 6H, $\text{C}(9)\text{H}_2$, $\text{C}(30)\text{H}_2$, $\text{C}(10')\text{H}_2$), 2.18–2.26 (м, 6H, $\text{C}(12)\text{H}_2$, $\text{C}(27)\text{H}_2$, $\text{C}(13')\text{H}_2$), 2.29 (т, J 7.5 Гц, 10H, $\text{C}(3)\text{H}_2$, $\text{C}(16)\text{H}_2$, $\text{C}(23)\text{H}_2$, $\text{C}(36)\text{H}_2$, $\text{C}(4')\text{H}_2$), 2.97 (уш. с, 1H, ОН), 3.58–3.63 (м, 1H,

$\text{C}(14')\text{H}$), 4.09–4.30 (м, 4H, $\text{C}(39)\text{H}_2$, $\text{C}(1')\text{H}_2$), 4.84–4.89 (м, 2H, $\text{C}(13)\text{H}$, $\text{C}(26)\text{H}$), 5.22–5.56 (м, 7H, $\text{C}(10)\text{H}$, $\text{C}(11)\text{H}$, $\text{C}(28)\text{H}$, $\text{C}(29)\text{H}$, $\text{C}(40)\text{H}$, $\text{C}(11')\text{H}$, $\text{C}(12')\text{H}$). ^{13}C ЯМР (δ , м. д.): 14.09 (CH_3 , $\text{C}(20')$, $\text{C}(6'')$), 22.57, 22.62, 24.81, 24.95, 25.09, 25.19, 25.35, 25.72, 27.35, 27.38, 29.04, 29.09, 29.14, 29.35, 29.48, 29.56, 29.59, 29.69, 31.74, 31.84, 32.00, 33.53, 33.63, 34.01, 34.17, 34.38, 34.67, 35.37, 36.86 (CH_2 , $\text{C}(3)\text{—C}(9)$, $\text{C}(12)$, $\text{C}(16)\text{—C}(23)$, $\text{C}(27)$, $\text{C}(30)\text{—C}(36)$, $\text{C}(4')\text{—C}(10')$, $\text{C}(13')$, $\text{C}(15')\text{—C}(20')$, $\text{C}(1'')\text{—C}(5'')$), 60.11 (CH_2 , $\text{C}(39)$), 62.11 (CH_2 , $\text{C}(1')$), 68.88 (CH , $\text{C}(14')$), 71.49 (CH , $\text{C}(40)$), 73.67 (CH , $\text{C}(13)$, $\text{C}(26)$), 123.35 (CH , $\text{C}(11)$, $\text{C}(28)$), 125.28 (CH , $\text{C}(12')$), 132.48 (CH , $\text{C}(11')$), 133.29 (CH , $\text{C}(10)$, $\text{C}(29)$), 172.84 (C , $\text{C}(37)$, $\text{C}(3')$), 173.26 (C , $\text{C}(2)$), 173.57 (C , $\text{C}(15)$, $\text{C}(24)$). АРСІ-MS, m/z : 1099.86 (2) $[\text{M} + \text{H}]^+$, 1081.86 (100) $[\text{M} + \text{H} - \text{H}_2\text{O}]^+$, 281.25 (10) $[\text{M} - \text{C}_{49}\text{H}_{85}\text{O}_9]^+$, вычислено для $\text{C}_{67}\text{H}_{118}\text{O}_{11}$: 1099.65. Найдено, %: С, 73.08; Н, 10.85. Вычислено для $\text{C}_{67}\text{H}_{118}\text{O}_{11}$, %: С, 73.18; Н, 10.81.

13R,26R-Дигексил-40-(2'-окса-3'-оксо-14'R-(1'',10'''-диоксо-10'''-гидроксидеканоокси)эйкоз-11'Z-ен-1'-ил)-1,14,25,38-тетраокса-2,15,24,37-тетраоксоциклотетратрикоза-10Z,28Z-диен 4. Получили 2.10 г продукта в виде вязкого масла (выход 82%), $R_f = 0.43$ (SiO_2 , гексан : МТБЭ = 5 : 1), $[\alpha]_D^{20} +6.0$ (с 0.1, CHCl_3). ИК (ν , см^{-1}): 1735, 1742 ($\text{C}=\text{O}$). ^1H ЯМР (δ , м. д., J , Гц): 0.84 (т, J 6.5 Гц, 9H, $\text{C}(20')\text{H}_3$, $\text{C}(6'')\text{H}_3$), 1.24–1.63 (м, 84H, $\text{C}(4)\text{H}_2\text{—C}(8)\text{H}_2$, $\text{C}(17)\text{H}_2\text{—C}(22)\text{H}_2$, $\text{C}(31)\text{H}_2\text{—C}(35)\text{H}_2$, $\text{C}(5')\text{H}_2\text{—C}(9')\text{H}_2$, $\text{C}(15')\text{H}_2\text{—C}(19')\text{H}_2$, $\text{C}(1'')\text{H}_2\text{—C}(5'')\text{H}_2$, $\text{C}(3''')\text{H}_2\text{—C}(8''')\text{H}_2$), 1.95–2.08 (м, 6H, $\text{C}(9)\text{H}_2$, $\text{C}(30)\text{H}_2$, $\text{C}(10')\text{H}_2$), 2.20–2.38 (м, 20H, $\text{C}(3)\text{H}_2$, $\text{C}(12)\text{H}_2$, $\text{C}(16)\text{H}_2$, $\text{C}(23)\text{H}_2$, $\text{C}(27)\text{H}_2$, $\text{C}(36)\text{H}_2$, $\text{C}(4')\text{H}_2$, $\text{C}(13')\text{H}_2$, $\text{C}(2'')\text{H}_2$, $\text{C}(9''')\text{H}_2$), 4.09–4.32 (м, 4H, $\text{C}(39)\text{H}_2$, $\text{C}(1')\text{H}_2$), 4.84–4.89 (м, 3H, $\text{C}(13)\text{H}$, $\text{C}(26)\text{H}$, $\text{C}(14')\text{H}$), 5.22–5.53 (м, 7H, $\text{C}(10)\text{H}$, $\text{C}(11)\text{H}$, $\text{C}(28)\text{H}$, $\text{C}(29)\text{H}$, $\text{C}(40)\text{H}$, $\text{C}(11')\text{H}$, $\text{C}(12')\text{H}$). ^{13}C ЯМР (δ , м. д.): 14.06 (CH_3 , $\text{C}(6'')$, $\text{C}(20')$), 22.56, 24.65, 24.82, 24.85, 25.07, 25.34, 25.62, 26.92, 27.19, 27.34, 28.35, 28.91, 29.07, 29.13, 29.54, 29.69, 31.51, 31.58, 31.74, 31.98, 33.61, 33.99, 34.15, 34.35, 34.64 (CH_2 , $\text{C}(3)\text{—C}(9)$, $\text{C}(12)$, $\text{C}(16)\text{—C}(23)$, $\text{C}(27)$, $\text{C}(30)\text{—C}(36)$, $\text{C}(4')\text{—C}(10')$, $\text{C}(13')$, $\text{C}(15')\text{—C}(20')$, $\text{C}(1'')\text{—C}(5'')$, $\text{C}(2''')\text{—C}(9''')$), 60.11 (CH_2 , $\text{C}(39)$), 62.09 (CH_2 , $\text{C}(1')$), 68.89 (CH , $\text{C}(14')$), 71.50 (CH , $\text{C}(40)$), 73.69 (CH , $\text{C}(13)$, $\text{C}(26)$), 124.34 (CH , $\text{C}(11)$, $\text{C}(28)$, $\text{C}(12')$), 132.46 (CH , $\text{C}(10)$, $\text{C}(29)$, $\text{C}(11')$), 172.85 (C , $\text{C}(37)$, $\text{C}(3')$), 173.25 (C , $\text{C}(2)$), 173.55 (C , $\text{C}(15)$, $\text{C}(24)$, $\text{C}(1''')$), 179.17 (C , $\text{C}(10''')$). АРСІ-MS, m/z : 465.35 (100) $[\text{M} - \text{C}_{49}\text{H}_{85}\text{O}_9]^+$, 801.62 (17) $[\text{M} - \text{C}_{28}\text{H}_{49}\text{O}_6]^+$, вычислено для $\text{C}_{77}\text{H}_{134}\text{O}_{14}$: 1283.88. Найдено, %: С, 72.32; Н, 10.50. Вычислено для $\text{C}_{77}\text{H}_{134}\text{O}_{14}$, %: С, 72.04; Н, 10.52.

Бис(13R,26R-Дигексил-40-(2'-окса-3'-оксоэйкоз-11'Z-ен-1'-ил)-1,14,25,38-тетраокса-2,15,24,37-тетраоксоциклотетратрикоза-10Z,28Z-диен-14'R-ил-1''',10'''-деканат 6. К раствору 1.10 г (1 ммоль) соединения **3** в 30 мл обезвоженного CCl_4 (аргон) и 0.21 г (2.1 ммоль) обезвоженного Et_3N добавляли раствор 1.30 г (1 ммоль) свежеприготовленного хлорангидрида кислоты **5** [получен кипячением раствора 1.28 г (1 ммоль) кислоты **4** в 30 мл обезвоженного CHCl_3 в присутствии 0.1 мл (1.3 ммоль) SOCl_2 и кристаллика ДМАП. ИК-спектр (ν , см^{-1}): 1730, 1742 ($\text{C}=\text{O}$), 1799 (COCl)], в 2 мл абсолютного Et_2O и 0.025 г (0.21 ммоль) ДМАП. Смесь кипятили в течение 48 ч, охлаждали до комнатной температуры, разбавляли 100 мл CH_2Cl_2 , промывали насыщенным раствором NaCl до pH 7, сушили над Na_2SO_4 и упаривали. Остаток промывали петролейным эфиром (40–70°C). Получили 1.82 г продукта в виде вязкого масла (выход 77%), $R_f = 0.75$ (SiO_2 , гексан : МТБЭ = 5 : 1), $[\alpha]_D^{20} -2.0$ (c 0.1, CHCl_3). ИК (ν , см^{-1}): 1735, 1742 ($\text{C}=\text{O}$). ^1H ЯМР (δ , м. д., J , Гц): 0.85 (т, J 6.5 Гц, 18H, $\text{C}(20')\text{H}_3$, $\text{C}(6'')\text{H}_3$), 1.21–1.62 (м, 156H, $\text{C}(4)\text{H}_2\text{—C}(8)\text{H}_2$, $\text{C}(17)\text{H}_2\text{—C}(22)\text{H}_2$, $\text{C}(31)\text{H}_2\text{—C}(35)\text{H}_2$, $\text{C}(5')\text{H}_2\text{—C}(9')\text{H}_2$, $\text{C}(15')\text{H}_2\text{—C}(19')\text{H}_2$, $\text{C}(1'')\text{H}_2\text{—C}(5'')\text{H}_2$, $\text{C}(3'')\text{H}_2\text{—C}(8'')\text{H}_2$), 1.95–2.05 (м, 12H, $\text{C}(9)\text{H}_2$, $\text{C}(30)\text{H}_2$, $\text{C}(10')\text{H}_2$), 2.20–2.50 (м, 34H, $\text{C}(3)\text{H}_2$, $\text{C}(12)\text{H}_2$, $\text{C}(16)\text{H}_2$, $\text{C}(23)\text{H}_2$, $\text{C}(27)\text{H}_2$, $\text{C}(36)\text{H}_2$, $\text{C}(4')\text{H}_2$, $\text{C}(13')\text{H}_2$, $\text{C}(2'')\text{H}_2$, $\text{C}(9'')\text{H}_2$), 4.09–4.30 (м, 8H, $\text{C}(39)\text{H}_2$, $\text{C}(1')\text{H}_2$), 4.84–4.89 (м, 6H, $\text{C}(13)\text{H}$, $\text{C}(26)\text{H}$, $\text{C}(14')\text{H}$), 5.22–5.57 (м, 14H, $\text{C}(10)\text{H}$, $\text{C}(11)\text{H}$, $\text{C}(28)\text{H}$, $\text{C}(29)\text{H}$, $\text{C}(40)\text{H}$, $\text{C}(11')\text{H}$, $\text{C}(12')\text{H}$). ^{13}C ЯМР (δ , м. д.): 14.17 (CH_3 , $\text{C}(20')$, $\text{C}(6'')$), 22.49, 22.60, 24.75, 24.78, 24.86, 24.99, 25.27, 25.56, 26.39, 27.12, 27.20, 27.26, 27.40, 28.72, 28.89, 29.01, 29.06, 29.11, 29.18, 29.23, 29.27, 29.37, 29.47, 29.57, 29.61, 29.68, 31.44, 31.62, 31.66, 31.76, 31.82, 31.93, 32.02, 33.57, 33.67, 33.92, 34.09, 34.27, 34.57, 36.17, 37.77 (CH_2 , $\text{C}(3)\text{—C}(9)$, $\text{C}(12)$, $\text{C}(16)\text{—C}(23)$, $\text{C}(27)$, $\text{C}(30)\text{—C}(36)$, $\text{C}(4')\text{—C}(10')$, $\text{C}(13')$, $\text{C}(15')\text{—C}(20')$, $\text{C}(1'')\text{—C}(5'')$, $\text{C}(2'')\text{—C}(9'')$), 60.05 (CH_2 , $\text{C}(39)$), 62.01 (CH_2 , $\text{C}(1')$), 68.84 (CH , $\text{C}(14')$), 71.50 (CH , $\text{C}(40)$), 73.64 (CH , $\text{C}(13)$, $\text{C}(26)$), 124.39 (CH , $\text{C}(11)$, $\text{C}(28)$, $\text{C}(12')$), 132.40 (CH , $\text{C}(10)$, $\text{C}(29)$, $\text{C}(11')$), 172.71 (C , $\text{C}(37)$, $\text{C}(3')$), 173.11 (C , $\text{C}(2)$), 173.40 (C , $\text{C}(15)$, $\text{C}(24)$, $\text{C}(1''')$, $\text{C}(10''')$). APCI-MS, m/z : 1265.97 (100) [$\text{M} - \text{C}_{67}\text{H}_{118}\text{O}_{11}$] $^+$, 1081.86 [$\text{M} - \text{C}_{77}\text{H}_{134}\text{O}_{14}$] $^+$, вычислено для $\text{C}_{144}\text{H}_{250}\text{O}_{24}$: 2365.52. Найдено, %: C, 73.48; H, 10.46. Вычислено для $\text{C}_{144}\text{H}_{250}\text{O}_{24}$, %: C, 73.11; H, 10.65.

Глицерил три-(12R-трифторацетилокси-9Z-октадеканат) 7. К раствору 2.00 г (2.1 ммоль) касторового масла **1** добавляли раствор 3.47 г (16.5 ммоль) трифторуксусного ангидрида в 3 мл абсолютного пиридина. Смесь перемешивали при комнатной

температуре в течение 96 ч, разбавляли 200 мл CH_2Cl_2 , последовательно промывали 5%-м раствором HCl , насыщенным NaCl до pH 7, сушили над Na_2SO_4 и упаривали. Остаток промывали петролейным эфиром (40–70°C). Получили 2.28 г продукта в виде вязкого масла (выход 89%), $R_f = 0.73$ (SiO_2 , гексан : МТБЭ = 5 : 1), $[\alpha]_D^{20} +15.0$ (c 0.1, CHCl_3). ^1H ЯМР (δ , м. д., J , Гц): 0.83 (т, J 6.5 Гц, 9H, $\text{C}(18)\text{H}_3$), 1.20–1.35 (м, 48H, $\text{C}(4)\text{H}_2\text{—C}(7)\text{H}_2$, $\text{C}(14)\text{H}_2\text{—C}(17)\text{H}_2$), 1.41–1.70 (м, 12H, $\text{C}(3)\text{H}_2$, $\text{C}(13)\text{H}_2$), 1.95–2.09 (м, 6H, $\text{C}(8)\text{H}_2$), 2.22–2.45 (м, 12H, $\text{C}(2)\text{H}_2$, $\text{C}(11)\text{H}_2$), 4.05–4.15 (м, 3H, $\text{C}(12)\text{H}$), 4.22–4.31 (м, 4H, $\text{C}(1')\text{H}_2$, $\text{C}(3')\text{H}_2$), 5.25–5.38 (м, 1H, $\text{C}(2')\text{H}$), 5.45–5.55 (м, 6H, $\text{C}(9)\text{H}$, $\text{C}(10)\text{H}$). ^{13}C ЯМР (δ , м. д.): 13.98 (CH_3 , $\text{C}(18)$), 22.46, 22.61, 24.78, 24.81, 25.00, 25.22, 27.22, 28.88, 28.96, 28.99, 29.04, 29.10, 29.35, 29.68, 31.56, 31.62, 33.26, 33.92, 34.08, 34.62 (CH_2 , $\text{C}(2)\text{—C}(8)$, $\text{C}(11)$, $\text{C}(13)\text{—C}(17)$), 62.02 (CH_2 , $\text{C}(1')$, $\text{C}(3')$), 68.90 (CH , $\text{C}(2')$), 79.20 (CH , $\text{C}(12)$), 115.80 (CF_3), 122.62 (CH , $\text{C}(10)$), 133.70 (CH , $\text{C}(9)$), 156.97 (C , $\text{C}(\text{O})\text{CF}_3$), 172.67, 173.06 (C , $\text{C}(1)$). APCI-MS, m/z : 1107.74 [$\text{M} - \text{C}_2\text{HF}_3\text{O}_2$] $^+$ (100), вычислено для $\text{C}_{63}\text{H}_{101}\text{F}_9\text{O}_{12}$: 1221.45. Найдено, %: C, 61.68; H, 8.03. Вычислено для $\text{C}_{63}\text{H}_{101}\text{F}_9\text{O}_{12}$, %: C, 61.95; H, 8.33.

13R,26R-Дигексил-40-(2'-окса-3'-оксо-14'R-трифторацетоксиэйкоз-11'Z-ен-1'-ил)-1,14,25,38-тетраокса-2,15,24,37-тетраоксоциклотетратрикоза-10Z,28Z-диен 8. К раствору 2.31 г (2.1 ммоль) лактона **3** добавляли раствор 3.47 г (16.5 ммоль) трифторуксусного ангидрида в 3 мл абсолютного пиридина. Смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 96 ч, разбавляли 200 мл CH_2Cl_2 , последовательно промывали 5%-м раствором HCl , насыщенным раствором NaCl до pH 7, сушили над Na_2SO_4 и упаривали. Остаток промывали петролейным эфиром (40–70°C). Получили 1.86 г продукта в виде вязкого масла (выход 74%), $R_f = 0.60$ (SiO_2 , гексан : МТБЭ = 5 : 1), $[\alpha]_D^{20} +15.0$ (c 0.1, CHCl_3). ^1H ЯМР (δ , м. д., J , Гц): 0.87 (т, J 6.0 Гц, 9H, $\text{C}(20')\text{H}_3$, $\text{C}(6'')\text{H}_3$), 1.23–1.65 (м, 72H, $\text{C}(4)\text{H}_2\text{—C}(8)\text{H}_2$, $\text{C}(17)\text{H}_2\text{—C}(22)\text{H}_2$, $\text{C}(31)\text{H}_2\text{—C}(35)\text{H}_2$, $\text{C}(5')\text{H}_2\text{—C}(9')\text{H}_2$, $\text{C}(15')\text{H}_2\text{—C}(19')\text{H}_2$, $\text{C}(1'')\text{H}_2\text{—C}(5'')\text{H}_2$), 1.95–2.11 (м, 6H, $\text{C}(9)\text{H}_2$, $\text{C}(30)\text{H}_2$, $\text{C}(10')\text{H}_2$), 2.18–2.26 (м, 6H, $\text{H}(12)$, $\text{H}(27)$, $\text{H}(13')$), 2.29 (т, J 7.5 Гц, 10H, $\text{C}(3)\text{H}_2$, $\text{C}(16)\text{H}_2$, $\text{C}(23)\text{H}_2$, $\text{C}(36)\text{H}_2$, $\text{C}(4')\text{H}_2$), 4.05–4.15 (м, 1H, $\text{C}(14')\text{H}$), 4.09–4.30 (м, 4H, $\text{C}(39)\text{H}_2$, $\text{C}(1')\text{H}_2$), 4.84–4.89 (м, 2H, $\text{C}(13)\text{H}$, $\text{C}(26)\text{H}$), 5.22–5.56 (м, 7H, $\text{C}(10)\text{H}$, $\text{C}(11)\text{H}$, $\text{C}(28)\text{H}$, $\text{C}(29)\text{H}$, $\text{C}(40)\text{H}$, $\text{C}(11')\text{H}$, $\text{C}(12')\text{H}$). ^{13}C ЯМР (δ , м. д.): 14.09 (CH_3 , $\text{C}(20')$, $\text{C}(6'')$), 22.57, 22.62, 24.81, 24.95, 25.09, 25.19, 25.35, 25.72, 27.35, 27.38, 29.04, 29.09, 29.14, 29.35, 29.48, 29.56, 29.59, 29.69, 31.74, 31.84, 32.00, 33.53, 33.63, 34.01, 34.17, 34.38, 34.67, 35.37, 36.86

(CH₂, C(3)–C(9), C(12), C(16)–C(23), C(27), C(30)–C(36), C(4')–C(10'), C(13'), C(15')–C(20'), C(1'')–C(5'')), 60.11 (CH₂, C(39)), 62.11 (CH₂, C(1')), 71.49 (CH, C(40)), 73.67 (CH, C(13), C(26)), 79.20 (CH, C(14')), 115.80 (CF₃), 123.35 (CH, C(11), C(28)), 125.28 (CH, C(12')), 132.48 (CH, C(11')), 133.29 (CH, C(10), C(29)), 156.97 (C, C(O)CF₃), 172.84 (C, C(37), C(3')), 173.26 (C, C(2)), 173.57 (C, C(15), C(24)). APCI-MS, *m/z*: 1081.87 (100) [M – C₂HF₃O₂]⁺, вычислено для C₆₉H₁₁₇F₃O₁₂: 1195.66. Найдено, %: C, 69.29; H, 9.48. Вычислено для C₆₉H₁₁₇F₃O₁₂, %: C, 69.31; H, 9.86.

БЛАГОДАРНОСТИ

ИК-, ЯМР- и масс-спектры получены с использованием оборудования Центра коллективного пользования “Химия” УФИХ УФИЦ РАН и регионального центра коллективного пользования “Агидель” УФИЦ РАН.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при финансовой поддержке программы РАН “Направленный синтез низкомолекулярных биорегуляторов на основе селективных превращений липидов, терпеноидов и стероидов” (№ 1021062311392-9-1.4.1).

СОБЛЮДЕНИЕ ЭТИЧЕСКИХ СТАНДАРТОВ

В данной работе не проводились исследования на людях или животных.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ишмуратов Г.Ю., Яковлева М.П., Выдрина В.А., Денисова К.С., Саяхов Р.Р., Вильданова Р.Р., Вырыпаев Е.М., Толстиков А.Г. // Химия природ. соед. 2017. № 4. С. 528–530. <https://doi.org/10.1007/s10600-017-2073-5>
2. Мингалеева Г.Р., Яковлева М.П., Денисова К.С., Ишмуратов Г.Ю. // Макрогетероциклы. 2020. Т. 13. № 1. С. 79–82. <https://doi.org/10.6060/mhc190661m>
3. Sailakshmi G., Mitra T., Gnanamani A. // Prog. Biomat. 2013. V. 2. P. 11. <https://doi.org/10.1186/2194-0517-2-11>
4. Pritchard C.D., Arnér K.M., Neal R.A., Neeley W.L., Bojo P., Bachelder E., Holz J., Watson N., Botchwey E.A., Langer R.S., Ghosh F.K. // Biomaterials. 2010. V. 31. № 8. P. 2153–2162. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2009.11.074>
5. Mingrone G., Castagneto-Gissey L., Macé K. // Br. J. Clin. Pharmacol. 2013. V. 75. № 3. P. 671–676. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2125.2012.04177.x>
6. Niewolik D., Bednarczyk-Cwynar B., Ruszkowski P., Jaszcz K. // Proceedings. 2020. V. 67. № 1. P. 17 (1–6). <https://doi.org/10.3390/ASEC2020-07558>
7. Выдрина В.А., Саяхов Р.Р., Яковлева М.П., Зилеева З.Р., Талипов Р.Ф., Ишмуратов Г.Ю. // Химия природ. соед. 2021. № 4. С. 603–607. <https://doi.org/10.1007/s10600-021-03454-3>

EFFECTIVE SYNTHESIS OF OPTICALLY PURE MONO- AND BINUCLEAR MACROCYCLIC POLYLACTONES FROM CASTOR OIL AND SEBACIC ACID

G. Yu. Ishmuratov^a, N. I. Medvedeva^a, K. M. Saitov^a, M. P. Yakovleva^{a, #},
I. S. Nazarov^a, and Corresponding Member of the RAS A. G. Tolstikov^a

^aUfa Institute of Chemistry, Ufa Federal Research Center of the Russian Academy of Sciences, 450054 Ufa, Russian Federation

[#]E-mail: insect@anrb.ru

An effective synthesis of optically pure macrocyclic mono- and dinuclear polylactones is proposed, based on the condensation of a natural triol – castor oil with sebacic acid dichloride, taken in ratios 1 : 1 or 1 : 2, in boiling carbon tetrachloride in the presence of triethylamine and the catalyst *N,N*-dimethylaminopyridine.

Keywords: castor oil, sebacic acid, condensation reaction, macrocyclic mono- and binuclear polylactones

УДК 547.791.7+547.53.024

Статья посвящается юбилею академика РАН Ирины Петровны Белецкой

СИНТЕЗ ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНОГО ДЕНДРОНА НА ОСНОВЕ ГАЛЛОВЫЙ КИСЛОТЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РЕАКЦИИ АЗИД-АЛКИНОВОГО ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЯ

© 2023 г. А. М. Фатыхова¹, В. А. Бурилов^{1,*},
С. Е. Соловьева², член-корреспондент РАН И. С. Антипин¹

Поступило 02.12.2022 г.
После доработки 03.07.2023 г.
Принято к публикации 06.07.2023 г.

Постадийной модификацией галловой кислоты реакцией азид-алкинового циклоприсоединения впервые получен триазол-содержащий дендрон первого поколения, содержащий гидроксипропил-триазольные группы и тетраэтиленгликолевый линкер. Структура всех промежуточных соединений доказана современными физическими методами исследования. Установлено, что при использовании бромметилена-производных галловой кислоты в синтезе триазол-содержащих дендронов из-за высокой подвижности атома брома в бензильном положении образуются побочные продукты алкилирования используемых в реакции оснований (триэтиламина и диизопропилэтиламина).

Ключевые слова: дендримеры, галловая кислота, клик-химия

DOI: 10.31857/S2686953522600830, **EDN:** QSDKPP

Разработка дендримеров в 20-м веке внесла огромный вклад в развитие супрамолекулярной химии, нанотехнологий и материаловедения [1, 2]. В настоящее время такие структуры активно исследуются ввиду возможности их использования в самых разных областях, в том числе и в металло-комплексном катализе, выступая своеобразными контейнерами для стабилизации каталитически-активных металлических наночастиц [3]. Благодаря регулярной структуре дендронов, наночастицы распределяются равномерно в “ветвях” дендримера. Известны два способа построения дендимерных структур-дивергентный и конвергентный. В первом случае структуры строятся по принципу “снизу вверх” путем поэтапной модификации ядра дендримера необходимыми функциональными группами с промежуточным снятием защитных групп для введения следующего поколения [4]. При конвергентном подходе вначале строится отдельная “ветвь” дендримера, на-

зываемая дендроном, которая затем уже вводится в ядро [5]. При использовании дивергентного подхода с увеличением поколений доступ к реакционным центрам затрудняется, что приводит к возникновению дефектов (неполной функционализации), конвергентный подход лишен этого недостатка. С развитием клик-химии [6], особенно реакции медь-катализируемого азид-алкинового циклоприсоединения (CuAAC) [7], данный метод стал одним из удобных методов построения дендимерных структур [8, 9], включая в том числе и “безмедный” вариант с использованием активированных ацетиленов [10]. С целью дальнейшего развития новых методов синтеза с использованием конвергентного подхода дендимерных структур с макроциклическим ядром, содержащих терминальные гидроксильные или имидазольные группы, в настоящей работе предложена синтетическая стратегия получения триазол-содержащего дендрона на основе галловой кислоты (схема 1).

Галловая кислота является удобной платформой для синтеза дендримеров. Благодаря наличию четырех функциональных групп и легкости их химической модификаций, на ее основе было получено множество дендритных структур, различающихся по размеру, растворимости и функциям [11–14].

¹Казанский (Приволжский) федеральный университет, 420008 Казань, Россия

²Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ Казанский научный центр РАН, 420088 Казань, Россия

*E-mail: ultrav@bk.ru

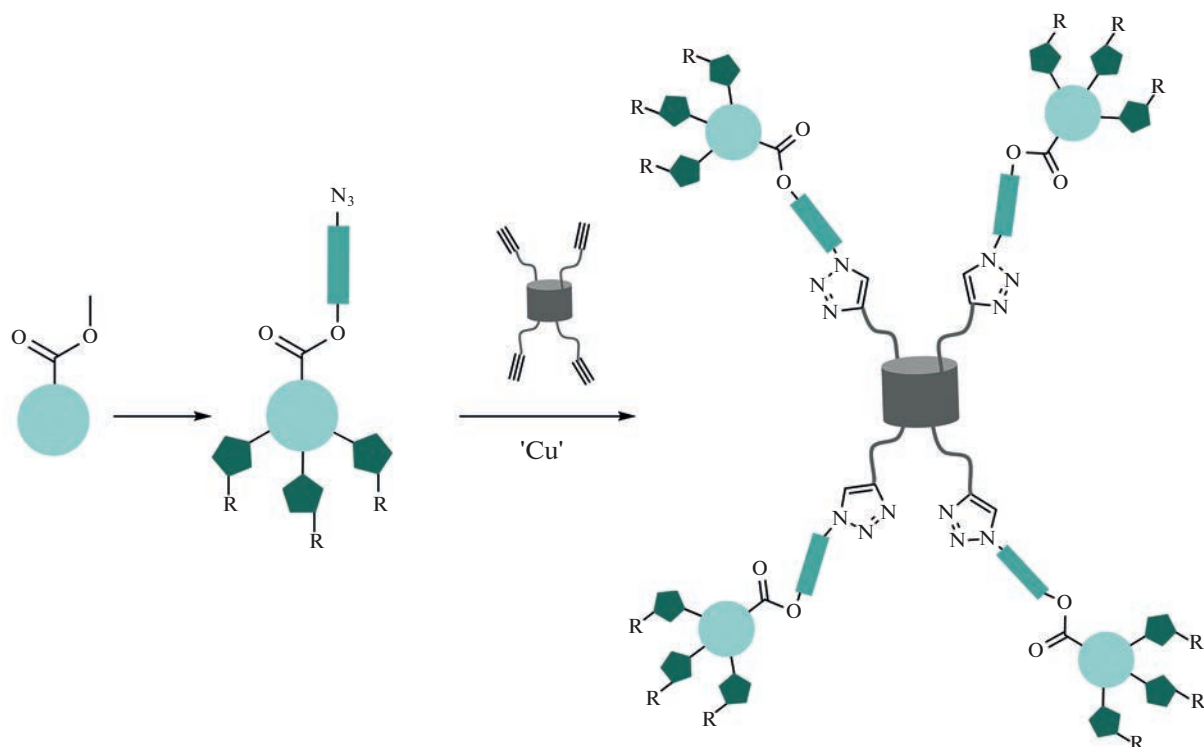


Схема 1. Получение дендримеров на основе производных галловой кислоты с использованием конвергентного подхода.

Бромид **3** был синтезирован по методике [13] из метилового эфира галловой кислоты **1** путем последовательного трис-пропаргилирования, восстановления с использованием LiAlH_4 и замещения полученной гидроксигруппы на галоген (схема 2). Далее реакцией CuAAC соединение **3** взаимодействовало с 1-(3-азидопропил)-1*H*-имидазолом в присутствии 1 экв. триэтиламина (ТЭА) в ТГФ (схема 2, реакция А). Полная конверсия исходного реагента была достигнута через 5 ч. Согласно данным масс-спектрометрии с ионизацией электрораспылением высокого разряда (ИЭР ВР), было обнаружено образование смеси четвертичных аммониевых солей **4a–v** (рис. 1). Примечательно, что в отсутствие ТЭА реакция не начиналась, а использование каталитической системы CuSO_4 –аскорбат натрия приводило к образованию трудноразделимой смеси продуктов.

Аналогичным образом в случае использования 3-азидопропанола-1, наряду с основным процессом получения триазолов, протекал процесс кватернизации триэтиламина с образованием основного продукта **5** (схема 2, реакция Б), в ^1H ЯМР-спектре которого помимо новых сигналов протонов триазольных фрагментов в виде синглетов при 8.00 и 8.32 м. д., сигналов оксиметиленовых протонов в виде синглетов при 5.03 и 5.21 м. д. и серии мультиплетов, соответствующих сигналам

протонов пропиленового линкера, проявляются также сигналы протонов триэтиламмониевого фрагмента при 1.30 и 3.18 м. д. Количественное снижение основания до 0.3 экв. в ТГФ уже через 2 ч привело к образованию смеси целевого продукта **6** и аммониевой соли **5** в соотношении 3 : 1 (схема 2, реакция В). Примечательно, что замена основания на слабонуклеофильное основание Хунига — диизопропилэтиламина (ДИПЭА) — привела к схожим результатам. Таким образом, синтетическая стратегия, приведенная на схеме 1, с использованием бромметилового производного **3** оказалась неэффективной ввиду чрезвычайно высокой подвижности атома брома.

Для исключения протекания побочных реакций, а также для устранения возможных стерических препятствий при дальнейшем введении дендрона в макроциклическое ядро, было решено в структуру ароматического кольца ввести линкер на основе тетраэтиленгликоля (схема 3).

Метилловый эфир **2** гидролизovali 4-мя экв. LiOH в метаноле, получив 3,4,5-трипропаргилгалловую кислоту **7** с выходом 92% [15]. Далее, согласно методике для три-*o*-алкил-замещенных производных галловой кислоты [16], был получен хлорангидрид **8**, который использовали на следующей стадии без дополнительной очистки. Монотозилированный тетраэтиленгликоль вводили в реакцию с соединением **8** в присутствии NEt_3 .

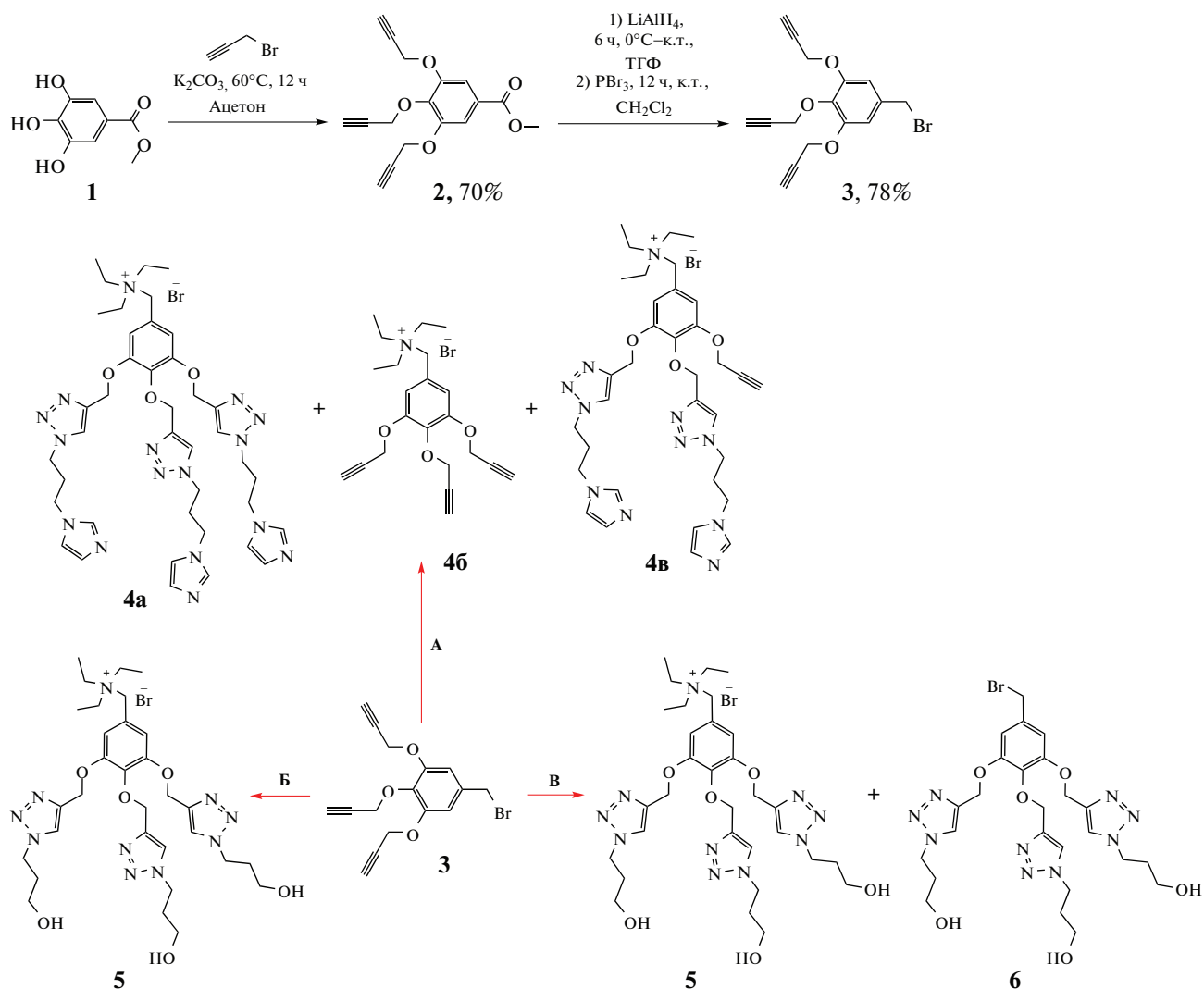


Схема 2. Синтез производного **3** и его CuAAC-реакции. Условия реакций: **А** – 3.3 экв. 1-(3-азидопропил)-1*H*-имидазола, 1 экв. ТЭА (или ДИПЭА), 0.1 экв. CuI, Ag, к.т. (комнатная температура), ТГФ (или CH_3OH); **Б** – 3.3 экв. $N_3CH_2CH_2CH_2OH$, 1 экв. ТЭА (или ДИПЭА), 0.1 экв. CuI, Ag, к.т., ТГФ (или CH_3OH); **В** – 3.3 экв. $N_3CH_2CH_2CH_2OH$, 0.3 экв. ТЭА (или ДИПЭА), 0.1 экв. CuI, Ag, к.т., ТГФ.

Целевой продукт **9** был выделен уже через 5 ч с выходом 70%. Методом ИЭР ВР зарегистрирован пик квазимолекулярного иона $[M + H]^+$. На спектре 1H ЯМР соединения **9** присутствуют сигналы протонов ароматического кольца тозилного фрагмента в виде дублетов при 7.77 и 7.32 м. д., а также синглета при 2.42 м. д. метильной компоненты. Серия сигналов метиленовых протонов тетраэтиленгликолевого фрагмента проявляется в виде триплетов при 4.44, 4.13 и 3.81 м. д., в виде мультиплета при 3.65 м. д. и синглета при 3.56 м. д.

Наличие терминальных тройных связей соединения **9** открывает возможность для проведения дальнейших модификаций с помощью подходов клик-химии, отличающейся высокой селективностью и количественными выходами.

Так, при перемешивании 3.3 экв. 3-азидопропанола-1 с алкином **9** в присутствии основания и каталитических количеств CuI в ТГФ был получен триазол **10** с выходом 72%. На масс-спектре ИЭР ВР зарегистрирован пик квазимолекулярного иона $[M + H]^+$; на спектре 1H ЯМР, помимо новых сигналов протонов метиленовых групп гидроксипропильного фрагмента, зарегистрированы также сигналы протонов триазольных групп в виде синглета при 7.92 м. д.

Азид **11** был получен из тозилата **10** в присутствии NaN_3 в ДМФА при $80^\circ C$ с выходом 87%. Полученное соединение **11** было дополнительно очищено с помощью колоночной хроматографии в системе элюентов этилацетат/метанол 3 : 1. Методом ИЭР ВР зарегистрирован пик квазимоле-

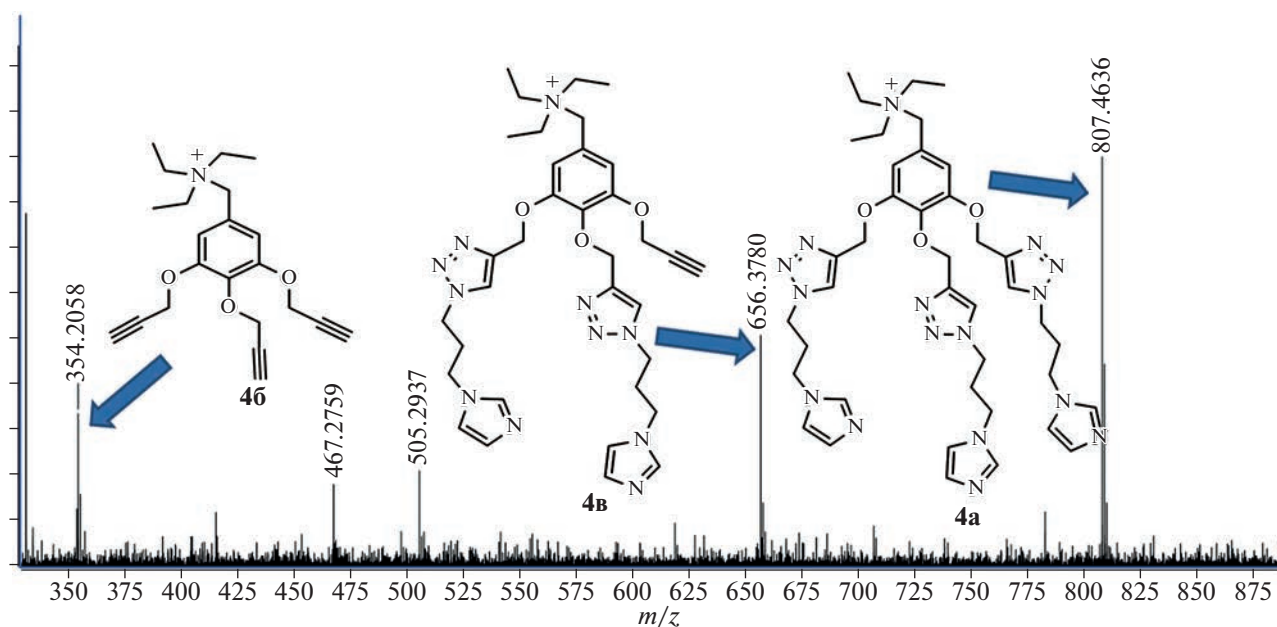


Рис. 1. Спектр ИЭР ВР реакционной смеси соединения **3** с 1-(3-азидопропил)-1*H*-имидазолом с обозначением ключевых квази-молекулярных ионов.

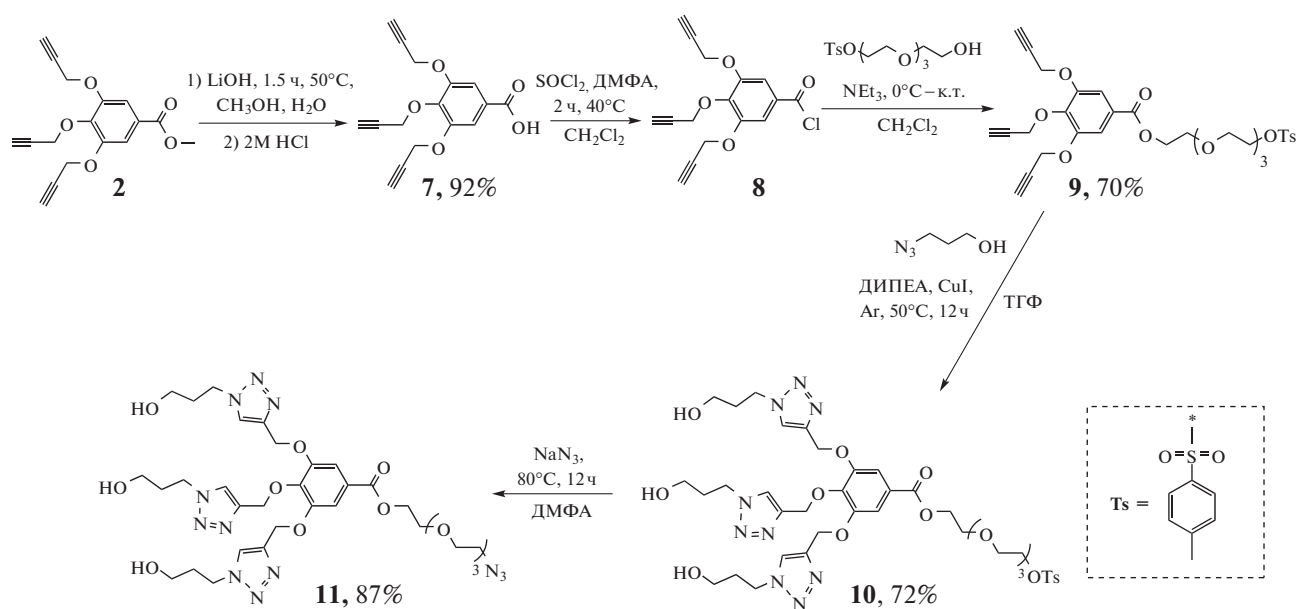


Схема 3. Синтез дендрона с использованием тетраэтиленгликолевого линкера.

кулярного иона $[M + H]^+$. Присутствие в молекуле соединения **11** азидной группы подтверждали с помощью ИК-спектроскопии. Спектр ИК содержит интенсивную полосу поглощения в области 2105 см^{-1} , соответствующую валентным колебаниям азидного фрагмента.

Таким образом, показано, что использование бромметил-производных галловой кислоты

для синтеза дендронов с использованием клик-химии существенно осложняется высокой подвижностью атома брома. Впервые получен триазол-содержащий дендрон первого поколения с гидроксильными группами и с тетраэтиленгликолем линкером на основе галловой кислоты, который в дальнейшем может быть использован в качестве прекурсора для синтеза дендримерных частиц с использованием конвергентного подхода.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Растворители марок “х. ч.” и “ч. д. а.” перед применением очищали по методикам [17]. В работе использовались коммерчески доступные реагенты из каталогов фирм Sigma-Aldrich и Alfa-Aesar. По описанным ранее методикам синтезированы метил-(3,4,5-трипропаргил)галлат **2** [13], 5-(бромметил)-1,2,3-три(проп-2-ин-1-илокси)бензол **3** [13], 3,4,5-трипропаргилгалловая кислота **7** [15], 1-(3-азидопропил)-1*H*-имидазол [18], 3-азидопропанол-1 [19], 1-тозил-тетраэтиленгликоль [20]. Чистоту веществ контролировали методом тонкослойной хроматографии (ТСХ) на пластинках Merck UV 254 с проявлением в УФ-свете лампы VL-6.LC. Температуры плавления веществ определяли на малогабаритном нагревательном столике OptiMelt SRS. Спектры ЯМР регистрировали на приборе Bruker Avance 400 на рабочей частоте 400.0 МГц для ^1H и 100.9 МГц для ^{13}C при 25°C. Химические сдвиги определяли относительно сигналов остаточных протонов дейтерированного растворителя (CDCl_3 , $\text{DMSO}-d_6$). ИК-спектры зарегистрировали на Фурье-спектрометре Bruker Vector-22 в интервале волновых чисел 700–4000 cm^{-1} с приставкой нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) MIRacle и в интервале 400–4000 cm^{-1} с использованием таблеток KBr. Масс-спектры высокого разрешения ИЭР регистрировали на спектрометре Agilent 6550 iFunnel Q-TOF LC/MS в положительном режиме.

Синтез 2-(2-{2-[2-(тозилокси)этокси]этокси}этокси)этил 3,4,5-трис(проп-2-ин-1-илокси)бензоата **9.** 1.5 г (4.31 ммоль) 1-тозил-тетраэтиленгликоля и 1.8 мл (3 экв.) NEt_3 растворяли в 16 мл CH_2Cl_2 . Полученный раствор охлаждали до 0°C. При интенсивном перемешивании прикапывали раствор 1.95 г (1.5 экв., 6.46 ммоль) хлорангидрида **8** в 12 мл CH_2Cl_2 . Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 3 ч, затем промывали раствором 1*M* соляной кислоты (2 × 20 мл), раствором NaCl (1 × 20 мл) и водой (1 × 20 мл). Водную фазу дополнительно экстрагировали CH_2Cl_2 (2 × 20 мл). Органическую фазу сушили над безводным Na_2SO_4 , затем упаривали на роторном испарителе. Остаток очищали методом колоночной хроматографии на силикагеле в системе этилацетат/петролейный эфир (1.5 : 1). Получено 1.9 г (выход 70%) прозрачного маслообразного продукта бледно-желтого цвета. ^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , м. д.): 7.77 (д, *J* 8.0 Гц, 2*H*, ArH^{Ts}), 7.47 (с, 2*H*, ArH), 7.32 (д, *J* 8.0 Гц, 2*H*, ArH^{Ts}), 4.80 (д, *J* 2.5 Гц, 2*H*, *para*-($-\text{OCH}_2-\text{C}\equiv\text{CH}$)), 4.78 (д, *J* 2.4 Гц, 4*H*, *meta*-($-\text{OCH}_2-\text{C}\equiv\text{CH}$)₂), 4.44 (т, *J* 4.7 Гц, 2*H*, $-\text{C}(\text{O})\text{O}-\text{CH}_2-$), 4.13 (т, *J* 4.8 Гц, 2*H*, $-\text{TsO}-\text{CH}_2-$), 3.81 (т, *J* 4.7 Гц, 2*H*, $-\text{C}(\text{O})\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$), 3.70–3.60 (м, 6*H*, $-\text{CH}_2-$),

3.56 (с, 4*H*, $-\text{CH}_2-$), 2.54 (т, *J* 2.5 Гц, 2*H*, *meta*-($-\text{C}\equiv\text{CH}$)₂), 2.45 (т, *J* 2.5 Гц, 1*H*, *para*-($-\text{C}\equiv\text{CH}$)), 2.42 (с, 3*H*, CH_3). ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ ЯМР (CDCl_3 , δ , м. д.): 165.8, 151.4, 144.9, 141.2, 133.0, 129.9, 128, 125.8, 110.1, 78.8, 78.1, 76.4, 75.7, 70.8, 70.7, 70.6, 69.3, 69.3, 68.7, 64.6, 60.4, 57.2, 29.8, 21.7, 21.1, 14.2. ИК ν , cm^{-1} : 3285 ($\equiv\text{C}-\text{H}$), 2947 ($\text{C}-\text{H}^{\text{CH}_2}$), 2875 ($\text{C}-\text{H}^{\text{CH}_2}$), 2112 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1715 ($\text{C}=\text{O}$), 1590 (вал. $\text{C}=\text{C}^{\text{ArH}}$), 1433 (вал. $\text{C}=\text{C}^{\text{ArH}}$), 1176 ($\text{S}=\text{O}$), 1106 ($\text{C}-\text{O}^{\text{TЭГ}}$), 817 (деф. $\text{C}-\text{H}^{\text{ArH}}$), 765 (деф. $\text{C}-\text{H}^{\text{ArH}}$). ИЭР ВР, *m/z*: 615.1894; вычислено для $[\text{C}_{31}\text{H}_{35}\text{O}_{11}\text{S}]^+$: 615.1895.

Синтез 2-(2-{2-[2-(тозилокси)этокси]этокси}этокси)этил 3,4,5-трис{[1-(3-гидроксипропил)-1*H*-1,2,3-триазол-4-ил]метокси}бензоата **10.** 1.3 г (2.12 ммоль) алкина **9** и 0.71 г (3.3 экв., 7 ммоль) 3-азидопропанола-1 растворяли в 8 мл сухого ТГФ в атмосфере аргона. Добавляли 0.04 г (0.1 экв., 0.21 ммоль) CuI и 113 мкл (0.3 экв.) ДИПЭА. Реакционную смесь перемешивали при 50°C в течение 12 ч, после чего реакционную смесь упаривали на роторном испарителе. Полученный маслообразный продукт растворяли в CHCl_3 (30 мл), промывали раствором NH_4OH (1 × 20 мл), насыщенным раствором NaCl (1 × 20 мл) и водой (1 × 20 мл). Водную фазу дополнительно экстрагировали CHCl_3 (2 × 20 мл). Органическую фазу сушили над безводным Na_2SO_4 и упаривали на вакуумном роторном испарителе. Получено 1.4 г (выход 72%) прозрачного маслообразного продукта бледно-желтого цвета. ^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , м. д.): 7.92 (с, 3*H*, *meta*-*Trz* + *para*-*Trz*), 7.74 (д, *J* 8.1 Гц, 2*H*, ArH^{Ts}), 7.39 (с, 2*H*, ArH), 7.30 (д, *J* 8.0 Гц, 2*H*, ArH^{Ts}), 5.21 (с, 4*H*, *meta*-($-\text{CH}_2-\text{Trz}$)₂), 5.16 (с, 2*H*, *para*-($-\text{CH}_2-\text{Trz}$)), 4.52 (т, *J* 6.6 Гц, 4*H*, *meta*-($\text{Trz}-\text{CH}_2-$)₂), 4.50–4.40 (м, 4*H*, *para*-($\text{Trz}-\text{CH}_2-$) + $-\text{C}(\text{O})\text{O}-\text{CH}_2-$), 4.10 (т, *J* 4.8 Гц, 2*H*, $-\text{TsO}-\text{CH}_2-$), 3.80 (т, *J* 4.8 Гц, 2*H*, $-\text{C}(\text{O})\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$), 3.71–3.50 (м, 16*H*, $-\text{CH}_2-$ + *meta*-($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$)₂ + *para*-($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$)), 2.40 (с, 3*H*, $-\text{CH}_3$), 2.15–2.05 (м, 6*H*, *meta*-($\text{Trz}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$)₂ + *para*-($\text{Trz}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$)). ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ ЯМР (CDCl_3 , δ , м. д.): 165.9, 151.9, 145, 144.0, 143.2, 141.8, 132.9, 129.9, 128, 125.8, 125, 124.4, 109.6, 77.4, 70.8, 70.7, 70.6, 69.4, 69.2, 68.7, 66.2, 64.5, 63.3, 58.1, 47.1, 47, 32.6, 32.4, 21.7. ИК (ν , cm^{-1}): уш. 3407 ($\text{O}-\text{H}$), 2951 ($\text{C}-\text{H}^{\text{CH}_2}$), 2880 ($\text{C}-\text{H}^{\text{CH}_2}$), 1715 ($\text{C}=\text{O}$), 1593 (вал. $\text{C}=\text{C}^{\text{ArH}}$), 1429 (вал. $\text{C}=\text{C}^{\text{ArH}}$), 1175 ($\text{S}=\text{O}$), 1104 ($\text{C}-\text{O}^{\text{TЭГ}}$), 818 (деф. $\text{C}-\text{H}^{\text{ArH}}$), 766 (деф. $\text{C}-\text{H}^{\text{ArH}}$). ИЭР ВР, *m/z*: 918.3660; вычислено для $[\text{C}_{40}\text{H}_{56}\text{N}_9\text{O}_{14}\text{S}]^+$: 918.3662.

Синтез 2-{2-[2-(2-азидоэтокси)этокси]этокси}этил 3,4,5-трис{[1-(3-гидроксипропил)-1*H*-1,2,3-триазол-4-ил]метокси}бензоата **11.** 1.3 г

(1.42 ммоль) соединения **10** растворяли в 5 мл ДМФА и добавляли 0.28 г (3 экв., 4.25 ммоль) азида натрия. Реакционную смесь перемешивали при 80°C в течение 12 ч. К реакционной смеси добавляли CHCl_3 (20 мл), промывали раствором NaCl (1×20 мл) и водой (1×20 мл). Водную фазу дополнительно экстрагировали CHCl_3 (2×20 мл). Органическую фазу сушили над безводным Na_2SO_4 , затем упаривали на вакуумном роторном испарителе. Остаток очищали методом колоночной хроматографии на силикагеле в системе этилацетат/метанол (3 : 1). Получено 0.8 г (выход 70%) прозрачного маслообразного продукта бледно-желтого цвета. ^1H ЯМР ($\text{DMSO}-d_6$, δ , м. д.): 8.21 (с, 2H, *meta*-Trz), 7.99 (с, 1H, *para*-Trz), 7.42 (с, 2H, ArH), 5.20 (с, 4H, *meta*-($-\text{CH}_2-\text{Trz}$)₂), 5.07 (с, 2H, *para*-($-\text{CH}_2-\text{Trz}$)), 4.43 (т, J 7.1 Гц, 4H, *meta*-(Trz- CH_2)₂), 4.40–4.34 (м, 4H, *para*-(Trz- CH_2)) + + $-\text{C}(\text{O})\text{O}-\text{CH}_2-$), 3.76 (т, J 4.8 Гц, 2H, $-\text{C}(\text{O})\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$), 3.63–3.59 (м, 2H, $-\text{CH}_2-$), 3.57–3.53 (м, 6H, $-\text{CH}_2-$), 3.52 (с, 4H, $-\text{CH}_2-$), 3.43–3.35 (м, 6H, *meta*-($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$)₂ + *para*-($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$)), 1.96 (п, J 6.5 Гц, 4H, *meta*-(Trz- CH_2-CH_2)₂), 1.90 (п, J 6.4 Гц, 2H, *para*-(Trz- CH_2-CH_2)). ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ ЯМР ($\text{DMSO}-d_6$, δ , м. д.): 165.1, 151.6, 143.1, 142.4, 141.2, 125.0, 124.5, 124.4, 108.8, 69.9, 69.8, 69.8, 69.7, 69.2, 68.3, 65.6, 64.2, 62.4, 57.4, 57.4, 49.9, 46.7, 46.6, 32.9, 32.9. ИК (ν , cm^{-1}): уш. 3387 (O–H), 2949 ($\text{C}-\text{H}^{\text{CH}_2}$), 2875 ($\text{C}-\text{H}^{\text{CH}_2}$), 2105 ($\text{N}-\text{N}^{\text{N}_3}$), 1714 ($\text{C}=\text{O}$), 1590 (вал. $\text{C}=\text{C}^{\text{ArH}}$), 1424 (вал. $\text{C}=\text{C}^{\text{ArH}}$), 1111 ($\text{C}-\text{O}^{\text{TЭГ}}$), 1052 ($\text{C}-\text{O}^{\text{TЭГ}}$), 821 (деф. $\text{C}-\text{H}^{\text{ArH}}$), 756 (деф. $\text{C}-\text{H}^{\text{ArH}}$). ИЭР ВР, m/z : 789.3635; вычислено для $[\text{C}_{33}\text{H}_{49}\text{N}_{12}\text{O}_{11}]^+$: 789.3638.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа поддержана Российским научным фондом (проект № 22-13-00304).

СОБЛЮДЕНИЕ ЭТИЧЕСКИХ СТАНДАРТОВ

В данной работе не проводились исследования на людях или животных.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Antipin I.S., Alifimov M.V., Arslanov V.V., Burilov V.A., Vatsadze S.Z., Voloshin Y.Z., Volcho K.P., Gorbachuk V.V., Gorbunova Y.G., Gromov S.P., Dudkin S.V., Zaitsev S.Y., Zakharova L.Y., Ziganshin M.A., Zolotukhina A.V., Kalinina M.A., Karakhanov E.A., Kashapov R.R., Koif-

man O.I., Konovalov A.I., Korenev V.S., Maksimov A.L., Mamardashvili N.Z., Mamardashvili G.M., Martynov A.G., Mustafina A.R., Nugmanov R.I., Ovsyannikov A.S., Padnya P.L., Potapov A.S., Selektor S.L., Sokolov M.N., Solovieva S.E., Stoikov I.I., Stuzhin P.A., Suslov E.V., Ushakov E.N., Fedin V.P., Fedorenko S.V., Fedorova O.A., Fedorov Y.V., Chvalun S.N., Tsivadze A.Y., Shtykov S.N., Shurpik D.N., Shcherbina M.A., Yakimova L.S. // Russ. Chem. Rev. 2021. V. 90. № 8. P. 895–1101. <https://doi.org/10.1070/RCR5011>

2. Arzhakova O.V., Arzhakov M.S., Badamshina E.R., Bryuzgina E.B., Bryuzgin E.V., Bystrova A.V., Vaganov G.V., Vasilevskaya V.V., Vdovichenko A.Yu., Gallyamov M.O., Gumerov R.A., Didenko A.L., Zefirov V.V., Karpov S.V., Komarov P.V., Kulichikhin V.G., Kurochkin S.A., Larin S.V., Malkin A.Ya., Milenin S.A., Muzafarov A.M., Molchanov V.S., Navrotsky A.V., Novakov I.A., Panarin E.F., Panova I.G., Potemkin I.I., Svetlichny V.M., Sedush N.G., Serenko O.A., Uspenskii S.A., Philippova O.E., Khokhlov A.R., Chvalun S.N., Sheiko S.S., Shibaev A.V., Elmanovich I.V., Yudin V.E., Yakimansky A.V., Yaroslavov A.A. // Russ. Chem. Rev. 2022. V. 91. P. 12. <https://doi.org/10.57634/RCR5062>
3. Yamamoto K., Imaoka T., Tanabe M., Kambe T. // Chem. Rev. 2019. V. 120. № 2. P. 1397–1437. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00188>
4. Newkome G.R., Yao Z.Q., Baker G.R., Gupta V.K. // J. Org. Chem. 1985. V. 50. № 11. P. 2003–2004. <https://doi.org/10.1021/jo00211a052>
5. Miller T.M., Neenan T.X. // Chem. Mater. 1990. V. 2. № 4. P. 346–349. <https://doi.org/10.1021/cm00010a006>
6. Kolb H.C., Finn M.G., Sharpless K.B. // Angew. Chem., Int. Ed. 2001. V. 40. № 11. P. 2004–2021. [https://doi.org/10.1002/1521-3773\(20010601\)40:11<2004::AID-ANIE2004>3.0.CO;2-5](https://doi.org/10.1002/1521-3773(20010601)40:11<2004::AID-ANIE2004>3.0.CO;2-5)
7. Meldal M., Tornøe C.W. // Chem. Rev. 2008. V. 108. № 8. P. 2952–3015. <https://doi.org/10.1021/cr0783479>
8. Parshad B., Yadav P., Kerkhoff Y., Mittal A., Achazi K., Haag R., Sharma S.K. // New J. Chem. 2019. V. 43. № 30. P. 11984–11993. <https://doi.org/10.1039/C9NJ02612F>
9. Wu P., Feldman A.K., Nugent A.K., Hawker C.J., Scheel A., Voit B., Pyun J., Fréchet J.M.J., Sharpless K.B., Fokin V.V. // Angew. Chem. 2004. V. 116. № 30. P. 4018–4022. <https://doi.org/10.1002/ange.200454078>
10. Arseneault M., Levesque I., Morin J.F. // Macromolecules. 2012. V. 45. № 9. P. 3687–3694. <https://doi.org/10.1021/ma300648r>
11. Agrahari A.K., Singh A.S., Mukherjee R., Tiwari V.K. // RSC Adv. 2020. V. 10. № 52. P. 31553–31562. <https://doi.org/10.1039/D0RA05289B>
12. Qin T., Li X., Chen J., Zeng Y., Yu T., Yang G., Li Y. // Chem. Asian J. 2014. V. 9. № 12. P. 3641–3649. <https://doi.org/10.1002/asia.201402960>
13. Mu S., Liu W., Ling Q., Liu X., Gu H. // Appl. Organomet. Chem. 2019. V. 33. № 6. P. e4908. <https://doi.org/10.1002/aoc.4908>

14. *Camponovo J., Ruiz J., Cloutet E., Astruc D.* // Chem. Eur. J. 2009. V. 15. № 12. P. 2990–3002.
<https://doi.org/10.1002/chem.200801999>
15. *Liu Y., Liu G.X., Zhang W., Du C., Wesdemiotis C., Cheng S.Z.D.* // Macromolecules. 2019. V. 52. № 11. P. 4341–4348.
<https://doi.org/10.1021/acs.macromol.9b00549>
16. *Palmans A.R.A., Vekemans J.A.J.M., Fischer H., Hikmet R.A., Meijer E.W.* // Chem. Eur. J. 1997. V. 3. № 2. P. 300–307.
<https://doi.org/10.1002/chem.19970030220>
17. *Armarego W.L.F.* Purification of laboratory chemicals. 8th ed. Elsevier, Butterworth-Heinemann, 2017.
18. *Wijtmans M., de Graaf C., de Kloe G., Istyastono E.P., Smit J., Lim H., Boonnak R., Nijmeijer S., Smits R.A., Jongejan A., Zuiderveld O., de Esch I.J.P., Leurs R.* // J. Med. Chem. 2011. V. 54. № 6. P. 1693–1703.
<https://doi.org/10.1021/jm1013488>
19. *Chen H., Hou S., Tan Y.* // Supramol. Chem. 2016. V. 28. № 9–10. P. 801–809.
<https://doi.org/10.1080/10610278.2016.1142089>
20. *Heller P., Mohr N., Birke A., Weber B., Reske-Kunz A., Bros M., Barz M.* // Macromol. Biosci. 2015. V. 15. № 1. P. 63–73.
<https://doi.org/10.1002/mabi.201400417>

SYNTHESIS OF A POLYFUNCTIONAL DENDRON BASED ON GALLIC ACID USING THE AZIDE-ALKYNE CYCLOADDITION REACTION

A. M. Fatykhova^a, V. A. Burilov^{a, #}, S. E. Solovieva^b, and Corresponding Member of the RAS I. S. Antipin^a

^aKazan Federal University, 420008 Kazan, Russian Federation

^bArbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry, FRC Kazan Scientific Center of Russian Academy of Sciences, 420088 Kazan, Russian Federation

[#]E-mail: ultrav@bk.ru

By stepwise modification of gallic acid using an azide-alkyne cycloaddition reaction, a first-generation triazole-containing dendron with hydroxypropyltriazole groups and a tetraethylene glycol linker was obtained for the first time. The structure of all intermediate compounds has been proven by modern physical methods. It has been established that the use of bromomethylene derivatives of gallic acid in the synthesis of triazole-containing dendrons results in the formation of by-products of alkylation of the bases used in the reaction (triethylamine and diisopropylethylamine) due to the high mobility of the bromine atom in the benzyl position.

Keywords: dendrimers, gallic acid, click chemistry

УДК 547.792/544.47

Статья посвящается юбилею академика РАН Ирины Петровны Белецкой

С(2)Н-АЛКИЛИРОВАНИЕ (БЕНЗ)ОКСАЗОЛОВ ТРЕТИЧНЫМИ АЛКИЛХЛОРИДАМИ И БРОМИДАМИ В УСЛОВИЯХ ФОТОИНДУЦИРУЕМОГО ПАЛЛАДИЕВОГО КАТАЛИЗА

© 2023 г. И. В. Лаврентьев¹, А. В. Астахов¹, К. Е. Шепеленко¹, В. М. Чернышев^{1,*}

Представлено академиком РАН В.П. Ананиковым 05.12.2022 г.

Поступило 06.12.2022 г.

После доработки 27.04.2023 г.

Принято к публикации 28.04.2023 г.

Предложен метод селективного С(2)Н-алкилирования (бенз)оксазолов третичными алкилхлоридами и алкилбромидами в условиях индуцируемого видимым светом (460 нм) катализа системой $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4/[\text{Bu}_4\text{N}]\text{I}$ в *N,N*-диметилацетамиде. Тетраалкиламмониевая соль оказывает существенный промотирующий эффект на реакцию, который, по-видимому, основан на стабилизации наноразмерных форм палладия в каталитической системе.

Ключевые слова: фотоиндуцируемый металлокомплексный катализ, палладий, СН-алкилирование, (бенз)оксазолы, третичные алкилхлориды

DOI: 10.31857/S2686953522600866, **EDN:** BFFNDY

ВВЕДЕНИЕ

2-Алкилпроизводные оксазолов, бензоксазолов и родственных гетероциклов проявляют различные виды биологической активности и широко востребованы в медицинской химии [1–3]. Одним из наиболее эффективных путей синтеза алкилпроизводных считается СН-алкилирование легкодоступных базовых гетероциклов [4]. Однако широко применяемый метод алкилирования по Фриделю–Крафту непригоден для электронодефицитных субстратов, к которым относятся (бенз)оксазолы [5]. Для СН-алкилирования электронодефицитных гетероциклов обычно применяется металлокомплексный катализ [4, 6–8]. Например, предложены методы СН-алкилирования (бенз)оксазолов алкенами при катализе комплексами родия, рутения, иридия, кобальта, никеля и др. металлов, позволяющие, в зависимости от условий, вводить первичную или вторичную алкильную группу [5, 9, 10]. Алкилгалогениды представляются более универсальными алкилирующими реагентами, чем алкены [6]. Однако применение алкилгалогенидов в условиях метал-

локомплексного катализа обычно осложняется пониженной способностью связи Csp^3 –галоген к окислительному присоединению и склонностью образующихся металл-алкильных интермедиатов к побочным процессам β -гидридного элиминирования [6, 12, 13]. Тем не менее описаны методы СН-алкилирования (бенз)оксазолов алкилгалогенидами, преимущественно первичными и вторичными, при катализе соединениями палладия [14–16], никеля [17–20] и меди [21–23]. Важным шагом на пути к решению проблемы активации третичных алкилгалогенидов стал фотоиндуцируемый металлокомплексный катализ (ФМК), при котором энергия света поглощается непосредственно металлокомплексом, катализирующим образование целевого продукта [24–27]. Как правило, в условиях ФМК алкилгалогениды активируются фотовозбужденным металлокомплексом с гомолитическим разрывом связи углерод–галоген и образованием гибридных металл-радикальных комплексов, не склонных к β -гидридному элиминированию [28]. ФМК позволяет селективно активировать даже третичные алкилгалогениды [25–28]. Например, каталитические системы на основе некоторых фосфиновых комплексов палладия позволяют проводить С(2)Н-алкилирование различных гетероциклов, в том числе (бенз)оксазолов, третичными алкилбромидами при активации синим светом [29, 30]. Тре-

¹Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова, 346428 Новочеркасск, Россия

*E-mail: chern13.@yandex.ru

тичные алкилхлориды являются более стабильными и, зачастую, доступными реагентами, чем алкилбромиды. Однако пониженная реакционная способность алкилхлоридов к гомолизу с образованием металл-радикальных комплексов представляет значительную проблему при их использовании в качестве реагентов в условиях ФМК [27, 28], а применимость третичных алкилхлоридов для СН-алкилирования гетероциклов в условиях ФМК оставалась неисследованной. Недавно было показано, что каталитические системы на основе комплексов палладия с трифенилфосфином могут использоваться для СН-алкилирования алкенов третичными алкилхлоридами в условиях ФМК [31, 32]. Это побудило нас исследовать возможность применения каталитических систем на основе комплексов палладия для фотоиндуцируемого СН-алкилирования производных оксазола третичными алкилхлоридами.

В настоящей работе предложена новая каталитическая система на основе трифенилфосфиновых комплексов палладия и тетрабутиламмониевых солей для селективного C(2)Н-алкилирования (бенз)оксазолов третичными алкилхлоридами и алкилбромиды при активации видимым светом (460 нм).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Влияние различных лигандов, растворителя и других условий на Pd-катализируемое СН-алкилирование при активации синим светом (460 нм) исследовано на примере алкилирования бензоксазола **1a** *трет*-бутилхлоридом **2a** (схема 1, табл. 1). Комплексы палладия с N-гетероциклическими карбенами оказались каталитически неактивны во всех исследованных растворителях — N,N-димилацетамиде (ДМА, табл. 1, опыты 1 и 2), N,N-диметилформамиде (ДМФА), 1,4-диоксане, тетрагидрофуране (ТГФ), ацетонитриле и толуоле. Методом ^1H ЯМР не удалось обнаружить даже следы соединения **3a** при попытках проведения реакции в присутствии различных оснований (Et_3N , NaHCO_3 , K_2CO_3 , Cs_2CO_3 , KOH , Bu^tOLi , Bu^tOK), наблюдалось лишь разложение алкилхлорида **2a**. Системы на основе хлорида палладия в присутствии N-донорных лигандов (опыты 3, 4) или объемных фосфиновых лигандов в ДМА (опыты 5–7) также оказались неактивны, однако в присутствии PPh_3 образуется целевой продукт **3a** с выходом 57% (опыт 8). Еще более высокий выход соединения **3a** (75%) наблюдался при использовании в качестве катализатора комплекса $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (опыт 9). Следует отметить, что именно этот катализатор проявлял наиболее высокую активность в реакции алкилирования алкенов третичными алкилхлоридами в ДМА [31]. Попытки повысить выход **3a** путем варьирования раство-

рителя не привели к желаемому результату. После облучения реакционных смесей в течение 24 ч в ДМФА, диоксане, ТГФ или толуоле фиксировались лишь следы продукта **3a**, тогда как в ацетонитриле выход целевого продукта составил всего 11%. Варьирование основания также не привело к увеличению выхода. В присутствии Et_3N , N,N-диизопропилэтиламина, NaHCO_3 , K_3PO_4 , KOH , Bu^tOLi , Bu^tOK обнаружены лишь следы **3a**. В присутствии CH_3COOK выход составил всего 4%, в присутствии Na_2CO_3 и Cs_2CO_3 выход достигал 37 и 75% соответственно. Поэтому дальнейшие эксперименты проводили в ДМА в присутствии K_2CO_3 . Установлено, что продукт **3a** не образуется при проведении синтеза в темноте, либо при отсутствии соединений палладия в реакционных смесях. Это однозначно подтверждает реализацию фотоиндуцируемого палладиевого катализа СН-алкилирования.

Следует отметить, что во многих опытах, в том числе в опытах 8 и 9 (табл. 1), наблюдалось постепенное образование палладиевой черни, что свидетельствует о распаде молекулярных фосфиновых комплексов палладия, и, вероятно, деактивации каталитической системы [33–35]. С целью поиска путей стабилизации каталитической системы исследовано влияние различных добавок, которые могли бы замедлить образование и агрегацию наночастиц палладия [35]. Добавки предшественников N-гетероциклических карбенов $\text{IPr}\cdot\text{HCl}$ и $\text{IMes}\cdot\text{HCl}$ (схема 1; табл. 1, опыты 10, 11), а также фосфиновых лигандов (табл. 1, опыты 12–14) не приводили к существенным изменениям выхода целевого продукта. Однако в присутствии добавок фосфинов (опыты 12–15) почти полностью прекращалось образование палладиевой черни, хотя выход целевого продукта существенно не менялся, либо немного снижался при увеличении количества фосфинов, например, до 20 мол. % (ср. опыты 9, 14 и 15). Повидимому, введение дополнительных количеств фосфина стабилизирует комплексы $\text{Pd}(0)$, сдвигая равновесие диссоциации связи $\text{Pd}-\text{P}$ и замедляя кластеризацию и формирование наночастиц палладия [35, 36]. Однако при слишком высоких нагрузках фосфинов, вероятно, замедляется образование каталитических интермедиатов из-за подавления диссоциации $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ с образованием активных координационно ненасыщенных комплексов [28]. Стабилизация каталитической системы может позволить увеличить число оборотов катализатора, при условии, что стабилизатор не будет оказывать ингибирующего влияния. Четвертичные аммониевые соли, например галогениды тетрабутиламмония, часто используются в качестве стабилизаторов наночастиц металлов [37]. Во многих Pd-катализируемых реакциях добавки тетраалкиламмониевых

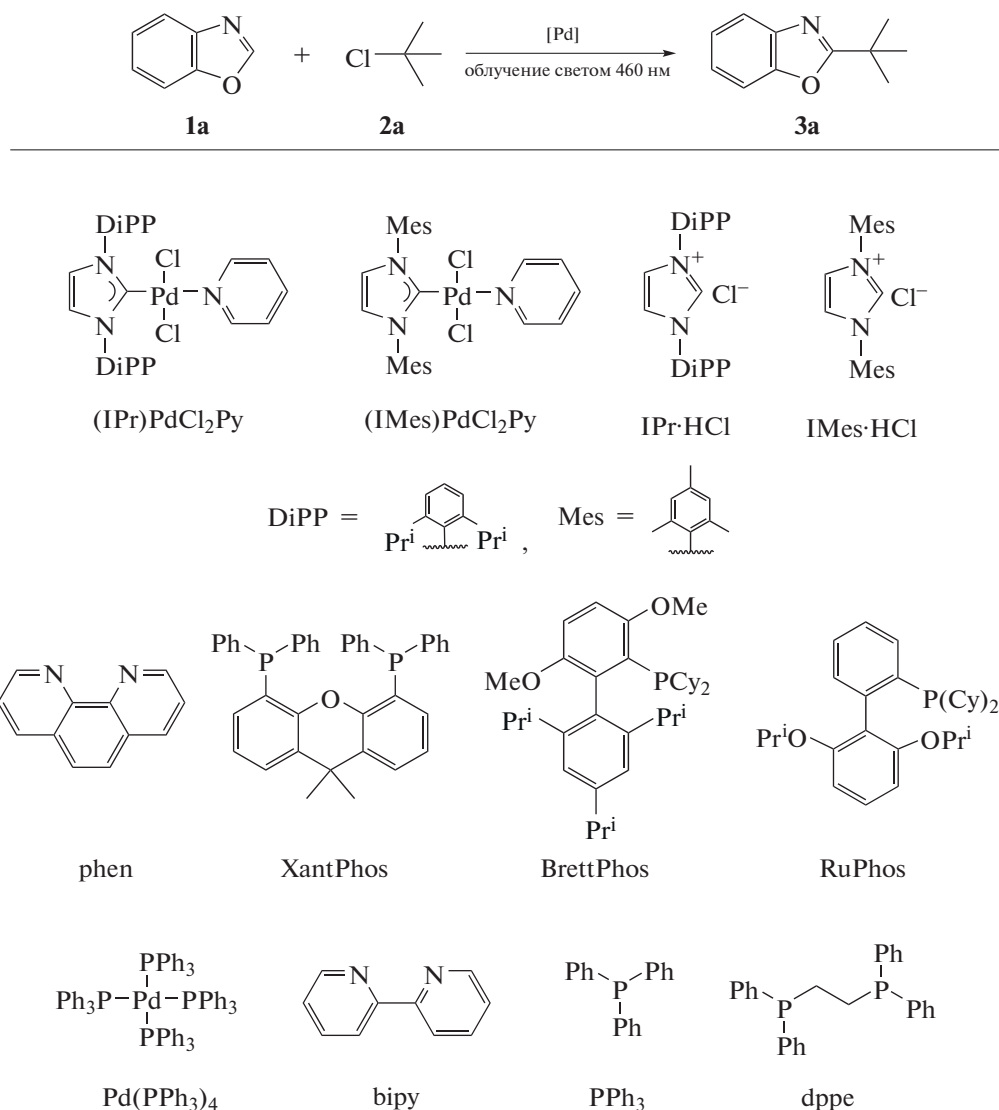


Схема 1. Реакция между **1a** и **2a** и структуры комплексов палладия и (про)лигандов, которые исследовались при оптимизации каталитической системы (см. табл. 1).

солей оказывают промотирующий эффект [35, 38, 39]. Однако влияние тетраалкиламмониевых солей на каталитические системы в условиях фотоактивируемого палладиевого катализа оставалось малоизученным [40]. Поэтому было исследовано влияние добавок бромида тетрабутиламмония ($[\text{Bu}_4\text{N}]\text{Br}$) и иодида тетрабутиламмония ($[\text{Bu}_4\text{N}]\text{I}$) на реакцию между **1a** и **2a** при катализе $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (табл. 1, опыты 16–18).

Добавление $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{Br}$ или $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{I}$ приводило к повышению выхода целевого продукта **3a** до 79% (табл. 1, опыт 16) и 83% (опыт 17) соответственно. При этом даже по окончании синтеза не наблюдалось почернение реакционных смесей, характерное для реакции в отсутствие избытка фосфи-

новых лигандов и четвертичных аммониевых солей (опыты 8 и 9).

Добавление, помимо четвертичных аммониевых солей, небольших количеств PPh_3 приводило к дополнительному повышению выхода целевого продукта **3a**. В результате оптимизации соотношения добавок тетрабутиламмониевой соли и фосфина удалось повысить выход соединения **3a** до 97% (табл. 1, опыт 18). Попытки снизить загрузку $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ до 3 мол. % приводили к снижению выхода продукта алкилирования до 57%, тогда как при увеличении загрузок $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ до 7–10 мол. % повышение выхода **3a** не наблюдалось.

Условия опыта 18 были приняты в качестве оптимальных. В этих условиях алкилированием бензоксазолов **1a–c**, нафто[1,2-*d*]оксазола (**1d**),

Таблица 1. Оптимизация условий синтеза **3a**^a

Опыт	[Pd]	(Про)лиганд ^b (мол. %)	Добавка ^b (мол. %)	Выход 3a ^c , %
1	(IPr)PdCl ₂ Py	нет	нет	0
2	(IMes)PdCl ₂ Py	нет	нет	0
3	PdCl ₂	bipy (10)	нет	0
4	PdCl ₂	phen (10)	нет	0
5	PdCl ₂	XantPhos (10)	нет	0
6	PdCl ₂	BrettPhos (10)	нет	0
7	PdCl ₂	RuPhos (10)	нет	0
8	PdCl ₂	PPh ₃ (20)	нет	57
9	Pd(PPh ₃) ₄	нет	нет	75, 0 ^c
10	Pd(PPh ₃) ₄	IPr·HCl (10)	нет	73
11	Pd(PPh ₃) ₄	IMes·HCl (10)	нет	74
12	Pd(PPh ₃) ₄	XantPhos (6)	нет	73
13	Pd(PPh ₃) ₄	dppe (6)	нет	72
14	Pd(PPh ₃) ₄	PPh ₃ (6)	нет	75
15	Pd(PPh ₃) ₄	PPh ₃ (20)	нет	68
16	Pd(PPh ₃) ₄	нет	[Bu ₄ N]Br (30)	79
17	Pd(PPh ₃) ₄	нет	[Bu ₄ N]I (30)	83
18	Pd(PPh ₃) ₄	PPh ₃ (15)	[Bu ₄ N]I (5)	97, 0 ^c
19	Pd(PPh ₃) ₄	PPh ₃ (15)	NaI (5)	45
20	Pd(PPh ₃) ₄	PPh ₃ (15)	KI (5)	45

^a Реагенты и условия: **1a** (0.25 ммоль), **2a** (0.5 ммоль), K₂CO₃ (0.5 ммоль), [Pd] (5 мол. % по отношению к **1a**), лиганд (при необходимости) и стабилизирующая добавка (при необходимости), ДМА (1 мл), 35°C, 24 ч, облучение светом 460 нм (два светодиодных источника по 50 Вт). ^b По отношению к **1a**. ^c Выход определен на основании данных ¹H ЯМР, внутренний стандарт — гексаметилдисилоксан. ^d Продукт **3a** не образуется при проведении реакции в темноте либо при отсутствии Pd в реакционных смесях.

нафто[2,1-*d*]оксазола (**1e**), а также 4,5-дифенилоксазола (**1f**) третичными алкилхлоридами **2a–e** и алкилбромиды **2b,f** получены 2-алкилпроизводные аннелированных оксазолов **3a–q** с выходами 70–94% и 2-алкил-4,5-дифенилоксазолы **3r–t** с выходами 49–56% (схема 2).

Замена атома галогена в третичном алкилгалогениде (хлорид или бромид) существенно не сказывалась на выходе продуктов алкилирования. При использовании *трет*-бутилодида выход продукта **3a**, по данным анализа реакционной смеси методом спектроскопии ЯМР ¹H, снижался до 85%. По-видимому, это связано с меньшей стабильностью *трет*-бутилодида и склонностью к побочным реакциям. Попытки применения первичных алкилгалогенидов, а также вторичных алкилхлоридов и алкилоидов для алкилирования субстратов **1a–f** оказались безуспешны — выходы целевых продуктов, детектируемые с помощью газовой хромато-масс-спектрометрии (ГХ-МС) или ¹H ЯМР, не превышали 1–5%, а в реакциях с вторичными алкилбромиды выходы продуктов

алкилирования не превышали 50%. Следует отметить, что менее электронодефицитные бензотиазол, 1-метилбензимидазол или 1-бензилимидазол в реакцию не вступали. Таким образом, СН-алкилирование в условиях опыта 18 (табл. 1) очень чувствительно к структуре как алкилгалогенида, так и гетероциклического субстрата.

Хотя механизм реакции требует отдельного исследования, логично предположить, что он аналогичен другим реакциям СН-алкилирования алкилгалогенидами в условиях ФМК [29, 31, 41]. При поглощении кванта света исходный комплекс [PdL₄] диссоциирует с образованием фото-возбужденного комплекса **I** (схема 3). Комплекс **I** подвергается одноэлектронному окислению алкилгалогенидом AlkX с образованием гибридного палладий-радикального комплекса **II**. Образование интермедиатов **II** считается высоковероятным процессом в большинстве Pd/фосфин-катализируемых реакций с участием алкилгалогенидов в условиях ФМК [24–26, 28, 31, 42, 43]. Комплекс **II** атакует молекулу бензоксазола с

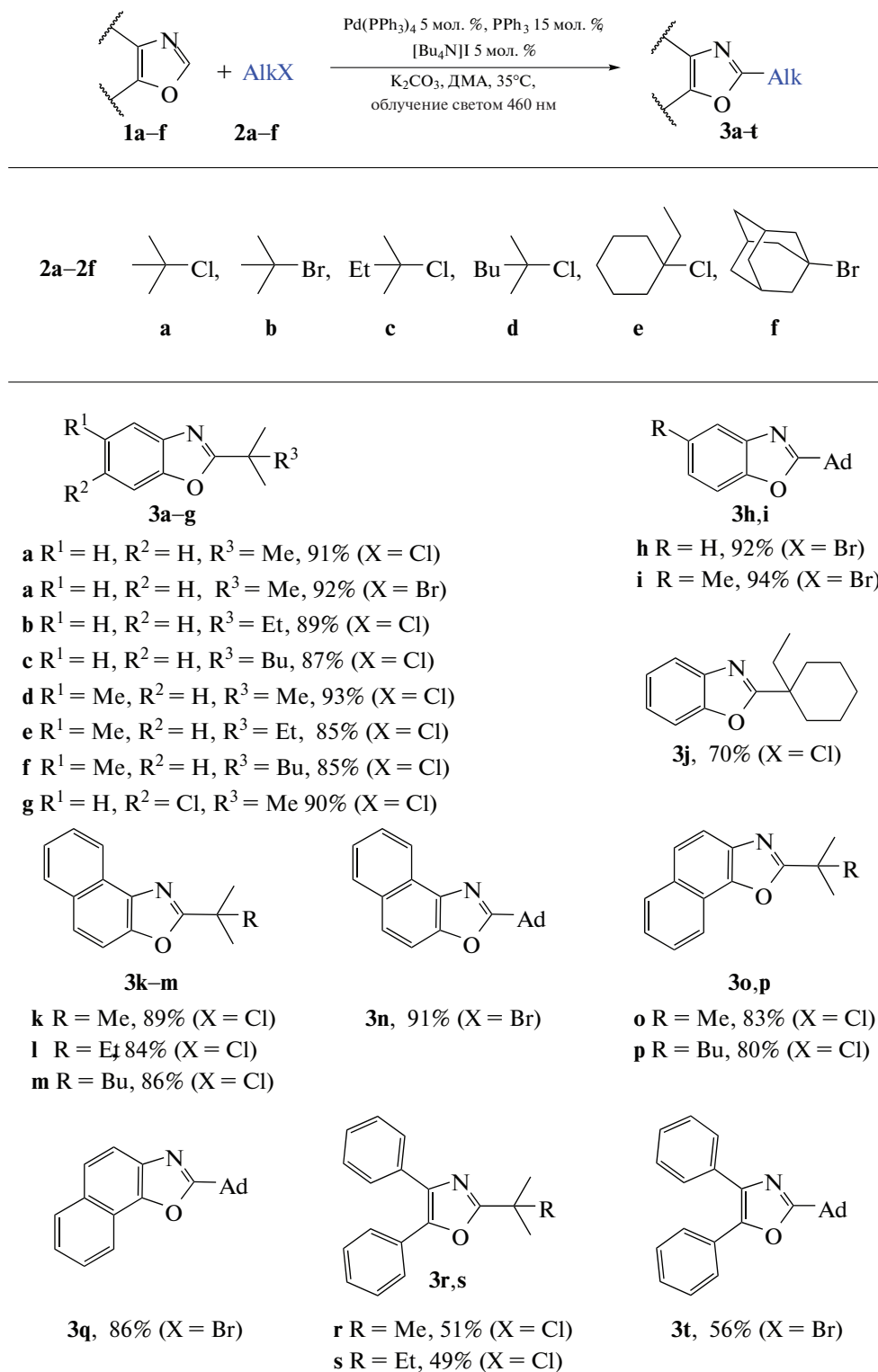
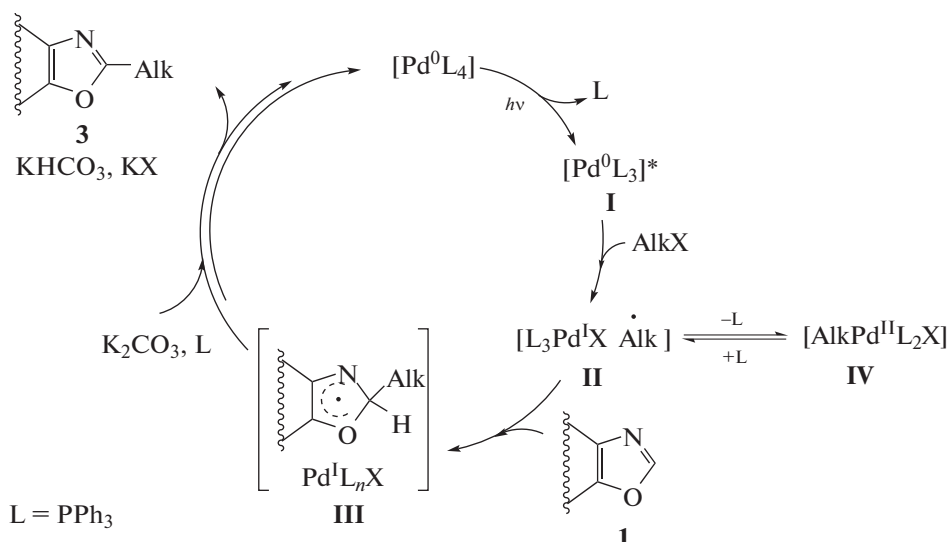


Схема 2. Синтез соединений 3a–t.

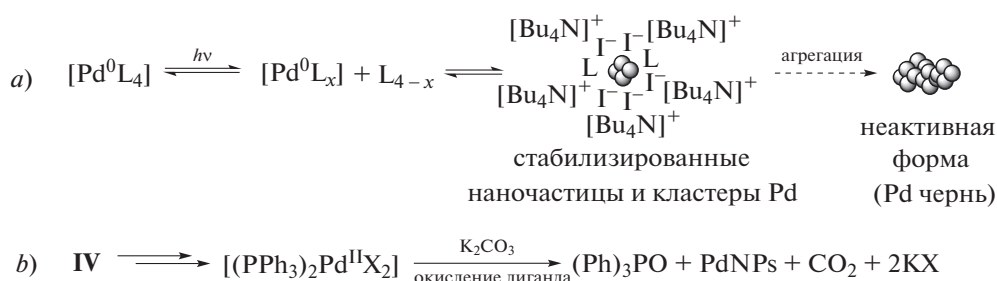
присоединением Alk-радикала к оксазольному циклу и образованием гибридного палладий-радикального комплекса **III**. Комплекс **III** затем превращается в продукт **3** либо в одну стадию —

путем переноса электрона от гетероциклического радикала к Pd(I) с синхронным депротонированием при содействии основания (K₂CO₃), либо в последовательном процессе, заключающемся в

Предполагаемый механизм реакции:



Вероятные пути деактивации каталитической системы:



PdNPs — наночастицы палладия

Схема 3. Предполагаемый механизм реакции и вероятные пути деактивации каталитической системы.

образовании неароматического гетероциклического катиона, который затем ароматизируется путем депротонирования [15, 29]. Нельзя также исключать альтернативные пути, включающие палладирование связи C–H субстрата и образование комплексов $Pd^{II}(\text{гетероарен})(Alk)L_2$, претерпевающих восстановительное элиминирование целевого продукта, по аналогии с механизмом, предполагаемым в реакциях медь-катализируемого алкилирования (бенз)оксазолов [41].

Деактивация каталитической системы, по-видимому, происходит вследствие постепенной агрегации наноразмерных форм палладия, которые находятся в динамическом равновесии с молекулярными комплексами $Pd(PPh_3)_n$ (схема 3, путь a) [35]. Этому процессу может способствовать постепенное снижение концентрации трифенилфосфина вследствие его окисления до трифенилфосфиноксида в побочной реакции комплексов $Pd(II)$ с карбонатом калия (схема 3, путь b)

[35, 44–47]. Следует отметить, что трифенилфосфиноксид обнаруживается в реакционных смесях с помощью ГХ-МС, причем его концентрация возрастает с увеличением продолжительности синтеза. Повышение выходов продуктов алкилирования в присутствии добавок трифенилфосфина отчасти может быть связано с компенсацией потерь этого лиганда в результате окисления.

Природа влияния тетрабутиламмониевых солей $[Bu_4N]Br$ и $[Bu_4N]I$ заслуживает дополнительного обсуждения. Добавки этих солей не только существенно повышают выход продукта **3a** (табл. 1), но и заметно ускоряют реакцию алкилирования по сравнению с каталитической системой, не содержащей соль $[Bu_4N]X$ (рис. 1, ср. кривые 1, 2 и 3). Можно предположить, что одной из причин ускорения реакции является катализирующее влияние бромид- или иодид-аниона. Эти анионы, вводимые в составе тетрабутиламмониевой соли, могут приводить к обратимому образо-

ванию более активных *трет*-бутилбромида или *трет*-бутилиодида. Однако введение в реакционную смесь иодида калия или натрия (5 мол. %) взамен $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{Br}$ и $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{I}$ приводило к существенному снижению выхода **3a** (табл. 1, опыты 19 и 20) и замедлению реакции (рис. 1, кривая 4). Причины замедления реакции при добавлении KI или NaI не вполне понятны. Возможно, эти соли способствуют обратимому образованию довольно устойчивых комплексов $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{I}_2$, которые слишком медленно восстанавливаются до каталитически активной формы Pd^0L_x [40]. Таким образом, основную роль в промотирующем влиянии добавок $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{Br}$ и $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{I}$ играет тетрабутиламмониевый катион. По-видимому, тетрабутиламмониевые соли приводят к стабилизации каталитической системы, предотвращая агрегацию наноразмерных форм палладия (схема 3, путь *a*) и обеспечивая высокую концентрацию активных молекулярных комплексов, находящихся в динамическом равновесии с наноразмерными формами палладия [35].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ^1H и ^{13}C ЯМР записаны на спектрометре Bruker Avance Neo (300 и 75 МГц соответственно) в CDCl_3 , внутренний стандарт — остаточные сигналы растворителя (7.26 м. д. для ядер ^1H , 77.16 м. д. для ядер ^{13}C). Масс-спектры высокого разрешения получены на спектрометре Bruker maXis Q-TOF с ионизацией методом электрораспыления. Температуры плавления веществ определены в запаянных капиллярах на приборе ПТП. Для препаративной колоночной хроматографии использовали Silica gel 60 (Merck). Растворители предварительно перегоняли, тщательно обезвоживали стандартными методами и дегазировали продувкой аргоном. Все исходные вещества являются коммерчески доступными.

Общая методика синтеза соединений 3a–t. Реакцию проводили в атмосфере аргона при термостатировании реакционных смесей при 35°C. Смесью соединения **1** (0.25 ммоль), алкилгалогенида **2** (0.5 ммоль), K_2CO_3 (64 мг, 0.5 ммоль), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (14.4 мг, 0.0125 ммоль), PPh_3 (9.8 мг, 0.038 ммоль) и $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{I}$ (4.6 мг, 0.0125 ммоль) в *N,N*-диметилацетамиде (1 мл) перемешивали с помощью магнитной мешалки в закрытой стеклянной пробирке объемом 4 мл в течение 24 ч при облучении светом с длиной волны 460 нм от двух светодиодных источников, каждый мощностью 50 Вт. Затем к реакционной массе прибавляли насыщенный водный раствор NaCl (15 мл) и полученную смесь экстрагировали диэтиловым эфиром (3 × 10 мл). Экстракт промывали насыщенным водным раствором хлорида натрия (3 × 10 мл), высушивали над безводным MgSO_4 , растворитель

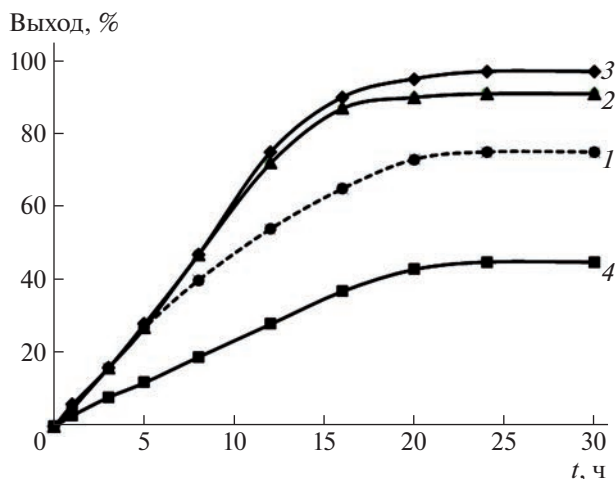


Рис. 1. Влияние добавок на выход соединения **3a** в реакции алкилирования бензоксазола (**1a**) *трет*-бутилхлоридом (**2a**): 1 — без добавки; 2 — $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{Br}$ (5%); 3 — $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{I}$ (5%); 4 — KI (5%). Реагенты и условия: **1a** (0.25 ммоль), **2a** (0.5 ммоль), K_2CO_3 (0.5 ммоль), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (0.0125 ммоль), PPh_3 (0.038 ммоль), добавка (0.0125 ммоль), ДМА (1 мл), 35°C, облучение синим светом (460 нм, 2 × 50 Вт).

отгоняли в вакууме, остаток хроматографировали на колонке с силикагелем, используя в качестве элюента смесь гексан/этилацетат (10 : 1).

2-(трет-Бутил)бензо[d]оксазол 3a. Выделено 40 мг (выход 91%), бесцветный маслообразный продукт. ^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , м. д.): 1.40 (с, 9H, 3CH_3), 7.20–7.25 (м, 2H, Ar), 7.41–7.44 (м, 1H, Ar), 7.62–7.65 (м, 1H, Ar). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (CDCl_3 , δ , м. д.): 28.6, 34.3, 110.4, 119.8, 124.1, 124.5, 141.4, 151.0, 173.6. Спектральные и физические характеристики соответствуют описанным в литературе [48].

2-(трет-Пентил)бензо[d]оксазол 3b. Выделено 42 мг (выход 89%), бесцветный маслообразный продукт. ^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , м. д.): 0.78 (т, 3H, CH_3 , J 7.5 Гц), 1.41 (с, 6H, 2CH_3), 1.79 (к, 2H, CH_2 , J 7.5 Гц), 7.21–7.24 (м, 2H, Ar), 7.41–7.44 (м, 1H, Ar), 7.63–7.66 (м, 1H, Ar). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (CDCl_3 , δ , м. д.): 9.7, 26.4, 35.0, 38.5, 110.9, 120.2, 124.5, 124.9, 141.8, 151.4, 173.4. Спектральные и физические характеристики соответствуют описанным в литературе [48].

2-(2-Метилгексан-2-ил)бензо[d]оксазол 3c. Выделено 47 мг (выход 87%), бесцветный маслообразный продукт. ^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , м. д.): 0.78 (т, 3H, CH_3 , J 7.1 Гц), 1.10–1.20 (м, 4H, 2CH_2), 1.41 (м, 6H, 2CH_3), 1.72 (м, 2H, CH_2), 7.19–7.26 (м, 2H, Ar), 7.41–7.44 (м, 1H, Ar), 7.63–7.66 (м, 1H, Ar). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (CDCl_3 , δ , м. д.): 14.1, 23.2, 26.5, 27.1, 37.7, 41.8, 110.5, 119.8, 124.1, 124.5, 141.2, 150.9, 173.2. ESI-MS (m/z): 218.1544 $[\text{M} + \text{H}]^+$. Вычислено для $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{NO}^+$: 218.1539.

2-(трет-Бутил)-5-метилбензо[d]оксазол 3d. Выделено 44 мг (выход 93%), бесцветный маслообразный продукт. ^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , м. д.): 1.40 (с, 9H, 3 CH_3), 2.37 (с, 3H, CH_3), 6.99–7.02 (м, 1H, Ar), 7.26 (д, 1H, Ar), 7.39–7.40 (м, 1H, Ar). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (CDCl_3 , δ , м. д.): 21.6, 28.6, 34.3, 109.8, 119.8, 125.5, 133.8, 141.6, 149.2, 173.7. ESI-MS (m/z): 190.1229 [$\text{M} + \text{H}$] $^+$. Вычислено для $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{NO}^+$: 190.1226.

2-(трет-Пентил)-5-метилбензо[d]оксазол 3e. Выделено 43 мг (выход 85%), светло-желтый маслообразный продукт. ^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , м. д.): 0.83 (т, 3H, CH_3 , J 7.5 Гц), 1.45 (с, 6H, 2 CH_3), 1.83 (к, 2H, CH_2 , J 7.5 Гц), 2.45 (с, 3H, CH_3), 7.07–7.11 (м, 1H, Ar), 7.35 (д, 1H, Ar, J 8.3 Гц), 7.47–7.49 (м, 1H, Ar). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (CDCl_3 , δ , м. д.): 9.3, 21.6, 26.0, 34.6, 38.1, 109.8, 119.7, 125.5, 133.9, 141.4, 149.1, 173.1. ESI-MS (m/z): 204.1386 [$\text{M} + \text{H}$] $^+$. Вычислено для $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{NO}^+$: 204.1383.

2-(2-Метилгексан-2-ил)-5-метилбензо[d]оксазол 3f. Выделено 49 мг (выход 85%), светло-желтый маслообразный продукт. ^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , м. д.): 0.84 (т, 3H, CH_3 , J 7.1 Гц), 1.16–1.28 (м, 4H, 2 CH_2), 1.45 (с, 6H, 2 CH_3), 1.74–1.80 (м, 2H, CH_2), 2.45 (с, 3H, CH_3), 7.07–7.10 (м, 1H, Ar), 7.35 (д, 1H, Ar, J 8.3 Гц), 7.40–7.42 (м, 1H, Ar). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (CDCl_3 , δ , м. д.): 14.1, 21.6, 23.2, 26.5, 27.1, 37.7, 41.8, 109.8, 119.8, 125.4, 133.8, 141.6, 149.1, 173.2. ESI-MS (m/z): 232.1698 [$\text{M} + \text{H}$] $^+$. Вычислено для $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{NO}^+$: 232.1696.

2-(трет-Бутил)-6-хлорбензо[d]оксазол 3g. Выделено 47 мг (выход 90%), бесцветный маслообразный продукт. ^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , м. д.): 1.41 (с, 9H, 3 CH_3), 7.18 (дд, 1H, Ar, J 8.6, 2.1 Гц), 7.32 (дд, 1H, Ar, J 8.6, 0.5 Гц), 7.58 (дд, 1H, Ar, J 2.1, 0.5 Гц). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (CDCl_3 , δ , м. д.): 28.5, 34.4, 111.1, 119.9, 124.8, 129.5, 142.6, 149.5, 175.1. Спектральные характеристики соответствуют описанным в литературе [49].

2-(Адамантан-1-ил)бензо[d]оксазол 3h. Выделено 58 мг (выход 92%), бесцветные кристаллы, $T_{\text{пл.}} = 93\text{--}95^\circ\text{C}$. ^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , м. д.): 1.77 (т, 6H, 3 CH_2 , J 3.0 Гц), 2.07–2.11 (м, 9H, 3 $\text{CH} + 3\text{CH}_2$), 7.21–7.26 (м, 2H, Ar), 7.41–7.44 (м, 1H, Ar), 7.62–7.66 (м, 1H, Ar). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (CDCl_3 , δ , м. д.): 28.1, 36.2, 36.6, 40.4, 110.5, 119.8, 124.0, 124.4, 141.4, 150.6, 173.1. Спектральные и физические характеристики соответствуют описанным в литературе [48].

2-(Адамантан-1-ил)-5-метилбензо[d]оксазол 3i. Выделено 63 мг (выход 94%), бесцветные кристаллы, $T_{\text{пл.}} = 94\text{--}96^\circ\text{C}$. ^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , м. д.): 1.80–1.82 (т, 6H, 3 CH_2 , J 2.9 Гц), 2.10–2.15 (м, 9H, 3 $\text{CH} + 3\text{CH}_2$), 2.45 (с, 3H, CH_3), 7.07–7.10 (м, 1H,

Ar), 7.33–7.36 (д, 1H, Ar), 7.47–7.48 (м, 1H, Ar). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (CDCl_3 , δ , м. д.): 21.6, 28.1, 36.2, 36.6, 40.36, 109.8, 119.7, 125.5, 133.8, 141.4, 148.8, 173.3. Спектральные и физические характеристики соответствуют описанным в литературе [50].

2-(1-Этилциклогексан-1-ил)бензо[d]оксазол 3j. Выделено 40 мг (выход 70%), бесцветный маслообразный продукт. ^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , м. д.): 0.67 (т, 3H, CH_3 , J 7.5 Гц), 0.74–0.84 (м, 2H, CH_2), 1.23–1.61 (м, 6H, 3 CH_2), 1.70 (к, 2H, CH_3 , J 7.5 Гц), 2.31–2.39 (м, 2H, CH_2), 7.21–7.25 (м, 2H, Ar), 7.41–7.44 (м, 1H, Ar), 7.62–7.66 (м, 1H, Ar). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (CDCl_3 , δ , м. д.): 28.1, 36.2, 36.6, 40.4, 37.7, 41.8, 110.5, 119.8, 124.0, 124.4, 141.4, 150.6, 173.1. ESI-MS (m/z): 230.1539 [$\text{M} + \text{H}$] $^+$. Вычислено для $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{NO}^+$: 230.1539.

2-(трет-Бутил)-нафто[1,2-d]оксазол 3k. Выделено 50 мг (выход 89%), маслообразный продукт желтого цвета. ^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , м. д.): 1.57 (с, 9H, 3 CH_3), 7.48–7.54 (м, 1H, Ar), 7.63–7.67 (м, 2H, Ar), 7.75 (д, 1H, Ar, J 8.9 Гц), 7.95 (д, 1H, Ar, J 8.2 Гц), 8.52 (д, 1H, Ar, J 8.3 Гц). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (CDCl_3 , δ , м. д.): 28.9, 34.5, 110.9, 122.3, 125.1, 125.2, 126.7, 126.8, 128.6, 131.1, 136.6, 148.0, 172.7. ESI-MS (m/z): 226.1222 [$\text{M} + \text{H}$] $^+$. Вычислено для $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{NO}^+$: 226.1226.

2-(трет-Пентил)-нафто[1,2-d]оксазол 3l. Выделено 50 мг (выход 84%), маслообразный продукт желтого цвета. ^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , м. д.): 0.87 (т, 3H, CH_3 , J 7.4 Гц), 1.53 (с, 6H, 2 CH_3), 1.91 (к, 2H, CH_2 , J 7.5 Гц), 7.48–7.53 (м, 1H, Ar), 7.60–7.67 (м, 2H, Ar), 7.72–7.76 (м, 1H, Ar), 7.95 (д, 1H, Ar, J 8.3 Гц), 8.52 (д, 1H, Ar, J 8.3 Гц). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (CDCl_3 , δ , м. д.): 9.4, 26.3, 34.8, 38.2, 111.0, 122.4, 125.08, 125.13, 126.7, 126.8, 128.6, 131.1, 136.6, 148.0, 172.1. ESI-MS (m/z): 240.1385 [$\text{M} + \text{H}$] $^+$. Вычислено для $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{NO}^+$: 240.1383.

2-(2-Метилгексан-2-ил)-нафто[1,2-d]оксазол 3m. Выделено 58 мг (выход 86%), маслообразный продукт желтого цвета. ^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , м. д.): 0.86 (т, 3H, CH_3 , J 6.9 Гц), 1.20–1.33 (м, 4H, 2 CH_2), 1.55 (с, 6H, 2 CH_3), 1.83–1.88 (м, 2H, CH_2), 7.49–7.54 (м, 1H, Ar), 7.61–7.68 (м, 2H, Ar), 7.73–7.76 (м, 1H, Ar), 7.95 (д, 1H, Ar, J 8.3 Гц), 8.53 (д, 1H, Ar, J 8.2 Гц). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (CDCl_3 , δ , м. д.): 14.1, 23.5, 26.7, 27.2, 37.9, 42.0, 111.0, 122.4, 125.07, 125.10, 126.7, 126.8, 128.6, 131.1, 136.6, 148.0, 172.3. ESI-MS (m/z): 268.1698 [$\text{M} + \text{H}$] $^+$. Вычислено для $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{NO}^+$: 268.1696.

2-(Адамантан-1-ил)-нафто[1,2-d]оксазол 3n. Выделено 69 мг (выход 91%), белые кристаллы, $T_{\text{пл.}} = 147\text{--}149^\circ\text{C}$. ^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , м. д.): 1.85 (т, 6H, 3 CH_2 , J 3.2 Гц), 2.14–2.18 (м, 3H, 3 CH), 2.24 (д, 6H, 3 CH_2 , J 3.1 Гц), 7.48–7.53 (м, 1H, Ar), 7.60–

7.67 (м, 2H, Ar), 7.74 (д, 1H, Ar, J 8.7 Гц), 7.93–7.96 (м, 1H, Ar), 8.50–8.54 (м, 1H, Ar). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (CDCl_3 , δ , м. д.): 28.2, 36.4, 36.7, 40.6, 110.9, 122.3, 125.05, 125.13, 126.7, 126.8, 128.6, 131.1, 136.6, 148.0, 172.3. ESI-MS (m/z): 304.1697 $[\text{M} + \text{H}]^+$. Вычислено для $\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{NO}^+$: 304.1696.

2-(трет-Бутил)-нафто[2,1-d]оксазол **3o**. Выделено 47 мг (выход 83%), маслообразный продукт желтого цвета. ^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , м. д.): 1.58 (с, 9H, 3 CH_3), 7.48–7.53 (м, 1H, Ar), 7.58–7.64 (м, 1H, Ar), 7.73–7.82 (м, 2H, Ar), 7.94–7.97 (м, 1H, Ar), 8.21–8.24 (м, 1H, Ar). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (CDCl_3 , δ , м. д.): 28.9, 34.5, 118.7, 120.2, 120.5, 124.8, 125.4, 126.7, 128.7, 131.5, 137.6, 146.5, 172.9. ESI-MS (m/z): 226.1226 $[\text{M} + \text{H}]^+$. Вычислено для $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{NO}^+$: 226.1226.

2-(2-Метилгексан-2-ил)-нафто[2,1-d]оксазол **3p**. Выделено 54 мг (выход 80%), маслообразный продукт желтого цвета. ^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , м. д.): 0.85 (т, 3H, CH_3 , J 7.0 Гц), 1.19–1.33 (м, 4H, 2 CH_2), 1.55 (с, 6H, 2 CH_3), 1.84–1.89 (м, 2H, CH_2), 7.48–7.54 (м, 1H, Ar), 7.59–7.64 (м, 1H, Ar), 7.73–7.82 (м, 2H, Ar), 7.96 (д, 1H, Ar, J 8.1 Гц), 8.21–8.24 (м, 1H, Ar). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (CDCl_3 , δ , м. д.): 14.1, 23.2, 26.7, 27.2, 37.9, 42.1, 118.8, 120.3, 120.5, 124.8, 125.4, 126.7, 128.8, 131.5, 137.6, 146.5, 172.5. ESI-MS (m/z): 268.1689 $[\text{M} + \text{H}]^+$. Вычислено для $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{NO}^+$: 268.1696.

2-(Адамантан-1-ил)-нафто[2,1-d]оксазол **3q**. Выделено 65 мг (выход 86%), желтые кристаллы, $T_{\text{пл.}} = 115\text{--}117^\circ\text{C}$. ^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , м. д.): 1.85–1.87 (м, 6H, 3 CH_2), 2.15–2.18 (м, 3H, 3 CH), 2.24–2.25 (м, 6H, 3 CH_2), 7.47–7.53 (м, 1H, Ar), 7.58–7.63 (м, 1H, Ar), 7.72–7.83 (м, 2H, Ar), 7.95 (д, 1H, Ar, J 8.2 Гц), 8.23 (д, 1H, Ar, J 8.2 Гц). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (CDCl_3 , δ , м. д.): 28.2, 36.4, 36.7, 40.6, 118.8, 120.2, 120.5, 124.8, 125.3, 126.7, 128.7, 131.5, 137.6, 148.2, 172.5. ESI-MS (m/z): 304.1699 $[\text{M} + \text{H}]^+$. Вычислено для $\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{NO}^+$: 304.1696.

2-(трет-Бутил)-4,5-дифенилоксазол **3r**. Выделено 35 мг (выход 51%), бесцветный маслообразный продукт. ^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , м. д.): 1.48 (с, 9H, 3 CH_3), 7.27–7.40 (м, 6H, Ar), 7.57–7.60 (м, 2H, Ar), 7.64–7.67 (м, 2H, Ar). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (CDCl_3 , δ , м. д.): 28.7, 33.7, 126.3, 127.9, 128.06, 128.11, 128.50, 128.53, 129.3, 132.8, 134.8, 144.6, 169.8. Спектральные и физические характеристики соответствуют описанным в литературе [51].

2-(трет-Пентил)-4,5-дифенилоксазол **3s**. Выделено 36 мг (выход 49%), маслообразный продукт желтого цвета. ^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , м. д.): 0.91 (т, 3H, CH_3 , J 7.5 Гц), 1.45 (с, 6H, 2 CH_3), 1.81 (к, 2H, CH_2 , J 7.5 Гц), 7.30–7.38 (м, 6H, Ar), 7.57–7.60 (м, 2H, Ar), 7.65–7.68 (м, 2H, Ar). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (CDCl_3 , δ , м. д.): 9.4, 26.1, 34.8, 37.6, 126.4, 128.0,

128.25, 128.28, 128.67, 128.71, 129.6, 133.1, 135.0, 144.8, 169.3. ESI-MS (m/z): 292.1697 $[\text{M} + \text{H}]^+$. Вычислено для $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{NO}^+$: 292.1696.

2-(Адамантан-1-ил)-4,5-дифенилоксазол **3t**. Выделено 50 мг (выход 56%), белые кристаллы, $T_{\text{пл.}} = 176\text{--}178^\circ\text{C}$. ^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , м. д.): 1.81 (с, 6H, 3 CH_2), 2.12–2.15 (м, 9H, 3 CH , 3 CH_2), 7.28–7.39 (м, 6H, Ar), 7.54–7.66 (м, 4H, Ar). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (CDCl_3 , δ , м. д.): 28.2, 35.8, 36.7, 40.6, 126.4, 128.0, 128.2, 128.3, 128.65, 128.70, 129.6, 133.1, 135.0, 144.5, 169.7. ESI-MS (m/z): 356.2008 $[\text{M} + \text{H}]^+$. Вычислено для $\text{C}_{25}\text{H}_{26}\text{NO}^+$: 356.2009.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработан эффективный метод C(2)H-алкилирования (бенз)оксазолов третичными алкилхлоридами и алкилбромиды в условиях фотоиндуцируемого катализа системой $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4/[\text{Bu}_4\text{N}]\text{I}$ в *N,N*-диметилацетамиде при активации видимым светом (460 нм). Показана высокая эффективность тетрабутиламмониевых солей в качестве промоторов каталитических систем на основе комплексов палладия с фосфиновыми лигандами в условиях фотоактивации.

СОБЛЮДЕНИЕ СТАНДАРТОВ РАБОТЫ С ЖИВОТНЫМИ

Настоящая статья не содержит описания исследований с использованием в качестве объектов животных и людей.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов в финансовой или какой-либо иной сфере.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность академику Российской академии наук В.П. Ананикову за плодотворное обсуждение результатов работы и ценные замечания. Также авторы благодарят ЦКП “Нанотехнологии” ЮРГПУ(НПИ) и ЦКП ИОХ РАН за проведение аналитических экспериментов.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 19-73-20085).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhang H.-Z., Zhao Z.-L., Zhou C.-H. // Eur. J. Med. Chem. 2018. V. 144. P. 444–492. <https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2017.12.044>

2. Ankita P., Sharad W., Faizana F., Chitwan C. // World J. Pharm. Sci. 2018. V. 6. № 10. P. 17–24. <https://www.wjpsonline.com/index.php/wjps/article/view/benzoxazoles-mini-review>
3. Thakur A., Verma M., Bharti R., Sharma R. // Tetrahedron. 2022. V. 119. P. 132813. <https://doi.org/10.1016/j.tet.2022.132813>
4. Basak S., Dutta S., Maiti D. // Chem. Eur. J. 2021. V. 27. № 41. P. 10533–10557. <https://doi.org/10.1002/chem.202100475>
5. Evano G., Theunissen C. // Angew. Chem., Int. Ed. 2019. V. 58. № 23. P. 7558–7598. <https://doi.org/10.1002/anie.201806631>
6. Ankade S.B., Shabade A.B., Soni V., Punji B. // ACS Catal. 2021. V. 11. № 6. P. 3268–3292. <https://doi.org/10.1021/acscatal.0c05580>
7. Chen S., Ranjan P., Voskressensky L.G., Van der Eycken E.V., Sharma U.K. // Molecules. 2020. V. 25. № 21. P. 4970. <https://doi.org/10.3390/molecules25214970>
8. Bera A., Kabadwal L.M., Bera S., Banerjee D. // Chem. Commun. 2022. V. 58. № 1. P. 10–28. <https://doi.org/10.1039/D1CC05899A>
9. Dong Z., Ren Z., Thompson S.J., Xu Y., Dong G. // Chem. Rev. 2017. V. 117. № 13. P. 9333–9403. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00574>
10. Gandeepan P., Müller T., Zell D., Cera G., Warratz S., Ackermann L. // Chem. Rev. 2019. V. 119. № 4. P. 2192–2452. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00507>
11. Khazipov O.V., Shepelenko K.E., Pasyukov D.V., Chesnokov V.V., Soliev S.B., Chernyshev V.M., Ananikov V.P. // Org. Chem. Front. 2021. V. 8. № 11. P. 2515–2524. <https://doi.org/10.1039/D1QO00309G>
12. Chernyshev V.M., Ananikov V.P. // ACS Catal. 2022. V. 12. № 2. P. 1180–1200. <https://doi.org/10.1021/acscatal.1c04705>
13. Hansen T., Sun X., Dalla Tiezza M., van Zeist W.-J., Poater J., Hamlin T.A., Bickelhaupt F.M. // Chem. Eur. J. 2022. V. 28. № 26. e202103953. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/chem.202103953>
14. Yao T., Hirano K., Satoh T., Miura M. // Chem. Eur. J. 2010. V. 16. № 41. P. 12307–12311. <https://doi.org/10.1002/chem.201001631>
15. Wu X., See J.W.T., Xu K., Hirao H., Roger J., Hierso J.-C., Zhou J. // Angew. Chem., Int. Ed. 2014. V. 53. № 49. P. 13573–13577. <https://doi.org/10.1002/anie.201408355>
16. Wu X., Lei C., Yue G., Zhou J. // Angew. Chem., Int. Ed. 2015. V. 54. № 33. P. 9601–9605. <https://doi.org/10.1002/anie.201504735>
17. Vechorkin O., Proust V., Hu X. // Angew. Chem., Int. Ed. 2010. V. 49. № 17. P. 3061–3064. <https://doi.org/10.1002/anie.200907040>
18. Ackermann L., Punji B., Song W. // Adv. Synth. Catal. 2011. V. 353. № 18. P. 3325–3329. <https://doi.org/10.1002/adsc.201100487>
19. Patel U.N., Pandey D.K., Gonnade R.G., Punji B. // Organometallics. 2016. V. 35. № 11. P. 1785–1793. <https://doi.org/10.1021/acs.organomet.6b00201>
20. Mandapati P., Braun J.D., Sidhu B.K., Wilson G., Herbert D.E. // Organometallics. 2020. V. 39. № 10. P. 1989–1997. <https://doi.org/10.1021/acs.organomet.0c00161>
21. Ren P., Salihu I., Scopelliti R., Hu X. // Org. Lett. 2012. V. 14. № 7. P. 1748–1751. <https://doi.org/10.1021/ol300348w>
22. Li W., Varenikov A., Gandelman M. // Eur. J. Org. Chem. 2020. V. 2020. № 21. P. 3138–3141. <https://doi.org/10.1002/ejoc.201901929>
23. Su X.-L., Ye L., Chen J.-J., Liu X.-D., Jiang S.-P., Wang F.-L., Liu L., Yang C.-J., Chang X. Y., Li Z.-L., Gu Q.-S., Liu X.-Y. // Angew. Chem., Int. Ed. 2021. V. 60. № 1. P. 380–384. <https://doi.org/10.1002/anie.202009527>
24. Kancherla R., Muralirajan K., Sagadevan A., Rueping M. // Trends Chem. 2019. V. 1. № 5. P. 510–523. <https://doi.org/10.1016/j.trechm.2019.03.012>
25. Cheng W.-M., Shang R. // ACS Catal. 2020. V. 10. № 16. P. 9170–9196. <https://doi.org/10.1021/acscatal.0c01979>
26. Liu Z., Chen X.-Y. // Chem. 2020. V. 6. № 6. P. 1219–1221. <https://doi.org/10.1016/j.chempr.2020.05.015>
27. 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>
28. Jardim G.A.M., Dantas J.A., Barboza A.A., Paixão M.W., Ferreira M.A.B. // Synthesis. 2022. V. 54. № 21. P. 4629–4645. <https://doi.org/10.1055/a-1898-1816>
29. Zhou W.J., Cao G.M., Shen G., Zhu X.Y., Gui Y.Y., Ye J.H., Sun L., Liao L.L., Li J., Yu D.G. // Angew. Chem., Int. Ed. 2017. V. 56. № 49. P. 1568–15687. <https://doi.org/10.1002/anie.201704513>
30. Wang G.-Z., Shang R., Fu Y. // Synthesis. 2018. V. 50. № 15. P. 2908–2914. <https://doi.org/10.1055/s-0036-1592000>
31. Lee G.S., Kim D., Hong S.H. // Nat. Commun. 2021. V. 12. № 1. P. 991. <https://doi.org/10.1038/s41467-021-21270-9>
32. Muralirajan K., Kancherla R., Gimnkhani A., Rueping M. // Org. Lett. 2021. V. 23. № 17. P. 6905–6910. <https://doi.org/10.1021/acs.orglett.1c02467>
33. Crabtree R.H. // Chem. Rev. 2015. V. 115. № 1. P. 127–150. <https://doi.org/10.1021/cr5004375>
34. Prima D.O., Kulikovskaya N.S., Galushko A.S., Mironenko R.M., Ananikov V.P. // Curr. Opin. Green Sustainable Chem. 2021. V. 31. P. 100502. <https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2021.100502>
35. Chernyshev V.M., Khazipov O.V., Eremin D.B., Denisova E.A., Ananikov V.P. // Coord. Chem. Rev. 2021. V. 437. P. 213860. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2021.213860>
36. Polynski M.V., Ananikov V.P. // ACS Catal. 2019. V. 9. № 5. P. 3991–4005. <https://doi.org/10.1021/acscatal.9b00207>
37. Ott L.S., Finke R.G. // Coord. Chem. Rev. 2007. V. 251. № 9. P. 1075–1100. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2006.08.016>

38. Eremin D.B., Denisova E.A., Yu. Kostyukovich A., Martens J., Berden G., Oomens J., Khrustalev V.N., Chernyshev V.M., Ananikov V.P. // *Chem. – Eur. J.* 2019. V. 25. № 72. P. 16564–16572.
<https://doi.org/10.1002/chem.201903221>
39. Shepelenko K.E., Soliev S.B., Galushko A.S., Chernyshev V.M., Ananikov V.P. // *Inorg. Chem. Front.* 2021. V. 8. № 6. P. 1511–1527.
<https://doi.org/10.1039/D0QI01411G>
40. Kim D., Lee G.S., Kim D., Hong S.H. // *Nat. Commun.* 2020. V. 11. № 1. P. 5266.
<https://doi.org/10.1038/s41467-020-19038-8>
41. Li C., Chen B., Ma X., Mo X., Zhang G. // *Angew. Chem., Int. Ed.* 2021. V. 60. № 4. P. 2130–2134.
<https://doi.org/10.1002/anie.202009323>
42. Zhou W.-J., Cao G.-M., Zhang Z.-P., Yu D.-G. // *Chem. Lett.* 2019. V. 48. № 3. P. 181–191.
<https://doi.org/10.1246/cl.190006>
43. Chuentrugool P., Kurandina D., Gevorgyan V. // *Angew. Chem., Int. Ed.* 2019. V. 58. № 34. P. 11586–11598.
<https://doi.org/10.1002/anie.201813523>
44. Ozawa F., Kubo A., Hayashi T. // *Chem. Lett.* 1992. V. 21. № 11. P. 2177–2180.
<https://doi.org/10.1246/cl.1992.2177>
45. Grushin V.V., Alper H. // *Organometallics*. 1993. V. 12. № 5. P. 1890–1901.
<https://doi.org/10.1021/om00029a052>
46. Fors B.P., Krattiger P., Strieter E., Buchwald S.L. // *Org. Lett.* 2008. V. 10. № 16. P. 3505–3508.
<https://doi.org/10.1021/ol801285g>
47. Amatore C., El Kaïm L., Grimaud L., Jutand A., Meignié A., Romanov G. // *Eur. J. Org. Chem.* 2014. V. 2014. № 22. P. 4709–4713.
<https://doi.org/10.1002/ejoc.201402519>
48. Zhao W.-M., Chen X.-L., Yuan J.-W., Qu L.-B., Duan L.-K., Zhao Y.-F. // *Chem. Commun.* 2014. V. 50. № 16. P. 2018–2020.
<https://doi.org/10.1039/C3CC48069K>
49. Gieshoff T., Kehl A., Schollmeyer D., Moeller K.D., Waldvogel S.R. // *Chem. Commun.* 2017. V. 53. № 20. P. 2974–2977.
<https://doi.org/10.1039/C7CC00927E>
50. Koeller J., Gandeepan P., Ackermann L. // *Synthesis*. 2019. V. 51. № 5. P. 1284–1292.
<https://doi.org/10.1055/s-0037-1611633>
51. Zhao M.-N., Ning G.-W., Yang D.-S., Fan M.-J., Zhang S., Gao P., Zhao L.-F. // *J. Org. Chem.* 2021. V. 86. № 3. P. 2957–2964.
<https://doi.org/10.1021/acs.joc.0c02843>

C(2)H-ALKYLATION OF (BENZ)OXAZOLES WITH TERTIARY ALKYL CHLORIDES AND BROMIDES UNDER PHOTOINDUCED PALLADIUM CATALYSIS

I. V. Lavrentev^a, A. V. Astakhov^a, K. E. Shepelenko^a, and V. M. Chernyshev^{a,*}

^a Platov South-Russian State Polytechnic University (NPI), 346428 Novocherkassk, Russian Federation

^{*}E-mail: chern13@yandex.ru

Presented by Academician of the RAS V.P. Ananikov 15.12.2022

A method for selective C(2)H alkylation of (benz)oxazoles with tertiary alkyl chlorides and alkyl bromides under photoinduced by visible light (460 nm) catalysis with Pd(PPh₃)₄/[Bu₄N]I system in *N,N*-dimethylacetamide has been developed. Tetraalkylammonium salt has a significant promoting effect on the reaction which seems to be based on the stabilization of nanosized palladium species in the catalytic system.

Keywords: light-induced transition-metal catalysis, palladium, CH-alkylation, (benz)oxazoles, tertiary alkyl chlorides

УДК 544.478.13 + 547.1'127 + 547.539.151 + 547.15

Посвящается академику И.П. Белецкой в связи с юбилеем и выдающимся вкладом
в развитие органической химии и катализа

НЕОЖИДАННОЕ ВЛИЯНИЕ N-ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКОГО КАРБЕНА НА КАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ ПАЛЛАДИЕВОГО КОМПЛЕКСА В РЕАКЦИИ КРОСС-СОЧЕТАНИЯ $K[C_6F_5BF_3]$ С АРИЛХЛОРИДАМИ

© 2023 г. Н. Ю. Адонин^{1,*}, А. Ю. Шабалин¹, С. А. Приходько¹, В. В. Бардин²

Поступило 01.12.2022 г.

После доработки 27.04.2023 г.

Принято к публикации 04.05.2023 г.

При палладий-катализируемом кросс-сочетании пентафторфенилтрифторбората калия с арилхлоридами в присутствии предшественника SIMes-карбена выходы пентафтордифенилов понижаются, тогда как в тех же условиях выход 2,3,4,5,6-пентафтор-4'-метилдифенила из 4-бромтолуола возрастает. Предложено объяснение этому явлению, а также интенсификации побочной реакции гидродеборирования исходного бората.

Ключевые слова: кросс-сочетание, арилбромиды, арилхлориды, N-гетероциклические карбены, пентафторфенилтрифторборат, палладиевый катализатор

DOI: 10.31857/S2686953522600829, **EDN:** BCXHTV

Палладий-катализируемая реакция кросс-сочетания борорганических соединений и органических галогенидов является одним из высокоэффективных инструментов образования углерод-углеродных связей [1, 2]. В классическом варианте применяются арилбороновые кислоты или их эфиры, но для полифторированных производных типичные условия этой реакции неприменимы из-за легкого гидродеборирования в основных средах [3]. В целом использование полифторорганических производных для введения фторсодержащего фрагмента требует тонкой настройки параметров реакции из-за сильного электроноакцепторного эффекта нескольких атомов фтора. Мы провели такие исследования и нашли оптимальные условия полифторфенилирования арилиодидов и арилбромидов с помощью солей полифторарилтрифторборатов [4, 5] или –триметоксиборатов [5]. Позднее было показано положительное влияние добавок N-гетероцикличе-

ских карбеновых (NHC) лигандов [6–9] на выход продуктов [10].

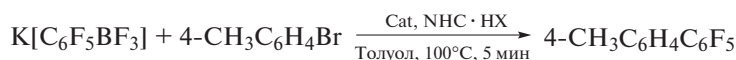
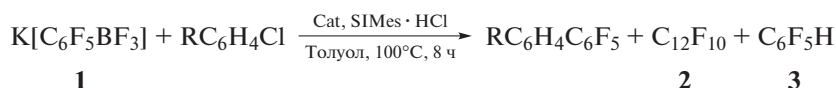
Основываясь на этих и последующих работах [11, 12], мы решили оптимизировать синтез дифенилов C_6F_5Ag из $K[C_6F_5BF_3]$ и арилбромидов в присутствии NHC и найти условия для использования более доступных и дешевых арилхлоридов.

На примере кросс-сочетания $K[C_6F_5BF_3]$ (1) с 4-бромтолуолом (схема 1) видно, что эффективность каталитических систем, включающих NHC, по сравнению с таковой без NHC [11], меняется в широком диапазоне и определяется как природой NHC, так и природой аниона X в $NHC \cdot HX$ (X = Cl, BF_4) (табл. 1). Лучшие результаты при использовании гидрохлоридов $NHC \cdot HCl$, возможно, связаны с различиями в природе образующихся промежуточных соединений серебра [9, 13], выполняющих роль переносчиков карбенов на палладий. NHC-лиганд SIMes, содержащий наименее стерически затрудненный карбеновый центр, по сравнению с остальными лигандами, дает самые активные палладиевые комплексы. Значительное увеличение каталитической активности комплексов палладия с NHC-лигандами, по видимому, обусловлено смещением равновесия между существующими в системе различными соединениями палладия [14] в сторону одной, наиболее активной и стабильной формы. Важно подчеркнуть, что во всех случаях добавка $NHC \cdot HX$

¹Институт катализа им. Г.К. Борескова
Сибирского отделения Российской академии наук,
630090 Новосибирск, Россия

²Новосибирский институт органической химии
им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения
Российской академии наук, 630090 Новосибирск, Россия

*E-mail: adonin@catalysis.ru

**1**Cat: Pd(OAc)₂, P(*t*-Bu)₃, Ag₂O, K₂CO₃**Схема 1.** Каталитическое пентафторфенилирование 4-CH₃C₆H₄Br.**1****2****3**R = H, 2-NO₂, 4-OCH₃, 4-COCH₃, 4-NO₂Cat: Pd(OAc)₂, P(*t*-Bu)₃, Ag₂O, K₂CO₃**Схема 2.** Каталитическое пентафторфенилирование арилхлоридов.

приводит к значительному увеличению активности генерируемых катализаторов.

Для исследования кросс-сочетания бората **1** с арилхлоридами выбрали каталитическую систему, содержащую P(*t*-Bu)₃ и SIMes·HCl, которая показала хорошие результаты в реакциях с арилбромидом. Отметим, что независимо от типа борорганического субстрата и катализатора, арилхлориды менее активны в реакции кросс-сочетания, по сравнению с арилбромидом и арилодидами, что характерно и для реакций нефторированных арилбороновых кислот (например, [15]).

Предварительные опыты показали, что для получения приемлемых результатов в тех же условиях (толуол, 100°C, 8 ч) достаточно увеличить загрузки Pd(OAc)₂ и фосфина до 10 и 20 мол. % соответственно.

Анализ продуктов реакции кросс-сочетания привел к неожиданному выводу: добавка

SIMes·HCl приводит не к увеличению, а к снижению выходов дифенилов 4-RC₆H₄C₆F₅. Этот эффект мал для низконуклеофильных хлоридов 4-RC₆H₄Cl (R = H, 4-OCH₃), незаметен в случае 2-NO₂C₆H₄Cl, но существенен для высоконуклеофильных субстратов (R = 4-COCH₃, 4-NO₂). То есть в отличие от реакций K[C₆F₅BF₃] с арилбромидом карбен SIMes·HCl неэффективен или проявляет отрицательный эффект (схема 2, табл. 2).

Механизм кросс-сочетания K[C₆F₅BF₃] с участием арилбромидов и арилоидов RC₆H₄X и роль соединений серебра (I) обсуждены нами в работе [12]. Введение в каталитическую систему предшественника NHC способствует генерированию пре-катализатора со связью Pd–NHC, но не изменяет последовательность других стадий образования связи Ar–C₆F₅ (схема 3).

Нет оснований полагать, что замена X = Br, I в RC₆H₄X на X = Cl приводит к существенному изменению механизма. Мы считаем, что причиной нулевого или отрицательного эффекта системы с участием SIMes·HCl является уменьшение положительного заряда на Pd при поляризации комплекса ArPdX в силу меньшего сродства Ag⁺ (“мягкий”) к “жесткому” хлориду, чем к “мягким” бромиду и иодиду [16]. Хотя наличие электронодонорного лиганда SIMes у палладия также не способствует поляризации, этот фактор не является критическим для бромидов и иодидов, но становится значимым для хлоридов (схема 4).

Из табл. 2 также виден значительный вклад конкурирующих побочных реакций гомосочетания и гидродеборирования, которые приводят к декафтордифенилу **2** и пентафторбензолу **3** соответственно. В присутствии SIMes·HCl их количество увеличивается. Эти же продукты формируются из бората **1** в отсутствие AgCl. Учитывая большую продолжительность реакций арилхлоридов, по сравнению с 4-бромтолуолом, можно

Таблица 1. Влияние карбеновых лигандов на каталитическую активность палладиевых комплексов в реакции K[C₆F₅BF₃] с 4-CH₃C₆H₄Br^a

NHC·HX	Конверсия 1 , %	Выход 4-CH ₃ C ₆ H ₄ C ₆ F ₅ , %
—	9	5
ITol·HBF ₄	13	7
ITol·HCl	18	10
SIPr·HBF ₄	18	10
SIPr·HCl	20	11
IMes·HCl	20	11
SIMes·HBF ₄	24	20
SIMes·HCl	25	21

^a Условия реакции: Pd(OAc)₂ и P(*t*-Bu)₃ 1.5 и 3 мол. % (на 4-CH₃C₆H₄Br), 5 мин.

Таблица 2. Влияние присутствия карбена SIMes на выход $\text{RC}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{F}_5$ в реакции $\text{K}[\text{C}_6\text{F}_5\text{BF}_3]$ с $\text{RC}_6\text{H}_4\text{Cl}$

R	Наличие SIMes·HCl	Конверсия бората, %	Выход ^a , мол. % (на $\text{K}[\text{C}_6\text{F}_5\text{BF}_3]$)		
			$\text{RC}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{F}_5$	$\text{C}_{12}\text{F}_{10}$	$\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$
4- OCH_3	—	57	21	10	16
4- OCH_3	+	60	16	10	24
4- H	—	57	23	7	21
4- H	+	57	20	9	21
4- COCH_3	—	46	29	1	15
4- COCH_3	+	47	18	3	25
4- NO_2	—	76	63	1	12
4- NO_2	+	68	44	4	17
2- NO_2	—	48	19	1	26
2- NO_2	+	57	20	9	19
— ^b	—	26	—	6	13
— ^b	+	40	—	8	25

^a По данным ^{19}F ЯМР. ^b Без $\text{RC}_6\text{H}_4\text{Cl}$.

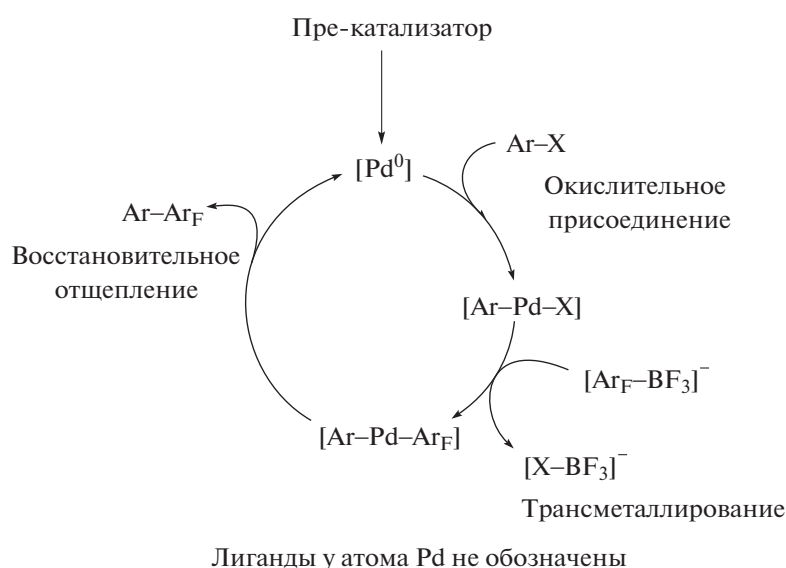
предположить, что $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$ образуется из $\text{C}_6\text{F}_5\text{Ag}$ в присутствии следов влаги по схеме 5.

В основе этого предположения лежит практический синтез $\text{C}_6\text{F}_5\text{Ag}$, который осуществляется по похожей схеме [17, 18].

Переводу Ag_2O в растворимую форму способствует комплексообразование с $\text{P}(t\text{-Bu})_3$. Этот процесс усиливается с введением SIMes·HCl, который образует с Ag^+ более прочный комплекс, чем фосфиновые лиганды. Однако вряд ли этот канал ответственен за понижение выходов про-

дуктов кросс-сочетания из-за связывания SIMes в комплекс $[\text{Ag}] \cdot \text{SIMes}$. Комплексы $[\text{Ag}] \cdot \text{NHC}$ менее прочны, чем комплексы с палладием, и используются в качестве исходных соединений в препаративном синтезе $[\text{Pd}] \cdot \text{NHC}$ [19].

Насколько нам известно, это первый пример нулевого или отрицательного влияния N-гетероциклического карбена на выход продукта в Pd-катализируемых реакциях кросс-сочетания. Если наши рассуждения о причине этого верны, следует ожидать подобного эффекта в процессах уча-

**Схема 3.** Каталитический цикл образования $\text{RC}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{F}_5$ [12].

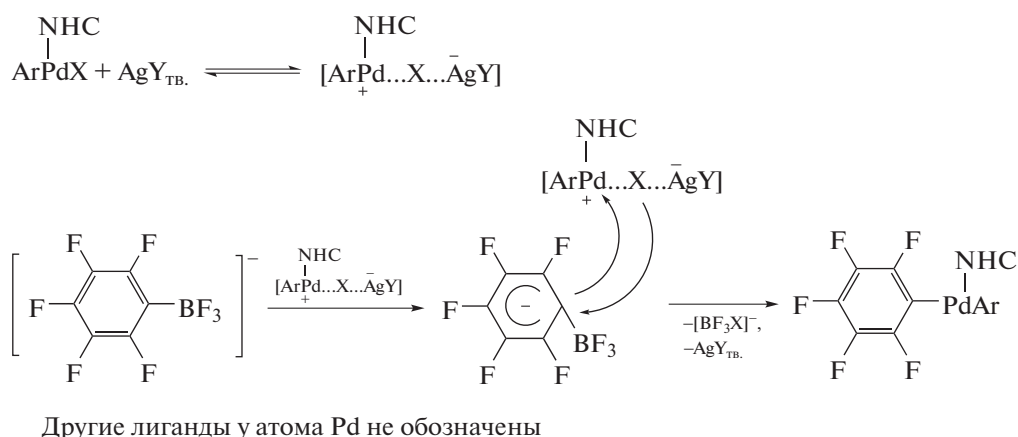


Схема 4. Замещение галогена X у атома Pd пентафторфенильной группой.

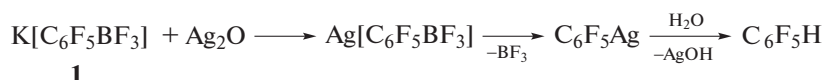


Схема 5. Побочная реакция гидродефторирования бората 1.

стием арилхлоридов, где ключевой стадией является трансметаллирование C—Br в C—Pd.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ^{19}F ЯМР записывали на спектрометре Bruker Avance 300 (282.40 МГц). Химические сдвиги приведены относительно CCl_3F (вторичный стандарт C_6F_6 , $\delta_{\text{F}} -162.9$ м. д.). Для количественного анализа (^{19}F ЯМР и ГХ) продуктов использовали бензотрифторид. ГХ-МС и ГХ анализы проводили на хромато-масс-спектрометре Shimadzu GCMS-QP2010 Plus (колонка GsBP-1MS) и хроматографе Хромос ГХ-1000 (колонка SGE, ID-BP1, 0.25 мкм $\times$ 0.32 мм $\times$ 25 м).

Все операции проводили в атмосфере сухого аргона.

Кросс-сочетание $\text{K}[\text{C}_6\text{F}_5\text{BF}_3]$ с 4-бромтолуолом (общая процедура). В колбу с магнитным якорем последовательно загрузили $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (0.6 мг, 2.5 мкмоль), $\text{P}(t\text{-Bu})_3$ (1.0 мг, 1.2 мкл, 50 мкмоль), соль $\text{NHC}\cdot\text{HX}$ (25 мкмоль), Ag_2O (46.4 мг, 200 мкмоль), $\text{K}[\text{C}_6\text{F}_5\text{BF}_3]$ (54.8 мг, 200 мкмоль), K_2CO_3 (46.2 мг, 334 мкмоль), 4-бромтолуол (28.6 мг, 167 мкмоль). Через септу шприцом ввели толуол (1.0 мл), колбу поместили в горячий (100°C) нагревательный блок и реакционную смесь перемешивали в течение 5 мин, затем охладили до 25°C , добавили внутренний стандарт $\text{C}_6\text{H}_5\text{CF}_3$ (10.0 мкл, 82 мкмоль) и анализировали методом ГХ (табл. 1). Побочных продуктов реакции 2, 3 не зарегистрировано.

Кросс-сочетание $\text{K}[\text{C}_6\text{F}_5\text{BF}_3]$ с 4-нитрохлорбензолом (общая процедура). В колбу с магнитным якорем последовательно загрузили $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (3.8 мг, 16.7 мкмоль), $\text{P}(t\text{-Bu})_3$ (6.8 мг, 8.2 мкл, 33.4 мкмоль), $\text{SiMe}_3\cdot\text{HCl}$ (5.7 мг, 16.7 мкмоль), 4-нитрохлорбензол (26.3 мг, 167 мкмоль), Ag_2O (46.4 мг, 200 мкмоль), $\text{K}[\text{C}_6\text{F}_5\text{BF}_3]$ (54.8 мг, 200 мкмоль), K_2CO_3 (46.2 мг, 334 мкмоль). Через септу шприцом ввели толуол (1.0 мл), колбу поместили в горячий (100°C) нагревательный блок и реакционную смесь перемешивали при 100°C в течение 8 ч, затем охладили до 25°C , добавили внутренний стандарт $\text{C}_6\text{H}_5\text{CF}_3$ (10.0 мкл, 82 мкмоль) и анализировали методами ^{19}F ЯМР, ГХ-МС, ГХ (табл. 2).

Реакции с другими арилхлоридами проводили в тех же условиях (табл. 2). Наряду с фторсодержащими продуктами реакционные смеси содержали непрореагировавшие арилхлориды, но продукты их гидродефторирования и дифенилы $(\text{RC}_6\text{H}_4)_2$ отсутствовали (ГХ-МС, ГХ).

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность Химическому исследовательскому центру коллективного пользования СО РАН за проведение измерений спектров ^{19}F ЯМР.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках

государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А21-121011390055-8).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Miyaura N.* Organoboron Compounds. In: Cross-coupling reactions: A practical guide. Topics in current chemistry. Miyaura N. (ed.). V. 219. Springer, Berlin, Heidelberg, 2002. P. 11–59.
https://doi.org/10.1007/3-540-45313-X_2
2. *Alonso F., Beletskaya I.P., Yus M.* // *Tetrahedron*. 2008. V. 64. № 14. P. 3047–3101.
<https://doi.org/10.1016/j.tet.2007.12.036>
3. *Frohn H.-J., Adonin N.Yu., Bardin V.V., Starichenko V.F.* // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2002. V. 628. № 13. P. 2834–2838.
[https://doi.org/10.1002/1521-3749\(200213\)628:13<2834::AID-ZAAC2834>3.0.CO;2-2](https://doi.org/10.1002/1521-3749(200213)628:13<2834::AID-ZAAC2834>3.0.CO;2-2)
4. *Frohn H.-J., Adonin N.Yu., Bardin V.V., Starichenko V.F.* // *Tetrahedron Lett.* 2002. V. 43. № 45. P. 8111–8114.
[https://doi.org/10.1016/S0040-4039\(02\)01922-6](https://doi.org/10.1016/S0040-4039(02)01922-6)
5. *Frohn H.-J., N. Adonin Yu., Bardin V.V., Starichenko V.F.* // *J. Fluorine Chem.* 2003. V. 122. № 2. P. 195–199.
[https://doi.org/10.1016/S0022-1139\(03\)00088-5](https://doi.org/10.1016/S0022-1139(03)00088-5)
6. *Arnold P.L., Pearson S.* // *Coord. Chem. Rev.* 2007. V. 251. № 5–6. P. 596–609.
<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2006.08.006>
7. *Sommer W.J., Weck M.* // *Coord. Chem. Rev.* 2007. V. 251. № 5–6. P. 860–873.
<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2006.07.004>
8. *Diez-Gonzalez S., Nolan S.P.* // *Coord. Chem. Rev.* 2007. V. 251. № 5–6. P. 874–883.
<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2006.10.004>
9. *Lin I.J.B., Vasam C.S.* // *Coord. Chem. Rev.* 2007. V. 251. № 5–6. P. 642–670.
<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2006.09.004>
10. *Adonin N.Yu., Babushkin D.E., Parmon V.N., Bardin V.V., Kostin G.A., Mashukov V.I., Frohn H.-J.* // *Tetrahedron*. 2008. V. 64. № 25. P. 5920–5924.
<https://doi.org/10.1016/j.tet.2008.04.043>
11. *Shabalin A.Yu., Adonin N.Yu., Bardin V.V., Parmon V.N.* // *Tetrahedron*. 2014. V. 70. P. 3720–3725.
<https://doi.org/10.1016/j.tet.2014.04.019>
12. *Bardin V.V., Shabalin A.Yu., Adonin N.Yu.* // *Beilstein J. Org. Chem.* 2015. V. 11. P. 608–616.
<https://doi.org/10.3762/bjoc.11.68>
13. *Garrison J.C., Youngs W.J.* // *Chem. Rev.* 2005. V. 105. № 11. P. 3978–4008.
<https://doi.org/10.1021/cr050004s>
14. *Ananikov V.P., Beletskaya I.P.* // *Organometallics*. 2012. V. 31. № 5. P. 1595–1604.
<https://doi.org/10.1021/om201120n>
15. *Джеваков П.Б., Асаченко А.Ф., Кашин А.Н., Белецкая И.П., Нечаев М.С.* // *Изв. Академии наук. Сер. хим.* 2014. № 4. С. 890–894.
<https://doi.org/10.1007/s11172-014-0525-7>
16. *Пирсон Р.Д.* // *Усп. химии.* 1971. Т. 40. № 7. С. 1259–1282.
17. *Kuprat M., Lehmann M., Schulz A., Villinger A.* // *Organometallics*. 2010. V. 29. № 6. P. 1421–1427.
<https://doi.org/10.1021/om901063a>
18. *Ibad M.F., Schulz A., Villinger A.* // *Organometallics*. 2015. V. 34. P. 3893–3901.
<https://doi.org/10.1021/acs.organomet.5b00492>
19. *Гафуров З.Н., Кантюков А.О., Кагилев А.А., Балабаев А.А., Синяшин О.Г., Яхварова Д.Г.* // *Изв. Академии наук. Сер. хим.* 2017. № 9. С. 1529–1535.
<https://doi.org/10.1007/s11172-017-1920-7>

UNEXPECTED EFFECT OF N-HETEROCYCLIC CARBENE ON THE CATALYTIC ACTIVITY OF PALLADIUM COMPLEX IN THE CROSS-COUPPLING REACTION OF $K[C_6F_5BF_3]$ WITH ARYL CHLORIDES

N. Yu. Adonin^{a,*}, A. Yu. Shabalin^a, S. A. Prikhod'ko^a, and V. V. Bardin^b

^aBoreskov Institute of Catalysis, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, 630090 Novosibirsk, Russian Federation

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

*E-mail: adonin@catalysis.ru

In the presence of the precursor of carbene SIMes, the yields of pentafluorobiphenyls in the palladium-catalyzed cross-coupling of potassium pentafluorophenyltrifluoroborate with aryl chlorides decrease while under the same conditions yield of 2,3,4,5,6-pentafluoro-4'-methylbiphenyl from 4-bromotoluene increases. An explanation for this phenomenon is proposed, as well as for the intensification of the side hydrodeboration reaction of the initial borate.

Keywords: cross-coupling, aryl bromides, aryl chlorides, N-heterocyclic carbenes, pentafluorophenyltrifluoroborate, palladium catalyst

УДК 547.892+546.92/74

Статья посвящается юбилею академика РАН Ирины Петровны Белецкой

НЕОБЫЧНЫЙ ПОДХОД К СИНТЕЗУ КОМПЛЕКСОВ НИКЕЛЯ И ПЛАТИНЫ С 1,3,6-АЗАДИФОСФАЦИКЛОГЕПТАНАМИ

© 2023 г. Э. И. Мусина^{1,*}, И. Д. Стрельник¹,
И. А. Литвинов¹, член-корреспондент РАН А. А. Карасик¹

Поступило 02.12.2022 г.

После доработки 15.02.2023 г.

Принято к публикации 21.02.2023 г.

Предложен новый способ получения бис-фосфинсульфидов и хелатных комплексов никеля и платины 1,3,6-азадифосфациклогептанов, основанный на способности 14-членных 1,8-диаза-3,6,10,13-тетрафосфациклотетрадеканов претерпевать в растворах обратимое превращение в смесь *мезо-* и *рац*-изомеров 7-членных дифосфинов. При взаимодействии 1,8-диаза-3,6,10,13-тетрафосфациклотетрадеканов с серой в зависимости от условий проведения реакции образуются 14-членные тетрафосфинсульфиды или 7-членные дифосфинсульфиды. Реакция 1,3,6-азадифосфациклогептанов, формирующихся в результате обратимой диссоциации 14-членных тетрафосфинов в хлороформе, с $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CN})_6(\text{BF}_4)_2$ или $\text{Pt}(\text{COD})\text{Cl}_2$ дает соответствующие хелатные комплексы. Структуры *мезо*-изомера дисульфида 1-циклогексил-3,6-дифенил-1-аза-3,6-дифосфациклогептана, [бис(1-изопропил-1-аза-3,6-дифенил-3,6-дифосфациклогептан)никель (II)] бис-тетрафторобората, бис-(κ^2 -1-циклогексил-3,6-дифенил-1-аза-3,6-дифосфациклогептан)хлороникель тетрафторобората и дихлоро[3,6-дифенил-1-циклогексил-1-аза-3,6-(*RS*)-дифосфациклогептан]платины (II), выделенных в кристаллическом виде, подтверждены данными рентгеноструктурного анализа.

Ключевые слова: 1,3,6-азадифосфациклогептаны, комплексы никеля, комплексы платины, макроциклы, динамическая система, превращения

DOI: 10.31857/S2686953522600842, **EDN:** BCHDXW

ВВЕДЕНИЕ

Хелатные комплексы переходных металлов с дифосфиновыми лигандами давно привлекают интерес исследователей благодаря широкому применению в самых разнообразных каталитических процессах [1]. Каталитическая эффективность дифосфиновых комплексов с переходными металлами во многом определяется стерическими и электронными особенностями лигандов [2, 3]. Среди них особо выделяются циклические дифосфиновые лиганды, в частности циклические аминометилфосфины, интерес к которым существенно возрос в связи с их уникальным строением: они способны образовывать с переходными

металлами устойчивые хелатные комплексы за счет координации двумя фосфиновыми донорными центрами. В то же время гетероциклические атомы азота расположены в непосредственной близости от центрального иона и выступают в качестве внутримолекулярного основания, участвующего во вторичных взаимодействиях, в частности, связанных с активацией молекулярного водорода и переносом протона от и к металлоцентру [4–6]. Эта способность является основой их каталитических свойств в процессах электроокисления водорода и получения водорода, восстановления CO_2 до CO , где металлокомплексы выступают как аналоги природных гидрогеназ [7, 8]. Среди многочисленных работ по синтезу и исследованию каталитических свойств биомиметических комплексов с циклическими аминометилфосфиновыми лигандами выделяются работы с использованием 1,3,6-азадифосфациклогептанов, комплексы никеля которых продемонстрировали в ряде случаев высокую эффективность [9–12]. Как правило, комплексы никеля с 1,3,6-азадифосфациклогептанами синтезируются пря-

¹Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова — обособленное структурное подразделение Федерального государственного бюджетного учреждения науки “Федеральный исследовательский центр “Казанский научный центр Российской академии наук”, 420088 Казань, Россия

*E-mail: elli@iopc.ru

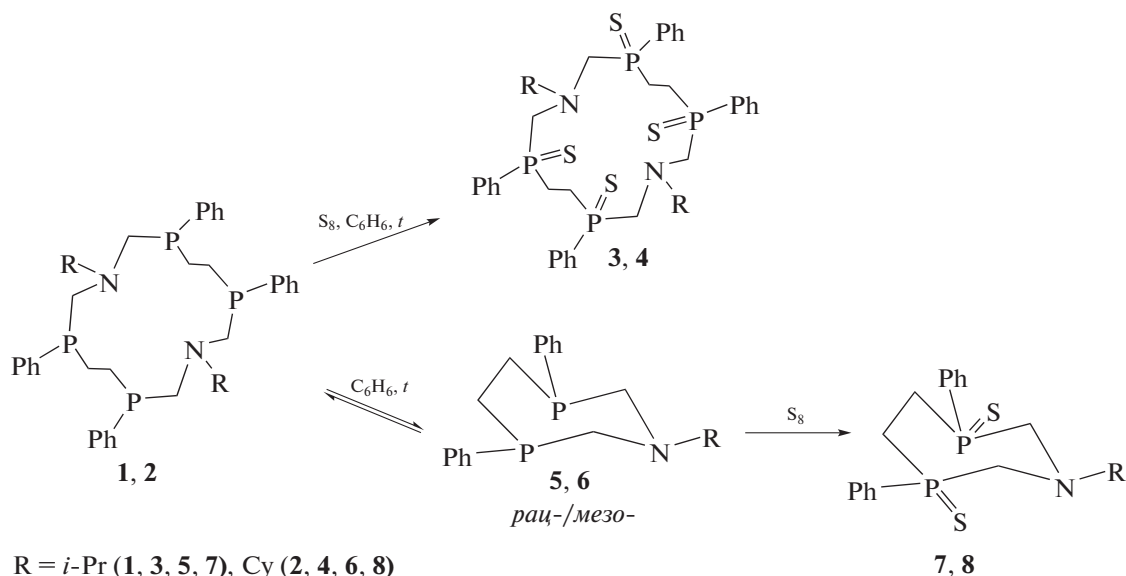


Схема 1. Синтез циклических и макроциклических сульфидов.

мым взаимодействием лиганда с производными никеля (II) [9, 12], либо осуществляется модификация функциональных групп лиганда в подготовленном комплексе [10, 11]. В то же время, как было показано ранее, в ходе реакции Манниха между бис(арилфосфино)этаном, формальдегидом и первичным амином формируется динамическая система взаимопревращающихся продуктов как циклического ((1 + 1)-конденсация), макроциклического ((2 + 2)-конденсация), так и ациклического строения. Выделение из реакционной смеси 1,3,6-азадифосфациклогептанов наблюдается исключительно при использовании ароматических или бензилзамещенных аминов [13–16]. Использование в данной реакции сильноосновных алкиламинов, как правило, приводит к выделению в кристаллическом виде только макроциклических 14-членных тетрафосфинов [17–19]. Таким образом, прямой синтез 1,3,6-азадифосфациклогептанов с алкильными заместителями при атомах азота, а следовательно, и их комплексов, представляется невозможным. В то же время 14-членные аминотетрафосфины в растворах, особенно в присутствии незначительных количеств протонодоноров, также формируют динамическую систему за счет обратимой диссоциации с образованием желаемых 1,3,6-азадифосфациклогептанов, существующих в виде смеси *мезо*- и *рац*-диастереомеров [17, 19]. При этом содержание исходного макроцикла в равновесной смеси составляло 2–6%, *мезо*-изомера 1,3,6-азадифосфациклогептана — 25–30%, *рац*-изомера 1,3,6-азадифосфациклогептана — 73–87%. Мы предположили, что способность макроциклических аминотетрафосфинов расщепляться на два цикла меньшего размера может быть использована

на для получения недоступных ранее комплексов никеля или платины.

В данной работе мы представляем новый подход к синтезу комплексов никеля и платины с 1-алкил-3,6-дифенил-1-аза-3,6-дифосфациклогептанами, включающий последовательную диссоциацию 14-членного макроцикла в растворе и взаимодействие образующейся смеси с производными никеля (II) и платины (II).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Моделью для исследования структурного и конформационного поведения циклических и макроциклических фосфиновых лигандов в условиях комплексообразования зачастую служит их поведение в реакциях окисления или сульфидирования, где неподеленная электронная пара атомов фосфора также оказывается задействована в образовании ковалентной связи. Взаимодействие *RRRR*/*SSSS*-изомеров 1,8-диаза-3,6,10,13-тетрафосфациклотетрадеканов **1** или **2** с серой при 80°C в течение 12 ч приводит к соответствующим тетрасульфидам **3** или **4** соответственно. После охлаждения реакционной смеси соединения **3** и **4** выпадали в виде кристаллических осадков белого цвета, которые стабильны при хранении на воздухе. Выход продуктов составил 71 и 74% соответственно (схема 1).

В ESI-масс-спектрах соединений **3** и **4** зарегистрированы основные пики с m/z 787 $[M]^+$ и 867 $[M]^+$ соответственно, что подтверждает сохранение макроциклического строения. Один сигнал в спектре $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ЯМР и один набор харак-

терных сигналов в спектре ^1H ЯМР свидетельствуют об образовании единственного продукта.

После отделения тетрасульфида **4** из сконцентрированного фильтрата были выделены единичные кристаллы дисульфида *мезо*-изомера 1-аза-3,5-дифосфациклогептана **8**, структура которого была установлена методами ЯМР- и масс-спектроскопии и подтверждена методом рентгеноструктурного анализа (РСА) монокристалла (рис. 1).

По данным РСА, соединение **8** представляет собой *мезо*-изомер, в котором азадифосфациклогептановый фрагмент имеет типичную для циклогептанов конформацию “твист-кресло”. Фосфинсульфидные группы и фенильные заместители при атомах фосфора расположены аксиально и имеют *цис*-расположение относительно условной линии P(3)–P(6). Длины P=S-связей составляют 1.951(1) и 1.953(1) Å. Шестичленный цикл в циклогексильном заместителе имеет конформацию “кресло”.

Согласно данным ЯМР-спектроскопии, макроциклические тетрасульфиды **3** и **4** в растворе бензола или хлороформа не претерпевают превращений в другие изомеры или производные семичленных циклов **5** и **6** в течение месяца. Поэтому мы предположили, что дисульфид **8** является продуктом взаимодействия серы и циклического дифосфина **6**, который в небольшом количестве образуется при растворении в бензоле исходного макроциклического тетрафосфина **2**.

Для проверки возможности использования 14-членных макроциклических аминотетрафосфинов в синтезе различных четырехкоординированных P(V)-производных 7-членных циклов был проведен следующий эксперимент. Макроцикл **1** кипятили в бензоле в течение 20 ч, после чего в спектре $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ЯМР были зарегистрированы сигналы при –29.0 м. д. и –25.2 м. д., принадлежащие *RR/SS*- и *RS*-изомерам 1-аза-3,6-дифосфациклогептана **5**, при этом сигнал макроцикла **1** при –31.3 м. д. практически исчезал. Последующее добавление серы к смеси *RR/SS*- и *RS*-изомеров 1-аза-3,6-дифосфациклогептана **5** привело к образованию смеси изомеров соответствующих сульфидов *рац*-**7** и *мезо*-**7**, формирование которых детектировалось появлением в спектре ^{31}P ЯМР реакционной смеси двух сигналов при 46 и 43 м. д. с тем же соотношением интегральных интенсивностей, что и в исходной смеси несulfированных производных (1 : 0.3) (схема 1). Дисульфиды *рац*-**7** и *мезо*-**7** были выделены в виде кристаллического порошка, однако попытки разделить смесь стереоизомеров методом дробной кристаллизации оказались безуспешными. Тем не менее удалось охарактеризовать каждый из них методом ЯМР-спектроскопии.

Проверенный на реакциях сульфирования метод синтеза производных 7-членных аминотетра-

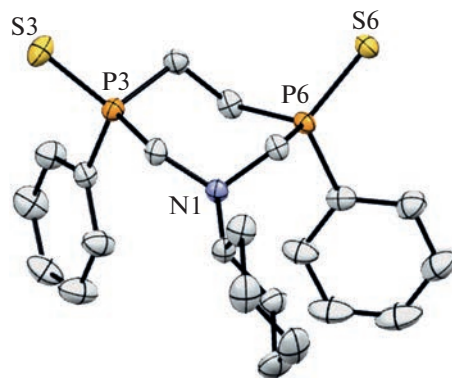
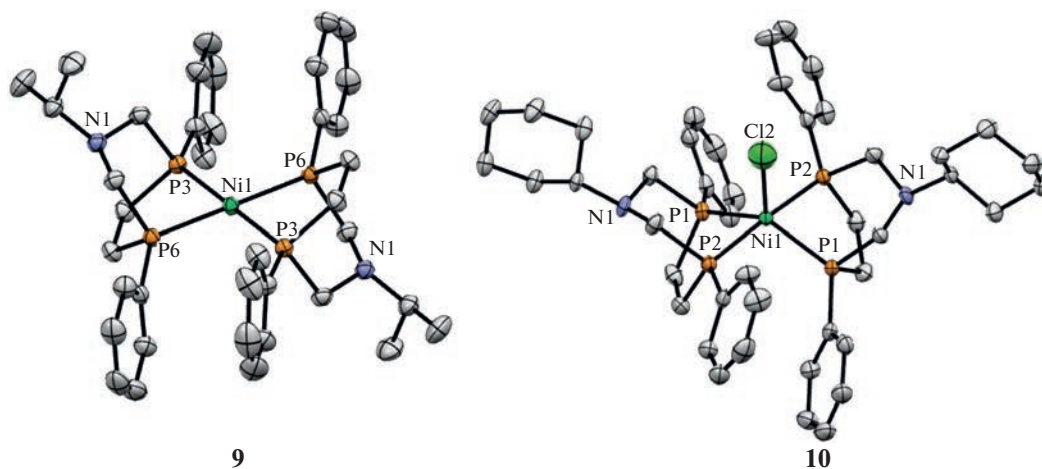
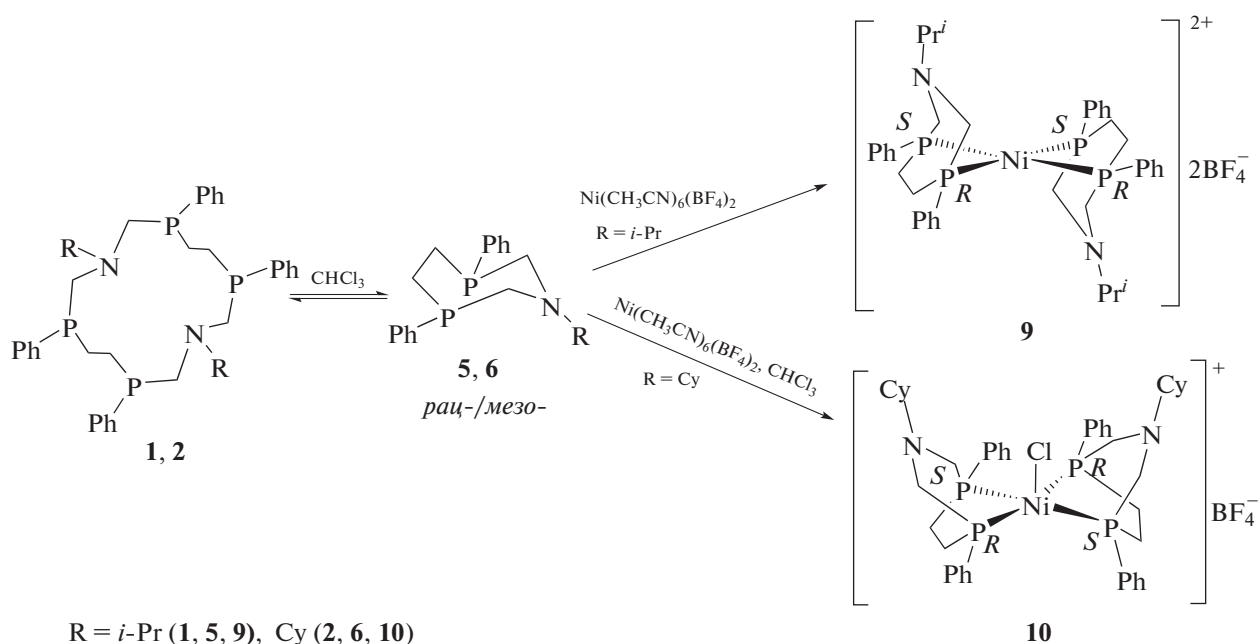


Рис. 1. Молекулярная структура дисульфида **8** (атомы водорода не показаны).

фосфинов был применен для получения комплексов никеля и платины с 1,3,6-азадифосфациклогептанами. С целью ускорения превращения заменить на 1,8-диалкил-3,6,10,13-тетрафенил-1,8-диаза-3,6,10,13-тетрафосфациклотетрадеканов **1** или **2** в 7-членные циклы **5**, **6** в качестве растворителя был использован хлороформ, в котором превращения макроциклов происходят без нагревания в течение 23 ч [17]. Так, наряду с сигналами 14-членного макроцикла при –31.98 м. д. (для **1**) и –31.62 м. д. (для **2**) наблюдались появление и равномерное быстрое увеличение интенсивности сигналов *мезо*-изомера 7-членных циклов при –27.45 м. д. (R = *i*-Pr), –28.14 м. д. (R = Cy) и *рац*-изомеров при –31.2 м. д. (для R = *i*-Pr, Cy). Содержание исходного макроцикла в равновесной смеси составило 2%, *мезо*-изомера 1,3,6-азадифосфациклогептана – 25–30%, *рац*-изомера 1,3,6-азадифосфациклогептана – 68–73%.

Быстрое добавление раствора тетрафторобората никеля в ацетонитрил к образовавшейся смеси изомеров **5** или **6** приводило к образованию окрашенной в красно-бурый цвет смеси, в спектре ^{31}P ЯМР которой регистрируются несколько широких сигналов в области 36–55 м. д. Наличие в растворе смеси комплексов изомерных лигандов и стабильных конформеров комплексов никеля с разным взаимным расположением и конформациями несимметричных 1,3,6-азадифосфациклогептанов наряду со способностью ацетонитрила координироваться, давая соответствующие пяти- или шестикоординированные комплексы [9], делает интерпретацию ЯМР спектров крайне сложной.

Перекристаллизация порошков, выделенных из реакционной смеси после удаления растворителя и промывки диэтиловым эфиром, медленной диффузией гексана в насыщенный раствор комплекса **9** в смеси ацетонитрил/хлороформ или эфира в насыщенный раствор комплекса **10** в

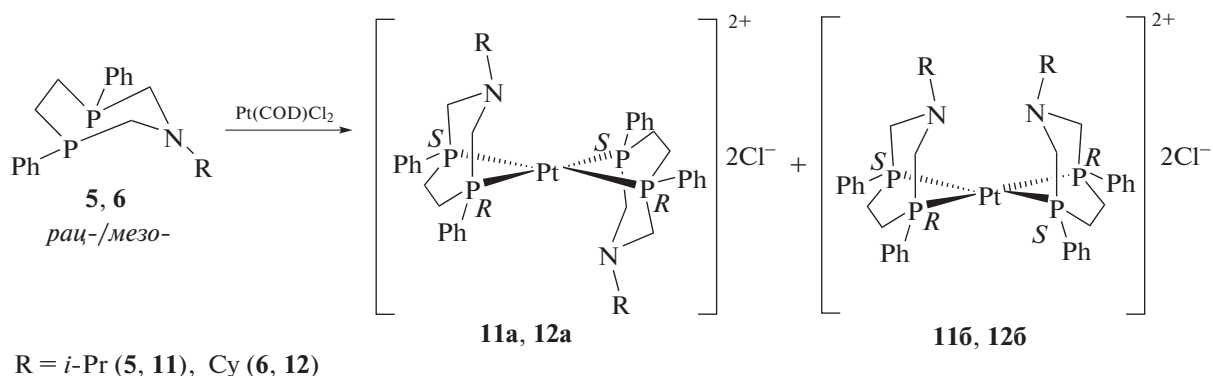


хлороформе приводит к выпадению небольшого количества кристаллов чистых комплексов *мезо*-изомеров **9** и **10**. В ESI-масс-спектрах комплексов **9** и **10** наблюдаются два пика двухзарядного катиона, соответствующего составу $[M - 2BF_4]^{2+}$ и однозарядного катиона, соответствующего составу $[M - 2BF_4 + X]^+$ ($X = CN$ (для **9**), Cl (для **10**)). Вероятно, в случае комплекса **9** в результате ионизации происходит расщепление молекул растворителя и внедрение их анионной части в комплексную частицу. Для комплекса **10** замену одного тетрафтороборат-аниона на хлор, который, являясь хорошо координирующим ионом,

вошел во внутреннюю координационную сферу иона никеля с образованием соответствующего комплекса, можно объяснить наличием следов HCl в хлороформе, из которого осуществляли перекристаллизацию комплекса **10**.

Структуры комплексов **9** и **10** установлены методом РСА (рис. 2).

В катионах комплексов **9** и **10** ион никеля координирован двумя циклическими дифосфиновыми лигандами по хелатному типу. Ион никеля в комплексе **9** четырехкоординированный и имеет плоско-квадратную геометрию, тогда как в комплексе **10** — тригонально-пирамидальную

Схема 3. Синтез комплексов платины **11**, **12**.

геометрию (угол P1–Ni–P1 равен 175.25°, угол P2–Ni–P2 равен 136.45°, индекс тригональности по Аддисону составляет 0.65) [20] за счет дополнительной координации атома хлора. Длина связей P–Ni и хелатный угол P–Ni–P в комплексах имеют типичные для бис-*P,P*-хелатных комплексов с циклическими дифосфинами значения (угол P–Ni–P около 78°–79°, длины связей P–Ni – 2.194–2.206 Å). Лиганды в комплексах **9** и **10** представляют собой *RS*-изомеры и имеют конформацию “ванна”, как в случае схожих комплексов никеля с 4-(CF₃)C₆H₄–, 4-(COOH)C₆H₄– и бензгидрилзамещенными 1,3,6-азадифосфациклопептанами [9, 11], при этом хелатные шестичленные металлоциклы имеют конформацию “кресло”, в которой аминогруппы двух гетероциклов направлены от иона никеля, расстояния Ni...N составляют 3.694 и 3.787 Å соответственно. Взаимное расположение лигандов относительно иона никеля в комплексах **9** и **10** разное. Так, в целом комплекс **9** имеет *RSSR*-конфигурацию, при которой атомы фосфора одной конфигурации разных лигандов имеют *цис*-расположение относительно иона никеля и аминотильные фрагменты двух гетероциклов расположены по разные стороны от плоскости P₄Ni, тогда как комплекс **10** имеет *RSRS*-конфигурацию с *транс*-расположением атомов фосфора одной конфигурации разных лигандов и положением аминотильных фрагментов по одну сторону. Аналогичное расположение лигандов наблюдалось в единственном представленном в Кембриджской базе структурных данных пятикоординированном комплексе никеля на основе 4-(COOH)C₆H₄-замещенного азадифосфациклопептана с ацетонитрилом в качестве со-лиганда [10].

Комплексы платины (II) с хелатирующими дифосфиновыми лигандами значительно менее лабильны, по сравнению со своими никелевыми аналогами, и не склонны к образованию пяти- или шестикоординированных комплексов. Поэтому их строение в растворах более предсказуемо и ЯМР-спектральная картина более четкая.

Кроме того, для комплексов платины с арилзамещенными 1,3,6-азадифосфациклопептанами нами был разработан протокол количественного перевода *рац*-изомера в *мезо*-форму путем постепенного добавления соли платины [21], что позволяет избежать получения олигомерных комплексов. Действительно, взаимодействие смеси изомеров 1,3,6-азадифосфациклопептанов **5** или **6** с Pt(COD)Cl₂ (COD = 1,5-циклооктадиен) в соотношении 2 : 1 в условиях постепенного добавления комплекса платины, необходимого для перевода *рац*-изомера в *мезо*-форму за счет более быстрого связывания, приводит к образованию бис-хелатных комплексов **11**, **12** с исключительно *RS*-изомером **5** или **6** (схема 3).

Разделить изомеры **а** и **б** комплексов **11** и **12** методом дробной кристаллизации не удалось ввиду их хорошей растворимости. Отсутствие других продуктов и большая разница в соотношении разных изомеров позволили охарактеризовать комплексы **11а,б** методом ЯМР-спектроскопии. Косвенным доказательством изомерной природы комплексов **а** и **б** является количественное образование единственного монолигандного хелатного комплекса **13** после добавления еще одного эквивалента дихлорида платины к смеси **12а** и **12б** (схема 4).

Комплекс **13** был выделен в чистом виде и полностью охарактеризован, структура установлена методом РСА (рис. 3).

В комплексе **13** платина имеет плоско-квадратное лигандное окружение, сформированное двумя атомами фосфора циклического лиганда и двумя *цис*-расположенными хлоро-лигандами. Хелатный угол P(3)–Pt–P(6) равен 77.99°. Атомы фосфора в лиганде имеют *R*- и *S*-конфигурацию. Конформация семичленного гетероцикла “кресло” с практически плоским P–CH₂–CH₂–P-фрагментом является необычной для циклопептанов, но ранее уже была обнаружена для хелатных комплексов платины и палладия с 1,3,6-азадифосфациклопептанами [21, 22]. Обращает на

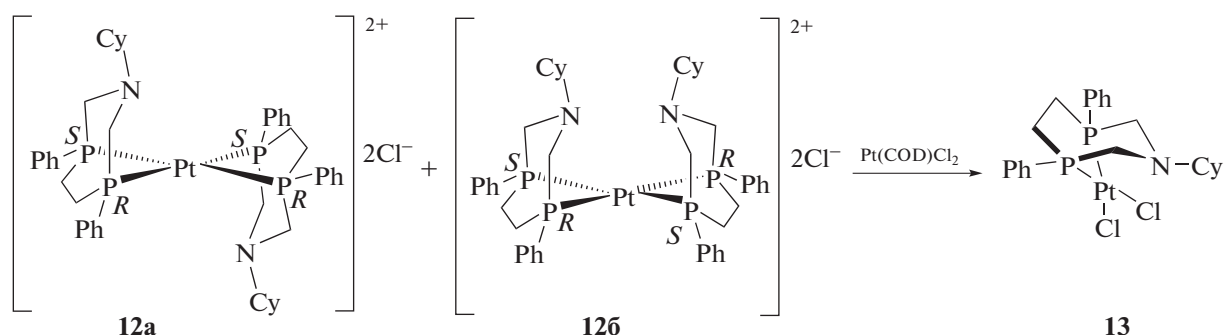


Схема 4. Синтез комплекса платины 13.

себя внимание достаточно близкое расположение атома азота к атому платины (расстояние N(1)...Pt составляет 3.38 Å).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Растворители очищали и дегазировали стандартными методами. Синтез 1,8-диизопропил- и 1,8-дициклогексил-3,6,10,13-тетрафенил-1,8-ди-аза-3,6,10,13-(*RRRR*/*SSSS*)-тетрафосфациклотетрадеканов **1** и **2** и их превращение в 1-аза-3,6-дифосфациклопептаны **5** и **6** представлены в литературе [17]. Все операции с фосфинами проводили в инертной атмосфере. Исходные комплексы Pt(COD)Cl₂ [23] и Ni(CH₃CN)₆(BF₄)₂ [24] были получены по модифицированным методикам.

ЯМР-эксперименты проводили при температуре 303 К. Спектры ¹H и ³¹P ЯМР регистрировали на ЯМР-спектрометре Bruker Avance-DRX 400 (Германия) на частотах 400.13 и 161.98 МГц соответственно. Химические сдвиги приведены в шкале δ (м. д.) относительно сигнала SiMe₄ (δ_H 0.0 м. д. и δ_C 0.0 м. д.) и относительно сигнала H₃PO₄ (δ_P 0.0 м. д.). Масс-спектры ионизации электрораспылением (ИЭР) получены на масс-спектрометре AmazonX (Bruker Daltonik GmbH,

Германия) с ионной ловушкой. Измерения проводили в режиме регистрации положительных (и/или отрицательных) ионов в диапазоне *m/z* от 70 до 3000. Напряжение на капилляре распылителя составляло –3500 В. В качестве газа-осушителя использовали азот с температурой 250°C и расходом 10 л мин^{–1}. В качестве элюента использовали смесь метанол/вода (70 : 30, об.) со скоростью потока 0.2 мл мин^{–1} (хроматограф Agilent 1260, США). Анализируемый образец растворяли в метаноле до концентрации 1 × 10^{–6} г л^{–1}. В поток пробу объемом 20 мл вводили через инжектор Rheodyne 7725 (Rheodyne, США) Для управления масс-спектрометром и сбора данных использовали программное обеспечение TrapControl 7.0 (Bruker Daltonik GmbH, Германия). Данные обрабатывали с помощью программы DataAnalysis 4.0 SP4 (Bruker Daltonik GmbH, Германия). Элементный анализ проводили на CHNS-анализаторе EuroEA3028-NT-OM (Eurovector SpA, Италия). Количественные измерения и оценку полученных данных проводили при помощи программного обеспечения Callidus 4.1.

1,8-Диизопропил-3,6,10,13-тетрафенил-1,8-диаза-3,6,10,13-тетрафосфациклотетрадекан-3,6,10,13-тетрасульфид 3. К раствору макроцикла **1** (0.034 г, 0.05 ммоль) в 4 мл бензола присыпали S₈ (0.007 г, 0.21 ммоль) и затем добавили еще 1 мл бензола. Раствор перемешивали при кипячении в течение 12 ч. Выпавший после охлаждения кристаллический осадок отфильтровывали, промывали эфиром 3 раза и сушили на масляном насосе при 0.03 мм. рт. ст. Выход 0.026 г (71%). *T*_{пл.} = 130–137°C. ¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃, δ, м. д., TMS): 7.96–8.07 (м, 8H, *o*-Ph), 7.44–7.53 (м, 12H, *m,n*-Ph), 4.62 (д. кв, ³*J*_{HH} 6.8 Гц, ³*J*_{HH} 6.4 Гц, 2H, CH₃CH), 4.08–4.35 (м, 4H, P–CH₂–N), 3.36–3.51 (м, 4H, P–CH₂), 2.89 (уш. д, 4H, ²*J*_{HH} 14.4 Гц, P–CH₂–N), 2.59–2.85 (м, 4H, P–CH₂), 1.42 (д, 6H, ³*J*_{HH} 6.8 Гц, CH–CH₃), 0.92 (д, 6H, ³*J*_{HH} 6.4 Гц, CH–CH₃). ³¹P ЯМР (162МГц, CDCl₃, м. д.): δ_P 43.6. Масс-спектр ESI_{pos}, *m/z*, (*I*_{отн.}, %): 755 (49) [M – S]⁺, 787

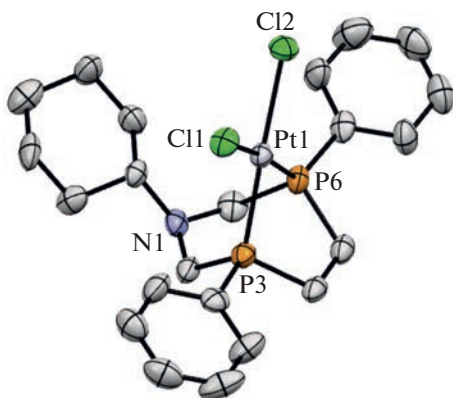


Рис. 3. Структура комплекса 13 (атомы водорода не показаны).

(100) $[M]^+$. Найдено, %: С, 58.04; Н, 6.38; N, 3.54; Р, 15.78; S, 16.31. Вычислено для $C_{38}H_{50}N_2P_4S_4$, %: С, 58.00; Н, 6.40; N, 3.56; Р, 15.74; S, 16.30.

1,8-Дициклогексил-3,6,10,13-тетрафенил-1,8-диаза-3,6,10,13-(RRRR/SSSS)-тетрафосфацикло-тетрадекан-3,6,10,13-тетрасульфид 4. Получен аналогично соединению **3** из макроцикла **2** (0.019 г, 0.02 ммоль) и S_8 (0.008 г, 0.09 ммоль). Выход 0.032 г (74%). $T_{пл.} = 129-132^\circ C$. 1H ЯМР (400 МГц, $CDCl_3$, δ , м. д., TMC): 7.82–8.10 (м, 8H, *o*-Ph), 7.23–7.28 (м, 12H, *m,n*-Ph), 4.17–4.32 (м, 4H + 2H, $P-CH_2-N + N-CH$), 3.36–3.52 (м, 4H, $P-CH_2$), 2.90–3.05 (м, 4H, $P-CH_2-N$), 2.61–2.85 (м, 4H, $P-CH_2$), 2.21–2.28 (м, 2H, Cy), 1.93–2.02 (м, 2H, Cy), 1.65–1.87 (м, 6H, Cy), 1.43–1.53 (м, 4H, Cy), 1.25–1.39 (м, 2H, Cy), 1.05–1.18 (м, 2H, Cy), 0.82–0.94 (м, 2H, Cy). ^{31}P ЯМР (162 МГц, $CDCl_3$, δ_P , м. д.): 43.7. Масс-спектр ESI_{pos} , m/z , ($I_{отн.}$, %): 867(100) $[M]^+$. Найдено, %: С, 60.95; Н, 6.74; N, 3.23; Р, 14.29; S, 14.79. Вычислено для $C_{44}H_{58}N_2P_4S_4$ [866]: С, 60.95; Н, 6.74; N, 3.23; Р, 14.29; S, 14.79.

Из сконцентрированного после отделения продукта **4** фильтрата было выделено несколько кристаллов 1-циклогексил-3,6-дифенил-1-аза-3,6-дифосфациклогептан-3,6-дисульфида **8**. Масс-спектр ESI_{pos} , m/z , ($I_{отн.}$, %): 434 (100) $[M + H]^+$. 1H ЯМР (400 МГц, C_6D_6 , δ , м. д., TMC): 8.09–8.22 (м, 2H, *m*-Ph), 7.11–7.16 (м, 2H, *m*-Ph), 6.94–7.02 (м, 6H, *o*, *p*-Ph), 4.57–4.64 (м, 1H, $CH-N$), 4.04–4.33 (м, 2H, $P-CH_2-N$), 3.70–3.87 (м, 2H, PCH_2), 3.00–3.31 (м, 2H, PCH_2N), 2.62–2.76 (м, 2H, PCH_2), 2.53–2.56 (м, 1H, Cy), 2.04–2.09 (м, 1H, Cy), 1.61–1.72 (м, 4H, Cy), 1.49–1.56 (м, 1H, Cy), 1.32–1.42 (м, 1H, Cy), 0.95–1.04 (м, 1H, Cy), 0.35–0.41 (м, 1H, Cy). ^{31}P ЯМР (162 МГц, C_6D_6 , δ , м. д.): 43.4.

1-Изопропил-3,6-дифенил-1-аза-3,6-дифосфациклогептан-3,6-дисульфид 7. Раствор макроцикла **1** (0.03 г, 0.046 ммоль) в 5 мл бензола кипятили в течение 20 ч. Затем к раствору присыпали S_8 (0.006 г, 0.02 ммоль). Раствор перемешивали в течение суток. Растворитель удалили в вакууме, смолистый остаток залили эфиром, выпавшие кристаллы отфильтровали, промыли эфиром 3 раза и высушили на масляном насосе при 0.03 мм рт.ст. Выход 0.026 г (72%). 1H ЯМР (400 МГц, C_6D_6 , δ , м. д., TMC): 8.21–8.29 (м, 4H, *o*-Ph, *рац*-), 7.98–8.04 (м, 6H, *o*-Ph, *мезо*-), 7.21–7.26 (м, 6H, *m,n*-Ph, *рац*-), 7.17–7.20 (м, 6H, *m,n*-Ph, *мезо*-), 3.26 (дд, 2H, $^2J_{HH}$ 14.8 Гц, $^2J_{PH}$ 9.5 Гц, $P-CH_{2A}-N$, *рац*-), 3.19 (дд, 2H, $^2J_{HH}$ 14.8 Гц, $P-CH_{2A}-N$, *мезо*-), 3.17 (дд, 2H, $^2J_{HH}$ 14.8 Гц, $P-CH_{2B}-N$, *рац*-), 3.03 (дд, 2H, $^2J_{HH}$ 14.8 Гц, $^2J_{PH}$ 6.6 Гц, $P-CH_{2B}-N$, *мезо*-), 2.41–2.55 (м, 2H, $N-CH$, *мезо*-), 2.26–2.35 (м, 2H, $N-CH$,

рац-), 1.20–1.60 (м, 8H, $P-CH_2$, *мезо*- + *рац*-), 0.87 (уш. д, 6H, $^3J_{HH}$ 7.1 Гц, $CH-CH_3$, *мезо*- + *рац*-), 0.59 (дд, 3H, $^3J_{HH}$ 6.1 Гц, $CH-CH_3$, *мезо*-), 0.45 (уш. д, 3H, $^3J_{HH}$ 7.1 Гц, $CH-CH_3$, *рац*-). ^{31}P ЯМР (162 МГц, C_6D_6 , δ , м. д.): 46.06 (*рац*-), 42.85 (*мезо*-). Масс-спектр ESI_{pos} , m/z , ($I_{отн.}$, %): 394 (100) $[M + H]^+$.

[Бис(1-изопропил-1-аза-3,6-дифенил-3,6-дифосфациклогептан)никеля (II)] бис-тетрафтороборат 9. К смеси изомеров 1-аза-3,6-дифосфациклогептана **5**, полученной через 12 ч перемешивания 0.11 г (0.17 ммоль) макроцикла **1** в 5 мл $CHCl_3$ добавили раствор 0.083 г (0.17 ммоль) $Ni(CH_3CN)_6(BF_4)_2$ в смеси $CHCl_3 : CH_3CN = 1 : 1$. Реакционная смесь приобрела кирпично-бордовый цвет. Раствор перемешивали в течение суток. Затем растворитель удалили в вакууме, полученный осадок промыли эфиром 3 раза. Выход 0.13 г (88%). Масс-спектр ESI_{pos} , m/z , ($I_{отн.}$, %, ион): 742 (100) $[M - 2BF_4 + CN]^+$, 358 (50) $[M - 2BF_4]^{2+}$. Найдено, %: С, 51.04; Н, 5.53; N, 3.10; Ni, 6.87; Р, 14.02. Вычислено для $C_{38}H_{50}B_2F_8N_2NiP_4$, %: С, 51.22; Н, 5.66; В, 2.43; F, 17.06; N, 3.14; Ni, 6.59; Р, 13.90.

[Бис(3,6-дифенил-1-дициклогексил-1-аза-3,6-дифосфациклогептан)хлороникеля (II)] тетрафтороборат 10. К смеси изомеров 1-аза-3,6-дифосфациклогептана **6**, полученной через 12 ч перемешивания 0.06 г (0.08 ммоль) макроцикла **2** в 5 мл $CHCl_3$, добавили раствор 0.039 г (0.08 ммоль) $Ni(CH_3CN)_6(BF_4)_2$ в 3 мл CH_3CN . Реакционная смесь приобрела кирпично-бордовый цвет. Раствор перемешивали в течение суток. Затем растворитель удаляли в вакууме, полученный осадок промывали эфиром 3 раза. Выход 0.058 г (85%). Масс-спектр ESI_{pos} , m/z , ($I_{отн.}$, %, ион): 831 (100) $[M - 2BF_4 + Cl]^+$, 398 (50) $[M - 2BF_4]^{2+}$. Найдено, %: С, 57.23; Н, 6.33; N, 2.95; Ni, 6.12; Р, 12.93. Вычислено для $C_{44}H_{58}BF_4ClN_2NiP_4$, %: С, 57.46; Н, 6.36; N, 3.05; Ni, 6.38; Р, 13.47.

Бис-(1-изопропил-3,6-дифенил-1-аза-3,6-(RS)-дифосфациклогептан)-платины (II) дихлорид 11. К смеси изомеров 1-аза-3,6-дифосфациклогептана **5**, полученной через 12 ч перемешивания 0.16 г (0.24 ммоль) макроцикла **1** в 5 мл $CHCl_3$, добавили раствор 0.09 г (0.24 ммоль) $Pt(COD)Cl_2$ 2 мл $CHCl_3$. Реакционную смесь перемешивали в течение 7 ч. После упаривания растворителя остаток перекристаллизовали из диэтилового эфира. Выход 0.15 г (68%). 1H ЯМР (400 МГц, CD_3CN , δ , м. д., TMC): 7.73–7.80 (м, 4H, *o*-Ph), 7.07–7.19 (м, 6H, *m,n*-Ph), 3.84–3.94 (м, 2H, $P-CH_2-N$), 3.29–3.41 (м, 2H, $P-CH_2-N$), 3.08–3.11 (м, 1H, CH_3CH), 2.81–2.85 (м, 1H, $^3J_{HH}$ 6.7 Гц, CH_3CH), 2.03–2.22 (м, 4H, $P-CH_2$), 0.71 (дд, 3H, CH_3CH), 0.60 (дд, 3H, $^3J_{HH}$ 6.7 Гц, CH_3CH). ^{31}P ЯМР (162 МГц, CD_3CN ,

δ , м. д.): 27.0 ($^1J_{\text{P-Pt}}$ 2376 Гц), 25.3 ($^1J_{\text{P-Pt}}$ 2430 Гц). Масс-спектр ESI_{pos} , m/z , ($I_{\text{отн.}}$, %, ион): 427 ($\text{M} + \text{H}$) $^{2+}$. Найдено, %: С, 49.43; Н, 5.42; Cl, 7.52; N, 3.04; P, 13.39; Pt, 21.13. Вычислено для $\text{C}_{38}\text{H}_{50}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{P}_4\text{Pt}$, %: С, 49.36; Н, 5.45; Cl, 7.67; N, 3.03; P, 13.40; Pt, 21.10.

Дихлоро[3,6-дифенил-1-циклогексил-1-аза-3,6-(RS)-дифосфациклогептан] платина (II) 13. К смеси изомеров 1-аза-3,6-дифосфациклогептана **6**, полученной через 12 ч перемешивания 0.1 г (0.14 ммоль) макроцикла **2** в 4 мл CH_3CN , добавили 0.05 г (0.14 ммоль) $\text{Pt}(\text{COD})\text{Cl}_2$ в 2 мл CH_3CN . Реакционную смесь перемешивали в течение 3 ч. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ЯМР реакционной смеси (δ , м. д.): 25.0 ($^1J_{\text{P-Pt}}$ 2380 Гц) (для **12b**), 26.3 ($^1J_{\text{P-Pt}}$ 2330 Гц (для **12a**)). К реакционной смеси добавили еще 0.05 г (0.14 ммоль) $\text{Pt}(\text{COD})\text{Cl}_2$. Через 15 мин после перемешивания образовавшийся светло-желтый осадок отфильтровали и промыли эфиром (2 $\times$ 5 мл). Выход **13**: 0.09 г (64%); ^1H ЯМР (400 МГц, ДМФА- d_7 , δ , м. д., ТМС): 7.44–7.51 (м, 4Н, *o*-Ph), 7.14–7.16 (м, 6Н, *m,n*-Ph), 3.73–3.89 (м, 4Н, P–CH $_2$ –N), 2.46–2.53 (м, 1Н, Cy), 2.05–2.24 (м, 4Н + 2Н, P–CH $_2$ + Cy), 1.87–1.94 (м, 2Н, Cy), 1.55–1.69 (м, 2Н, Cy), 1.43–1.49 (м, 1Н, Cy), 1.14–1.32 (м, 4Н, Cy), 0.95–1.01 (м, 2Н, Cy). ^{31}P ЯМР (162 МГц, ДМФА- d_7 , δ , м. д.): 26.6 ($^1J_{\text{P-Pt}}$ 3327 Гц). Масс-спектр ESI_{pos} , m/z , ($I_{\text{отн.}}$, %, ион): 597 (100) $[\text{M} - \text{Cl}]^+$. Найдено, %: С, 41.56; Н, 4.62; Cl, 11.18; N, 2.23; P, 9.73; Pt, 30.68. Вычислено для $\text{C}_{22}\text{H}_{29}\text{Cl}_2\text{NP}_4\text{Pt}$, %: С, 41.59; Н, 4.60; Cl, 11.16; N, 2.20; P, 9.75; Pt, 30.70 5.

Рентгеноструктурное исследование кристаллов соединений **8**, **9**, **10**, **13** выполняли на автоматическом трехкружном дифрактометре Bruker Smart ApexII ($\lambda[\text{MoK}_\alpha] = 0.71073 \text{ \AA}$). Учет поглощения проведен по программе SADABS [25]. Экспериментальные данные, индексация и интегрирование измеренных интенсивностей отражений проводили по процедурам программного пакета APEX2 [26]. Структуры расшифрованы прямым методом по программе SHELXT [27], уточнение структур выполнено методом полноматричного МНК по программе SHELXL [28]. Атомы водорода при атомах углерода в структурах помещены в вычисленные по стереохимическим критериям положения и уточнены по схеме “наездника”. Атомы водорода при атомах азота выявлены из разностных рядов электронной плотности и уточнены в изотропном приближении. Рисунки молекул выполнены по программе Mercury [29]. Условия экспериментов, координаты атомов и геометрические параметры структур депонированы в Кембриджской базе кристаллоструктурных данных, номера депозитов CCDC 2219475, 2219476, 2219477, 2219478 для соединений **8**, **9**, **10**, **13** соответственно.

ВЫВОДЫ

Таким образом, впервые показано, что функционализация атомов фосфора 14-членных 1,8-диаза-3,6,10,13-тетрафосфациклотетрадеканов может быть осуществлена как с сохранением размера макроцикла за счет его стабилизации путем перевода лабильного $\text{P}^{\text{III}}\text{—CH}_2\text{—N}$ -фрагмента в $\text{P}^{\text{V}}\text{—CH}_2\text{—N}$ -фрагмент при взаимодействии с серой, так и с уменьшением размера цикла до 7-членного за счет способности 14-членных макроциклов при растворении превращаться в соответствующие 1,3,6-азадифосфациклогептаны с образованием комплексов или тиофосфорильных производных. Данный подход открывает возможности получения различных производных 1,3,6-азадифосфациклогептанов, в том числе их металлокомплексов, недоступных прямым синтезом.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят ЦКП-САЦ ФИЦ КазНЦ РАН за техническую поддержку проведенных исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Homogeneous Catalysis with Metal Phosphine Complexes. Pignolet L.H. (Ed.). NY.: Springer New York, 1983. p. 489.
<https://doi.org/10.1007/978-1-4613-3623-5>
2. Gillespie J.A., Dodds D.L., Kamer P.C.J. // Dalton Trans. 2010. V. 39. P. 2751–2764.
<https://doi.org/10.1039/B913778E>
3. Van Leeuwen P.W.N.M., Kamer P.C.J., Reek J.N.H., Dierkes P. // Chem. Rev. 2000. V. 100. № 8. P. 2741–2770.
<https://doi.org/10.1021/cr9902704>
4. Karasik A.A., Balueva A.S., Musina E.I., Sinyashin O.G. // Mendelev Commun. 2013. V. 23. № 8. P. 237–248.
<https://doi.org/10.1016/j.mencom.2013.09.001>
5. Karasik A.A., Balueva A.S., Musina E.I., Strelnik I.D., Sinyashin O.G. // Pure Appl. Chem. 2017. V. 89. № 3. P. 293–309.
<https://doi.org/10.1515/pac-2016-1022>
6. Wiese S., Kilgore U.J., Ho M.-H., Rauei S., DuBois D.L., Bullock R.M., Helm M.L. // ACS Catalysis. 2013. V. 3. № 11. P. 2527–2535.
<https://doi.org/10.1021/cs400638f>
7. Wilson A.D., Newell R.H., McNevin M.J., Muckerman J.T., Rakowski DuBois M., DuBois D.L. // J. Am. Chem. Soc. 2006. V. 128. № 1. P. 358–366.
<https://doi.org/10.1021/ja056442y>
8. DuBois D.L. // Inorg. Chem. 2014. V. 53. № 8. P. 3935–3960.
<https://doi.org/10.1021/ic4026969>
9. Stewart M.P., Ho M.-H., Wiese S., Lindstrom M.L., Thogerson C.E., Rauei S., Bullock R.M., Helm M.L. // J. Am. Chem. Soc. 2013. V. 135. № 16. P. 6033–6046.
<https://doi.org/10.1021/ja400181a>
10. Reback M.L., Ginovska B., Buchko G.W., Dutta A., Priyadarshani N., Kier B.L., Helm M.L., Rauei S., Shaw W.J. // J. Coord. Chem. 2016. V. 69. № 11–13.

- P. 1730–1747.
<https://doi.org/10.1080/00958972.2016.1188924>
11. Brown H.J.S., Wiese S., Roberts J.A.S., Bullock R.M., Helm M.L. // ACS Catal. 2015. V. 5. № 4. P. 2116–2123.
<https://doi.org/10.1021/cs502132y>
 12. Helm M.L., Stewart M.P., Bullock R.M., Rakowski Du-Bois M., DuBois D.L. // Science. 2011. V. 333. № 6044. P. 863–866.
<https://doi.org/10.1126/science.1205864>
 13. Musina E.I., Karasik A.A., Balueva A.S., Strel'nik I.D., Fesenko T.I., Dobrynin A.B., Gerasimova T.P., Katsyuba S.A., Kataeva O.N., Lönnecke P., Hey-Hawkins E., Sinyashin O.G. // Eur. J. Inorg. Chem. 2012. P. 1857–1866.
<https://doi.org/10.1002/ejic.201101337>
 14. Фесенко Т.И., Стрельник И.Д., Мусина Э.И., Карасик А.А., Синяшин О.Г. // Изв. АН. Сер. Хим. 2012. № 9. С. 1776–1781.
 15. Karasik A.A., Balueva A.S., Moussina E.I., Naumov R.N., Dobrynin A.B., Krivolapov D.B., Litvinov I.A., Sinyashin O.G. // Heteroat. Chem. 2008. V. 19. № 2. P. 125–132.
<https://doi.org/10.1002/hc.20397>
 16. Kreienbrink A., Lönnecke P., Findeisen M., Hey-Hawkins E. // Chem. Commun. 2012. V. 48. № 75. P. 9385–9387.
<https://doi.org/10.1039/C2CC34860H>
 17. Musina E.I., Fesenko T.I., Strel'nik I.D., Polyancev F.M., Latypov Sh.K., Lönnecke P., Hey-Hawkins E., Karasik A.A., Sinyashin O.G. // Dalton Trans. 2015. V. 44. № 30. P. 13565–13572.
<https://doi.org/10.1039/C5DT01910A>
 18. Wittmann T.I., Musina E.I., Krivolapov D.B., Litvinov I.A., Kondrashova S.A., Latypov Sh.K., Karasik A.A., Sinyashin O.G. // Dalton Trans. 2017. V. 46. P. 12417–12420.
<https://doi.org/10.1039/C7DT03010J>
 19. Musina E., Wittmann T., Latypov Sh., Kondrashova S., Lönnecke P., Litvinov I., Hey-Hawkins E., Karasik A. // Eur. J. Inorg. Chem. 2019. V. 2019. № 26. P. 3053–3060.
<https://doi.org/10.1002/ejic.201900386>
 20. Addison A.W., Rao T.N., Reedijk J., Van Rijn J., Verschoor G.C. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1984. № 7. P. 1349–1456.
<https://doi.org/10.1039/DT9840001349>
 21. Musina E.I., Wittmann T.I., Strel'nik I.D., Naumova O.E., Karasik A.A., Krivolapov D.B., Islamov D.R., Kataeva O.N., Sinyashin O.G., Lönnecke P., Hey-Hawkins E. // Polyhedron. 2015. V. 100. P. 344–350.
<https://doi.org/10.1016/j.poly.2015.08.033>
 22. Steinbock R., Steuber F., Blümich B., Schleker P.P.M. // Inorg. Chem. Commun. 2018. V. 95. P. 47–49.
<https://doi.org/10.1016/j.inoche.2018.07.007>
 23. Drew D., Doyle J.R. // Inorg. Synth. 1990. V. 28. P. 346–349.
<https://doi.org/10.1002/9780470132593.ch89>
 24. Van Leewen P.W.N.M., Groeneveld W.L. // Inorg. Nucl. Chem. Lett. 1967. V. 3. № 4. P. 145–146.
[https://doi.org/10.1016/0020-1650\(67\)80150-8](https://doi.org/10.1016/0020-1650(67)80150-8)
 25. Sheldrick G.M. // SADABS, Program for empirical X-ray absorption correction. Bruker-Nonius, 2004.
 26. APEX2 (Version 2.1), SAINTPlus, Data Reduction and Correction Program (Version 7.31A), BrukerAXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 2006.
 27. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. Sect. A. 2015. V. 71. P. 3–8.
<https://doi.org/10.1107/S2053273314026370>
 28. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. Sect. C. 2015. V. 71. P. 3–8.
<https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>
 29. Macrae C.F., Edgington P.R., McCabe P., Pidcock E., Shields G.P., Taylor R., Towler M., van de Streek J. // J. Appl. Cryst. 2006. V. 39. P. 453–459.
<https://doi.org/10.1107/S002188980600731X>

UNCONVENTIONAL APPROACH FOR THE SYNTHESIS OF NICKEL AND PLATINUM COMPLEXES OF 1,3,6-AZADIPHOSPHACYCLOHEPTANES

E. I. Musina^{a,*}, I. D. Strel'nik^a, I. A. Litvinov^a, and Corresponding Member of the RAS A. A. Karasik^a

^aArbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry, FRC Kazan Scientific Center, Russian Academy of Sciences, 420088 Kazan, Russian Federation

*E-mail: elli@iopc.ru

The approach to the synthesis of bis-phosphinesulfides and nickel and platinum chelate complexes of 1,3,6-azadiphosphacycloheptanes is supposed. The approach is based on the ability of 14-membered 1,8-diaza-3,6,10,13-tetraphosphacyclotetradecanes undergo the reversible transformation to the mixture of *meso*- and *rac*-isomers of 7-membered bisphosphines during the solution. The reaction of 1,8-diaza-3,6,10,13-tetraphosphacyclotetradecanes with elementary sulfur results in 14-membered tetra(phosphinesulfides) or 7-membered bis(phosphinesulfides) that depends on the reaction conditions. The reaction of 1,3,6-azadiphosphacycloheptanes, forming by the reversible dissociation of 14-membered tetraphosphines in chloroform, with Ni(CH₃CN)₆(BF₄)₂ and Pt(COD)Cl₂ give corresponding chelate complexes. The structures of *meso*-isomer of 1-cyclohexyl-3,6-diphenyl-1-aza-3,6-diphosphacycloheptan-3,6-disulfide **8**, bis-(κ²-1-isopropyl-3,6-diphenyl-1-aza-3,6-diphosphacycloheptane)nickel bis(tetrafluoroborate) **9**, bis-(κ²-1-icyclohexyl-3,6-diphenyl-1-aza-3,6-diphosphacycloheptane)chloronickel tetrafluoroborate **10** and *cis*-dichloro-(κ²-1-cyclohexyl-3,6-diphenyl-1-aza-3,6-diphosphacycloheptane)-platinum(II) **13** were established by single crystal XRD analysis.

Keywords: 1,3,6-azadiphosphacycloheptanes, nickel complexes, platinum complexes, macrocycles, dynamic system, transformations

УДК 54.062

Статья посвящается юбилею академика РАН Ирины Петровны Белецкой

НОВЫЙ КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ МЕТОД АНАЛИЗА НАТУРАЛЬНОГО КАУЧУКА НЕПОСРЕДСТВЕННО В КОРНЕ РАСТЕНИЯ-КАУЧУКОНОСА МЕТОДОМ ЭПР СПИНОВОГО ЗОНДА

© 2023 г. Л. Ю. Мартиросян^{1,2,*}, В. М. Гольдберг¹, И. И. Барашкова³,
В. В. Каспаров¹, Ю. Ц. Мартиросян^{1,2}, М. В. Мотякин^{1,3},
С. Н. Гайдамака⁴, член-корреспондент РАН С. Д. Варфоломеев^{1,4}

Поступило 23.09.2022 г.

После доработки 01.06.2023 г.

Принято к публикации 14.06.2023 г.

Впервые обнаружено явление избирательной сорбции стабильного нитроксильного радикала ТЕМПО на частицах каучука в порошке высушенного и диспергированного корня кок-сагыза. Эта особенность материала корня каучуконоса способствовала разработке нового, весьма чувствительного метода количественного анализа каучука по интегральной интенсивности сигнала ЭПР ТЕМПО. Основными достоинствами предложенного метода являются быстрота и возможность определения содержания каучука непосредственно в корнях растения в микроколичествах (5–30 мг).

Ключевые слова: ЭПР-спектроскопия, натуральный каучук, спиновый зонд, ТЕМПО, аэропонный фитотрон, *Taraxacum kok-saghyz* L.E. Rodin

DOI: 10.31857/S2686953522600659, **EDN:** BDLDRС

ВВЕДЕНИЕ

Метод электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) спинового зонда находит широкое применение в различных областях науки и техники [1, 2]. Он основан на том, что параметры спектров ЭПР зонда несут важную информацию о структуре субстанции, в которой зонд находится [1]. Хорошо известно применение спиновых зондов для изучения эластомеров. В настоящей работе продемонстрировано использование спинового зон-

да ТЕМПО для создания метода количественного анализа натурального каучука (НК) непосредственно в корнях кок-сагыза. Это растение, *Taraxacum kok-saghyz* E. Rodin, рассматривается как весьма перспективная культура для производства натурального каучука [3, 4].

Натуральный каучук является одним из ключевых продуктов в экономике и широко применяется в промышленности для изготовления резиновых изделий, таких как автомобильные, авиационные и велосипедные шины, оконные уплотнители и прокладки, крышки, шланги, медицинские изделия и т.п. [3]. Принципиально важным направлением в решении проблем продуктивности кок-сагыза являются генно-инженерные работы по модификации генома [4–6] и селекция. Для ускорения работ по отбору и размножению экземпляров, обладающих высокой скоростью биосинтеза и накопления НК, необходима методика количественного экспресс-анализа при достаточно малой массе образца.

В настоящее время наибольшее распространение имеет самый простой и достаточно надежный гравиметрический метод количественного анализа [1, 7–9]. Он является абсолютным методом и не требует предварительной градуировки. Метод за-

¹Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук, 119334 Москва, Россия

²Всероссийский научно-исследовательский институт сельскохозяйственной биотехнологии, 127550 Москва, Россия

³Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук, 119991 Москва, Россия

⁴Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, кафедра химической энзимологии, 119991 Москва, Россия

*E-mail: levon-agro@mail.ru

ключается в экстракции каучука из высушенных и диспергированных частей растения-каучуконоса с последующим выделением из раствора и высушиванием до постоянного веса. Однако его существенным недостатком является длительное время анализа, большую часть которого занимают экстракция и последующие операции. Кроме того, на его осуществление требуется значительное количество исходного материала. Разработка количественного метода определения содержания каучука без экстракции и в микроколичествах образца каучуконоса значительно упростила бы оценку эффективности различных приемов по интенсификации роста и производительности растений. Эта проблема может быть решена с помощью метода ЭПР спиновых зондов [9, 10].

Цель настоящей работы – разработка способа количественного анализа каучука в корнях кок-сагыза, выращенного в почве и в фитотроне аэропонной модификации [11], методом ЭПР спинового зонда. Метод основан на явлении избирательной сорбции стабильного радикала ТЕМПО на частицах каучука в корнях растения. Метод, в противоположность гравиметрическому, является относительным. Поэтому он требует предварительной градуировки по образцам с известным содержанием каучука, которое определялось независимым гравиметрическим методом.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Растения кок-сагыза выращивали 70 сут в условиях почвенного культивирования и 35 сут в аэропонном фитотроне [11]. Образцы корней кок-сагыза высушивали в течение 15–16 ч в сушильном шкафу при температуре 105°C и измельчали. Измельчение проводили в шаровой мельнице в течение 20 мин, после чего размол просеивали через сито с размером отверстий 20 мкм. Просеянный материал составлял 90 вес. % от исходного. Этот прием гарантировал постоянство среднего размера частиц в образцах.

Количество натурального каучука в образцах, использованных для градуировки, определяли гравиметрическим методом.

Для измерения сигнала ЭПР использовали навески порошка корня кок-сагыза массой 7 мг, в который вводили стабильный нитроксильный радикал 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксил (ТЕМПО) (Sigma-Aldrich). Хорошо известно, что радикал ТЕМПО имеет низкую температуру плавления (36°C) и легко переходит в газовую фазу (обладает высокой летучестью) даже при комнатной температуре. Последняя особенность ТЕМПО широко используется в исследованиях десятилетиями [14–16]. Радикал вводили, выдерживая ампулы с образцом в эксикаторе в течение 7 мин рядом с открытым источником ТЕМПО

при комнатной температуре, после чего ампулы запаивались для предотвращения выхода радикала в атмосферу и, следовательно, для предотвращения попадания радикала на внутренние стенки резонатора. В течение месяца изменения в интенсивности ЭПР-сигнала ТЕМПО в запаянных ампулах не зарегистрированы. В не запаянных ампулах интенсивность сигнала уменьшалась в течение суток.

В качестве реперов для градуировки метода использовали образцы, в которых содержание каучука было определено традиционным гравиметрическим способом.

Для получения корректных результатов в каждом эксперименте насыщение радикалом ТЕМПО анализируемых образцов и эталонов проводили одновременно в одних и тех же условиях. Концентрация радикала ТЕМПО в образцах не превышала 1×10^{-5} М.

Спектры ЭПР ТЕМПО регистрировали в X-диапазоне на спектрометре Bruker EMX (Германия). Время корреляции вращения зонда (τ) определяли по формуле [1, 2]:

$$\tau = 6.65 \times 10^{-10} \Delta H^+ \left(\sqrt{I^+/I^-} - 1 \right),$$

где ΔH^+ – ширина низкопольной компоненты спектра, I^+/I^- – отношение интенсивностей низкопольной и высокопольной компонент соответственно. Вторым вариантом расчета времен корреляции вращения ТЕМПО в образцах проводился с помощью программы, описанной в работе Фрида и соавт. [11]. При анализе наилучшее совпадение экспериментального и теоретического спектров наблюдалось при использовании анизотропной скачкообразной модели вращения зонда. Главные значения тензора сверхтонкого взаимодействия (СТВ) и g -тензора ТЕМПО были взяты из работы [12].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Спектры ЭПР ТЕМПО в образцах кок-сагыза аналогичны спектрам этого радикала в эластомерах [1]. Времена корреляции вращения ТЕМПО и его изотропные константы СТВ в кок-сагызе $\tau = 4.1 \times 10^{-10}$ с и $a_N = 15.5$ Гс соответственно, в натуральном каучуке $\tau = 3.2 \times 10^{-10}$ с и $a_N = 15.4$ Гс.

В результате экстракции весь натуральный каучук удаляется из корней кок-сагыза в градуировочных образцах, т.к. в оставшемся материале спектры ЭПР ТЕМПО зарегистрировать не удается. Это означает, что радикал в растении избирательно сорбируется только на частицах каучука.

Близость величин основных параметров спектров и отсутствие сигнала ТЕМПО в кок-сагызе после экстракции каучука позволяют утверждать, что данный радикал локализуется только на кау-

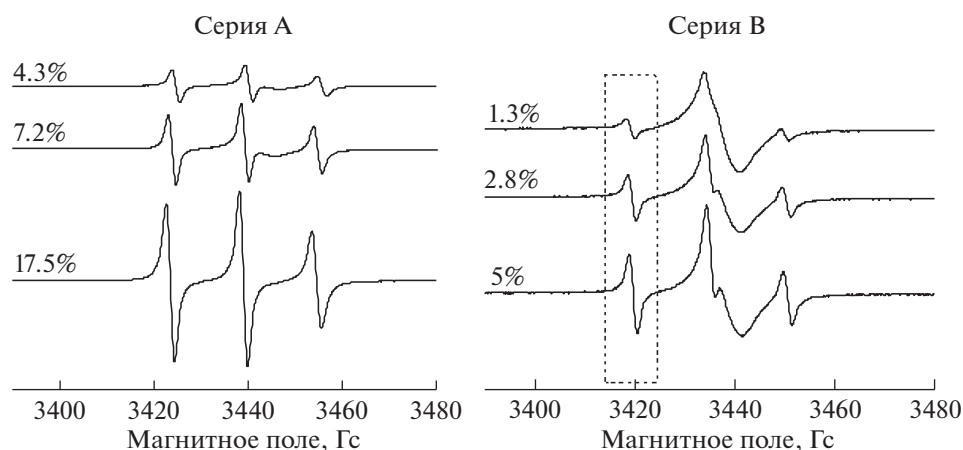


Рис. 1. Спектры ЭПР ТЕМПО в сериях А и В образцов кок-сагыза с различным содержанием натурального каучука. Цифрами указано содержание каучука, определенное гравиметрическим способом.

чуковых доменах и таким образом способен обнаруживать наличие натурального каучука (НК) в растении. Этот факт может служить основой для разработки метода количественного анализа каучука непосредственно в корнях кок-сагыза.

Для проверки этого предположения было выполнено несколько серий экспериментов с разным содержанием каучука в образцах. В качестве примера на рис. 1 приведены спектры ЭПР ТЕМПО двух серий А и В. Спектры представлены в одинаковом масштабе для сравнения.

Отметим, что время корреляции вращения радикала ТЕМПО во всех исследованных образцах кок-сагыза одинаково. Как видно из рис. 1, большему процентному содержанию каучука соответствуют более интенсивные спектры. Для количественного определения содержания каучука в образцах кок-сагыза использовали низкопольную компоненту спектра ТЕМПО, поскольку на нее не накладываются дополнительные нативные сигналы (на рис. 1 в серии В низкопольные компоненты спектров отмечены пунктирной линией).

В качестве сравнительного параметра была выбрана ее интегральная интенсивность a :

$$a = I \times \Delta H^2,$$

где I — интенсивность низкопольной компоненты спектра, ΔH — ее ширина.

Предварительные исследования показали, что одинаковым количествам каучука в разных сериях соответствуют различные интенсивности. Это объясняется тем, что концентрация адсорбированных нитроксильных радикалов в образцах зависит от многих параметров, в частности, от давления паров нитроксильного радикала и времени их нахождения в эксикаторе. Даже небольшая разница (10–20 с) во времени нахождения в эксикаторе сказывается на интенсивности ЭПР-линий. Поэтому содержание каучука определяли, сравнивая величины интегральной интенсивности низкопольной компоненты сигнала ЭПР ТЕМПО в анализируемом и эталонном образцах. В табл. 1 представлены результаты расчета содержания каучука и приведены интегральные интен-

Таблица 1. Содержание каучука в образцах кок-сагыза, определенное гравиметрическим методом и методом спинового зонда по интегральной интенсивности

Образец	Содержание каучука, % (гравиметрический метод)	Интегральная интенсивность, усл. ед.	Содержание каучука, % (ЭПР-метод)
Серия А			
0	0	0	0
1	4.3	3900	3.5
2	7.2	7700	6.8
3	17.5	20 100	17.5
Серия В			
0	0	0	0
1	1.3	4746	1.4
2	2.8	9327	2.7
3	5	16846	5

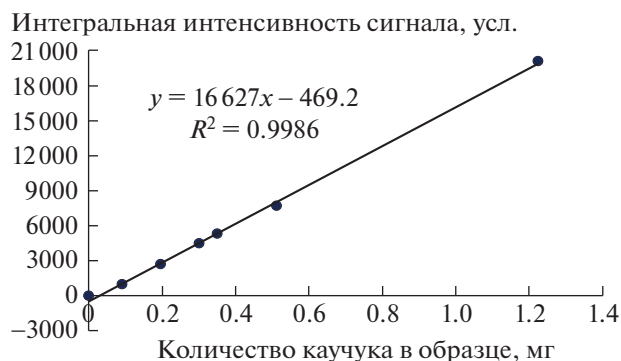


Рис. 2. Зависимость интегральной интенсивности радикала ТЕМПО от количества натурального каучука в 7 мг сухого, диспергированного корня кок-сагыза в сериях А и В.

сивности в спектрах ЭПР ТЕМПО с разным диапазоном концентраций. Эти зависимости хорошо аппроксимируются линейной функцией.

Образцы первый и второй сверху каждой серии (см. табл. 1) получали отбором навески из образца третьего сверху, в котором концентрация каучука была определена гравиметрическим методом. В табл. 1 показано изменение интегральной интенсивности в спектрах ЭПР ТЕМПО при изменении концентрации каучука в пробе. Эта зависимость хорошо аппроксимируется линейной функцией.

В каждой из серий наблюдается линейная зависимость интенсивности от содержания каучука в образце. Однако угловые коэффициенты этих прямых сильно различаются. Их соотношение $\text{tg } \alpha_B / \text{tg } \alpha_A = 2.86$ позволяет привести измерения в обеих сериях к единому масштабу. Интенсивность серии А была приведена к масштабу серии В коэффициентом $k = 2.86$.

Полученные данные дают возможность построить градуировочную прямую (рис. 2).

Корреляционное уравнение линейной зависимости на рис. 2 имеет вид:

$$y = 17074x - 626.69, \quad R^2 = 0.9965.$$

Предложенный метод позволяет анализировать микроколичества (5–30 мг) образца. На основании статистического анализа данных, приведенных на рис. 2, вычислен доверительный интервал 95%-й надежности проведенных измерений, который составил 0.02 мг. Оценка доверительного интервала весового метода, использованного для определения концентрации НК в изученных образцах, дает величину более 2 мг. Таким образом, чувствительность разработанного метода более, чем на 2 десятичных порядка превышает чувствительность весового метода.

В настоящей работе предложен новый метод количественного анализа натурального каучука по интенсивности сигнала ЭПР нитроксильного радикала ТЕМПО, адсорбированного в корнях *Taraxacum kok-saghyz* L.E. Rodin. Метод не требует экстрагирования каучука из растения-каучконоса, обладает высокой точностью, проводится достаточно быстро с весьма малыми массами анализируемого материала. Необходимо отметить, что разработанный метод является относительным и требует предварительной градуировки.

БЛАГОДАРНОСТИ

Спектры ЭПР ТЕМПО регистрировали на спектрометре Bruker EMX в центре коллективного пользования “Новые материалы и технологии” ИБХФ РАН.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Исследования выполнены при финансовой поддержке РФФИ, проект № 20-316-90032/20.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вассерман А.М., Коварский А.Л. Спиновые метки и зонды в физикохимии полимеров Бучаченко А.Л. (ред.). АН СССР, Ин-т хим. физики. М.: Наука, 1986. 244 с.
2. Бучаченко А.Л., Вассерман А.М. Стабильные радикалы: электронное строение, реакционная способность и применение. М.: Химия, 1973. 407 с.
3. Salehi M., Cornish K., Bahmankar M., Naghavi M.R. // Industrial Crops and Products. 2021. V. 170. P. 113667. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2021.113667>
4. Америк А.Ю., Мартиросян Л.Ю., Мартиросян В.В., Мартиросян Ю.Ц. // Сельскохозяйственная биология. 2022. Т. 57. № 1. С. 3–26. <https://doi.org/10.15389/agrobiology.2022.1.3>
5. Amerik A.Yu., Martirosyan Yu.Ts., Martirosyan L.Yu., Goldberg V.M., Uteulin K.R., Varfolomeev S.D. // Russ. J. Plant Physiology. 2021. V. 68. № 1. P. 31–45. <https://doi.org/10.1134/S1021443721010039>
6. Black L.T., Hamerstrand G.E., Nakayama F.S., Rasnik B.A. // Rubber Chem. Technol. 1983. V. 56. № 2. P. 367–371. <https://doi.org/10.5254/1.3538132>
7. Salvucci M.E., Coffelt T.A., Cornish K. // Industrial Crops and Products. 2009. V. 30. № 1. P. 9–16. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2008.12.006>
8. Pearson C.H., Cornish K., Rath D.J. // Industrial Crops and Products. 2013. V. 43. P. 506–510. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2012.06.052>
9. Тихонов А.Н. // Соросовский образовательный журнал. 1998. № 1. С. 8–15.
10. Птушенко В.В. // Природа. 2011. № 6. С. 53–59.
11. Мартиросян Ю.Ц., Варфоломеев С.Д., Гольдберг В.М., Мартиросян Л.Ю., Рязанцев Д.М., Миних А.А. Аэропонный фитотрон. Патент РФ 196013U1. 2020.

12. Budil D.E., Lee S., Saxena S., Freed J.H. // J. Magn. Reson., Ser A. 1996. V. 120. P. 155–189.
<https://doi.org/10.1006/jmra.1996.0113>
13. Тимофеев В.П., Мишарин А.Ю., Ткачев Я.В. // Биофизика. 2011. Т. 56. Р. 420–432.
14. Ливанова Н.М., Карпова С.Г., Попов А.А. // Высокомо-
мол. Соед. Сер. А. 2003. Т. 45. № 3. С. 417–423.
15. Barashkova I.I., Motyakin M.V., Komova N.N., Yasi-
na L.L., Potapov E.E., Wasserman A.M. // Appl. Magn.
Reson. 2015. V. 46. № 7. P. 1421–1427.
<https://doi.org/10.1007/s00723-015-0709-9>
16. Karpova S.G., Varyan I.A., Olkhov A.A., Popov A.A. // Polymers. 2022. V. 14. P. 4055.
<https://doi.org/10.3390/polym14194055>

A NEW QUANTITATIVE METHOD OF EXPRESS ANALYSIS OF NATURAL RUBBER DIRECTLY IN THE ROOT OF THE RUBBER PLANT BY THE SPIN PROBE EPR METHOD

**L. Yu. Martirosyan^{a,b,#}, V. M. Goldberg^a, I. I. Barashkova^c, V. V. Kasparov^a, Yu. Ts. Martirosyan^{a,b},
M. V. Motyakin^{a,c}, S. N. Gaydamaka^d, and Corresponding Member of the RAS S. D. Varfolomeev^{a,d}**

^a*N.M. Emanuel Institute of Biochemical Physics of the Russian Academy of Sciences, 119334 Moscow, Russian Federation*

^b*All-Russian Research Institute of Agricultural Biotechnology, 127550 Moscow, Russian Federation*

^c*N.N. Semenov Federal Research Center for Chemical Physics of the Russian Academy of Sciences,
119991 Moscow, Russian Federation*

^d*Lomonosov Moscow State University, Faculty of Chemistry, Department of Chemical Enzymology,
119991 Moscow, Russian Federation*

[#]*E-mail: levon-agro@mail.ru*

In this work, the phenomenon of selective sorption of a stable nitroxyl radical TEMPO on rubber particles in the powder of dried and dispersed root of kok-sagyz was discovered. This feature of the rubber-bearing root material contributed to the development of a new, highly sensitive method of quantitative analysis of rubber by the integral intensity of the EPR TEMPO signal. The main advantages of the proposed method are the speed and the ability to determine the content of rubber directly in the roots of the plant in microquantities (5–30 mg).

Keywords: EPR spectroscopy, natural rubber, spin probe, TEMPO, aeroponic phytotron, *Taraxacum kok-saghyz* L.E. Rodin

УДК 544.34, 544.43

Статья посвящается юбилею члена-корреспондента РАН Альберта Львовича Липидуса

СОВМЕСТНОЕ ПОЛУЧЕНИЕ ВОДОРОДА И МЕТАНОЛА БЕЗ ЭМИССИИ CO₂ НА ОСНОВЕ МАТРИЧНОЙ КОНВЕРСИИ ПРИРОДНОГО ГАЗА

© 2023 г. В. С. Арутюнов^{1,2,*}, А. В. Никитин^{1,2}, В. И. Савченко², И. В. Седов²

Поступило 15.05.2023 г.

После доработки 20.06.2023 г.

Принято к публикации 29.06.2023 г.

Снижение эмиссии диоксида углерода при производстве продукции является одним из главных трендов современной нефтегазохимии. Наиболее реальная возможность этого — использование диоксида углерода, образующегося в технологических процессах, в качестве сырья для получения различных химических продуктов. Максимальный эффект при этом может быть достигнут при производстве таких крупнотоннажных продуктов, как синтез-газ, водород и метанол. В работе рассмотрены такие возможности и представлен новый комбинированный автотермический процесс совместного получения водорода и метанола на основе некаталитической матричной конверсии природного газа в синтез-газ, позволяющий практически полностью избежать эмиссии CO₂.

Ключевые слова: диоксид углерода, газохимия, конверсия природного газа, синтез-газ, водород, метанол

DOI: 10.31857/S2686953523600241, **EDN:** TYXKNO

ВВЕДЕНИЕ

Глубокая озабоченность наблюдаемыми изменениями климата в условиях доминирования представлений об их антропогенных причинах и определяющей роли антропогенной эмиссии парниковых газов, прежде всего диоксида углерода [1], инициировала усилия, направленные на их сокращение [2]. Обсуждаются различные технологии извлечения CO₂ из отходящих газов энергоустановок, в которых их содержание составляет всего ~10%, с их последующей транспортировкой и захоронением (*carbon capture and storage*, CCS) [2, 3] или, что предпочтительнее, последующим их использованием для производства различных химических продуктов (*carbon capture and utilization*, CCU) [4–6].

Однако технико-экономические оценки показывают, что затраты на CCS-технологии приве-

дут, как минимум, к удвоению стоимости производимой энергии [2, 3]. Только выделение CO₂ из дымовых газов современных энергоустановок, без учета затрат на их дальнейшую транспортировку и захоронение, потребует до 20% производимой при этом энергии [7]. Поэтому практическая реализация CCS-технологий приведет к эмиссии большего объема CO₂, чем будет выделено и захоронено в результате их применения.

Большое внимание в последнее время уделяется использованию диоксида углерода в качестве сырья для каталитических процессов получения различных химических продуктов (технологиям CCU). Рассматриваются такие направления, как его полное гидрирование, синтез углеводородов, в том числе легких олефинов, синтез оксигенатов, получение циклических карбонатов [4–6]. Однако, во-первых, CO₂ является одной из наиболее стабильных молекул, вовлечение которой в химические процессы, учитывая их реальный энергетический КПД, потребует значительно больше энергии, чем выделяется при ее образовании в тех процессах, из продуктов которых выделяют CO₂. А во-вторых, масштабы эмиссии CO₂ мировой энергетикой (почти 40 млрд т/год) и мировой объем производства химической продукции несоизмеримы. Объем производства самого

¹Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, 119991 Москва, Россия

²Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии Российской академии наук, 142432 Черноголовка, Россия

*E-mail: v_arutyunov@mail.ru

крупнотоннажного продукта нефтегазохимии — аммиака — всего лишь ~200 млн т/год. Поэтому единственный реальный путь снижения антропогенной эмиссии CO_2 — это создание технологий с более низкой эмиссией CO_2 при производстве энергии и химической продукции.

В энергетике это могут быть широко обсуждаемые сейчас процессы ступенчатого сжигания топлива или частичной рекуперации тепла дымовых газов, такие как MILD-combustion (*moderate and intense low-oxygen dilution combustion*, т.е. горение при пониженной концентрации кислорода и умеренных температурах, интенсифицированное частичной рециркуляцией горячих продуктов сгорания) [8, 9]. В газохимии это процессы с рециркуляцией CO_2 в сырьевой поток для повышения эффективности процесса или его использования для получения других продуктов в рамках единой технологической цепочки. В работе рассмотрена возможность вовлечения CO_2 в процесс некаталитической матричной конверсии природного газа в синтез-газ и создания на этой базе комбинированного автотермического процесса получения водорода и метанола практически без эмиссии CO_2 .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Основа современной крупнотоннажной газохимии, включая производство таких базовых продуктов, как аммиак, водород, метанол, синтетические углеводороды и ряда других — предварительная конверсия природного газа в синтез-газ [10]. Основной промышленный процесс получения синтез-газа — паровая конверсия природного газа, которая дает наибольший объем выбросов диоксида углерода в атмосферу, по сравнению с другими промышленными технологиями получения синтез-газа. В этом эндотермическом процессе помимо сырьевого газа дополнительно сжигается 35–50% природного газа для нагрева исходных реагентов и производства водяного пара [11].

В качестве технологии, позволяющей более гибко оптимизировать состав синтез-газа и одновременно снизить эмиссию CO_2 , широко обсуждается каталитический три-риформинг метана (TRM), в котором одновременно используются три окислителя: кислород, водяной пар и диоксид углерода [12–14]. Согласно технико-экономическим оценкам [13], каталитический три-риформинг метана позволяет почти вдвое снизить удельную эмиссию CO_2 при производстве метанола, до 0.91 т CO_2 /т CH_3OH . Однако три-риформинг — сложный и энергоемкий каталитический процесс, сохраняющий многие недостатки паровой конверсии, и поэтому экономически прием-

лем только при очень больших объемах производства.

В качестве более простой и экономически приемлемой для малотоннажной реализации альтернативы известным промышленным процессам получения синтез-газа нами был разработан некаталитический процесс матричной конверсии углеводородных газов в синтез-газ [15]. В нем устойчивая конверсия очень богатых метановодушных или метанокислородных смесей реализуется за счет их предварительного нагрева внутренней рекуперацией тепла горячих продуктов конверсии, без использования внешних теплообменных устройств. Парциальное окисление природного газа происходит в газовой фазе непосредственно возле внутренней поверхности матрицы, изготовленной из проницаемого для газа термостойкого материала, например, витой никромовой проволоки, через которую реагенты подаются в реактор. Интенсивный теплообмен фронта пламени с поверхностью матрицы стабилизирует его положение вблизи поверхности, а поверхность матрицы разогревается до 1200–1300 К. В результате свежая газовая смесь, подаваемая через матрицу во фронт пламени, нагревается почти до такой же температуры, а температура продуктов конверсии, за счет передачи части их тепла в матрицу, снижается до 1500–1600 К. Такая внутренняя рекуперация тепла продуктов конверсии в свежие реагенты позволяет реализовать процесс горения в так называемом “сверхадиабатическом” режиме, при котором температура фронта пламени может превышать адиабатическую температуру горения данного состава реагентов [16]. Процесс матричной конверсии реализован в демонстрационной установке с расходом природного газа до 20 м³ ч⁻¹. При конверсии кислородом получаемый синтез-газ содержит до 54% H_2 и до 31% CO [15].

Тепловой энергии, выделяемой в процессе матричной конверсии, достаточно для получения пара, необходимого для паровой конверсии образовавшегося CO в водород в каталитической реакции водяного газа. Это позволяет в одном автотермическом реакторе с матричным горелочным устройством (рис. 1) сначала проводить парциальное окисление метана в присутствии водяного пара, а затем полученный синтез-газ с температурой 1200–1300 К смешивать с дополнительным потоком природного газа и водяного пара и направлять на катализатор паровой конверсии метана и CO. Как показали наши экспериментальные исследования, в таком автотермическом процессе можно получать синтез-газ с содержанием водорода до 75 об. %, т.е. практически таким же, как и при паровой конверсии природного газа.

Анализ кинетики процессов в послепламенной зоне матричного конвертора [17, 18] позволил

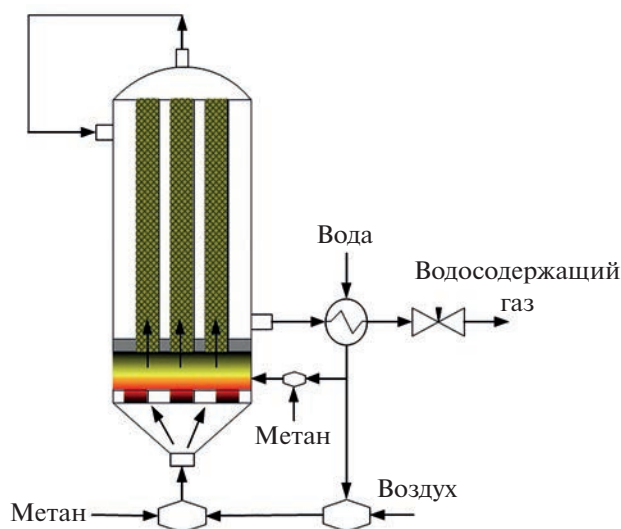


Рис. 1. Автотермический реактор совместной матричной и паровой конверсии метана в водород.

установить роль образующихся на окислительной стадии (в зоне пламени) паров воды и диоксида углерода в последующей безкислородной стадии термической конверсии непрореагировавших углеводородов и формировании конечного состава продуктов. Было установлено, что при характерных для послепламенной зоны матричного конвертора температурах 1400–1800 К в отсутствие катализатора и паровая, и уголекислотная конверсии углеводородов протекают слишком медленно, чтобы конкурировать с их термическим пиролизом в ацетилен. Но образовавшиеся на стадии окислительной конверсии пары воды и уголекислый газ активно участвуют в последующей конверсии ацетилена в синтез-газ. Поэтому введение в процесс дополнительных объемов водяного пара и диоксида углерода позволяет заметно повысить выход водорода и оксида углерода, а также регулировать значение базового параметра получаемого синтез-газа — соотношение в нем водорода и оксида углерода.

Таким образом, комбинация экзотермического окислительного процесса матричной конверсии и эндотермического процесса уголекислотной конверсии образующегося при этом ацетилена, сохраняя автотермический режим процесса, позволяет вовлекать в него дополнительный объем CO_2 , примерно равный объему подаваемого метана, и этим регулировать состав получаемого синтез-газа. Это возможно и в других некаталитических процессах конверсии углеводородов, таких как окисление в пористых средах или сверхкритическими реакторами [16], а также при высокотемпературном пиролизе углеводородов, в которых их конверсия в ацетилен играет заметную роль. Вовлечение диоксида углерода в эти про-

цессы способствует увеличению выхода синтез-газа и уменьшению образования сажи.

Более глубокое снижение эмиссии диоксида углерода может быть достигнуто в разработанном нами процессе совместного производства водорода и метанола на основе матричной конверсии природного газа и последующей каталитической паровой конверсии оксида углерода [19]. Газ, получаемый на стадии совместной матричной и паровой конверсии метана, помимо водорода, содержит до 30 об. % оксидов углерода, которые можно использовать для производства метанола и, тем самым, практически избежать их эмиссии (рис. 2).

В таком совместном процессе часть сырьевого природного газа, воздух и водяной пар смешиваются и подаются в реактор автотермического риформинга на матричное горелочное устройство, в котором протекает парциальное окисление метана в синтез-газ. В полученный горячий синтез-газ добавляются свежий природный газ и водяной пар, и образовавшаяся смесь газов поступает на каталитическую стадию, в которой по мере последовательного снижения температуры от 1223 до 723 К в результате эндотермических процессов последовательно протекают паровая конверсия метана и затем частичная конверсия CO в водород. При этом нет необходимости в достижении полной конверсии CO , поскольку оставшаяся его часть используется далее в синтезе метанола. Процесс запатентован [19].

Тепло полученного водородсодержащего газа используется для перегрева водяного пара, образующегося на стадии получения метанола, и подогрева реагентов. После охлаждения в водяном холодильнике и осушки в сепараторе, водородсодержащий газ направляется на стадию синтеза метанола. Перед поступлением в реактор синтеза метанола водородсодержащий газ подогревается отходящим из реактора продуктовым потоком до ~470 К. На стадии синтеза метанола невосстановленные оксиды углерода конвертируются в метанол, а остаточный водородсодержащий газ может быть использован в процессах гидрирования или направлен на дополнительную очистку и выделение товарного водорода. Учитывая, что удельная эмиссия CO_2 при производстве метанола даже с использованием три-риформинга достигает 0.91 т CO_2 /т CH_3OH [13], можно принять эту величину в качестве оценки достигаемого эффекта по снижению удельной эмиссии CO_2 .

Материальный и энергетический балансы предлагаемого процесса совместного получения водорода и метанола были рассчитаны в программе Aspen HYSYS. Для моделирования термодинамических свойств компонентов системы использовали метод Пенга–Робинсона, широко применяемый для подобных систем [20]. Поскольку

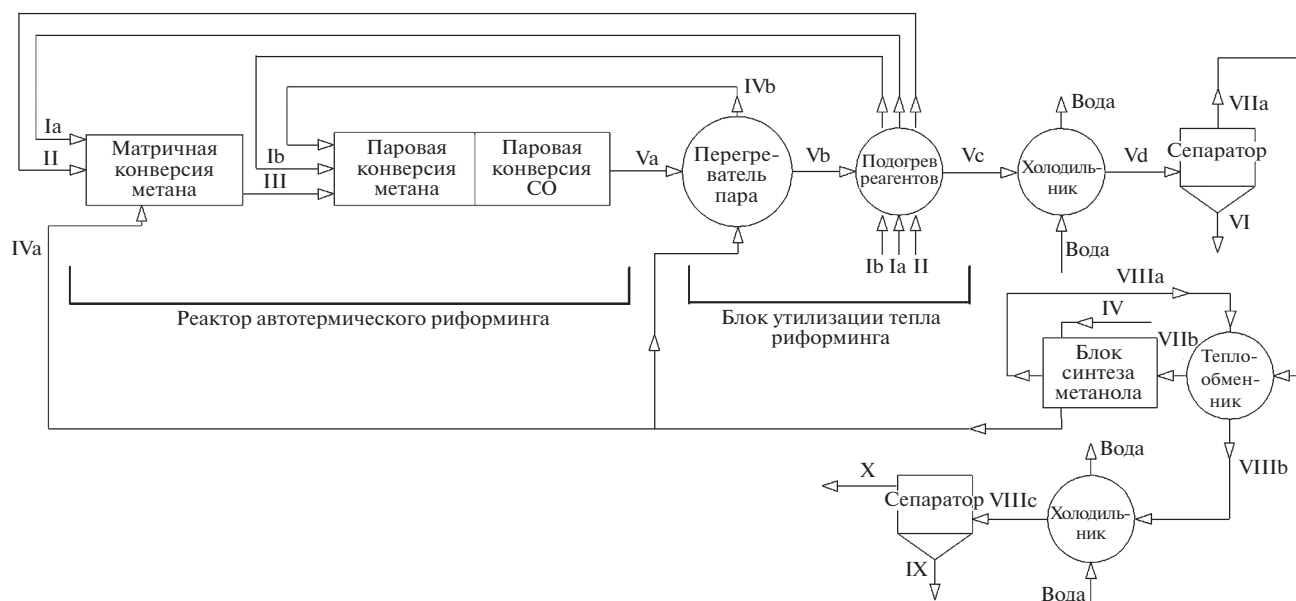


Рис. 2. Схема комбинированного процесса получения водорода и метанола без эмиссии оксидов углерода. Поток: Ia, Ib – природный газ (метан); II – воздух; III – синтез-газ после матричной конверсии; IV – вода сырьевая; Va, Vb, Vc, Vd – синтез-газ с водяным паром; VI – вода; VIIa, VIIb – осушенный синтез-газ; VIIIa, VIIIb, VIIIc – водородсодержащий газ с метаном; IX – метанол; X – очищенный водородсодержащий газ [19].

процесс матричной конверсии метана определяется кинетикой газозафазных реакций, а указанная расчетная программа не позволяет адекватно описывать кинетику некаталитического парциального окисления, стадия матричной конверсии не рассчитывалась, а состав полученного синтез-газа задавался вручную, на основе результатов ранее проведенных экспериментальных исследований [15]. В качестве окислителя на стадии матричной конверсии использовали воздух, объемное соотношение CH_4/O_2 составляло 1.27. В табл. 1 приведен состав синтез-газа, получаемого на стадии матричной конверсии метана воздухом.

Расход природного газа (метана), подаваемого на стадии экзотермической матричной и эндотермической паровой конверсии, подбирали таким образом, чтобы при расчете энергетического баланса обеспечить автотермический режим всего процесса, с учетом тепла, выделяемого на стадии синтеза метанола. Также принимали во внимание, что для эффективного синтеза метанола и максимальной конверсии CO_x желательно, чтобы функционал синтез-газа $f = ([\text{H}_2] - [\text{CO}_2])/([\text{CO}] + [\text{CO}_2])$ составлял 2.0–2.2 [11].

Для расчета показателей последовательных стадий предлагаемого комбинированного процесса получения метанола и водородсодержащего газа использовали значения параметров, приведенные в табл. 2.

При расчете проточно-циркуляционной стадии синтеза метанола, на основании данных работы [21], конверсию CO , полученного в процес-

се окисления природного газа воздухом и, следовательно, забалластированного азотом, задавали равной 40% за проход. В работе [21] показано низкое, менее 2 мас. %, содержание высших спиртов в получаемом метаноле, поэтому при расчетах их образованием пренебрегали. Полученный материальный баланс представлен в табл. 3.

Согласно расчетам, функционал получаемого синтез-газа равен 2.1. Это оптимальное значение для синтеза метанола, позволяющее кардинально снизить содержание оксидов углерода в газе после стадии получения метанола по сравнению с их содержанием в первоначально получаемом водородсодержащем газе. Содержание метанола в получаемом метаноле-сырце составляет более 82 мас. %.

Предлагаемый комбинированный процесс позволяет получать в автотермическом режиме водородсодержащий газ с низким содержанием оксидов углерода. Основным углеродсодержащим продуктом процесса является метанол. Массовое соотношение получаемых метанола и водорода примерно 40, и данное соотношение при сохранении автотермического характера процесса

Таблица 1. Состав синтез-газа, получаемого на стадии матричной конверсии метана воздухом (рис. 2, поток III)

Компонент	CH_4	O_2	N_2	H_2	CO	CO_2	H_2O
Поток III, об. %	0.6	0.0	52.1	25.1	15.8	3.7	2.7

Таблица 2. Исходные данные для расчета комбинированного процесса получения метанола и водородосодержащего газа

Параметр	Матричная конверсия метана	Паровая конверсия метана	Паровая конверсия СО	Синтез метанола
Температура, °С	1100–1200	900–950	700–400	250
Давление, атм	10	10	10	50
Мольное соотношение С/пар	1 : 1	1 : 2.8	1 : 1.2	–

Таблица 3. Материальный баланс комбинированного процесса получения метанола и водородосодержащего газа

Компонент	Матричная конверсия метана (поток Ia)		Паровая конверсия метана (поток Ib)		Синтез-газ осушенный (поток VIII a,b)			Метанол (поток IX)	Водородсодержащий газ (поток X)		
	$V, \text{ м}^3 \text{ ч}^{-1}$	$V, \text{ кг ч}^{-1}$	$V, \text{ м}^3 \text{ ч}^{-1}$	$V, \text{ кг ч}^{-1}$	об. %	$V, \text{ м}^3 \text{ ч}^{-1}$	$V, \text{ кг ч}^{-1}$	$V, \text{ кг ч}^{-1}$	об. %	$V, \text{ м}^3 \text{ ч}^{-1}$	$V, \text{ кг ч}^{-1}$
CH ₄	1315	864	2986	1962	0.2	46	33	1331 5397	1.0	23	16.4
O ₂					0	0	0.2		0	0	0
N ₂					18.2	3636	5173		69.2	3668	4585
H ₂					59.8	11966	1068		29.8	1583	141
CO					13.6	2715	3394		0.2	8	10
CO ₂					8.3	1657	3256		0.1	6	12
H ₂ O											
CH ₃ OH											

практически не изменяется в диапазоне производительности процесса от 150 до 500 кг водорода в час.

ВЫВОДЫ

Один из наиболее реальных путей снижения антропогенной эмиссии диоксида углерода — его вовлечение в качестве сырья в различные процессы производства газохимических продуктов. Помимо широко обсуждаемых каталитических процессов углекислотного риформинга и три-риформинга природного газа в синтез-газ, СО₂ может также быть успешно использован в различных некаталитических автотермических процессах на основе природного газа. Например, практически полностью избежать эмиссию диоксида углерода при производстве метанола и водорода можно в разработанном и запатентованном нами комбинированном процессе их получения на основе автотермической матричной конверсии природного газа [19], в котором подавляющая часть содержащегося в природном газе углерода переходит в получаемый метанол. Это практически исключает эмиссию диоксида углерода в атмосферу при производстве метанола, которая даже в процессах на основе три-риформинга достигает 0.91 т СО₂/т СН₃ОН.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 22-13-00324).

СОБЛЮДЕНИЕ ЭТИЧЕСКИХ СТАНДАРТОВ

В данной работе исследования на человеке или животных не проводились.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Автор данной работы заявляет об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Парижское соглашение // Доступно по: https://unfccc.int/files/meetings/paris_nov_2015/application/pdf/paris_agreement_russian_.pdf (ссылка активна на 09.04.2023)

2. IPCC Special report on carbon dioxide capture and storage. Metz B., Davidson O., de Coninck H., Loos M., Meyer L. (Eds.). Cambridge University Press, UK, 2005. 431 p. Доступно по: <https://www.ipcc.ch/report/carbon-dioxide-capture-and-storage/> (ссылка активна на 09.04.2023).

3. Zhang Z., Oh D.-H., Nguyen V.D., Lee C.-H., Lee J.-C. // Energy Fuels. 2023. V. 37. P. 5961–5975. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.3c00122>

4. Кузнецов Н.Ю., Максимов А.Л., Белецкая И.П. // *ЖОХ*. 2022. Т. 58. № 12. С. 1267–1301.
<https://doi.org/10.31857/S0514749222120011>
5. Дементьев К.И., Дементьева О.С., Иванцов М.И., Куликова М.В., Магомедова М.В., Максимов А.Л., Лядов А.С., Старожицкая А.В., Чудакова М.В. // *Нефтехимия*. 2022. Т. 62. № 3. С. 289–327.
<https://doi.org/10.31857/S0028242122030017>
6. Макарян И.А., Седов И.В., Савченко В.И. // *Катализ в промышленности*. 2023. Т. 23. № 4. С. 6–32.
<https://doi.org/10.18412/1816-0387-2023-4-6-32>
7. Vasudevan S., Farooq S., Karimi I.A., Saeys M., Quah M.C.G., Agrawal R. // *Energy*. 2016. V. 103. P. 709–714.
<https://doi.org/10.1016/j.energy.2016.02.154>
8. Cavaliere A., de Joannon M. // *Prog. Energy Combust. Sci.* 2004. V. 30. P. 329–366.
<https://doi.org/10.1016/j.pecs.2004.02.003>
9. Mi J., Li P., Wang F., Cheong K.-P., Wang G. // *Energy Fuels*. 2021. V. 35. P. 7572–7607.
<https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.1c00511>
10. Ланидус А.Л., Голубева И.А., Жагфаров Ф.Г. *Газохимия. Учебное пособие*. М.: ЦентрЛит-НефтеГаз, 2014. 450 с.
11. Афанасьев С.В., Садовников А.А., Гартман В.Г., Обысов А.В., Дульнев А.В. *Промышленный катализ в газохимии*. Афанасьев С.В. (ред.). Самара: Изд. СНЦ РАН, 2018. 160 с.
12. Makaryan I.A., Salgansky E.A., Arutyunov V.S., Sedov I.V. // *Energies*. 2023. V. 16. 2916.
<https://doi.org/10.3390/en16062916>
13. Soleimani S., Lehner M. // *Energies*. 2022. V. 15. 7159.
<https://doi.org/10.3390/en15197159>
14. Minh D.P., Pham X.-H., Siang T.J., Vo D.-V.N. // *Appl. Catal. A: General*. 2021. V. 621. 118202.
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2021.118202>
15. Nikitin A., Ozersky A., Savchenko V., Sedov I., Shmelev V., Arutyunov V. // *Chem. Eng. J.* 2019. V. 377. Art. 120883.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.01.162>
16. Dorofeenko S.O., Polianczyk E.V. // *Chem. Eng. J.* 2016. V. 292. P. 183–189.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.02.013>
17. Savchenko V.I., Nikitin A.V., Zimin Ya.S., Ozerskii A.V., Sedov I.V., Arutyunov V.S. // *Chem. Eng. Res. Des.* 2021. V. 175. 250–258.
<https://doi.org/10.1016/j.cherd.2021.09.009>
18. Савченко В.И., Зимин Я.С., Никитин А.В., Седов И.В., Арутюнов В.С. // *ЖПХ*. 2022. Т. 95. С. 1045–1052.
<https://doi.org/10.31857/S0044461822080126>
19. Никитин А.В., Старостин А.Д., Озерский А.В., Зимин Я.С., Арутюнов В.С. Реактор автотермического риформинга природного газа. Патент на полезную модель RU 217582 U1. Опубликован 06.04.2023.
20. Peng D.Y., Robinson D.B. // *Ind. Eng. Chem. Fundamen.* 1976. V. 15. № 1. P. 59–64
<https://doi.org/10.1021/i160057a011>
21. Нарочный Г.Б., Савостьянов А.П., Зубков И.Н., Дульнев А.В., Яковенко Р.Е. // *Катализ в промышленности*. 2021. Т. 21. С. 406–412.
<https://doi.org/10.18412/1816-0387-2021-6-406-412>

WAYS TO REDUCE CO₂ EMISSIONS AT THE CONVERSION OF NATURAL GAS INTO CHEMICAL PRODUCTS

V. S. Arutyunov^{a,b,#}, A. V. Nikitin^{a,b}, V. I. Savchenko^b, and I. V. Sedov^b

^a*N.N. Semenov Federal Research Center for Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, 119991 Moscow, Russian Federation*

^b*Federal Research Center of Problems of Chemical Physics and Medicinal Chemistry, Russian Academy of Sciences, 142432 Chernogolovka, Moscow region, Russian Federation*

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

One of the most realistic possibilities for reducing anthropogenic carbon dioxide emissions is its involvement as a feedstock in various processes for producing gas chemical products. First of all, it is advisable in the production of the largest-tonnage products, such as syngas, hydrogen and methanol. The paper considers the possibility of involving carbon dioxide in non-catalytic autothermal processes of the production of these products. A combined process for the production of methanol and hydrogen without CO₂ emission based on the matrix conversion of natural gas into syngas is presented.

Keywords: carbon dioxide, gas chemistry, natural gas conversion, syngas, methanol

УДК 547.254.6 : 547.313 : 547.315.1 : 542.97

Посвящается юбилею члена-корреспондента РАН Альберта Львовича Лapidуса

ИЗУЧЕНИЕ ПРОТИВООПУХОЛЕВОЙ АКТИВНОСТИ *IN VITRO* ЙОД- δ -ЛАКТОНОВ 5Z,9Z-ДИЕНОВЫХ КИСЛОТ© 2023 г. Э. Х. Макарова^{1,*}, И. В. Ишбулатов¹, А. А. Макаров¹, Л. У. Джемилева²,
член-корреспондент РАН У. М. Джемилев², В. А. Дьяконов²

Поступило 23.05.2023 г.

После доработки 30.06.2023 г.

Принято к публикации 06.07.2023 г.

Синтезирован ранее неописанный фенил-замещенный йод- δ -лактон 11-фенилундека-5Z,9Z-диеновой кислоты с применением на ключевой стадии реакции Ti-катализируемого межмолекулярного *кросс*-цикломагнирования ароматического 1,2-диена с O-содержащим алленом с выходом 94%. Изучена цитотоксическая активность *in vitro* полученных алкил- и фенил-замещенных йод- δ -лактонов 5Z,9Z-диеновой кислот по отношению к клеточным линиям Jurkat, K562, U937, HL60, HEK293, а также исследовано влияние на клеточный цикл и способность индуцировать апоптоз с помощью проточной цитофлуориметрии.

Ключевые слова: *кросс*-цикломагнирование, 1,2-диены, йод- δ -лактоны, Cr_2TiCl_2 , цитотоксическая активность, апоптоз, Jurkat, K562, U937, HL60, HEK293

DOI: 10.31857/S2686953523600277, **EDN:** UWUBSS

Йодсодержащие соединения, имеющие в своей структуре ковалентную связь углерод–йод, являющиеся вторичными метаболитами, содержатся в большом числе различных видов микроорганизмов, водорослей, морских беспозвоночных [1, 2]. На сегодняшний день известно более 100 содержащих йод биологически активных соединений. Производные тирозина, такие как дакармин [3], йодоционин [4], геодиамолиты А, D, H, G [5], проявляют цитотоксическую активность. Доликулид, цитотоксический циклодепептид смешанного пептидно-поликетидного биогенеза, оказывает мощное ингибирующее действие на рост клеток HeLa-S₃ [6]. Йодовулоны I–IV показали хорошую антипролиферативную и цитотоксическую активность [7], тасигалогениды А и В – йодированные дитерпены, выделенные из морских цианобактерий *Symploca*, – обладают противовоспалительным свойством [8], турботоксин А ингибирует ацетилхолинэстеразу [9], ацетиленовые кислоты с двумя атомами йода, выделенные

из морских губок *Suberites mammilaris* и *Suberites japonicus*, проявляют противовоспалительную активность [10] (рис. 1).

Калихеамицины, противоопухолевые антибиотики, проявляют высокую активность в отношении грамположительных и грамотрицательных бактерий *in vitro* [11, 12]. Калихеамин- γ_1 является одним из наиболее сильнодействующих известных противоопухолевых препаратов [13, 14].

Йодлипиды были обнаружены в начале пятидесятых годов прошлого века при исследовании включения радиоактивного йода, их физиологическая роль была неизвестна. Однако была выдвинута гипотеза, что эти вещества участвуют в ауторегуляции щитовидной железы [15]. Особого внимания заслуживает биосинтезируемый в щитовидной железе δ -лактон 6-йод-5-гидроксигидрокси-8,11,14-эйкозатриеновой кислоты (йод- δ -лактон) (рис. 1). J.M. Воеynaems впервые описал синтез йод- δ -лактона *in vitro* в срезах щитовидной железы крыс путем инкубации арахидоновой кислоты с лактопероксидазой и H_2O_2 [16]. Этот лактон позже был идентифицирован в исследованиях *ex vivo* в фолликулах щитовидной железы свиньи, а также в экспериментах *in vivo* на ткани щитовидной железы человека, полученной от пациентов, принимавших высокие дозы йода [15]. Йод- δ -

¹Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН, 450075 Уфа, Россия

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

*E-mail: makarovaelina87@gmail.com

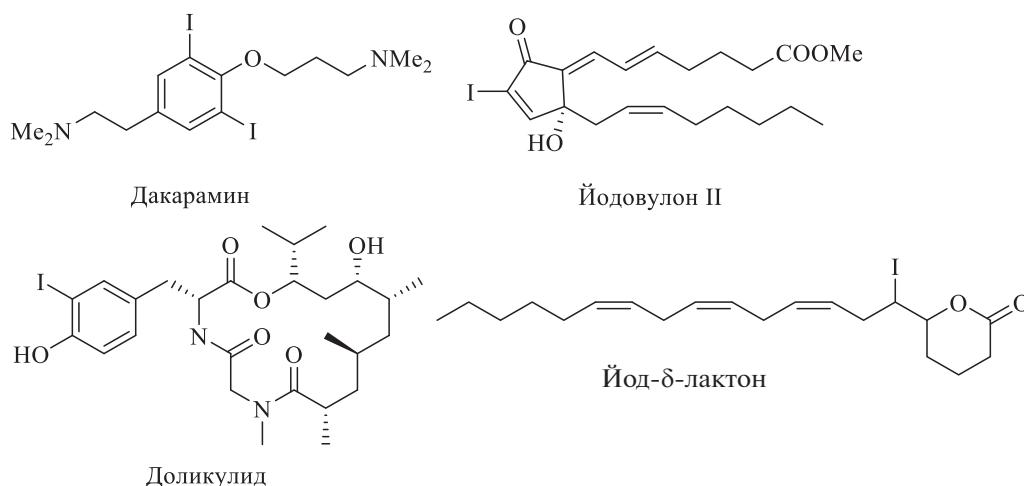


Рис. 1. Некоторые примеры биологически активных йодсодержащих соединений.

лактон арахидоновой кислоты проявляет противоопухолевую активность, антипролиферативное действие, индуцирует апоптоз в тканях щитовидной, молочной и предстательной желез, клетках толстого кишечника и нервной системы млекопитающих [17–20]. Так же было показано, что йод-δ-лактон, полученный из эйкозапентаеновой кислоты, более активен в подавлении роста опухолевых клеток, чем йод-δ-лактон арахидоновой кислоты [15].

Разработка новых эффективных подходов к стереоселективному синтезу йод-δ-лактонов различной структуры и исследование их биологической активности представляют большой интерес для создания новых противоопухолевых препаратов.

В работах [21–25] показано, что алифатические и ароматические 1,2-диены вступают в реакции Ti-катализируемого перекрестного межмолекулярного цикломагнирования с O-содержащими 1,2-диенами с образованием после гидролиза несимметричных функционально-замещенных 1Z,5Z-диенов с высокой стерео- и региоселективностью, окисление которых приводит к природным и синтетическим *nZ*,(*n* + 4)*Z*-диеновым кислотам.

Алифатические 4*Z*-ненасыщенные йод-δ-лактоны **6a–d** были синтезированы в работе [26] внутримолекулярной циклизацией 5*Z*,9*Z*-диеновых кислот **5a–d**, полученных *кросс*-цикломагнированием алкилзамещенных 1,2-диенов **1a–d** и O-содержащего 1,2-диена **2** с помощью EtMgBr в присутствии Cr₂TiCl₂ (5 мол. %) под действием молекулярного йода в присутствии 2,4,6-триметилпиридина (CH₂Cl₂, 0°C, 14 ч) [27] с выходами 92–96% (схема 1).

В развитие этих исследований в рамках данной работы нами была поставлена задача изучить

противоопухолевую активность ранее полученных алкильных йод-δ-лактонов **6a–d** и нового синтезированного йод-δ-лактона (5*Z*,9*Z*)-11-фенилундека-5,9-диеновой кислоты **11**.

Учитывая высокий биомедицинский потенциал ранее синтезированной 11-фенилундека-5*Z*,9*Z*-диеновой кислоты, которая проявляет высокую противоопухолевую активность, а также двойственную ингибирующую активность по отношению к человеческим топоизомеразам I и II [22, 23], мы решили осуществить синтез йод-δ-лактона (5*Z*,9*Z*)-11-фенилундека-5,9-диеновой кислоты. Межмолекулярным перекрестным цикломагнированием 2-(гепта-5,6-диен-1-илокси)тетрагидро-2*H*-пирана **2** и бута-2,3-диен-1-илбензола **7** с помощью EtMgBr в присутствии активированного Mg и катализатора Cr₂TiCl₂ в условиях (2 : 7 : EtMgBr : Mg : [Ti] = 10 : 11 : 40 : 30 : 0.5, Et₂O, 20–22°C, 6 ч) получили после кислотного гидролиза реакционной массы 2-[(5*Z*,9*Z*)-11-фенилундека-5,9-диен-1-ил]окситетрагидро-2*H*-пиран **9** с выходом 89% (схема 2). Окисление последнего реагентом Джонса дает (5*Z*,9*Z*)-11-фенилундека-5,9-диеновую кислоту **10** с выходом 62%. Реакцией йодлактонизации [27] кислоты **10** под действием молекулярного йода в присутствии 2,4,6-триметилпиридина (CH₂Cl₂, 0°C, 14 ч) получили (*Z*)-6-(1-йод-6-фенилгекс-4-ен-1-ил)тетрагидро-2*H*-пиран-2-он **11** с выходом 94%.

Синтезированные алкил- **6a–d** и фенил-замещенные **11** йод-δ-лактоны были наработаны и переданы на первичный биоскрининг по исследованию цитотоксической активности в отношении клеточных линий опухолевого (Jurkat, K562, U937, HL60) и условно нормального (HEK293) происхождения, результаты этих исследований приведены в табл. 1.

Таблица 1. Цитотоксическая активность *in vitro* синтезированных алкил- (**6a–d**) и фенил- (**11**) замещенных йод- δ -лактонов по отношению к клеточным линиям

Йодлактон	Клеточная линия ^a					Индекс селективности
	Jurkat	K562	U937	HL60	HEK293	
	Цитотоксическая активность IC ₅₀ , мкМ					
6a	0.112 ± 0.011	0.132 ± 0.015	0.104 ± 0.012	0.094 ± 0.014	0.276 ± 0.019	0.094–0.276
6b	0.123 ± 0.014	0.161 ± 0.024	0.117 ± 0.024	0.102 ± 0.017	0.292 ± 0.014	0.102–0.292
6c	0.158 ± 0.021	0.173 ± 0.019	0.148 ± 0.018	0.141 ± 0.022	0.301 ± 0.018	0.141–0.301
6d	0.249 ± 0.024	0.257 ± 0.017	0.227 ± 0.022	0.212 ± 0.023	0.379 ± 0.027	0.212–0.397
11	0.052 ± 0.009	0.076 ± 0.012	0.054 ± 0.010	0.047 ± 0.004	0.129 ± 0.018	0.047–0.129

^a Линии раковых клеток человека: Jurkat (Т-клеточный лейкоз), K562 (хронический миелоидный лейкоз), U937 (миелоидный лейкоз), HL-60 (промиелоцитарный лейкоз); условно-нормальные клетки: HEK293 (клетки эмбриональной почки человека).

дался при концентрации 0.2 мкМ и составил 45.52% и в стадии позднего апоптоза — 32.41% (рис. 2б–е). В целом, исходя из структуры соединения **6a** (наименьшее число углеродных атомов в боковой цепи из всех синтезированных йод- δ -лактонов), наиболее вероятно, что апоптозиндуцирующая активность соединения зависит от длины углеводородного хвоста молекулы — чем длиннее цепь, тем менее выражен апоптозиндуцирующий и цитотоксический эффект.

Результаты проточной цитометрии показали, что наибольшая по численности популяция гиподиплоидных клеток наблюдается при концентрации исследуемого йод- δ -лактона **6a** — 0.025 мкМ (рис. 3д,е), что, вероятно, свидетельствует о различном влиянии концентраций соединения **6a** на кинетику клеточного цикла — высокие концентрации (0.2, 0.1 и 0.05 мкМ) вызывали выраженное увеличение S-фазы с достаточно умеренной по численности популяции клеток в стадии sub-G0, тогда как достаточно невысокая концентрации соединения вызывает резкое увеличение клеток с поврежденным ДНК. Это может свидетельствовать о неоднозначном действии данного соединения на процессы апоптоза, и, вероятно, селективном действии на внутриклеточные таргеты.

Таким образом, получен ранее не описанный фенил-замещенный йод- δ -лактон 11-фенилундека-5*Z*,9*Z*-диеновой кислоты с выходом 94% с применением на ключевой стадии реакции Ti-катализируемого межмолекулярного *кросс*-цикломагнирования (реакция Джемила) ароматического 1,2-диена с О-содержащим алленом. Показано, что алкил- и фенил-замещенные йод- δ -лактоны 5*Z*,9*Z*-диеновых кислот обладают достаточно высокой цитотоксичностью по отношению к опухолевым линиям Jurkat, K562, U937, HL60 и выраженной способностью индуцировать апоптоз в клетках Jurkat.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали коммерчески доступные реагенты из каталогов Acros и Aldrich. Диэтиловый эфир абсолютизировали кипячением над металлическим натрием и использовали свежеперегнанным. Хлористый метилен перегоняли над P₂O₅. Исходные 1,2-диены **1** и **2** получены по известной методике [28]. Продукты реакции анализировали на хроматографе Carlo Erba (стеклянная капиллярная колонка Ultra-1 (Hewlett Packard) 25 м × 0.2 мм, пламенно-ионизационный детектор, рабочая температура 50–170°C, газ-носитель — гелий). Масс-спектры высокого разрешения (HRMS) измеряли на приборе MaXis Impact (Bruker) с использованием времяпролетного масс-анализатора (TOF) с ионизацией электро-распылением (ESI). Спектры ¹H и ¹³C ЯМР регистрировали на спектрометре Bruker Avance 400 (100.62 МГц на ядрах ¹³C и 400.13 МГц на ядрах ¹H). При съемке спектров ¹H и ¹³C ЯМР в качестве внутреннего стандарта использовали SiMe₄ и CDCl₃ соответственно. Тонкослойную хроматографию (ТСХ) проводили на пластинах Silufol UV-254 в системе EtOAc–петролейный эфир, 1 : 5. Все полученные экспериментальные данные для соединений **4a–d**, **5a–d**, **6a–d**, **9** и **10** хорошо согласуются с ранее описанными спектральными параметрами ¹H и ¹³C ЯМР для идентичных по структуре соединений [22, 23, 26].

(*Z*)-6-(1-йод-6-фенилгекс-4-ен-1-ил)тетрагидро-2*H*-пиран-2-он **11**. Йодлактонизацию проводили по методике, описанной в [27]. К охлажденному до 0°C раствору кислоты **10** (0.4 ммоль) и 2,4,6-триметилпиридина в CH₂Cl₂ (20 мл) добавляли I₂ 0.19 г (0.78 ммоль). Реакционную смесь перемешивали в течение 14 ч при 0°C. Смесь разбавляли CH₂Cl₂ (50 мл) и промывали 5% водным раствором Na₂S₂O₃. Продукт реакции экстрагировали CH₂Cl₂, экстракт сушили над MgSO₄, растворитель упаривали, остаток хроматографировали на

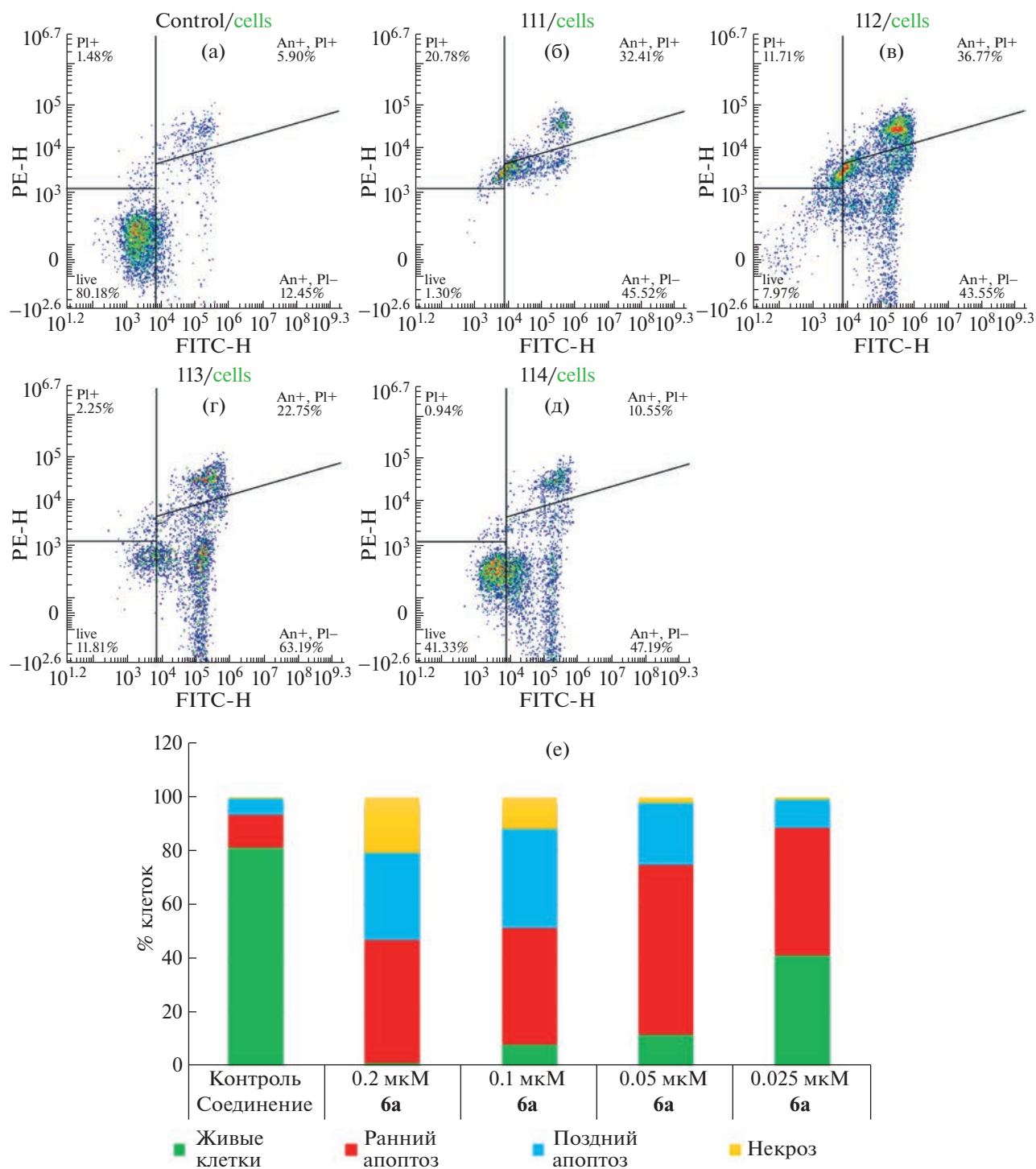


Рис. 2. Анализ индукции апоптоза в клетках линии Jurkat после экспозиции йод- δ -лактона **6a** в различных концентрациях. Контрольный образец без обработки **6a** (а); концентрация **6a**: 0.2 мкМ (б), 0.1 мкМ (в), 0.05 мкМ (г), 0.025 мкМ (д); гистограмма фаз апоптоза в клетках линии Jurkat, обработанных йод- δ -лактоном **6a** (е). Клетки обработаны йод- δ -лактоном **6a** различной концентрации и окрашенные annexineV/7AAD. Время инкубации йод- δ -лактона **6a** с клетками – 24 ч.

колонке (SiO_2 , элюент – петролейный эфир– EtOAc , 80 : 1). Выход 94%. ^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , м. д., J , Гц): 1.28–1.30 (м, 4H), 1.79–2.18 (м, 4H),

2.32–2.67 (м, 2H), 3.48 (д, 2H), 4.02–4.06 (м, 1H), 4.15–4.19 (м, 1H), 5.44–5.71 (м, 2H), 7.20–7.33 (м, 5H). ^{13}C ЯМР (CDCl_3 , δ , м. д.): 18.38, 27.19, 27.24,

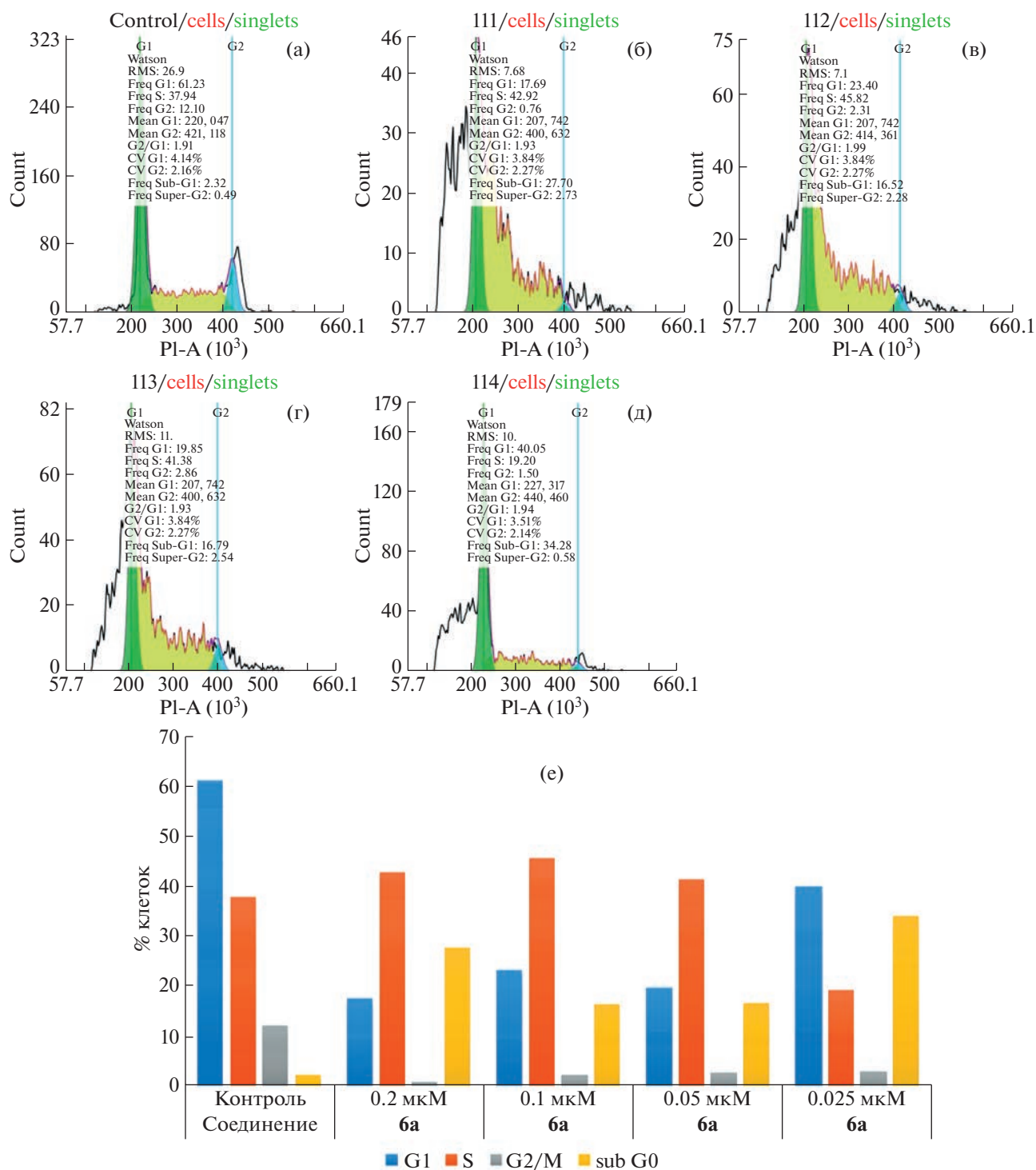


Рис. 3. Цитофлуориметрический анализ фаз клеточного цикла (а–е) в клетках опухолевой клеточной линии Jurkat под воздействием йод- δ -лактона **6a**. Контрольный образец без обработки **6a** (а); концентрация **6a**: 0.2 мкМ (б), 0.1 мкМ (в), 0.05 мкМ (г), 0.025 мкМ (д); гистограмма фаз клеточного цикла в клетках линии Jurkat, обработанных йод- δ -лактоном **6a** (е). Клетки обработаны йод- δ -лактоном **6a** различной концентрации и окрашены PI. Время инкубации йод- δ -лактона **6a** с клетками – 24 ч.

29.53, 33.71, 35.56, 37.64, 82.27, 125.98, 128.23, 128.35, 128.49, 130.18, 140.81, 170.57. HRMS (ESI-TOF), m/z : $[M + Na]^+$ 407.0540; вычислено для $C_{17}H_{21}IO_2$: 384.0586.

Для биологических исследований использовали клеточные линии опухолевого происхождения Jurkat (Т-клеточный лейкоз), K562 (хронический миелогенный лейкоз), U937 (миелоидный лейкоз)

и HL60 (острый промиелоцитарный лейкоз), а также условно-нормальные клетки HEK293 (получены из коллекций культур HPA (Salisbury, UK) и культивированы в соответствии со стандартными протоколами. Все клеточные линии были протестированы на микоплазму. Клетки суспензионных культур поддерживали в среде RPMI 1640 (Gibco, Billings, MT, USA) с добавлением 4 мкМ глутамина (Sigma), 10% FBS (фетальная бычья сыворотка, Sigma) и 100 единиц пенициллина-стрептомицина на 1 мл (Sigma) при 37°C и 5% CO₂. Для адгезионной культуры HEK293 использовали питательную среду DMEM (Gibco, Billings, MT, USA) с добавлением 4 мкМ глутамина (Sigma), 10% FBS (Sigma) и 100 единиц пенициллина-стрептомицина на 1 мл (Sigma) при 37°C и 5% CO₂. Клетки пересеивали с интервалом 2–3 дня.

Перед экспериментом клетки высевали в 24-луночные микропланшеты по 5 × 10⁴ клеток на лунку и инкубировали в течение ночи. Клетки Jurkat, K562, U937, HL60 пересеивали с интервалом 2 сут с плотностью посева 1 × 10⁵ клеток на 24-луночные планшеты в RPMI с 10% FBS. Клетки HEK293 также рассевали в 24-луночные планшеты.

Жизнеспособность клеток оценивали путем окрашивания клеток 7-аминоактиномицином D (7-AAD) (Biolegend, США). После инкубации с тестируемым соединением клетки собирали, дважды промывали PBS (фосфатно-солевой буфер, Sigma) и центрифугировали при 380 g в течение 6 мин. Осадок клеток ресуспендировали в 200 мкл буфера для окрашивания методом проточной цитометрии (PBS – натрий-фосфатный буфер без Ca²⁺ и Mg²⁺, 2.5% FBS) и окрашивали 6 мкл раствора 7-AAD в темноте при 37°C в течение 20 мин. Образцы немедленно анализировали на проточном цитометре NovoCyte Penton (ACEA, США).

После 24-часовой инкубации с тестируемыми соединениями клетки Jurkat собирали, промывали один-два раза PBS и центрифугировали при 450 g в течение 5 мин. Затем клетки переносили в 24-луночные микропланшеты по 1 × 10⁶ клеток на лунку и центрифугировали при 450 g в течение 5 мин. После этого клетки фиксировали 70% холодным этанолом при 0°C в течение 24 ч. Затем клетки ресуспендировали в 200 мкл буфера для окрашивания методом проточной цитометрии (PBS без Ca²⁺ и Mg²⁺, 2.5% FBS). Затем клетки отмывали от этанольного буфера и инкубировали с 250 мкл реагента для детекции клеточного цикла (Millipore) при 22°C в течение 40 мин. Подготовленные образцы анализировали на проточном цитометре NovoCyte Penton (ACEA, США).

Индукцию апоптоза изучали известным методом [25] с использованием проточной цитометрии. Клетки окрашивали аннексином V и 7-аминоактиномицином D после инкубации в течение

24 ч. Клетки собирали, дважды промывали PBS и центрифугировали при 400 g в течение 5 мин. Осадок клеток ресуспендировали в 200 мкл буфера для окрашивания проточной цитометрии (PBS без Ca²⁺ и Mg²⁺, 2.5% FBS). Затем к клеткам добавляли 200 мкл реагента Guava Nexin (Millipore, США) в 200 мкл фосфатно-солевого буфера и инкубировали в темноте при 37°C 20 мин. В конце инкубации клетки анализировали на системе проточной цитометрии NovoCyte Penton Flow Cytometer (ACEA, США).

БЛАГОДАРНОСТИ

Структурные исследования синтезированных соединений выполнены с использованием оборудования ЦКП «Агидель» Института нефтехимии и катализа РАН. Исследования противораковой активности синтезированных соединений проведены в Институте органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 23-23-00059).

СОБЛЮДЕНИЕ ЭТИЧЕСКИХ СТАНДАРТОВ

В данной работе исследования на человеке или животных не проводились.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Автор данной работы заявляет об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wang L., Zhou X., Fredimoses M., Liao S., Liu Y. // RSC Adv. 2014. V. 4. № 101. P. 57350–57376. <https://doi.org/10.1039/c4ra09833a>
2. Dembitsky V.M. // Nat. Prod. Commun. 2006. V. 1. № 2. P. 139–175. <https://doi.org/10.1177/1934578x0600100210>
3. Kyeremeh K., Acquah K.S., Appiah-Openg R., Deng M., Jaspars H. // J. Chem. Applications. 2014. V. 1. № 1. P. 1–4.
4. Aiello A., Fattorusso E., Imperatore C., Menna M., Müller W. // Mar. Drugs. 2010. V. 8. № 2. P. 285–291. <https://doi.org/10.3390/md8020285>
5. Andavan G.S.B., Lemmens-Gruber R. // Mar. Drugs. 2010. V. 8. № 3. P. 810–834. <https://doi.org/10.3390/md8030810>
6. Hiroyuki I., Hiroki S., Hideo K., Kiyoyuki Y. // Tetrahedron. 1994. V. 50. № 45. P. 12853–12882. [https://doi.org/10.1016/s0040-4020\(01\)81206-0](https://doi.org/10.1016/s0040-4020(01)81206-0)
7. Shen Y.-C., Cheng Y.-B., Lin Y.-C., Guh J.-H., Teng C.-M., Ko C.-L. // J. Nat. Prod. 2004. V. 67. № 4. P. 542–546. <https://doi.org/10.1021/np030435a>

8. Williams P.G., Yoshida W.Y., Moore R.E., Paul V.J. // *Org. Lett.* 2003. V. 5. P. 4167–4170.
<https://doi.org/10.1021/ol035620u>
9. Kigoshi H., Kanematsu K., Yokota K., Uemura D. // *Tetrahedron*. 2000. V. 56. № 46. P. 9063–9070.
[https://doi.org/10.1016/S0040-4020\(00\)00759-6](https://doi.org/10.1016/S0040-4020(00)00759-6)
10. Hwang B.S., Lee K., Yang C., Jeong E.J., Rho J.-R. // *J. Nat. Prod.* 2013. V. 76. № 12. P. 2355–2359.
<https://doi.org/10.1021/np400793r>
11. Maiese W.M., Lechevalier M.P., Lechevalier H.A., Korshalla J., Kuck N., Fantini A., Wildey M.J., Thomas J., Greenstein M. // *J. Antibiot.* 1989. V. 42. P. 558–563.
12. Zhao B., Konno S., Wu J.M., Oronsky A.L. // *Cancer Lett.* 1990. V. 50. № 2. P. 141–147.
[https://doi.org/10.1016/0304-3835\(90\)90244-r](https://doi.org/10.1016/0304-3835(90)90244-r)
13. Nicolaou K.C., Hale C.R.H., Nilewski C. // *Chem. Rec.* 2012 V. 12. № 4. P. 407–441.
<https://doi.org/10.1002/tcr.201200005>
14. Ricart A.D. // *Clin. Cancer Res.* 2011. V. 17. № 20. P. 6417–6427.
<https://doi.org/10.1158/1078-0432.ccr-11-0486>
15. Gartner R., Rank P., Ander B. // *Hormones*. 2010. V. 9. № 1. P. 60–66.
16. Boeynaems J.M., Hubbard W.C. // *J. Biol. Chem.* 1980. V. 255. P. 9001–9004.
[https://doi.org/10.1016/S0021-9258\(19\)70513-4](https://doi.org/10.1016/S0021-9258(19)70513-4)
17. Thomasz L., Oglio R., Salvarredi L., Perona M., Rossich L., Copelli S., Pisarev M., Juvenal G. // *Mol. Cell Endocrinol.* 2018. V. 470. P. 115–126.
<https://doi.org/10.1016/j.mce.2017.10.004>
18. Nava-Villalba M., Nucez-Anita R.E., Bontempo A., Aceves C. // *Mol. Cancer*. 2015. V. 14. P. 168.
<https://doi.org/10.1186/s12943-015-0436-8>
19. Arroyo-Helguera O., Rojas E., Delgado G., Aceves C. // *Endocr. Relat. Cancer*. 2008. V. 15. P. 1003–1011.
<https://doi.org/10.1677/ERC-08-0125>
20. Aceves C., Mendieta I., Anguiano B., Delgado-Gonzalez E. // *J. Mol. Sci.* 2021. V. 22. P. 1228.
<https://doi.org/10.3390/ijms22031228>
21. D'yakonov V.A., Makarov A.A., Dzhemileva L.U., Makarova E.Kh., Khusnutdinova E.K., Dzhemilev U.M. // *Chem. Commun.* 2013. V. 49. P. 8401–8403.
<https://doi.org/10.1039/C3CC44926B>
22. D'yakonov V.A., Dzhemileva L.U., Makarov A.A., Mulyukova A.R., Baev D.S., Khusnutdinova E.K., Tolstikova T.G., Dzhemilev U.M. // *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 2015. V. 25. № 11. P. 2405–2408.
<https://doi.org/10.1016/j.bmcl.2015.04.011>
23. D'yakonov V.A., Dzhemileva L.U., Makarov A.A., Mulyukova A.R., Baev D.S., Khusnutdinova E.K., Tolstikova T.G., Dzhemilev U.M. // *Curr. Cancer Drug Targets*. 2015. V. 15. № 6. P. 504–510.
<https://doi.org/10.2174/1568009615666150506093155>
24. D'yakonov V.A., Dzhemileva L.U., Makarov A.A., Mulyukova A.R., Baev D.S., Khusnutdinova E.K., Tolstikova T.G., Dzhemilev U.M. // *Med. Chem. Res.* 2016. V. 25. № 1. P. 30–39.
<https://doi.org/10.1007/s00044-015-1446-1>
25. D'yakonov V.A., Makarov A.A., Dzhemileva L.U., Makarova E.Kh., Ramazanov I.R., Dzhemilev U.M. // *Cancers*. 2021. V. 13. № 8. P. 1808.
<https://doi.org/10.3390/cancers13081808>
26. Makarov A.A., Ishbulatov I.V., Makarova E.Kh., D'yakonov V.A., Dzhemilev U.M. // *Russ. J. Org. Chem.* 2022. V. 58. № 12. P. 1954–1958.
<https://doi.org/10.1134/S1070428022120259>
27. Tyagi R., Shimpukade B., Blattermann S., Kostenish E., Ulven T. // *Med. Chem. Commun.* 2012. V. 3. P. 195–198.
<https://doi.org/10.1039/C1MD00231G>
28. Kuang J., Ma S. // *J. Org. Chem.* 2009. V. 74. P. 1763.
<https://doi.org/10.1021/jo802391x>

STUDYING ANTITUMOR ACTIVITY *IN VITRO* IODO- δ -LACTONES 5Z,9Z-DIENOIC ACID

E. Kh. Makarova^{a, #}, I. V. Ishbulatov^a, A. A. Makarov^a, L. U. Dzhemileva^b,
Corresponding Member of the RAS U. M. Dzhemilev^b, and V. A. D'yakonov^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 Russian Academy of Sciences, 119991 Moscow, Russian Federation*

[#]*E-mail: makarovaelina87@gmail.com*

A previously undescribed phenyl-substituted iodo- δ -lactone of 11-phenylundeca-5Z,9Z-dienoic acid was synthesized using the Ti-catalyzed intermolecular *cross*-cyclomagnesiation of an aromatic 1,2-diene with an O-containing allene at the key stage in a 94% yield. The *in vitro* cytotoxic activity of the obtained alkyl- and phenyl-substituted iodo- δ -lactones 5Z,9Z-dienoic acids was studied in relation to the cell lines Jurkat, K562, U937, HL60, Hek293, and the effect on the cell cycle and the ability to induce apoptosis with using flow cytometry.

Keywords: cross-cyclomagnesiation, 1,2-dienes, iodo- δ -lactones, Cp_2TiCl_2 , cytotoxic activity, apoptosis, Jurkat, K562, U937, HL60, Hek293

УДК 123.45.678

СИНТЕЗ И СТРУКТУРА НОВОГО [5]ФЕРРОЦЕНОФАНА

© 2023 г. А. В. Медведько¹, А. В. Чураков², Д. П. Крутько³, С. З. Вацадзе^{1,*}

Поступило 14.03.2023 г.

После доработки 24.08.2023 г.

Принято к публикации 29.08.2023 г.

Обнаружен первый пример внутримолекулярной диастереоселективной домино-реакции 1,1'-бис(енон)ферроцена с образованием [5]ферроценофана, инициируемой основанием — этилатом натрия. Продукт представляет собой [5]ферроценофан с двумя пиридиновыми и одним этокси-заместителями, несимметрично расположенными в пятиуглеродном мостике. Дифракционные исследования показали, что в полученном соединении ферроценовый фрагмент принимает почти идеальную заслоненную конформацию. Конформация фана, обнаруженная в кристалле, сохраняется и в растворе, что было установлено с помощью спектроскопии ЯМР.

Ключевые слова: ферроценофан, халкон, домино-реакция

DOI: 10.31857/S2686953523600095, **EDN:** CCEEDQ

ВВЕДЕНИЕ

[*n*]Ферроценофаны — класс веществ, в которых мостиковый фрагмент с числом атомов *n* соединяет пентадиенильные циклы ферроцена между собой с образованием замкнутой структуры [1]. Мостиковый фрагмент может представлять собой как гомоуглеродную цепь [2], так и углеродную цепь с одним или несколькими гетероатомами, такими как, например, азот [3], или даже одноатомный мостик как, например, в случае [1]силаферроценофана [4]. Структуры семейства [5]ферроценофана обычно образуются в ходе внутримолекулярного 1,4-присоединения ацетильного аниона к фрагменту моно-халкона в условиях недостатка альдегида [5, 6], либо в качестве побочного продукта в процессе получения бис-халконов [7]. Кроме того, в литературе описан единственный пример образования ферроценофана, в котором участвует внешний нуклеофил, который в результате реакции входит в структуру образующегося несимметричного циклофана [8].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В процессе изучения синтеза халконов [9] на основе 1,1'-диацетилферроцена и пиридин-4-карбальдегида мы столкнулись с тем, что помимо целевого бисхалкона **1** в реакции в значительных количествах образуется побочный продукт **2** (схема 1).

Неизвестный ранее несимметрично замещенный по мостику [5]ферроценофан **2**, по всей видимости, образуется в результате каскадной циклизации продукта **1** после присоединения к нему находящегося в растворе этилата калия (схема 2). Справедливость этого утверждения была доказана нами путем отдельной конденсации выделенного бисхалкона **1** в спиртовом растворе гидроксида калия с образованием **2** (см. схему 1). Возможный механизм данной реакции заключается в двух последовательных 1,4-присоединениях к пространственно сближенным фрагментам сопряженных енонов. Первое присоединение, межмолекулярное, инициируется этилат-анионом, а второе является внутримолекулярным, причем, диастереоселективным. Завершает каскад протонирование промежуточного карбаниона растворителем.

Интересно отметить, что в результате приведенной на схеме 2 последовательности реакций образуется 3 стереоцентра, при наличии которых возможно формирование четырех пар диастереомеров продукта **2**. Однако циклизация в данных условиях идет преимущественно с образованием только одного диастереомера (в виде рацемической смеси энантиомеров), что подтверждается

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

²Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, 119991 Москва, Россия

³Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, 119991 Москва, Россия

*E-mail: zurabych@gmail.com

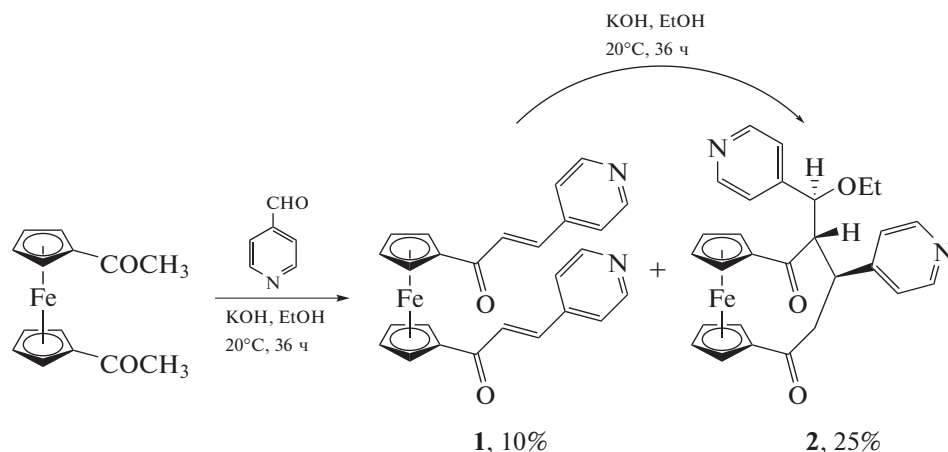


Схема 1. Продукты **1** и **2** в реакции конденсации 1,1'-диацетилферроцена с пиридин-4-карбальдегидом.

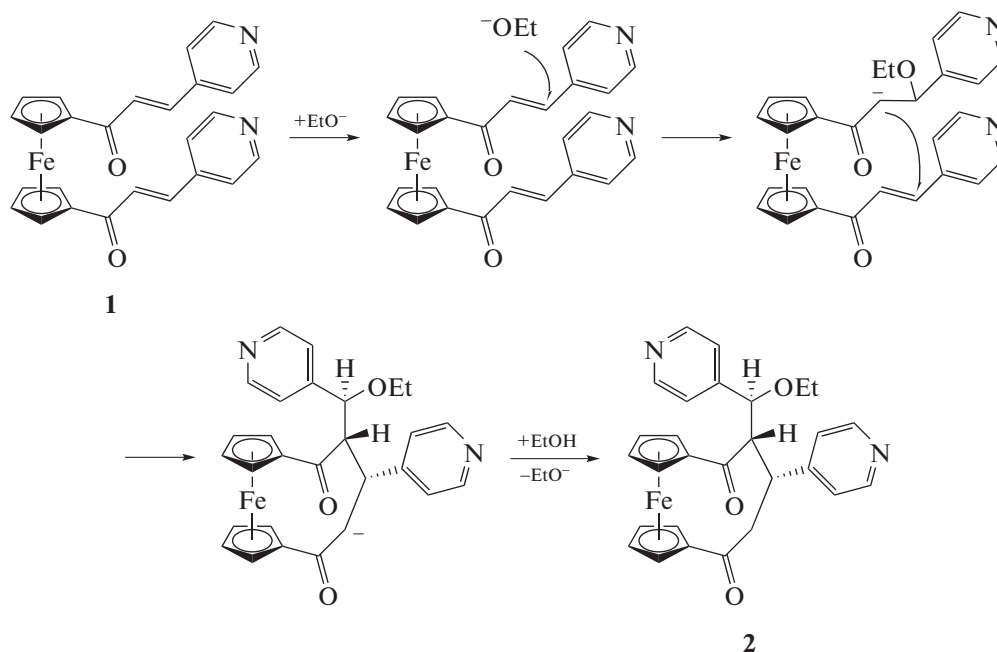


Схема 2. Предположительный механизм образования соединения **2**.

данными рентгеновской дифракции и спектров ЯМР.

Рентгеновская дифракция. Молекулярная структура ферроценофана **2** представлена на рис. 1. Плоскости пентадиенильных циклов почти параллельны, угол между ними составляет $2.9(1)^\circ$. Расстояния Fe—C практически одинаковы и лежат в интервале $2.026(2)–2.072(2)$ Å. Оба этих факта свидетельствуют об отсутствии заметных геометрических напряжений в фановом каркасе. Ферроценовый фрагмент принимает почти идеальную заслоненную конформацию с $m = 1$, поскольку характеристический для 1,1'-дизамещенных бисциклопентадиенильных систем угол фан

вен 34.6° [10, 11]. Плоскости Cr-колец почти параллельны плоскостям соответствующих групп $\text{O}=\text{C}-\text{CH}_2$; оба торсионных угла $\text{O}=\text{C}-\text{CCr}-\text{CCr}$ меньше 13° . Следует отметить, что карбонильные группы C11=O1 и C15=O2 направлены в противоположные стороны. В кристалле соседние молекулы объединены множественными взаимодействиями C—H...π.

ЯМР-спектроскопия. Строение ферроценофана **2** в растворе установлено на основе спектров ^1H (рис. 2) и ^{13}C ЯМР с использованием 2D-экспериментов (COSY, HMBC и NOESY), что позволило провести практически полное отнесение сигналов. Поскольку эксперимент HMBC вы-

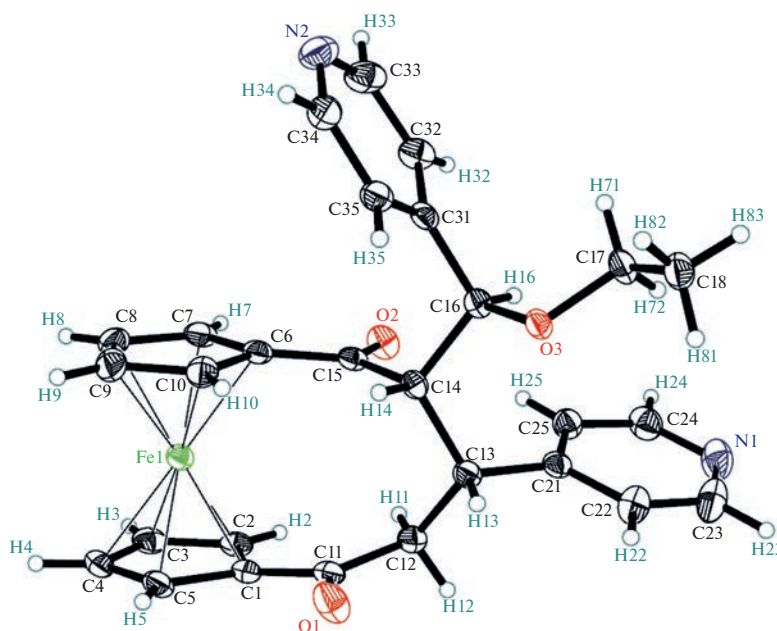


Рис. 1. Молекулярная структура соединения **2**. Тепловые эллипсоиды приведены с 50%-ной вероятностью. Избранные длины связей (Å) и валентные углы (°): O1–C11 1.222(2), O2–C15 1.225(2), O3–C16 1.4197(19), O3–C17 1.4412(19); C16–O3–C17 111.96(12).

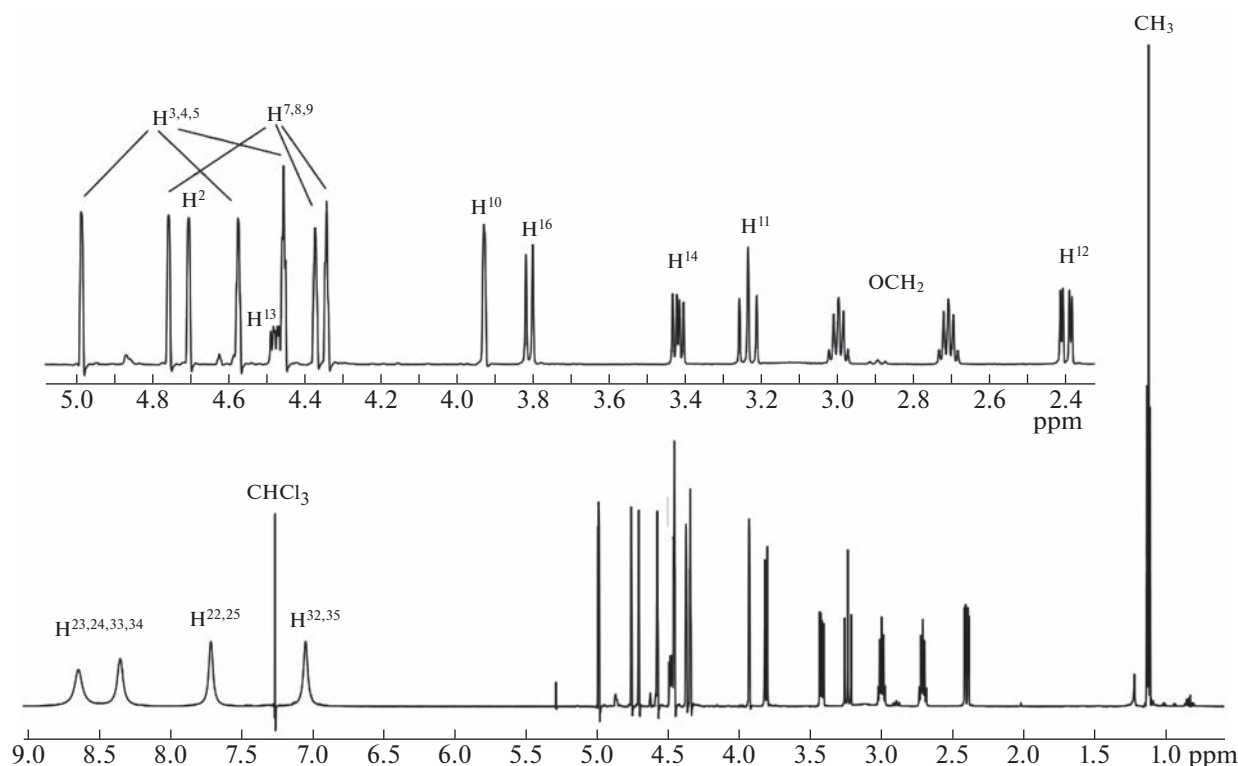
полнен без подавления прямого спин-спинового взаимодействия ^1H – ^{13}C , в спектре присутствуют кросс-пики, соответствующие как дальнему, так и прямому взаимодействию, что дополнительно позволяет оценить значения $^1J_{\text{CH}}$ и делает эксперименты HMQC или HSQC необязательными. Нумерация атомов в **2** соответствует нумерации, показанной на рис. 1. Все протонные сигналы макроцикла и этокси-групп являются мультиплетами первого порядка. Самый слабopольный сигнал ($\delta = 4.47$ м. д.) – мультиплет, соответствующий протону H13, а не H16 ($\delta = 3.81$ м. д.). В то же время два мультиплета неэквивалентных протонов OCH_2CH_3 сильно смещены в сильное поле ($\delta = 2.71, 3.00$ м. д.) от обычных значений. Эти факты можно объяснить эффектами анизотропии, прежде всего, пиридиновых циклов и карбонильных групп. Сигналы протонов пиридина и соответствующих атомов углерода при комнатной температуре сильно уширены. В то же время сигналы атомов углерода *ipso*-C21 и C31 имеют нормальную ширину. Это явно указывает на замедление свободного вращения ароматических колец, вызванное стерическими препятствиями. Анализ вицинальных констант связей в сравнении с соответствующими торсионными углами, полученными из рентгеноструктурных экспериментов, показал их хорошее согласие между собой на качественном уровне в соответствии с классической зависимостью Карплуса:

Торсионный угол (°)		$^3J_{\text{HH}}$, Гц	
H11–C12–C13–H13	176.7(17)	$^3J(\text{H11–H13})$	13.1
H12–C12–C13–H13	–67.7(17)	$^3J(\text{H12–H13})$	3.9
H13–C13–C14–H14	–27.6(16)	$^3J(\text{H13–H14})$	6.4
H14–C14–C16–H16	178.9(15)	$^3J(\text{H14–H16})$	10.7

Эти данные подтверждают тот факт, что конформация макроцикла, которая реализуется в кристалле, соответствует наблюдаемой в растворе. Это также подтверждается кросс-пиками NOESY между пространственно сближенными (как определено из эксперимента по дифракции рентгеновских лучей) протонами H10–H14 и H2–H11. В спектре NOESY наблюдаются также две пары слабых кросс-пиков между уширенными сигналами пиридиновых протонов и ближайших к ним мостиковых протонов: H(22,25)–H11, H13 и H(32,35)–H14, H16 соответственно. Это позволяет однозначно отнести сигналы пиридиновых протонов к конкретным циклам.

ВЫВОДЫ

Впервые получены бис-халкон на основе 4-пиридинкарбальдегида и несимметричный по мостиковому фрагменту [5]ферроценофан, в котором в результате каскада реакций образуются сразу три стереоцентра. Структура [5]ферроценофана доказана с помощью ЯМР-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа.


 Рис. 2. Спектр ^1H ЯМР соединения 2.

РЕАГЕНТЫ И МЕТОДЫ

Все реагенты и растворители приобретены из коммерческих источников и использовались без предварительной очистки. Коммерчески доступный 95% этанол предварительно осушали над молекулярными ситами 4 Å и перегоняли в инертной атмосфере над магнием. Спектры ЯМР регистрировали на приборах Bruker Avance 600 (600 и 150 МГц), Avance 300 (300 и 75 МГц). Остаточные сигналы растворителя использовались в качестве внутренних стандартов (7.24 и 77.0 м. д.).

Синтез. 1,1'-Диацетилферроцен (0.5 г, 1.85 ммоль) суспендировали в абсолютном этаноле (20 мл), прилили свежеперегнанный 4-пиридинкарбальдегид (0.915 мл, 9.72 ммоль) и 0.5 мл насыщенного раствора гидроксида калия в абсолютном этаноле. Раствор перемешивали в инертной атмосфере в течение 36 ч при комнатной температуре, закрыв от света. Реакционную массу упарили с силикагелем. Продукты выделяли методом колоночной хроматографии на силикагеле (0.040–0.063 мм) градиентным элюированием ДХМ : MeOH от 25 : 1 до 5 : 1. Получили 228 мг оранжевого порошка (2) (выход 25%) и 86 мг красного порошка (1) (выход 10%).

(Е,Е)-1,1'-Бис[3-(пиридин-4-ил)-проп-2-ено-ил]ферроцен 1. ^1H ЯМР (CDCl_3 , 25°C, 300 МГц, δ , м. д.): 4.67–4.68 (м, 4 Н), 4.93–4.95 (м, 4 Н), 7.14 (д,

$^3J_{\text{HH}}$ 15.7 Гц, 2 Н), 7.43 (д, $^3J_{\text{HH}}$ 5.9 Гц, 2 Н), 7.63 (д., $^3J_{\text{HH}}$ 15.6 Гц, 2 Н), 8.63 (д., $^3J_{\text{HH}}$ 5.5 Гц, 2 Н). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (CDCl_3 , 25°C, 75 МГц, δ , м. д.): 71.56, 74.35, 81.61, 121.97, 126.34, 139.00, 141.95, 150.61, 191.35.

(±)-2-(R)-[1-(S)-(пиридин-4-ил)-1-этоксиметил]-3-(S)-(пиридин-4-ил)-1,5-диоксо[5]ферроценофан 2. ^1H ЯМР (CDCl_3 , 25°C, 600 МГц, δ , м. д.): 1.12 (т, 3 Н, $^3J_{\text{HH}}$ 7.0 Гц, OCH_2CH_3), 2.40 (дд, 1 Н, $^2J(\text{H}12-\text{H}11)$ 14.2 Гц, $^3J(\text{H}12-\text{H}13)$ 3.9 Гц, H12), 2.71 (дубл. кварт., 1 Н, $^2J_{\text{HH}}$ 8.4 Гц, $^3J_{\text{HH}}$ 7.0 Гц, OCHHCH_3), 3.00 (дубл. кварт., 1 Н, $^2J_{\text{HH}}$ 8.4 Гц, $^3J_{\text{HH}}$ 7.0 Гц, OCHHCH_3), 3.24 (дд, 1 Н, $^2J(\text{H}11-\text{H}12)$ 14.2 Гц, $^3J(\text{H}11-\text{H}13)$ 13.1 Гц, H11), 3.42 (дд, 1 Н, $^3J(\text{H}14-\text{H}16)$ 10.7 Гц, $^3J(\text{H}14-\text{H}13)$ 6.4 Гц, H14), 3.81 (д., 1 Н, $^3J(\text{H}16-\text{H}14)$ 10.7 Гц, H16), 3.93 (ушир. с., 1 Н, H10), 4.34, 4.37, 4.76 (ушир. с., 1 Н, H(7,8,9)), 4.45, 4.57, 4.99 (ушир. с., 1 Н, H(3,4,5)), 4.47 (ддд, 1 Н, $^3J(\text{H}13-\text{H}11)$ 13.1 Гц, $^3J(\text{H}13-\text{H}14)$ 6.4 Гц, $^3J(\text{H}13-\text{H}12)$ 3.9 Гц, H13), 4.70 (ушир. с., 1 Н, H2); 7.0 (ушир. с., 2 Н, H(32,35)), 7.7 (ушир. с., 2 Н, H(22,25)), 8.3, 8.6 (оба ушир. с., 2 Н, H(23,24), H(33,34)). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (CDCl_3 , 25°C, 150 МГц, δ , м. д.): 15.06 (OCH_2CH_3); 41.65 (C12); 46.64 (C13); 54.82 (C14); 64.02 (OCH_2CH_3); 68.78, 73.53, 75.72 (C(7,8,9)); 69.98, 73.65, 75.90 (C(3,4,5)); 72.04 (C10); 72.50 (C2); 79.61 (C16); 80.10 (C1); 80.51

(C6); 122.4, 126.2 (оба ушир. C(22,25), C(32,35)); 149.06 (C(31)); 149.2, 149.6 (оба ушир. C(23,24), C(33,34)); 149.51 (C21); 200.62 (C11); 204.62 (C15).

Рентгено-структурный анализ монокристалла соединения **2** выполнен на автоматическом дифрактометре Bruker SMART APEX II при температуре 150 К (MoK α -излучение, $\lambda = 0.71073$ Å, графитовый монохроматор). Кристаллы **2** (C₂₈H₂₆FeN₂O₃, $M = 494.36$) триклинные, пр. гр. $P-1$, $a = 9.4026(7)$, $b = 11.2319(9)$, $c = 11.8810(9)$ Å, $\alpha = 95.622(1)^\circ$, $\beta = 112.932(1)^\circ$, $\gamma = 92.739(1)^\circ$, $V = 1144.95(15)$ Å³, $Z = 2$, $\rho_{\text{выч}} = 1.434$ г см⁻³, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.693$ мм⁻¹, $F(000) = 516$. Интенсивности 10267 отражений (из них 4503 независимых, $R_{\text{int}} = 0.0210$) измерены методом ω -сканирования в интервале $2.36^\circ < \theta < 26.00^\circ$ ($-11 \leq h \leq 11$, $-13 \leq k \leq 13$, $-14 \leq l \leq 14$). Адсорбционная коррекция введена на основании измерений интенсивностей эквивалентных отражений [12]. Структура расшифрована прямым методом; все неводородные атомы уточнены полноматричным анизотропным МНК по F^2 (SHELXTL [13]). Все атомы водорода найдены из разностного ряда и уточнены изотропно. Окончательное значение факторов расходимости составило $R_1 = 0.0295$ для 4073 отражений с $I > 2\sigma(I)$ и $wR_2 = 0.0758$ по всему массиву данных с использованием 411 параметров уточнения. GOF = 1.041, $\Delta\rho_{\text{min/max}} = -0.268/0.279$. Кристаллографические данные депонированы в Кембриджском банке структурных данных под номером 1444114.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Рентгеноструктурное исследование выполнено в рамках государственного задания ИОНХ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wirtz L., Schäfer A. // Chem. — Eur. J. 2021. V. 27. № 4. P. 1219–1230. <https://doi.org/10.1002/chem.202003161>
2. Heo R.W., Lee T.R. // J. Organomet. Chem. 1999. V. 578. № 1–2. P. 31–42. [https://doi.org/10.1016/S0022-328X\(98\)01126-7](https://doi.org/10.1016/S0022-328X(98)01126-7)
3. Moriuchi T., Hirao T., Ikeda I. // Organometallics. 1995. V. 14. № 7. P. 3578–3580. <https://doi.org/10.1021/om00007a069>
4. Foucher D.A., Tang B.Z., Manners I. // J. Am. Chem. Soc. 1992. V. 114. № 15. P. 6246–6248. <https://doi.org/10.1021/ja00041a053>
5. Tárraga A., Molina P., Luis López J. // Tetrahedron Lett. 2000. V. 41. № 14. P. 2479–2482. [https://doi.org/10.1016/S0040-4039\(00\)00184-2](https://doi.org/10.1016/S0040-4039(00)00184-2)
6. Pedotti S., Patti A. // J. Organomet. Chem. 2008. V. 693. № 7. P. 1375–1381. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2008.01.038>
7. Liu W.W., Xu Q., Chen B., Liang Y., Ma Y., Liu W.W. // J. Organomet. Chem. 2001. V. 637–639. № 2–3. P. 782–785. [https://doi.org/10.1016/S0022-328X\(01\)00927-5](https://doi.org/10.1016/S0022-328X(01)00927-5)
8. Barr T.H., Watts W.E. // Tetrahedron. 1968. V. 24. № 8. P. 3219–3235. [https://doi.org/10.1016/S0040-4020\(01\)92620-1](https://doi.org/10.1016/S0040-4020(01)92620-1)
9. Constable E.C., Edwards A.J., Marcos M.D., Raithby P.R., Martínez-Manez R., Tenders M.J. // Inorg. Chim. Acta. 1994. V. 224. № 1–2. P. 11–14. [https://doi.org/10.1016/0020-1693\(94\)04147-4](https://doi.org/10.1016/0020-1693(94)04147-4)
10. Zakaria C.M., Ferguson G., Lough A.J., Glidewell C. // Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci. 2002. V. 58. № 5. P. 786–802. <https://doi.org/10.1107/S010876810200976X>
11. Medved'ko A.V., Churakov A.V., Yu H., Li W., Vatsadze S.Z. // Acta Cryst., Sect. E: Cryst. Commun. 2017. V. 73. № 6. P. 856–858. <https://doi.org/10.1107/S2056989017007058>
12. Sheldrick G.M. SADABS, Program for Scanning and Correction of Area Detector Data. Göttingen, Germany: Göttingen University, 2004.
13. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr. 2008. V. 64. № Pt 1. P. 112–122. <https://doi.org/10.1107/S0108767307043930>

SYNTHESIS AND STRUCTURE OF NEW [5]FERROCENOPHANE

A. V. Medved'ko^a, A. V. Churakov^b, D. P. Krut'ko^c, and S. Z. Vatsadze^{a,*}

^aZelinsky Institute of Organic Chemistry, Russian Academy of Sciences, 119991 Moscow, Russian Federation

^bKurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Russian Academy of Sciences, 119991 Moscow, Russian Federation

^cDepartment of Chemistry, Lomonosov Moscow State University, 119991 Moscow, Russian Federation

*E-mail: zurabych@gmail.com

The first example of intramolecular diastereoselective domino reaction of ferrocene 1,1'-bis-enone to [5]ferrocenophane initiated with sodium ethylate was found. The product is [5]ferrocenophane with two pyridyl and one ethoxy substituents arranged asymmetrically in five carbon bridge. Diffraction studies showed that ferrocene is in almost ideal eclipsed conformation. The fan conformation found in the crystal is also preserved in solution, which was determined by NMR spectroscopy.

Keywords: ferrocenophane, chalcone, domino reaction

УДК 547-32, 547.295.9

СТЕАРИН КАК СУБСТРАТ ДЛЯ СИНТЕЗА БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ

© 2023 г. М. М. Сейткалиева^{1,*}, А. В. Вавина¹, Е. Н. Струкова²

Представлено академиком РАН В.П. Ананиковым 06.03.2023 г.

Поступило 23.03.2023 г.

После доработки 18.05.2023 г.

Принято к публикации 24.05.2023 г.

Впервые показана принципиальная возможность использования широко доступного стеарина для получения ионных жидкостей (ИЖ) жирного ряда. Были получены новые амфифильные ИЖ на основе катионов имидазолия, пиридиния и четвертичных соединений аммония, содержащие длинно-цепочечные алкильные заместители. Показано, что синтезированные соединения обладают биологической активностью, сравнимой с известными антимикробными препаратами. Установлено, что ИЖ с одним алкильным заместителем имеют более высокую цитотоксичность и антимикробную активность, по сравнению с дизамещенными производными.

Ключевые слова: ионные жидкости, стеарин, цитотоксичность, антимикробная активность

DOI: 10.31857/S2686953523600113, **EDN:** BJLCVA

ВВЕДЕНИЕ

Ионные жидкости (ИЖ) — соли, состоящие из органических катионов и органических или неорганических анионов, которые могут находиться в жидком состоянии в широком диапазоне температур [1]. Подобно коллоидным и другим супрамолекулярным системам [2–4] ИЖ способны к межмолекулярной самоорганизации, определяющей их уникальные физико-химические свойства [5]. В последние десятилетия были проведены обширные исследования по возможности использования ИЖ в качестве экологически безопасной альтернативы традиционным органическим растворителям [6]. Потенциальное применение ИЖ исследовали в различных областях, таких как катализ, органический синтез, переработка биомассы, энергетика и экология [7–11]. Важным вектором в исследованиях ИЖ является возможность их использования в биологии и медицине [12]. Многие ИЖ проявляют собственную биологическую активность, включая противовирусные, антимикробные и цитотоксические свойства [13–15].

Следует отметить, что для большинства наиболее часто используемых ИЖ источником служат не возобновляемые ресурсы, такие как нефть или природный газ, что оказывает негативное воздействие на экологию. Поэтому все большее внимание в последние годы уделяется возможности получения ИЖ из широкодоступных природных соединений, которые могли бы стать возобновляемой альтернативой реагентам, получаемым из традиционного сырья. Получение новых биологически активных соединений на основе биовозобновляемых субстратов для применения их в качестве антибактериальных средств нового поколения также является важной актуальной задачей [15].

В последние годы внимание исследователей привлекли ИЖ на основе природных жирных кислот, продемонстрировавших свой потенциал в качестве смазочных веществ, гербицидов и растворителей для экстракции [16–18]. В зависимости от природы катионного центра, длины алкильного заместителя и природы аниона некоторые ИЖ на основе жирных кислот проявляют высокую биологическую активность по отношению к нормальным и опухолевым клеточным линиям, бактериям, грибкам и дрожжам [13–15]. Жирные кислоты в качестве аниона в составе аммониевых ИЖ продемонстрировали умеренную активность в отношении грамположительных и грамотрицательных бактерий [19]. Показана потенциальная возможность применения холиновых ИЖ с олеатным, линолеатным и эрукатным

¹Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского, Российская академия наук, 119991 Москва, Россия

²Научно-исследовательский институт по изысканию новых антибиотиков имени Г.Ф. Гаузе, 119021 Москва, Россия

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

анионами в качестве малотоксичных поверхностно-активных веществ [16].

В проведенных ранее исследованиях показано, что для большинства ИЖ активность растет с увеличением длины алкильной цепи, что может быть связано с разными факторами, в том числе с повышением липофильности [20–23]. В случае протонных имидазольевых ИЖ с увеличением длины алкильной цепи цитотоксичность может расти быстрее, чем в случае апротонных ИЖ [24].

Получение насыщенных жирных кислот и их производных с длинной углеводородной цепью в чистом виде является сложной задачей. В виде триглицеридов они, наряду с ненасыщенными кислотами, содержатся в маслах и жирах растительного и животного происхождения (подсолнечное, оливковое масло, карите (ши), твердый животный жир, рыбий жир и др.) [25, 26]. При обработке масел и жиров в основном получают смеси жирных кислот. Для разделения смеси применяются различные методы и подходы, такие как низкотемпературная кристаллизация, адсорбционная хроматография, ферментативное расщепление, молекулярная перегонка, комплексообразование с мочевиной, фракционная кристаллизация из растворителей и др. [27–32].

Одним из наиболее доступных предшественников соединений жирного ряда является стеарин, представляющий собой смесь жирных кислот, преимущественно стеариновой и пальмитиновой. Стеарин в большом количестве может быть получен из жиров и растительных масел, в том числе отходов промышленного производства, и представляет собой многообещающий реагент для получения биопроизводных ИЖ.

В данной работе изучена принципиальная возможность использования стеарина в качестве субстрата для получения ИЖ жирного ряда без выделения кислот в индивидуальном виде. Ожидалось, что такие соединения будут обладать повышенной биологической активностью благодаря наличию длинноцепочечного липофильного агента. Разработанная методика включает получение из стеарина смеси длинноцепочечных йодалканов и дальнейшее ее использование в качестве алкилирующего агента.

Данный подход к введению длинноцепочечных алкильных заместителей был успешно реализован для получения ряда новых амфифильных ИЖ на основе катионов имидазолия, пиридиния и четвертичных соединений аммония. Для полученных амфифильных ИЖ были исследованы цитотоксичность по отношению к линии человеческих клеток НЕК293Т (клетки эмбриональной почки человека) и антимикробная активность по отношению к грамположительным и грамотрицательным бактериям. Были определены зависимости биологической активности полученных ИЖ

от природы катиона, аниона и количества длинноцепочечных алкильных заместителей.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Получение ИЖ. В настоящей работе синтезированы новые ИЖ (1–8) в виде неразделимых смесей двух или трех соединений из коммерчески доступного стеарина, представляющего собой эквивалентную смесь пальмитиновой и стеариновой кислот (схема 1).

Эти смеси ионных соединений с длинными алкильными заместителями подразделяются по типу катиона на N-гетероароматические (имидазольевые $[C_x\text{mim}]I$ (1) и $[C_x\text{mim}]Cl$ (2), пиридиниевые $[C_x\text{py}]I$ (7) и $[C_x\text{py}]Cl$ (8), и четвертичные аммониевые соли $[N_{x,1,1,2(ОН)}]I$ (5) и $[N_{x,1,1,2(ОН)}]Cl$ (6). Также были получены имидазольевые ИЖ с двумя алкильными C_x -заместителями $[(C_x)_2\text{im}]I$ (3) и $[(C_x)_2\text{im}]Cl$ (4).

Процесс получения всех ИЖ включал в себя несколько основных стадий: (I) получение длинноцепочечного йодсодержащего алкилирующего агента; (II) алкилирование третичного или ароматического атома азота с образованием соответствующего катионного центра; (III) замена аниона (схема 1).

Смесь длинноцепочечных йодалканов $C_{15}H_{31}I/C_{17}H_{35}I$ в соотношении 1/1 получена реакцией стеарина с N-йодсукцинимидом в присутствии йода в дихлорэтано при 100°C согласно ранее описанной методике (схема 1) [33].

Формирование катионных центров осуществлялось реакцией алкилирования соответствующих аминов полученной смесью йодалканов. При получении ИЖ с одним длинноцепочечным фрагментом реакцию проводили при 80°C без растворителя. Для получения ИЖ с двумя длинноцепочечными фрагментами использовали толуол в качестве растворителя и трет-бутоксид калия как основание. Для установления влияния природы аниона на биологические свойства полученных ИЖ йодид-анионы заменили на хлорид-анионы с использованием ионообменной смолы Amberlite IRA-400 (хлоридная форма).

Структура и чистота синтезированных соединений были охарактеризованы методами спектроскопии 1H , ^{13}C ЯМР и масс-спектрометрии высокого разрешения с ионизацией электрораспылением (МСВР (ИЭР)). С помощью масс-спектрометрии высокого разрешения было установлено, что каждое соединение состоит из смеси двух или трех продуктов. Соотношение продуктов с заместителями C_{15} и C_{17} определено на основании анализа 1H и ^{13}C ЯМР-спектров.

Температуры плавления $T_{пл}$ большинства смесей ИЖ (1–4, 6–8) были ниже 100°C (41–92°C) и

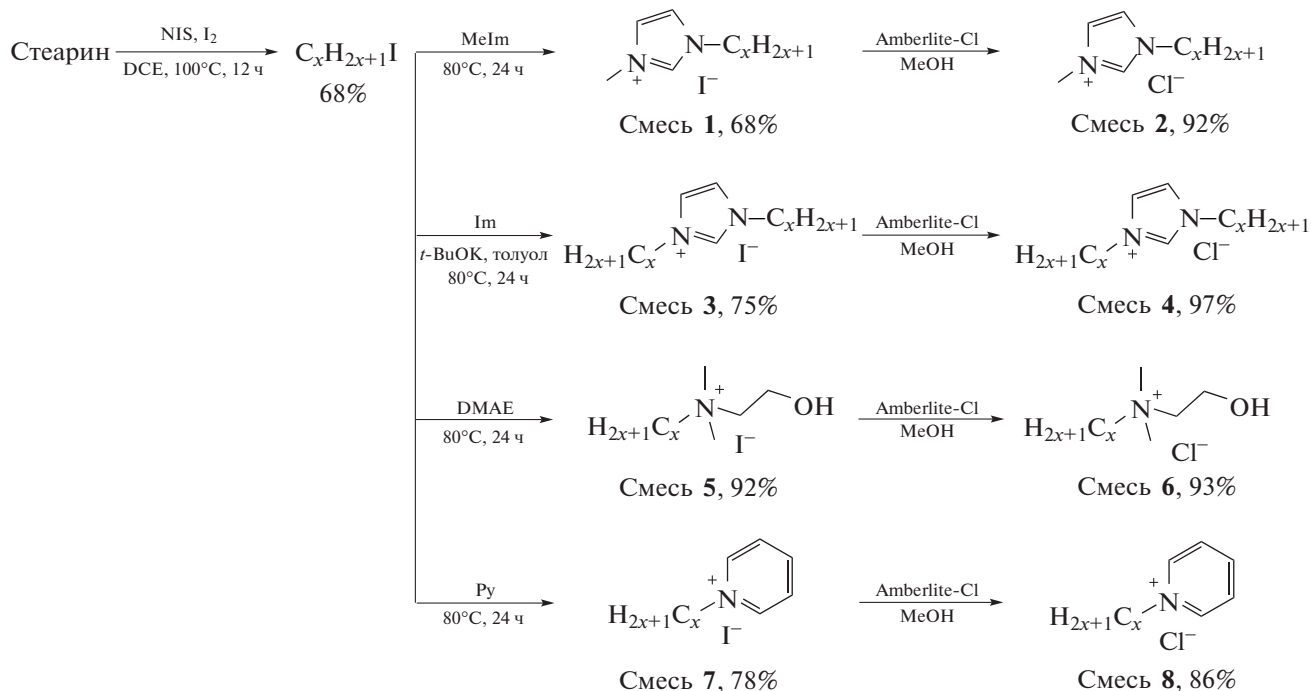


Схема 1. Общая схема синтеза ионных жидкостей с алкильным заместителем C_xH_{2x+1} — ($x = 15, 17$) (NIS — *N*-йодсукцинимид, DCE — 1,2-дихлорэтан, DMAE — *N,N*-диметиламиноэтанол, MeIm — метилимидазол, Im — имидазол).

одной смеси (5) выше 100°C ($176\text{--}178^\circ\text{C}$) ($T_{\text{пл}}$ приведены в разделе ЭКСПЕРИМЕНТ). Все вещества стабильны более 12 мес при температуре $4\text{--}5^\circ\text{C}$.

Цитотоксичность ИЖ. Цитотоксичность полученных ИЖ изучали на клеточной линии НЕК293Т (иммortalизованные клетки эмбриональной почки человека). Значения полумаксимальной цитотоксической концентрации после 24-часового инкубирования (24-ч CC_{50}) представлены в табл. 1.

Наибольшую активность среди синтезированных соединений продемонстрировали ИЖ с одним алкильным C_x -заместителем (табл. 1, строки 1, 2, 5–8). В случае имидазолиевых и пиридиниевых ИЖ хлоридные и йодидные производные для каждого ряда имели статистически близкие значения (табл. 1, строки 1, 2, 5 и 6). Значение CC_{50} для аммониевой ИЖ с одним алкильным C_x -заместителем и йодид-анионом достоверно не отличалось от значений для имидазолиевых и пиридиниевых ИЖ, а производное с хлорид-анионом $[N_{x,1,1,2(\text{OH})}]Cl$ было менее активно, чем $[C_x\text{mim}]Cl$ и $[C_x\text{py}]Cl$ (табл. 1, строки 2, 6 и 7).

Имидазолиевые ИЖ с двумя алкильными C_x -заместителями проявили наименьшую активность, при этом значения для хлоридных и йодидных производных достоверно не различались (табл. 1, строки 7 и 8).

Измеренные значения полумаксимальных цитотоксических концентраций (CC_{50}) для однозамещенных имидазолиевых ИЖ $[C_x\text{mim}]I$ и $[C_x\text{mim}]Cl$ соотносятся со значениями, полученными для структурных гомологов, описанных в литературе.

Так, $[C_x\text{mim}]Cl$ оказался значительно активнее, чем его гомологи с меньшей длиной алкильного заместителя $[C_2\text{mim}]Cl$, $[C_4\text{mim}]Cl$, $[C_6\text{mim}]Cl$ и $[C_{10}\text{mim}]Cl$ (ср. строки 2, 9–12 в табл. 1).

Активность синтезированного в данной работе соединения $[C_x\text{mim}]Cl$ (0.015 ($0.009\text{--}0.020$) мМ) была сравнима с активностью $[C_{16}\text{mim}]Cl$ (0.017 ($0.014\text{--}0.02$) мМ), в то время, как активность $[C_x\text{py}]Cl$ (0.014 ($0.008\text{--}0.020$) мМ) была в несколько раз меньше, чем для $[C_{16}\text{py}]Cl$ (0.004 мМ). Следует отметить, что приведенное опубликованное значения CC_{50} для $[C_{16}\text{py}]Cl$ измерено другим методом и для другой модификации клеточной линии НЕК293.

Согласно некоторым публикациям, имидазолиевые и пиридиниевые ИЖ с алкильным C_{16} -заместителем проявляли противоопухолевую активность. Значения 12-, 24- и 48-часовых полумаксимальных ингибирующих концентраций (IC_{50}) для линии раковых клеток HeLa составили 0.005 мМ (1.59 мкг мл^{-1}), 0.003 мМ (0.87 мкг мл^{-1}), и 0.002 мМ (0.57 мкг мл^{-1}) [35] для $[C_{16}\text{mim}]Cl$ и 0.0046 ± 0.0002 мМ для $[C_{12}\text{py}]Br$ [36].

Таблица 1. Цитотоксичность исследуемых соединений по отношению к клеточной линии НЕК293Т

№	ИЖ ^a	M, г моль ⁻¹	24-ч СС ₅₀ ^б , мМ
1	[C _x mim]I	434.45	0.021 (0.005–0.036)
2	[C _x mim]Cl	342.995	0.015 (0.009–0.020)
3	[(C _x) ₂ im]I ^c	644.85	0.071 (0.048–0.095)
4	[(C _x) ₂ im]Cl ^c	553.405	0.067 (0.038–0.096)
5	[C _x py]I	431.445	0.017 (0.012–0.023)
6	[C _x py]Cl	339.995	0.014 (0.008–0.020)
7	[N _{x,1,1,2(ОН)}]I	441.485	0.025 (0.022–0.028)
8	[N _{x,1,1,2(ОН)}]Cl	350.03	0.037 (0.018–0.056)
9	[C ₂ mim]Cl	146.62	20.89 (18.20–23.58) [24]
10	[C ₄ mim]Cl	174.67	17.46 (15.69–19.22) [24]
11	[C ₆ mim]Cl	202.73	16.760 [21]
12	[C ₁₀ mim]Cl	258.83	0.24 (0.21–0.28) [24]
13	[C ₁₆ mim]Cl	343.00	0.017 (0.014–0.02)
14	[C ₄ py]Cl	171.76	251.480 [21]
15	[C ₁₆ py]Cl	339.99	0.004 (1.15 мкг мл ⁻¹) [34]

^a В смесях ИЖ введено обозначение C_x = C_xH_{2x+1}, где x = 15 или 17; mim – метилимидазолий, im – имидазолий. ^б В скобках приведены 95% доверительные интервалы. ^с Смесью трех веществ [(C_x)₂im]⁺ = [(C₁₅)₂im]⁺ / [(C₁₇)₂im]⁺ / [C₁₇C₁₅im]⁺.

Согласно опубликованным данным для пиридиниевых ИЖ с бромид-анионом, гомологи с большей длиной боковой цепи были более активны в отношении опухолевых клеток. Цитотоксичность (IC₅₀) хлорида цетилпиридиния [C₁₆py]Cl по отношению к опухолевой клеточной линии A549 составила 0.017 мМ (5.79 мг мл⁻¹). Также сообщалось о том, что имидазолиевые ИЖ с двумя алкильными C₁₈-заместителями менее активны, чем одно- и дизамещенные имидазолиевые ИЖ с более короткими алкильными заместителями [36].

Таким образом, ИЖ с одним алкильным C_x-заместителем проявили более высокую активность по отношению к клеточной линии НЕК293Т, чем дизамещенные ИЖ. Природа аниона полученных ИЖ не влияла на значения СС₅₀.

Антибактериальная активность ИЖ. Антибактериальная активность синтезированных соединений исследована в отношении штаммов грамположительных (*Staphylococcus aureus* ATCC 43300 и *Enterococcus faecium* 3576) и грамотрицательных (*Escherichia coli* ATCC 25922, *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 27853, *Klebsiella pneumoniae* ATCC 700603) бактерий.

Полученные данные представлены в табл. 2.

Наилучшую антибактериальную активность в отношении грамположительных *S. aureus* и *E. faecium* среди протестированных соединений показали ИЖ с одним алкильным C_x-заместителем. Имидазолиевые и пиридиниевые ИЖ с хлорид-анионом [C_xmim]Cl и [C_xpy]Cl (табл. 2, строки 2 и 5) были более активны, чем аммониевая [N_{x,1,1,2ОН}]Cl (табл. 2, строка 8). Имидазолиевые ИЖ с двумя алкильными C_x-заместителями показали наименьшую активность по отношению к грамположительным бактериям среди всех протестированных соединений. Дизамещенные ИЖ проявили бóльшую активность в отношении грамположительной *E. faecium* и меньшую активность в отношении *S. aureus* (табл. 2, строки 3 и 4). Замена йодид-анионов на хлорид-анионы во всех случаях привела к увеличению активности (ср. строки 1, 3, 5 и 7 со строками 2, 4, 6 и 8 в табл. 2).

В отношении грамотрицательных бактерий активность различалась в зависимости от вида. В целом изучаемые ИЖ показали хорошую активность в отношении *E. coli* и значительно меньшую – в отношении *P. aeruginosa* и *K. pneumoniae*.

Наилучшую антибактериальную активность по отношению к *E. coli* проявили ИЖ с одним алкильным C_x-заместителем. По аналогии с грамположительными бактериями, хлориды в большинстве случаев были более активны, чем йодиды (ср. строки 2, 6 и 8 со строками 1, 5 и 7 в табл. 2). Имидазолиевые ИЖ, функционализированные алкильным C_x-заместителем в двух положениях, были малоактивны и/или не показали никакой активности по отношению к грамотрицательным бактериям (табл. 2, строки 3 и 4).

В отношении *P. aeruginosa* и *K. pneumoniae* активность проявили [C_xmim]I, C_xmim]Cl, [C_xpy]I, [C_xpy]Cl и [N_{x,1,1,2ОН}]I (табл. 2, строки 1,2,5–7).

Активность большинства синтезированных соединений значительно превышает активность исходного стеарина. Также некоторые синтезированные ИЖ (табл. 2, строки 2, 5, 6) проявили активность, сравнимую с антибиотиком левофлоксацином.

Результаты, полученные в работе, соотносятся с данными, опубликованными ранее. Полученные значения минимальной подавляющей концентрации для эквивалентной смеси ИЖ с алкильными C₁₅- и C₁₇-заместителями соотносятся со значениями для ряда C₁₂–C₁₆ (табл. 2, строки 11–13). Опубликованные значения МПК для наиболее активного соединения [C₁₆mim]Cl в отношении *S. aureus* и *E. coli* составили 4 и 8 мг л⁻¹ соответственно [38]. Таким образом, синтезированные [C_xmim]I и [C_xmim]Cl проявили большую активность по отношению к этим видам бактерий: 0.53 и 0.43 мг л⁻¹ для *S. aureus* и 2.11 и 1.72 мг л⁻¹ для *E. coli* соответственно. Однако различия могут быть свя-

Таблица 2. Антибактериальная активность синтезированных ИЖ (МПК – минимальная подавляющая концентрация)

№	ИЖ	Грамположительные бактерии				Грамотрицательные бактерии			
		<i>S. aureus</i>		<i>E. faecium</i>		<i>E. coli</i>		<i>P. aeruginosa</i>	
		МПК, мг л ⁻¹	МПК, мкМ	МПК, мг л ⁻¹	МПК, мкМ	МПК, мг л ⁻¹	МПК, мкМ	МПК, мг л ⁻¹	МПК, мкМ
1	[C _x mim]I	0.53	1.21	0.53	1.21	2.11	4.85	16.87	38.84
2	[C _x mim]Cl	0.43	1.25	0.43	1.25	1.72	5.01	6.8	19.82
3	[(C _x) ₂ im]I	135	209.35	8.44	13.09	— ^a	— ^a	— ^a	— ^a
4	[(C _x) ₂ im]Cl	23.13	41.79	5.78	10.45	370	668.59	185	334.29
5	[C _x py]I	0.48	1.11	0.48	1.11	2.5	5.79	20	46.37
6	[C _x py]Cl	0.45	1.32	0.45	1.32	1.41	4.14	22.5	66.18
7	[N _{x,1,1,2(ОН)}]I	0.69	1.55	0.68	1.55	2.73	6.19	21.88	49.55
8	[N _{x,1,1,2(ОН)}]Cl	0.63	1.79	0.63	1.79	2.5	7.14	305	871.35
9	Стеарин (C ₁₅ H ₃₃ COOH/ C ₁₇ H ₃₅ COOH = 1/1)	110	406.75	110	406.75	440	1629.98	440	1626.98
10	Левовлоксацин	0.25	0.69	0.25	0.69	0.35	1.38	0.50	1.38
11	[C ₁₂ mim]Cl	5.16	18 [37]	н.д.	н.д.	20.94	73 [37]	166.4	580 [37]
12	[C ₁₄ mim]Cl	5.04	16 [37]	н.д.	н.д.	10.4	33 [37]	83.14	264 [37]
13	[C ₁₆ mim]Cl	4 [38]	11.66	н.д.	н.д.	8 [38]	23.32	н.д.	н.д.
14	[C ₁₆ py]Cl	<0.5 [39]	<1.47	<0.5 [39]	<1.47	16 [39]	47.06	3200 [39]	9412
15	[C ₁₆ py][Br]	5.76	15 [40]	0.77	2 [40]	5	13 [40]	н.д.	н.д.
16	[N _{14,1,1,2(ОН)}]Br	7.81 [41]	21.31	1.95 [41]	5.32	15.62 [41]	42.63	125 [41]	7.82 [41]
17	[N _{16,1,1,2(ОН)}]Br	1.95 [41]	4.94	0.98 [41]	2.48	7.81 [41]	19.8	250 [41]	633.75
18	[N _{18,1,1,2(ОН)}]Br	1.95 [41]	4.6	1.95 [41]	4.6	31.25 [41]	73.96	125 [41]	295.83

^a Эффект отсутствует; н.д. – нет данных.

заны с различными штаммами бактерий и методиками эксперимента.

Антимикробная активность $[C_xpy]Cl$ и $[C_xpy]I$ сравнима с минимальной подавляющей концентрацией для хлорида цетилпиридиния $[C_{16}py]Cl$ в отношении грамположительных *S. aureus* и *E. faecium* и грамотрицательной *E. coli* (ср. строки 5, 6 и 14 в табл. 2). Значения МПК для $[C_{16}py]Br$ были выше (меньшая активность) (табл. 2, строка 15), чем для $[C_{16}py]Cl$, $[C_xpy]Cl$ и $[C_xpy]I$.

Ранее было показано, что имидазольные ИЖ с коротким алкильным заместителем (C_2 – C_{10}) проявляют более низкую активность по сравнению с длинноцепочечными ИЖ. Антимикробная активность растет с увеличением длины алкильного заместителя, однако при переходе от C_{16} к C_{18} начинает уменьшаться. Такая зависимость была обнаружена как в отношении грамположительных (*S. aureus*, *E. faecium*, *E. hirae*), так и в отношении грамотрицательных бактерий (*E. coli*), а также для грибов [42]. Такой же эффект наблюдали для аммониевых ИЖ с бромид-анионом (табл. 2, строки 16–18). Активность ИЖ увеличилась для алкильного C_{16} -заместителя по сравнению с C_{14} , а затем снова уменьшилась при C_{18} [41].

Полученные $[N_{x,1,1,2(OH)}]I$ и $[N_{x,1,1,2(OH)}]Cl$ в большинстве случаев были активнее, чем $[N_{16,1,1,2(OH)}]Br$ (ср. строки 7, 8 и 17 в табл. 2), что также может быть связано с природой аниона, различными штаммами бактерий и методиками эксперимента.

Таким образом, наибольшую антибактериальную активность против изученных штаммов грамположительных и грамотрицательных бактерий показали ИЖ с одним алкильным C_x -заместителем. ИЖ с йодид-анионами были чуть менее активны, чем ИЖ с хлорид-анионами.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Реагенты. Химические реагенты: 1-метилимидазол, имидазол (99%) (Acros Organics); *N,N*-диметиламиноэтанол, пиридин (>99%), трет-бутилат калия (Sigma Aldrich); Amberlite IRA-400 (хлоридная форма), NIS (97%) (ABCR); стеарин – эквимольная смесь пальмитиновой ($C_{15}H_{31}COOH$) и стеариновой ($C_{17}H_{35}COOH$) кислот (Русхим). Реагенты использованы в большинстве случаев без дополнительных процедур очистки. Соотношение компонентов в стеарине (~1/1) было определено по интегралам количественных спектров 1H и $^{13}C\{^1H\}$ ЯМР в режиме обратной прерываемой развязки. Метилимидазол и пиридин были предварительно очищены от возможных примесей перегонкой над натрием и КОН соответственно. 1,2-Дихлорэтан перегоняли над CaH_2 непосредственно перед проведением реакции.

Клеточную культуру НЕК293Т (клетки эмбриональной почки человека, АТСС; приобретены в Российской коллекции клеточных культур клеточек позвоночных, Институт цитологии РАН, Санкт-Петербург, Россия) культивировали в прозрачных пластиковых чашках (Corning Inc., США) или в 96-луночных плоскодонных микропланшетах (Corning Inc., США) в среде Dulbecco's Modified Eagle Medium с 4.5 г л⁻¹ D-глюкозы и 4.0 мМ L-глутамина (Gibco, Thermo Fischer Scientific, США) с добавлением 10% эмбриональной бычьей сыворотки (FBS, Gibco, Thermo Fischer Scientific, США) и 100 ед. мл⁻¹ пенициллина и стрептомицина (Gibco, Thermo Fischer Scientific, США) в CO₂-инкубаторе (Binder CB 53, Binder GmbH, Германия) при 37°C, влажности 95%, 5% CO₂.

Процедуры. Спектры ЯМР зарегистрированы на спектрометрах Bruker DRX 500, Bruker Avance III 400 и Bruker Fourier 300, работающих на частотах 500.1, 400.1 и 300.1 МГц для ядер 1H , 125, 100 и 75 МГц для ядер ^{13}C соответственно. Химические сдвиги для ядер 1H , $^{13}C\{^1H\}$ ЯМР указаны по отношению к остаточным сигналам растворителей $CDCl_3$ (1H : $\delta = 7.26$ м. д., ^{13}C : $\delta = 77.16$ м. д.) или $DMSO-d_6$ (1H : $\delta = 2.50$ м. д., ^{13}C : $\delta = 39.52$ м. д.). Мультиплетность пиков обозначена следующим образом: синглет (с), дублет (д), триплет (т), квартет (к), пентет (п), мультиплет (м), дублет дублетов (дд), триплет триплетов (тт), уширенный квартет (уш. к). Полученные данные обрабатывали с помощью программного пакета Bruker Topspin 2.1.

Масс-спектры высокого разрешения (МСВР) регистрировали на приборе Bruker maXis QTOF (тандемный квадрупольный/времяпролетный масс-анализатор) (Германия), оборудованном источником ионизации электрораспылением (ИЭР). Диапазон сканирования m/z 50–1400. Внешнюю калибровку шкалы масс осуществляли с помощью низкоконцентрированного калибровочного раствора “Tuning mix” (Agilent Technologies). Образцы вводили шприцом марки Hamilton RN 1750 (Швейцария). Измерения проводились в режиме регистрации положительных ионов (+) (заземленная игла распыления, высоковольтный капилляр 4500 В; разность потенциалов с защитным экраном спрея –500 В) и отрицательных ионов (–) (заземленная игла распыления, высоковольтный капилляр –4000 В; разность потенциалов с защитным экраном спрея 500 В). Скорость потока при вводе контролировали шприцевым насосом (3 мкл мин⁻¹). Азот использовался в качестве газа-распылителя (1 бар) и газа осушителя (4.0 л мин⁻¹, 200°C). Полученные данные обрабатывали с помощью программного пакета Bruker Data Analysis 5.0.

Температуры плавления синтезированных соединений определяли с помощью прибора компании Cole-Parmer Ltd (Великобритания).

Цитотоксичность. Цитотоксичность веществ изучали с помощью теста MTS, как описано в [43]. Клетки НЕК293Т рассаживали в 96-луночные микропланшеты (по 10000 клеток на лунку). Внешние лунки заполняли 200 мкл деионизированной воды, чтобы избежать эффекта испарения. Перед испытаниями клетки культивировали в течение 48 ч, затем инкубировали с растворами исследуемых соединений в культуральной среде в течение 24 ч. Эти же растворы вносили в пустые лунки на том же микропланшете для учета влияния исследуемых веществ на оптическую плотность. Для каждого вещества проводили не менее трех независимых измерений. Раствор Triton X-100 (Sigma Aldrich, Германия) в культуральной среде и саму среду использовали в качестве положительного и отрицательного контроля соответственно. После инкубации в лунки добавляли реагент MTS (CellTiter 96 Aqueous One Solution Cell Proliferation Assay, Promega, США) и инкубировали микропланшеты еще 4 ч. Оптическую плотность измеряли при 492 и 650 нм с помощью спектрофотометра Multiskan GO (Thermo Fisher Scientific, США), а разницу между полученными значениями использовали в последующих расчетах в программах Microsoft Excel 2010 (Microsoft) и Prism 5 (GraphPad). Для исследуемых веществ определяли полумаксимальную цитотоксическую концентрацию после 24-часовой инкубации (24-ч CC_{50}).

Антибактериальная активность. Эксперименты по определению антимикробной активности выполняли по методике [44]. Тестирование проводили в 2–3 повторностях методом микроразведений в бульоне по методике CLSI с микробной нагрузкой $(4-6) \times 10^5$ КОЕ мл⁻¹. Использованы два грамположительных (*S. aureus* ATCC 43300 и *E. faecium* 3576) и три грамотрицательных штамма бактерий (*E. coli* ATCC 25922, *P. aeruginosa* ATCC 27853, *K. pneumoniae* ATCC 700603). Левофлаксацин использовали в качестве положительного контроля. Бактерии выращивали на чашках Петри со средой Mueller–Hinton agar (Becton Dickinson) в течение 18 ч при 37°C. Затем выращенные штаммы бактерий были использованы для приготовления суспензий клеток в бульоне Mueller–Hinton broth $((4-6) \times 10^5$ КОЕ мл⁻¹, Becton Dickinson) и эти суспензии вносили в 96-луночные микропланшеты, заполненные последовательно разведенными тестируемыми соединениями в соотношении 1 : 1. Микропланшеты инкубировали в течение 20–22 ч при 37°C. Минимальную подавляющую концентрацию вещества определяли визуально.

Экспериментальные процедуры

Получение смеси йодалканов $C_{15}H_{31}I/C_{17}H_{35}I$. Стеарин (5.59 г, 21 ммоль), *N*-йодсукцинимид (13.5 г, 60 ммоль) и йод (5.08 г, 20 ммоль) растворяли в 200 мл 1,2-дихлорэтана. Реакцию проводили в колбе высокого давления при перемешивании и температуре 100°C в течение 12 ч. Затем реакционной смеси давали остыть до комнатной температуры, экстрагировали насыщенным водным раствором тиосульфата натрия (5×10 мл), сушили над сульфатом натрия и упаривали на роторном испарителе. Чистый продукт получали методом колоночной хроматографии на силикагеле (элюент — петролейный эфир). Получили маслообразный продукт розового цвета, кристаллизующийся при 4–5°C, выход 5.03 г (68%). Отношение $C_{15}H_{33}I/C_{17}H_{35}I = 1/1$. ¹H ЯМР (300 МГц, CDCl₃, δ , м. д.): 3.18 (т, *J* 7.0 Гц, 2H), 1.82 (п, *J* 7.1 Гц, 2H), 1.43–1.20 (м, 26H), 0.88 (т, *J* 6.6 Гц, 3H). ¹³C{¹H} ЯМР (75 МГц, CDCl₃, δ , м. д.): 33.62, 31.96, 30.55, 29.72, 29.69, 29.65, 29.58, 29.46, 29.39, 28.58, 22.72, 14.15, 7.22.

Получение ИЖ. Соответствующий амин (1 ммоль) и смесь йодалканов (0.388 мг, 1.1 ммоль) при перемешивании нагревали при 80°C в течение 24 ч. После охлаждения реакционную смесь суспензировали в 5 мл диэтилового эфира, фильтровали и промывали диэтиловым эфиром (5×5 мл). Полученный порошок перекристаллизовывали из этилацетата. Для обозначения смеси ИЖ введено обозначение C_x ($C_xH_{2x+1} = C_{15}H_{31}, C_{17}H_{35}$).

[C_x mim]/I (смесь 1). Выход 0.305 г (68%), бесцветные кристаллы, $T_{пл.} = 61-62^\circ\text{C}$. Отношение $[C_{15}mim]/[C_{17}mim]I = 1/1$. ¹H ЯМР (500 МГц, DMSO-*d*₆, δ , м. д.): 9.12 (д, *J* 1.8 Гц, 1H), 7.78 (т, *J* 1.8 Гц, 1H), 7.71 (т, *J* 1.8 Гц, 1H), 4.15 (т, *J* 7.2 Гц, 2H), 3.85 (с, 3H), 1.77 (п, *J* 7.2 Гц, 2H), 1.34–1.17 (м, 26H), 0.85 (т, *J* 6.8 Гц, 3H). ¹³C{¹H} ЯМР (125 МГц, DMSO-*d*₆, δ , м. д.): 136.45, 123.57, 122.23, 48.74, 35.77, 31.26, 29.35, 29.01, 28.98, 28.92, 28.79, 28.67, 28.35, 25.46, 22.06, 13.92. МСВР (ИЭР), *m/z*: 321.3281 [M^+], рассчитано для $C_{21}H_{41}N_2^+$: 321.3264 ($\Delta = 5.3$ ppm); 293.2965 [M^+], рассчитано для $C_{19}H_{37}N_2^+$, 293.2951 ($\Delta = 4.8$ ppm).

[$N_{x,1,1,2(OH)}I$] (смесь 5). Выход 0.422 г (92%), бесцветные кристаллы, $T_{пл.} = 176-178^\circ\text{C}$. Отношение $[N_{15,1,1,2(OH)}I]/[N_{17,1,1,2(OH)}I] = 1/1$. ¹H ЯМР (500 МГц, DMSO-*d*₆, δ , м. д.): 5.23 (т, *J* 5.0 Гц, 1H), 3.82 (к, *J* 5.0 Гц, 2H), 3.40–3.34 (м, 2H), 3.34–3.25 (м, 2H), 3.05 (с, 6H), 1.72–1.61 (м, 2H), 1.45–1.05 (м, 26H), 0.86 (т, *J* 6.8 Гц, 3H). ¹³C{¹H} ЯМР (125 МГц, DMSO-*d*₆, δ , м. д.): 64.58, 64.09, 54.90, 50.78, 31.26, 29.02, 28.98, 28.91, 28.77, 28.67, 28.47, 25.75, 22.06, 21.74, 13.92. МСВР (ИЭР), *m/z*: 328.3596 [M^+], рассчитано для $C_{21}H_{46}NO^+$: 328.3574 ($\Delta = 6.7$ ppm);

300.3287 [M⁺]; рассчитано для C₁₉H₄₂NO⁺, 300.3261 (Δ = 8.7 ppm).

[C_xPy]I (смесь 7). Выход 0.337 г (78%), светло-желтые кристаллы, T_{пл.} = 91–92°C. Отношение [C₁₅Py]I/[C₁₇Py]I = 1/1. ¹H ЯМР (500 МГц, DMSO-d₆, δ, м. д.): 9.11 (дд, J 6.7, 1.1 Гц, 2H), 8.62 (дд, J 7.7, 1.3 Гц, 1H), 8.17 (дд, J 7.6 Гц, 6.6 Гц, 2H), 4.61 (т, J 7.5 Гц, 2H), 1.91 (п, J 7.4 Гц, 2H), 1.34–1.17 (м, 26H), 0.85 (т, J 6.8 Гц, 3H). ¹³C{¹H} ЯМР (125 МГц, DMSO-d₆, δ, м. д.): 145.46, 144.70, 128.06, 60.73, 31.26, 30.67, 29.01, 28.97, 28.88, 28.75, 28.67, 28.35, 25.36, 22.06, 13.92. МСВР (ИЭР), m/z: 318.3156 [M⁺], рассчитано для C₂₂H₄₀N⁺: 318.3155 (Δ = 0.3 ppm); 290.2857 (M⁺), рассчитано для C₂₀H₃₆N⁺: 290.2842 (Δ = 5.2 ppm).

Получение дизамещенных ИЖ. Имидазол (0.034 г, 0.5 ммоль), смесь йодалканов (0.384 г, 1.05 ммоль) и третбутоксид калия (0.059 г, 0.53 ммоль) суспендировали в 2 мл толуола, грели в закрытой пробирке при перемешивании при 80°C в течение 24 ч. После охлаждения реакционную смесь фильтровали через целит, упаривали и перекристаллизовывали из этилацетата.

[(C_x)₂im]I (смесь 3). Выход 0.25 г (75%), белый порошок, T_{пл.} = 54–55°C. Получена смесь продуктов [(C₁₅)₂im]I/[(C₁₇)₂im]I/[C₁₇C₁₅im]I. Отношение [C₁₅]/[C₁₇] = 1/1. ¹H ЯМР (500 МГц, DMSO-d₆, δ, м. д.): 9.22 (с, 1H), 7.81 (д, J 1.6 Гц, 2H), 4.17 (т, J 7.0 Гц, 4H), 1.78 (п, J 7.1 Гц, 4H), 1.31–1.13 (м, 53H), 0.85 (т, J 6.8 Гц, 6H). ¹³C{¹H} ЯМР (125 МГц, DMSO-d₆, δ, м. д.): 135.93, 122.47, 48.82, 31.26, 29.16, 29.02, 28.98, 28.88, 28.83, 28.67, 28.27, 25.38, 22.06, 13.91. МСВР (ИЭР), m/z: 545.5782 [M⁺], рассчитано для катиона C₃₇H₇₃N₂⁺: 545.5768 (Δ = 2.6 ppm); 517.5472 [M⁺], рассчитано для катиона C₃₅H₆₉N₂⁺: 517.5455 (Δ = 3.3 ppm); 489.5158 [M⁺], рассчитано для катиона C₃₃H₆₅N₂⁺: 489.5142 (Δ = 3.3 ppm).

Получение ИЖ с хлорид-анионом. Соответствующую соль с йодид-анионом (0.1 г) растворяли в 10 мл метанола и пропускали через хроматографическую колонку диаметром 1 см, содержащую 10 г анионообменной смолы Amberlite IRA-400 (хлоридная форма) со скоростью 1 капля/сек. Полученный раствор упаривали на ротаторном испарителе при комнатной температуре.

[C_xmim]Cl (смесь 2). Выход 0.073 г (92%), белый порошок, T_{пл.} = 41–49°C. Отношение [C₁₅mim]Cl/[C₁₇mim]Cl = 1/1. ¹H ЯМР (500 МГц, DMSO-d₆, δ, м. д.): 9.23 (д, J 1.9 Гц, 1H), 7.79 (т, J 1.8 Гц, 1H), 7.73 (т, J 1.8 Гц, 1H), 4.16 (т, J 7.2 Гц, 2H), 3.86 (с, 3H), 1.77 (п, J 7.3 Гц, 2H), 1.32–1.18 (м, 26H), 0.86 (т, J 6.8 Гц, 3H). ¹³C{¹H} ЯМР (125 МГц, DMSO-d₆, δ, м. д.): 136.54, 123.56,

122.23, 48.71, 35.70, 31.25, 29.36, 29.01, 28.98, 28.92, 28.80, 28.67, 28.35, 25.47, 22.05, 13.92. МСВР (ИЭР), m/z: 321.3282 [M⁺], рассчитано для катиона C₂₁H₄₁N₂⁺: 321.3264 (Δ = 5.6 ppm); 293.2972 [M⁺], рассчитано для катиона C₁₉H₃₇N₂⁺: 293.2951 (Δ = 7.2 ppm).

[N_{x,1,1,2(OH)}]Cl (смесь 6). Выход 0.074 г (93%), белый порошок, T_{пл.} = 71–76°C. Отношение [N_{15,1,1,2(OH)}]Cl/[N_{17,1,1,2(OH)}]Cl = 1/1. ¹H ЯМР (500 МГц, DMSO-d₆, δ, м. д.): 5.53 (т, J 5.1 Гц, 1H), 3.81 (уш.к., J 4.9 Гц, 2H), 3.42–3.36 (м, 2H), 3.36–3.28 (м, 3H), 3.07 (с, 6H), 1.73–1.60 (м, 2H), 1.33–1.16 (м, 26H), 0.86 (т, J 6.8 Гц, 3H). ¹³C{¹H} ЯМР (125 МГц, DMSO-d₆, δ, м. д.): 64.54, 64.02, 54.81, 50.75, 31.26, 29.02, 28.99, 28.97, 28.92, 28.80, 28.67, 28.49, 25.78, 22.06, 21.75, 13.92. МСВР (ИЭР), m/z: 328.3598 [M⁺], рассчитано для катиона C₂₁H₄₆NO⁺: 328.3574 (Δ = 7.3 ppm); 300.3293 [M⁺], рассчитано для катиона C₁₉H₄₂NO⁺: 300.3261 (Δ = 10.6 ppm).

[C_xpy]Cl (смесь 8). Выход 0.067 г (86%), светло-желтые кристаллы, T_{пл.} = 57–63°C. Отношение [C₁₅Py]Cl/[C₁₇Py]Cl = 1/1. ¹H ЯМР (300 МГц, DMSO-d₆, δ, м. д.): 9.16 (дд, J 6.6 Гц, 1.3, 2H), 8.62 (тт, J 7.8 Гц, 1.3, 1H), 8.18 (дд, J 7.8 Гц, 6.5, 2H), 4.62 (т, J 7.4 Гц, 2H), 1.91 (п, J 7.4 Гц, 2H), 1.38–1.11 (м, 26H), 0.86 (т, J 6.9, 3H). ¹³C{¹H} ЯМР (75 МГц, DMSO-d₆, δ, м. д.): 145.94, 145.27, 128.55, 61.17, 31.76, 31.21, 29.51, 29.47, 29.38, 29.26, 29.18, 28.86, 25.87, 22.57, 14.43. МСВР (ИЭР), m/z: 318.3165 [M⁺], рассчитано для катиона C₂₂H₄₀N⁺: 318.3155 (Δ = 3.1 ppm); 290.2865 [M⁺], рассчитано для катиона C₂₀H₃₆N⁺: 290.2842 (Δ = 7.9 ppm).

[(C_x)₂im]Cl (смесь 4). Выход 0.083 г (97%), белый порошок, T_{пл.} = 54–55°C. Получена смесь продуктов [(C₁₅)₂im]Cl/[(C₁₇)₂im]Cl/[C₁₇C₁₅im]Cl. Отношение [C₁₅]/[C₁₇] = 1/1. ¹H ЯМР (400 МГц, DMSO-d₆, δ, м. д.): 9.42 (с, 1H), 7.81 (д, J 1.6 Гц, 2H), 4.19 (т, J 7.1 Гц, 4H), 1.81 (п, J 7.1 Гц, 4H), 1.35–1.15 (м, 50H), 0.86 (т, J 6.8 Гц, 6H). ¹³C{¹H} ЯМР (100 МГц, DMSO-d₆, δ, м. д.): 136.48, 122.80, 49.26, 31.53, 29.54, 29.27, 29.25, 29.23, 29.15, 29.08, 28.90, 28.59, 25.77, 22.28, 14.07. МСВР (ИЭР), m/z: 545.5778 [M⁺], рассчитано для катиона C₃₇H₇₃N₂⁺: 545.5768 (Δ = 1.8 ppm); 517.5464 [M⁺], рассчитано для катиона C₃₅H₆₉N₂⁺: 517.5455 (Δ = 1.8 ppm); 489.5152 [M⁺], рассчитано для катиона C₃₃H₆₅N₂⁺: 489.5142 (Δ = 2.0 ppm).

ВЫВОДЫ

Новые ионные жидкости с длинными алкильными заместителями были получены на основе

имидазолиевых, пиридиниевых и холиниевых каркасов и широкодоступного стеарина, представляющего собой эквимольную смесь двух насыщенных алифатических жирных кислот — пальмитиновой и стеариновой. Установлено, что ИЖ с одним алкильным C_x -заместителем обладают более высокой цитотоксичностью и антимикробной активностью, по сравнению с дизамещенными ИЖ. Значение цитотоксичности не зависело от природы аниона во всех случаях. Антимикробная активность соединений зависит от структуры соединений и вида бактерий. ИЖ с хлорид-анионом продемонстрировали более высокую антимикробную активность по отношению к грамположительным *S. aureus* и *E. faecium* и грамотрицательной *E. coli*.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят к.б.н. К.С. Егорову за помощь в организации экспериментов по определению цитотоксичности соединений и к.х.н. К.И. Галкина за полезные обсуждения при подготовке статьи.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа была выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 21-73-10262).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Welton T. // Biophys. Rev. 2018. V. 10. № 3. P. 691–706.
<https://doi.org/10.1007/s12551-018-0419-2>
2. Koroleva M.Yu., Yurtov E.V. // Russ. Chem. Rev. 2022. V. 91. № 5. P. RCR5024.
<https://doi.org/10.1070/rcr5024>
3. Arzhakova O.V., Arzhakov M.S., Badamshina E.R., Bryuzgina E.B., Bryuzgin E.V., Bystrova A.V., Vaganov G.V., Vasilevskaya V.V., Vdovichenko A.Yu., Gallyamov M.O., Gumerov R.A., Didenko A.L., Zefirov V.V., Karpov S.V., Komarov P.V., Kulichikhin V.G., Kurochkin S.A., Larin S.V., Malkin A.Ya., Milenin S.A., Muzafarov A.M., Molchanov V.S., Navrotskiy A.V., Novakov I.A., Panarin E.F., Panova I.G., Potemkin I.I., Svetlichny V.M., Sedush N.G., Serenko O.A., Uspenskii S.A., Philippova O.E., Khokhlov A.R., Chvalun S.N., Sheiko S.S., Shibaev A.V., Elmanovich I.V., Yudin V.E., Yakimansky A.V., Yaroslavov A.A. // Russ. Chem. Rev. 2022. V. 91. № 12. RCR5062.
<https://doi.org/10.57634/RCR5062>
4. Antipin I.S., Alifimov M.V., Arslanov V.V., Burilov V.A., Vatsadze S.Z., Voloshin Ya.Z., Volcho K.P., Gorbachuk V.V., Gorbunova Yu.G., Gromov S.P., Dudkin S.V., Zaitsev S.Yu., Zakharova L.Ya., Ziganshin M.A., Zolotukhina A.V., Kalinina M.A., Karakhanov E.A., Kashapov R.R., Koifman O.I., Konovalov A.I., Korenev V.S., Maksimov A.L., Mamardashvili N.Zh., Mamardashvili G.M., Martynov A.G., Mustafina A.R., Nugmanov R.I., Ovsyannikov A.S., Padnya P.L., Potapov A.S., Selektor S.L., Sokolov M.N., Solovieva S.E., Stoikov I.I., Stuzhin P.A., Suslov E.V., Ushakov E.N., Fedin V.P., Fedorenko S.V., Fedorova O.A., Fedorov Yu.V., Chvalun S.N., Tsivadze A.Yu., Shtykov S.N., Shurpik D.N., Shcherbina M.A., Yakimova L.S. // Russ. Chem. Rev. 2021. V. 90. № 8. P. 895–1107.
<https://doi.org/10.1070/RCR5011>
5. Azov V.A., Egorova K.S., Seitkalieva M.M., Kashin A.S., Ananikov V.P. // Chem. Soc. Rev. 2018. V. 47. № 4. P. 1250–1284.
<https://doi.org/10.1039/c7cs00547d>
6. Ohno H., Yoshizawa-Fujita M., Kohno Y. // Bull. Chem. Soc. Jpn. 2019. V. 92. № 4. P. 852–868.
<https://doi.org/10.1246/bcsj.20180401>
7. Wang H., Gurau G., Rogers R.D. // Chem. Soc. Rev. 2012. V. 41. № 4. P. 1519–1537.
<https://doi.org/10.1039/c2cs15311d>
8. Welton T. // Coord. Chem. Rev. 2004. V. 248. № 21–24. P. 2459–2477.
<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2004.04.015>
9. MacFarlane D.R., Tachikawa N., Forsyth M., Pringle J.M., Howlett P.C., Elliott G.D., Davis J.H., Watanabe M., Simon P., Angell C.A. // Energy Environ. Sci. 2014. V. 7. № 1. P. 232–250.
<https://doi.org/10.1039/c3ee42099j>
10. Antuganov D.O., Nadporojskii M.A., Kondratenko Yu.A. // Mendelev Commun. 2022. V. 32. № 3. P. 408–410.
<https://doi.org/10.1016/j.mencom.2022.05.040>
11. Krasovskiy V.G., Gorbatshevich O.B., Talalaeva E.V., Glukhov L.M., Chernikova E.A., Kustov L.M. // Mendelev Commun. 2022. V. 32. № 4. P. 551–553.
<https://doi.org/10.1016/j.mencom.2022.07.039>
12. Marrucho I.M., Branco L.C., Rebelo L.P.N. // Annu. Rev. Chem. Biomol. Eng. 2014. V. 5. № 1. P. 527–546.
<https://doi.org/10.1146/annurev-chembioeng-060713-040024>
13. Egorova K.S., Gordeev E.G., Ananikov V.P. // Chem. Rev. 2017. V. 117. № 10. P. 7132–7189.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00562>
14. Simoes M., Pereira A.R., Simoes L.C., Cagide F., Borges F. // Drug Discov. Today. 2021. V. 26. № 6. P. 1340–1346.
<https://doi.org/10.1016/j.drudis.2021.01.031>
15. Vereshchagin A.N., Frolov N.A., Egorova K.S., Seitkalieva M.M., Ananikov V.P. // Int. J. Mol. Sci. 2021. V. 22. № 13. P. 6793.
<https://doi.org/10.3390/ijms22136793>
16. Ali M.K., Moshikur R.M., Wakabayashi R., Tahara Y., Moniruzzaman M., Kamiya N., Goto M. // J. Colloid. Interface Sci. 2019. V. 551. P. 72–80.
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2019.04.095>
17. Raj T., Chandrasekhar K., Park J., Varjani S., Sharma P., Kumar D., Yoon J.J., Pandey A., Kim S.H. // Chemosphere. 2022. V. 307. Part 2. P. 135787.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.135787>
18. Gusain R., Khatri O.P. // RSC Adv. 2016. V. 6. № 5. P. 3462–3469.
<https://doi.org/10.1039/c5ra25001c>
19. Oulego P., Faes J., González R., Viesca J.L., Blanco D., Battez A.H. // J. Mol. Liq. 2019. V. 292. P. 111451.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111451>
20. Gundolf T., Weyhing-Zerrern N., Sommer J., Kalb R., Schoder D., Rossmann P., Mester P. // ACS Sustainable Chem. Eng. 2019. V. 7. № 19. P. 15865–15873.
<https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b06201>

21. *Dzhemileva L.U., D'yakonov V.A., Seitkalieva M.M., Kulikovskaya N.S., Egorova K.S., Ananikov V.P.* // *Green Chem.* 2021. V. 23. № 17. P. 6414–6430. <https://doi.org/10.1039/d1gc01520f>
22. *Gal N., Malferrari D., Kolusheva S., Galletti P., Tagliavini E., Jelinek R.* // *Biochim. Biophys. Acta* 2012. V. 1818. № 12. P. 2967–2974. <https://doi.org/10.1016/j.bbamem.2012.07.025>
23. *Wu S., Zeng L., Wang C., Yang Y., Zhou W., Li F., Tan Z.* // *J. Hazard. Mater.* 2018. V. 348. P. 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.01.028>
24. *Egorova K.S., Seitkalieva M.M., Kashin A.S., Gordeev E.G., Vavina A.V., Posvyatenko A.V., Ananikov V.P.* // *J. Mol. Liq.* 2022. V. 367. Part A. P. 120450. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2022.120450>
25. *Soller F., Roy L.A., Davis D.A.* // *J. World Aquac. Soc.* 2019. V. 50. № 1. P. 186–203. <https://doi.org/10.1111/jwas.12571>
26. *Gunstone F.D., Herslöf B.G.* *Lipid glossary 2.* Bridgewater, Oily press, 2000. 262 p.
27. *Wanasundara U.N., Wanasundara P.K. J.P.D., Shahidi F.* *Novel Separation Techniques for Isolation and Purification of Fatty Acids and Oil By-Products.* In: *Bailey's Industrial Oil and Fat Products.* *Shahidi F.* (Ed.). 7th Edn. John Wiley & Sons, Ltd., 2020. <https://doi.org/10.1002/047167849x.bio065.pub2>
28. *Brown J.B., Kolb D.K.* // *Prog. Chem. Fats Other Lipids.* 1955. V. 3. P. 57–94. [https://doi.org/10.1016/0079-6832\(55\)90004-5](https://doi.org/10.1016/0079-6832(55)90004-5)
29. *Maddikeri G.L., Pandit A.B., Gogate P.R.* // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2012. V. 51. № 19 P. 6869–6876. <https://doi.org/10.1021/ie3000562>
30. *Martins P.F., Ito V.M., Batistella C.B., Maciel M.R.W.* // *Sep. Purif. Technol.* 2006. V. 48. № 1. P. 78–84. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2005.07.028>
31. *Steinigeweg S., Gmehling J.* // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2003. V. 42. № 15. P. 3612–3619. <https://doi.org/10.1021/ie020925i>
32. *Ni J., Meunier F.C.* // *Appl. Catal. A: Gen.* 2007. V. 333. № 1. P. 122–130. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2007.09.019>
33. *Nakai Y., Moriyama K., Togo H.* // *Eur. J. Org. Chem.* 2016. V. 2016. № 4. P. 768–772. <https://doi.org/10.1002/ejoc.201501315>
34. *Frolov N.A., Fedoseeva K.A., Hansford K.A., Vereshchagin A.N.* // *ChemMedChem.* 2021. V. 16. № 19. P. 2954–2959. <https://doi.org/10.1002/cmde.202100284>
35. *Xia X., Wan R., Wang P., Huo W., Dong H., Du Q.* // *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 2018. V. 162. P. 408–414. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2018.07.022>
36. *Arcau J., Andermark V., Rodrigues M., Giannicchi I., Pérez-García L., Ott I., Rodríguez L.* // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2014. V. 2014. № 35. P. 6117–6125. <https://doi.org/10.1002/ejic.201402819>
37. *Carson L., Chau P.K.W., Earle M.J., Gilea M.A., Gilmore B.F., Gorman S.P., McCann M.T., Seddon K.R.* // *Green Chem.* 2009. V. 11. № 4. P. 492–497. <https://doi.org/10.1039/b821842k>
38. *Demberelnyamba D., Kim K.S., Choi S., Park S.Y., Lee H., Kim C.J., Yoo I.D.* // *Bioorg. Med. Chem.* 2004. V. 12. № 5. P. 853–857. <https://doi.org/10.1016/j.bmc.2004.01.003>
39. *Thorsteinsson T., Masson M., Kristinsson K.G., Hjalmarsdottir M.A., Hilmarsson H., Loftsson T.* // *J. Med. Chem.* 2003. V. 46. № 19. P. 4173–4181. <https://doi.org/10.1021/jm030829z>
40. *Cole M.R., Li M., El-Zahab B., Janes M.E., Hayes D., Warner I.M.* // *Chem. Biol. Drug Des.* 2011. V. 78. № 1. P. 33–41. <https://doi.org/10.1111/j.1747-0285.2011.01114.x>
41. *Siopa F., Figueiredo T., Frade R.F.M., Neto I., Meirinhos A., Reis C.P., Sobral R.G., Afonso C.A.M., Rijo P.* // *ChemistrySelect.* 2016. V. 1. № 18. P. 5909–5916. <https://doi.org/10.1002/slct.201600864>
42. *Luczak J., Jungnickel C., Łączka I., Stoltz S., Hupka J.* // *Green Chem.* 2010. V. 12. № 4 P. 593–601. <https://doi.org/10.1039/b921805j>
43. *Vavina A.V., Seitkalieva M.M., Posvyatenko A.V., Gordeev E.G., Strukova E.N., Egorova K.S., Ananikov V.P.* // *J. Mol. Liq.* 2022. V. 352. P. 118673. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2022.118673>
44. *Seitkalieva M.M., Vavina A.V., Posvyatenko A.V., Egorova K.S., Kashin A.S., Gordeev E.G., Strukova E.N., Romashov L.V., Ananikov V.P.* // *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2021. V. 9. № 9. P. 3552–3570. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.0c08790>

STEARIN AS A STARTING MATERIAL FOR THE SYNTHESIS OF BIOLOGICALLY ACTIVE IONIC LIQUIDS

M. M. Seitkalieva^{a, #}, A. V. Vavina^a, and E. N. Strukova^b

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

^b*Gause Institute of New Antibiotics, Russian Academy of Sciences, 119021 Moscow, Russian Federation*

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

Presented by Academician of the RAS V.P. Ananikov 06.03.2023

For the first time, the possibility of using widely available stearin for the production of fatty acid-derived ionic liquids (ILs) has been shown. New amphiphilic ILs based on imidazolium, pyridinium, and quaternary ammonium cations containing long-chain alkyl substituents were obtained. The synthesized compounds are shown to have biological activity comparable to known antimicrobial compounds. ILs with one alkyl substituent have higher cytotoxicity and antimicrobial activity compared to disubstituted derivatives.

Keywords: ionic liquids, stearin, cytotoxicity, antimicrobial activity

УДК 541.64

СИНТЕЗ И ПРОТИВОВИРУСНАЯ АКТИВНОСТЬ СОПОЛИМЕРОВ ОКСИКОРИЧНОЙ КИСЛОТЫ С *N*-ВИНИЛАМИДАМИ

© 2023 г. Н. А. Нестерова^{1,*}, А. А. Штро², член-корреспондент РАН Е. Ф. Панарин¹Поступило 08.06.2023 г.
После доработки 19.09.2023 г.
Принято к публикации 22.09.2023 г.

Радикальной сополимеризацией кумарина с *N*-виниламидами (*N*-винилпирролидон, *N*-метил-*N*-винилцетамид, *N*-винилформамид) синтезированы сополимеры различного состава и варьируемой молекулярной массой, последующими реакциями в цепях которых получены водорастворимые сополимеры солей оксикоричной кислоты и ее гидразидов. Соплимеры солей и гидразидов оксикоричной кислоты с *N*-виниламидами имеют низкую цитотоксичность и проявляют выраженную противовирусную активность в отношении респираторно-синцитиального вируса человека А2.

Ключевые слова: кумарин, сополимеры оксикоричной кислоты, *N*-виниламиды, противовирусная активность, гидразиды оксикоричной кислоты

DOI: 10.31857/S2686953523600320, **EDN:** BJCGOS

Респираторные сезонные вирусные инфекции являются важной проблемой здравоохранения. В этих условиях высока потребность в эффективных средствах противовирусной химиотерапии. Создание новых нетоксичных противовирусных препаратов неспецифического действия в отношении вирусов разных групп является актуальной задачей.

В последние десятилетия внимание исследователей привлечено к поиску противовирусных веществ среди высокомолекулярных соединений. Противовирусная активность обнаружена у большого числа различных природных и синтетических полимеров: анионных полиэлектролитов, содержащих фосфонатные, фосфатные, карбоксильные и сульфо-группы [1–4], у поликатионов [5, 6], содержащих amino- и аммониевые группы и дендримеров [7, 8].

Наибольший интерес вызывают анионные полиэлектролиты, макромолекулы которых способны блокировать взаимодействие вирионов с клетками, препятствуя их инфицированию [6].

Целью настоящего исследования был синтез новых водорастворимых полианионов на основе

N-виниламидов (ВА) и оксикоричной кислоты (ОК), содержащих карбоксильные, гидразидные и фенольные группы, а также оценка их цитотоксичности и противовирусной активности на клеточной культуре в отношении респираторно-синцитиального вируса человека.

Синтез сополимеров проводили в две стадии на основе ранее разработанных нами методик [9]. На первой стадии (схема 1, реакция А) проводили радикальную сополимеризацию в массе кумарина (К) с *N*-виниламидами — *N*-винилпирролидоном (ВП), *N*-винилформамидом (ВФА) и *N*-метил-*N*-винилацетамидом (МВАА). Соплимеризацию вели в массе в инертной атмосфере при 65°C в течение 24 ч в присутствии динитрила азобисизомасляной кислоты (ДАК) в качестве инициатора. Соплимеры очищали от непрореагировавших компонентов осаждением из раствора в диметилформамиде (ДМФА) в диэтиловый эфир или ацетон. Отделяли на фильтре и сушили под вакуумом до постоянной массы.

Условия сополимеризации и характеристики синтезированных сополимеров ВА-К представлены в табл. 1.

Строение сополимеров ВА-К подтверждали методами ИК-, УФ- спектроскопией. ИК-спектры регистрировали на ИК-Фурье-спектрофотометре Vertex-70 (Bruker, Германия) с приставкой ATR (Pike, США). Полоса с частотой 1660 см⁻¹, относящаяся к С=О-группе амида, подтверждает наличие в сополимере звеньев *N*-виниламидов, а полоса с частотой 1765 см⁻¹, относящаяся к груп-

¹Институт высокомолекулярных соединений
Российской академии наук, 199004 Санкт-Петербург,
Россия

²Научно-исследовательский институт гриппа
им. А.А. Смородиной, 197376 Санкт-Петербург,
Россия

*E-mail: lab.2305@mail.ru

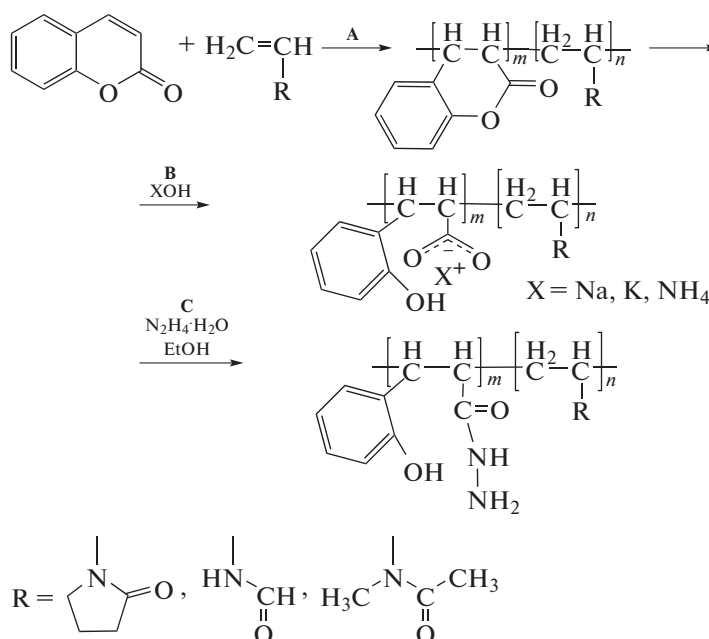


Схема 1

пе С=О лактонного цикла, подтверждает наличие в сополимере звеньев кумарина (рис. 1, спектр 1).

УФ-спектры регистрировали на спектрофотометре Shimadzu UV-1280 (Япония).

Состав продуктов определяли по данным элементного анализа на азот, УФ-спектроскопии при $\lambda_{\text{max}} = 266.5$ нм, а также обратного титрования СООН-групп после раскрытия лактонного цикла звена кумарина под действием 0.1 н водного раствора NaOH. Молекулярную массу M_w и характеристическую вязкость $[\eta]$ определяли методом светорассеяния в ДМСО.

На второй стадии проводили раскрытие лактонного цикла реакциями щелочного гидролиза (схема 1, реакция В) и гидразиолиза (схема 1, ре-

акция С). Щелочной гидролиз сополимеров ВА-К осуществляли 0.1 н водным раствором NaOH при 40–50°C. Целевой сополимер оксикоричной кислоты (ОК) с N-виниламидом выделяли подкислением реакционной массы 0.1 н водным раствором HCl, выпавший продукт отфильтровывали и сушили. Нейтрализацией ВА-ОК гидроксидами NaOH, KOH и NH₄OH получали водорастворимые соли сополимеров. Состав сополимеров ВА-ОК определяли потенциометрическим титрованием, а строение подтверждали методами ИК- и УФ-спектроскопии. На раскрытие лактонного цикла и образование ОК указывает отсутствие в ИК-спектре полосы с максимумом при 1765 см⁻¹, соответствующей группе С=О лактона,

Таблица 1. Условия синтеза и характеристики сополимеров кумарина с N-виниламидами, $T = 65^\circ\text{C}$

Условия сополимеризации				Характеристика сополимеров		
ВА	$[M_K] : [M_{BA}]$, мол. %	Выход, %	$c_{\text{дак}}^a$, мас. %	$[M_K]$, мол. %	$[M_{BA}]$, мол. %	$M_w \times 10^{-3}$
ВП	50 : 50	86	3	46	54	57
	30 : 70	83	3	36	64	63
	10 : 90	89	3	11	89	74
ВФА	17 : 83	84	1	16	84	130
	50 : 50	69	1	41	59	73
МБАА	10 : 90	78	3	13	87	40
	50 : 50	77	3	38	62	45

^a $c_{\text{дак}}$ — Концентрация инициатора.

и появление полосы $C=O$ -связи карбоксильной группы при 1720 см^{-1} или полосы при 1569 см^{-1} $C=O$ -связи карбоксилат-иона (рис. 1, спектр 2). На УФ-спектре полоса с максимумом при 276 нм указывает на наличие фенольной группы.

Гидразинолиз сополимеров проводили в спиртовом растворе 2-х кратным избытком гидрата гидразина при комнатной температуре в течение 24 ч. Полученные гидразиды ОК очищали диализом против воды и выделяли методом лиофилизации. Формирование полигидразидов подтверждается отсутствием на ИК-спектре полосы с максимумом при 1765 см^{-1} группы $C=O$ лактона и появлением широкой полосы при 3300 см^{-1} , соответствующей группе NH_2 (рис. 1, спектр 3). Содержание гидразидных групп в сополимерах определяли йодометрическим методом.

Условия синтеза сополимеров оксикоричной кислоты и ее гидразидов с N -виниламидами, их характеристики и данные о цитотоксичности и противовирусной активности представлены в табл. 2.

Для определения цитотоксичности (50% цитотоксичная доза CTD_{50} — доза препарата, вызывающая гибель половины клеток) и противовирусной активности (средняя эффективная доза $ЭД_{50}$ — доза препарата, которая уменьшает количество вируса на 50%) использовали клеточную культуру Нер-2 (эпидермоидная карцинома гортани человека). Противовирусную активность оценивали с использованием респираторно-синцитиального вируса человека, штамм А-2. Показатель цитотоксичности CTD_{50} сополимеров определяли по жизнеспособности клеток при помощи микро-

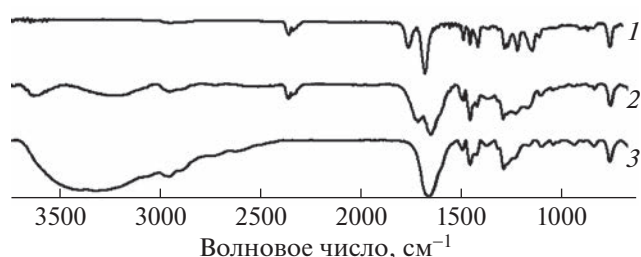


Рис. 1. ИК-спектры сополимеров: ВП-К (1), ВП-ОК (2), ВП-гидразид ОК (3).

тетразониевого теста [10], а противовирусную активность — иммуноферментным анализом [11]. Критерием оценки противовирусной активности является статистически значимое снижение титра вируса в клетках в присутствии полимера по сравнению с контролем. На основе этих данных проводили расчет $ЭД_{50}$. Перспективность применения синтезированных полимеров в качестве противовирусных средств оценивали по индексу селективности (ИС) — отношению $CTD_{50}/ЭД_{50}$; вещества, имеющие ИС более 10, считались перспективными [12]. Результаты биологических тестов представлены в табл. 2.

Установлено, что все синтезированные полимеры — соли и гидразиды сополимеров оксикоричной кислоты с N -виниламидами проявляют высокую противовирусную активность в отношении респираторно-синцитиального вируса человека. Противовирусная активность, цитотоксичность, а также значение ИС в основном определяются составом сополимеров. Эти показатели

Таблица 2. Условия синтеза сополимеров оксикоричной кислоты, ее солей и гидразидов с N -виниламидами и их противовирусная активность

ВА	Состав ВА-ОК, мол. %		Температура реакции T , °C	X^+	$[\eta]_{0.1\text{ н NaOH},}^{25^{\circ}\text{C}}$ дл г ⁻¹	ЦТД ₅₀ , мкг мл ⁻¹	ЭД ₅₀ , мкг мл ⁻¹	ИС ^a
	ВА	ОК						
Соли ОК								
ВП	56	44	60	NH ₄	0.26	1000	3.7	270
	59	41	60	K	0.21	345	2.6	130
	89	11	70	K	0.27	1000	300	3.3
ВФА	83	17	22	Na	0.42	1000	3.7	270
	59	41	22	Na	0.2	220	2.5	90
МВАА	87	13	22	Na	0.27	570	2.5	228
	62	38	22	K	0.2	345	2.7	128
Гидразиды ОК								
ВП	73	27	22	—	0.46	420	12.5	34
МВАА	89	11	22	—	0.17	525	5.1	100

^a ИС — индекс селективности.

возрастают с повышением содержания оксикоричной кислоты и достигают своего максимального значения при предельном содержании 40–45 мол. % кислоты в сополимерах. Однако цитотоксичность остается умеренной. Следует отметить отсутствие существенного влияния на биологическую активность химического строения *N*-виниламидов и замены в сополимерах карбоксильной группы на гидразидную, а также молекулярной массы сополимеров в исследованном диапазоне молекулярных масс.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтезированы новые сополимеры *N*-виниламидов (*N*-винилпирролидона, *N*-винилформамида и *N*-метил-*N*-винилацетамида) с кумарином, а также с оксикоричной кислотой и ее гидразидами, как потенциальные функциональные полимеры-носители, обладающие противовирусной активностью. Показана возможность получения сополимеров кумарина разного состава и молекулярной массы. Реакциями в цепях сополимеров ВА-К синтезировали сополимеры оксикоричной кислоты и ее гидразиды с *N*-виниламидами, которые характеризуются низкой цитотоксичностью и выраженной противовирусной активностью в отношении респираторно-синцитиального вируса человека. Установлено, что в исследованном диапазоне молекулярных масс сополимеров значения показателей их цитотоксичности и противовирусной активности зависят в основном от содержания оксикоричной кислоты или ее гидразида, тогда как влияние строения *N*-виниламида и молекулярной массы менее выражено. Полученные результаты свидетельствуют о высоком противовирусном потенциале синтезированных полимеров и указывают на целесообразность их углубленного изучения.

ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена в рамках государственного задания Института высокомолекулярных соединений Российской академии наук (регистрационный номер 122012100171-8 “Наноструктурирование и модификация биологически активных веществ синтетическими и природными полимерами”), при финансовой поддержке Министерства здравоохранения Российской Федерации (тема рег. № НИОКТР в ЕГИСУ НИОКТР 121051900142-0 “Генетическая и антигенная вариативность современных штаммов респираторно-синцитиальных вирусов (РСВ), циркулирующих на территории Российской Федерации”).

СОБЛЮДЕНИЕ ЭТИЧЕСКИХ СТАНДАРТОВ

В данной работе исследования на людях или животных не проводились.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Anderson R.A., Feathergill K., Diao X., Cooper M., Kirkpatrick R., Spear P., Waller D.P., Chany C., Doncel G.F., Herold B., Lourens J.D., Zaneveld L.J.* // J. Androl. 2000. V. 21. № 6. P. 862–875.
<https://doi.org/10.1002/j.1939-4640.2000.tb03417.x>
2. *Schandock F., Riber C.F., Röcker A., Müller J.A., Harms M., Gajda P., Zuwala K., Andersen A.H.F., Lövschall K.B., Tolstrup M., Keppel F., Münch J., Zelikin A.N.* // Adv. Healthcare Mater. 2017. V. 6. № 23. 1700748.
<https://doi.org/10.1002/adhm.201700748>
3. *Зарубаев В.В., Бучков Е.В., Назарова О.В., Золотова Ю.И., Панарин Е.Ф.* // ДАН. Науки о жизни. 2022. Т. 506. С. 392–395.
<https://doi.org/10.31857/S2686738922050328>
4. *Donalisio M., Ranucci E., Cagno V., Civra A., Manfredi A., Cavalli R., Ferruti P., Lembo D.* // Antimicrob. Agents Chemother. 2014. V. 58. № 10. P. 6315–6319.
<https://doi.org/10.1128/aac.03420-14>
5. *Witvrouw M., Fikkert V., Pluymers W., Matthews B., Mardel K., Schols D., Raff J., Debyser Z., De Clercq E., Holan G., Pannecouque C.* // Mol. Pharmacol. 2000. V. 58. № 5. P. 1100–1108.
<https://doi.org/10.1124/mol.58.5.1100>
6. *Bianculli R.H., Mase J.D., Schulz M.D.* // Macromolecules. 2020. V. 53. № 21. P. 9158–9186.
<https://doi.org/10.1021/acs.macromol.0c01273>
7. *Pachota M., Klysik K., Synowiec A., Ciejka J., Szczubiatka K., Pyrc K., Nowakowska M.* // J. Med. Chem. 2017. V. 60. P. 8620–8630.
<https://doi.org/10.1021/acs.jmedchem.7b01289>
8. *Asaftei S., de Clercq E.* // J. Med. Chem. 2010. V. 53. № 9. P. 3480–3488.
<https://doi.org/10.1021/jm100093p>
9. *Панарин Е.Ф., Нестерова Н.А., Штро А.А.* Сополимеры *N*-виниламидов с солями оксикоричной кислоты. Патент РФ RU2796753. 2023. Бюл. изобр. № 16.
10. *Niks M., Otto M.* // J. Immunol. Methods. 1990. V. 130. № 1. P. 149–151.
[https://doi.org/10.1016/0022-1759\(90\)90309-j](https://doi.org/10.1016/0022-1759(90)90309-j)
11. *Reed L.J., Muench H.* // Am. J. Hyg. 1938. V. 27. № 3. P. 493–497.
<https://doi.org/10.1093/oxfordjournals.aje.a118408>
12. *Indrayanto G., Putra G.S., Suhud F.* // Profiles of Drug Substances, Excipients and Related Methodology. 2021. V. 46. P. 273–307.
<https://doi.org/10.1016/bs.podrm.2020.07.005>

SYNTHESIS AND ANTIVIRAL ACTIVITY OF COPOLYMERS OF OXYCINNAMIC ACID WITH N-VINYLAMIDES

N. A. Nesterova^{a,#}, A. A. Shtro^b, and Corresponding Member of the RAS E. F. Panarin^a

^a*Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences, 199004 Saint Petersburg, Russian Federation*

^b*Smorodintsev Research Institute of Influenza, Russian Ministry of Health, 197376 Saint Petersburg, Russian Federation*

[#]*E-mail: lab.2305@mail.ru*

Radical copolymerization of coumarin with *N*-vinylamides (*N*-vinylpyrrolidone, *N*-methyl-*N*-vinylacetamide, *N*-vinylformamide) was used to prepare copolymers of various natures and varied molecular masses. After the subsequent reactions in polymer chains, water-soluble copolymers of salts of oxycinnamic acid and its hydrazides were obtained. The synthesized copolymers of salts and hydrazides of oxycinnamic acid with *N*-vinylamides have low cytotoxicity and demonstrate the pronounced antiviral activity against human respiratory syncytial virus (strain A2).

Keywords: coumarin, copolymers of oxycinnamic acid, *N*-vinylamides, antiviral activity, hydrazides of oxycinnamic acid

УДК 547.461.3

СИНТЕЗ НОВЫХ ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ЦИКЛИЧЕСКИХ КЕТАЛЕЙ НА ОСНОВЕ ЗАМЕЩЕННЫХ 4-МЕТИЛЕН-1,3-ДИОКСОЛАНОВ

© 2023 г. Ю. Г. Борисова^{1,*}, Г. З. Раскильдина¹, Э. Р. Беляева¹, А. И. Мусин¹, Р. М. Султанова¹, С. С. Злотский¹

Представлено академиком М.С. Юнусовым 28.04. 2023 г.

Поступило 28.04.2023 г.

После доработки 07.07.2023 г.

Принято к публикации 14.07.2023 г.

Предложены методы получения новых полифункциональных гетероциклических соединений, основанные на присоединении по двойной связи 2,2-дизамещенных 4-метилена-1,3-диоксоланов дихлоркарбена и этанола, а также гидрировании и озонлизе C=C-связи.

Ключевые слова: виниловые эфиры, циклические кетали, дихлоркарбены, гидрирование

DOI: 10.31857/S2686953523600198, **EDN:** YCNLIA

Простота и высокий выход 4-метилена-1,3-диоксоланов (**1**, **2**) — продуктов дегидрохлорирования 4-хлорметил-1,3-диоксоланов — определяют доступность этих высокореакционных циклических виниловых эфиров [1]. Данные структуры можно рассматривать как соединения-“платформы” для получения новых полифункциональных гетероциклов [2, 3]. Так, свободнорадикальным тиолированием 2,2-дизамещенных 4-метилена-1,3-диоксоланов были получены соответствующие 4-фенилтиометилпроизводные [4]. Из 2,2,4,4-тетралкил-5-метилена-1,3-диоксоланов в две стадии синтезирован ряд amino-алкенил-1,3-диоксоланов [5].

В настоящей работе мы впервые осуществили присоединение дихлоркарбена и этанола к двойной связи 2,2-дизамещенных 4-метилена-1,3-диоксоланов **1**, **2**, а также провели гидрирование и озонлиз C=C-связи (схема 1).

В результате с высокими выходами получены циклические кетали **1a–c** и **2a–c**, содержащие гем-дихлорциклопропановый фрагмент, алкокси- и метильную группы соответственно. Низкотемпературный озонлиз по методике [6] привел к 4-кетопроизводным **1d** и **2d**. Найдено, что строение заместителей R¹ и R² в стартовых соединениях **1**, **2** несущественно влияет на результат реакции — выходы производных **1a–c** и **2a–c** близки (табл. 1).

Продукты **2a–c**, содержащие несимметричные заместители (R¹ ≠ R²), образуются в виде диастереомеров в эквивалентных соотношениях.

Отметим, что в условиях гетерогенно-каталитического гидрирования из 7-метилена-6,8-диоксабицикло[3.2.1]октана (бициклический 1,3-диоксолан с метильной группой в 4-м положении) с высоким выходом образуются насыщенные продукты с соотношением стереоизомеров 2 : 1 [7].

Для подтверждения структур **1c**, **2c** конденсацией 1,2-пропиленгликоля с соответствующими кетонами был осуществлен их встречный синтез по методике, описанной в работе [8]. При этом выходы кеталей **1c**, **2c** количественные с эквивалентным соотношением изомерных форм **2c**. При сравнении спектральных характеристик, полу-

Таблица 1. Условия синтеза, выход и соотношение диастереомерных форм 1,3-диоксоланов **1a–d**, **2a–d**

Соединение	R ¹	R ²	Условия реакции ^a	τ, ч	Выход, %
1a	CH ₃	<i>i</i> -C ₄ H ₉	A	2	90
1b			B	1	55
1c			C	2	90
1d			D	7	80
2a			A	2	95
2b			B	2	60
2c			C	1	95
2d			D	6	85

^aУсловия реакций (A–D) приведены на схеме 1.

¹ФГБОУ ВО “Уфимский государственный нефтяной технический университет”, 450064 Уфа, Россия

*E-mail: yulianna_borisova@mail.ru

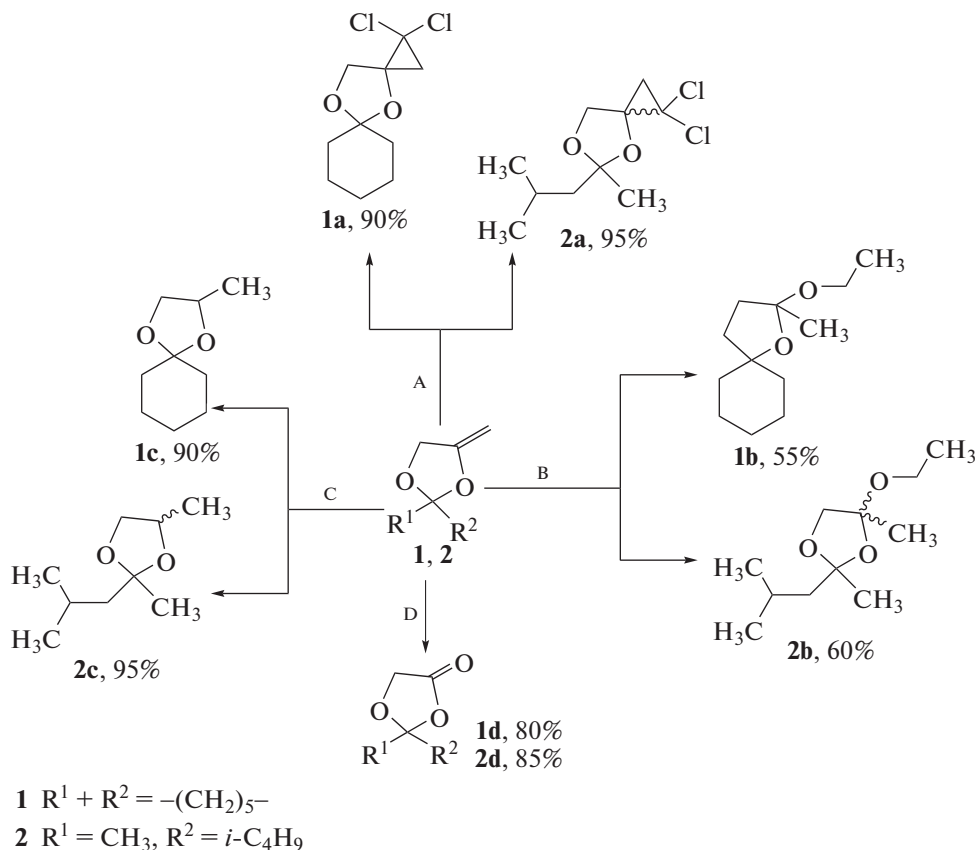


Схема 1. Реакции 2,2-дизамещенных-4-метилена-1,3-диоксоланов **1**, **2**. Условия реакций: А – CHCl_3 , 50%-й р-р NaOH , триэтилбензиламмоний хлористый (ТЭБАХ), 0–5°C; В – этанол, КУ-2-8, 5–10°C; С – NaBH_4 , метанол, 20–22°C; D – CH_2Cl_2 , O_3 , диметилсульфид, –45°C.

ченных разными методами соединений **1c**, **2c**, в спектрах ^1H и ^{13}C ЯМР наблюдалось их полное совпадение.

Образование алкоксипроизводных **1b**, **2b** с выходами 55 и 60% соответственно было достигнуто при 5–10°C только с использованием в качестве кислотного катализатора катионита КУ-2-8 (0.1 г на 0.006 моль соединения **1** либо **2**). Протонные (ПТСК, H_2SO_4 , HCl) и апротонные ($\text{BF}_3 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$, AlCl_3) кислоты стимулируют экзотермическое разрушение 1,3-диоксоланового цикла с образованием исходных кетонов $\text{R}^1\text{R}^2\text{CO}$, что существенно снижает выход целевых алкоксипроизводных **1b**, **2b**.

В случае присоединения спиртов к винилфурфуроловым эфирам, как отмечено в работе [9], использование минеральных кислот как катализаторов также малоэффективно из-за конкурентного процесса диспропорционирования, приводящего к смеси моно- и диацеталей.

Строение синтезированных соединений **1a–d** и **2a–d** доказано методами ^{13}C , ^1H ЯМР и 2D гетероядерных ^1H , ^{13}C ЯМР экспериментов – HSQC и HMBC.

Из спектров ^1H и ^{13}C ЯМР следует, что соединения **2a–c** образуются в виде двух стереомеров в соотношении 1 : 1. Практически все сигналы в спектрах ^1H и ^{13}C ЯМР для **2a–c** удвоены. Отметим, что в случае соединений **1d** и **2d** диастереомеры не образуются, что подтверждено анализом ЯМР-спектров.

Таким образом, на примере каталитического присоединения дихлоркарбена и этанола, а также реакций гидрирования и озонлиза показана возможность использования 4-метилена-1,3-диоксоланов **1**, **2** в качестве соединений-“платформ” в синтезе новых полифункциональных гетероциклов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ^1H и ^{13}C ЯМР регистрировали на спектрометрах Bruker AM-300 с рабочей частотой 300.13 и 75.47 МГц соответственно, внутренний стандарт – SiMe_4 . ИК-спектры записаны на приборе IR Prestige-21 Shimadzu в тонком слое. Исследования методом газо-жидкостной хроматографии (ГЖХ) проводили на приборе Chrom-5

(длина колонки 1.2 м, неподвижная фаза — силикон SE-30 (5%) на Chromaton N-AW-DMCS (0.16–0.20 мм), рабочая температура 50–300°C), газ-носитель — гелий. Контроль за результатом тонкослойной хроматографии — на SiO₂ марки Sorbfil (Россия). Для колоночной хроматографии применяли SiO₂ (70–230 меш) марки Lancaster (Великобритания). Производительность озонатора — 40 ммоль O₃ ч⁻¹.

Соединения **1**, **2** получены по ранее представленной методике [1]. Спектральные характеристики соответствуют литературным данным [1].

Общая методика получения 1a, 2a. В трехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой, холодильником и термометром, поместили 0.006 моль **1** или **2**, 18 мл CHCl₃, 20 г 50%-го раствора NaOH, 0.1 г ТЭБАХ. Перемешивали при 0–5°C в течение 2 ч. Затем смесь промыли водой до нейтральной реакции среды. Нижний органический слой сушили над хлоридом кальция, фильтровали, хлороформ удаляли при атмосферном давлении, остаток хроматографировали на силикагеле (элюент гексан : диэтиловый эфир = 9 : 1).

1,1-Дихлоро-4,11-диоксаспиро[2.1.5.2]додекан 1a. Выход 90%. ¹H ЯМР (CDCl₃, δ, м. д.): 1.25 (т, 1H, CH_a, J 5.77 Гц), 1.35 (т, 1H, CH₆, J 5.67 Гц), 1.6–1.8 (м, 10 H, 5 CH₂), 4.05 (д, 1H, CH_a, J 8.74 Гц), 4.41 (д, 1H, CH₆, J 8.74 Гц). ¹³C ЯМР (CDCl₃, δ, м. д.): 23.70 (2 CH₂), 23.77 (CH₂), 27.51 (CH₂), 34.20 (2 CH₂), 61.08 (C), 66.28 (2 CH₂), 67.61 (C), 112.08 (C).

1,1-Дихлоро-5-изобутил-5-метил-4,6-диоксаспиро[2.4]гептан 2a. Выход 95%. Син-изомер: ¹H ЯМР (CDCl₃, δ, м. д.): 0.94 (т, 3H, CH₃, J 3.82 Гц), 0.96 (т, 3H, CH₃, J 3.99 Гц), 1.03–1.11 (м, 2H, 2 CH), 1.50 (с, 3H, CH₃), 1.54 (д, 2H, CH₂, J 6.88 Гц), 1.74–1.86 (м, 1H, CH), 3.41–3.88 (м, 2H, CH₂). ¹³C ЯМР (CDCl₃, δ, м. д.): 23.26 (CH₃), 23.62 (CH₃), 24.46 (CH₂), 26.66 (CH), 30.04 (CH₃), 47.78 (CH₂), 66.34 (C), 69.74 (CH₂), 104.41 (C). Анти-изомер: ¹H ЯМР (CDCl₃, δ, м. д.): 0.94 (т, 3H, CH₃, J 3.82 Гц), 0.96 (т, 3H, CH₃, J 3.99 Гц), 1.03–1.11 (м, 2H, 2 CH), 1.48 (с, 3H, CH₃), 1.54 (д, 2H, CH₂, J 6.88 Гц), 1.74–1.86 (м, 1H, CH), 3.41–3.88 (м, 2H, CH₂). ¹³C ЯМР (CDCl₃, δ, м. д.): 23.31 (CH₃), 23.68 (CH₃), 24.86 (CH₂), 26.71 (CH), 30.12 (CH₃), 47.83 (CH₂), 66.34 (C), 70.03 (CH₂), 104.45 (C).

Общая методика получения 1b, 2b. Смесь 0.006 моль **1** или **2**, 0.03 моль этанола, 0.1 г КУ-2 перемешивали на магнитной мешалке при температуре 5–10°C в течение 1–2 ч. По окончании синтеза (до полной конверсии **1** или **2**, контроль методом ГЖХ) катализатор отфильтровывали, смесь упаривали. Остаток хроматографировали на силикагеле (элюент гексан : этилацетат = 9 : 1).

2-Этоксид-2-метил-1,4-диоксаспиро[4.5]додекан 1b. Выход 55%. ¹H ЯМР (CDCl₃, δ, м. д.): 1.25 (т, 3H, CH₃, J 7.02 Гц), 1.37 (с, 3H, CH₃), 1.60–1.80 (м, 10 H, 5 CH₂), 3.46–3.51 (м, 2H, CH₂), 3.65 (д, 1H, CH_a, J 8.61 Гц), 4.41 (д, 1H, CH₆, J 8.6 Гц). ¹³C ЯМР (CDCl₃, δ, м. д.): 15.36 (CH₃), 21.98 (CH₃), 23.63 (2 CH₂), 24.98 (CH₂), 36.20 (2 CH₂), 55.67 (CH₂), 74.61 (CH₂), 104.44 (C), 110.84 (C).

4-Этоксид-2-изобутил-2,4-диметил-1,3-диоксолан 2b. Выход 60%. Син-изомер: ¹H ЯМР (CDCl₃, δ, м. д.): 0.94–1.35 (м, 9H, 3 CH₃), 1.46 (с, 3H, CH₃), 1.50–1.65 (м, 2H, CH₂), 1.74–1.86 (м, 1H, CH), 3.45–4.04 (м, 4H, 2 CH₂). ¹³C ЯМР (CDCl₃, δ, м. д.): 15.19 (CH₃), 21.46 (CH₃), 23.24 (CH₃), 23.60 (CH₃), 26.48 (CH₂), 47.78 (CH₂), 56.73 (CH₂), 74.57 (CH₂), 104.52 (C), 112.15 (C). Анти-изомер: ¹H ЯМР (CDCl₃, δ, м. д.): 0.94–1.35 (м, 9H, 3 CH₃), 1.48 (с, 3H, CH₃), 1.50–1.65 (м, 2H, CH₂), 1.74–1.86 (м, 1H, CH), 3.45–4.04 (м, 4H, 2 CH₂). ¹³C ЯМР (CDCl₃, δ, м. д.): 15.27 (CH₃), 21.93 (CH₃), 23.48 (CH₃), 23.68 (CH₃), 26.82 (CH₂), 48.22 (CH₂), 56.81 (CH₂), 75.35 (CH₂), 104.69 (C), 112.23 (C).

Циклические кетали 1c, 2c синтезированы по методике, описанной в [8]. Спектральные характеристики соответствуют литературным данным [8].

Общая методика синтеза кетонов 1d, 2d. Через раствор 0.006 моль **1** или **2** в 70 мл CH₂Cl₂ при температуре –45°C барботировали озono-кислородную смесь до поглощения 0.006 моль O₃. Реакционную смесь продували аргоном. Добавляли 0.003 моль диметилсульфида при 0°C, перемешивали при комнатной температуре до исчезновения пероксидов (контроль — йод-крахмальная проба), добавляли CH₂Cl₂, промывали насыщенным раствором NaCl, сушили над Na₂SO₄ и упаривали. Продукты выделяли колоночной хроматографией, элюент: гексан–метил-трет-бутиловый эфир (МТБЭ), проявитель — сернокислый раствор анисового альдегида.

1,4-Диоксаспиро[4.5]декан-2-он 1d. Выход 80%. ¹H ЯМР (CDCl₃, δ, м. д.): 1.21–1.39 (м, 2H, CH₂), 1.45–1.52 (м, 4H, 2 CH₂), 1.57–1.75 (м, 4H, 2 CH₂), 4.20 (с, 2H, CH₂). ¹³C ЯМР (CDCl₃, δ, м. д.): 22.05 (2 CH₂), 24.27 (CH₂), 35.12 (2 CH₂), 113.18 (C), 63.06 (CH₂), 171.32 (C=O).

2-Изобутил-2-метил-1,3-диоксолан-2-он 2d. Выход 85%. ¹H ЯМР (CDCl₃, δ, м. д.): 1.07 (д, 6H, CH₃, J 6.9 Гц), 1.53 (с, 3H, CH₃), 1.72–1.90 (м, 2H, CH₂), 1.93–2.09 (м, 1H, CH), 4.33 (с, 2H, CH₂). ¹³C ЯМР (CDCl₃, δ, м. д.): 22.36 (CH), 24.81 (CH₃), 24.61 (2 CH₃), 44.33 (CH₂), 63.34 (CH₂), 110.51 (C), 172.39 (C=O).

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России в сфере научной деятельности, номер для публикаций FEUR – 2022-0007 “Нефтехимические реагенты, масла и материалы для теплоэнергетики”.

СОБЛЮДЕНИЕ ЭТИЧЕСКИХ СТАНДАРТОВ

В данной работе исследования над людьми или животными не проводились.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Morariu S., Bercea M.* // Polym. Int. 2004. V. 53. P. 1253–1258.
<https://doi.org/10.1002/pi.1503>
2. *Frauenrath H., Runsink J.* // J. Org. Chem. 1988. 53. № 9. P. 1860–1862.
<https://doi.org/10.1021/jo00244a004>
3. *Jang W.-C., Bae J.-S., Gong M.-S.* // Bull. Korean Chem. Soc. 1999. V. 20. №. 12. P. 1433.
4. *Yusifli F., Ramazanov G., Guliyev A.* // J. Chem. Chem. Eng. 2019. V.13. P. 76–81.
<https://doi.org/10.17265/1934-7375/2019.02.003>
5. *Kazaryan P.I., Avakyan S.V., Gevorkyan A.A., Kulinkovich R.G., Panosyan G.A.* // Chem. Heterocycl. Compd. 1983. V. 19. P. 1267–1273.
<https://doi.org/10.1007/BF00842826>
6. *Myasoedova Yu.V., Sakhabutdinova G.N., Belyaeva E.R., Raskil'dina G.Z., Ishmuratov G.Yu., Zlotsky S.S.* // Dokl. Chem. 2022. V. 504. P. 74–78.
<https://doi.org/10.1134/S0012500822600109>
7. *Schmidt E.Yu., Bidusenko I.A., Ushakov I.A., Trofimov B.A.* // Mendeleev Commun. 2018. V. 28. №. 5. P. 513–514.
<https://doi.org/10.1016/j.mencom.2018.09.021>
8. *You Tianpa, Guo Hemin, Qiao Xiaoxin, Xu Xiaoming, Lu Fei* // Huaxue Wuli Xuebao. 1996. V. 9. № 4. P. 378–380.
9. *Oparina L.A., Vysotskaya O.V., Stepanov A.V., Gusarova N.K., Trofimov B.A.* Russ. J. Org. Chem. 2012. V. 48. № 9. P. 1162–1167.
<https://doi.org/10.1134/S1070428012090023>

SYNTHESIS OF NEW POLYFUNCTIONAL CYCLIC KETALS BASED ON SUBSTITUTED 4-METHYLENE-1,3-DIOXOLANES

**Yu. G. Borisova^{a, #}, G. Z. Raskildina^a, E. R. Belyaeva^a, A. I. Musin^a,
R. M. Sultanova^a, and S. S. Zlotskii^a**

^a*Ufa State Petroleum Technological University (USPTU), 450064 Ufa, Russian Federation*

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

Methods for the preparation of new polyfunctional heterocyclic compounds based on the addition dichlorocarbene and ethanol to the terminal double bond of 2,2-disubstituted 4-methylene-1,3-dioxolanes, as well as on hydrogenation and ozonolysis of this bond, are proposed.

Keywords: vinyl ethers, cyclic ketals, dichlorocarbenes, hydrogenation

УДК 661.882:668.816

ФАЗООБРАЗОВАНИЕ В ЩЕЛОЧНЫХ ТИТАНОСИЛИКАТНЫХ СИСТЕМАХ ПРИ ГИДРОТЕРМАЛЬНОМ СИНТЕЗЕ

© 2023 г. Л. Г. Герасимова^{1,*}, Е. С. Щукина¹,
М. В. Маслова¹, член-корреспондент РАН А. И. Николаев¹Поступило 22.05.2023 г.
После доработки 03.07.2023 г.
Принято к публикации 06.07.2023 г.

Проведены исследования в поликомпонентных высоко щелочных системах — $\text{TiO}_2\text{—H}_2\text{SO}_4\text{—Na}_2\text{SiO}_3\text{—NaOH—H}_2\text{O}$ и $\text{TiO}_2\text{—H}_2\text{SO}_4\text{—(NH}_4\text{)}_2\text{SO}_4\text{—Na}_2\text{SiO}_3\text{—NaOH—H}_2\text{O}$ в условиях гидротермального синтеза, обеспечивающего получение новых продуктов с заданными техническими свойствами. Показано, что посредством направленного подбора структурообразующих компонентов, в частности соединений титана, совместно с оптимальными параметрами гидротермальной обработки полученного прекурсора возможно формирование соединений с заданным химическим составом, размером и морфологией частиц. Установлено, что при синтезе скорость структурных преобразований зависит от фазового состава титаносиликатных прекурсоров. При их гидротермальной обработке протекает щелочной и термический гидролиз с последующей дегидратацией гидролизированных фаз титана (IV) и кремния. Это сопровождается локализацией свободных связей, обеспечивающих образование Ti—O—Si—O -мостиков и их последующую трансформацию в структурированные новообразования.

Ключевые слова: гидротермальный синтез, фазообразование, кристаллические соединения, минералоподобные титаносиликаты, морфологические свойства, сорбция

DOI: 10.31857/S2686953523700255, **EDN:** BIUMSJ

Щелочные титаносиликатные материалы стали упоминаться в литературе сравнительно недавно. Вначале речь шла о природных минералах. Было установлено, что основой их структуры является титаносиликатный каркас [1, 2]. Подобная специфическая структура минералов с внутрикаркасными подвижными катионами Na, K и др. обеспечивает их способность посредством обменных замещений поглощать из растворов катионы различной зарядности (1–3), а также радионуклиды. Поскольку в природе минералы с такой структурой встречаются редко, то ученые разрабатывают методики получения их синтетических аналогов. В патенте [3] предложен синтез титаносиликатов (Ti-Si) в условиях, аналогичных синтезу алюмосиликатов. В работе [4] описано получение титаносиликатов марок TS-1 и TS-2, а в [5, 6] — титаносиликатов ETS-4 с формулой $\text{Na}_8\text{Ti}_5\text{Si}_{12}\text{O}_{34}(\text{OH})_5 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$, аналогичной минералу зорит. Основу кристаллической структуры ти-

таносиликатов составляет смешанный каркас из TiO_2 -октаэдров и SiO_4 -тетраэдров, в полостях и каналах которых локализованы внутрикаркасные катионы и молекулы воды. Такое строение обеспечивает устойчивость к агрессивным средам, радиации и способность вступать в реакции катионного замещения. В настоящее время некоторые минералоподобные Ti-Si производятся за рубежом [7–9]. На наш взгляд интерес представляют минералы с общим названием “иванюкиты”, поскольку их кристаллическая структура имеет большую предрасположенность к реакциям ионного замещения с большим количеством катионов [10]. Получены и синтетические аналоги этих минералов. Так, в работе [11] описан способ получения иванюкита, который формируется в условиях гидротермального синтеза прекурсора с мольным отношением $(4\text{--}4.2)\text{Na}_2\text{O} : \text{TiO}_2 : (4.5\text{--}4.8)\text{SiO}_2 : 160\text{H}_2\text{O}$, при температуре 180–210°C в течение 92 ч.

Стандартная методика синтеза Ti-Si заключается в смешении щелочного силикатного и титаносодержащего растворов с образованием геля, который выдерживают длительное время в автоклаве при повышенных температурах 150–230°C [11]. Структура и свойства продуктов гидротермально-

¹Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева — обособленное подразделение ФИЦ КНЦ Российской академии наук, 184209 Апатиты, Мурманская обл., Россия

*E-mail: l.gerasimova@ksc.ru

Таблица 1. Состав титановых солей, мас. %

Титановая соль	TiO ₂	SO ₃	NH ₄	H ₂ O
СТМ	44	44	—	12
СТА	25	51	12	12

го синтеза определяются природой структурообразующих компонентов, гомогенностью прекурсора и условиями проведения процесса.

Процесс фазообразования в щелочных титаносиликатных системах при гидротермальном синтезе с использованием титаносиликатных прекурсоров различного фазового состава, полученных из сульфатных титановых солей, был предметом наших исследований, результаты которых обсуждаются в данной статье.

В качестве одного из реагентов использовали сульфатные соли титана (IV): титанисульфат TiOSO₄·H₂O (СТМ) или двойную соль титанисульфата аммония (NH₄)₂TiO(SO₄)₂·H₂O (СТА). Эти соли выделяли при сернокислотной обработке минерального концентрата титанита, техногенного отхода обогащения апатитонегелиновых руд, по методике [12]. Вторым реагентом служил силикат натрия (Na₂SiO₃·5H₂O) марки “ч.”. Из солей титана готовили титансодержащий раствор с содержанием TiO₂ (1 моль л⁻¹) и H₂SO₄ (1.2 моль л⁻¹) и щелочной раствор силиката натрия с содержанием SiO₂ (2 моль л⁻¹). Титаносиликатный прекурсор готовили в термостойком стакане постепенным смешиванием в течение 1 ч растворов сульфата титана (IV) и силиката натрия с добавкой натриевой щелочи до достижения pH 11–12. Температура при этом не должна была превышать 40°C. Расход реагентов соответствовал мольному отношению SiO₂ : Na₂O : TiO₂ = (3–3.5) : (5–5.5) : 1 [11]. Полученный титаносиликатный прекурсор заливали в лабораторные автоклавы (Parr серии 4744, США) объемом 50 мл, которые помещали в камеру термопечи. В течение примерно 45 мин температура достигала заданного показателя 180°C. Время выдержки при указанной температуре изменяли от 0 (момент достижения заданной температуры) до 48 ч. По окончании процесса проводили охлаждение и фильтрование суспензии с помощью вакуум-фильтра, осадок промывали дистиллированной водой на фильтре для удаления щелочного маточного раствора, после чего осадок сушили при 70°C в течение 20 ч.

Фазовый состав исходных и конечных продуктов определяли с помощью рентгеновского дифрактометра Shimadzu XRD-60001. Для характеристики поверхностных свойств порошка использовали анализатор поверхности TriStar 3020. Удельную поверхность порошка устанавливали

методом ВЕТ по адсорбции-десорбции N₂. Распределение пор по размерам рассчитывали по методу термодесорбции азота (ВНН-метод), пористость структуры определяли по зависимости объема адсорбированного азота от толщины пленки адсорбата (метод *t*-plot). Ошибка метода 3–5%. Сорбционную емкость по отношению к выбранным катионам устанавливали в статических условиях при T : Ж = 1 : 200 (где T – твердое вещество, Ж – жидкость) и продолжительности контактирования сорбента и раствора в течение 24 ч. Для проведения сорбции использовали модельные растворы с концентрацией Cs, Sr или Co порядка 1 г л⁻¹. Емкость сорбента (мг г⁻¹) рассчитывали по формуле: $E_{ст} = (C_{исх} - C_{равн}) \cdot V/m$, где $C_{исх}$ и $C_{равн}$ – исходная и равновесная концентрации металла в растворе соответственно, г л⁻¹; V – объем раствора, мл; m – навеска сорбента, г. Концентрацию сорбированного металла определяли с помощью масс-спектрометра ELAN 9000 DRC. Ошибка измерения 2–4%.

Состав титановых солей, используемых для приготовления титаносиликатных прекурсоров, приведен в табл. 1.

Титаносиликатный прекурсор формируется при щелочном гидролизе растворов соответствующих солей с образованием вначале коллоидного раствора в виде золя и его последующим преобразованием в твердую фазу. По данным рентгенофазового анализа установлено, что выделенная из раствора СТА твердая фаза рентгеноаморфна (рис. 1а). Осадок, выделенный из раствора СТМ, помимо аморфной фазы содержит анатаз (рис. 1б).

Изучены структурные различия твердых фаз, формирующихся при гидротермальном синтезе, протекающем в двух поликомпонентных системах, отличающихся составом исходного титаносиликатного прекурсора, в зависимости от продолжительности процесса.

Гидротермальный синтез в системе TiO₂–H₂SO₄–Na₂SiO₃–NaOH–H₂O. Титаносиликатный прекурсор, в аморфной матрице которого содержится примесь анатаза, при нагревании в щелочной среде подвергается дегидратации и десульфатизации с переходом воды и SO₄²⁻ в паровую фазу (ПГФ), о чем свидетельствует повышение давления в системе. Однако процесс формирования из прекурсора новообразований в виде кристаллов титаносиликата не происходит при достижении 180°C и даже при дальнейшей выдержке реакционной массы при этой температуре в течение 3 ч. Так, на дифрактограммах осадков (рис. 2, оп. 1 и 2) отмечены широкие пики слабой интенсивности в области 2θ = 25°–28° и 45°–48°, свидетельствующие о присутствии в осадке примесных кристаллических частиц анатаза. При дальнейшем увеличении времени термовыдержки происходит де-

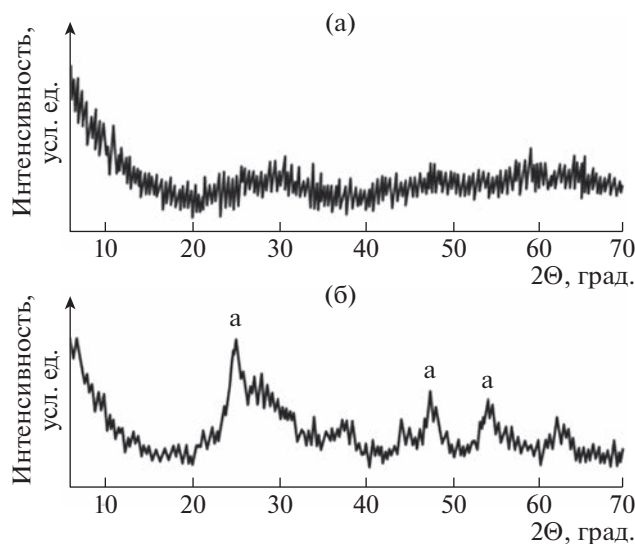


Рис. 1. Дифрактограммы титаносиликатных твердых фаз: (а) из СТА; (б) из СТМ (а – анатаз).

структурирование анатаза с образованием аморфной фазы. Титанильные и силоксановые группы, освободившиеся в результате отщепления воды и ионов SO_4^{2-} , приобретают избыточный заряд, который компенсируется образованием цепочек $-\text{Ti}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-$ как основы для формирования и упорядочивания структуры кристаллических частиц титаносиликатной фазы $\text{Na}_{3,8}(\text{TiO})_4(\text{SiO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и, соответственно, морфологии их поверхности. По истечении 24–48 ч (оп. 4, 5) в полученном кристаллическом осадке аморфная фаза практически отсутствует (рис. 2).

В системе $\text{TiO}_2-\text{H}_2\text{SO}_4-(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4-\text{Na}_2\text{SiO}_3-\text{NaOH}-\text{H}_2\text{O}$ при достижении температуры 180°C в рентгеноаморфном осадке, как и в исходном прекурсор, отсутствуют примесные кристаллические частицы (табл. 2, оп. 6; рис. 3). Однако при выдержке реакционной массы при повышенном давлении и температуре в течение 3 ч и далее 10 ч – (табл. 2, оп. 7 и 8; рис. 3) формируются осадки, на дифрактограмме которых в области $2\theta = 7.8^\circ$ наблюдается незначительный пик, свидетельствующий о начальном этапе формирования кристаллов, отвечающих по структуре титаносиликату с формулой $\text{Na}_{8,72}\text{Ti}_5\text{Si}_{12}\text{O}_{38} \cdot 15\text{H}_2\text{O}$. Затяжной индукционный период реакции образования титаносиликата можно объяснить наличием диффузионных препятствий, связанных с экранированием титанильных и силоксановых связей аммонийным ионом, а также избыточным количеством ОН-групп. Появление зародышевых кристаллов способствует ускорению структурной перестройки твердой фазы. При выдержке более 24 ч (рис. 3, дифрактограммы 9, 10) аморфная фаза практически полностью преоб-

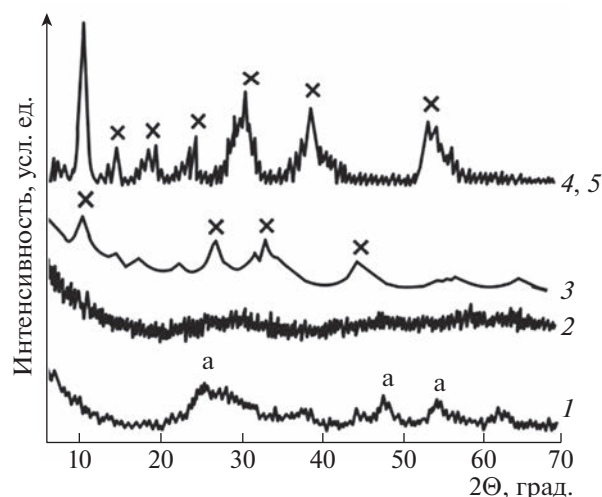


Рис. 2. Дифрактограммы твердых фаз, формирующихся в системе $\text{TiO}_2-\text{H}_2\text{SO}_4-\text{Na}_2\text{SiO}_3-\text{NaOH}-\text{H}_2\text{O}$ при температуре 180°C в зависимости от продолжительности синтеза, ч: 0 (1), 3 (2), 10 (3), 24 (4), 48 (5); × – $\text{Na}_{3,8}(\text{TiO})_4(\text{SiO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, а – анатаз. Номера дифрактограмм соответствуют номерам опытов в табл. 2.

разуется в кристаллическую с превалированием в ней фазы, соответствующей титаносиликату с формулой $\text{Na}_{8,72}\text{Ti}_5\text{Si}_{12}\text{O}_{38} \cdot 15\text{H}_2\text{O}$, количество которой составляет примерно 90 мас. %. Второй фазой (до 10 мас. %) является соединение $\text{Na}_{3,8}(\text{TiO})_4(\text{SiO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (рис. 3).

Различие механизма фазообразования в изученных системах обусловлено их неодинаковым исходным составом, различным состоянием компонентов в предварительно приготовленном титаносиликатном прекурсор, а также составом ПГФ, создающей в автоклаве избыточное давление. Так, при использовании СТА, в состав образующейся при нагревании ПГФ входят пары воды, серной кислоты и дополнительно NH_3 , а в случае с СТМ – пары воды и кислоты. При этом количество ПГФ в первом случае заметно выше, чем во втором (рис. 4). В сульфато-аммонийной системе давление в течение 4–8 ч выдержки при 180°C изменяется скачкообразно в пределах от максимального значения 15 до 10 атм (рис. 4а). В этот же период времени в системе формируются кристаллы-зародыши $\text{Na}_{8,72}\text{Ti}_5\text{Si}_{12}\text{O}_{38} \cdot 15\text{H}_2\text{O}$, вызывающие массовую кристаллизацию. Образовавшийся осадок состоит из двух фаз: 1 – аналогична по составу зародышам; 2 – примесная фаза $\text{Na}_{3,8}(\text{TiO})_4(\text{SiO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Показатель давления в сульфатной системе, достигнув максимума 10 атм при температуре 180°C , далее изменяется незначительно (рис. 4б), и это создает условия для постепенного формирования кристаллической твердой фазы в стабильном режиме без растворения сформировавшегося кристалла-зародыша, но с посте-

Таблица 2. Время выдержки титаносиликатного прекурсора при 180°C и характеристики морфологических свойств синтезированных продуктов

№ опыта	Время выдержки, ч	$S_{уд}$, $\text{м}^2 \text{г}^{-1}$	$V_{пор}$ (адсорбция), $\text{см}^3 \text{г}^{-1}$	$V_{пор}$ (десорбция), $\text{см}^3 \text{г}^{-1}$	$D_{пор}$ (адсорбция), нм	$D_{пор}$ (десорбция), нм
Ti-Si на основе СТМ						
1	0	5.87	0.009	0.009	10.10	9.31
2	3	8.41	0.012	0.011	7.02	6.74
3	10	10.50	0.020	0.020	7.40	7.84
4	24	70.22	0.170	0.270	6.73	6.35
5	48	68.89	0.168	0.265	6.35	6.20
Ti-Si на основе СТА						
6	0	43.60	0.148	0.143	17.02	16.81
7	3	42.02	0.147	0.145	16.38	16.34
8	10	41.39	0.145	0.140	16.06	15.64
9	24	36.86	0.136	0.132	12.52	12.00
10	48	35.69	0.135	0.135	13.07	12.33

пенным его преобразованием в кристаллическое соединение с формулой — $\text{Na}_{3.8}(\text{TiO})_4(\text{SiO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Изучение морфологии частиц синтезированных осадков показало, что удельная поверхность частиц, объем пор и их диаметр, формирующихся при гидротермальном синтезе в сульфатно-аммонийной системе, как при короткой, так и при длительной продолжительности высокотемпературной выдержки изменяются в небольших пределах: $S_{уд} = 35\text{--}43 \text{ м}^2 \text{г}^{-1}$, $V_{пор} = 0.135\text{--}0.148 \text{ см}^3 \text{г}^{-1}$, $D_{пор} = 12.5\text{--}17.0 \text{ нм}$. Причем снижения названных

показателей примерно на 10% отмечено для кристаллических образцов (табл. 2, оп. 9 и 10). По размеру пор $D_{пор}$ поровую систему можно охарактеризовать как мезопористую (средние мезопоры) [13–15]. В сульфатной системе по достижении заданной температуры в осадке превалируют частицы слабо раскристаллизованного анатаза с практически бездефектной поверхностью, о чем свидетельствуют показатели $S_{уд} = 5.9\text{--}10.5 \text{ м}^2 \text{г}^{-1}$ и общего объема и диаметра пор $V_{пор} = 0.009\text{--}0.020 \text{ см}^3 \text{г}^{-1}$ (табл. 2, оп. 1–3). При увеличении времени синтеза наблюдаются постепенное укрупнение первичных частиц твердой фазы и формирование их поровой системы. При этом показатели $S_{уд}$ частиц и пористости значительно повышаются (табл. 2).

На основании данных изотермы адсорбции-десорбции N_2 (рис. 5) установлено, что продукт, полученный в опыте 1, образующийся при достижении 180°C, относится к типу III, что свидетельствует о полимолекулярной адсорбции. При этом связь адсорбат–адсорбат, сильнее, чем адсорбат–адсорбент. Отсутствие петли гистерезиса и низкое значение адсорбции азота $0.75\text{--}2.75 \text{ см}^3 \text{г}^{-1}$ подтверждают тот факт, что на поверхности частиц осадка превалируют микропоры с неравномерной конфигурацией. Петля гистерезиса на изотерме продукта синтеза опыта 5 (рис. 6), сформировавшегося при выдержке в течение 48 ч, соответствует области относительного давления $p/p^0 = 0.55\text{--}1.0$ (где p и p^0 — конечное и начальное давление N_2 соответственно, атм) с повышенным, по сравнению с предыдущим образцом, значением адсорбции N_2 ($30\text{--}110 \text{ см}^3 \text{г}^{-1}$), что характеризует поровую систему образца как мезо-

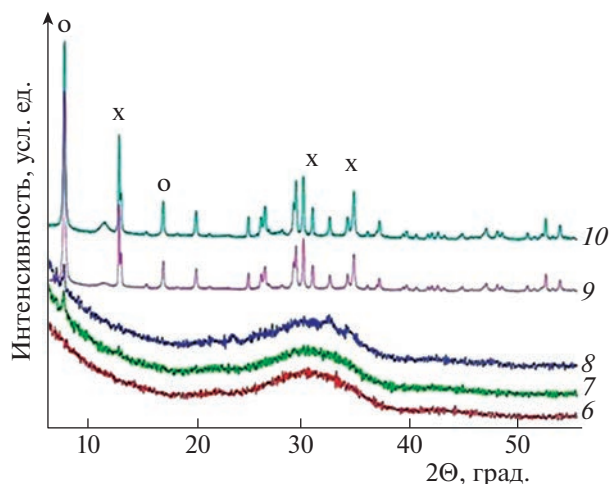


Рис. 3. Дифрактограммы твердой фазы, формирующейся в системе $\text{TiO}_2\text{--H}_2\text{SO}_4\text{--}(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\text{--Na}_2\text{SiO}_3\text{--NaOH--H}_2\text{O}$ при температуре 180°C в зависимости от продолжительности синтеза, ч: 0 (6), 3 (7), 10 (8), 24 (9), 48 (10). ○ — $\text{Na}_{8.72}\text{Ti}_5\text{Si}_{12}\text{O}_{38} \cdot 15\text{H}_2\text{O}$, × — $\text{Na}_{3.8}(\text{TiO})_4(\text{SiO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Номера дифрактограмм соответствуют номерам опытов в табл. 2.

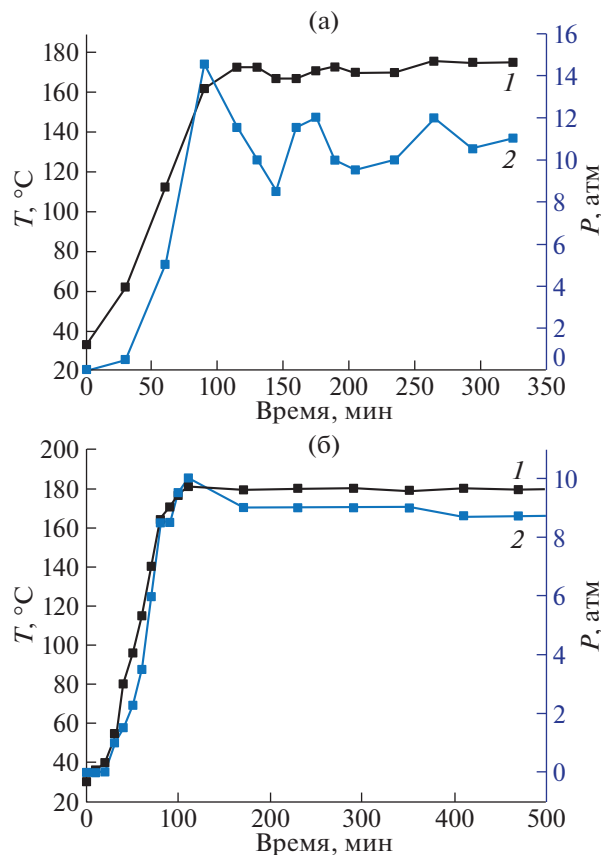


Рис. 4. Изменение температуры (1) и давления (2) в процессе синтеза Ti-Si в системах: $\text{TiO}_2\text{--H}_2\text{SO}_4\text{--}(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\text{--Na}_2\text{SiO}_3\text{--NaOH--H}_2\text{O}$ (а), $\text{TiO}_2\text{--H}_2\text{SO}_4\text{--Na}_2\text{SiO}_3\text{--NaOH--H}_2\text{O}$ (б).

пористую с превалированием мезопор среднего размера.

Установлена корреляция между морфологическими свойствами поверхности частиц синтезированных образцов и их сорбционной емкостью (табл. 3).

Механизм сорбции щелочных титаносиликатов (Ti-Si) основан на ионном обмене катионов Na на одно-двухзарядные катионы Me [16, 17]. Однако щелочная среда сорбента (pH 8.5–9) способна обеспечить условия для осаждения двухзарядных катионов стронция и кобальта в виде гидроксидов. Исследуемые образцы Ti-Si (табл. 2, оп. 1–3), образующиеся в титанисulfатной системе, имеют неразвитую поверхность и соответственно низкую пористость, поэтому степень поглощения катионов за счет ионного обмена низкая. Повышение концентрации катионов в сорбенте обусловлено осаждением на их поверхности гидроксидов. Структурирование титаносиликатных осадков (табл. 3, оп. 4, 5) приводит к повышению интенсивности ионообменного процесса для катиона Cs. Катионы стронция и ко-

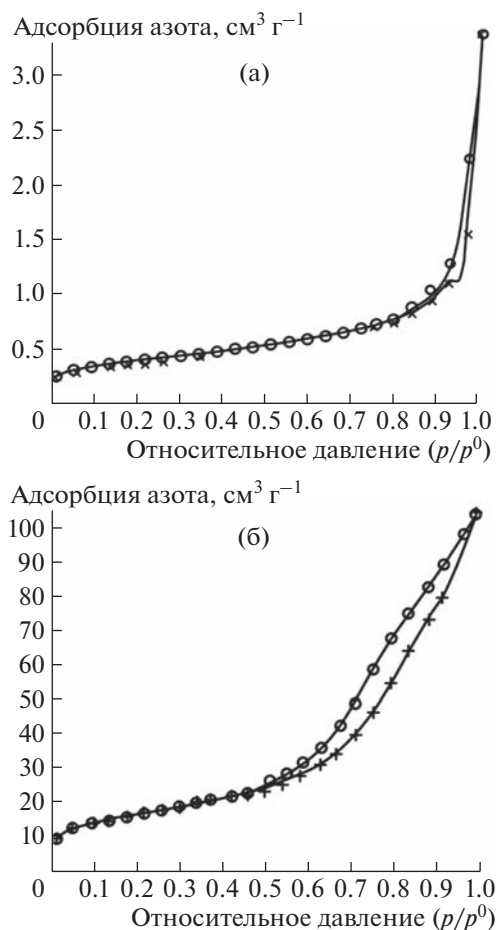


Рис. 5. Характеристика поровой системы образцов Ti-Si, полученных на основе СТМ в опытах 1 (а) и 5 (б).

бальта поглощаются за счет ионного обмена, который протекает параллельно с осаждением их гидроксидов. Показатели сорбционной емкости Ti-Si-образцов, синтезированных в аммоний титанисulfатной системе (оп. 6, 8), обусловлены развитой удельной поверхностью и поровой системой рентгеноаморфной твердой фазы, что обеспечивает протекание физических и химических процессов на поверхности частиц. Кристаллические Ti-Si (оп. 9, 10), несмотря на снижения показателей морфологических свойств, обладают более высокими показателями сорбционной емкости, обусловленными упорядоченной каркасной структурой их частиц и присутствием во внутрикаркасном пространстве обменных ионов натрия, что обеспечивает их способность посредством обменных замещений поглощать из растворов катионы цезия, стронция и кобальта.

Таким образом, проведены исследования в щелочных системах $\text{TiO}_2\text{--H}_2\text{SO}_4\text{--Na}_2\text{SiO}_3\text{--NaOH--H}_2\text{O}$ и $\text{TiO}_2\text{--H}_2\text{SO}_4\text{--}(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\text{--Na}_2\text{SiO}_3\text{--NaOH--H}_2\text{O}$ в условиях гидротермального синте-

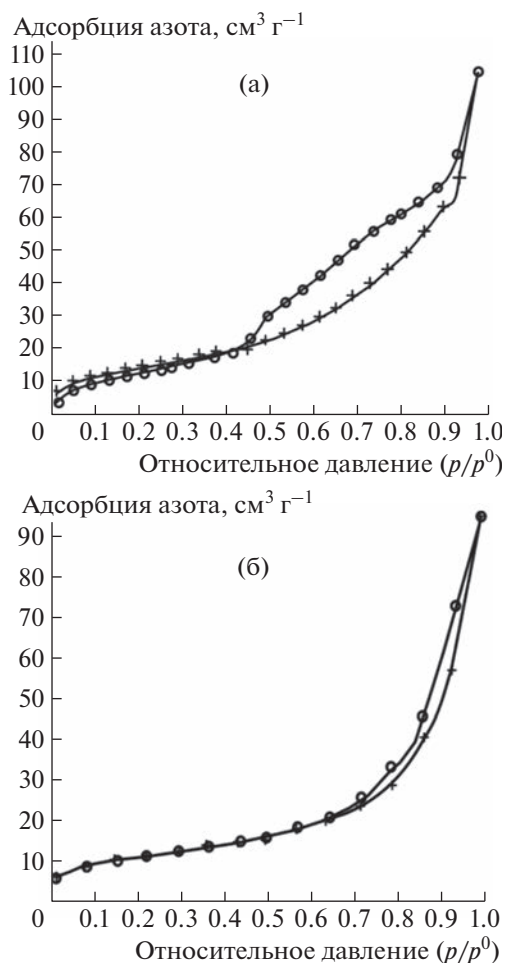


Рис. 6. Характеристика поровой системы образцов Ti-Si, полученных на основе СТА в опытах 6 (а) и 10 (б).

за с получением кристаллических титаносиликатов каркасного строения. Установлено, что формирование титаносиликатного каркаса кристал-

Таблица 3. Сорбционная емкость (E_c) титаносиликатных продуктов

№ опыта	$E_{ст}$ по Sr^{2+} , мг г ⁻¹	$E_{ст}$ по Cs^+ , мг г ⁻¹	$E_{ст}$ по Co^{2+} , мг г ⁻¹
Ti-Si с использованием СМ			
1	92	44	70
2	90	66	68
3	102	78	94
4	169	264	152
5	174	271	178
Ti-Si с использованием СТА			
6	131	103	98
7	124	112	101
8	140	120	105
9	172	205	120
10	186	210	123

лической решетки в указанных системах зависит от фазового состава титаносиликатных прекурсоров и параметров их гидротермальной обработки, в процессе которой при высокой температуре и давлении протекают щелочной и термический гидролиз, дегидратация гидролизованых фаз титана (IV) и кремния с локализацией свободных связей, обеспечивающих образование Ti—O—Si—O-мостиков и трансформация их в структурированные новообразования, являющиеся основой для получения продуктов с заданным фазовым и химическим составом, морфологией и размером частиц, пригодных для очистки водных растворов от токсичных примесей и радионуклидов. На примере использования модельных растворов цезия, стронция и кобальта показано, что механизм поглощения катионов этих металлов щелочными титаносиликатами основан на ионном обмене с катионом Na, который находится во внутреннем каркасном пространстве кристаллической решетки. Установлено, что щелочная среда титаносиликата (pH 8.5–9) обеспечивает дополнительный эффект при поглощении двухзарядных катионов стронция и кобальта в результате их осаждения в виде гидроксидов.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации по научной теме № 122022400094-1 (регистрационная тема FMEZ-2022-0015).

СОБЛЮДЕНИЕ ЭТИЧЕСКИХ СТАНДАРТОВ

В данной работе отсутствуют исследования человека или животных.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yakovenchuk V.N., Krivovichev S.V., Pakhomovsky Y.A., Selivanova E.A., Ivanyuk G.Y. Microporous titanosilicates of the lintsite-kukisvumite group and their transformation in acidic solutions. In: Minerals as advanced materials II. Krivovichev S.V. (Ed.). Springer, Berlin, Heidelberg, 2012. P. 229–238. https://doi.org/10.1007/978-3-642-20018-2_23
2. Folli A., Pochard I., Nonat A., Jakobsen U.H., Shepherd A.M., Macphree D.E. // J. Am. Ceram. Soc. 2010. V. 93 (10). P. 3360–3369. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2010.03838.x>
3. Young D.A. Crystalline titano-silicate zeolites. Patent US3329481A. 1967.

4. *Taramasso M., Perego G., Notari B.* Preparation of porous crystalline synthetic material comprised of silicon and titanium oxides. Patent US4410501A. 1983.
5. *Kuznicki S.M.* Large-pored crystalline titanium molecular sieve zeolites. Patent US5011591A. 1991.
6. *Ferraris G., Khomyakov A.P., Belluso E., Soboleva S.* Polysomatic relationships in some titanosilicates occurring in the hyperagpaitic alkaline rocks of the Kola Peninsula, Russia. In: *Mineralogy. Proc. 30th Int. Geol. Cong.*, V. 16. Huang Yunhui, Cao Yawen (Ed.). London: CRC Press. 1998. P. 17–27.
<https://doi.org/10.1201/9781003079569>
7. *Liu L., Tan W., Xiao P., Zhai Y.* // *Int. J. Miner. Metall. Mater.* 2012. V. 19. P. 675–678.
<https://doi.org/10.1007/s12613-012-0612-4>
8. *Xu H., Zhang Y., Navrotsky A.* // *Micropor. Mesopor. Mat.* 2001. V. 47. P. 285–291.
[https://doi.org/10.1016/S1387-1811\(01\)00388-2](https://doi.org/10.1016/S1387-1811(01)00388-2)
9. *Mann N.R., Todd T.A.* // *Sep. Sci. Technol.* 2005. V. 39. № 10. P. 2351–2371.
<https://doi.org/10.1081/SS-120039321>
10. *Спиридонова Д.В., Кривовичев С.В., Яковенчук В.Н., Пахомовский Я.А.* // *ЗРМО.* 2010. № 5. С. 79–88.
11. *Gerasimova L.G., Nikolaev A.I., Shchukina E.S., Maslova M.V.* // *Dokl. Chem.* 2020. V. 491. № 1. С. 49–53.
<https://doi.org/10.1134/S0012500820030039>
12. *Шукина Е.С., Герасимова Л.Г., Маслова М.В.* // *Фундаментальные исследования.* 2018. № 11–1. С. 18–23.
<https://doi.org/10.17513/fr.42294>
13. *Wei M., Zhang L., Xiong Y., Li J., Peng P.* // *Microporous Mesoporous Mater.* 2016. V. 227. P. 88–94.
<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2016.02.050>
14. *De Boer J.H., Lippens B.C., Linsen B.G., Broekhoff J.C.P., van den Heuvel A., Osinga Th.J.* // *J. Colloid Interface Sci.* 1966. V. 21. № 4. P. 405–414.
[https://doi.org/10.1016/0095-8522\(66\)90006-7](https://doi.org/10.1016/0095-8522(66)90006-7)
15. *Neimark A.V., Ravikovitch P.I., Vishnyakov A.* // *J. Phys. Condens. Matter.* 2003. V. 15. № 3. P. 347–367.
<https://doi.org/10.1088/0953-8984/15/3/303>
16. *Samburov G.O., Kalashnikova G.O., Panikorsvskii T.L., Bocharov V.N., Kasikov A., Selivanova E., Bazai A.V., Bernadskaya D., Yakovenchuk V.N., Krivovichev S.V.* // *Crystals.* 2022. V. 12. № 3. P. 311.
<https://doi.org/10.3390/cryst12030311>
17. *Perovskiy I., Yanicheva N.Yu., Stalyugin V.V., Panikorsvskii T.L., Golov A.A.* // *Microporous Mesoporous Mater.* 2021. V. 311. P. 110716.
<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2020.110716>

PHASE FORMATION IN ALKALINE TITANOSILICATE SYSTEMS DURING HYDROTHERMAL SYNTHESIS

**L. G. Gerasimova^{a, #}, E. S. Shchukina^a,
M. V. Maslova^a, and Corresponding Member of the RAS A. I. Nikolaev^a**

^a*Tananaev Institute of Chemistry – Subdivision of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences”, Science Centre of Russian Academy of Sciences, 184209 Apatity, Murmansk region, Russian Federation*

[#]*E-mail: l.gerasimova@ksc.ru*

The investigations in the polycomponent high alkaline systems – $\text{TiO}_2\text{--H}_2\text{SO}_4\text{--Na}_2\text{SiO}_3\text{--NaOH--H}_2\text{O}$ and $\text{TiO}_2\text{--H}_2\text{SO}_4\text{--(NH}_4)_2\text{SO}_4\text{--Na}_2\text{SiO}_3\text{--NaOH--H}_2\text{O}$ under hydrothermal synthesis conditions have been carried out to provide new products with the given technical properties. It has been shown that by directed selection of structure-forming components, in particular titanium compounds, together with optimal parameters of hydrothermal treatment of the obtained precursor, it is possible to form compounds with the given phase and chemical composition, morphology and particle size. It was found that the rate of structural transformations during synthesis depends on the phase composition of titanosilicate precursors. During their hydrothermal treatment, alkaline and thermal hydrolysis with subsequent dehydration of hydrolyzed phases of titanium (IV) and silicon take place. The process is accompanied by localization of free bonds providing formation of Ti--O--Si--O -bridges and their subsequent transformation into structured new formations.

Keywords: hydrothermal synthesis, phase formation, crystalline compounds, mineral-like titanosilicates, morphological properties, sorption

УДК 661.87

НОВЫЙ ПОДХОД К СИНТЕЗУ ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ ДВОЙНЫХ ФОСФАТОВ ЛИТИЯ–НИКЕЛЯ И ЛИТИЯ–КОБАЛЬТА С ЗАДАННОЙ МОРФОЛОГИЕЙ

© 2023 г. Н. В. Жаров^{1,*}, М. В. Маслова¹, член-корреспондент РАН А. И. Николаев¹

Поступило 05.05.2023 г.

После доработки 28.08.2023 г.

Принято к публикации 05.09.2023 г.

В работе представлен новый низкотемпературный метод синтеза высокодисперсных порошков двойных фосфатов LiCoPO_4 и LiNiPO_4 по малоотходной технологии. Показано, что морфология и гранулометрический состав полученных материалов определяются типом используемых прекурсоров. Полученные соединения охарактеризованы методами химического, рентгенофазового, СЭМ-анализа, циклической вольтамперометрии, циклической хронопотенциометрии. Новый подход к синтезу субмикронных порошков двойных фосфатов лития и переходного металла (никеля или кобальта) является более эффективным по сравнению с существующими традиционными методами.

Ключевые слова: синтез, двойные фосфаты, катод, электродные материалы, электрохимические свойства

DOI: 10.31857/S2686953523600228, **EDN:** ZPMRMU

ВВЕДЕНИЕ

Литий-ионные аккумуляторы (ЛИА) являются наиболее энергоэффективными электрохимическими системами хранения и накопления энергии. Высокоэнергоемкие устройства, такие как двигатели электромобилей, требуют использования безопасных и высокопроизводительных источников энергии. Производительность ЛИА определяется типом используемого катодного материала [1]. Наиболее коммерциализированные катодные материалы ЛИА на основе сложных оксидов переходного металла и лития LiMO_2 ($M = \text{Ni}^{2+}$, Co^{2+} , Mn^{2+} и др.) не способны длительно и эффективно функционировать при повышенных мощностных и температурных нагрузках, что сильно снижает их эффективность [2, 3]. Полифосфатные катодные материалы с общей формулой LiMPO_4 ($M = \text{Ni}^{2+}$, Co^{2+} , Mn^{2+} и др.) удовлетворяют требованиям безопасности и могут эксплуатироваться в широком температурном диапазоне. Среди всех полифосфатных материалов двойные ортофосфаты никеля лития и кобальта лития (LiNiPO_4 , LiCoPO_4) обладают са-

мым высоким рабочим потенциалом, равным 5.1 и 4.8 В против пары Li/Li^+ , и теоретической удельной мощностью 800 и 750 Вт кг^{-1} соответственно [1, 3, 4]. Высокие теоретические удельные мощностные характеристики этих материалов обуславливают перспективность их использования в качестве высокопроизводительных катодных материалов ЛИА. Однако низкие ионная (10^{-8} – 10^{-12} См см^{-1}) и особенно электронная проводимость (10^{-12} – 10^{-16} См см^{-1}) являются существенными недостатками и ограничивают их применение в качестве высоковольтных катодных материалов [1, 5–7]. Низкие показатели проводимости этих материалов связаны с их структурными особенностями, а именно с объемом кристаллической решетки, уменьшающимся в ряду $\text{LiFePO}_4 \rightarrow \text{LiCoPO}_4 \rightarrow \text{LiNiPO}_4$, вследствие чего уменьшаются размеры литийпроводящих каналов, что снижает коэффициент ионной диффузии материала, а близкорасположенные группы PO_4 снижают электронную проводимость [8]. Кроме того, близкие ионные радиусы Li^+ (0.76 Å), Ni^{2+} (0.78 Å) и Co^{2+} (0.74 Å) приводят к частичному замещению позиций Li^+ потенциал-образующими катионами в кристаллической решетке как в процессе синтеза, так и в процессе интеркаляции/деинтеркаляции. Это является причиной блокирования части каналов проводимости ионов лития и, как следствие, ограничивается

¹Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева, 184209 Апатиты, Россия

*E-mail: nikzh-85@mail.ru

миграция ионов и ухудшаются электрохимические характеристики материала [9–11]. Общим важным условием получения высокопроизводительных фосфорсодержащих оливинов является минимизация зерен получаемого материала. Чем меньше размер зерен, тем выше электронная и диффузионная проводимости материала, а также структурная стабильность в процессе циклирования. Наиболее дисперсные порошки с регулярным гранулометрическим составом можно получить с использованием низкотемпературных методов синтеза [4, 12–14]. Однако для этих методов требуется дорогостоящее оборудование, поэтому производство промышленных партий нецелесообразно с точки зрения себестоимости конечного продукта.

В данной работе представлен новый малоотходный низкотемпературный метод синтеза LiNiPO_4 и LiCoPO_4 в расплаве нитрата лития, обеспечивающий в короткие сроки формирование высокодисперсного целевого продукта стехиометрического состава. Проведение синтеза в расплаве нитрата лития способствует быстрой кинетике ионообменного процесса, при этом исключается стадия аморфизации используемых прекурсоров, а низкая температура синтеза ограничивает неконтролируемый рост и агломерацию образующихся кристаллитов. В совокупности это приводит к формированию монодисперсных порошков узкого гранулометрического класса с заданной морфологией. Кроме того, ионообменный механизм замещения аммония ионами лития предотвращает катионное разупорядочивание в кристаллической решетке синтезируемого материала, а именно, частичное замещение позиций лития катионами переходного металла, что улучшает качество получаемых порошков и их электрохимические характеристики.

Стоит отметить, что наличие разведанных запасов лития (Колмозерское месторождение), а также действующие производства кобальта и никеля (АО “Кольская ГМК”) и фосфора (Кировский филиал АО “Апатит” ПАО “ФосАгро”) в Мурманской области предопределяют экономическую целесообразность получения таких продуктов в регионе и обуславливают их невысокую себестоимость.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза целевых соединений LiCoPO_4 и LiNiPO_4 использовали следующие реактивы: 85%-й раствор H_3PO_4 , $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{LiNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 20%-й водный раствор аммиака. Все использованные в работе реактивы имели квалификацию “х. ч.”

Синтез двойных фосфатов никеля (кобальта) и лития осуществляли поэтапно. На первом этапе

получали прекурсор состава $\text{NH}_4\text{MPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$). Для его приготовления к заданному количеству H_3PO_4 при перемешивании добавляли 20% раствор аммиака до достижения значения pH 9, а затем добавляли заданное количество раствора $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ или $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Полученную суспензию при интенсивном перемешивании выдерживали 60 мин при комнатной температуре для получения прекурсоров аммоний-фосфата никеля со структурой струвита, или при температуре 80–90°C для получения прекурсоров аммоний-фосфата кобальта со структурой диттмарита [15]. Выпавший осадок отделяли фильтрованием, промывали водой и сушили на воздухе. Фильтрат, содержащий остаточное количество диаммонийфосфата после добавления необходимого количества фосфорной кислоты и аммиака, может быть использован для получения новой партии прекурсора.

На втором этапе получали целевой продукт LiMPO_4 ($\text{M} = \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$), проводя синтез в расплаве LiNO_3 . С этой целью соль $\text{LiNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ плавили до достижения температуры расплава 300–350°C и перемешивали до полного испарения воды. К расплаву добавляли прекурсор и перемешивали в течение 1 ч. Полученную суспензию охлаждали, измельчали, диспергировали в необходимом количестве воды для отделения нитрата лития от полученного осадка, отфильтровывали, промывали водой на фильтре и сушили на воздухе. Полученный фильтрат, представляющий собой раствор нитрата лития, рекуперировали выпариванием при температуре 250–260°C и использовали при получении новой партии целевого продукта. Таким образом, согласно предложенной методике синтеза потери используемых реактивов сводятся к минимуму, что обеспечивает малоотходность метода.

Значения pH контролировали pH-метром Анион 7000 (Россия). Фазовый состав целевого продукта определяли методом порошковой рентгеновской дифракции с использованием дифрактометра Shimadzu LabX XRD-6000 (Япония) с $\text{CuK}\alpha$ -излучением ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$). Для идентификации фаз использовали базу данных ICDD PDF-4+ 2021. Элементный состав образцов устанавливали при помощи масс-спектрометра с индуктивно-связанной плазмой (МС-ИСП) ELAN 9000 DRC-e Perkin Elmer (США). Исследование морфологии и гранулометрического состава проводили на цифровом сканирующем электронном микроскопе SEM LEO-420 (Германия). Электрохимические испытания выполняли с использованием гальваностата-потенциостата Р-20Х (Россия). Электрохимические характеристики катодного материала определяли с использованием двух-электродной ячейки. Для изготовления положительного электрода полученный порошок

Таблица 1. Химический состав синтезированных прекурсоров и целевых продуктов

Прекурсоры						Продукты					
NH ₄ NiPO ₄ ·6H ₂ O, %			NH ₄ CoPO ₄ ·H ₂ O, %			LiNiPO ₄ , %			LiCoPO ₄ , %		
NH ₄	Ni	P	NH ₄	Co	P	Li	Ni	P	Li	Co	P
6.28	20.48	10.74	9.31	30.53	16.02	4.32	36.58	19.21	4.34	36.61	19.23

смешивали с электропроводящей добавкой (ацетиленовая сажа, АВ (*acetylene black*)) и 5%-м раствором поливинилидендифторида (ПВДФ) в *N*-метил-2-пирролидоне в массовом соотношении катодный порошок : АВ : ПВДФ = 80 : 10 : 10. Полученную суспензию тщательно перемешивали в течение 1 ч, после чего ее наносили на подложку из алюминиевой фольги толщиной 20 мкм с помощью аппликатора типа “DoctorBlade”. Подложку сушили в вакууме при температуре 110°C в течение 4 ч. Высушенную подложку подвергали горячему прессованию для получения однородного слоя катодной массы постоянной толщины, после чего штамповали дисковые электроды диаметром 15.8 мм. В качестве противоэлектрода и электрода сравнения использовали металлический литий. Электрохимический элемент типоразмера CR2032 (макет ЛИА) собирали в сухой инертной атмосфере. В качестве электролита использовали 1 М раствор LiPF₆ в смеси этиленкарбоната/диэтилкарбоната/пропиленкарбоната с объемным соотношением 1 : 1 : 1. В качестве сепаратора использовали микропористую трехслойную пленку типа Celgard 2500.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

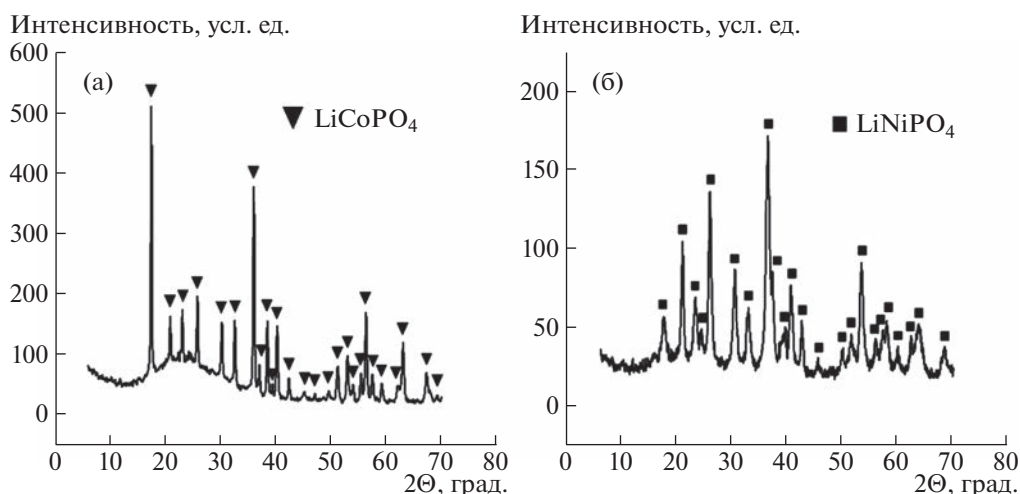
В табл. 1 представлены результаты химического анализа прекурсоров NH₄NiPO₄·6H₂O,

NH₄CoPO₄·H₂O и полученных LiNiPO₄, LiCoPO₄ методом МС-ИСП. Пробоподготовку осуществляли путем растворения навески исследуемого порошка массой 0.5 г в смеси кислот HF/HNO₃/HCl с использованием ультразвукового диспергирующего аппарата.

Согласно данным химического анализа прекурсоров и целевых продуктов LiNiPO₄ и LiCoPO₄, все порошки имеют близкий к стехиометрическому состав. Небольшие отклонения элементного состава прекурсоров от теоретических значений связаны с различным содержанием кристаллизационной воды. Для уточнения фазового состава полученных порошков был проведен рентгенофазовый анализ (рис. 1).

Все рефлексы дифрактограмм, представленных на рис. 1, соответствуют монофазным LiCoPO₄ (рис. 1а, PDF-карточка № 04-002-3618) и LiNiPO₄ (рис. 1б, PDF-карточка № 04-021-6520) с пространственной группой симметрии *Rnma* соответственно. Рефлексов, относящихся к примесным фазам, не зафиксировано.

Для оценки морфологии и гранулометрического состава полученных прекурсоров и целевых соединений был выполнен анализ методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) (рис. 2, 3).


 Рис. 1. Дифрактограммы продуктов LiCoPO₄ (а) и LiNiPO₄ (б).

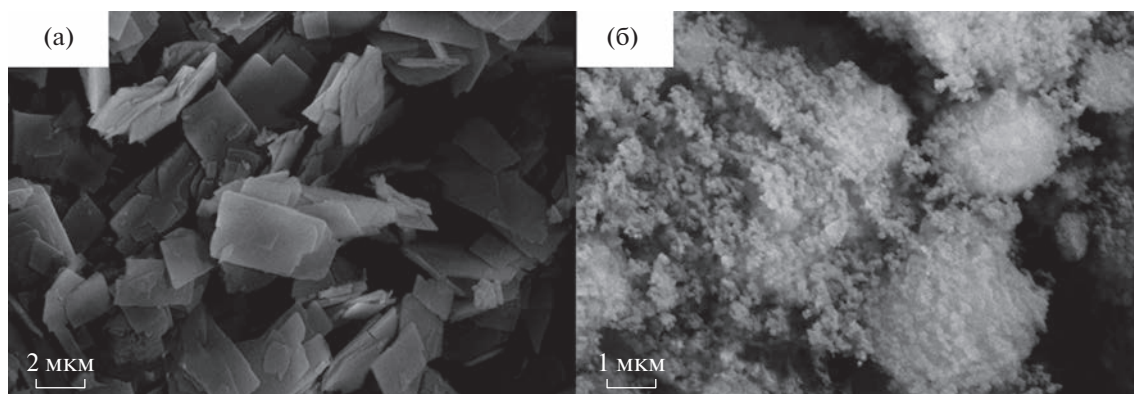


Рис. 2. СЭМ-изображения прекурсоров: $\text{NH}_4\text{CoPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (а), $\text{NH}_4\text{NiPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (б).

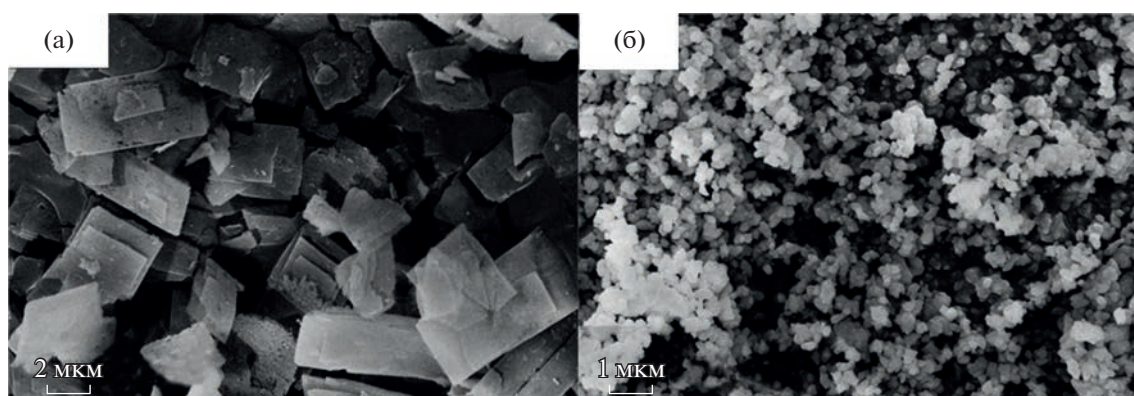


Рис. 3. СЭМ-изображения целевых соединений: LiCoPO_4 (а), LiNiPO_4 (б).

Стоит отметить, что размер и форма зерен полученных прекурсоров зависят, с одной стороны, от физико-химических условий осаждения, а с другой — от кристаллической структуры получаемых соединений (структура диттмарита в случае $\text{NH}_4\text{CoPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и структура струвита в случае $\text{NH}_4\text{NiPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). При этом экспериментально установлено, что наиболее дисперсные порошки, соответствующие фазе $\text{NH}_4\text{CoPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, образуются при мольном соотношении $\text{P} : \text{Co} = 2 : 1$ и температуре 80°C и преимущественно представляют собой монокристаллические пластины толщиной порядка $100\text{--}200\text{ нм}$ (рис. 2а). Порошки прекурсоров, соответствующие фазе $\text{NH}_4\text{NiPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, характеризуются сферической морфологией с диаметром частиц $100\text{--}200\text{ нм}$ (рис. 2б), при этом наиболее дисперсный осадок образуется при мольном соотношении $\text{Ni} : \text{P} = 5 : 1$ и температуре $20\text{--}25^\circ\text{C}$.

Очевидно, что синтезированные катодные порошки LiCoPO_4 и LiNiPO_4 соответствуют классу высокодисперсных порошков и имеют регулярный гранулометрический состав, а их кристаллиты сохраняют морфологию соответствующих

прекурсоров. В случае LiCoPO_4 следует обратить внимание на толщину полученных пластин (в среднем $100\text{--}200\text{ нм}$), поскольку диффузия ионов лития преимущественно реализуется именно в направлении кристаллографической оси, совпадающей с нормалью к соответствующей плоскости пластины, что подтверждается исследованиями, опубликованными, например, в [13].

Для оценки принципиальной возможности и обратимости электрохимического процесса, а также электрохимической производительности, макеты ЛИА на основе LiCoPO_4 были исследованы методом циклической вольтамперометрии в диапазоне потенциалов $0\text{--}5.2\text{ В}$ при скорости развертки потенциала 1 мВ с^{-1} (рис. 4), а также проведено зарядно-разрядное циклирование первых 10 циклов при плотностях тока, соответствующих скорости заряда/разряда 1С , 5С и 10С (0.4175 , 2.0875 , 4.175 мА см^{-2} соответственно) (рис. 5). Поскольку средний рабочий потенциал LiNiPO_4 ($5.1\text{--}5.2\text{ В}$) существенно превышает предел электрохимической стабильности используемого электролита, для оценки его электрохимических характеристик необходимо использовать

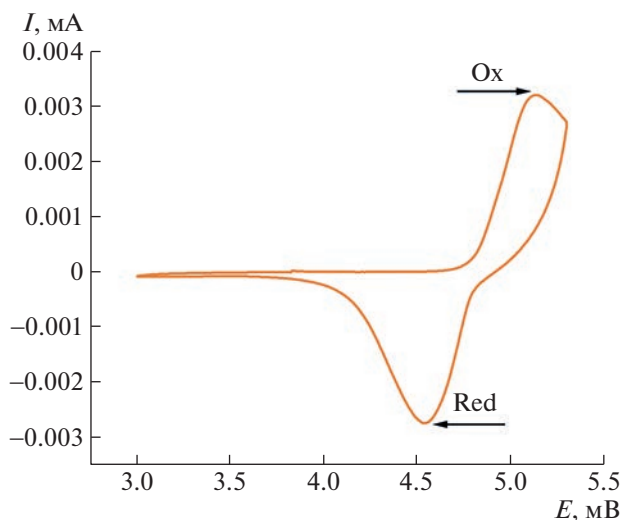


Рис. 4. Циклическая вольтамперограмма макета ЛИА на основе LiCoPO_4 .

электролит с расширенным окном электрохимической стабильности, либо альтернативный анод, обладающий рабочим потенциалом не менее 1 В против редокс пары Li/Li^+ .

На вольтамперограмме макета ЛИА на основе LiCoPO_4 присутствуют четкие окислительные и восстановительные максимумы, соответствующие значениям потенциалов 5.1 и 4.6 В соответственно, что свидетельствует о обратимости электрохимического процесса. Однако сравнительно большое различие значений потенциалов окисления и восстановления указывает на низкую скорость диффузии ионов лития, вызванную, с одной стороны, протеканием побочных реакций, а с другой — образованием твердоэлектролитного

слоя на поверхности электродов во время электрохимического процесса.

Проведенное зарядо-разрядное циклирование макетов ЛИА в диапазоне потенциалов 3–5.1 В, где в качестве катода использовали LiCoPO_4 , показало, что даже при относительно больших плотностях тока (1С, 5С) производительность полученного материала остается достаточно высокой и превосходит многие аналоги [16, 17]. Выбор диапазона потенциалов обусловлен термодинамическим окном устойчивости используемого электролита, однако стоит отметить, что нижняя граница потенциала 3 В выше потенциала восстановления компонентов электролита на аноде во избежание образования излишне плотного твердоэлектролитного слоя. А верхняя граница 5.1 В превышает потенциал окисления электролита, но необходима для полного заряда батареи. Разрядная емкость составила 71.6, 74.7 mAh g^{-1} после первого разрядного цикла и 80.9 и 62.3 mAh g^{-1} после десятого разрядного цикла при плотностях тока 1С и 5С соответственно. Однако производительность сильно падает при плотности тока, соответствующей скорости разряда 10С, что связано с разложением компонентов используемого электролита при повышенных мощностных нагрузках [18]. Следует отметить, что, как правило, немодифицированный LiCoPO_4 проявляет низкую электрохимическую активность, поскольку делитированная фаза CoPO_4 является чрезвычайно активной и легко вступает во взаимодействие с компонентами электролита даже при нормальных условиях, что приводит к быстрой потере емкости и деградации электрохимической системы в целом. При этом наилучшие электрохимические характеристики, по сравнению с аналогами,

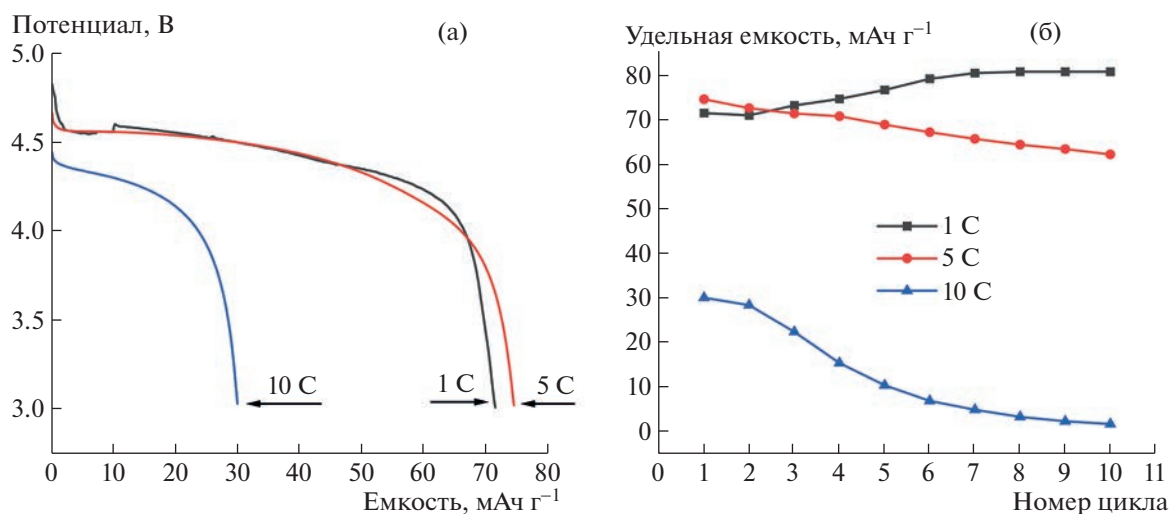


Рис. 5. Циклическая производительность макета ЛИА на основе LiCoPO_4 : разрядная емкость первого цикла (а), зависимость разрядной емкости от номера цикла (б).

отмечены у катодных порошков LiCoPO_4 с определенной морфологией, такой как нанопластины или нанонити [16]. В дальнейшем планируются исследования по стабилизации полученного порошка и улучшению его электрохимических характеристик путем создания композита ядро/оболочка, где ядром является LiCoPO_4 , а оболочкой будет служить высокопроводящее покрытие, ограничивающее взаимодействие фазы CoPO_4 с компонентами электролита и увеличивающее транспортные характеристики материала.

ВЫВОДЫ

Таким образом, разработан новый малоотходный низкотемпературный способ синтеза субмикронных двойных фосфатов лития кобальта и лития никеля с заданной морфологией. Показано, что полученный нанопластинчатый порошок LiCoPO_4 проявляет электрохимическую активность и может быть использован в качестве высоковольтного катодного материала ЛИА. Для оценки электрохимических характеристик LiNiPO_4 следует использовать либо электролит с расширенным окном термодинамической стабильности, либо альтернативный металлическому литию анод.

Представленный в работе метод синтеза двойных фосфатов лития кобальта и лития никеля защищен патентом на изобретение [19].

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают искреннюю благодарность доктору технических наук Владимиру Ивановичу Иваненко, внесшему неоценимый вклад в развитие, поддержку и реализацию идеи, а также сотрудникам лаборатории физико-химических методов анализов ИХТРЭМС КНЦ РАН В.В. Семущину, Н.А. Яковлевой, К.А. Яковлеву, Т.И. Макаровой.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Исследования выполнены в рамках госзадания по теме FMEZ-2022-0015.

СОБЛЮДЕНИЕ ЭТИЧЕСКИХ СТАНДАРТОВ

В данной работе отсутствуют исследования человека или животных.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kraytsberg A., Ein-Eli Y.* // *Adv. Energy Mater.* 2012. V. 2. № 8. P. 922–939.
<https://doi.org/10.1002/aenm.201200068>

2. *Song S., Peng X., Huang K., Zhang H., Wu F., Xiang Y., Zhang X.* // *Nanoscale Res. Lett.* 2020. V. 15. P. 110.
<https://doi.org/10.1186/s11671-020-03335-8>
3. *Кулова Т.Л.* // *Электрохимия.* 2013. Т. 49. № 1. С. 3–28.
<https://doi.org/10.7868/S0424857013010118>
4. *Örnek A.* // *J. Colloid Interface Sci.* 2017. V. 504. P. 468–478.
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2017.05.118>
5. *Tolganbek N., Yerkinbekova Y., Kalybekkyzy S., Bake-nov Zh., Mentbayeva A.* // *J. Alloys Compd.* 2021. V. 882. P. 160774.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.160774>
6. *Cheng Q., Zhao X., Yang G., Mao L., Liao F., Chen L., He P., Pan D., Chen Sh.* // *Energy Stor. Mater.* 2021. V. 41. P. 842–882.
<https://doi.org/10.1016/j.ensm.2021.07.017>
7. *Kosova N.V., Podgornova O.A., Devyatkina E.T., Podu-golnikov V.R., Petrov S.A.* // *J. Mater. Chem. A.* 2014. V. 2. P. 20697–20705.
<https://doi.org/10.1039/C4TA04221B>
8. *Herle P., Ellis B., Coombs N., Nazar L.F.* // *Nat. Mater.* 2004. V. 3. № 3. P. 147–152.
<https://doi.org/10.1038/nmat1063>
9. *Biendicho J.J., West A.R.* // *Solid State Ion.* 2011. V. 203. № 1. P. 33–36.
<https://doi.org/10.1016/j.ssi.2011.08.006>
10. *Truong Q.D., Devaraju M.K., Tomai T., Honma I.* // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2013. V. 5. № 20. P. 9926–9932.
<https://doi.org/10.1021/am403018n>
11. *Kempaiah Devaraju M., Duc Truong Q., Hyodo H., Sa-saki Y., Honma I.* // *Sci. Rep.* 2015. V. 5. P. 11041.
<https://doi.org/10.1038/srep11041>
12. *Pourhakkak P., Taghizadeh A., Taghizadeh M., Ghaedi M., Haghdoust S.* // *Interface Sci. Technol.* 2021. V. 33. P. 1–70.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818805-7.00001-1>
13. *Li Z., Peng Z., Zhang H., Hu T., Hu M., Zhu K., Wang X.* // *Nano Lett.* 2016. V. 16. № 1. P. 795–799.
<https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.5b04855>
14. *Ludwig J., Nilges T.* // *J. Power Sources.* 2018. V. 382. P. 101–115.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.02.038>
15. *Karafiludis S., Buzanich A.G., Heinekamp C., Zima-thies A., Smales J.G., Hodoroaba V.-D., ten Elshof J.E., Emmerling F., Stawski T.M.* // *Nanoscale.* 2023. V. 15. № 8. P. 3952–3966.
<https://doi.org/10.1039/D2NR05630E>
16. *Zhang M., Garcia-Araez N., Hector A. L.* // *J. Mater. Chem. A.* 2018. V. 6 № 30. P. 14483–14517.
<https://doi.org/10.1039/C8TA04063J>
17. *Sreedeeep S., Natarajan S., Aravindan V.* // *Curr. Opin. Electrochem.* 2022. V. 31. P. 100868.
<https://doi.org/10.1016/j.coelec.2021.100868>
18. *Markevich E., Sharabi R., Gottlieb H., Borgel V., Frid-man K., Salitra G., Aurbach D., Semrau G., Schmidt M.A., Schall N., Bruenig C.* // *Electrochem. Commun.* 2012. V. 15. № 1. P. 22–25.
<https://doi.org/10.1016/j.elecom.2011.11.014>
19. *Маслова М.В., Жаров Н.В., Иваненко В.И.* Способ получения двойного ортофосфата лития и переходного металла. Патент RU 2022 120 287 А от 01.03.2023 г.

A NEW APPROACH TO THE SYNTHESIS OF HIGHLY DISPERSED DOUBLE LITHIUM-NICKEL AND DOUBLE LITHIUM-COBALT PHOSPHATES WITH THE DESIGNED PARTICLE MORPHOLOGY

N. V. Zharov^{a,#}, M. V. Maslova^a, and Corresponding Member of the RAS A. I. Nikolaev^a

^aI.V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Russian Academy of Sciences Kola Science Center, 184209 Apatity, Russian Federation

[#]E-mail: n.zharov@ksc.ru

The paper presents a new low-temperature method for the synthesis of highly dispersed powders of double phosphates LiCoPO_4 and LiNiPO_4 using low-waste technology. It has been shown that the morphology and particle size of the obtained materials depend on the type of initial precursors. The obtained compounds are characterized by elemental, XRD, SEM, cyclic voltammetry, cyclic chronopotentiometry analyses. A new approach to the synthesis of submicron powders of lithium double phosphates and transition metal (nickel, cobalt) is more effective compared to current methods.

Keywords: synthesis, double phosphates, cathode, electrode materials, electrochemical properties

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.793.2, 543.573

Статья посвящается юбилею академика РАН Ирины Петровны Белецкой

4-АЗИДО-3-АМИНО-1,2,5-ОКСАДИАЗОЛ: СИНТЕЗ, СТРУКТУРНАЯ ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

© 2023 г. С. П. Балабанова¹, А. А. Воронин^{1,*}, И. В. Федянин², А. Н. Пивкина³, Д. Б. Мееров³, Т. С. Конькова³, Ю. Н. Матюшин³, Ю. А. Стреленко¹, Л. Л. Ферштат¹

Поступило 28.11.2022 г.

После доработки 16.01.2023 г.

Принято к публикации 20.01.2023 г.

Проведены верификация синтеза 4-азидо-3-амино-1,2,5-оксадиазола и его структурная характеристика методами ИК-, ЯМР-, рентгенографии, элементного анализа. Изучены его термическое поведение (ТГ-ДСК), стандартная энтальпия образования, чувствительность к удару и трению, а также параметры детонации. Наше исследование показывает широкие перспективы применения 4-азидо-3-аминофуразана в качестве предшественника новых энергетических материалов.

Ключевые слова: 1,2,5-оксадиазолы, азиды, ЯМР

DOI: 10.31857/S2686953522600787, **EDN:** ZQXEFA

ВВЕДЕНИЕ

4-Азидо-3-амино-1,2,5-оксадиазол **1** — привлекательный представитель семейства фуразанов, т.к. может быть использован в качестве исходного соединения для построения широкого ряда различных гетероциклических систем: (1,2,3-триазол-1-ил)-1,2,5-оксадиазолов [1, 2], аннелированных [1,2,3]триазоло[4,5-*c*][1,2,5]оксадиазолов [3–8], 1-гидрокси-5-цианотетразола [9], 3-(азидофуразанил)амино-*s*-тетразина [10], *N*-([1,2,4]триазоло[4,3-*b*][1,2,4,5]тетразин-6-ил)-4-азидофуразан-3-амин [11], 3-азидо-5,7-диметил-[1,2,5]оксадиазоло[2,3-*a*]пиримидин-8-иум перхлората [12].

Несмотря на то, что 4-азидо-3-аминофуразан **1** нашел относительно широкое применение в органическом синтезе, свойства этого соединения остаются малоизученными, что не позволяет в полной мере оценить потенциал его применения.

Данная статья посвящена исправлению этой несправедливости.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В литературе описаны методы получения фуразана **1**, которые включают diazotирование диаминофуразана **2** под действием NOHSO_4 в среде $\text{H}_2\text{SO}_4\text{—AcOH}$ [1, 5, 13] или $\text{H}_2\text{SO}_4\text{—H}_3\text{PO}_4$ [14], приводящее к образованию соли диазония **3** (схема 1). Затем раствор этой соли выливают в водный раствор NaN_3 при температуре 0–5°C, после окончания выделения газа продукт **1** экстрагируется хлористым метиленом. Мы считаем проведение реакции в среде $\text{H}_2\text{SO}_4\text{—H}_3\text{PO}_4$ более предпочтительным по ряду причин: 1) целевой фуразан **1** образуется с лучшим выходом (80–90%); 2) реакционная смесь не замерзает в случае переохлаждения, что возможно при использовании $\text{H}_2\text{SO}_4\text{—AcOH}$; 3) не образуется побочный высокочувствительный диазидофуразан, который формируется при проведении реакции в среде $\text{H}_2\text{SO}_4\text{—AcOH}$ [13]; 4) реакция лучше масштабируется вплоть до 10 г исходного диаминофуразана **2**.

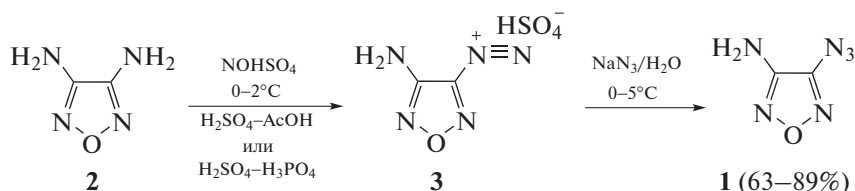
Отметим также ряд особенностей этого синтеза. Поскольку на всех стадиях реакционная смесь представляет собой вязкую трудно перемешиваемую массу, оптимально использовать верхнеприводную мешалку в случае, если реакция ставится на граммовые количества исходного диаминофуразана **2**. Выход фуразана **1** в значительной степе-

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

²Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук, 119991 Москва, Россия

³Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, 119991 Москва, Россия

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

Схема 1. Синтез 4-азидо-3-амино-1,2,5-оксадиазола **1**.

ни зависит от качества используемой NOHSO_4 , поэтому оптимальным является применение свежеприготовленного или коммерчески доступного раствора $\text{NOHSO}_4\text{--H}_2\text{SO}_4$ (процедуру получения см., например, в книге [15]). Последующее разбавление реакционной смеси кислотой (H_3PO_4 или AcOH) после введения всего диаминофуразана **2** в раствор $\text{NOHSO}_4\text{--H}_2\text{SO}_4$ представляет собой сильно экзотермический процесс, особенно при граммовых загрузках, поэтому необходимо эффективное охлаждение (например, баня хлористый метилен–жидкий N_2).

Кислотно-основные свойства и дипольный момент. Кислотно-основные свойства 4-азидо-3-аминофуразана **1** в растворах H_2SO_4 ранее изучены с помощью электронной и ЯМР-спектроскопии [16]. Константа протонирования аминогруппы была рассчитана и равна -2.88 .

Дипольный момент фуразана **1** был ранее определен экспериментально, а также рассчитан с помощью *ab initio* и полуэмпирических методов квантовой химии [17]. Подчеркивается, что, как и у других 3-амино-4-*R*-1,2,5-оксадиазолов, экспериментальный дипольный момент соединения **1** (4.27 D) заметно больше, чем у исходного незамещенного фуразана или его алкильных и арильных производных, что объясняется сильной поляризацией структуры между электронодонорной аминогруппой и электроноакцепторным N--O--N -фрагментом цикла.

В этой работе мы рассчитывали дипольный момент фуразана **1**, используя метод PBE0-D3/POB-TZVP. Оказалось, что расчетное значение для изолированной молекулы (4.18 D) очень близко к экспериментальному (4.27 D). Отметим, что дипольный момент молекулы в кристалле, рассчитанный из теоретического распределения электронной плотности, равен 6.14 D. Такое примерно в 1.5 раза большее значение объясняется высокой поляризованностью поля кристалла [18].

В данной работе структуру 4-азидо-3-аминофуразана **1** исследовали с помощью ИК-спектроскопии, спектроскопии ЯМР на ядрах ^1H , ^{13}C , ^{14}N , ^{15}N , элементного анализа, рентгеновской дифракции монокристалла и порошковой рентгеновской дифракции.

Спектроскопия. Отнесение сигналов в спектрах ^{13}C ЯМР проводилось при помощи двумер-

ной ЯМР-спектроскопии $^1\text{H}\text{--}^{13}\text{C}$ HMBC, δ : 145.7 (C4), 150.7 (C3) м. д. На спектре ^{15}N ЯМР фуразана **1** присутствует полный набор сигналов атомов азота: два сигнала оксадиазольного ядра при $\delta = -1.3$, -16.7 м. д. ($\text{N}2$ и $\text{N}5$), три сигнала азидогруппы при $\delta = -143.1$, -143.9 ($\text{N}2'$ и $\text{N}3'$), -304.5 ($\text{N}1'$) м. д. (химический сдвиг сигнала $\text{N}1'$ в $(1\text{--}^{15}\text{N})$ азидобензоле равен -289.0 м. д. [19]) и один сигнал аминогруппы при $\delta = -340.1$ м. д. (рис. 1).

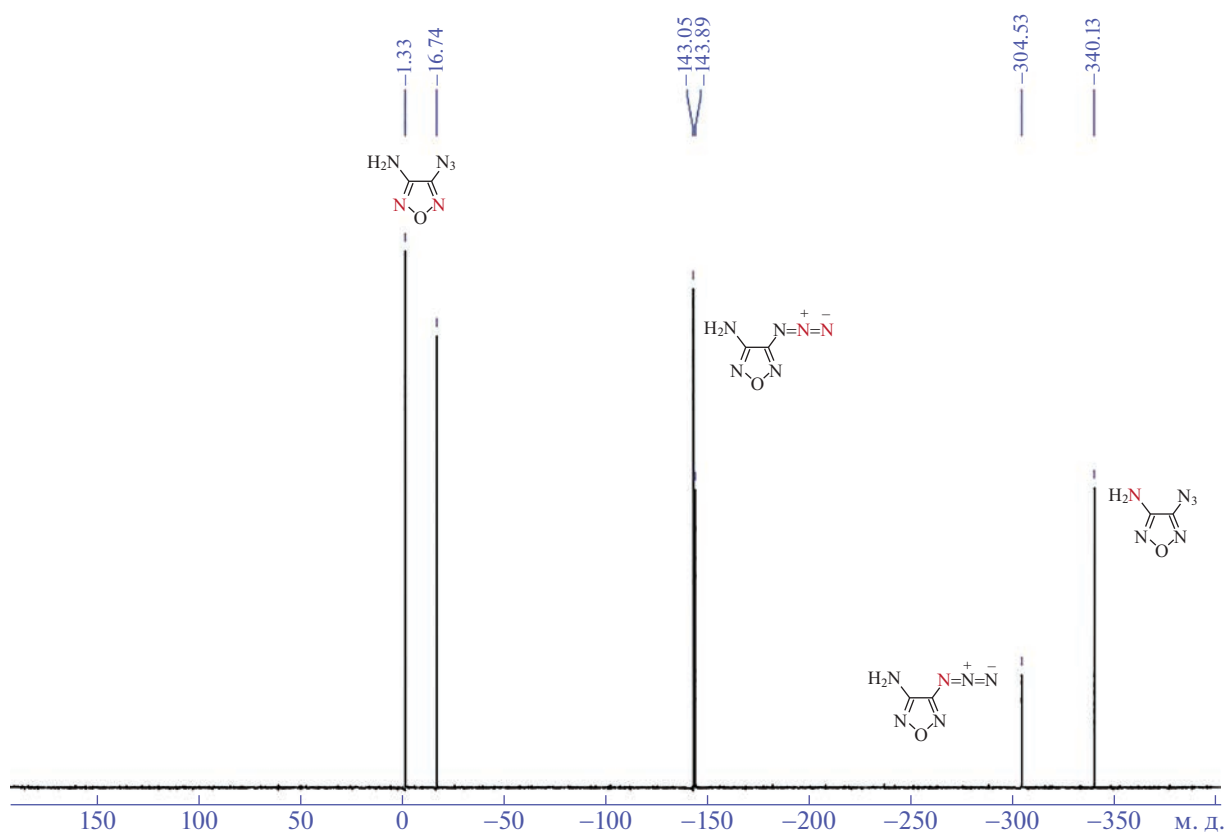
В ИК-спектре соединения **1** присутствуют два сигнала NH -колебаний (3411 , 3327 см^{-1}), сигналы интенсивного поглощения антисимметричных колебаний азидогруппы (2155 , 2135 см^{-1}) и сигналы фуразанового цикла (1639 , 1544 , 1327 см^{-1}).

Рентгеноструктурный анализ. Кристаллическая структура фуразана **1**, ранее полученная при комнатной температуре (Кембриджская база структурных данных (КБСД), [20], refcode DOVCAT), была заново определена при 100 K. Для экспериментального изучения электронной структуры фуразана **1** было проведено прецизионное рентгенодифракционное исследование, мультипольное уточнение экспериментальных данных и топологический анализ функции распределения электронной плотности $\rho(\mathbf{r})$.

Все длины связей и углы в соединении **1** (рис. 2) находятся в пределах ожидаемых диапазонов, что

Таблица 1. Экспериментальные длины связей и топологические характеристики функции распределения электронной плотности $\rho(\mathbf{r})$, ее лапласиана $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ и эллиптичности связей ϵ в соответствующих критических точках связей

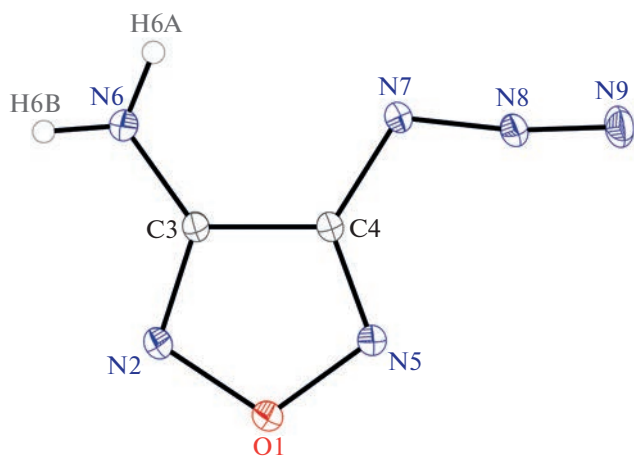
Связь	Длина связи, Å	$\rho(\mathbf{r})$, е Å ⁻³	$\nabla^2\rho(\mathbf{r})$, е Å ⁻⁵	ϵ
O1–N2	1.4045(2)	1.868	8.291	0.00
O1–N5	1.3766(2)	2.001	6.761	0.04
N2–C3	1.31075(15)	2.413	–23.227	0.35
N5–C4	1.29863(15)	2.531	–27.445	0.41
C3–C4	1.43781(13)	1.979	–17.701	0.31
N6–C3	1.34547(15)	2.272	–20.982	0.32
N7–C4	1.38611(17)	1.978	–13.472	0.30
N7–N8	1.24460(18)	2.793	–12.692	0.17
N8–N9	1.12367(16)	3.940	–33.583	0.06

Рис. 1. Спектр ^{15}N ЯМР фуразана **1**.

подтверждается сопоставлением геометрических параметров **1** с таковыми для схожих структурных фрагментов из КБСД по программе Mogul (табл. 1) [21]. Азидная группа является нелинейной с углом N7–N8–N9, равным $171.791(14)^\circ$, что очень близко к среднему значению, рассчитанному для 1430 органических структур (не разупорядочен-

ных, не ионных) из КБСД (версии 5.43 с обновлениями до июня 2022 г).

Топологические параметры экспериментальной функции распределения электронной плотности $\rho(\mathbf{r})$ и ее лапласиана $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ в критических точках (КТ) (3, -1) связей, соответствующих внутримолекулярным взаимодействиям, отражают особенность химической связи в фуразане **1** (табл. 1). Так, относительно низкие значения $\rho(\mathbf{r})$ и положительные значения $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ в КТ связей N2–O1 и N5–O1 являются характерной особенностью полярных связей промежуточного типа и делают их первыми кандидатами на расщепление при размыкании цикла. Распределение функции деформационной электронной плотности (ДЭП) (рис. 3) без максимумов между атомами N и O типично для таких взаимодействий типа закрытых оболочек. Напротив, три другие связи гетероцикла характеризуются более высокими значениями $\rho(\mathbf{r})$, отрицательными значениями $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ и ненулевыми значениями эллиптичности связи (ϵ), демонстрируя на рис. 3 эффективную делокализацию электронной плотности с ярко выраженными пиками ДЭП. Ожидаемо, связь N7–N8 азидной группы намного слабее и имеет двойной характер, в то время как связь N8–N9 прочнее и имеет четкий тройной характер с почти цилиндри-

Рис. 2. Общий вид молекулы **1** в кристалле в представлении неводородных атомов вероятностными эллипсоидами атомных смещений.

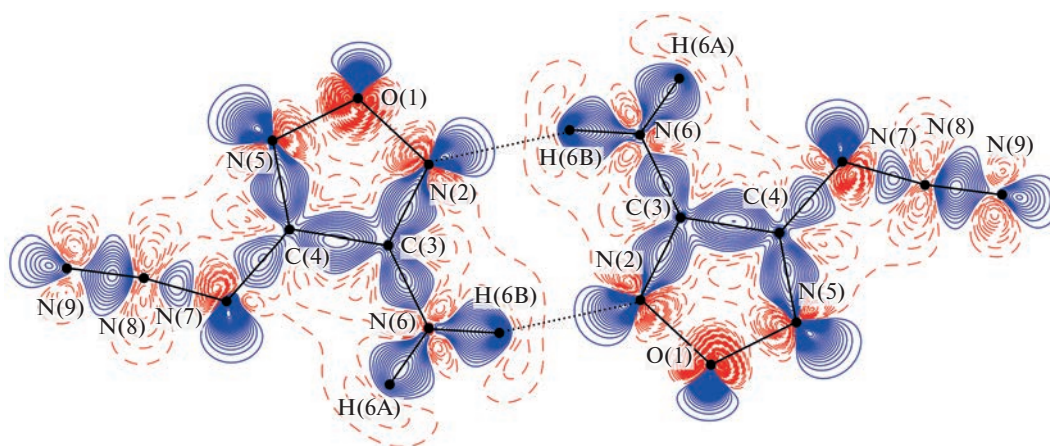


Рис. 3. Распределение деформационной электронной плотности в кристалле фуразана **1** в области межмолекулярных Н-связей и О...О-взаимодействия. Шаг контура $0.1 \text{ e} \text{ \AA}^{-3}$, положительные контуры обозначены сплошной синей линией, отрицательные — пунктирной красной линией.

дрической симметрией и значением ϵ , близким к нулю. Обратим внимание, что на распределении ДЭП хорошо видны пики, которые могут быть приписаны неподеленным электронным парам гетероатомов циклического фрагмента, а также атомов N7 и N9 азидной группы. Это свидетельствует об их потенциальной роли в качестве акцепторов межмолекулярных водородных связей.

Как и ожидалось, самыми прочными межмолекулярными взаимодействиями в кристалле являются связи, образующиеся между атомами водорода аминогруппы и двумя атомами азота фуразанового кольца. Обе водородные связи довольно слабые, поскольку атомы азота этих групп не являются сильными акцепторами (следует отметить, что другие гетероатомы являются еще худшими акцепторами). Первая связь $\text{N6} \cdots \text{H6B} \cdots \text{N2}$ ($\text{N} \cdots \text{N}$ $3.0839(2) \text{ \AA}$, $\text{N}-\text{H} \cdots \text{N}$ 163° , $\rho(\mathbf{r})$ $0.151 \text{ e} \text{ \AA}^{-3}$, $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ $0.89 \text{ e} \text{ \AA}^{-5}$) объединяет молекулы в centrosymmetric димеры (рис. 3). Энергия связи димера в кристалле, оцененная из расчета методом PBE0-D3/POB-TZVP, равна $7.3 \text{ ккал моль}^{-1}$. Вторая Н-связь $\text{N6} \cdots \text{H6A} \cdots \text{N5}$ слабее ($\text{N} \cdots \text{N}$ $3.1931(2) \text{ \AA}$, $\text{N}-\text{H} \cdots \text{N}$ 172° , $\rho(\mathbf{r})$ $0.113 \text{ e} \text{ \AA}^{-3}$, $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ $0.87 \text{ e} \text{ \AA}^{-5}$). Другие связывающие межмолекулярные контакты, выделенные как КТ (3, -1) функции $\rho(\mathbf{r})$ в межмолекулярном пространстве, включают относительно сильные взаимодействия между азидогруппами ($\text{N} \cdots \text{N}$ $3.0994(3)$ и $3.0871(2) \text{ \AA}$), симметричное π -стекинг взаимодействие между атомами углерода C3 гетероцикла ($\text{C} \cdots \text{C}$ $3.2695(1) \text{ \AA}$), а также другие более слабые ненаправленные $\text{O} \cdots \text{N}$ -, $\text{N} \cdots \text{N}$ - и $\text{N} \cdots \text{C}$ -контакты.

Энергия кристаллической решетки, равная $22.5 \text{ ккал моль}^{-1}$, и энергия когезии, равная $21.8 \text{ ккал моль}^{-1}$, были рассчитаны методом PBE0-D3/POB-TZVP как разница энергий между оптимизированной кристаллической структурой

и энергией изолированной молекулы в геометрии кристалла и оптимизированной изолированной молекулы соответственно.

Термодинамические и энергетические параметры. Фазовая чистота образца, использованного для всех измерений, подтверждена методом порошковой рентгеновской дифракции.

Для определения стандартной энтальпии образования фуразана **1** были проведены калориметрические исследования. Стандартная энтальпия образования была рассчитана по экспериментально определенной стандартной энтальпии горения и составила $107.8 \text{ ккал моль}^{-1}$ (856 ккал кг^{-1}). 4-Азидо-3-аминофуразан **1** является соединением с высокой энтальпией образования, в несколько раз превышающей энтальпию образования эталонных взрывчатых веществ (TNT, RDX, HMX, CL-20) [22], благодаря наличию азидогруппы и большого количества связей C—N и N—N.

Термическое поведение фуразана **1** было исследовано методами термогравиметрического анализа (ТГА) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). При линейном нагревании фуразана **1** происходит незначительная потеря массы ниже точки плавления (87°C). После плавления образца наблюдается широкая эндотерма, регистрируемая ДСК (рис. 4, красная кривая), что свидетельствует о значительном испарении вещества при повышении температуры. Подавление испарения [23] достиглось повышением давления до 2.0 МПа , что позволило зарегистрировать экзотермическое разложение фуразана **1** (рис. 4, синяя кривая). Термическая стабильность фуразана **1** уступает многим штатным энергетическим соединениям, а также диаминофуразану **2** (табл. 2).

Фуразан **1** обладает высокой чувствительностью к удару, которую можно сравнить с таковой у нитроэфиров (тетранитропентаэритрит, PETN:

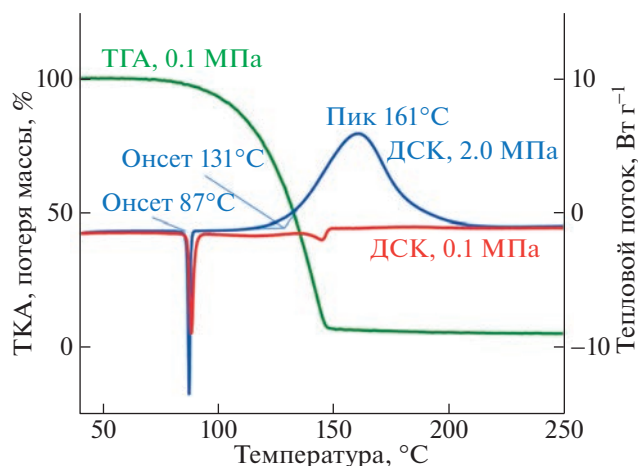


Рис. 4. Кривые ДСК и ТГА для фуразана **1** (скорость линейного нагрева 5 К мин⁻¹, давление 0.1 и 2.0 МПа).

$IS = 3$ Дж) [24]. Это соединение также чувствительно к трению, его значение находится между чувствительностью инициирующих взрывчатых веществ (азид свинца: <5 Н) [25] и нитроэфиров (PETN: 70 Н) [23]. Расчетные параметры детонации фуразана **1** сопоставимы с широко используемым взрывчатым веществом PETN (табл. 2). Как видно из табл. 2, соединение **1** значительно превосходит по энергетическим характеристикам диаминофуразан **2** благодаря высоким значениям плотности, энтальпии образования и более сбалансированной брутто-формуле.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований структура 4-азидо-3-амино-1,2,5-оксадиазола **1** была полностью охарактеризована методами ¹H, ¹³C, ¹⁴N, ¹⁵N ЯМР- и ИК-спектроскопии. Рентгеновская дифракция высокого разрешения позволила получить детальное описание геометрических и электронных особенностей фуразана **1**. Исследованы его термическое поведение (ТГА-ДСК), определены стандартная энтальпия обра-

зования, чувствительность к механическим воздействиям, параметры детонации. Таким образом, данная работа представляет собой первое мультидисциплинарное исследование синтеза, выяснения структуры, физико-химических и эксплуатационных свойств 3-амино-4-азидофуразана **1**, которые показывают, что его возможно использовать в качестве полиазотного инициирующего вещества или ценного прекурсора для других высокоазотных энергетических материалов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Внимание! Соединения, полученные в этой работе, чувствительны к удару и трению и с ними следует обращаться как со взрывоопасными.

Общие методы

Спектры ¹H, ¹³C, ¹⁴N, ¹⁵N ЯМР регистрировали на приборе Bruker AV600 с частотами 600.1, 150.9, 43.4, 60.8 МГц соответственно. Химические сдвиги приведены относительно SiMe₄ (¹H, ¹³C) или MeNO₂ (¹⁴N, ¹⁵N внешний стандарт, сильнополярные химические сдвиги отрицательны). ИК-спектры записаны на спектрометре Bruker ALPHA-T (таблетка KBr). Химические реактивы закуплены в фирме Acros и использованы без дополнительной очистки. Органические растворители перегоняли перед использованием. Диаминофуразан **2** приготовлен по методике [26].

Рентгеновская кристаллография. Данные рентгеновской дифракции монокристалла для соединения **1** были получены на дифрактометре Bruker Quest ($\lambda(\text{MoK}\alpha) = 0.71073 \text{ \AA}$, ω -сканирование с шагом 0.5° и экспозицией 2–18 с, $2\theta < 132^\circ$). Бесцветные кристаллы C₂H₂N₆O при 100(2) К моноклинные, пространственная группа $P2_1/c$, $a = 5.25502(10) \text{ \AA}$, $b = 10.5824(2) \text{ \AA}$, $c = 8.84267(17) \text{ \AA}$, $\beta = 100.3593(7)^\circ$, $V = 483.734(16) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$ ($Z' = 1$), $d_{\text{расч}} = 1.731 \text{ г см}^{-3}$. Интенсивности 8613 независимых отражений ($R_{\text{int}} = 0.0669$) из 190 682 собранных использовали в решении и уточнении струк-

Таблица 2. Физико-химические свойства фуразанов **1** и **2**

Соединение	$T_{\text{пл}}$, °C	$T_{\text{разл}}$, °C	d , г см ⁻³	$HOF(s)$, кДж моль ⁻¹	IS , Дж	FS , Н	D , км с ⁻¹	P_{C-J} , ГПа
1	87	131	1.655	451	2	20	8.2	29
2	180 ^a	238 ^a	1.61 ^c	89 ^b	80 ^a	220 ^a	7.4	22
PETN	141 ^a	181 ^a	1.78 ^d	-543 ^b	3 ^a	70 ^a	8.4	29

$T_{\text{пл}}$ – температура плавления; $T_{\text{разл}}$ – температура начала разложения; d – плотность при комнатной температуре; HOF – энтальпия образования; IS – чувствительность к удару; FS – чувствительность к трению; D – расчетная скорость детонации; P_{C-J} – расчетное давление детонации (с использованием приложения PILEM [26]).

^a [24], ^b [22], ^c [27], ^d [28].

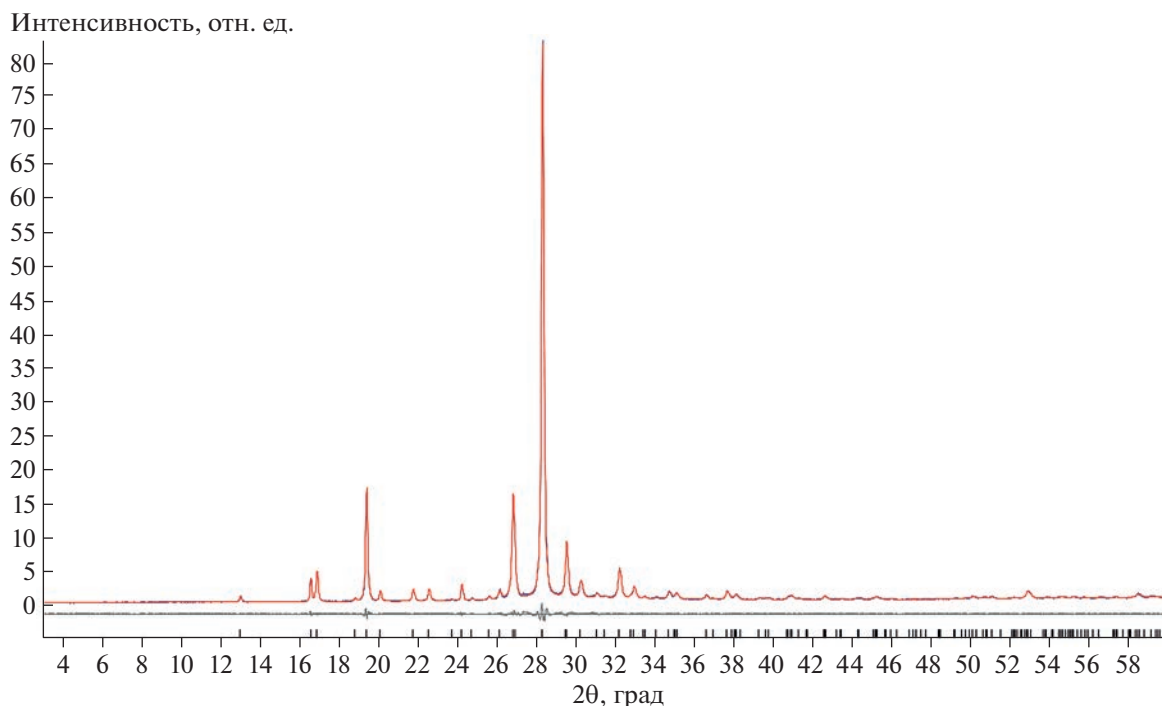


Рис. 5. Данные порошковой рентгеновской дифракции фуразана **1** и ее моделирования методом Паули. Синяя линия — экспериментальная дифрактограмма, красная линия — расчетная дифрактограмма, серая линия — разностная кривая.

туры. Структура решена методом двойного пространства с помощью программы SHELXT [29] и уточнена в модели независимых атомов методом наименьших квадратов по F^2 в анизотропном приближении с помощью программы SHELXL [30]. Атомы водорода найдены из разностного синтеза Фурье и уточнены в изотропном приближении. Уточненные параметры расхожимости составили $R_1 = 0.0292$ (рассчитано для 7621 отражений с $I > 2\sigma(I)$), $wR_2 = 0.0824$ и $\text{GOF} = 0.978$.

Мультипольное уточнение проводилось в рамках модели Хансена—Коппенса [31] с помощью пакета программ XD [32]. Положения атомов H нормированы на значения, взятые из расчета методом PBE0-D3/POB-TZVP, и зафиксированы. Уровень мультипольного разложения был октопольным для элементов второго ряда и квадрупольным для атомов водорода, ограничения по симметрии не накладывались. Уточнение проводилось по F в несколько итераций с раздельным уточнением геометрических и мультипольных параметров; на последнем шаге все параметры уточнялись вместе. Уточнение сошло к $R_1 = 0.0165$ (рассчитано для 7534 отражений с $F > 3\sigma(F)$), $wR = 0.0163$ и $\text{GOF} = 1.002$. Общее качество эксперимента и уточнения подтверждено значениями разностей среднеквадратичных амплитуд смещений вдоль векторов ковалентных связей (значения не превышают $4 \times 10^{-4} \text{ \AA}^2$).

Полные кристаллографические данные депонированы в Кембриджский центр кристаллографических данных, CCDC 2164362 (мультипольная модель) и 2164363 (модель независимых атомов).

Порошковый рентгенодифракционный эксперимент проводили на дифрактометре Bruker AXS D8 ($\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 1.534 \text{ \AA}$, режим отражения), оснащенном позиционно-чувствительным детектором LynxEye. Параметры элементарной ячейки уточнены по дифрактограмме методом Паули с помощью программного обеспечения Bruker TOPAS 5.0 [33], в качестве начальных взяты значения, полученные для монокристалла.

Данные порошковой рентгеновской дифракции для соединения **1** (рис. 5) при комнатной температуре (ок. 298 K): кристаллы моноклинные, пространственная группа $P2_1/c$, $a = 5.3289(4) \text{ \AA}$, $b = 10.7266(7) \text{ \AA}$, $c = 8.9631(6) \text{ \AA}$, $\beta = 98.894(2)^\circ$, $V = 506.19(6) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$ ($Z' = 1$), $d_{\text{расч}} = 1.655 \text{ г см}^{-3}$, $R_{\text{wp}} = 0.0385$.

Вычислительные методы. Расчеты кристаллической структуры с периодическими граничными условиями изолированной молекулы и димера проводили с использованием теории функционала плотности с комбинацией дисперсионно-корректированного функционала PBE0-D3 и базисного набора POB-TZVP [34]. Для расчетов использовали программный пакет CRYSTAL17 [35]. Оптимизация геометрии проведена для кристал-

ла с использованием экспериментальных параметров элементарной ячейки и симметрии. Для исправления ошибки суперпозиции базисных наборов использовали метод противовеса [36]. Интегрирование электронной плотности по атомным базисам проводили с помощью программы TOPOND17 [37] из пакета CRYSTAL17; дипольный момент рассчитывали с помощью собственного программного обеспечения.

Термический анализ и измерения чувствительности. Термическое поведение изучали на приборе Netzsch DSC 204 HP в токе азота. Образцы массой ~0.3 мг помещались в закрытые алюминиевые тигли с проколотыми крышками и нагревались с линейной скоростью 5 К мин⁻¹ до 300°C. Ударную и фрикционную чувствительность оценивали в соответствии с процедурами STANAG [38, 39] в сериях из 25–30 испытаний. Приведенные значения представляют собой энергию падения или силу трения, которые соответствуют вероятности инициирования, равной 50%.

Калориметрические измерения. Калориметрические измерения энергии сгорания фуразана **1** проводили на прецизионном автоматическом калориметре сжигания с изотермической оболочкой (конструкции Лаборатории термодинамики высокоэнергетических систем ФИЦ ХФ РАН), разработанным специально для сжигания энергоемких веществ [40]. Подробная методика подготовки образцов и проведения эксперимента по сжиганию описана в статье [41]. Проверка на полноту сгорания веществ в калориметре в достаточной степени контролируется указанной погрешностью калориметра (СКО = 0.003–0.004%).

Синтез

!!!Поскольку на всех стадиях синтеза реакционная смесь представляет собой вязкую трудно перемешиваемую массу, оптимально использовать верхнеприводную мешалку!!!

NOHSO₄. **Внимание!!! Не должно образовываться красных паров, и смесь не должна окрашиваться в течение всех операций!!!** Сухой хорошо перетертый NaNO₂ (7 г, 0.1 моль) добавляли небольшими порциями к энергично перемешиваемой охлажденной концентрированной H₂SO₄ (80 мл, $d = 1.83$ г см⁻³), поддерживая температуру смеси не выше 10°C. Важно, чтобы каждая порция NaNO₂ сразу же смешивалась с кислотой и в смесь не попадала вода. После добавления всего NaNO₂ полученную суспензию перемешивали в течение 15 мин при температуре 10°C, затем колбу с реакционной массой переносили в глицериновую баню, где нагревали до комнатной температуры. Затем начинали плавное нагревание до достижения температуры ~60°C (но не выше 70°C), при которой весь NaNO₂ растворился. Полученный про-

зрачный раствор нитрозилсерной кислоты охладили на водно-ледяной бане до комнатной температуры.

4-Азидо-3-амино-1,2,5-оксадиазол **1.** 1) **Приготовление соли диазония **3**. Внимание!!! Необходимо эффективное охлаждение во время всех операций!!!**

Полученный раствор нитрозилсерной кислоты (0.1 моль) в концентрированной H₂SO₄ охладили до -5°C и добавили 3,4-диамино-1,2,5-оксадиазол **2** (10 г, 0.1 моль) небольшими порциями при энергичном перемешивании, поддерживая температуру реакционной смеси не выше 2°C. Затем по каплям добавили концентрированную H₃PO₄ (80 мл, $d = 1.70$ г см⁻³) при температуре не выше 2°C, после чего реакционную массу перемешивали при 0–2°C в течение 1 ч.

Реакция соли диазония **3 с NaN₃.** К охлажденному до 0°C раствору NaN₃ (32.5 г, 0.5 ммоль) в H₂O (250 мл) в стакане (объем 2 л или более) добавили лед (250 г) и при энергичном перемешивании осторожно прилили свежеприготовленный раствор соли диазония **3**. Реакционную массу перемешивали до прекращения выделения N₂. Полученную суспензию экстрагировали CH₂Cl₂ (3 × 750 мл), органическую фазу промыли H₂O (3 × 500 мл), сушили над MgSO₄, растворитель удалили на вакуумном насосе. Остаток перекристаллизовали из CCl₄. Кристаллы бледно-желтого цвета отделили и высушили. Получено 10.5 г (79%) 4-азидо-3-амино-1,2,5-оксадиазола **1**. ДСК (5°C мин⁻¹): $T_{пл} = 87^\circ\text{C}$, $T_{разл} = 131^\circ\text{C}$. ¹H ЯМР (600 МГц, DMSO-*d*₆, δ , м. д.): 6.21 (с, 2H, NH₂). ¹³C ЯМР (150 МГц, DMSO-*d*₆, δ , м. д.): 145.7 (C4), 150.7 (C3). ¹⁴N ЯМР (43 МГц, DMSO-*d*₆, δ , м. д.): -143 (2N, N₃, $\Delta\nu_{1/2} = 170$ Гц); -345 (очень ш. с., 1N, NH₂). ¹⁵N ЯМР (61 МГц, DMSO-*d*₆, δ , м. д.): -1.3 (N2 или N5), -16.7 (N2 или N5), -143.1 (N2' или N3'), -143.9 (N2' или N3'), -304.5 (N3'), -340.1 (NH₂). ИК (KBr, ν_{max} , см⁻¹): 3411, 3327, 2313, 2155, 2135, 1639, 1544, 1327. Найдено, %: C, 19.23; H, 1.63; N, 66.28. Вычислено для C₂H₂N₆O, %: C, 19.05; H, 1.60; N, 66.66.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают искреннюю благодарность д.х.н., профессору О.А. Ракитину за плодотворные консультации при подготовке статьи. Рентгенодифракционные исследования фуразана **1** проведены с использованием оборудования Центра исследования строения молекул Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук.

ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа, за исключением термохимической и рентгенодифракционных частей, выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 22-13-00089). Термохимическая часть работы выполнена по Госзаданию по теме 1.4.1.5. Процессы горения и взрыва. Тема зарегистрирована в РосРиде – регистрационный номер ПТНИ 102105120219 0-8 от 05.04.2022 г. Руководитель – С.М. Фролов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Batog L.V., Konstantinova L.S., Rozhkov V.Y., Strelenko Y.A., Lebedev O.V., Khmel'nitskii L.I. // Chem. Heterocycl. Compd. 2000. V. 36. № 1. P. 91–100. <https://doi.org/10.1007/BF02256852>
2. Batog L.V., Rozhkov V.Y., Strelenko Y.A., Lebedev O.V., Khmel'nitskii L.I. // Chem. Heterocycl. Compd. 2000. V. 36. № 3. P. 343–345. <https://doi.org/10.1007/BF02256874>
3. Khisamutdinov G.K., Mrakhutina T.A., Gabdullin R.M., Abdrakhmanov I.S., Smirnov S.P., Ugrak B.I. // Russ. Chem. Bull. 1995. V. 44. № 7. P. 1269–1271. <https://doi.org/10.1007/BF00700901>
4. 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>
5. Tselinskii I.V., Mel'nikova S.F., Vergizov S.N. // J. Org. Chem. USSR. 1981. V. 17. № 5. P. 994–995.
6. Sheremetev A.B., Lyalin B.V., Kozev A.M., Palysaeva N.V., Struchkova M.I., Suponitsky K.Y. // RSC Advances. 2015. V. 5. № 47. P. 37617–37625. <https://doi.org/10.1039/C5RA05726D>
7. Churakov A.M., Ioffe S.L., Strelenko Y.A., Tartakovsky V.A. // Tetrahedron Lett. 1996. V. 37. № 47. P. 8577–8580. [https://doi.org/10.1016/0040-4039\(96\)01992-2](https://doi.org/10.1016/0040-4039(96)01992-2)
8. 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>
9. Churakov A.M., Ioffe S.L., Kuz'min V.S., Strelenko Y.A., Struchkov Yu.T., Tartakovsky V.A. // Chem. Heterocycl. Compd. 1988. V. 24. № 12. P. 1378–1381. <https://doi.org/10.1007/BF00486683>
10. Sheremetev A.B., Palysaeva N.V., Struchkova M.I., Suponitsky K.Y. // Mendeleev Commun. 2012. V. 22. № 6. P. 302–304. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2012.11.007>
11. Sinditskii V.P., Burzhava A.V., Usuntsinova A.V., Egorshiev V.Y., Palysaeva N.V., Suponitsky K.Y., Ananiev I.V., Sheremetev A.B. // Combust. Flame. 2020. V. 213. P. 343–356. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2019.12.006>
12. Strizhenko K.V., Smirnova A.D., Filatov S.A., Sinditskii V.P., Stash, A.I., Suponitsky K.Y., Monogarov K.A., Kiselev V.G., Sheremetev A.B. // Molecules. 2022. V. 27. 8443. <https://doi.org/10.3390/molecules27238443>
13. Gunasekaran A., Trudell M.L., Boyer J.H. // Heteroat. Chem. 1994. V. 5. № 5–6. P. 441–446. <https://doi.org/10.1002/hc.520050505>
14. 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>
15. Fierz-David H.E., Blangey L., Vittum P. Fundamental processes of dye chemistry. Interscience Publishers Ltd., London, 1949. P. 247.
16. Tselinskii I.V., Mel'nikova S.F., Vergizov S.N. // Chem. Heterocycl. Compd. 1981. V. 17. № 3. P. 228–232. <https://doi.org/10.1007/BF00505982>
17. Trifonov R.E., Gaenko A.V., Vergizov S.N., Shcherbinin M.B., Ostrovskii V.A. // Croat. Chem. Acta. 2003. V. 76. № 2. P. 177–182.
18. Bader R.F.W., Larouche A., Gatti C., Carroll M.T., MacDougall P.J., Wiberg K.B. // J. Chem. Phys. 1987. V. 87. № 2. P. 1142–1152. <https://doi.org/10.1063/1.453294>
19. Smith C.J., Smith C.D., Nikbin N., Ley S.V., Baxendale I.R. // Org. Biomol. Chem. 2011. V. 9. № 6. P. 1927–1937. <https://doi.org/10.1039/C0OB00813C>
20. Groom C.R., Bruno I.J., Lightfoot M.P., Ward S.C. // Acta Cryst. 2016. V. B72. № 2. P. 171–179. <https://doi.org/10.1107/S2052520616003954>
21. Bruno I.J., Cole J.C., Kessler M., Luo J., Motherwell W.D.S., Purkis L.H., Smith B.R., Taylor R., Cooper R.I., Harris S.E., Orpen A.G. // J. Chem. Inf. Comput. Sci. 2004. V. 44. № 6. P. 2133–2144. <https://doi.org/10.1021/ci049780b>
22. Muravyev N.V., Monogarov K.A., Melnikov I.N., Pivkina A.N., Kiselev V.G. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2021. V. 23. № 29. P. 15522–15542. <https://doi.org/10.1039/D1CP02201F>
23. Gorn M.V., Monogarov K.A., Dalinger I.L., Melnikov I.N., Kiselev V.G., Muravyev N.V. // Thermochim. Acta. 2020. V. 690. P. 178697. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2020.178697>
24. Muravyev N.V., Meerov D.B., Monogarov K.A., Melnikov I.N., Kosareva E.K., Fershtat L.L., Sheremetev A.B., Dalinger I.L., Fomenkov I.V., Pivkina A.N. // Chem. Eng. J. 2021. V. 421. P. 129804. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.129804>
25. Matyáš R., Pachman J. Primary explosives. Springer Berlin, Heidelberg, 2013. 338 p. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-28436-6>
26. Muravyev N.V., Wozniak D., Piercey D. // J. Mater. Chem. A. 2022. V. 10. № 20. P. 11054–11073. <https://doi.org/10.1039/D2TA01339H>
27. Zhang J., Shreeve J.N. // J. Am. Chem. Soc. 2014. V. 136. № 11. P. 4437–4445. <https://doi.org/10.1021/ja501176q>
28. Joo Y.H., Jean'ne M.S. // Chem. Commun. 2010. V. 46. № 1. P. 142–144.
29. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Adv. 2015. V. 71. № 1. P. 3–8. <https://doi.org/10.1107/S2053273314026370>

30. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr., Sect. C: Struct. Chem. 2015. V. 71. № 1. P. 3–8.
<https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>
31. *Hansen N.K., Coppens P.* // Acta Cryst. 1978. V. A34. № 6. P. 909–921.
<https://doi.org/10.1107/S0567739478001886>
32. *Koritsanszky T., Macchi P., Gatti C., Farrugia L.J., Mal-linson P.R., Volkov A., Richter T.* // XD2006 – A Com-puter program package for multipole refinement, topo-logical analysis of charge densities and evaluation of in-termolecular energies from experimental and theoretical structure factors. 2006.
33. *Coelho A.A.* // J. Appl. Crystallogr. 2018. V. 51. № 1. P. 210–218.
<https://doi.org/10.1107/S1600576718000183>
34. *Peintinger M.F., Oliveira D.V., Bredow T.* // J. Comput. Chem. 2013. V. 34. № 6. P. 451–459.
<https://doi.org/10.1002/jcc.23153>
35. *Dovesi R., Erba A., Orlando R., Zicovich-Wilson C.M., Civalieri B., Maschio L.* // WIREs Comput. Mol. Sci. 2018. V. 8. № 4. P. 1360.
<https://doi.org/10.1002/wcms.1360>
36. *Boys S.F., Bernardi F.* // Mol. Phys. 1970. V. 19. № 4. P. 553–566.
<https://doi.org/10.1080/00268977000101561>
37. *Gatti C., Saunders V.R., Roetti C.* // J. Chem. Phys. 1994. V. 101. № 12. P. 10686.
<https://doi.org/10.1063/1.467882>
38. STANAG 4489, Explosives, Impact Sensitivity Tests, NATO, Brussels, 1999.
39. STANAG 4487, Explosives, Friction Sensitivity Tests, NATO, Brussels, 2002.
40. *Inozemtsev Ya.O., Vorob'ov A.B., Inozemtsev A.V., Ma-tyushin Yu.N.* // Goren'ie i vzryv. 2014. V. 7. P. 260–270. (in Russian)
41. *Kon'kova T.S., Matyushin Yu.N., Miroshnichenko E.A., Vorob'ev A.B.* // Russ. Chem. Bull. 2009. V. 58. P. 2020–2027.
<https://doi.org/10.1007/s11172-009-0276-z>

4-AZIDO-3-AMINO-1,2,5-OXADIAZOLE: SYNTHESIS, STRUCTURAL CHARACTERIZATION AND PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES

**S. P. Balabanova^a, A. A. Voronin^{a,*}, I. V. Fedyanin^b, A. N. Pivkina^c, D. B. Meerov^c, T. S. Kon'kova^c,
Yu. N. Matyushin^c, Yu. A. Strelenko^a, and L. L. Fershtat^a**

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

^b*A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences, 119991 Moscow, Russian Federation*

^c*N.N. Semenov Federal Research Center for Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,
119991 Moscow, Russian Federation*

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

The synthesis verification of 3-amino-4-azido-1,2,5-oxadiazole and its structural characterization (IR, NMR, X-Ray, elemental analysis) are reported. Its thermal behavior (TG-DSC), standard enthalpy of formation, sensitivity to mechanical stimuli, detonation parameters were studied. Our study unveils wide application perspectives of 3-amino-4-azidofurazan as a precursor to novel energetic materials for future in-sights and an eco-friendly primary explosive.

Keywords: 1,2,5-oxadiazole, azides, NMR

НОВАЯ СТРАТЕГИЯ СИНТЕЗА ВЫСОКОАКТИВНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ $g\text{-C}_3\text{N}_4$ ДЛЯ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОГО ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОРОДА ПОД ДЕЙСТВИЕМ ВИДИМОГО СВЕТА

© 2023 г. К. О. Потапенко¹, С. В. Черепанова¹, Е. А. Козлова^{1,*}

Поступило 10.01.2023 г.

После доработки 04.04.2023 г.

Принято к публикации 12.04.2023 г.

В данной работе синтезированы материалы на основе графитоподобного нитрида углерода $g\text{-C}_3\text{N}_4$ методом термической обработки смеси меламина и мочевины и исследовано влияние условий синтеза на фотокаatalитическую активность образцов в зависимости от соотношения меламина/мочевина. В качестве сокатализатора на поверхность синтезированных образцов $g\text{-C}_3\text{N}_4$ наносили платину (1 мас. %). Полученные фотокатализаторы охарактеризованы методами рентгенофазового анализа, спектроскопии диффузного отражения в УФ- и видимом диапазоне, низкотемпературной адсорбции азота. Фотокаatalитическую активность определяли в реакции выделения водорода из водного раствора триэтаноламина (10 об. %) при облучении видимым светом ($\lambda = 425$ нм). Найдены оптимальные условия синтеза фотокатализатора 1% Pt/ $g\text{-C}_3\text{N}_4$, полученного прокаливанием смеси меламина и мочевины (1 : 3), при использовании которого скорость выделения H_2 составила $5.0 \text{ ммоль г}^{-1} \text{ ч}^{-1}$ с кажущейся квантовой эффективностью 2.5%. Разработанный синтетический подход позволяет получать высокоактивные катализаторы благодаря образованию в процессе синтеза промежуточного супрамолекулярного комплекса меламина–циануровая кислота, который при дальнейшем нагревании превращается в $g\text{-C}_3\text{N}_4$, характеризующийся высоким значением удельной поверхности, превышающим $100 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$.

Ключевые слова: $g\text{-C}_3\text{N}_4$, фотокатализ, получение водорода, видимое излучение

DOI: 10.31857/S2686953523700243, **EDN:** BJBEXX

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы в мире наблюдается устойчивая тенденция к увеличению энергопотребления и росту эмиссии углекислого газа, в связи с чем остро стоит вопрос поиска новых экологически чистых источников энергии и новых энергетических стратегий [1, 2]. Особый интерес представляют технологии возобновляемых источников энергии, включающие солнечную энергетику, использование биомассы, а также энергии ветра, приливов и отливов. Эффективным способом трансформации солнечной энергии в энергию химических связей может служить фотокаatalитическое получение водорода путем разложения воды и водных растворов различных веществ [3–8].

Водород является высокоэнергетическим и экологически чистым топливом, единственным продуктом сгорания которого является вода. Таким образом, использование водорода позволяет в значительной степени продвинуться в решении проблемы выброса парниковых газов и загрязнения атмосферы [9, 10]. Соответственно, одной из актуальнейших задач в области альтернативной энергетики является разработка новых методов и технологий получения водорода [11]. Фотокатализатор получения водорода должен соответствовать таким требованиям, как высокая квантовая эффективность и стабильность в целевом процессе, нетоксичность, низкая стоимость. Особо актуальным вопросом является разработка фотокатализаторов, активных под действием видимого света [12].

Графитоподобный нитрид углерода относится к полупроводникам n -типа и привлекает к себе особое внимание как фотокатализатор из-за уникальных оптических, электрических, структурных и физико-химических свойств [13–15]. Впер-

¹Институт катализа им. Г.К. Борескова
Сибирского отделения Российской академии наук,
630090 Новосибирск, Россия

*E-mail: kozlova@catalysis.ru

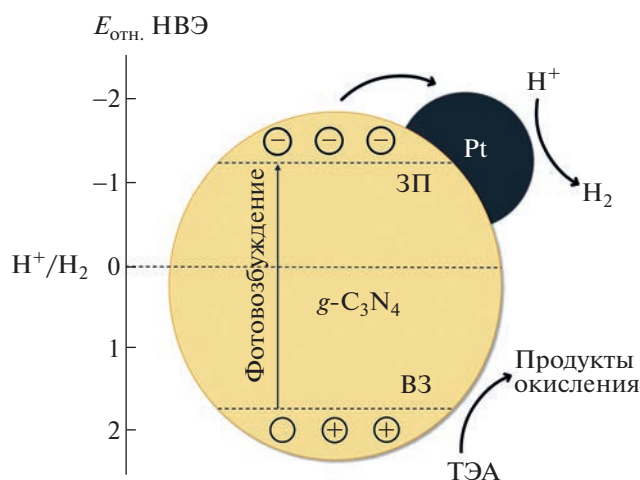


Рис. 1. Схематическое изображение зонной структуры графитоподобного нитрида углерода (НВЭ — нормальный водородный электрод, ВЗ — валентная зона, 3П — зона проводимости, ТЭА — триэтанолламин).

вые $g\text{-C}_3\text{N}_4$ был использован в качестве фотокатализатора в 2009 г. и с тех пор количество исследований, посвященных данному материалу, неуклонно растет [16]. Сравнительно узкая ширина запрещенной зоны (~ 2.7 эВ), подходящее положение валентной зоны и зоны проводимости позволяющие использовать графитоподобный нитрид углерода в качестве фотокатализатора, в том числе в процессе получения водорода [17, 18] (рис. 1). Кроме того, графитоподобный нитрид углерода является нетоксичным материалом, химически и термически стабильным [15]. Традиционно $g\text{-C}_3\text{N}_4$ получают прокаливанием азотсодержащих предшественников, таких как дициандиамида, цианамид, а также производных тирозина, мочевины и тиомочевины, при $500\text{--}600^\circ\text{C}$ на воздухе или в атмосфере инертного газа [19–21]. Однако применение данных материалов ограничено из-за низких значений удельной поверхности, а также быстрой рекомбинации электрон-дырочных пар [17, 22]. Следовательно, поиск новых синтетических подходов для получения высокоактивного графитоподобного нитрида углерода является актуальной задачей на сегодняшний день.

Для улучшения функциональных свойств графитоподобного нитрида углерода применяют различные стратегии: изменение ширины запрещенной зоны путем введения ионов металлов [23] и неметаллов [24]; контролируемое введение дефектов, а именно, создание азотных вакансий [25]; создание высокопористых материалов с помощью введения различных темплатов, таких как Al_2O_3 [25], CaCO_3 [27]; нанесение на поверхность металлов для создания эффекта поверхностного плазмонного резонанса [28]. Кроме того, одним

из возможных методов увеличения фотокаталитической активности является сенсбилизация поверхности $g\text{-C}_3\text{N}_4$ квантовыми точками, такими как CdSe , PbS , и органическими красителями — метиленовым синим, родамином Б и др. [29].

Технология молекулярной сборки рассматривается как эффективный подход к синтезу графитоподобного нитрида углерода, который отличается высокой активностью в реакции фотокаталитического выделения водорода. Супрамолекулярный комплекс меламина—циануровая кислота (МЦК), состоящий из меламина и циануровой кислоты, соединенных водородными связями ($\text{N}\cdots\text{N}$ и $\text{N}\cdots\text{O}$), образуется при прокаливании смеси меламина/мочевина при температуре около 400°C [30]. Благодаря формированию МЦК при дальнейшем прокаливании происходит образование пористого материала $g\text{-C}_3\text{N}_4$, характеризующегося высоким значением площади удельной поверхности. При этом морфологию получаемого материала можно контролировать изменением параметров синтеза, таких как температура обработки, растворитель, азотсодержащий предшественник и т.д. [17].

Целью настоящей работы являлся синтез графитоподобного нитрида углерода методом термической обработки смеси меламина и мочевины и исследование влияния условий синтеза на фотокаталитическую активность образцов в реакции образования водорода из водных растворов триэтанолламина (ТЭА). ТЭА, который используется для очистки газов от сероводорода и углекислого газа, является традиционным субстратом для фотокаталитического выделения водорода [31].

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Синтез фотокатализаторов проводили с использованием следующих реактивов: меламина, 99% (Sigma-Aldrich, США), мочевины, 99% (Acros organics, Бельгия), триэтанолламин, 98% (АО «База № 1 Химреактивов», Россия) H_2PtCl_6 , 99% (Аурат, Россия), NaBH_4 , 98% (Acros organics, Бельгия).

Синтез серии образцов графитоподобного нитрида углерода $g\text{-C}_3\text{N}_4$. Образцы готовили согласно следующей методике: тигель с навеской необходимого количества меламина и мочевины помещали в муфельную печь с термопрограммируемым нагревом. Нагревали в течение 1 ч до 550°C со скоростью $10^\circ\text{C мин}^{-1}$, а затем выдерживали при заданной температуре 2 ч. Полученный желтый порошок остужали до комнатной температуры. Синтезируемые образцы обозначены аббревиатурой CN (X:Y), где X:Y — массовое отношение меламина и мочевины соответственно. Синтезировали образцы с отношением меламина : мочевины = 1 : 5, 1 : 3, 1 : 2, 1 : 1, 5 : 1. В качестве образца

сравнения был приготовлен графитоподобный нитрид углерода $g\text{-C}_3\text{N}_4$ методом прокаливании меламина согласно вышеописанной схеме синтеза и обозначен как **CN (1:0)**.

Нанесение платины на поверхность образцов графитоподобного нитрида углерода $g\text{-C}_3\text{N}_4$, полученного согласно методике, описанной выше, проводили методом химического восстановления H_2PtCl_6 боргидридом натрия. В смесь 300 мг $g\text{-C}_3\text{N}_4$ в 5–7 мл дистиллированной воды по каплям добавляли 304 мкл 0.05 М раствора H_2PtCl_6 , перемешивали в течение 1 ч. К полученной суспензии приливали двукратный избыток 0.05 М раствор NaBH_4 и перемешивали в течение часа. Осадок промывали дистиллированной водой 4 раза, сушили при температуре 50°C в течение 1 ч. Таким образом получали катализаторы состава 1 мас. % Pt/ $g\text{-C}_3\text{N}_4$. Для фотокатализаторов фактическое содержание платины контролировали методом АЭС с ИСП (атомно эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой) (iCAP-6500, Thermo Scientific, США), отклонение от заложенного значения не превышало 5%. Образцы полученных фотокатализаторов обозначены как **Pt-CN (X:Y)**.

Изучение физико-химических свойств образцов

Фазовый состав исследуемых материалов изучали с помощью рентгенофазового анализа на дифрактометре Bruker D8 (Bruker, Германия) с использованием CuK_α -излучения. Угол 2θ варьировали от 20° до 70° с шагом сканирования 0.05° . Точный состав синтезируемых катализаторов, константы решетки, размер кристаллитов рассчитывали с применением программного обеспечения TOPAS.

Текстурные характеристики образцов исследовали методом высокотемпературной адсорбции азота. Изотермы адсорбции N_2 измеряли на приборе Autosorb-iQ (Quantachrome, США). Электронные спектры диффузного отражения синтезируемых катализаторов регистрировали при комнатной температуре в диапазоне 450–850 нм с разрешением 0.5 нм с помощью спектрофотометра Shimadzu UV-2501 PC с приставкой для диффузного отражения ISR-240A. Для определения ширины запрещенной зоны исследуемых фотокатализаторов спектры отражения были пересчитаны в координаты Кубелки–Мунка следующим образом:

$$F(R) = \frac{\left(1 - \frac{R}{100}\right)^2}{2R/100}, \quad (1)$$

где R — коэффициент отражения, %. Оптическую ширину запрещенной зоны оценивали в координатах

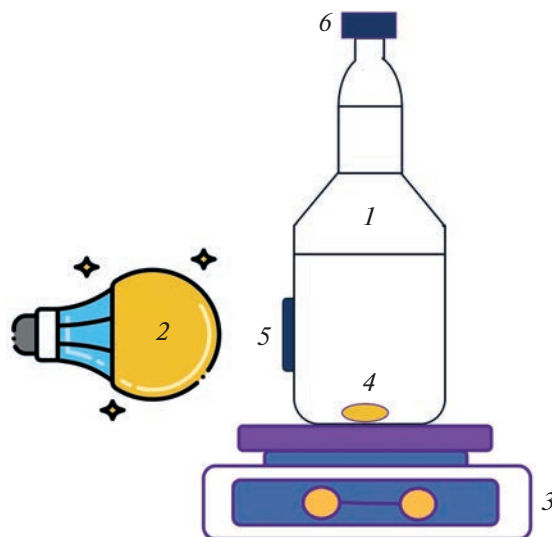


Рис. 2. Схема установки для фотокаталитического выделения водорода: 1 — реактор цилиндрической формы, 2 — LED-источник ($\lambda = 425$ нм), 3 — магнитная мешалка, 4 — магнитный мешалочник, 5 — кварцевое окошко, 6 — проботоотборник.

натах Таука на основании графика зависимости $(F(R) \cdot E)^{1/2}$ от E ($E = h\nu$, где h — частота излучения, ν — постоянная Планка) и линейной экстраполяции на ось x .

Измерение фотокаталитической активности. Активность синтезируемых материалов исследовали в реакции фотокаталитического выделения водорода из 10 об. % раствора триэаноламина в воде. Эксперименты проводили в стационарном реакторе цилиндрической формы с кварцевым окном площадью 3.5 см^2 (рис. 2). В качестве источника излучения был выбран LED-источник с максимумом испускания на длине волны 425 нм (мощность 450 мВт см^{-2}).

Эксперимент проводили следующим образом: 50 мг катализатора в 100 мл 10 об. % раствора триэаноламина в воде суспендировали в ультразвуковой ванне в течение 5 мин, а затем помещали в реактор. Далее реактор продували аргоном в течении 20 мин для удаления присутствующего в системе воздуха, а затем облучали видимым светом с максимумом полосы испускания при 425 нм. Количество выделившегося водорода определяли с помощью газового хроматографа ХРОМОС ГХ-1000 (Россия) с NaX цеолитной колонкой (газ-носитель — аргон).

Кажущуюся квантовую эффективность (Φ) рассчитывали по следующей формуле:

$$\Phi = \frac{2 \cdot W(\text{H}_2)}{N_{\text{фотонов}}} \times 100\%, \quad (2)$$

где $W(\text{H}_2)$ — скорость фотокаталитического выделения водорода (моль мин^{-1}), $N_{\text{фотонов}}$ — число фо-

Таблица 1. Физико-химические свойства приготовленных фотокатализаторов, где E_g — ширина запрещенной зоны, $S_{\text{БЭТ}}$ — площадь удельной поверхности, определенная методом БЭТ

№	Аббревиатура	L_a^a , нм	L_c^b , нм	d_{Pt} , нм	d_{002} , Å	E_g , эВ	$S_{\text{БЭТ}}$, м ² г ⁻¹
1	Pt-CN (1:5)	1.7 ± 0.2	6.5 ± 0.7	3.1 ± 0.3	3.23 ± 0.01	2.74 ± 0.03	22 ± 1
2	Pt-CN (1:3)	1.8 ± 0.2	4.9 ± 0.5	3.1 ± 0.3	3.23 ± 0.01	2.71 ± 0.04	116 ± 5
3	Pt-CN (1:2)	4.1 ± 0.4	4.9 ± 0.5	4.8 ± 0.5	3.25 ± 0.01	—	54 ± 3
4	Pt-CN (1:1)	4.1 ± 0.4	6.7 ± 0.7	4.7 ± 0.5	3.24 ± 0.01	—	61 ± 3
5	Pt-CN (5:1)	4.1 ± 0.4	6.1 ± 0.6	4.4 ± 0.4	3.25 ± 0.01	2.54 ± 0.03	32 ± 2
6	Pt-CN (1:0)	4.6 ± 0.5	9.0 ± 0.9	3.9 ± 0.4	3.25 ± 0.01	2.65 ± 0.03	20 ± 1

^a Средний размер кристаллитов в плоскости слоев $g\text{-C}_3\text{N}_4$. ^b Средний размер кристаллитов перпендикулярно плоскости слоев $g\text{-C}_3\text{N}_4$.

тонов падающего излучения (фотон с⁻¹). Число фотонов составило 330 ммоль фотон мин⁻¹.

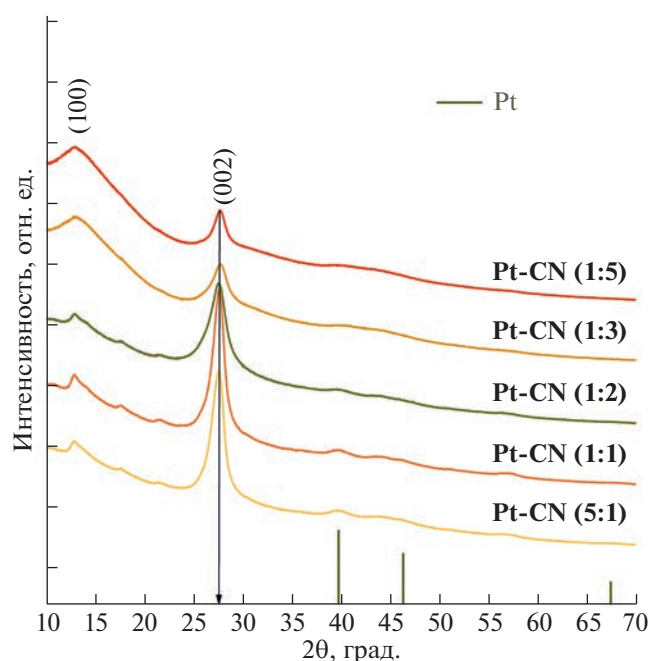
РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Физико-химические свойства фотокатализаторов. Рентгенограммы синтезируемых катализаторов представлены на рис. 3, а параметры, рассчитанные по данным РФА, представлены в табл. 1.

На рентгенограмме (рис. 3) присутствуют два характерных для $g\text{-C}_3\text{N}_4$ дифракционных пика при $2\theta \approx 13^\circ$ и 27° , которые соответствуют отражению от плоскости (100) и (002). Рефлекс с наибольшей интенсивностью при 27° обусловлен межслоевой укладкой орторомбических колец в структуре графитоподобного нитрида углерода, а

рефлекс (100) при $2\theta \approx 13^\circ$ соответствует структуре упаковки три-*s*-триазиновых колец. Стоит отметить, что пик дифракции, расположенный при $2\theta \approx 13^\circ$, не смещается при изменении условий синтеза $g\text{-C}_3\text{N}_4$, что указывает на одинаковое расстояние между три-*s*-триазиновыми кольцами в плоскости (002) для всех исследуемых образцов. Было показано, что интенсивность пиков дифракции отличается в зависимости от массового соотношения исходных азотсодержащих соединений. Интенсивность рефлекса (002) возрастает при увеличении общего содержания меламина в исходной смеси меламина/мочевина. Кроме того, при увеличении содержания мочевины в исходной смеси происходит уменьшение межплоскостного расстояния d_{002} с 3.25 до 3.23 Å. Уменьшение данного межплоскостного расстояния характеризует более высокую кристалличность и, соответственно, перенос носителей заряда между слоями графитоподобного нитрида углерода происходит лучшим образом [29]. При этом ранее было показано, что атомы кислорода в структуре мочевины индуцируют процесс конденсации в $g\text{-C}_3\text{N}_4$, а также обеспечивают структурную целостность в формировании наноструктур графитоподобного нитрида углерода [32].

Для всех образцов были рассчитаны параметры L_a (ОКР в плоскости) и L_c (ОКР перпендикулярно плоскости) по уравнению Шеррера (табл. 1). Согласно результатам, представленным в табл. 1, при переходе от чистого меламина и увеличении содержания мочевины в исходной смеси меламина/мочевина до 1 : 3, значительно уменьшается параметр L_c , что характеризует более плотную упаковку слоев $g\text{-C}_3\text{N}_4$, при этом при дальнейшем росте содержания мочевины (1 : 5) L_c растет. При этом параметр L_a монотонно падает с ростом количества мочевины. Следует отметить, что согласно данным РФА, размеры частиц платины варьируются от 3.1 до 4.8 нм.

**Рис. 3.** Рентгенограммы для образцов серии Pt-CN (X:Y).

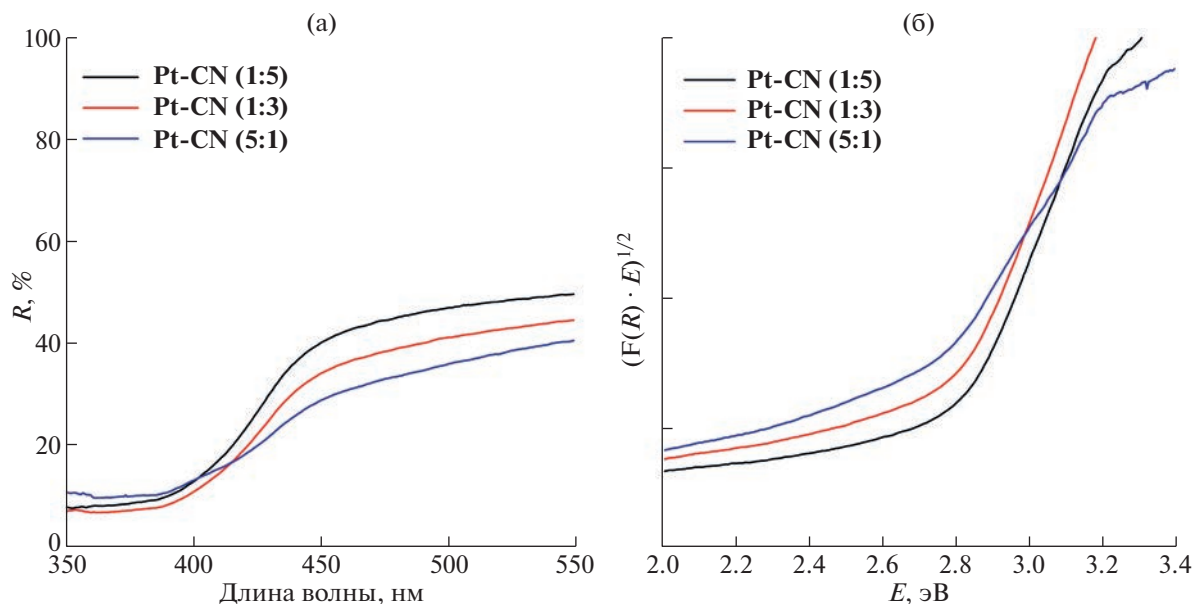


Рис. 4. Электронные спектры диффузного отражения УФ-видимой спектроскопии (а) и графики зависимости $(F(R) \cdot E)^{1/2}$ от E для катализаторов серии **Pt-CN (X:Y)**.

Оптические свойства приготовленных катализаторов изучали по данным спектров диффузного отражения (рис. 4а) и построенным зависимостям в координатах Таука для непрямого перехода в полупроводниках (рис. 4б). Установлено, что происходит смещение края поглощения в

более коротковолновую область при увеличении массовой доли мочевины в фотокатализаторах **Pt-CN (X:Y)**. Так, при переходе от **Pt-CN (5:1)** к **Pt-CN (1:5)** наблюдалось увеличение ширины запрещенной зоны от 2.54 до 2.74 эВ. При этом для фотокатализатора **Pt-CN (5:1)** спектр диффузного отражения имеет сложную форму, что может свидетельствовать о наличии примесей.

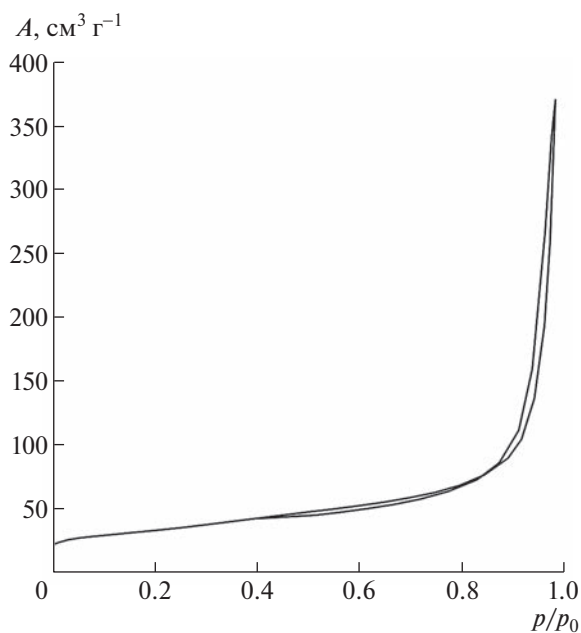


Рис. 5. Изотерма адсорбции N_2 для образца **Pt-CN (1:3)**. P — Давление адсорбата, p_0 — давление насыщенных паров адсорбата, p/p_0 — относительное давление паров адсорбата.

Были исследованы текстурные свойства синтезированных фотокатализаторов. Показано, что при увеличении содержания мочевины до отношения меламина : мочевина = 1 : 3 удельная поверхность $g-C_3N_4$ значительно растет: с 20 до $116 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$, а при дальнейшем росте содержания мочевины (до 1 : 5) — падает до значения $22 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$. Для катализатора **Pt-CN (1:3)** полученная изотерма адсорбции N_2 (рис. 5) относится к типу IV, где начальный участок указывает на протекание полимолекулярной адсорбции, а петля гистерезиса свидетельствует о процессе капиллярной конденсации в мезопорах. Согласно данным экспериментов, объем пор материала составил $0.57 \text{ см}^3 \text{ г}^{-1}$, а средний диаметр пор — 20 нм, что также свидетельствует о наличии мезопористой структуры.

Стоит отметить, что полученные значения $S_{\text{БЭТ}}$ для фотокатализаторов с отношением меламина к мочеvine (1 : 3)—(1 : 1) являются высокими для графитоподобного нитрида углерода [33, 34].

Фотокаталитическая активность приготовленных образцов. Фотокаталитическую активность синтезированных образцов определяли в ходе реакции образования водорода из водного раствора триэтаноламина при облучении види-

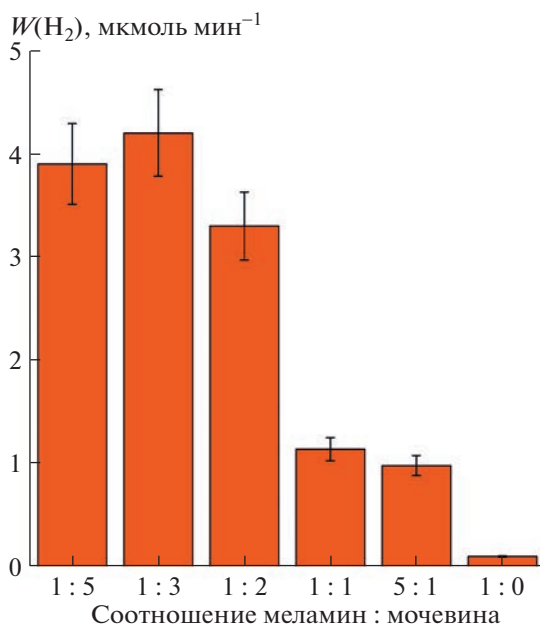


Рис. 6. Зависимость скорости фотокаталитического выделения водорода от соотношения меламина : мочевины для катализаторов серии **Pt-CN (X:Y)**. Условия эксперимента: 10 об. % водный раствор ТЭА, масса катализатора $m_{\text{кат}} = 50$ мг, объем суспензии $V_{\text{суп}} = 100$ мл, $\lambda = 425$ нм.

мым светом с длиной волны 425 нм. Была проанализирована зависимость скорости фотокаталитического образования водорода от соотношения меламина : мочевины в катализаторах серии **Pt-CN (X:Y)**.

Как показано на рис. 6, скорость фотокаталитического выделения водорода из водного раствора ТЭОА при добавлении **Pt-CN (1:0)**, полученного прокаливанием меламина при 550°C в течение 2 ч, составила 0.1 $\mu\text{mol min}^{-1}$. Напротив, фотокаталитическая активность образцов серии **Pt-CN (X:Y)**, полученных прокаливанием смеси меламина/мочевины в тех же условиях, значительно возрастает. При совместном прокаливании смеси меламина и мочевины происходит разложение мочевины с образованием циануровой кислоты, в результате чего посредством водородных связей происходит формирование супрамолекулярного комплекса меламина–циануровая кислота (МЦК). Дальнейшее нагревание приводит к превращению МЦК в графитоподобный нитрид углерода $g\text{-C}_3\text{N}_4$ с развитой системой пор благодаря выделению газов (NH_3 , CO_2 и др.) [35]. Подобное заключение подтверждается данными по удельной поверхности, представленными в табл. 1.

При увеличении массовой доли мочевины (Y) в **Pt-CN (X:Y)** происходит увеличение активности, достигая максимального значения 4.2 $\mu\text{mol min}^{-1}$ для катализатора **Pt-CN (1:3)**. Стоит отметить, что

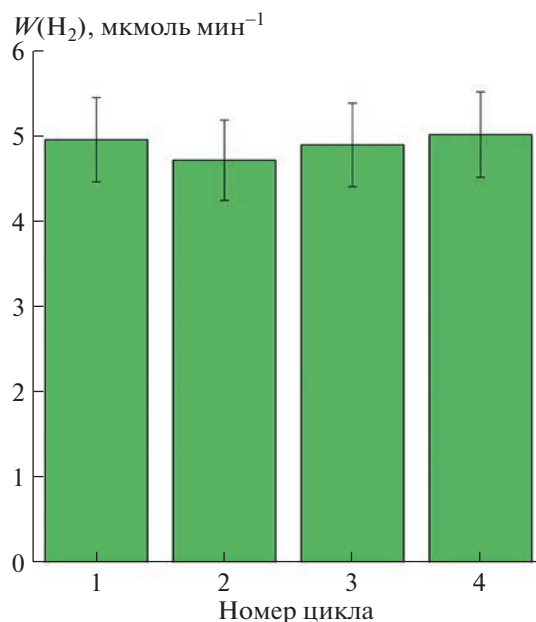


Рис. 7. Исследование стабильности фотокатализатора **Pt-CN (1:3)** в реакции получения водорода. Условия эксперимента: 10 об. % раствор ТЭА в воде, $m_{\text{кат}} = 50$ мг, $V_{\text{суп}} = 100$ мл, $\lambda = 425$ нм, длительность одного цикла 1.5 ч.

его эффективность в реакции выделения водорода в 42 раза выше, чем при использовании фотокатализатора **Pt-CN (1:0)**, который получен только из меламина, прокаленного в тех же условиях. Дальнейшее увеличение содержания мочевины в смеси с меламином при прокаливании привело к незначительному снижению активности для фотокатализатора **Pt-CN (1:5)**. Анализируя совокупность характеристик исследованных катализаторов, установлено, что катализатор **Pt-CN (1:3)** обладает оптимальными параметрами, такими как высокое значение площади поверхности фотокатализатора, равное 116 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$, плотная упаковка слоев $g\text{-C}_3\text{N}_4$, характеризующаяся значением параметра $L_c = 4.9$ нм, и высокая кристалличность, характеризующаяся значением межплоскостного расстояния $d_{002} = 3.23$ Å, при которых процесс фотокаталитического выделения водорода является наиболее эффективным. Ширина запрещенной зоны фотокатализатора **Pt-CN (1:3)** составила 2.71 эВ, что обуславливает эффективное поглощение излучения видимого диапазона.

Кроме активности, одним из самых важных свойств фотокатализаторов является стабильность в процессе работы. Изучение стабильности фотокатализатора **Pt-CN (1:3)** проводили в течение 4 полуторачасовых циклических экспериментов по фотокаталитическому выделению водорода (рис. 7). Анализируя данные рис. 7, можно

Таблица 2. Сравнение активности синтезированных образцов с ранее опубликованными данными

№	Образец	Метод синтеза $g\text{-C}_3\text{N}_4$	Источник излучения	Донор электронов	$W(\text{H}_2)$, ммоль $\text{ч}^{-1} \text{г}^{-1}$	Φ , %	Ссылка
1	1 мас. % $\text{Pt/g-C}_3\text{N}_4$	Предобработка меламина при 200°C в течение 12 ч. Прокаливание смеси меламина/мочевина (2 : 2): 550°C, 1.5 ч (скорость нагрева 5 °C мин ⁻¹)	Хе-лампа 300 Вт ($\lambda > 420$ нм)	15 об. % ТЭА	0.6	1.1	[33]
2	0.5 мас. % $\text{Pt/g-C}_3\text{N}_4$	Прокаливание меламина: 550°C, 2 ч (скорость нагрева 5 °C мин ⁻¹)	Хе-лампа 300 Вт ($\lambda \geq 420$ нм)	20 об. % ТЭА	1.1	—	[36]
3	1 мас. % $\text{Pt/g-C}_3\text{N}_4$	Прокаливание смеси меламина/хлорид аммония: 550°C, 4 ч (скорость нагрева 5°C мин ⁻¹). Прокаливание продукта: 620°C, 2 ч	Хе-лампа 300 Вт ($\lambda \geq 420$ нм)	10 об. % ТЭА	4.3	3.0	[37]
4	3 мас. % $\text{Pt/g-C}_3\text{N}_4$	Прокаливание мочевины: 550°C, 4 ч (скорость нагрева 2.5°C мин ⁻¹)	Хе-лампа 300 Вт ($\lambda \geq 420$ нм)	15 об. % ТЭА	0.76	—	[38]
5	3 мас. % $\text{Pt/g-C}_3\text{N}_4$	Прокаливание мочевины: 550°C, 3 ч (скорость нагрева 2.5°C мин ⁻¹). Прокаливание продукта: 500°C, 3 ч	Хе-лампа 300 Вт ($\lambda > 420$ нм)	15 об. % ТЭА	4.3	—	[34]
6	1 мас. % $\text{Pt/g-C}_3\text{N}_4$	Прокаливание смеси мочевины/глюкоза: 500°C, 2 ч (скорость нагрева 5 °C мин ⁻¹)	Хе-лампа 350 Вт ($\lambda \geq 420$ нм)	15 об. % ТЭА	0.21	0.9	[39]
7	3 мас. % $\text{Pt/g-C}_3\text{N}_4$	Прокаливание меламина: 550°C, 4 ч (скорость нагрева 5°C мин ⁻¹). Прокаливание продукта: 530°C, 30 мин	Хе-лампа 300 Вт ($\lambda \geq 420$ нм)	10 об. % ТЭА	1.43	—	[40]
8	3 мас. % $\text{Pt/g-C}_3\text{N}_4$	Прокаливание мочевины: 550°C, 2 ч (скорость нагрева 9 °C мин ⁻¹)	Источник видимого света 250 Вт (λ не указана)	10 об. % ТЭА	0.16	—	[41]
9	0.5 мас. % $\text{Pt/g-C}_3\text{N}_4$	Прокаливание меламина: 550°C, 4 ч (скорость нагрева 5 °C мин ⁻¹)	Хе лампа 300 Вт (λ не указана)	10 об. % ТЭА	1.4	—	[42]
10	1 мас. % $\text{Pt/g-C}_3\text{N}_4$	Прокаливание мочевины: 550°C, 3 ч (скорость нагрева 5 °C мин ⁻¹)	Хе-лампа 300 Вт ($\lambda \geq 400$ нм)	10 об. % ТЭА	0.56	—	[43]
11	1 мас. % $\text{Pt/g-C}_3\text{N}_4$	Прокаливание меламина: 500°C, 2 ч (скорость нагрева 2°C мин ⁻¹). Прокаливание продукта с гипофосфитом натрия: 350°C, 1 ч (скорость нагрева 5 °C мин ⁻¹)	Хе-лампа 300 Вт ($\lambda \geq 420$ нм)	10 об. % ТЭА	0.32	—	[44]
12	0.5 мас. % $\text{Pt/g-C}_3\text{N}_4$	Прокаливание цианурата меламина: 550°C, 1 ч (скорость нагрева 1°C мин ⁻¹)	LED-источник 450 мВт см ² ($\lambda = 425$ нм)	10 об. % ТЭА	8.5	5.0	[15]
13	1 мас. % $\text{Pt/g-C}_3\text{N}_4$	Прокаливание смеси меламина/мочевина (1 : 3): 550°C, 2 ч (скорость нагрева 10°C мин ⁻¹)	LED-источник 450 мВт см ² ($\lambda = 425$ нм)	10 об. % ТЭА	5.0	2.5	Наст. работа

сделать заключение, что данный катализатор характеризуется высокой стабильностью (рис. 7).

Значение удельной каталитической активности для фотокатализатора **Pt-CN (1:3)** составило 5.0 ммоль H_2 на грамм фотокатализатора в час с кажущейся квантовой эффективностью $\Phi = 2.5\%$ ($\lambda = 425 \text{ нм}$). В табл. 2 представлено сравнение полученных результатов с литературными данными.

Анализ литературных данных (табл. 2) показывает, что значение активности и квантовой эффективности разработанного в настоящей работе фотокатализатора превосходят показатели для большинства систем на основе платинированного графитоподобного нитрида углерода, описанных в литературе, несмотря на то, что в ряде случаев в качестве источника излучения используются мощные ксеноновые лампы без каких-либо светофильтров и фотокатализаторы с высоким содержанием платины (до 3 мас. %). Ранее нами были разработаны два метода синтеза $g\text{-C}_3\text{N}_4$: с предварительной гидротермальной обработкой смеси меламина и глюкозы и дальнейшей термической обработкой образовавшегося материала при температуре 550°C , а также путем прокаливания при 550°C цианурата меламина, полученного, в свою очередь, взаимодействием меламина и циануровой кислоты [15, 45]. В обоих случаях платину наносили путем хемосорбции нитрато-комплексов платины с последующим восстановлением в токе водорода. Активность этих фотокатализаторов составила 5.1 ммоль $\text{г}^{-1} \text{ч}^{-1}$ [45] и 11 ммоль $\text{г}^{-1} \text{ч}^{-1}$ [15] соответственно, что выше, чем для систем, описанных в настоящей работе. Однако следует отметить, что предложенный в рамках данной работы одностадийный метод синтеза $g\text{-C}_3\text{N}_4$ намного проще в исполнении и не требует использования дорогостоящих предшественников, что, безусловно, определяет его практическую ценность, а фотокаталитическая активность синтезированных образцов сравнима с материалами, полученными описанными выше прецизионными методами [15, 45].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработан новый простой метод синтеза высокоактивных катализаторов $g\text{-C}_3\text{N}_4$, состоящий в прокаливании смеси меламина/мочевина с последующим нанесением платины. В процессе прокаливании происходит образование супрамолекулярного комплекса меламина—циануровая кислота, который при дальнейшем нагревании превращается в графитоподобный нитрид углерода, характеризующийся высоким значением площади удельной поверхности. Кроме того, использование смеси меламина : мочевина позволяет получать графитоподобный нитрид углерода с плотной упаковкой и высокой кристалличес-

костью, что благоприятно влияет на фотокаталитические свойства синтезированных материалов. В реакции образования водорода из водного раствора триэтаноламина под действием видимого света с $\lambda = 425 \text{ нм}$ максимальную каталитическую активность 5.0 ммоль $\text{H}_2 \text{ г}^{-1} \text{ч}^{-1}$ с кажущейся квантовой эффективностью 2.5% проявил фотокатализатор **Pt-CN (1:3)** на основе смеси меламина : мочевина = 1 : 3. В реакции фотокаталитического выделения водорода предложенный нами фотокатализатор проявил высокую стабильность. Анализ литературных данных показал, что полученный образец не уступает по целевым параметрам известным подобным системам. Создание с использованием несложных синтетических подходов и недорогих предшественников активных и стабильных фотокатализаторов получения водорода под действием видимого света открывает перспективы развития новых направлений альтернативной энергетики.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность Д.Б. Васильченко за измерение спектров диффузного отражения и А.Б. Аюпову за исследование текстурных характеристик фотокатализаторов.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 21-13-00314.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ran J., Zhang J., Yu J., Jaroniec M., Qiao S.Z.* // Chem. Soc. Rev. 2014. V. 43. P. 7787–7812. <https://doi.org/10.1039/C3CS60425J>
2. *Wu L.Z., Chen B., Li Z.J., Tung C.H.* // Acc. Chem. Res. 2014. V. 47. P. 2177–2185. <https://doi.org/10.1021/ar500140r>
3. *Zamaraev K.I., Parmon V.N.* // Catal. Rev. – Sci. Eng. 1980. V. 22. P. 261–324. <https://doi.org/10.1080/03602458008066536>
4. *Acar C., Dincer, I., Naterer G.F.* // Int. J. Energy Res. 2016. V. 40. P. 1449–1473. <https://doi.org/10.1002/er.3549>
5. *Kozlova E.A., Parmon V.N.* // Russ. Chem. Rev. 2017. V. 86. P. 870–906. <https://doi.org/10.1070/rcr4739>
6. *Yakushev A.A., Abel A.S., Averin A.D., Beletskaya I.P., Cheprakov A.V., Ziankou I.S., Bonneviot L., Bessmertnykh-Lemeune A.* // Coord. Chem. Rev. 2022. V. 458. P. 214331. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2021.214331>
7. *Zenkov I.S., Yakushev A.A., Abel A.S., Averin A.D., Bessmertnykh-Lemeune A.G., Beletskaya I.P.* // Russ. J. Org. Chem. 2021. V. 57. P. 1398–1404. <https://doi.org/10.1134/S1070428021090025>

8. Morozkov G.V., Abel A.S., Filatov M.A., Nefedov S.E., Roznyatovsky V.A., Cheprakov A.V., Mitrofanov A.Yu., Ziankou I.S., Averin A.D., Beletskaya I.P., Michalak J., Bucher C., Bonnevot L., Bessmertnykh-Lemeune A. // Dalton Trans. 2022. V. 51. P. 13612–13630. <https://doi.org/10.1039/D2DT01364A>
9. Wang X., Chen L., Chong S.Y., Little M.A., Wu Y., Zhu W.H., Clowes R., Yan Y., Zwijnenburg M.A., Sprick R.S., Cooper A.I. // Nature Chem. 2018. V. 10. P. 1180–1189. <https://doi.org/10.1038/s41557-018-0141-5>
10. Hu Z., Shen Z., Jimmy C.Y. // Green Chem. 2017. V. 19. P. 588–613. <https://doi.org/10.1039/C6GC02825J>
11. Corredor J., Rivero M.J., Rangel C.M., Gloaguen F., Ortiz I. // J. Chem. Technol. Biotechnol. 2019. V. 94. P. 3049–3063. <https://doi.org/10.1002/jctb.6123>
12. Matsumura M., Saho Y., Tsubomura H. // J. Phys. Chem. 1983. V. 87. P. 3807–3808. <https://doi.org/10.1021/j100243a005>
13. Hayat A., Syed J.A.S., Al-Sehemi A.G., El-Nasser K.S., Taha T.A., Al-Ghamdi A.A., Amin M.A., Ajmal Z., Iqbal W., Palamanit A., Medina D.I., Nawawi W.I., Sohail M. // Int. J. Hydrogen Energy. 2022. V. 47. P. 10837–10867. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.11.252>
14. Zhu B., Cheng B., Fan J., Ho W., Yu J. // Small Struct. 2021. V. 2. P. 2100086. <https://doi.org/10.1002/ssstr.202100086>
15. Vasilchenko D., Zhurenok A., Saraev A., Gerasimov E., Cherepanova S., Tkachev S., Plusnin P., Kozlova E. // Chem. Eng. J. 2022. V. 445. P. 136721. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.136721>
16. Wang X., Maeda K., Thomas A., Takanabe K., Xin G., Carlsson J.M., Domen K., Antonietti M. // Nature Mater. 2009. V. 8. P. 76–80. <https://doi.org/10.1038/nmat2317>
17. Ye S., Wang R., Wu M.Z., Yuan Y.P. // Appl. Surf. Sci. 2015. V. P. 15–27. <https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2015.08.173>
18. Topchiyan P., Vasilchenko D., Tkachev S., Sheven D., Eltsov I., Asanov I., Sidorenko N., Saraev A., Gerasimov E., Kurenkova A., Kozlova E. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2022. V. 14. P. 35600–35612. <https://doi.org/10.1021/ACSAMI.2C07485>
19. Cao S., Low J., Yu J., Jaroniec M. // Adv. Mater. 2015. V. 27. P. 2150–2176. <https://doi.org/10.1002/adma.201500033>
20. Zhong Y., Wang Z., Feng J., Yan S., Zhang H., Li Z., Zou Z. // Appl. Surf. Sci. 2014. V. 295. P. 253–259. <https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2014.01.008>
21. Zhu B., Xia P., Ho W., Yu J. // Appl. Surf. Sci. 2015. V. 344. P. 188–195. <https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2015.03.086>
22. Zhurenok A.V., Vasilchenko D.B., Kozlova E.A. // Int. J. Mol. Sci. 2023. V. 24. P. 346. <https://doi.org/10.3390/IJMS24010346>
23. Han C., Gao Y., Liu S., Ge L., Xiao N., Dai D., Xu B., Chen C. // Int. J. Hydrogen Energy. 2017. V. 42. P. 22765–22775. <https://doi.org/10.1016/J.IJHYDENE.2017.07.154>
24. Tian X., Sun Y.-J., He J.-Y., Wang X.-J., Zhao J., Qiao, S.-Z., Li F.-T. // J. Mater. Chem. A. 2019. V. 7. P. 7628–7635. <https://doi.org/10.1039/C9TA00129H>
25. Niu P., Yin L.C., Yang Y.Q., Liu G., Cheng H.M. // Adv. Mater. 2014. V. 26. P. 8046–8052. <https://doi.org/10.1002/ADMA.201404057>
26. Bian S.W., Ma Z., Song W.G. // J. Phys. Chem. C. 2009. V. 113. P. 8668–8672. <https://doi.org/10.1021/JP810630K>
27. Wang J., Zhang C., Shen Y., Zhou Z., Yu J., Li Y., Wei W., Liu S., Zhang Y. // J. Mater. Chem. A. 2015. V. 3. P. 5126–5131. <https://doi.org/10.1039/C4TA06778A>
28. Zhuang J., Lai W., Xu M., Zhou Q., Tang D. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2015. V. 7. P. 8330–8338. <https://doi.org/10.1021/ACSAMI.5B01923>
29. Li X., Wen J., Low J., Fang Y., Yu J. // Sci. China Mater. 2014. V. 57. P. 70–100. <https://doi.org/10.1007/S40843-014-0003-1>
30. Li R., Cui X., Bi J., Ji X., Li X., Wang N., Huang Y., Huang X., Hao H. // RSC Adv. 2021. V. 11. P. 23459–23470. <https://doi.org/10.1039/d1ra03524j>
31. de Ávila S.G., Logli M.A., Matos J.R. // Int. J. Greenhouse Gas Control. 2015. V. 42. P. 666–671. <https://doi.org/10.1016/J.IJGGC.2015.10.001>
32. Cui Y., Zhang J., Zhang G., Huang J., Liu P., Antonietti M., Wang X. // J. Mater. Chem. 2011. V. 21. P. 13032–13039. <https://doi.org/10.1039/C1JM11961C>
33. Xu Q., Ma D., Yang S., Tian Z., Cheng B., Fan J. // Appl. Surf. Sci. 2019. V. 495. P. 143555. <https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2019.143555>
34. Li Y., Zhong J., Li J. // Int. J. Hydrogen Energy. 2022. V. 47. P. 39886–39897. <https://doi.org/10.1016/J.IJHYDENE.2022.09.147>
35. Wang X., Zhou C., Shi R., Liu Q., Waterhouse G.I.N., Wu L., Tung C.H., Zhang T. // Nano Res. 2019. V. 12. P. 2385–2389. <https://doi.org/10.1007/S12274-019-2357-0>
36. Ding J., Sun X., Wang Q., Li D., Li X., Li X., Chen L., Zhang X., Tian X., Ostrikov K. // J. Alloys Compd. 2021. V. 873. P. 159871. <https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2021.159871>
37. Han C., Su P., Tan B., Ma X., Lv H., Huang C., Wang P., Tong Z., Li G., Huang Y., Liu Z. // J. Colloid Interface Sci. 2021. V. 581. P. 159–166. <https://doi.org/10.1016/J.JCIS.2020.07.119>
38. Rao F., Zhong J., Li J. // Ceram. Int. 2022. V. 48. P. 1439–1445. <https://doi.org/10.1016/J.CERAMINT.2021.09.130>
39. Xu Q., Cheng B., Yu J., Liu G. // Carbon. 2017. V. 118. P. 241–249. <https://doi.org/10.1016/J.CARBON.2017.03.052>
40. Yang L., Huang J., Shi L., Cao L., Yu Q., Jie Y., Fei J., Ouyang H., Ye J. // Appl. Catal. B. 2017. V. 204.

- P. 335–345.
<https://doi.org/10.1016/J.APCATB.2016.11.047>
41. Alcudia-Ramos M.A., Fuentes-Torres M.O., Ortiz-Chi F., Espinosa-González C.G., Hernández-Como N., García-Zaleta D.S., Kesarla M.K., Torres-Torres J.G., Collins-Martínez V., Godavarthi S. // *Ceram. Int.* 2020. V. 46. P. 38–45.
<https://doi.org/10.1016/J.CERAMINT.2019.08.228>
 42. Bi L., Zhang R., Zhang K., Lin Y., Wang D., Zou X., Xie T. // *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2019. V. 7. P. 15137–15145.
<https://doi.org/10.1021/ACSSUSCHE-MENG.9B04153>
 43. Zhang S., Gao M., Zhai Y., Wen J., Yu J., He T., Kang Z., Lu S. // *J. Colloid Interface Sci.* 2022. V. 622. P. 662–674.
<https://doi.org/10.1016/J.JCIS.2022.04.165>
 44. Lin Q., Li Z., Lin T., Li B., Liao X., Yu H., Yu C. // *Chin. J. Chem. Eng.* 2020. V. 28. P. 2677–2688.
<https://doi.org/10.1016/J.CJCHE.2020.06.037>
 45. Vasilchenko D., Zhurenok A., Saraev A., Gerasimov E., Cherepanova S., Kovtunova L., Tkachev S., Kozlova E. // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2022. V. 47. P. 11326–11340.
<https://doi.org/10.1016/J.IJHYDENE.2021.09.253>

A NEW STRATEGY FOR THE SYNTHESIS OF HIGHLY ACTIVE CATALYSTS BASED ON $g\text{-C}_3\text{N}_4$ FOR THE PHOTOCATALYTIC PRODUCTION OF HYDROGEN UNDER VISIBLE LIGHT

K. O. Potapenko^a, S. V. Cherepanova^a, and E. A. Kozlova^{a, #}

^a*Federal Research Center Boreskov Institute of Catalysis, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences,
 630090 Novosibirsk, Russian Federation*

[#]*E-mail: kozlova@catalysis.ru*

In this work, materials based on graphite-like carbon nitride were synthesized by thermal treatment of a mixture of melamine and urea and the effect of synthesis conditions on the photocatalytic activity of the samples was studied. As a cocatalyst, platinum (1 wt. %) was deposited on the surface of the synthesized $g\text{-C}_3\text{N}_4$ samples. The photocatalysts were characterized by X-ray phase analysis, diffuse reflectance UV-vis spectroscopy in the UV and visible range, and low-temperature nitrogen adsorption. Photocatalytic activity was determined in the reaction of hydrogen evolution from an aqueous solution of triethanolamine (10 vol. %) under visible light irradiation ($\lambda = 425$ nm). The optimal conditions for the synthesis of the photocatalyst 1% Pt/ $g\text{-C}_3\text{N}_4$, obtained by calcination of a mixture of melamine and urea (1 : 3), were found, using which the rate of H_2 evolution was $5.0 \text{ mmol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$ with an apparent quantum efficiency of 2.5%. The developed synthetic approach makes it possible to obtain highly active catalysts due to the formation of an intermediate supramolecular melamine-cyanuric acid complex during the synthesis, which, upon further heating, turns into $g\text{-C}_3\text{N}_4$, which is characterized by a high specific surface area exceeding $100 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.

Keywords: $g\text{-C}_3\text{N}_4$, photocatalysis, hydrogen production, visible light

КВАНТОВАНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОВОДИМОСТИ В СЛОИСТЫХ МЕМРИСТОРНЫХ СТРУКТУРАХ $Zr/ZrO_2/Au$

© 2023 г. А. С. Voxминцев¹, И. А. Петренёв¹, Р. В. Камалов¹, М. С. Карабаналов¹,
И. А. Вайнштейн^{1,2,*}, академик РАН А. А. Ремпель^{1,2}

Поступило 16.01.2023 г.

После доработки 01.04.2023 г.

Принято к публикации 07.07.2023 г.

Нанотрубки диоксида циркония, синтезируемые методом анодирования, являются перспективной функциональной средой для формирования ячеек энергонезависимой резистивной памяти. В работе исследованы вольт-амперные характеристики в области низкой проводимости созданных мемристорных структур $Zr/ZrO_2/Au$. Впервые проанализированы обратимые механизмы формирования/разрушения единичных квантовых проводников на основе кислородных вакансий, с участием которых протекают процессы многократного резистивного переключения между низкоомным и высокоомным состояниями в нанотубулярном диоксидном слое. Предложена и обсуждается эквивалентная электрическая схема параллельного резисторного соединения, которая позволяет описывать наблюдаемое мемристивное поведение полученных слоистых структур.

Ключевые слова: нанотубулярные диоксиды металлов, нанотрубки диоксида циркония, мемристоры, мемристивное поведение, квантование проводимости

DOI: 10.31857/S2686953523600034, EDN: BIOFNP

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время нанотрубки оксидов переходных металлов (TiO_2 , ZrO_2 , HfO_2 и др.) и наноструктурированные композиты на их основе широко исследуются в качестве перспективных функциональных сред при создании устройств преобразования электроэнергии, производства водорода, фотодеградаций и очистки сточных вод от органических соединений, разработки электрохимических сенсоров, средств доставки лекарств, ячеек энергонезависимой резистивной памяти и др. [1–9]. Применение нанотубулярных диоксидных массивов, полученных методом анодирования с последующим модифицированием, обусловлено их уникальными физико-химическими свойствами, которые зависят от разнообразных морфологических особенностей и структурных дефектов собственной и примесной природы [5].

В частности, эффект резистивного переключения в двухэлектродных структурах металл–диэлектрик–металл (МДМ) на основе нанотубулярных массивов TiO_2 и ZrO_2 , как правило, связан с обратимым формированием и разрушением в оксидном слое проводников из кислородных вакансий или атомов металла соответствующего электрода [5–7, 10–13]. Если при этом поперечное сечение таких проводящих каналов соизмеримо с размерами одного или нескольких атомов, то в МДМ-структурах наблюдается квантование проводимости при комнатной температуре [6, 14, 15]. В этом случае проводимость устройства выражается формулой:

$$G = n \cdot 2e^2/h = n \cdot G_0, \quad (1)$$

где n — целое (или полуцелое) положительное число, e — заряд электрона, h — постоянная Планка, множитель 2 отвечает за спиновое вырождение. Величина $G_0 = 2e^2/h \approx 77.5$ мкСм является квантом электрической проводимости [7, 16] и характеризует результат действия контактного сопротивления. Другими словами, внутри квантового проводника (КП) реализуется баллистический транспорт носителей заряда, которые испытывают рассеяние лишь на входе/выходе КП.

¹НОЦ НАНОТЕХ, УрФУ, 620002 Екатеринбург, Россия

²Институт металлургии Уральского отделения
Российской академии наук, 620016 Екатеринбург,
Россия

*E-mail: i.a.weinstein@urfu.ru

Следует отметить, что с точки зрения мемристорной электроники более предпочтительными считаются МДМ-матрицы на основе high- k диэлектриков. Например, широкозонные диоксиды ZrO_2 и HfO_2 обладают высоким значением статической диэлектрической проницаемости и демонстрируют улучшенные характеристики резистивного переключения [7, 15]. Ранее [7, 17] нами были определены оптимальные условия синтеза слоистых структур $Zr/ZrO_2/Au$ с мемристорным поведением и способы создания в них квантовых проводников, которые стабильны при комнатной температуре. В настоящей работе получены и исследованы аналогичные структуры с функциональным слоем на основе нанотрубок нестехиометрического диоксида циркония различной толщины. Для изготовленных мемристоров $Zr/ZrO_2/Au$ впервые проанализированы особенности квантования в области низких значений проводимости $G/G_0 \leq 2.5$, предложены эквивалентные электрические схемы для описания процессов формирования/разрушения единичных квантовых проводников при комнатной температуре.

ОБРАЗЦЫ И МЕТОДЫ

Изготовление МДМ-структуры. Мемристорная структура $Zr/ZrO_2/Au$ изготовлена с помощью методов анодного окисления металлического Zr и магнетронного напыления Au на поверхности оксидного слоя через маску. При таком подходе формируется МДМ-структура с активным Zr -электродом и инертным Au -электродом, обладающая асимметричным профилем распределения кислородных вакансий в оксидном слое мемристора [18]. Это, в свою очередь, способствует формированию проводящих каналов из кислородных вакансий и улучшению показателей надежности мемристоров [18, 19].

Для синтеза поверхностного слоя ZrO_2 методом двухстадийного анодирования использовали металлическую Zr -фольгу толщиной 120 мкм [20]. Перед синтезом Zr -фольгу предварительно промывали ацетоном, обрабатывали водным раствором кислот $HF : HNO_3 : H_2O = 1 : 6 : 20$, промывали дистиллированной водой в ультразвуковой (УЗ) ванне и сушили на воздухе. Синтез оксидного слоя проводили в двухэлектродной электрохимической ячейке, где Zr -фольга являлась анодом, а стальная пластина — катодом. Электролитом являлся раствор этиленгликоля, содержащий 5 мас. % H_2O и 1 мас. % NH_4F . Все химические реактивы имели аналитическую чистоту. Первичное и вторичное анодирование выполняли в потенциостатическом режиме при напряжении 20 В. В процессе анодного окисления температура анода и электролита поддерживалась постоянной на уровне 10 и 20°C соответственно.

Данный температурный режим является оптимальным для получения нанотрубок ZrO_2 [20]. При первичном анодировании в течение 15 мин формировался жертвенный слой ZrO_2 . Далее пластину обрабатывали в УЗ-ванне для удаления оксида. После такой обработки на поверхности Zr -фольги остается нанорельеф, способствующий росту упорядоченного массива нанотрубок в дальнейшем. Вторичное анодирование осуществляли в течение 5 и 10 мин для варьирования толщины оксидного слоя. Затем полученные образцы промывали в дистиллированной воде и сушили на воздухе при температуре 100°C.

На заключительном этапе на поверхность синтезированных образцов структуры Zr/ZrO_2 через шаблон с отверстиями напылялись золотые контакты на установке магнетронного напыления Q150T ES Quorum Technologies. В результате на поверхности оксида были сформированы Au -контакты диаметром 140 мкм и толщиной 50 нм.

Аттестация мемристорных структур и измерение вольт-амперных характеристик (ВАХ). Морфологию синтезированных нанотрубулярных слоев ZrO_2 и сформированных структур исследовали методами электронной микроскопии. Аттестацию выполняли на просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) JEM-2100 JEOL и растровом электронном микроскопе (РЭМ) AURIGA CrossBeam Carl Zeiss.

Вольт-амперные характеристики изготовленных мемристоров $Zr/ZrO_2/Au$ измеряли с помощью модульного управляемого источника питания SMU National Instruments PXIe-4143 и микронзондовой станции Cascade Microtech MPS 150 [21]. Zr -подложку заземляли, на Au -контакт подавали гармоническое напряжение U положительной полярности с частотой 0.01 Гц и амплитудой $U_{max} = 4$ В. Перед измерением ВАХ для каждого мемристора выполнялось электроформирование (EF, electro-forming), которое заключается в подаче изменяющегося во времени напряжения U при ограничении тока, протекающего через структуру, на уровне ± 0.1 мА. После процедуры EF-мемристоры находились в низкоомном состоянии (LRS, low-resistance state) за счет формирования десятков квантовых проводников [7]. Далее подача напряжения U приводила к постепенному разрушению имеющихся квантовых проводников в активном слое мемристоров за счет протекающего тока и их локального перегрева. В ходе такого резистивного переключения количество квантовых проводников со временем уменьшалось и мемристоры постепенно переходили в высокоомное состояние (HRS, high-resistance state). Затем цикл резистивного переключения мемристоров повторяли в униполярном режиме. Автоматизацию процедуры измерения и сохранения экспериментальных данных осу-

ществляли с использованием виртуального прибора VI “CVC” в графической среде программирования LabVIEW [21].

Электрическую проводимость мемристоров определяли из экспериментальных ВАХ (зависимости тока через мемристор от приложенного напряжения $I(U)$) и нормировали на квантовую проводимость G_0 . В дальнейшем анализировали нормированные зависимости проводимости мемристоров от приложенного напряжения $U(t)$ для $G/G_0 \leq 2.5$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Электронная микроскопия мемристорной структуры. На рис. 1а представлено ПЭМ-изображение нескольких фрагментов синтезированного анодированного оксида. Видно, что в результате электрохимического окисления Zr-фольги в вышеуказанных условиях образовался массив упорядоченных нанотрубок ZrO_2 . Анализ полученных ПЭМ-изображений в автоматизированной системе SIAMS 800 показал, что внешний и внутренний диаметр нанотрубок равен (30 ± 2) и (16 ± 2) нм соответственно.

На рис. 1б приведено РЭМ-изображение сформированной сэндвич-структуры $Zr/ZrO_2/Au$. Видно, что между Zr-подложкой (снизу) и Au-контактом (сверху) расположен массив вертикально ориентированных нанотрубок ZrO_2 . Толщина оксидного слоя составляет около 1.7 мкм (мемристор **M1**) и около 2.5 мкм (образцы мемристоров **M2–M5**) для времени анодирования 5 и 10 мин соответственно.

Ранее [7] методом рентгенофазового анализа нами было показано наличие в синтезированных нанотрубках смеси тетрагональной (43%), моноклинной (32%) и аморфной (25%) фаз ZrO_2 . Отметим, что согласно термодинамическим расчетам [22] технология анодного окисления металла способствует синтезу нанотубулярных массивов в условиях нехватки кислорода. Это, в свою очередь, приводит к появлению кислородных вакансий в оксидном слое как дефектов с наименьшей энергией образования в указанных условиях [23, 24]. Нестехиометрия исследуемых в настоящей работе структур, связанная с атомным дефицитом в анионной подрешетке, подтверждена нами с использованием спектрально-разрешенной термостимулированной люминесценции [25]. Установлено, что в термоактивационных механизмах запасаения и рекомбинации носителей заряда после облучения нанотрубок ZrO_2 УФ-излучением определяющую роль играют кислородные вакансии в различном зарядовом состоянии, а также комплексные Т-дефекты на их основе.

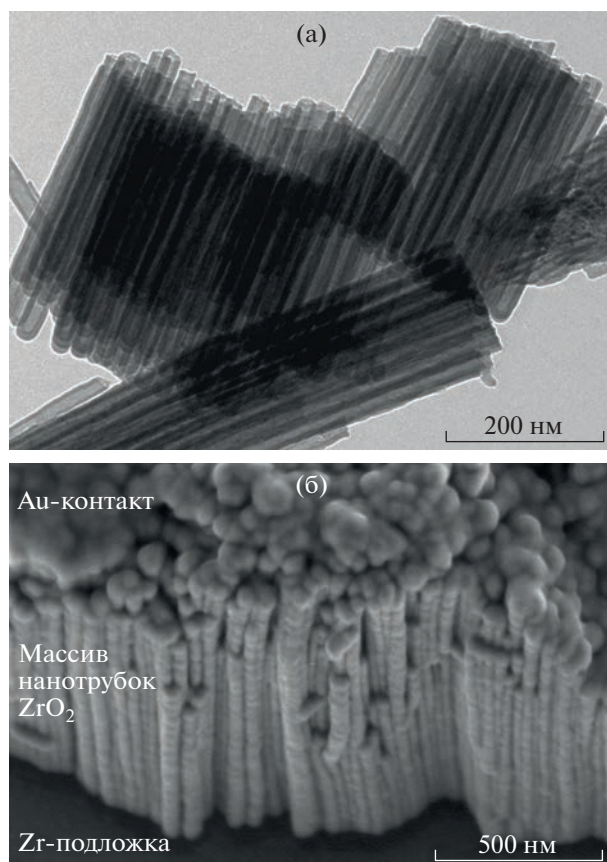


Рис. 1. (а) ПЭМ-изображение синтезированных нанотрубок ZrO_2 и (б) РЭМ-изображение изготовленной мемристорной структуры $Zr/ZrO_2/Au$ в разрезе.

Механизм резистивного переключения мемристоров $Zr/ZrO_2/Au$. На рис. 2 представлены экспериментальные ВАХ для процесса переключения мемристоров из LRS в HRS, построенные в координатах нормированной проводимости G/G_0 . Видно, что по мере увеличения U регистрируется ступенчатый характер уменьшения проводимости мемристоров.

Например, для мемристора **M1** нормированная проводимость G/G_0 изменяется на дискретных значениях в соответствии с рядом $2.15 \pm 0.05 \rightarrow 1.65 \pm 0.05 \rightarrow 1.15 \pm 0.05 \rightarrow 0.35 \pm 0.05$ при увеличении U от 0.85 до 1 В. Кроме того, для мемристоров **M3** и **M5** регистрируется область значений $G/G_0 = 0.7 \pm 0.1$. Приведенные нормированные экспериментальные ВАХ являются типичными для мемристорных устройств с квантованием проводимости [14, 15]. Для мемристоров **M2–M5** необходимы более высокие напряжения U , чем для **M1**, что обусловлено более толстым активным слоем.

Анализ особенностей квантования резистивных состояний всех исследуемых мемристоров осуществлялся по $N = 600$ значениям нормиро-

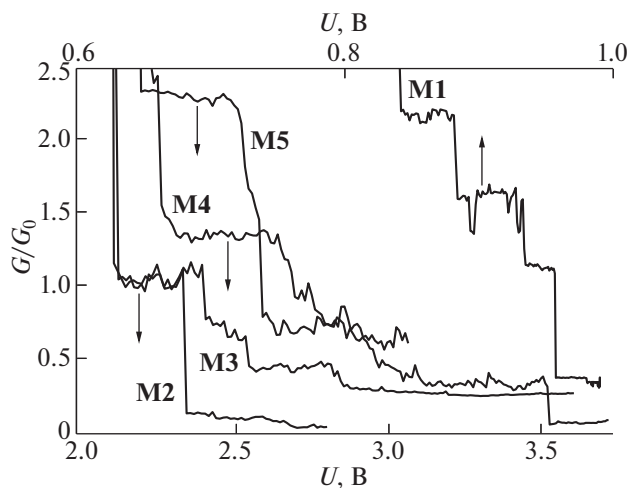


Рис. 2. Экспериментальные ВАХ исследуемых структур $Zr/ZrO_2/Au$, измеренные для мемристоров **M1–M5** в процессах резистивного переключения $LRS \rightarrow HRS$. Зависимости построены в координатах “нормированная проводимость–приложенное напряжение”. Стрелки рядом с кривыми указывают на соответствующую шкалу значений U .

ванной проводимости G/G_0 (рис. 3а). На основе экспериментальных данных построена диаграмма распределения G/G_0 при размере интервала, равном 0.05 (рис. 3б). На гистограмме разрешается ряд отдельных участков в исследуемом диапазоне со значениями $G/G_0 = 0–0.5$, $0.6–0.9$, $1.0–1.3$, $1.5–1.7$ и $2.1–2.4$. Отметим, что при $G/G_0 > 0.5$ минимальный шаг изменения значений $\approx 0.5G_0$ (обозначен на рис. 3а слева для мемристоров **M1** и **M4**). Этот факт указывает на дробный характер

изменения проводимости, который свойственен образованию квантовых проводящих каналов вакансионной природы [14, 15]. Данный эффект регистрировался ранее для квантовых проводников из ионов электроактивных металлов, обычно Ag или Cu [12, 13]. В нашем случае высокая степень анионной нестехиометрии нанотубулярного оксидного слоя мемристора, полученного методом анодирования [7, 22, 25], и химическая инертность Au-электрода способствуют формированию квантовых проводников на основе кислородных вакансий.

На вставке рис. 3б справа приведена эквивалентная электрическая схема замещения исследуемой сэндвич-структуры $Zr/ZrO_2/Au$. Электрическая цепь состоит из параллельного соединения резисторов G_{ZrO_2} и nG_0 , которые определяют проводимости самого оксидного слоя и образованных n квантовых проводников соответственно. Тогда эквивалентная проводимость мемристорной структуры:

$$G = G_{ZrO_2} + nG_0 \quad \text{или} \quad G/G_0 = G_{ZrO_2}/G_0 + n. \quad (2)$$

Видно, что величина $G_{ZrO_2}/G_0 < 0.5$ определяет проводимость мемристора в HRS состоянии при $n = 0$, когда все проводящие квантовые каналы разрушены. Кроме того, данное слагаемое в выражениях (2) приводит к сдвигу и увеличению нормированной проводимости относительно целых и полужелых значений G/G_0 . Таким образом, для исследуемых мемристоров регистрируется квантование проводимости: **M1** с $n = 1, 1.5$ и 2 ; **M2** – $n = 1$; **M3** и **M4** – $n = 0.5$ и 1 ; **M5** – $n = 0.5$ и 2 .

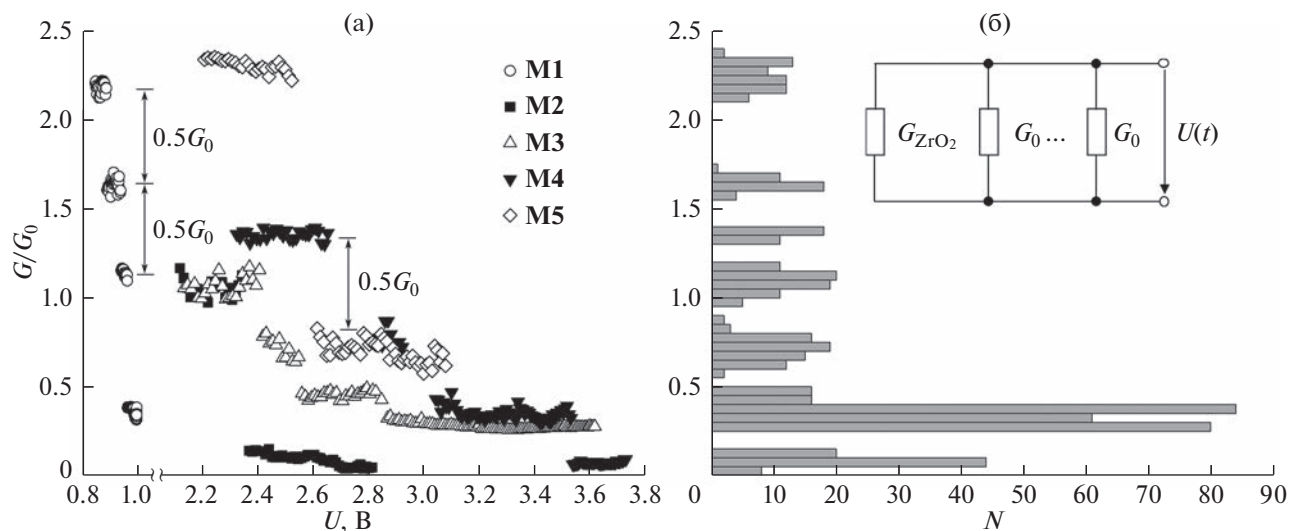


Рис. 3. Зависимость нормированной проводимости G/G_0 от приложенного напряжения U (а) и диаграмма распределения значений G/G_0 (б) для исследуемых мемристоров $Zr/ZrO_2/Au$. На вставке приведена эквивалентная электрическая схема исследуемой МДМ-структуры.

Отметим, что даже для отдельно взятого мемристора значение G_{ZrO_2} может изменяться во время переключения структуры вследствие движения кислородных вакансий в оксидном слое МДМ-структуры под действием внешнего приложенного напряжения U . Например, для мемристора **М1** проводимость в промежуточных высокорезистивных состояниях составляет $G_{\text{ZrO}_2} = (0.15 \pm 0.05)G_0$ при $n = 1, 1.5$ и 2 и $G_{\text{ZrO}_2} = (0.35 \pm 0.05)G_0$ при $n = 0$. Полученные значения G_{ZrO_2} , на наш взгляд, отражают высокую степень анионной нестехиометрии нанотубулярного оксидного слоя [7, 25].

Известно, что между электродами в стенках нанотрубок формируются протяженные (>200 нм) проводящие каналы [6, 7, 11]. Можно предположить, что образуются также и проводники из n' последовательно включенных квантовых проводников. В этом случае общая проводимость такого канала $G = G_0/n'$, а ее квантование в таких структурах приводит к дробным значениям $G/G_0 = 1/3$ и $1/4$, что и регистрируется в нашем случае (см. рис. 3).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе выполнен синтез нанотубулярных структур ZrO_2 методом анодирования металлического Zr в растворе этиленгликоля с 5 мас. % H_2O и 1 мас. % NH_4F при постоянном напряжении 20 В в течение 5 и 10 мин. Методами электронной микроскопии показано, что полученные оксидные слои имеют толщины 1.7 и 2.5 мкм и состоят из массива вертикально ориентированных к Zr -подложке нанотрубок с внешним и внутренним диаметром ≈ 30 и ≈ 16 нм соответственно. Методом магнетронного напыления золота через маску сформированы мемристоры диаметром 140 мкм со структурой $\text{Zr}/\text{ZrO}_2/\text{Au}$. При исследовании ВАХ мемристоров в процессах многократного резистивного переключения $\text{LRS} \leftrightarrow \text{HRS}$ обнаружено квантование проводимости в диапазоне $G = (0.5-2)G_0$ с шагом $0.5G_0$. Для исследуемых мемристорных структур предложена эквивалентная электрическая схема в виде параллельного соединения резисторов.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки РФ, научный проект FEUZ-2023-0014.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yoo H., Kim M., Kim Y.-T., Lee K., Choi J. // *Catalysts*. 2018. V. 8. 555. <https://doi.org/10.3390/catal8110555>
2. Park J., Cimpan A., Tesler A.B., Mazare A. // *Nanomaterials*. 2021. V. 11. 2359. <https://doi.org/10.3390/nano11092359>
3. Bashrom N., Kian T.W., Kawamura G., Matsuda A., Razak K.A., Lockman Z. // *Nanotechnology*. 2018. V. 29. 375701. <https://doi.org/10.1088/1361-6528/aacbcd>
4. Huai X., Girardi L., Lu R., Gao S., Zhao Y., Ling Y., Rizzi G.A., Granozzi G., Zhang Z. // *Nano Energy*. 2019. V. 65. 104020. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2019.104020>
5. Ремпель А.А., Валеева А.А., Вохминцев А.С., Вайнштейн И.А. // *Усп. хим.* 2021. Т. 90. № 11. С. 1397–1414. <https://doi.org/10.1070/RCR4991>
6. Hazra A., Jan A., Tripathi A., Kundu S., Boppidi P.K.R., Gangopadhyay S. // *IEEE Trans. Electron Devices*. 2020. V. 67. P. 2197–2204. <https://doi.org/10.1109/TED.2020.2983755>
7. Vokhmintsev A., Petrenyov I., Kamalov R., Weinstein I. // *Nanotechnology*. 2022. V. 33. 075208. <https://doi.org/10.1088/1361-6528/ac2e22>
8. Yakushev A.A., Abel A.S., Averin A.D., Beletskaya I.P., Cheprakov A.V., Ziankou I.S., Bonneviot L., Bessmertnykh-Lemeune A. // *Coord. Chem. Rev.* 2022. V. 458. 214331. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2021.214331>
9. Beletskaya I.P., Ananikov V.P. // *Chem. Rev.* 2011. V. 111. P. 1596–1636. <https://doi.org/10.1021/cr100347k>
10. Yoo J., Lee K., Tighineanu A., Schmuki P. // *Electrochem. Comm.* 2013. V. 34. P. 177–180. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2013.05.038>
11. Вохминцев А.С., Вайнштейн И.А., Камалов Р.В., Дорошова И.Б. // *Изв. РАН. Сер. Физ.* 2014. Т. 78. № 9. С. 1176–1179. <https://doi.org/10.7868/S0367676514090312>
12. Du G., Li H., Mao Q., Ji Z. // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2016. V. 49. 445105. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/49/44/445105>
13. Gao S., Zeng F., Chen C., Tang G., Lin Y., Zheng Z., Song C., Pan F. // *Nanotechnol.* 2013. V. 24. 335201. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/24/33/335201>
14. Milano G., Aono M., Boarino L., Celano U., Hasegawa T., Kozicki M., Majumdar S., Menghini M., Miranda E., Ricciardi C., Tappertzhofen S., Terabe K., Valov I. // *Adv. Mater.* 2022. V. 34 № 32. 2201248. <https://doi.org/10.1002/adma.202201248>
15. Xue W., Gao S., Shang J., Yi X., Liu G., Li R.-W. // *Adv. Electron. Mater.* 2019. V. 5 № 9. 1800854. <https://doi.org/10.1002/aelm.201800854>
16. Kuzmenko A.B., van Heumen E., Carbone F., van der Marel D. // *Phys. Rev. Lett.* 2008. V. 100. 117401. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.100.117401>
17. Вохминцев А.С., Камалов Р.В., Петренев И.А., Вайнштейн И.А. Способ получения нанотрубок диок-

- сида циркония с квантовыми проводниками. Патент РФ 2758998. 2021.
18. Carlos E., Branquinho R., Martins R., Kiazadeh A., Fortunato E. // *Adv. Mater.* 2021. V. 33. 2004328. <https://doi.org/10.1002/adma.202004328>
 19. Waser R., Dittmann R., Staikov G., Szot K. // *Adv. Mater.* 2009. V. 21. P. 2632–2663. <https://doi.org/10.1002/adma.200900375>
 20. Petrenyov I.A., Kamalov R.V., Vokhmintsev A.S., Martemyanov N.A., Weinstein I.A. // *J. Phys. Conf. Ser.* 2018. V. 1124. 022004. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1124/2/022004>
 21. Gryaznov A.O., Dorosheva I.B., Vokhmintsev A.S., Kamalov R.V., Weinstein I.A. Automatized complex for measuring the electrical properties of MIM structures // 2016 International Siberian Conference on Control and Communications (SIBCON), Moscow, Russia, 12–14 May, 2016. 7491772. <https://doi.org/10.1109/SIBCON.2016.7491772>
 22. Chen C.-C., Say W.C., Hsieh S.-J., Diau E.W.-G. // *Appl. Phys. A.* 2009. V. 95. P. 889–898. <https://doi.org/10.1007/s00339-009-5093-6>
 23. Zhao S., Xue J., Wang Y., Yan S. // *J. Appl. Phys.* 2012. V. 111. 043514. <https://doi.org/10.1063/1.3682766>
 24. Lyons J.L., Janotti A., Van de Walle C.G. // *Microelectron. Eng.* 2011. V. 88. P. 1452–1456. <https://doi.org/10.1016/j.mee.2011.03.099>
 25. Vokhmintsev A.S., Petrenyov I.A., Kamalov R.V., Karabanalov M.S., Weinstein I.A. // *J. Lumin.* 2022. V. 252. 119412. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2022.119412>

QUANTIZATION OF ELECTRICAL CONDUCTANCE IN LAYERED Zr/ZrO₂/Au MEMRISTIVE STRUCTURES

A. S. Vokhmintsev^a, I. A. Petrenyov^a, R. V. Kamalov^a, M. S. Karabanalov^a,
I. A. Weinstein^{a,b,#}, and Academician of the RAS A. A. Rempel^{a,b}

^aNANOTECH Centre, Ural Federal University, 620002, Ekaterinburg, Russian Federation

^bInstitute of Metallurgy, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, 620016 Ekaterinburg, Russian Federation

[#]E-mail: i.a.weinstein@urfu.ru

Anodic zirconia nanotubes are a promising functional medium for the formation of non-volatile resistive memory cells. The current-voltage characteristics in the region of low conductivity of the fabricated Zr/ZrO₂/Au memristor structures have been studied in this work. For the first time, the reversible mechanisms of formation/destruction of single quantum conductors based on oxygen vacancies, which participate in processes of multiple resistive switching between low- and high-resistance states in a nanotubular dioxide layer, have been analyzed. An equivalent electrical circuit of a parallel resistor connection have been proposed and discussed to describe the observed memristive behavior of the studied layered structures.

Keywords: nanotubular metal dioxides, zirconia nanotubes, memristors, memristive behavior, conductance quantization

Статья посвящается юбилею члена-корреспондента РАН Альберта Львовича Липидуса

ИНФОРМАЦИОННАЯ ЭНТРОПИЯ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

© 2023 г. А. Д. Зимина¹, А. А. Тухбатуллина¹, Д. Ш. Сабиров^{1,*}

Поступило 21.05.2023 г.

После доработки 14.07.2023 г.

Принято к публикации 20.07.2023 г.

В качестве структурных дескрипторов широко используются индексы на основе информационной энтропии. Изменение информационной энтропии в химической реакции рассчитывается как разность значений, соответствующих ансамблю продуктов и ансамблю реагентов. Для обобщенной схемы каталитической реакции выведены аналитические выражения, связывающие ее информационную энтропию с параметрами отдельных стадий и соответствующим суммарным уравнением. Установлено, что сумма параметров отдельных стадий пропорциональна изменению информационной энтропии в формальной некаталитической реакции, а коэффициентом пропорциональности является доля атомов, приходящихся на реагирующие (образующиеся) молекулы в ансамбле исходных веществ (или продуктов).

Ключевые слова: информационная энтропия, кооперативная энтропия, молекулярный ансамбль, химическая реакция, катализ, элементарные стадии

DOI: 10.31857/S2686953523600253, **EDN:** RLWGIB

Топологические инварианты молекулярных графов — распространенные структурные дескрипторы для количественного описания сложности строения химических соединений [1, 2], используемые при решении различных задач физической химии, например, для поиска корреляций “структура—свойство”/“структура—активность” [3, 4], классификации молекул [5–9] и минералов [10], изучения сложности кристаллических тел [11–14]. Одним из часто используемых структурных дескрипторов является информационная энтропия (h), вычисляемая как

$$h = -\sum_i p_i \log p_i \quad (1)$$

где p_i — статистические веса атомов разных типов, которые определяются на основе анализа молекулярного графа и разбиения множества его атомов-вершин на неэквивалентные подмножества [1, 2, 5]. В таком подходе молекулы, содержащие большие группы химически эквивалентных ато-

мов (например, высокосимметричные молекулы), получают меньшие значения h и наоборот [15–17].

В последнее время в дискретной математической химии становится актуальным применение структурных дескрипторов не только к отдельным молекулам, но и химическим реакциям [18–20], а также аспекты цифрового описания последних, связанные с этой проблемой [21]. Отметим, что возможности применения информационной энтропии для описания химических процессов были показаны в работах Н. Рашевского [22] и Дж. Карремана [23] еще в середине 1950-х гг. Детально этот вопрос изучался в работах советских ученых. Н.И. Кобозев создал одну из термодинамических моделей процесса изменения информационной энтропии [24] и использовал информационно-теоретический аппарат для изучения каталитических реакций, в которых информационная энтропия применялась для оценки изменений химической сложности катализатора, связанных с образованием дефектов и процессами сорбции [25, 26]. Ю.А. Жданов использовал информационную энтропию для изучения простейших реакций органических соединений [5].

Поскольку химическая реакция может быть представлена как превращение одного молекулярного ансамбля (реагентов) в другой (продуктов) [27], нами изучалась информационная энтропия коллективов молекул и была получена

¹Институт нефтехимии и катализа,
Уфимский федеральный исследовательский центр
Российской академии наук, 450075, Уфа,
Республика Башкортостан, Россия

*E-mail: diozno@mail.ru

формула, устанавливающая связь между параметрами ансамбля (h_{ME}) и составляющих его молекул (h_i) [28]:

$$h_{ME} = \sum_{i=1}^n \omega_i h_i + H_{\Omega} \quad (2)$$

где $\omega_i = \frac{N_i}{\sum_{i=1}^n N_i}$ — доля атомов n -молекулярного ансамбля, приходящаяся на i -ю молекулу, а H_{Ω} — кооперативная энтропия, представляющая собой эмерджентный параметр, отражающий факт объединения молекул в ансамбль. Кооперативная энтропия рассчитывается по формуле:

$$H_{\Omega} = - \sum_{i=1}^n \omega_i \log \omega_i \quad (3)$$

и зависит только от размера молекул, входящих в ансамбль. Дополнительное слагаемое H_{Ω} позволяет избегать контринтуитивных оценок сложности химических систем [28, 29]. Примечательно, что аналогичное слагаемое появляется в теории квантовой информации при описании энтропии фон Неймана связанных систем [30].

В развиваемом подходе изменение информационной энтропии Δh_R в химической реакции есть разница между значениями h_{ME} ансамблей продуктов и реагентов или, с учетом формулы (2),

$$\Delta h_R = \sum_{\text{prod}} \omega_i h_i - \sum_{\text{react}} \omega_j h_j + H_{\Omega}^{\text{prod}} - H_{\Omega}^{\text{react}} \quad (4)$$

Последнее выражение использовалось нами для анализа химических реакций органических соединений [28, 29, 31] и фуллеренов [9, 32]. Оно имеет более сложный вид, по сравнению с аналогичными выражениями для термодинамических параметров реакций [31], а значит и функциональная связь между параметрами отдельных стадий химического процесса и суммарной реакцией тоже может отличаться. Ранее этот вопрос изучался на отдельных простейших примерах (например, [33]), однако для современной цифровой химии представляет интерес анализ сложных химических превращений.

В настоящей работе получена аналитическая зависимость, связывающая информационную энтропию каталитической реакции, ее некаталитического варианта и элементарных стадий.

ВЫВОД АНАЛИТИЧЕСКОЙ ЗАВИСИМОСТИ

Рассмотрим общую схему каталитического процесса:



которая включает взаимодействие молекул А и В с катализатором К (стадии (I) и (II)), превращение образовавшейся структуры в комплекс катализатора и продукта С (III) и распад этого комплекса с высвобождением катализатора (IV). Для каждой элементарной стадии в соответствии с определением информационной энтропии химической реакции (уравнение (4)) имеем:

$$\begin{aligned} \Delta h_{R(I)} &= h_{AK} - \omega_A^{AK} h_A - \omega_K^{AK} h_K - H_{\Omega}^{A+K} \\ \Delta h_{R(II)} &= h_{AKB} - \omega_{AK}^{AKB} h_{AK} - \omega_B^{AKB} h_B - H_{\Omega}^{AK+B} \\ \Delta h_{R(III)} &= h_{CK} - h_{AKB} \\ \Delta h_{R(IV)} &= \omega_C^{CK} h_C + \omega_K^{CK} h_K - h_{CK} + H_{\Omega}^{C+K} \end{aligned} \quad (5)$$

Здесь и далее доли атомов, приходящихся на молекулу X в молекулярном ансамбле Y, обозначены как ω_X^Y . Суммарное химическое уравнение, соответствующее схеме, имеет вид:



и характеризуется следующим изменением информационной энтропии:

$$\Delta h_{R(\Sigma)} = h_C - \omega_A^{AB} h_A - \omega_B^{AB} h_B - H_{\Omega}^{A+B} \quad (6)$$

Рассмотрим также суммарное уравнение каталитической схемы, в котором катализатор оставлен в обеих частях:



Ему соответствует изменение информационной энтропии:

$$\begin{aligned} \Delta h_{R(\text{cat})} &= \omega_C^{CK} h_C - \omega_A^{ABK} h_A - \\ &- \omega_B^{ABK} h_B + H_{\Omega}^{C+K} - H_{\Omega}^{A+B+K} \end{aligned} \quad (7)$$

Обозначим через $\omega_S = \frac{N_A + N_B}{N_A + N_B + N_K} = \frac{N_C}{N_A + N_B + N_K}$ долю атомов, приходящуюся на взаимодействующие молекулы (“субстрат”) в их ансамбле с катализатором. Легко показать, что:

$$H_{\Omega}^{A+B+K} = H_{\Omega}^{AB+K} + \omega_S H_{\Omega}^{A+B} \quad (8)$$

Из равенства $N_C = N_A + N_B$ следует, что $H_{\Omega}^{C+K} = H_{\Omega}^{AB+K}$. С учетом этого, сравнив выражения (6) и (7), получим:

$$\Delta h_{R(\text{cat})} = \omega_S \Delta h_{R(\Sigma)} \quad (9)$$

Из последнего соотношения видно, что при описании сложной химической реакции важную роль играет размер (доля) взаимодействующих молекул. Поэтому прежде чем связать информа-

ционную энтропию суммарного процесса $\Delta h_{R(\Sigma)}$ со значениями отдельных стадий, отметим, как изменяется размер молекулярного ансамбля в элементарных процессах схемы. Количество атомов в реагентах и продуктах стадий (II)–(IV) одинаково и максимально: $\omega^{(II)} = \omega^{(III)} = \omega^{(IV)} = 1$. Только для реакции (I) имеем

$$\omega^{(I)} = \frac{N_A + N_K}{N_A + N_B + N_K}.$$

Рассмотрим следующую сумму выражений (5) для информационно-энтропийных параметров отдельных стадий:

$$\begin{aligned} \sum_i \omega^{(i)} \Delta h_{R(i)} = & \omega^{(I)} h_{AK} - \omega^{(I)} \omega_A^{AK} h_A - \omega^{(I)} \omega_K^{AK} h_K - \\ & - \omega^{(I)} H_{\Omega}^{A+K} + h_{AKB} - \omega_{AK}^{AKB} h_{AK} - \omega_B^{AKB} h_B - H_{\Omega}^{AK+B} + \\ & + h_{CK} - h_{AKB} + \omega_C^{CK} h_C + \omega_K^{CK} h_K - h_{CK} + H_{\Omega}^{C+K} \end{aligned} \quad (10)$$

Приведем в последнем выражении все доли к виду, соответствующему суммарному процессу (VI), т.е. учтем, что $\omega^{(I)} = \omega_{AK}^{AKB}$, $\omega^{(I)} \omega_A^{AK} = \omega_A$, $\omega^{(I)} \omega_K^{AK} = \omega_K$, $\omega_B^{AKB} = \omega_B$, $\omega_C^{CK} = \omega_K$ и упростим:

$$\begin{aligned} \sum_i \omega^{(i)} \Delta h_{R(i)} = & \omega_C h_C - \omega_A h_A - \omega_B h_B + \\ & + H_{\Omega}^{C+K} - H_{\Omega}^{AK+B} - \omega^{(I)} H_{\Omega}^{A+K} \end{aligned} \quad (11)$$

Значения кооперативной информационной энтропии ансамблей (A + B + K), (A + K) и (AB + K) связаны отношением:

$$H_{\Omega}^{A+B+K} = H_{\Omega}^{AK+B} + \omega^{(I)} H_{\Omega}^{A+K} \quad (12)$$

Его подстановка в выражение (11) дает уравнение (7), из чего следует:

$$\Delta h_{R(cat)} = \sum_i \omega^{(i)} \Delta h_{R(i)} \quad (13)$$

Объединив (9) и (13), получим аналитическое выражение, связывающее информационную энтропию отдельных стадий со значением, соответствующим суммарному процессу (V):

$$\Delta h_{R(\Sigma)} = \frac{1}{\omega_S} \sum_i \omega^{(i)} \Delta h_{R(i)} \quad (14)$$

Полученные аналитические выражения (9), (13) и (14) характеризуют связь между изменением информационной энтропии в каталитической реакции $\Delta h_{R(cat)}$, ее элементарных стадиях $\Delta h_{R(i)}$ и некаталитическом процессе $\Delta h_{R(\Sigma)}$.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Согласно полученному уравнению (9), величины информационной энтропии каталитического и некаталитического процессов пропорци-

ональны. Это является отличием от термодинамических параметров реакции (например, в силу закона Гесса $\Delta S_{R(cat)} = \Delta S_{R(\Sigma)}$ для термодинамической энтропии рассматриваемой схемы превращения). В отличие от последних, информационно-теоретические параметры учитывают размер субстрата (или катализатора, поскольку $\omega_S + \omega_K = 1$). Такая неаддитивность в случае информационной энтропии является следствием неаддитивности информационной энтропии ансамблей продуктов и реагентов (уравнение (2)). Из выражения (9) следует, что $\Delta h_{R(cat)} \rightarrow \Delta h_{R(\Sigma)}$ при $\omega_S \rightarrow 1$ и $\Delta h_{R(cat)} \rightarrow 0$ при $\omega_S \rightarrow 0$, т.е. изменения структурной сложности в каталитическом процессе не могут быть глубже изменений в некаталитическом брутто-процессе.

Другим ключевым отличием в расчете информационно-энтропийных и термодинамических параметров отдельных стадий является использование долей атомов, приходящихся на молекулу участника химической реакции в молекулярном ансамбле (в первом случае), вместо стехиометрических коэффициентов (во втором случае). Это не влияет на вычисление информационной энтропии суммарного процесса через параметры стадий, если размер ансамбля одинаков для всех стадий. Однако если в стадийный процесс вовлекаются новые соединения (или образующиеся вещества исключаются из процесса), это приводит к аналитической зависимости (13).

Ранее предполагалось, что при анализе химических реакций математические операции со структурными дескрипторами аналогичны операциям с термодинамическими параметрами (например, в первых работах [5, 23]). В наших предыдущих исследованиях было показано, что это не так, а в настоящей работе — установлены аналитические выражения для вычисления информационной энтропии многостадийной каталитической реакции.

Продemonстрируем выполнение соотношения (13) на примере известной реакции эпексидирования этилена, катализируемой кластерами серебра Ag_{13} . Строение ключевых интермедиатов этого процесса дано в соответствии с данными предыдущих работ [34, 35] (рис. 1); разбиение структур на подмножества неэквивалентных атомов и соответствующие значения информационной энтропии даны в табл. 1. В кластере Ag_{13} двенадцать атомов образуют наноразмерный икосаэдр, внутри которого находится тринадцатый атом серебра (структура $Ag@Ag_{12}$, рис. 1). Вычисление информационной энтропии проводили по уравнению (1) согласно [15, 28, 29]; в расчетах использовались логарифмы по основанию 2, что позволяет выразить информационно-энтропий-

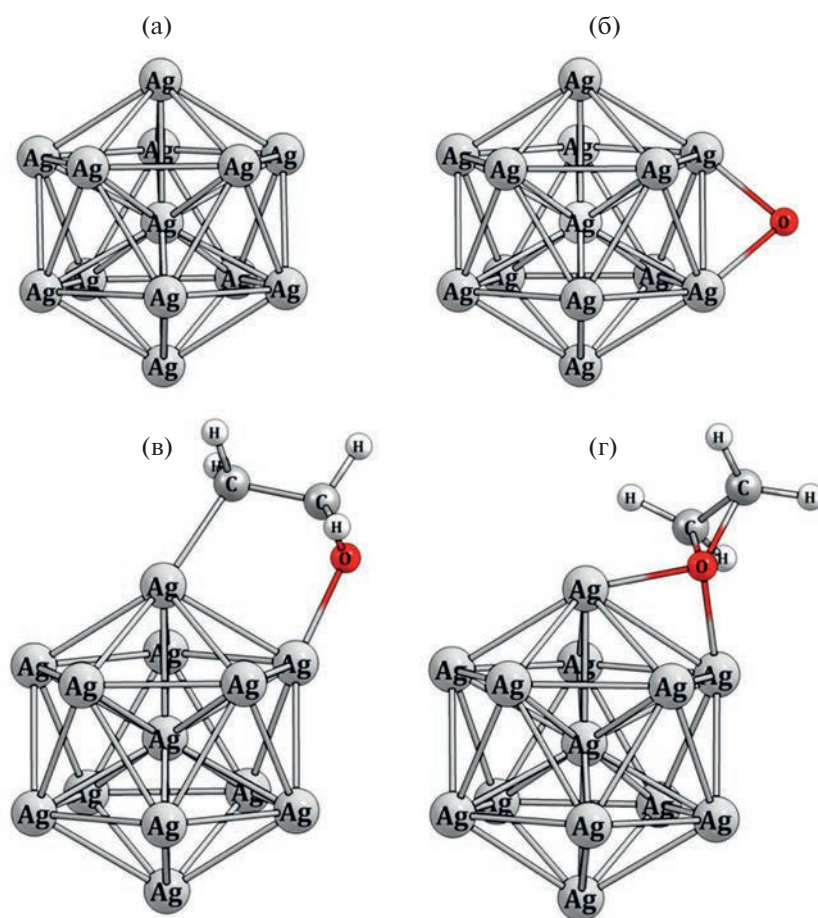


Рис. 1. Строение катализатора Ag_{13} (а) и ключевых интермедиатов (б–г) каталитического эпексидирования этилена.

ные параметры молекул, ансамблей и реакций в бит/атом [2, 5].

Изменение информационной энтропии в элементарных стадиях каталитического эпексидиро-

Таблица 1. Информационная энтропия участников реакции каталитического эпексидирования этилена

Соединение ^а	Разбиение по атомным типам ^б	Информационная энтропия h (бит/атом) ^в
C_2H_4	$1 \times 2 + 1 \times 4$	0.918
Ag_{13} (а)	$1 \times 1 + 1 \times 12$	0.391
Ag_{13}O (б)	$2 \times 1 + 4 \times 2 + 1 \times 4$	2.664
$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$	$1 \times 2 + 1 \times 4 + 1 \times 1$	1.379
$\text{C}_2\text{H}_4\text{Ag}_{13}\text{O}$ (в)	20×1	4.322
$\text{C}_2\text{H}_4\text{OAg}_{13}$ (г)	$2 \times 1 + 5 \times 2 + 2 \times 4$	3.022

^а В скобках приведено обозначение структуры на рис. 1.

^б Формула разбиения приводится в соответствии с общепринятым обозначением: [количество атомных типов] $\times$ [количество атомов в подмножестве]. ^в Расчет по формуле (1).

вания этилена (I)–(IV), а также брутто-процессах (V) и (VI), рассчитывалось по уравнению (4) (табл. 2). В качестве дополнительного характеристического параметра в табл. 2 также приводятся значения кооперативной энтропии ансамблей продуктов и реагентов ($H_{\Omega}^{\text{prod}} < H_{\Omega}^{\text{react}}$ для реакций, протекающих с уменьшением числа частиц; $H_{\Omega} = 0$ — для мономолекулярных ансамблей). Стадии, приводящие к более симметричным продуктам, характеризуются $\Delta h_R < 0$ и наоборот. Значения Δh_R для реакций (I)–(IV), $\Delta h_{R(\Sigma)}$ (реакция (V)) и $\Delta h_{R(\text{cat})}$ (реакция (VI)) удовлетворяют соотношениям (9), (13), (14).

ВЫВОДЫ

Впервые выведены аналитические выражения, связывающие изменение информационно-энтропийных параметров каталитической реакции, ее элементарных стадий и соответствующего некаталитического процесса. Корректность полученных выражений продемонстрирована на примере реакции каталитического эпексидиро-

Таблица 2. Информационно-энтропийные параметры элементарных стадий реакции каталитического эпокси-дирования этилена (бит/атом)

Уравнение реакции (стадия)	$H_{\Omega}^{\text{react}}$	H_{Ω}^{prod}	Δh_R^a
$\text{Ag}_{13} + \text{O} \rightarrow \text{Ag}_{13}\text{O}$ (I)	0.371	0.000	1.930
$\text{Ag}_{13}\text{O} + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4\text{Ag}_{13}\text{O}$ (II)	0.881	0.000	1.300
$\text{C}_2\text{H}_4\text{Ag}_{13}\text{O} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4\text{OAg}_{13}$ (III)	0.000	0.000	–1.300
$\text{C}_2\text{H}_4\text{OAg}_{13} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4\text{O} + \text{Ag}_{13}$ (IV)	0.000	0.934	–1.351
$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{O} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ (V)	0.592	0.000	0.000
$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{Ag}_{13} + \text{O} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4\text{O} + \text{Ag}_{13}$ (VI)	1.141	0.934	0.000

^a Расчет по уравнению (4).

вания этилена. В дальнейшем информационно-энтропийные параметры планируется использовать для изучения многостадийных схем синтеза органических соединений и каталитической конверсии углеводородного сырья.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 22-13-20095 “Цифровая органическая химия – новая методология алгоритмизированной оценки химических реакций на основе информационно-энтропийных индексов”).

СОБЛЮДЕНИЕ ЭТИЧЕСКИХ СТАНДАРТОВ

В данной работе исследования на человеке или животных не проводились.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Автор данной работы заявляет об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Станкевич М.И., Станкевич И.В., Зефирова Н.С. // Усп. хим. 1988. Т. 57. С. 191–208. <https://doi.org/10.1070/RC1988v057n03ABEH003344>
2. Sabirov D.S., Shepelevich I.S. // Entropy. 2021. V. 23. P. 1240. <https://doi.org/10.3390/e23101240>
3. Barigye S.J., Marrero-Ponce Y., Pérez-Giménez F., Bonchev D. // Mol. Divers. 2014. V. 18. P. 673. <https://doi.org/10.1007/s11030-014-9517-7>
4. Basak S.C., Harriss D.K., Magnuson V.R. // J. Pharm. Sci. 1984. V. 73. P. 429. <https://doi.org/10.1002/jps.2600730403>
5. Жданов Ю.А. Энтропия информации в органической химии. Ростов-на-Дону: Изд-во РГУ, 1979. 56 с.
6. Sabirov D., Koledina K. // EPJ Web Conf. 2020. V. 244. P. 01016. <https://doi.org/10.1051/epjconf/202024401016>
7. Castellano G., Torrens F. // Phytochemistry. 2015. V. 116. P. 305. <https://doi.org/10.1016/j.phytochem.2015.05.008>
8. Sabirov D.Sh., Ori O., László I. // Fullerene Nanotube Carbon Nanostruct. 2018. V. 26. P. 100. <https://doi.org/10.1080/1536383X.2017.1405389>
9. Sabirov D.Sh., Tukhbatullina A.A., Shepelevich I.S. // Symmetry. 2022. V. 14. P. 1800. <https://doi.org/10.3390/sym14091800>
10. Krivovichev S.V. // Mineral. Mag. 2013. V. 77. P. 275. <https://doi.org/10.1180/minmag.2013.077.3.05>
11. Аксенов С.М., Ямнова Н.А., Боровикова Е.Ю., Стефанович С.Ю., Волков А.С., Дейнеко Д.В., Димитрова О.В., Гурбанова О.А., Хиксон А.Е., Кривовичев С.В. // Журн. структ. хим. 2020. Т. 61. № 11. С. 1856. https://doi.org/10.26902/JSC_id63255
12. Banaru D.A., Hornfeck W., Aksekov S.M., Banaru A.M. // CrystEngComm. 2023. V. 25. P. 2144. <https://doi.org/10.1039/D2CE01542K>
13. Banaru A.M., Aksekov S.M., Krivovichev S.V. // Symmetry. 2021. V. 13. P. 1399. <https://doi.org/10.3390/sym13081399>
14. Sabirov D.S., Ori O., Tukhbatullina A.A., Shepelevich I.S. // Symmetry. 2021. V. 13. P. 1899. <https://doi.org/10.3390/sym13101899>
15. Sabirov D.Sh. // Comput. Theor. Chem. 2016. V. 1097. P. 83. <https://doi.org/10.1016/j.comptc.2016.10.014>
16. Bonchev D.G. // Bulgar. Chem. Commun. 1995. V. 28. P. 567.
17. Nagaraj N., Balasubramanian K. // Eur. Phys. J. Special Topics. 2017. V. 226. P. 3251. <https://doi.org/10.1140/epjst/e2016-60347-2>
18. Basak S.C. Chemoinformatics and bioinformatics by discrete mathematics and numbers: an adventure from small data to the realm of emerging big data. In: Big data analytics in chemoinformatics and bioinformatics (With applications to computer-aided drug design, cancer biology, emerging pathogens and computational toxicology). Basak S.C., Vračko M. (Eds.). Elsevier, 2023. P. 3–35.
19. Bertz S.H. // New J. Chem. 2003. V. 27. P. 860. <https://doi.org/10.1039/B210843G>

20. *Dehmer M., Mowshowitz A.* // Inf. Sci. 2011. V. 181. P. 57.
<https://doi.org/10.1016/j.ins.2010.08.041>
21. Смоленский Е.А., Чуваева И.В., Ланидус А.Л. // Докл. АН. 2011. Т. 437. № 5. С. 651.
<https://doi.org/10.1134/S0012500811040100>
22. *Rashevsky N.* // Bull. Math. Biophys. 1955. V. 17. P. 229.
<https://doi.org/10.1007/BF02477860>
23. *Karreman G.* // Bull. Math. Biol. 1955. V. 17. P. 279.
<https://doi.org/10.1007/BF02477754>
24. Кобозев Н.И. // Журн. физ. химии. 1966. Т. 40. С. 281.
25. Кобозев Н.И., Страхов Б.В., Рубашов А.М. // Журн. физ. химии. 1971. Т. 45. С. 86.
26. Кобозев Н.И., Страхов Б.В., Рубашов А.М. // Журн. физ. химии. 1971. Т. 45. С. 375.
27. *Ugi I., Gillespie P.* // Angew. Chem. 1971. V. 10. P. 914.
<https://doi.org/10.1002/anie.197109141>
28. *Sabirov D.Sh.* // Comput. Theor. Chem. 2020. V. 1187. P. 112933.
<https://doi.org/10.1016/j.comptc.2020.112933>
29. *Sabirov D.S.* // Comput. Theor. Chem. 2018. V. 1123. P. 169.
<https://doi.org/10.1016/j.comptc.2017.11.022>
30. Нильсен М., Чанг И. Квантовые вычисления и квантовая информация. Пер. с англ. М.: Мир, 2013. 822 с. (пер. с англ.: *Nielsen M.A., Chuang I.L.* Quantum Computation and Quantum Information. Cambridge University Press, 2001).
31. *Sabirov D.S., Tuxhatullina A.A., Shepelevich I.S.* // J. Mol. Graph. Model. 2022. V. 110. P. 108052.
<https://doi.org/10.1016/j.jmgm.2021.108052>
32. *Sabirov D.Sh., Terentyev O.A., Sokolov V.I.* // RSC Adv. 2016. V. 6. P. 72230.
<https://doi.org/10.1039/C6RA12228K>
33. Тухбатуллина А.А., Шепелевич И.С., Сабиров Д.Ш. // Вестн. Башкирск. ун-та. 2022. Т. 27. № 2. С. 349.
<https://doi.org/10.33184/bulletin-bsu-2022.2.16>
34. *Özbek M.O., van Santen R.A.* // Catal. Lett. 2013. V. 143. P. 131.
<https://doi.org/10.1007/s10562-012-0957-3>
35. *Xie Y.-P., Shen Y.-L., Duan G.-X., Han J., Zhang L.-P., Lu X.* // Mater. Chem. Front. 2020. V. 4. P. 2205.
<https://doi.org/10.1039/D0QM00117A>

INFORMATION ENTROPY OF CATALYTIC REACTION

A. D. Zimina^a, A. A. Tuxhatullina^a, and D. Sh. Sabirov^{a,*}

^a*Institute of Petrochemistry and Catalysis, Ufa Federal Research Centre, Russian Academy of Sciences,
450075 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russian Federation*

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

The indices based of information entropy are widely used as structural descriptors in chemistry. The change in information entropy in a chemical reaction is calculated as the deference between the values that correspond to the ensemble of products and ensemble of reactants. For the generalized scheme of a catalytic reaction, we derived the analytical expressions that connect its information entropy with the parameters of separate stages and corresponding summative equation. As found, the sum of the parameters of separate stages is proportional to the information entropy change in the formal non-catalytic reaction, and the fraction of the atoms of reacting (forming) molecules in the ensemble of initial substances (or products).

Keywords: information entropy, cooperative entropy, molecular ensemble, chemical reaction, catalysis, elementary stages

УДК 66.022.5:544.454.2:669

САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩИЙСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫХ КАРБИДОВ В РЕЖИМЕ БЕЗГАЗОВОГО ТЕПЛООВОГО ВЗРЫВА

© 2023 г. Ю. С. Вергунова¹, С. Г. Вадченко^{1,*}, И. Д. Ковалев¹, Д. Ю. Ковалев¹,
А. С. Рогачев¹, член-корреспондент РАН М. И. Алымов¹

Поступило 17.05.2023 г.

После доработки 28.06.2023 г.

Принято к публикации 04.07.2023 г.

Высокоэнтروпийные карбиды являются новым классом неорганических соединений, перспективным для широкого использования. В работе представлена новая концепция синтеза порошков высокоэнтропийных карбидов методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) в режиме безгазового теплового взрыва из предварительно механически синтезированных и структурированных реакционных смесей. Впервые этим методом получены высокоэнтропийные карбиды TaTiNbVWC_5 и TaNbVMoWC_5 , определена их кристаллическая структура, которая сопоставлена с аналогичными составами, полученными спеканием.

Ключевые слова: высокоэнтропийные сплавы и карбиды, тепловой взрыв, высокоэнергетическая механическая обработка

DOI: 10.31857/S268695352360023X, **EDN:** BJHJQF

Многокомпонентные соединения переходных металлов IV–VI групп с углеродом – металлоподобные высокоэнтропийные карбиды (ВЭК) обладают хорошими физико-механическими свойствами и термодинамической стабильностью [1, 2], плазмонными свойствами [3], стойкостью к окислению [4], биосовместимостью [5, 6]. Как правило, высокоэнтропийные карбиды типа TaTiNbVWC_5 и TaNbVMoWC_5 получают спеканием монокарбидов металлов [2, 7], но этот метод требует весьма высоких температур 1600–2200°C [2] и больших энергетических затрат. Одним из наиболее простых методов получения ВЭК является метод высокоэнергетической механической обработки (ВЭМО) в планетарных и вибрационных мельницах-активаторах, при которой происходит механическое сплавление (МС) смесей порошков металлов с углеродом [1]. Этим методом впервые были получены ВЭК составов HfTaTiNbZrC_5 и HfTaTiNbMoC_5 [8], была также исследована термическая стабильность карбида HfTaTiNbZrC_5 [9, 10]. Высокой эффективностью и чистотой продуктов обладает метод самораспространяющегося высо-

котемпературного синтеза (СВС) [11]. Методом СВС в режиме автоволнового горения из элементарных порошков металлов и углерода получены бинарные карбиды TiC , ZrC , TaC , HfC , NbC . Но карбиды вольфрама, молибдена и ванадия пока не удалось получить методом СВС в режиме горения порошковых смесей металла и углерода. Недавно появилось сообщение о синтезе методом СВС высокоэнтропийного борида HfMoTaNbTiB_5 , однако непосредственно продуктом горения являлась лишь смесь боридов, и для получения однофазного высокоэнтропийного соединения требовалось дополнительное электроискровое плазменное спекание при 1950°C [12]. Горение смеси $\text{Hf} + \text{Ta} + \text{Ti} + \text{Nb} + \text{Zr} + 5\text{C}$ также не дало 100% превращения в ВЭК несмотря на то, что каждый из металлов данной системы способен образовывать бинарный карбид в режиме СВС. Однофазный карбид HfTaTiNbZrC_5 образовался только после дополнительного электроискрового плазменного спекания при температуре 1800–2000°C [13]. Таким образом, актуальным является поиск новых эффективных методов получения ВЭК.

В данной работе представлен новый метод синтеза высокоэнтропийных карбидов, сочетающий предварительную ВЭМО в планетарной мельнице с СВС в режиме теплового взрыва. Впервые исследовано формирование однофазных ВЭК TaTiNbVWC_5 и TaNbVMoWC_5 непосред-

¹Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мерджанова Российской академии наук (ИСМАН), 142432 Черноголовка, Россия

*E-mail: vadchenko@ism.ac.ru

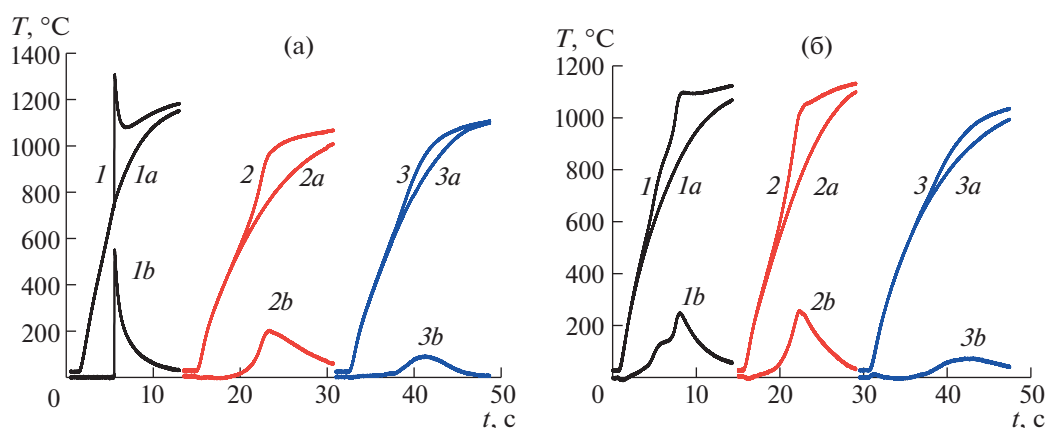


Рис. 1. Термограммы нагрева смесей: (а) порошок ВЭС TaTiNbVW + 5С (сажа); (б) порошок ВЭС TaNbVMoW + 5С (сажа). Кривые 1, 2 и 3 – термограммы первого нагрева с тепловым взрывом; кривые 1а, 2а и 3а – термограммы повторного инертного нагрева; кривые 1б, 2б, и 3б – термограммы саморазогрева только за счет химической реакции. Время смешения ВЭС и сажи в АГО-2 для кривых 1, 1а и 1б – 5 мин, для кривых 2, 2а и 2б – 20 мин; для кривых 3, 3а и 3б – 40 мин.

ственно в режиме безгазового теплового взрыва (СВС).

В работе были использованы следующие порошки: тантал (ТаП-1, дисперсность 40–63 мкм; группа компаний “СпецМеталлМастер”, Москва, Россия); титан (ПТС-1, 45 мкм), вольфрам (ПВ2 ТУ14-22-143-2000, 3.8–6.0 мкм), молибден (ПМ 99.95, 20–63 мкм) (АО “Полема”, Тула, Россия); ниобий (НБП-1а, 40–63 мкм), ванадий гранулированный (ВЭЛ-1, 99.95%; АО “ЕВРАЗ Маркет”, Тула, Россия), углерод (П803, 0.1 мкм; ООО ПКФ “Экопольза”, Астрахань, Россия).

Предварительную ВЭМО проводили в две стадии. Сначала смесь металлических порошков обрабатывали без углерода в планетарной мельнице Активатор-2С в атмосфере аргона в течение 180 мин при скорости вращения 900 об. мин^{–1} для получения порошков высокоэнтропийных соединений (ВЭС) TaTiNbVW и TaNbVMoW. Эти порошки затем смешивали с порошком углерода (сажа) в течение времени $t_m = 5, 20$, или 40 мин в атмосфере аргона в планетарной мельнице АГО-2,

также в режиме ВЭМО при скорости вращения 2220 об. мин^{–1}. Из полученных смесей прессовали образцы диаметром $D = 3$ мм, высотой до 1D. Методика проведения экспериментов по определению температуры самовоспламенения описана в [14]. Цилиндрические образцы укладывали на плоскую термопару толщиной 30 мкм в тигель из нитрида бора или графита. Тигель стоял на графитовой ленте, нагреваемой электрическим током до самовоспламенения образца. Максимальная электрическая мощность, выделяемая на нагревателе, достигала 1200 Вт. Самовоспламенение происходило равномерно по всему объему образца, т.е. в режиме теплового взрыва по Н.Н. Семенову. Для калибровки термопар были использованы точки плавления (Al, Zn, Cu, Ti).

Температуру самовоспламенения T_c определяли по резкому изменению скорости нагрева, вызванного началом экзотермической реакции (точка пересечения касательных к участкам термограммы до и после самовоспламенения). После первого нагрева, сопровождаемого тепловым взрывом, проводили повторный, “инертный”, нагрев сгоревшего и остывшего образца при той же мощности нагревателя для получения базовой термограммы нагрева в отсутствие химического тепловыделения. Разность этих двух термограмм давала термограмму саморазогрева исследуемого состава, происходящего только за счет химической реакции. Эксперименты проводили в аргоне при атмосферном давлении. Результаты измерений представлены на рис. 1 и в табл. 1.

Как видно из рис. 1, интенсивность теплового взрыва сильно уменьшается по мере увеличения времени смешения t_m . Приведенные в табл. 1 величины саморазогрева (ΔT) подтверждают эту закономерность. Они также показывают некоторое

Таблица 1. Параметры теплового взрыва и продуктов синтеза

Реакционная смесь	t_m , мин	T_c , °C	ΔT , °C	Параметр ячейки, Å
TaTiNbVW + 5C	5	730 ± 25	670 ± 20	4.3556
TaTiNbVW + 5C	20	680 ± 20	220 ± 15	4.3638
TaTiNbVW + 5C	40	690 ± 20	150 ± 15	4.3756
TaNbVMoW + 5C	5	880 ± 20	260 ± 15	4.3478
TaNbVMoW + 5C	20	700 ± 15	350 ± 15	4.3553
TaNbVMoW + 5C	40	700 ± 15	120 ± 15	4.3693

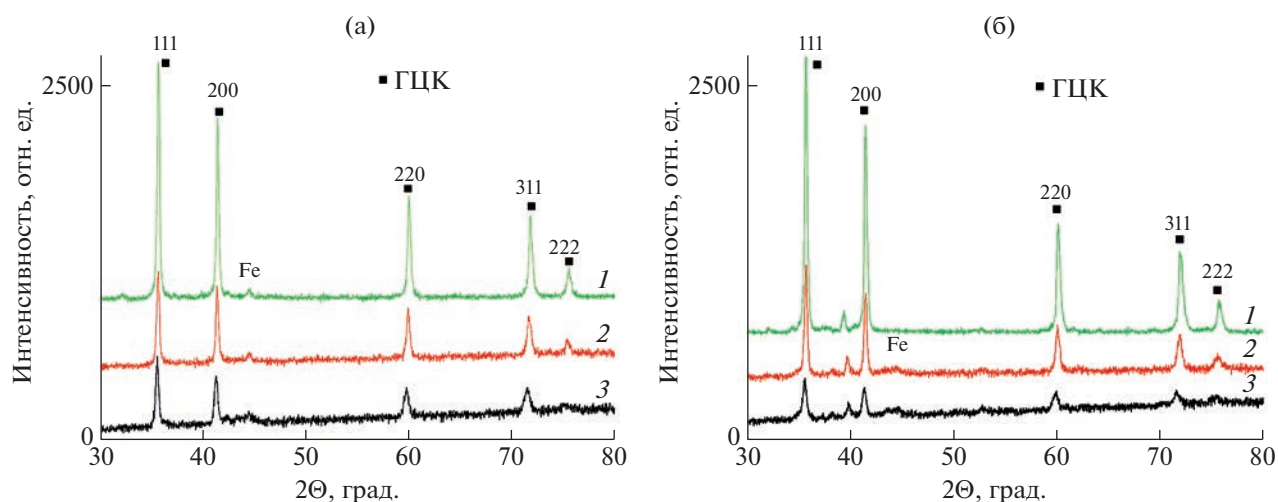


Рис. 2. Дифрактограммы (излучение $\text{CuK}\alpha$) продуктов синтеза из смесей $\text{TaTiNbVW} + 5\text{C}$ (а) и $\text{TaNbVMoW} + 5\text{C}$ (б). Время смешивания реакционной смеси t_m : 5 мин (1), 20 мин (2), 40 мин (3).

снижение температуры самовоспламенения при изменении t_m от 5 до 20 мин и более. Тепловые эффекты в системе Ta-Ti-Nb-V-W-C намного выше, чем в системе Ta-Mo-Nb-V-W-C . Это объясняется, по-видимому, более высокой энергией химической связи титан–углерод, по сравнению со связью молибден–углерод (тепловой эффект образования карбида титана TiC $183 \text{ кДж моль}^{-1}$, а карбида молибдена MoC — 10 кДж моль^{-1} [15]).

Результаты рентгенофазового анализа продуктов синтеза представлены на рис. 2а,б, а также в табл. 1. Продуктом синтеза в системе $\text{TaTiNbVW} + 5\text{C}$ является однофазный высокоэнтропийный карбид TaTiNbVWC_5 с гранецентрированной кубической (ГЦК) структурой. Параметры элементарной ячейки этой фазы соответствуют параметру ячейки спеченного карбида аналогичного химического состава $4.36(2) \text{ \AA}$ [2]. В системе $\text{TaNbVMoW} + 5\text{C}$ также основной фазой продукта является высокоэнтропийный карбид, параметр элементарной ячейки которого близок к известному параметру ячейки спеченного карбида $4.34(0) \text{ \AA}$ [2]. Но в этой системе наблюдаются также вторая фаза с гексагональной структурой с параметрами $a = 2.99 \text{ \AA}$, $c = 4.71 \text{ \AA}$, что близко к параметрам карбидов Mo_2C и W_2C . Это позволяет допустить присутствие многокомпонентного гексагонального карбида на основе этих металлов. Оценка по методу корундовых чисел показала, что количество гексагональной фазы составляет $5 \pm 2.5\%$. Необходимо отметить также, что при увеличении t_m параметры решетки кубических карбидов также увеличиваются; это явление требует дальнейшего изучения.

Таким образом, в работе показана принципиальная возможность синтеза высокоэнтропий-

ных карбидов методом СВС в режиме безгазового теплового взрыва из предварительно механически структурированных реакционных смесей. Этот метод может быть применен и к другим высокоэнтропийным соединениям — боридам, силицидам, нитридам, карбонитридам. На данном этапе масштабирование процесса не входило в задачи исследования из-за высокой стоимости исходных порошков. Но можно определенно сказать, что увеличение массы используемых образцов при небольшом повышении электрической мощности нагревателя позволило бы увеличить температуру теплового взрыва и время остывания продукта, что могло бы улучшить его качество.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 20-13-00277П).

СОБЛЮДЕНИЕ ЭТИЧЕСКИХ СТАНДАРТОВ

В данной работе исследования на человеке или животных не проводились.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Akrami S., Edalati P., Fuji M., Edalati K. // Mat. Sci. Eng. R: Rep. 2021. V. 146. 100644. <https://doi.org/10.1016/j.mser.2021.100644>

2. Harrington T. J., Gild J., Sarker P., Toher C., Rost C. M., Dippo O. F., McElfresh C., Kaufmann K., Marin E., Borowski L., Hopkins P. E., Luo J., Curtarolo S., Brenner D. W., Vecchio K. S. // *Acta Mater.* 2019. V. 166. P. 271–280.
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2018.12.054>
3. Calzolari A., Oses C., Toher C., Esters M., Campilongo X., Stepanoff S. P., Wolfe D. E., Curtarolo S. // *Nat. Commun.* 2022. V. 13. 5993.
<https://doi.org/10.1038/s41467-022-33497-1>
4. Ye B., Wen T., Chu Y. // *J. Am. Ceram. Soc.* 2020. V. 103. P. 500–507.
<https://doi.org/10.1111/jace.16725>
5. Braic V., Vladescu A., Balaceanu M., Luculescu C. R., Braic M. // *Surf. Coat. Technol.* 2012. V. 211. P. 117–121.
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2011.09.033>
6. Braic V., Balaceanu M., Braic M., Vladescu A., Panzeri S., Russo A. // *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.* 2012. V. 10. P. 197–205.
<https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2012.02.020>
7. Pötschke J., Dahal M., Herrmann M., Vornberger A., Matthey B., Michaelis A. // *J. Mater. Sci.* 2021. V. 56. P. 11237–11247.
<https://doi.org/10.1007/s10853-021-06004-y>
8. Moskovskikh D. O., Vorotilo S., Sedegov A. S., Kuskov K. V., Bardasova K. V., Kiryukhantsev-Korneev P. V., Zhukovskiy M., Mukasyan A. S. // *Ceram. Int.* 2020. V. 46. № 11. P. 19008–19014.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.04.230>
9. Kovalev D. Yu., Kochetov N. A., Chuev I. I. // *Ceram. Int.* 2021. V. 47. P. 32626–32633.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.08.158>
10. Кочетов Н. А., Ковалев И. Д. // *Неорг. матер.* 2021. Т. 57. № 1. С. 10–15.
<https://doi.org/10.31857/S0002337X20120106>
11. Мержанов А. Г., Боровинская И. П. // *Докл. АН СССР.* 1972. Т. 204. № 2. С. 366–369.
12. Tallarita G., Licheri R., Garroni S., Orrù R., Cao G. // *Scr. Mater.* 2019. V. 158. P. 100–104.
<https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2018.08.039>
13. Sedegov A. S., Bobojanov A. R., Vorotilo S., Kuskov K. V., Moskovskikh D. O. // *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* 2021. V. 1014. 012049 (1–4).
<https://doi.org/doi:10.1088/1757-899X/1014/1/012049>
14. Vadchenko S. G., Boyarchenko O. D., Shkodich N. F., Rogachev A. S. // *Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synt.* 2013. V. 22. № 1. P. 60–64.
<https://doi.org/10.3103/S1061386213010123>
15. Самсонов Г. В., Вилицкий И. М. *Тугоплавкие соединения.* Справочник. 2-е изд. М., “Металлургия”, 1976. 560 с.

SELF-PROPAGATING HIGH-TEMPERATURE SYNTHESIS OF HIGH-ENTROPY CARBIDES IN THE REGIME OF A GASLESS THERMAL EXPLOSION

Yu. S. Vergunova^a, S. G. Vadchenko^{a, #}, I. D. Kovalev^a, D. Yu. Kovalev^a,
A. S. Rogachev^a, and Corresponding member of the RAS M. I. Alymov^a

^a*Merzhanov Institute of Structural Macrokinetics and Materials Science of the Russian Academy of Sciences (ISMAN),
142432 Chernogolovka, Moscow Region, Russian Federation*

[#]*E-mail: vadchenko@ism.ac.ru*

High-entropy carbides are a new class of inorganic compounds promising for a wide range of applications. The paper presents a new concept for the synthesis of powders of high-entropy carbides by the method of self-propagating high-temperature synthesis (SHS) in the gasless thermal explosion mode from previously mechanically synthesized and structured reaction mixtures. For the first time, high-entropy carbides TaTiNbVWC₅ and TaNbVMoWC₅ were obtained by this method, their crystal structure was determined, which was compared with similar compositions obtained by sintering.

Keywords: high-entropy alloys and carbides, thermal explosion, high-energy machining

УДК 631.4

ВЛИЯНИЕ pH НА НАДМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ОБРАЗОВАНИЯ В РАСТВОРАХ ФУЛЬВОКИСЛОТ

© 2023 г. Г. Н. Федотов^{1,*}, член-корреспондент РАН С. А. Шоба¹, И. В. Горепекин¹,
О. А. Салимгареева¹, А. И. Сухарев¹, Т. А. Грачева¹

Поступило 22.03.2023 г.

После доработки 18.04.2023 г.

Принято к публикации 26.04.2023 г.

В работе изучено влияние подщелачивания растворов фульвокислот (ФК) на увеличение их оптической плотности. Для объяснения наблюдаемого явления было проведено изучение частиц ФК, находящихся в растворах с разными pH, при помощи растровой электронной микроскопии (РЭМ) и сканирующей туннельной микроскопии (СТМ). Установлено, что при повышении pH раствора наблюдается заметное уменьшение размеров наблюдаемых надмолекулярных образований из молекул ФК примерно с 200 до 100 нм, а при исследовании образцов ФК на СТМ было показано, что ФК в растворах существуют в виде надмолекулярных образований размером в несколько сот нанометров, образуемых частицами-молекулами ФК 10–20 нм. На основании существующих представлений о надмолекулярной фрактально-кластерной организации гуминовых веществ было предложено объяснение наблюдаемого явления, которое ранее отсутствовало. Оно заключается в том, что происходит распад верхнего слоя Ф-кластеров до частиц-молекул ФК с наблюдаемым уменьшением их размера. При этом частицы-молекулы ФК из-за их малого размера при помощи РЭМ не видны, но хорошо визуализируются при использовании СТМ.

Ключевые слова: надмолекулярные структуры фульвокислот, фрактальные кластеры, растровая электронная микроскопия, сканирующая туннельная микроскопия

DOI: 10.31857/S2686953523600137, EDN: ATLHPO

В литературе приведены данные о более высокой оптической плотности щелочных растворов фульвокислот (ФК), по сравнению с их кислыми растворами, в интервале длин волн 410–460 нм [1]. Оптическая плотность щелочных растворов на 25–30% выше, чем у кислых. Подобный эффект был обнаружен также Т.А. Плотниковой [2]. При этом изменение окраски обратимо, т.е., влияя на pH растворов ФК, можно неоднократно менять их оптическую плотность. Объяснялось наблюдаемое явление “существованием по крайней мере двух форм ФК, способных обратимо переходить друг в друга” [1]. Однако особенности этих форм и механизмы взаимных переходов были не очень понятны. Мы повторили эксперименты Д.С. Орлова [1], используя ФК, выделенные из бурого угля. Результаты проверочного опыта по разным оптическим плотностям кислых и щелочных растворов ФК подтвердились (рис. 1).

Целью работы являлось выяснение природы обратимого изменения оптической плотности растворов фульвокислот при изменении их pH.

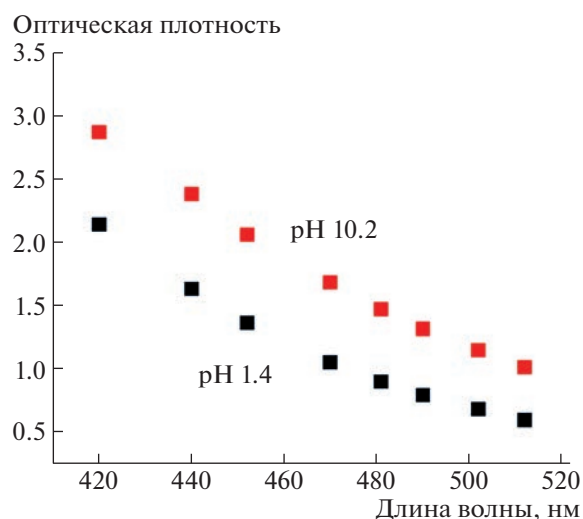


Рис. 1. Влияние длины волны на оптическую плотность растворов фульвокислот с различным pH.

¹Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Факультет почвоведения, 119992 Москва, Россия

*E-mail: gennadiy.fedotov@gmail.com

В качестве объекта исследования использовали ФК, выделенную из гумата калия (натрия), полученного из бурого угля, который фактически является смесью гуминовых кислот (ГК) и ФК (ООО НВЦ “Агротехнологии”, Россия). Из промышленного препарата готовили водный раствор с концентрацией 15 г л^{-1} . Затем pH раствора снижали до 1.3. После отстаивания раствора в течение 2 сут выпавшие в осадок ГК отделяли центрифугированием при 4000 об. мин^{-1} в течение 10 мин (центрифуга Eppendorf 5804, Германия). После центрифугирования для повышения pH до значения 10.2 в раствор ФК добавляли концентрированный аммиак. Оптическую плотность растворов ФК определяли на фотометре КФК-3 (Россия). Корректность подготовки проб образцов ФК (отсутствие сторонних примесей) подтверждается тем, что зависимость оптической плотности растворов ФК от pH аналогична полученной в работе [1].

Отметим, что отделение сторонних соединений возможно только в том случае, если наблюдается разница энергии связей примеси с ФК и энергией связи между самими частицами ФК. В противном случае отделить примеси (понять, что это примеси) не представляется возможным. Подобные воззрения характерны для макромолекулярной модели строения гуминовых веществ (ГВ) [1], из которой следует, что все части ФК связаны между собой ковалентными связями, а примеси сорбируются на этих молекулах за счет более слабых взаимодействий. Однако в настоящее время корректность этой модели вызывает сомнения и предложены супрамолекулярная комплементарная [3] или супрамолекулярная мицеллярная [4] модели, в которых молекулы ГВ состоят из низкомолекулярных веществ, образованных за счет слабых взаимодействий. Так, в теории мицеллярной модели считается, что ядро молекулы ГВ возникает за счет взаимодействия между гидрофобными молекулами и гидрофобными участками молекул, а периферия — за счет гидрофильных участков молекул, взаимодействующих с гидрофильными молекулами посредством водородных связей. Электронно-микроскопическое исследование проводили на растровом электронном микроскопе (РЭМ) JEOL-6060A (JEOL, Япония) с вольфрамовым катодом.

Сложность исследования фрактальных кластеров (Ф-кластеров) методами электронной микроскопии состоит в их малой плотности и ажурности структуры (высокая пористость) [5]. Поэтому при изучении Ф-кластеры необходимо помещать на атомно-гладкую поверхность так, чтобы они находились на расстоянии друг от друга. Проводить исследование Ф-кластеров из-за их органической природы и малой плотности (высо-

кой пористости) следует при малых ускоряющих напряжениях 2–5 кВ.

При подготовке образцов растворы ФК разбавляли водными растворами соляной кислоты и гидроксида натрия с pH 1.3 и 10.2 в 10000 и 100 000 раз соответственно. Из полученных образцов отбирали аликвоты объемом 5 мкл и наносили на столики для РЭМ, на которых на углеродном скотче были закреплены атомно-гладкие пластинки слюды размером $5 \times 5 \text{ мм}$. Образцы высушивали на воздухе, а перед исследованием напыляли золото, используя установку JFC-1600 (JEOL, Япония).

Обработку изображений, полученных при помощи сканирующего туннельного микроскопа (СТМ) ФемтоСкан (ООО НПП “Центр перспективных технологий”, Россия), проводили в программном обеспечении ФемтоСкан Онлайн [6]. Отличие в приготовлении образцов для СТМ в сравнении с РЭМ заключалось в том, что после напыления золота образец дополнительно сушили инфракрасной лампой при температуре 90°C в течение 10 мин.

В связи с тем, что в литературе не найдено информации об изменении химической природы ФК в растворах с разными pH, было решено изучить морфологию частиц, из которых состоят ФК в растворах с разным pH при помощи РЭМ и СТМ. Результаты, полученные при помощи РЭМ, представлены на фотографиях (рис. 2), на которых хорошо видно, что при увеличении pH растворов ФК происходит уменьшение размеров микрочастиц ФК. Следует подчеркнуть, что данные РЭМ позволяют оценить только размеры и форму Ф-кластеров и не предназначены для изучения состава органического вещества. На изображении, полученном при помощи СТМ (рис. 3), можно различить, что эти микрочастицы состоят из более мелких наночастиц, которые, в свою очередь, равномерно покрывают пространство слюды между микрочастицами ФК.

Сравнение изображений, полученных нами при помощи растрового электронного и туннельного микроскопов, с ранее сделанными снимками ГК и ФК при помощи электронной микроскопии [7], а также с изображениями с атомно-силового микроскопа [8–10] свидетельствует о том, что микрочастицы ГВ имеют двухуровневую организацию. На первом уровне существуют наночастицы размером порядка 10–20 нм, из которых формируются надмолекулярные образования размером около 100 нм и более.

Следует отметить, что определение размера частиц и образований из них не является принципиально новым направлением в области изучения органического вещества почв. Такие исследования проводят, в частности, методом малоуглового рассеяния нейтронов (МУРН) [5]. С его

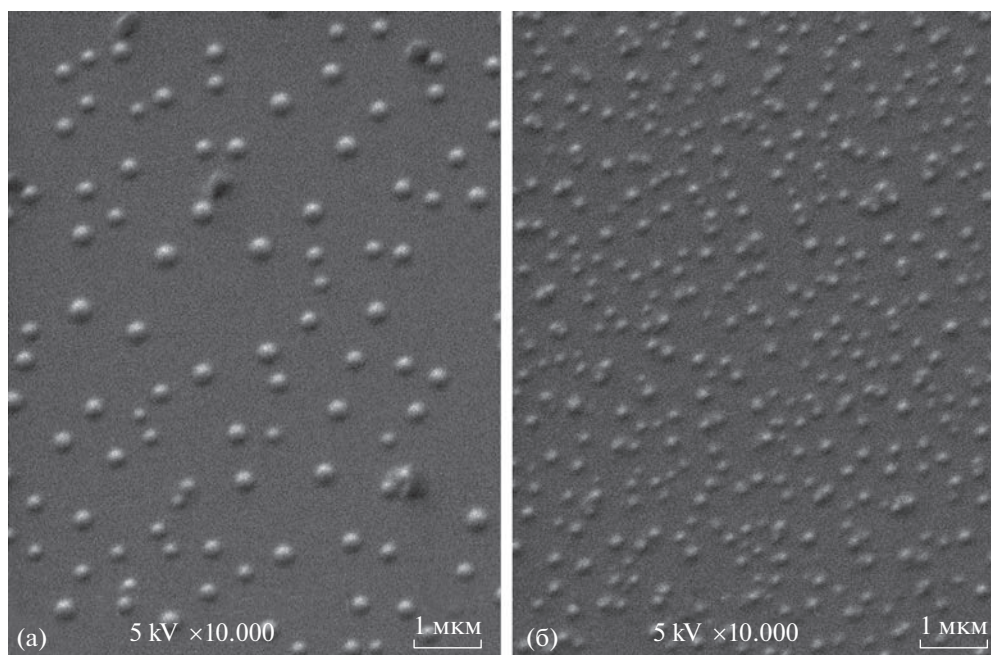


Рис. 2. Изображения Φ -кластеров из растворов фульвокислот на слюде: pH 1.4 (а), pH 10.2 (б). Изображения получены при помощи растрового электронного микроскопа.

помощью был не только установлен размер надмолекулярных образований ГК, составляющий 100–200 нм, но и показана их фрактальная организация. Позднее это было подтверждено при изучении растворов ГК и другими методами [11, 12]. В дальнейшем при помощи метода МУРН фрактальная организация была показана и для других ГВ почв различных типов [12]. Причем ее размерный диапазон был близок размеру кластеров ГК, определенному в исследовании Р. Остерберга [2]. Это подтвердило предположение о том, что основой почвенных гелей являются Φ -кластеры, образованные из частиц-молекул ГВ [14] за счет гидрофобных связей благодаря мозаичной гидрофильно-гидрофобной поверхности частиц ГВ, показанной в работе [15].

На основе представленных экспериментальных и литературных данных можно предположить два механизма влияния pH растворов фульвокислот на их оптическую плотность. Во-первых, при повышении pH раствора ФК может происходить распад Φ -кластеров до частиц-молекул и образование из них Φ -кластеров меньшего размера.

Второй механизм состоит в частичном распаде верхнего слоя Φ -кластеров на частицы-молекулы ФК, которые не видны при помощи РЭМ. Это объясняет уменьшение размера Φ -кластеров, наблюдаемое при помощи РЭМ. На изображении (рис. 3) хорошо видно, что Φ -кластеры состоят из более мелких частиц-молекул, равномерно по-

крывающих поверхность слюды между Φ -кластерами.

Таким образом, предположение Д.С. Орлова о существовании двух форм ФК [1] в целом подтвердилось, только речь идет о преобразовании надмолекулярных структур – Φ -кластеров из ФК – их частичном распаде при увеличении pH.

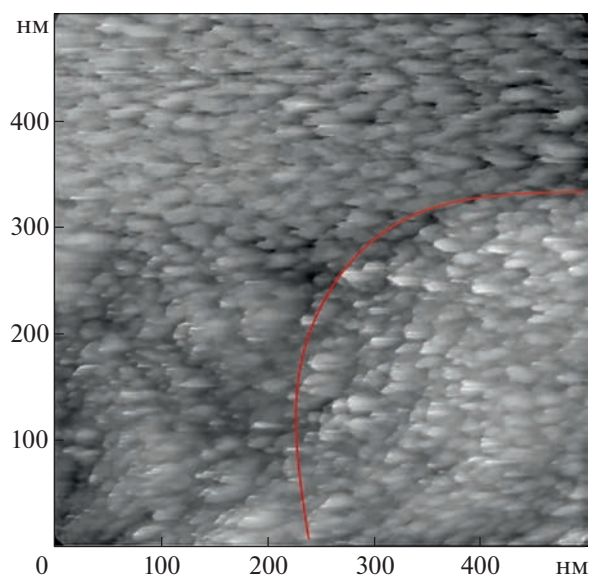


Рис. 3. Изображение фрактального кластера фульвокислоты (выделен красной линией) и прилегающих к нему частиц-молекул (pH 10.2, исходная концентрация ФК 6.44 г л⁻¹, разбавление ×10000, область сканирования 500 × 500 нм).

Полученные результаты позволяют выдвинуть предположение о том, что в верхнем слое Ф-кластеров располагаются более гидрофильные молекулы ФК. Это хорошо объясняет уменьшение размеров Ф-кластеров, а не их полный распад.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при финансовой поддержке работы РНФ (проект № 22-14-00107) “Методологические основы оценки продукционного потенциала почв на федеральном, региональном и локальном уровнях”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Орлов Д.С. Гумусовые кислоты почв и общая теория гумификации. М.: Изд-во МГУ, 1990. 325 с.
2. Пономарева В.В., Плотникова Т.А. Гумус и почвообразование (методы и результаты изучения). Л.: Наука, 1980. 222 с.
3. Piccolo A. // *Soil Sci.* 2001. V. 166. № 11. P. 810–832. <https://doi.org/10.1097/00010694-200111000-00007>
4. Sutton R., Sposito G. // *Environ. Sci. Technol.* 2005. V. 39. № 23. P. 9009–9015. <https://doi.org/10.1021/es050778q>
5. Osterberg R., Mortensen K. // *Eur. Biophys. J.* 1992. V. 21. № 3. P. 163–167. <https://doi.org/10.1007/BF00196759>
6. Яминский И.В., Ахметова А.И., Мешков Г.Б. // *Наноиндустрия*. 2018. Т. 11. № 6 (85). С. 414–416. <https://doi.org/10.22184/1993-8578.2018.11.6.414.416>
7. Дударчик В.М., Смычник Т.П. // *Почвоведение*. 2003. № 11. С. 1335–1341.
8. Balnois E., Wilkinson K.J., Lead J., Buffle J. // *Environ. Sci. Technol.* 1999. V. 33. № 21. P. 3911–3917. <https://doi.org/10.1021/es990365n>
9. Ge X., Zhou Y., Lü C., Tang H. // *Sci. China Ser. B.* 2006. V. 49. № 3. P. 256–266. <https://doi.org/10.1007/s11426-006-0256-1>
10. Da Costa Saab S., Carvalho E.R., Bernardes F.R., de Moura M.R., Martin-Neto L., Mattoso L.H.C. // *J. Braz. Chem. Soc.* 2010. V. 21. P. 1490–1496. <https://doi.org/10.1590/S0103-50532010000800012>
11. Senesi N., Rizzi F.R., Dellino P., Acquafredda P. // *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*. 1997. V. 127. № 1–3. P. 57–68. [https://doi.org/10.1016/S0927-7757\(96\)03949-0](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(96)03949-0)
12. Senesi N., Rizzi F.R., Dellino P., Acquafredda P. // *Soil Sci. Soc. Am. J.* 1996. V. 60. № 6. P. 1613–1678. <https://doi.org/10.2136/sssaj1996.03615995006000060023x>
13. Biophysical chemistry of fractal structures and processes in environmental systems. Senesi N., Wilkinson K.J. (Eds.). John Wiley & Sons Ltd., 2008. 342 p.
14. Федотов Г.Н., Добровольский Г.В. // *Почвоведение*. 2012. № 8. С. 908–920.
15. Милановский Е.Ю. Гумусовые вещества почв как природные гидрофобно-гидрофильные соединения. М.: ГЕОС, 2009. 186 с.

EFFECT OF pH ON MOLECULAR ASSOCIATIONS IN FULVIC ACID SOLUTIONS

G. N. Fedotov^{a, #}, Corresponding Member of the RAS S. A. Shoba^a, I. V. Gorepekin^a,
O. A. Salimgareeva^a, A. I. Sukharev^a, and T. A. Gracheva^a

^aLomonosov Moscow State University, Faculty of Soil Science, 119992 Moscow, Russian Federation

[#]E-mail: gennadiy.fedotov@gmail.com

The effect of alkalization of fulvic acids (FA) solutions on an increase in their optical density is studied. To explain the observed phenomenon, the investigation of FA particles in solutions with different pH was carried out using scanning electron microscopy (SEM) and scanning tunneling microscopy (STM). It was found that with an increase in pH, there is a noticeable decrease in the size of the observed supramolecular formations from FA from about 200 to 100 nm, and when studying FA samples on STM, it was shown that FA in solutions exist in the form of supramolecular formations several hundred nanometers in size, formed by particles-molecules of FA 10–20 nm. An explanation of the observed phenomenon was proposed based on existing ideas about the supramolecular fractal-cluster organization of humic substances (HS). It consists in the fact that the upper layer of F-clusters disintegrates into particles-molecules of FA with a decrease in their size observed with the help of SEM. At the same time, particles-molecules of FA due to their small size are not visible with the help of SEM, but they are well visualized when using STM.

Keywords: molecular associations of fulvic acids, fractal clusters, scanning electron microscopy, scanning tunneling microscopy

УДК 546.06

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ Li–Mn–Eu–O

© 2023 г. Г. А. Бузанов^{1,*}, Г. Д. Нипан¹

Представлено академиком РАН Н.Т. Кузнецовым 02.02.2023 г.

Поступило 05.03.2023 г.

После доработки 03.05.2023 г.

Принято к публикации 17.05.2023 г.

Впервые исследованы фазовые равновесия в системе Li–Mn–Eu–O в интервале температур 700–1000°C, и в рамках треугольника Li–Mn–Eu построена концентрационная диаграмма при парциальном давлении кислорода 21 кПа. Разрез LiEuO_2 – Li_2MnO_3 можно представить как квазибинарный, в отличие от разрезов LiEuO_2 – LiMnO_2 и LiEuO_2 – LiMn_2O_4 . Установлено, что для шпинели LiMn_2O_4 ($Fd\bar{3}m$) изоморфное замещение Eu не превышает 2 мол. %, а в случае Li_2MnO_3 ($C2/m$) происходит разрушение однофазности.

Ключевые слова: фазовые равновесия, литий-ионные аккумуляторы, манганиты, оксидные шпинели, твердофазный синтез

DOI: 10.31857/S2686953523700279, EDN: BUUIEO

ВВЕДЕНИЕ

Стремление избавиться от токсичных и дорогостоящих кобальта и никеля в литий-ионных аккумуляторах (ЛИА) привело материаловедов к нестехиометрическим фазам на основе LiMnO_2 ($Pmnm$), LiMn_2O_4 ($Fd\bar{3}m$) и Li_2MnO_3 ($C2/m$), кристаллические структуры которых позволяют обратимо интеркалировать и деинтеркалировать литий [1].

Однако для системы Li–Mn–O характерно разрушение однофазности при незначительных изменениях температуры и парциального давления кислорода, а также склонность к образованию метастабильных состояний [2]. Сохранить гомогенность оксидных фаз, в ряде случаев, позволяют ограниченные твердые растворы, образующиеся при введении добавок, и при использовании оксидов редкоземельных металлов замещение 1–2% марганца не только стабилизирует фазу, но и улучшает характеристики материалов ЛИА. При синтезе образцов $\text{LiMn}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_2$ ($x = 0.01, 0.02, 0.03, 0.05$) гидротермальным методом изоморфное замещение Mn на Y со стабилизацией ромбической модификации манганита происходит до $\text{Li}_{1.02}\text{Mn}_{0.969}\text{Y}_{0.031}\text{O}_2$ [3], и, например, после 60 циклов заряд-разряд удельная емкость Q_{60}

для $\text{Li}_{0.99}\text{Mn}_{0.979}\text{Y}_{0.021}\text{O}_2$ составляет 226.3 мА ч г^{–1} (ток разряда $I = 50$ мА г^{–1}), что в 3 раза превышает Q_{60} для LiMnO_2 [3]. Применение золь-гель метода для синтеза $\text{LiMn}_{1-x}\text{La}_x\text{O}_2$ ($x = 0, 0.02, 0.04, 0.06$) не позволяет получить однофазный материал даже при введении 2% La [4], однако, композит с 4% La обеспечивает стабильную циклируемость, и Q_{20} находится на уровне 100 мА ч г^{–1} [4]. В результате темплатного синтеза $\text{LiMn}_{1-x}\text{Ce}_x\text{O}_2$ ($x = 0, 0.02, 0.04, 0.06$) образуются композиты, и $\text{LiMn}_{0.98}\text{Ce}_{0.02}\text{O}_2$ имеет наилучшие характеристики после 30 циклов заряд-разряд [5]. Как и в случае LiMnO_2 , для шпинели LiMn_2O_4 возможно замещение около 1 ат. % Mn на Y. Образцы $\text{Li}_{0.97}\text{Mn}_{1.93}\text{Y}_{0.02}\text{O}_4$ и $\text{Li}_{0.97}\text{Mn}_{1.91}\text{Y}_{0.04}\text{O}_4$, приготовленные с помощью реологической фазовой реакции (90–100, 580 и 750°C), продемонстрировали стабильную циклируемость ($I = 1$ мА см^{–2}) с $Q_{65} \sim 94\%$ от Q_1 ($Q_1 \sim 126$ мА ч г^{–1}) для $\text{Li}_{0.97}\text{Mn}_{1.93}\text{Y}_{0.02}\text{O}_4$ [6]. Твердофазный синтез с использованием в качестве прекурсоров $\text{LiMnC}_2\text{O}_4(\text{CH}_3\text{COO})$ и Y_2O_3 (80–100 и 780°C) позволил получить однофазную шпинель $\text{LiMn}_{1.975}\text{Y}_{0.025}\text{O}_4$, для которой емкость снизилась на 34.37% после 60 циклов заряд-разряд ($Q_1 = 128$ мА ч г^{–1}, $I = C/20$), а для композита $\text{LiMn}_{1.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_4$ разрядная емкость Q_1 составила 91 мА ч г^{–1} [7]. Поликристаллы $\text{Li}_{1.05}\text{Mn}_{2-x}\text{Sc}_x\text{O}_4$ ($x = 0.00, 0.01, 0.03, 0.05, 0.10$), образовавшиеся после выпаривания солей (100°C) с последующим разложением (400°C) и отжигом (650–950°C), оставались однофазными до $\text{Li}_{1.05}\text{Mn}_{1.97}\text{Sc}_{0.03}\text{O}_4$.

¹Институт общей и неорганической химии
им. Н.С. Курнакова Российской академии наук,
119071 Москва, Россия

*E-mail: gbuzanov@yandex.ru

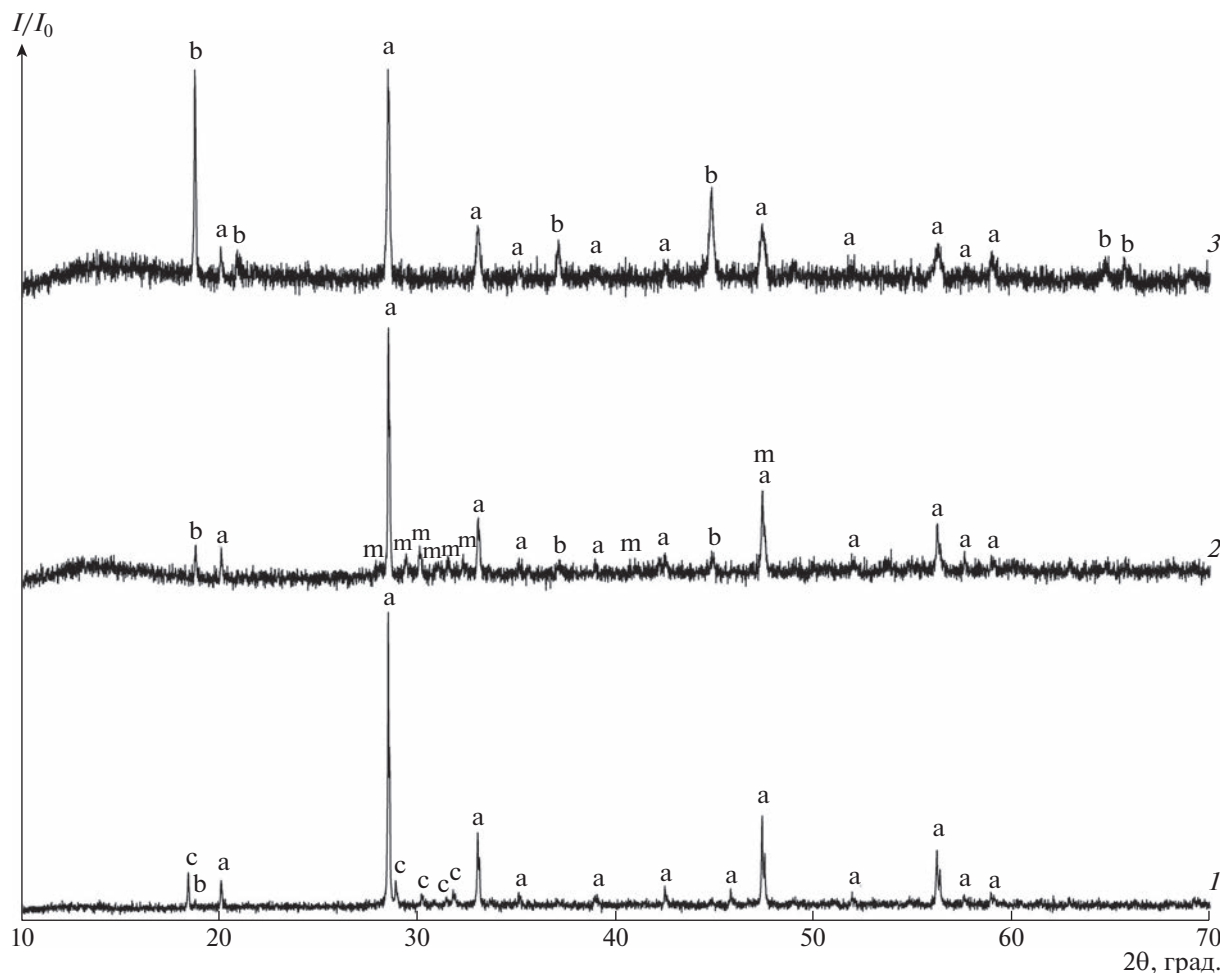


Рис. 1. Дифрактограммы образцов, принадлежащих разрезу $\text{LiEuO}_2\text{--Li}_2\text{MnO}_3$, синтезированные на воздухе. Брутто-состав по компонентам-металлам (Li : Mn : Eu соответственно): 1.1 : 0.9 : 0.1 (800°C , 2 ч) (1), 1.3 : 0.7 : 0.3 (1100°C , 2 ч) (2), 1.8 : 0.8 : 0.2 (1000°C , 2 ч) (3). Обозначения: a – Eu_2O_3 , b – Li_2MnO_3 , c – LiEuO_2 , m – моноклинная модификация Eu_2O_3 .

Наилучшую разрядную емкость $Q_{30} = 101.2 \text{ мА ч г}^{-1}$ ($Q_1 = 122.7 \text{ мА ч г}^{-1}$, $I = 1 \text{ мА см}^{-2}$) показал образец $\text{Li}_{1.05}\text{Mn}_{1.9}\text{Sc}_{0.01}\text{O}_4$, отожженный при 850°C [8], и при использовании другого редкоземельного металла в $\text{LiMn}_{1.9}\text{RE}_{0.01}\text{O}_4$ (RE = Y, La, Gd) электрохимические показатели снизились в случае Y или резко упали в случае La, Gd [8]. При твердофазном синтезе с предварительной механоактивацией и последующим отжигом (450 и 950°C) образцов $\text{LiMn}_{2-x}\text{RE}_x\text{O}_4$ (RE = La, Ce, Nd, Sm; $x = 0.00, 0.01, 0.03, 0.05, 0.10$) однофазность сохраняется до $x = 0.05$, но не исключено, что область гомогенности может быть большей, так как параметр кубической решетки a ($x = 0.1$) $< a$ ($x = 0.05$), при общей тенденции снижения a и улучшения циклируемости с ростом содержания RE [9]. Величины Q_{100} ($I = 0.5\text{C}$) для $\text{LiMn}_{1.9}\text{RE}_{0.1}\text{O}_4$ сохраняют от начальных значений Q_1 ($99\text{--}100 \text{ мА ч г}^{-1}$): 97% (La), 93% (Ce), 96% (Nd) и 94% (Sm), что значительно превосходит $Q_{100} = 77.8\%$ от Q_1 ($Q_1 \sim 120 \text{ мА ч г}^{-1}$)

для LiMn_2O_4 [9]. Снижение конечной температуры отжига ($450, 650$ и 750°C) при твердофазном синтезе заметно ограничивает возможность изоморфного замещения до $x < 0.01$ для серии $\text{LiMn}_{2-x}\text{Ce}_x\text{O}_4$ ($x = 0\text{--}0.03$), однако наилучшими электрохимическими характеристиками обладает композит $\text{LiMn}_{1.98}\text{Ce}_{0.02}\text{O}_4$ ($Q_1 = 119.6 \text{ мА ч г}^{-1}$ и $Q_{50} = 108.5 \text{ мА ч г}^{-1}$, $I = 0.55 \text{ мА см}^{-2}$) [10]. Использование золь-гель методики синтеза с отжигом на воздухе или в азоте, а затем на воздухе ($150, 300$ и 700°C) не приводит к гомогенному замещению в образцах $\text{LiMn}_{2-x}\text{Ce}_x\text{O}_4$ ($x = 0.01, 0.02, 0.03$), но после 150 циклов заряд-разряд ($I = 1\text{C}$) потеря емкости составляет 4–8% [11]. Метод соосаждения с последующим синтезом при 600 и 850°C для $\text{LiMn}_{2-x}\text{Sm}_x\text{O}_4$ ($x = 0.02$ и 0.05) позволил получить гомогенный образец $\text{LiMn}_{1.98}\text{Sm}_{0.02}\text{O}_4$, который не обладал заметным электрохимическим преимуществом по сравнению с LiMn_2O_4 [12]. Элементарная ячейка шпинели $\text{LiMn}_{2-x}\text{Tb}_x\text{O}_4$

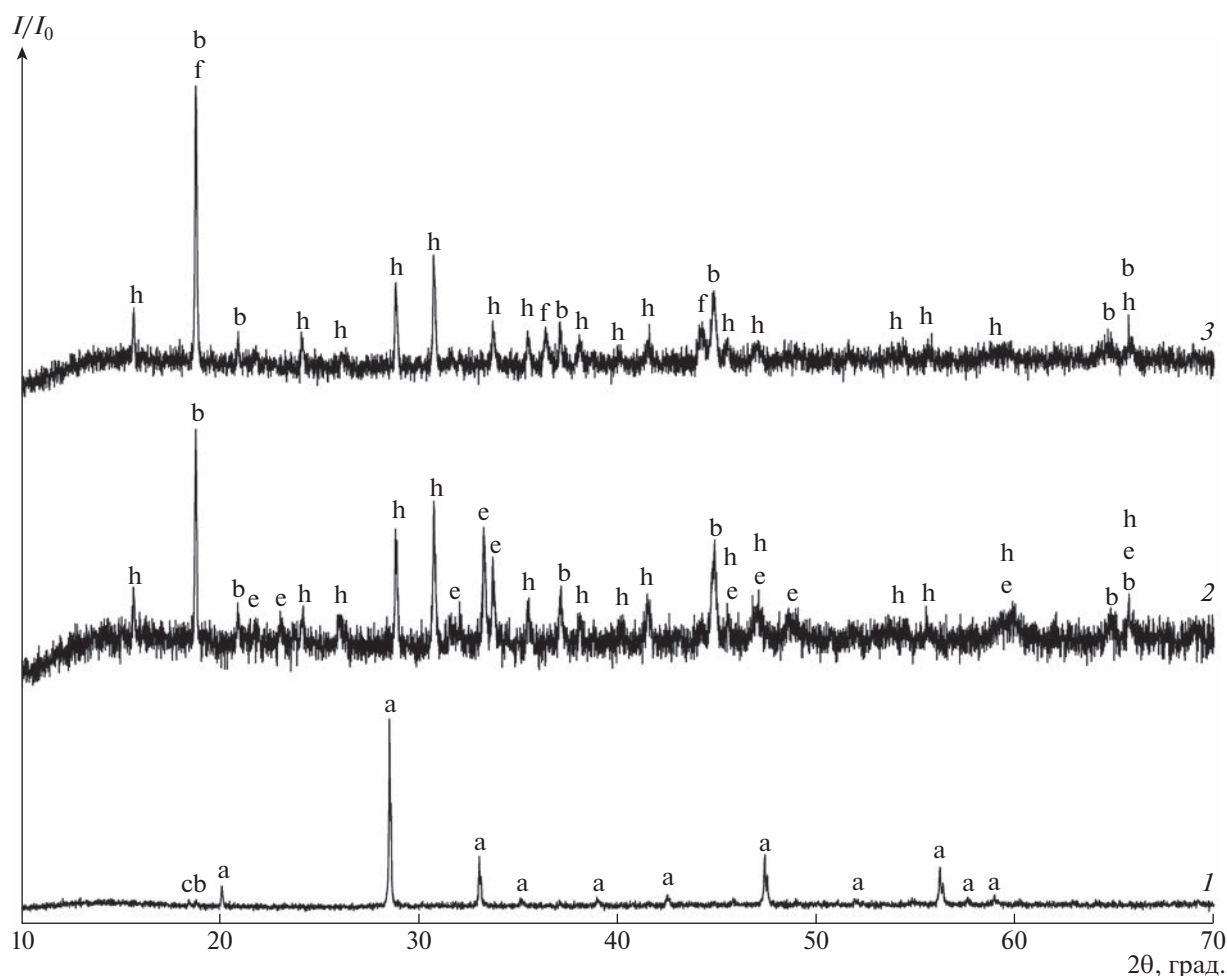


Рис. 2. Дифрактограммы образцов разреза LiEuO_2 – LiMnO_2 . Брутто-состав (Li : Mn : Eu соответственно): 1 : 0.1 : 0.9 (1000°C , 2 ч) (1), 1 : 0.8 : 0.2 (1000°C , 2 ч) (2), 1 : 0.9 : 0.1 (1000°C , 2 ч) (3). Обозначения: а – Eu_2O_3 , б – Li_2MnO_3 , с – LiEuO_2 , е – EuMnO_3 , ф – LiMn_2O_4 , h – EuMn_2O_5 .

($x = 0.01$ и 0.02) увеличилась в результате твердофазного синтеза [13]. По методике, описанной в работе [6], синтезированы ограниченные твердые растворы $\text{LiMn}_{2-x}\text{Er}_x\text{O}_4$ ($x \leq 0.02$), и шпинель $\text{LiMn}_{1.98}\text{Er}_{0.02}\text{O}_4$ показала лучшую циклируемость ($Q_1 = 126.1 \text{ мА ч г}^{-1}$ и $Q_{50} = 118.03 \text{ мА ч г}^{-1}$, $I = 0.2\text{C}$) [14]. Попытка замещения в $\text{Li}_2\text{Mn}_{1-x}\text{RE}_x\text{O}_3$ ($x = 0.2, 0.5, 0.8$; RE = Nd, Yb, Ce) при твердофазном синтезе (550 и 950°C) привела к изменению исходной структуры $C2/m$ и, начиная с $x = 0.2$, к значительной потере Li в полученных образцах: $\text{Li}_3\text{Mn}_3\text{Nd}(\text{Yb})_2\text{O}_9$ и $\text{LiMn}_2\text{CeO}_5$ [15].

В настоящей работе исследованы фазовые равновесия в системе Li–Mn–Eu–O и оценена возможность изоморфного замещения Mn на Eu в фазах, образующихся на разрезах, соединяющих идеализированные стехиометрические соединения LiEuO_2 ($Pbnm$), Li_2MnO_3 ($C2/m$), LiMn_2O_4 ($Fd3m$) и LiMnO_2 ($Pnmm$).

ЭКСПЕРИМЕНТ

В качестве прекурсоров для получения поликристаллов системы Li–Mn–Eu–O использовались Li_2CO_3 , Eu_2O_3 и Mn_2O_3 с содержанием основного компонента не ниже 99.98%. Перед отжигом исходные смеси с заданным соотношением компонентов подвергали механохимической активации (МХА) в течение 30 мин при частоте колебаний размольных стаканов 30 Гц в вибрационной мельнице Retsch MM-400 (материалы размольных стаканов и шаров – нержавеющая сталь, объем размольных стаканов 25 мл, диаметр размольных шаров $d = 5$ мм, соотношение масс шаров и прекурсоров $\sim 20 : 1$). Содержание компонентов материала размольного сосуда и мелющих тел в получаемых механокомпозициях не превышало экспериментальной ошибки используемых методов химического анализа [2]. Отжиг проводили в течение 2–3 ч, увеличение продолжительности синтеза не приводило к изменению фазового со-

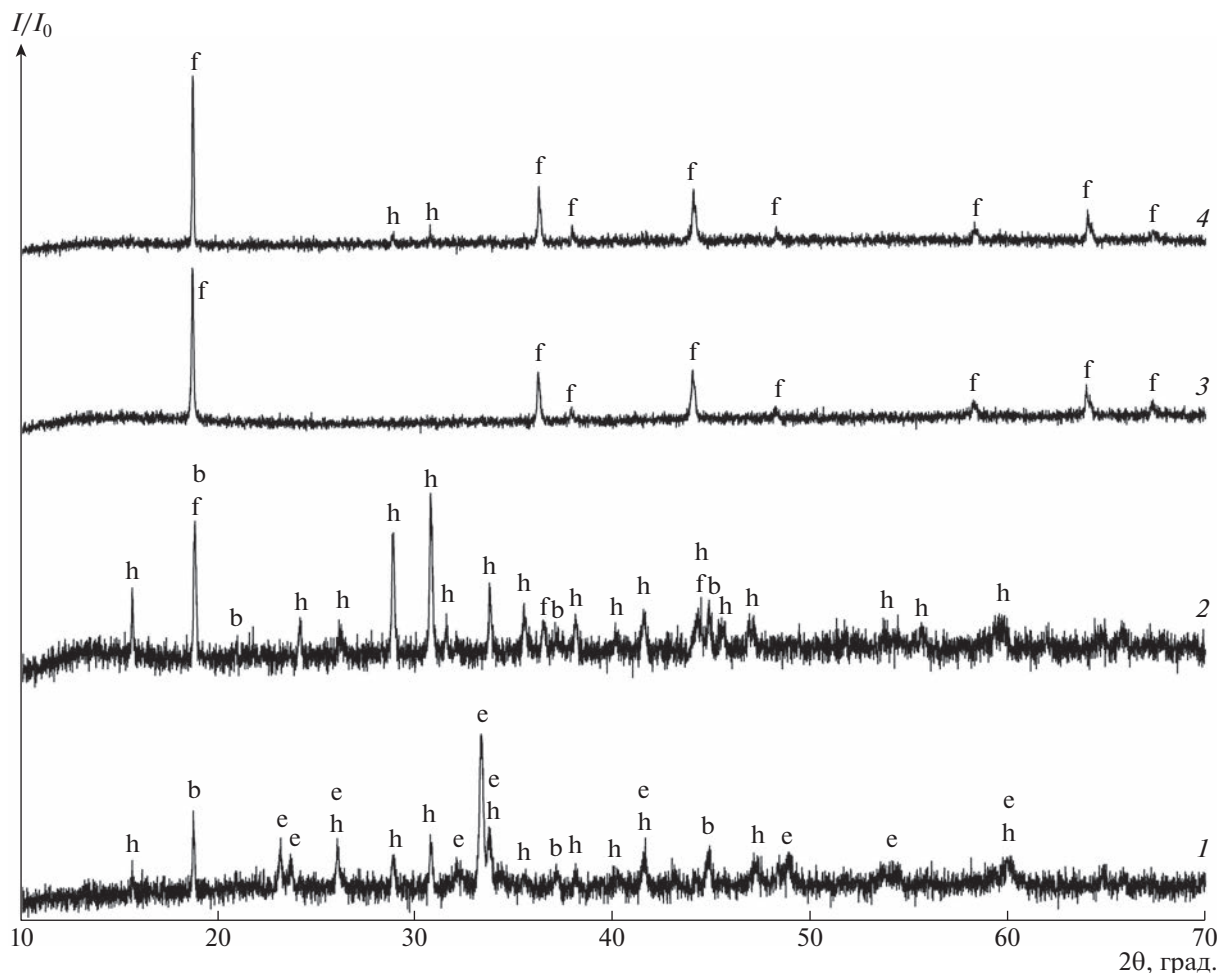


Рис. 3. Диффрактограммы образцов разреза $\text{LiEuO}_2\text{--LiMn}_2\text{O}_4$. Брутто-состав ($\text{Li} : \text{Mn} : \text{Eu}$ соответственно): 1 : 1 : 0.5 (900°C , 2 ч) (1), 1 : 1.4 : 0.3 (900°C , 2 ч) (2), 1 : 0.98 : 0.02 (1000°C , 2 ч) (3), 1 : 0.95 : 0.05 (1000°C , 2 ч) (4). Обозначения: a – Eu_2O_3 , b – Li_2MnO_3 , e – EuMnO_3 , f – LiMn_2O_4 , h – EuMn_2O_5 .

става. Для синтеза на воздухе использовали муфельную печь Nabertherm L5/11. В качестве реакционных сосудов использовали алундовые тигли, предварительно прокаленные с Li_2CO_3 при $600\text{--}650^\circ\text{C}$. РФА продуктов осуществляли на рентгеновском дифрактометре Bruker D8 ADVANCE ($\text{CuK}\alpha$, Ni-фильтр, детектор LYNXEYE, геометрия на отражение) в интервале углов $2\theta = 10\text{--}80^\circ$ и шагом не более 0.01023° в низкофоновых кюветах с подложкой из ориентированного монокристаллического кремния. Определение содержания металлов проводили методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС) с использованием спектрометра iCAP 6300 Duo. Пробоподготовку осуществляли растворением исследуемого образца в соляной кислоте особой чистоты.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Диффрактограммы образцов серии $x\text{LiEuO}_2\text{--}(1-x)\text{Li}_2\text{MnO}_3$ ($0 \leq x \leq 1$, шаг $x = 0.1$) синтезиро-

ванных при парциальном давлении кислорода 21 кПа из Li_2CO_3 , а также сесквиоксидов Mn и Eu представлены на рис. 1. На этом разрезе основными кристаллическими фазами являются твердый раствор на основе кубического Eu_2O_3 и Li_2MnO_3 . Для состава с $x = 0.1$ при 800°C , наряду с Eu_2O_3 и Li_2MnO_3 , в равновесии обнаружена фаза LiEuO_2 . Нагревание выше 1100°C приводит к образованию твердого раствора на основе моноклинной модификации Eu_2O_3 .

На рис. 2 представлены диффрактограммы для разреза $x\text{LiEuO}_2\text{--}(1-x)\text{LiMnO}_2$ ($0 \leq x \leq 1$, шаг x равен 0.1), полученные при отжиге на воздухе. Твердый раствор Li_2O в Eu_2O_3 находится в равновесии с Li_2MnO_3 вплоть до брутто-состава $\text{Li} : \text{Mn} : \text{Eu} = 1 : 0.6 : 0.4$ ($800\text{--}1100^\circ\text{C}$). Далее с ростом содержания Mn, наряду с Li_2MnO_3 , последовательно кристаллизуются EuMnO_3 , EuMn_2O_5 , а затем твердый раствор на основе шпинели $\text{LiMn}_{2-x}\text{Eu}_x\text{O}_4$. EuMn_2O_5 в образцах, полученных выше 1000°C , не обнаружен.

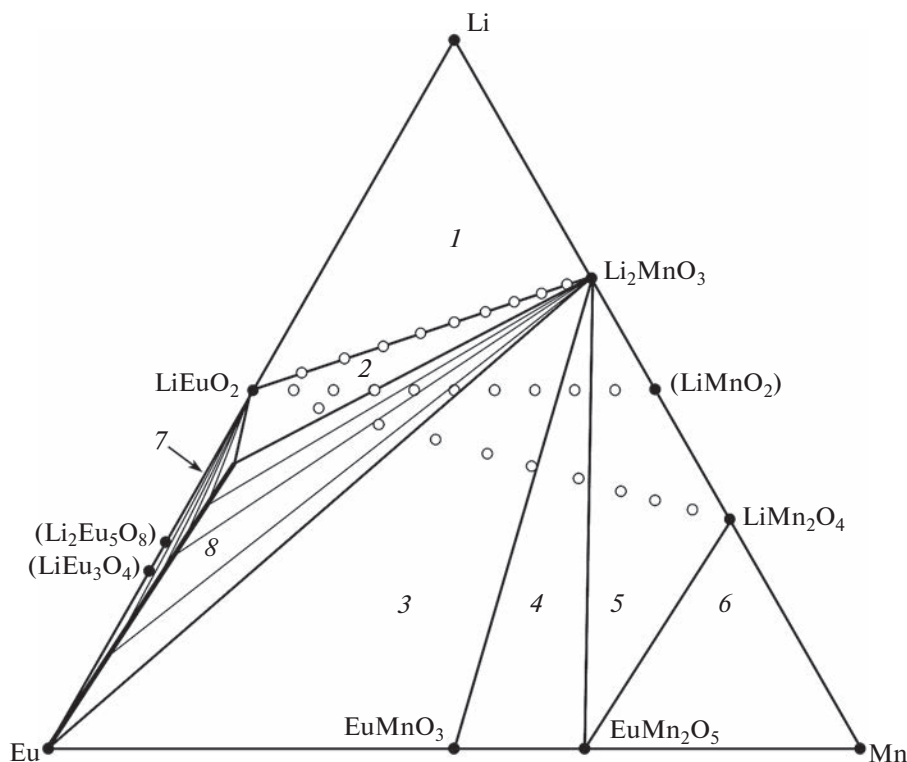


Рис. 4. x – y –Проекция субсолидусных фазовых равновесий системы Li–Mn–Eu–O. Знаки “о” отображают экспериментальные составы на соответствующих разрезах.

Картина фазовых равновесий для серии образцов $x\text{LiEuO}_2 - (1 - x)\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 1$, шаг x равен 0.1), сходна с равновесиями для разреза $\text{LiEuO}_2 - \text{LiMnO}_2$, а основные отличия связаны с изменением соотношения Mn : Eu (рис. 3). В частности, образование фазы EuMnO_3 происходит уже при 700°C по достижению брутто состава Li : Mn : Eu = 1 : 0.8 : 0.6 ($x = 0.3$), а при $x = 0.4$ ($\geq 900^\circ\text{C}$) твердый раствор на основе Eu_2O_3 отсутствует. Увеличение содержания марганца ($x = 0.5$, 800°C) приводит к образованию фазы EuMn_2O_5 , которая существует до $x = 0.9$. С ростом температуры до 1100°C область существования фазы сужается до $x = 0.7 - 0.9$. Рефлексы, соответствующие Li_2MnO_3 , присутствуют на дифракционных картинах до $x = 0.8$ ($700 - 900^\circ\text{C}$), 0.7 (900°C) и 0.6 (1100°C). Было установлено, что изоморфное замещение Mn на Eu в шпинельной фазе не превышает 2 мол. % (900°C), а при более высоком содержании европия наблюдается образование примесной фазы EuMn_2O_5 (рис. 3, дифрактограммы 3, 4).

На основе проведенных экспериментов построена концентрационная диаграмма системы Li–Mn–Eu–O в рамках изобарно-изотермического ($700^\circ\text{C} \leq T \leq 1100^\circ\text{C}$, $P(\text{O}_2) \sim 21$ кПа) треугольника Li–Mn–Eu (рис. 4). В данных условиях синтеза не образуются LiMnO_2 [2], $\text{Li}_2\text{Eu}_5\text{O}_8$ и

LiEu_3O_4 . Цифрами на рис. 4 отмечены области трехфазных равновесий: $\text{Li}_2\text{O} - \text{LiEuO}_2 - \text{Li}_2\text{MnO}_3$ (1), $\text{Eu}_2\text{O}_3 - \text{LiEuO}_2 - \text{Li}_2\text{MnO}_3$ (2), $\text{Eu}_2\text{O}_3 - \text{Li}_2\text{MnO}_3 - \text{EuMnO}_3$ (3), $\text{Li}_2\text{MnO}_3 - \text{EuMnO}_3 - \text{EuMn}_2\text{O}_5$ (4), $\text{Li}_2\text{MnO}_3 - \text{EuMn}_2\text{O}_5 - \text{LiMn}_2\text{O}_4$ (5), $\text{EuMn}_2\text{O}_5 - \text{LiMn}_2\text{O}_4 - \text{Mn}_2\text{O}_3$ (6) и двухфазных равновесий с участием твердого раствора на основе Eu_2O_3 : $\text{LiEuO}_2 - \text{Eu}_2\text{O}_3$ (7) и $\text{Li}_2\text{MnO}_3 - \text{Eu}_2\text{O}_3$ (8).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые построена изобарно-изотермическая фазовая диаграмма системы Li–Mn–Eu–O. Установлена возможность замещения 2% Mn на Eu в LiMn_2O_4 (900°C), дальнейшее увеличение содержания европия приводит к образованию примесной фазы. Показано, что только разрез $\text{LiEuO}_2 - \text{Li}_2\text{MnO}_3$ может быть представлен как квазибинарный, в отличие от разрезов $\text{LiEuO}_2 - \text{LiMnO}_2$ и $\text{LiEuO}_2 - \text{LiMn}_2\text{O}_4$.

БЛАГОДАРНОСТИ

Элементный анализ методом ИСП–МС проводился с использованием научного оборудования Центра коллективного пользования “Исследовательский химико-аналитический центр НИЦ “Курчатовский институт”. Рентгенофазовый анализ выполнен в Центре

коллективного пользования физическими методами исследования веществ и материалов Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 23-23-00576).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mosa J., Aparacio M. Handbook of sol-gel science and technology. Cham. Springer. 2017. 36 p. https://doi.org/10.1007/978-3-319-19454-7_108-1
2. Buzanov G.A., Nipan G.D., Zhizhin K.Y., Kuznetsov N.T. // Russ. J. Inorg. Chem. 2017. V. 62. № 5. P. 551–557. <https://doi.org/10.1134/s0036023617050059>
3. Su Z., Xu M.-W., Ye S.-H., Wang Y.-L. // Acta Phys.-Chim. Sin. 2009. V. 25. № 6. P. 1232–1238. <https://doi.org/10.3866/PKU.WHXB20090629>
4. Zhao G., He J., Zhang C., Pan K., Zhou J. // Rare Metal Mat. Eng. 2008. V. 37. № 4. P. 709–712. (in Chin.)
5. Zhou Z.-H., Mei T.-Q. // Modern Chem. Ind. 2009. V. 29. P. № 9. 246–248. (in Chin.)
6. Feng C., Tang H., Zhang K., Sun J. // Mater. Chem. Phys. 2003. V. 80. № 3. P. 573–576. [https://doi.org/10.1016/S0254-0584\(03\)00115-9](https://doi.org/10.1016/S0254-0584(03)00115-9)
7. Elsabawy K.M., Abou-Sekkina M.M., Elmetwaly E.C. // Solid State Sci. 2011. V. 13. № 3. P. 601–606. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2010.12.033>
8. Xie Y., Xu Y., Yan L., Yang Z., Yang R. // Solid State Ion. 2005. V. 176. № 35–36. P. 2563–2569. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2005.06.022>
9. Sun H., Chen Y., Xu C., Zhu D., Huang L. // J. Solid State Electrochem. 2012. V. 16. № 3. P. 1247–1254. <https://doi.org/10.1007/s10008-011-1514-5>
10. Zhang H.-L., Ren R., An J. // Mater. Sci. Forum. 2011. V. 686. P. 716–719. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.686.716>
11. Michalska M., Ziolkowska D.A., Jasiński J.B., Lee P.-H., Ławniczak P., Andrzejewski B., Ostrowski A., Bednarski W., Wu S.-H., Lin J.-Y. // Electrochim. Acta. 2018. V. 276. P. 37–46. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.04.165>
12. Khedr A.M., Abou-Sekkina M.M., El-Metwaly F.G. // J. Electronic. Mater. 2013. V. 42. № 6. 1275–1281. <https://doi.org/10.1007/s11664-013-2588-x>
13. Abou-Sekkina M.M., Khedr A.M., El-Metwaly F.G. // Chem. Mater. Res. 2013. V. 3. № 4. P. 15–25.
14. Liu H.W., Zhang K.L. // Mater. Lett. 2004. V. 58. P. 3049–3051. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2004.05.040>
15. Yuzer A., Ozkendir O.M. // J. Electronic Mater. 2016. V. 45. № 2. P. 989–998. <https://doi.org/10.1007/s11664-015-4256-9>

PHASE EQUILIBRIA IN THE Li–Mn–Eu–O SYSTEM

G. A. Buzanov^{a,#} and G. D. Nipan^a

^aKurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the Russian Academy of Sciences, 119071 Moscow, Russian Federation

[#]E-mail: gbuzanov@yandex.ru

Represented by Academician of the RAS N.T. Kuznetsov on 02.02.2023

Phase equilibria in the Li–Mn–Eu–O system were studied for the first time in the temperature range 700–1000°C, and a concentration diagram was plotted within the Li–Mn–Eu triangle at an oxygen partial pressure of 21 kPa. It is shown that the LiEuO₂–Li₂MnO₃ system is quasi-binary, unlike the sections LiEuO₂–LiMnO₂ and LiEuO₂–LiMn₂O₄. It has been established that, for spinel LiMn₂O₄ (*Fd3m*), a homogeneous introduction of 2 mol % Eu is possible, while in the case of Li₂MnO₃ (*C2/m*), the single-phase state decays.

Keywords: phase equilibria, lithium-ion batteries, manganites, oxide spinels, solid-phase synthesis

УДК 541.123:546.661'711'21

КОНЦЕНТРАЦИОННЫЙ ТЕТРАЭДР СИСТЕМЫ Li–Mn–Eu–O

© 2023 г. Г. А. Бузанов^{1,*}, Г. Д. Нипан¹

Представлено академиком РАН Ю.Г. Горбуновой 13.06.2023 г.

Поступило 13.06.2023 г.

После доработки 03.08.2023 г.

Принято к публикации 10.08.2023 г.

Методом топологического моделирования на основе фрагментарных экспериментальных данных впервые построен изотермический концентрационный тетраэдр системы Li–Mn–Eu–O, описывающий возможные твердофазные превращения в системе, происходящие при постоянной температуре с изменением давления. Выделены тридцать два равновесия с участием четырех кристаллических фаз.

Ключевые слова: фазовые равновесия, оксидные многокомпонентные системы, фазовые диаграммы, шпинель, литиевые аккумуляторы

DOI: 10.31857/S2686953523700267, EDN: BITRQF

ВВЕДЕНИЕ

Допирование шпинели LiMn_2O_4 ($Fd3m$), используемой в качестве электрода литий-ионных аккумуляторов (ЛИА) [1], ионами редкоземельных металлов в ряде случаев стабилизирует структуру и улучшает электрохимические характеристики шпинели. Детальный анализ показал, что изоморфное замещение марганца на лантаноид не превышает 2.5% [2], однако появление примесей позволяет сохранить емкость ЛИА при циклическом процессе заряд-разряд [3]. Состав образующихся композитов систематически исследовался только для системы Li–Mn–Eu–O в рамках изобарического концентрационного треугольника Li–Mn–Eu при парциальном давлении кислорода 21 кПа [4]. Использование данных [4] и фрагментарных сведений о фазовых превращениях в Li–Mn–Eu–O при отжиге в аргоне и смесях аргона с водородом, наряду с фазовыми диаграммами тройных систем Li–Mn–O [5–8], Li–Eu–O [9] и Eu–Mn–O [10–13], позволяет построить субсолидусную изотермическую концентрационную диаграмму системы Li–Mn–Eu–O для широкого диапазона парциальных давлений кислорода.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Построение изотермической концентрационной диаграммы системы Li–Mn–Eu–O проведе-

но без учета полиморфизма и образования ограниченного твердого раствора для LiMn_2O_4 , включающего составы $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ и $\text{Li}_4\text{Mn}_7\text{O}_{16}$ [8], а также литиевой и/или кислородной нестехиометрии MnO_2 , $\text{Li}_{0.33}\text{MnO}_2$, Mn_3O_4 , MnO [8] и Eu_2O_3 [4]. Метастабильные фазы Mn_5O_8 , $\text{Li}_2\text{Mn}_4\text{O}_9$, $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$, Li_2MnO_2 и LiMn_3O_4 [8] также не рассматриваются.

На рис. 1 представлена изотермическая концентрационная диаграмма субсолидусных фазовых состояний системы Li–Mn–Eu–O. Двойные и тройные оксиды отмечены фигуративными точками на рис. 1а, тетрагуляция приведена на рис. 1б. Тетраэдр разбит на 36 треугольных пирамид, которым в табл. 1 соответствуют 32 равновесия с участием четырех кристаллических фаз и 4 равновесия трех кристаллических фаз и молекулярного кислорода, экспериментально не достижимые из-за высоких давлений. Например, фазовое равновесие LiMn_2O_4 – Li_2MnO_3 – EuMnO_3 – EuMn_2O_5 приведено в строке № 1 табл. 1, и объединение четырех соответствующих фигуративных точек на рис. 1а шестью нодами позволяет выделить для выбранного равновесия треугольную пирамиду на рис. 1б.

Перемещение от основания Li–Mn–Eu (рис. 1) к вершине концентрационного тетраэдра О соответствует изменению фазовых равновесий в системе Li–Mn–Eu–O с ростом давления кислорода. При фиксированном соотношении Li : Mn : Eu изоконцентраты последовательно проходят через разные треугольные пирамиды изотермического тетраэдра Li–Mn–Eu–O (рис. 1), и фазовый состав композитов при варьировании давления

¹Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, 119071 Москва, Россия

*E-mail: gbuzanov@yandex.ru

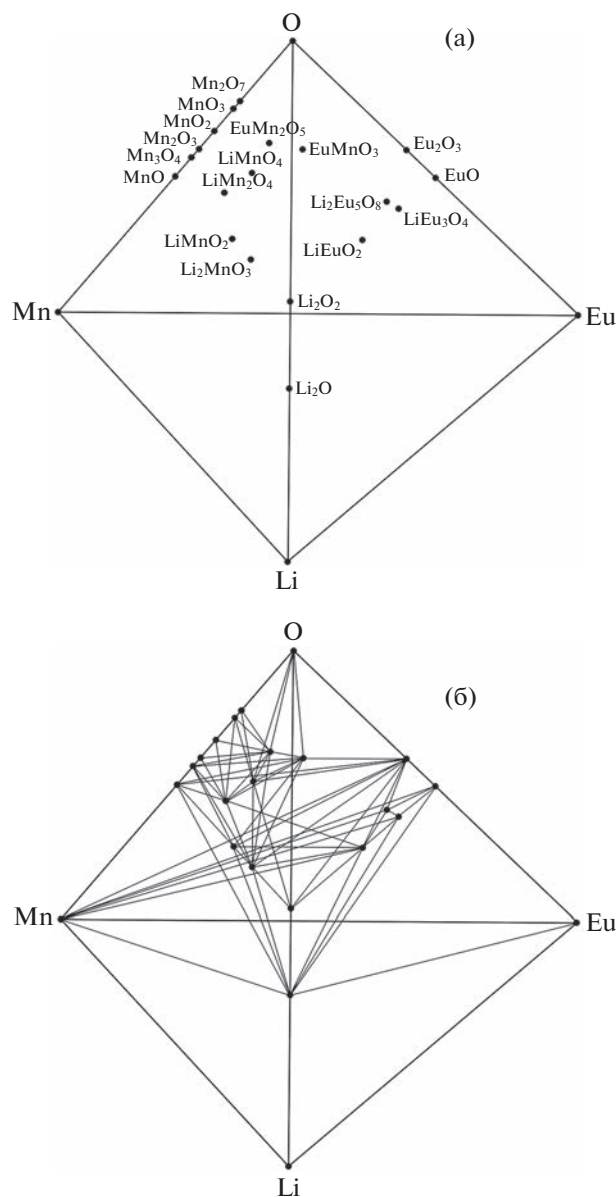


Рис. 1. Изотермическая диаграмма субсолидусных фазовых равновесий системы Li–Mn–Eu–O: фигуративные точки оксидов в концентрационном тетраэдре (а), тетрагуляция (б).

кислорода изменяется. В соответствии с рис. 1 и табл. 1 шпинель LiMn_2O_4 при парциальных давлениях кислорода, близких к 21 кПа, образует термодинамически стабильные композиты с Li_2MnO_3 , EuMnO_3 , EuMn_2O_5 , Mn_3O_4 и Mn_2O_3 ; по-видимому, избыточное давление кислорода приведет к образованию композитов LiMn_2O_4 с MnO_2 и MnO_3 (табл. 1, равновесие № 6).

Выбор изотерм выше температур плавления кристаллических фаз ($\text{Mn}_2\text{O}_7 \sim 267$ К) значительно усложняет диаграмму Li–Mn–Eu–O, так как с ростом температуры расплав занимает все больший концентрационный объем. Сложность ана-

лиза фазовых равновесий с участием ограниченных твердых растворов, образующихся в системе Li–Mn–Eu–O, связана с тем, что проекции их изотермических концентрационных объемов перекрываются. За исключением твердых растворов на основе известных соединений тройных систем, новые четырехкомпонентные фазы не образуются в системе Li–Mn–Eu–O, и анализ фазовых равновесий с нестехиометрическими фазами можно провести с помощью изотерм составляющих тройных систем [5–9, 13]. Давление кислорода над вакуумированными четырехфазными кристаллическими смесями в системе Li–Mn–Eu–O задается марганецсодержащими оксидами и для

Таблица 1. Фазовые равновесия в системе Li–Mn–Eu–O

№	Фазовое равновесие			
1	LiMn ₂ O ₄	Li ₂ MnO ₃	EuMnO ₃	EuMn ₂ O ₅
2	LiMn ₂ O ₄	Li ₂ MnO ₃	EuMnO ₃	Mn ₃ O ₄
3	LiMn ₂ O ₄	EuMnO ₃	EuMn ₂ O ₅	Mn ₃ O ₄
4	LiMn ₂ O ₄	EuMn ₂ O ₅	Mn ₃ O ₄	Mn ₂ O ₃
5	LiMn ₂ O ₄	EuMn ₂ O ₅	Mn ₂ O ₃	MnO ₂
6	LiMn ₂ O ₄	EuMn ₂ O ₅	MnO ₂	MnO ₃
7	LiMn ₂ O ₄	Li ₂ MnO ₃	LiMnO ₄	EuMn ₂ O ₅
8	LiMn ₂ O ₄	LiMnO ₄	EuMn ₂ O ₅	MnO ₃
9	LiMnO ₂	Li ₂ MnO ₃	LiEuO ₂	Li ₂ O
10	LiMnO ₂	Li ₂ MnO ₃	LiEuO ₂	Eu ₂ O ₃
11	LiMnO ₂	Li ₂ MnO ₃	EuMnO ₃	Mn ₃ O ₄
12	LiMnO ₂	Li ₂ MnO ₃	EuMnO ₃	Eu ₂ O ₃
13	LiMnO ₂	LiEuO ₂	Li ₂ O	MnO
14	LiMnO ₂	LiEuO ₂	MnO	Eu ₂ O ₃
15	LiMnO ₂	LiEuO ₂	MnO	Mn
16	LiMnO ₂	EuMnO ₃	MnO	Mn ₃ O ₄
17	LiMnO ₂	EuMnO ₃	MnO	Eu ₂ O ₃
18	Li ₂ MnO ₃	LiEuO ₂	Li ₂ O	Li ₂ O ₂
19	Li ₂ MnO ₃	LiEuO ₂	Li ₂ O ₂	Eu ₂ O ₃
20	Li ₂ MnO ₃	LiMnO ₄	EuMnO ₃	EuMn ₂ O ₅
21	Li ₂ MnO ₃	LiMnO ₄	EuMnO ₃	Eu ₂ O ₃
22	Li ₂ MnO ₃	LiMnO ₄	Li ₂ O ₂	Eu ₂ O ₃
23	LiEuO ₂	LiEu ₃ O ₄	Li ₂ Eu ₅ O ₈	Mn
24	LiEuO ₂	LiEu ₃ O ₄	Li ₂ O	Mn
25	LiEuO ₂	Li ₂ Eu ₅ O ₈	Eu ₂ O ₃	Mn
26	LiEuO ₂	Eu ₂ O ₃	MnO	Mn
27	LiEu ₃ O ₄	Li ₂ Eu ₅ O ₈	EuO	Mn
28	LiEu ₃ O ₄	Li ₂ O	EuO	Mn
29	Li ₂ Eu ₅ O ₈	EuO	Eu ₂ O ₃	Mn
30	Li ₂ O	EuO	Eu	Mn
31	Li ₂ O	Li	Eu	Mn
32	LiMnO ₄	EuMn ₂ O ₅	MnO ₃	Mn ₂ O ₇
33	LiMnO ₄	EuMnO ₃	EuMn ₂ O ₅	O ₂
34	LiMnO ₄	EuMnO ₃	Eu ₂ O ₃	O ₂
35	LiMnO ₄	EuMn ₂ O ₅	Mn ₂ O ₇	O ₂
36	LiMnO ₄	Li ₂ O ₂	Eu ₂ O ₃	O ₂

некоторых фазовых равновесий практически тождественно величине давления [14, 15] над существующими оксидами марганца (табл. 1): Mn₂O₃–MnO₂ (равновесие № 5), Mn₃O₄–Mn₂O₃ (равновесие № 4) и MnO–Mn₃O₄ (равновесие

№ 16). Изотермическая концентрационная диаграмма ($T < 267$ К) охватывает интервал парциальных давлений кислорода 10^{-10} – 10^{15} Па, если ориентироваться на расчетные P – T (давление–температура) диаграммы Mn–O [14].

Основное дивариантное равновесие Mn₂O₃–O₂, ограниченное многовариантными равновесиями Mn₂O₃–MnO₂–O₂ и Mn₃O₄–Mn₂O₃–O₂, может охватывать интервал давлений кислорода практически в шесть порядков, например, от 7×10^2 Па до 4×10^8 Па при 1100 К [14]. Ниже этого интервала давлений кислорода Mn₂O₃ восстанавливается до Mn₃O₄, а затем до MnO, с которым LiMn₂O₄ не сосуществует.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С помощью топологического моделирования на основе существующих экспериментальных данных и в приближении стехиометрических кристаллических фаз построена изотермическая концентрационная диаграмма для субсолидных равновесий в системе Li–Mn–Eu–O. Проанализировано влияние температуры и парциального давления кислорода на фазовый состав системы. Показано, что шпинель LiMn₂O₄, используемая в ЛИА, может образовывать термодинамически стабильные композиты с Li₂MnO₃, EuMnO₃, EuMn₂O₅, Mn₃O₄ и Mn₂O₃ при парциальных давлениях кислорода, близких к 21 кПа.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 23-23-00576).

СОБЛЮДЕНИЕ ЭТИЧЕСКИХ СТАНДАРТОВ

В данной работе исследования на человеке или животных не проводились.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Коллектив авторов заявляет об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Thackeray M.M., Amine K. // Nat. Energy. 2021. V. 6. P. 933.
<https://doi.org/10.1038/s41560-021-00860-3>
2. Ram P., Gören A., Ferdov S., Silva M., Singha R., Costa C.M., Carlos M., Sharma R.K., Lanceros-Méndez S. // New J. Chem. 2016. V. 40. № 7. P. 6244–6252.
<https://doi.org/10.1039/c6nj00198j>
3. Sun H., Chen Y., Xu C., Zhu D., Huang L. // J. Solid State Electrochem. 2012. V. 16. № 3. P. 1247–1254.
<https://doi.org/10.1007/s10008-011-1514-5>

4. Бузанов Г.А., Нипан Г.Д. // Доклады РАН. Химия, науки о материалах. 2023. Т. 513. С. 139–144.
<https://doi.org/10.31857/S2686953523700279>
5. Paulsen J.M., Dahn J.R. // Chem. Mater. 1999. V. 11. № 11. P. 3065–3079.
<https://doi.org/10.1021/cm9900960>
6. Wang L., Maxisch T., Ceder G. // Chem. Mater. 2007. V. 19. № 3. P. 543–552.
<https://doi.org/10.1021/cm0620943>
7. Hoang K. // Phys. Rev. Appl. 2015. V. 3. № 2. Art. 024013.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevApplied.3.024013>
8. Buzanov G.A., Nipan G.D., Zhizhin K.Y., Kuznetsov N.T. // Russ. J. Inorg. Chem. 2017. V. 62. № 5. P. 551–557.
<https://doi.org/10.1134/s0036023617050059>
9. Buzanov G.A., Nipan G.D. // Russ. J. Inorg. Chem. 2023. V. 16. № 12. P. 1834–1840.
<https://doi.org/10.1134/S0036023623602337>
10. Balakirev V.F., Golikov Yu.V. // Inorg. Mater. 2003. V. 39. Suppl. 1. S1–S10.
<https://doi.org/10.1023/A:1024115817536>
11. Голиков Ю.В., Балакирев В.Ф., Титова С.Г., Федорова О.М. // Журн. Физ. Химии. 2003. Т. 77. № 12. С. 2294–2296.
12. Yankin A.M., Vedmid' L.B., Fedorova O.M. // Russ. J. Phys. Chem. 2012. V. 86. P. 345–348.
<https://doi.org/10.1134/S003602441203034X>
13. Buzanov G.A., Nipan G.D. // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. V. 67. № 7. P. 1035–1040.
<https://doi.org/10.1134/S0036023622070051>
14. Grundy A.N., Hallstedt B., Gauckler L.J. // J. Phase Equilib. 2003. V. 24. № 1. P. 21–39.
<https://doi.org/10.1007/s11669-003-0004-6>
15. Казенас Е.К., Цветков Ю.В. Термодинамика испарения оксидов. М.: URSS, 2015. 480 с.

CONCENTRATION TETRAHEDRON OF THE Li–Mn–Eu–O SYSTEM

G. A. Buzanov^{a,*} and G. D. Nipan^a

^a*Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the Russian Academy of Sciences,
119071 Moscow, Russian Federation*

^{*}*E-mail: gbuzanov@yandex.ru*

Represented by Academician of the RAS Yu.G. Gorbunova on 13.06.2023

Based on fragmentary experimental data, an isothermal concentration tetrahedron of the Li–Mn–Eu–O system was constructed for the first time by the method of topological modeling, which describes possible solid-state transformations in the system occurring at a constant temperature with a change in pressure. Thirty-two equilibria involving four crystalline phases have been identified.

Keywords: phase equilibria, multicomponent oxide systems, phase diagrams, spinel, lithium ion batteries