

# СОДЕРЖАНИЕ

---

---

Том 505, 2022

---

---

## ХИМИЯ

Ацетилен в органическом синтезе. От хаоса малых молекул к высокоорганизованным структурам. Обзор

*Е. Ю. Шмидт, Б. А. Трофимов* 5

Синтез полифункциональных олигоэфирдиолов на основе аллилглицидилового эфира

*Т. В. Гриневич, М. Л. Придатченко, Д. Б. Виноградов, П. В. Булатов, А. А. Берлин* 25

Антирадикальная активность полициклических соединений с индольным и изоиндольным фрагментами

*В. П. Осипова, М. А. Половинкина, А. Д. Колумбет, Э. Н. Кутлалиева, А. В. Великородов, Н. Т. Берберова* 30

Синтез новых производных 5-арил/тиенил-[1,2,4]триазоло[4,3-с]хиназолина

*Э. В. Носова, А. Е. Копилова, М. Д. Лихачева, Т. Н. Мошкина, Д. С. Копчук* 36

Универсальный метод синтеза 7-аминоазоло[1,5-*a*]пиримидин-6-карбонитрилов

*Г. В. Ураков, К. В. Саватеев, В. Л. Русинов* 40

Новый способ получения 2,3-дизамещенных 2,3-дигидро triазоло[3,2-*a*]пиримидинов

*А. С. Агарков, А. А. Кожихов, А. А. Нефедова, А. С. Овсянников, Д. Р. Исламов, С. Е. Соловьева, И. С. Антипин* 50

---

## ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

Новый способ получения нанокompозитов Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – эффективных катализаторов кислородной конверсии метана в синтез-газ

*А. Г. Дедов, А. С. Локтев, А. В. Гавриков, М. А. Быков, И. Е. Мухин, А. Б. Илюхин* 58

---

## ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Связь чувствительности взрывчатых веществ к удару с реакцией термического разложения

*Г. М. Назин, Б. Л. Корсунский, А. И. Казаков, А. В. Набатова, Н. Г. Самойленко* 66

Самоорганизующиеся полимерные нанокompозиты на основе симметричных диблок-сополимеров: мезоскопическое моделирование

*П. В. Комаров, М. Д. Малышев, П. Г. Халатур, А. Р. Хохлов* 71

Бис-(1-нафтил)-иминоаценафтен: редокс свойства и одноэлектронное восстановление

*В. В. Хризанфорова, Т. П. Герасимова, В. И. Морозов, Д. Р. Исламов, Ю. Г. Будникова* 76

Углекислотный риформинг метана на Ni-содержащих La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> и La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> –Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> катализаторах: влияние способа приготовления	83
<i>Н. В. Дорофеева, Т. С. Харламова, В. Ла Парола, Л. Ф. Лиотта, О. В. Водянкина</i>	
Влияние типа взаимодействия активный компонент–носитель на низкотемпературную активность металл-оксидных катализаторов в окислении СО	97
<i>А. И. Стадниченко, Е. М. Славинская, Е. Д. Фахрутдинова, Т. Ю. Кардаш, В. А. Светличный, А. И. Боронин</i>	
Катализаторы низкотемпературного окисления СО на основе платины, СеО <sub>2</sub> и углеродных нанотрубок	104
<i>Л. С. Кибис, А. Н. Коробова, А. В. Задесенец, А. В. Романенко, Т. Ю. Кардаш, О. А. Стонкус, С. В. Корнев, О. Ю. Подъячева, Е. М. Славинская, А. И. Боронин</i>	

---

---

# CONTENTS

---

---

Tom 505, 2022

---

---

## CHEMISTRY

Acetylene in Organic Synthesis. From the Chaos of Small Molecules to Highly Organized Structures. A Review

*E. Yu. Schmidt and B. A. Trofimov* 5

Synthesis of Polyfunctional Oligoepherdiols Based on Allyl Glycidyl Ether

*T. V. Grinevich, M. L. Pridatchenko, D. B. Vinogradov, P. V. Bulatov, and A. A. Berlin* 25

Anti-radical Activity of Polycyclic Compounds with Indol and Isoindol Fragments

*V. P. Osipova, M. A. Polovinkina, A. D. Kolumbet, E. N. Kutlalieva, A. V. Velikorodov, and N. T. Berberova* 30

Synthesis of Novel Derivatives of 5-Aryl/Thienyl-[1,2,4]triazolo[4,3-*c*]quinazoline

*E. V. Nosova, A. E. Kopotilova, M. D. Likhacheva, T. N. Moshkina, and D. S. Kopchuk* 36

A Versatile Method for the Synthesis of 7-Aminoazolo[1,5-*a*]pyrimidine-6-carbonitriles

*G. V. Urakov, K. V. Savateev, and V. L. Rusinov* 40

New Method for the Preparation of 2,3-Disubstituted 2,3-Dihydrothiazolo[3,2-*a*]pyrimidines

*A. S. Agarkov, A. A. Kozhikhov, A. A. Nefedova, A. S. Ovsyannikov, D. R. Islamov, S. E. Solovieva, and I. S. Antipin* 50

---

## CHEMICAL TECHNOLOGY

New Method to Prepare Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanocomposites — Efficient Catalysts for the Partial Oxidation of Methane into Synthesis Gas

*A. G. Dedov, A. S. Loktev, A. V. Gavrikov, M. A. Bykov, I. E. Mukhin, and A. B. Ilyukhin* 58

---

## PHYSICAL CHEMISTRY

The Relationship of the Sensitivity of Explosives to Impact with the Reaction of Thermal Decomposition

*G. M. Nazin, B. L. Korsunskiy, A. I. Kazakov, A. V. Nabatova, and N. G. Samoylenko* 66

Self-Assembling Polymer Nanocomposites Based on Symmetric Diblock Copolymers: Mesoscopic Modelling

*P. V. Komarov, M. D. Malyshev, P. G. Khalatur, and A. R. Khokhlov* 71

Bis(1-Naphthylimino)acenaphthene: Redox Properties and One-Electron Reduction

*V. V. Khrizanforova, T. P. Gerasimova, V. I. Morozov, D. R. Islamov, and Yu. H. Budnikova* 76

Dry Reforming of Methane on Ni-Containing La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts: Effect of the Preparation Method

*N. V. Dorofeeva, T. S. Kharlamova, V. La Parola, L. F. Liotta, and O. V. Vodyankina* 83

The Influence of “Active Component–Support” Interaction on the Low-Temperature Activity of Metal-Oxide Catalysts in CO Oxidation

*A. I. Stadnichenko, E. M. Slavinskaya, E. D. Fakhrutdinova,  
T. Yu. Kardash, V. A. Svetlichnyi, and A. I. Boronin*

97

Catalysts for Low-Temperature CO Oxidation Based on Platinum, CeO<sub>2</sub>, and Carbon Nanotubes

*L. S. Kibis, A. N. Korobova, A. V. Zadesenets, A. V. Romanenko, T. Yu. Kardash, O. A. Stonkus,  
S. V. Korenev, O. Yu. Podyacheva, E. M. Slavinskaya, and A. I. Boronin*

104

---

УДК 547.314.2

## АЦЕТИЛЕН В ОРГАНИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ. ОТ ХАОСА МАЛЫХ МОЛЕКУЛ К ВЫСОКООРГАНИЗОВАННЫМ СТРУКТУРАМ. ОБЗОР

© 2022 г. Е. Ю. Шмидт<sup>1</sup>, академик РАН Б. А. Трофимов<sup>1,\*</sup>

Поступило 11.05.2022 г.

После доработки 02.06.2022 г.

Принято к публикации 09.06.2022 г.

В обзоре обсуждается недавно открытое явление самоорганизации сложных молекулярных структур большой синтетической значимости с участием ацетилена (многоатомного промышленного продукта) и простых доступных нуклеофильных молекул в суперосновных средах. Самоорганизация включает согласованное протекание серии элементарных химических стадий с вовлечением в процесс нескольких молекул ацетилена, что приводит, в конечном счете, к одnoreакторному синтезу сложных высоко реакционноспособных молекулярных структур, близких по строению к жизненно важным природным соединениям. Это новое явление в органической химии принципиально раздвигает возможности тонкого органического синтеза с использованием ацетилена с соблюдением требований “зеленой химии” (один реактор, экономия атомов и энергии, теоретическая безотходность, низкий углеродный след).

*Ключевые слова:* ацетилен, супероснования, органический синтез, гетероциклические соединения

DOI: 10.31857/S268695352270008X

### I. ВВЕДЕНИЕ

Ацетилен — это уникальная и одна из простейших молекул органической химии. Это самый высокоэнтальпийный углеводород (энтальпия образования равна  $-57$  ккал моль<sup>-1</sup>). Для ацетилена типичны реакции присоединения, т.е. реакции, протекающие без выделения побочных продуктов, но с выделением тепла. Таким образом, это идеальная молекула для создания современных атом-экономных, энергосберегающих (“зеленых”) и углерод-нейтральных технологий. Ацетилен — это многоатомный продукт переработки нефти, газа и угля, а также побочный продукт производства этилена [1, 2]. Ацетилен — это возобновляемое сырье; разрабатываются технологии его получения из древесного угля через карбид кальция [3, 4]. Ацетилен — это молекула двойственной химической природы. Это одновременно и кислота, и основание, соответственно, это и электрофил, и нуклеофил, а также лиганд по отношению к катионам металлов. Эти свойства ацетилена особенно выражены в суперосновных средах, в которых повышается концентрация ацетиленовых карбанионов за счет его более глубо-

кого депротонирования. Вследствие десольватации (дополнительного связывания протонов) повышается концентрация анионов, атакующих тройную связь. Кроме того, тройная связь активируется за счет комплексообразования с катионами щелочных металлов. В результате сочетания этих двух конкурирующих процессов (депротонирование ацетилена и нуклеофильное присоединение к тройной связи) создаются условия для контр-энтропийной самоорганизации нескольких молекул ацетилена в сложные упорядоченные структуры с вовлечением других малых молекул [5]. Наиболее универсальными и доступными суперосновными системами для реализации этого нового явления являются гидроксиды или алкоксиды щелочных металлов (от Li до Cs) в сильно полярном негидроксильном растворителе, главным образом в диметилсульфоксиде (DMSO), который может выполнять роль лиганда по отношению к катионам щелочных металлов. Такие системы обеспечивают основность в пределах 25–35 ед. рK<sub>a</sub> [6, 7], которую можно изменять в широких пределах добавками воды или спиртов [8].

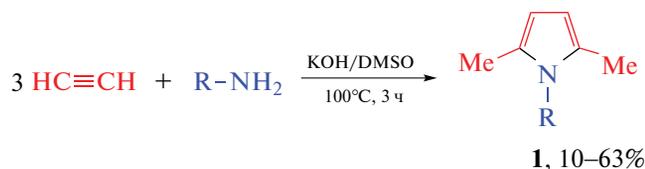
### II. САМООРГАНИЗАЦИЯ АЦЕТИЛЕНА И АРИЛАМИНОВ

#### II. 1. Синтез пирролов

Интерес к химии пиррола непрерывно возрастает, что связано с пониманием важной роли, ко-

<sup>1</sup>Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского  
Сибирского отделения Российской академии наук,  
664033 Иркутск, Россия

\*E-mail: boris\_trofimov@irioc.irk.ru



R = Ph, 2-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 3-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 4-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 3-FC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 4-FC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 2-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 4-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 2-BrC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 4-BrC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 1-Naphthyl, 4-Pyridyl

Схема 1. Синтез 1-арил-2,5-диметилпирролов из ацетилена и ариламинов.

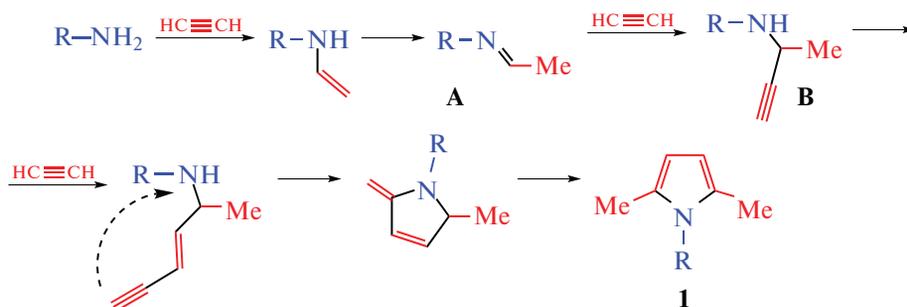


Схема 2. Схема образования 1-арил-2,5-диметилпирролов.

торую играют пиррольные структуры в химии живого, поиске лекарств и создании современных наукоемких материалов [9].

В суперосновной системе KOH/DMSO ацетилен реагирует с ариламином с образованием 1-арил-2,5-диметилпирролов **1**, в сборке которых участвуют три молекулы ацетилена и одна молекула ариламина (схема 1) [10]. В реакцию вступают замещенные анилины, конденсированные ароматические и гетероароматические амины.

Реакция начинается с винилирования амина ацетиленом (схема 2), далее следует прототропная изомеризация виниламина в альдимин **A**, который присоединяет вторую молекулу ацетилена к связи C=N (*аза*-реакция Фаворского [11–13]). Третья молекула ацетилена атакует тройную связь ацетиленового амина (**B**), внутримолекулярное винилирование и ароматизация завершают образование пирролов **1**.

Нельзя исключать и одновременную координацию трех молекул ацетилена и одной молекулы ариламина вокруг катиона калия (его координационное число 6) с последующим их соединением в молекулу 1-арил-2,5-диметилпиррола (схема 3). Указанная координация реагентов с катионом калия вполне вероятна, поскольку известны комплексы калия с краун-эфиром, а также сольваты катионов калия с 6 молекулами DMSO [14]. В поддержку такой схемы можно добавить, что самоорганизация трех молекул ацетилена в бензол [15] или четырех молекул ацетилена в циклооктатетраен [16] на катионах переходных металлов хорошо известна.

В суперосновной системе KOBu<sup>t</sup>/DMSO реакция ацетилена с ариламином завершается образованием 1-арил-3-винил-4-этилпирролов **2** с участием четырех молекул ацетилена (схема 4) [17].

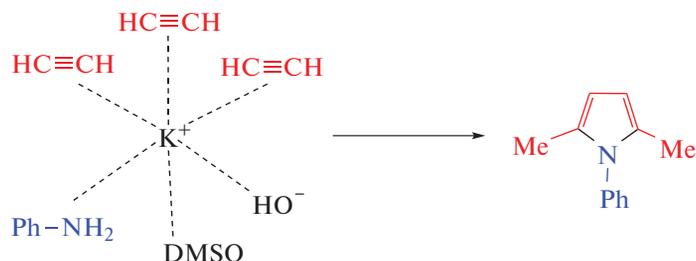


Схема 3. Возможный координационный (металлокомплексный) механизм сборки 1-арил-2,5-диметилпирролов.

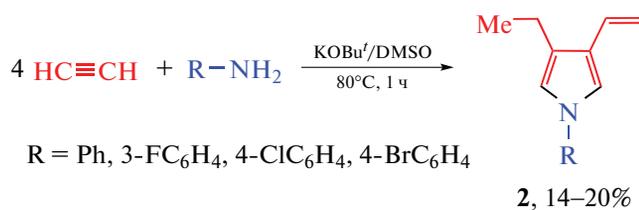


Схема 4. Синтез 1-арил-3-винил-4-этилпирролов [17].

Сборка включает четыре акта нуклеофильного присоединения к четырем молекулам ацетилена (схема 5). Один из диеновых заместителей интермедиата **C** изомеризуется в алленовый фрагмент, после чего следует замыкание пиррольного кольца.

3-Алкил-4-винилпиррольное ядро является обязательной частью хлорофиллов и гемов. Кроме того, пирролы со свободными  $\alpha$ -положениями представляют собой важные строительные блоки для синтеза порфиринов [18], тетрапорфиринов и многих других биоактивных молекул [19, 20]. До сих пор описано лишь несколько синтезов 3,4-дизамещенных пирролов, которые, как правило, являются многостадийными [19], либо требуют труднодоступных реагентов [21] и/или катализаторов [22] или обладают узким субстратным охватом и низкими выходами [23].

## II.2. Синтез

### ацетил-бис(галогенариламино)бутанов

Ацетил-бис(галогенариламино)бутаны **3** – строительные блоки для синтеза природного алкалоида manzacidin A [24, 25] и ингибиторов протеазы ВИЧ-1 A-74704 [26, 27] – сегодня можно однореакторно синтезировать из ацетилена и *o*-галогенариламинов в системе KOH/DMSO (схема 6) [28].

Однореакторная сборка диаминов **3** из трех молекул ацетилена, двух молекул *o*-галогенарил-амина и одной молекулы воды включает винилирование ариламина двумя молекулами ацетилена

(схема 7). (1,3-Бутадиенил)ариламин **D** подвергается прототропной изомеризации в аллен **E**, который присоединяет вторую молекулу анилина в центральное положение. Образующийся енамин **F** изомеризуется в имин **G**, атакующий третьей молекулой ацетилена по связи C=N. Далее следует гидратация тройной связи.

Диамины **3** оказались очень пластичными интермедиатами для дальнейших превращений, что обеспечило простой доступ к сложным пиррольным и индольным системам. Так, при их обработке трифторуксусной кислотой они подвергаются двойной внутримолекулярной циклизации (схема 8) в диастереомерно чистые гексагидропирроло[3,2-*b*]индолы **4** [28], структурный фрагмент которых присутствует в большом числе алкалоидов [29, 30].

В присутствии муравьиной кислоты бис-амины **3** претерпевают восстановительную циклизацию (схема 9) с образованием 3-аминопирролидинов **5** [28].

В присутствии супероснования при комнатной температуре диамины **3** реагируют с арилацетиленами, стереоселективно образуя функционально замещенные пиперидины **6** [28]. Реакция протекает через этинилирование карбонильной группы с последующим внутримолекулярным винилированием ацетиленового диаминоспирта (схема 10).

## III. САМООРГАНИЗАЦИЯ АЦЕТИЛЕНА С КЕТОНАМИ

### III.1. Синтез

#### 7-метилен-6,8-диоксабицикло[3.2.1]октанов

Ацетилен реагирует с кетонами при нагревании в системе KOH/DMSO, претерпевая сложную последовательность превращений, которая завершается образованием 7-метилен-6,8-диоксабицикло[3.2.1]октанов **7**. Эти сложные структуры диастереоселективно самоорганизуются в одном реакторе из двух молекул ацетилена и двух

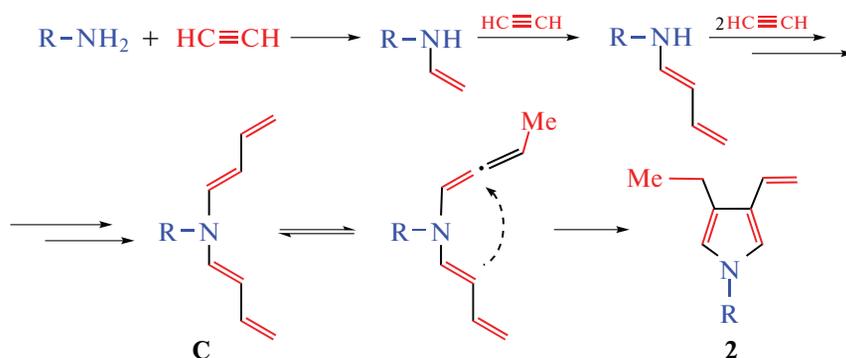


Схема 5. Схема образования 1-арил-3-винил-4-этилпирролов [17].

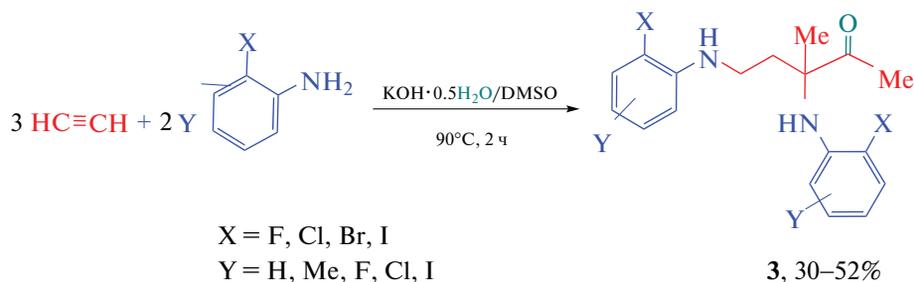


Схема 6. Синтез ацетил-бис(галогенариламино)бутанов [28].

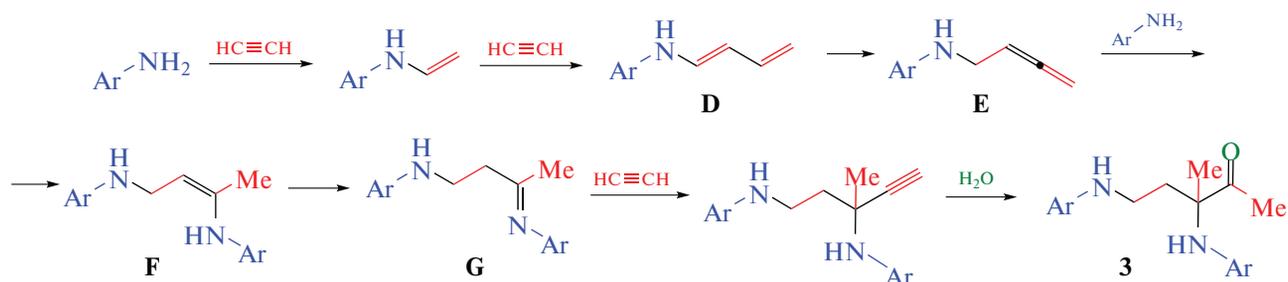
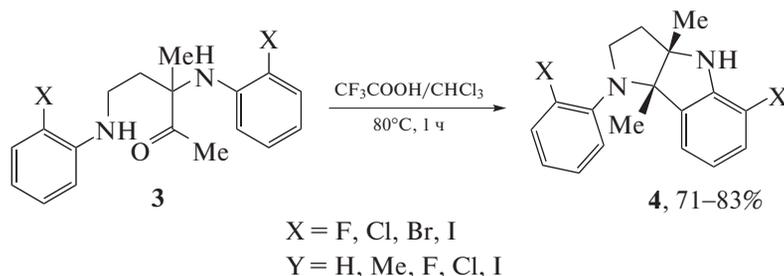


Схема 7. Схема образования ацетил-бис(галогенариламино)бутанов [28].

Схема 8. Синтез гексагидропирроло[3,2-*b*]индолов [28].

молекул кетона (схема 11) [31, 32]. Сама природа создает подобные молекулы. Такой скелет имеют феромоны насекомых [33, 34], гормоны млекопитающих [35], токсины растений [36] и морских организмов [37].

Мультимолекулярная самосборка бициклооктанов **7** (схема 12) включает нуклеофильное присоединение кетона к ацетилену (основно-каталитическая реакция С-винилирования кетонов ацетиленами, недавно введенная в арсенал органической химии [38–41]), прототропную изомеризацию аддукта в  $\alpha,\beta$ -ненасыщенный кетон **H**, который присоединяет вторую молекулу кетона с образованием 1,5-дикетона **8**. Последний этинилируется второй молекулой ацетилена, ацетиленовый кетоспирт в своей полуацетальной форме **I** внутримолекулярно винилируется.

Наблюдаемая диастереоселективность обеспечивается на завершающей стадии замыкания второго цикла **I**  $\rightarrow$  **7**, которая возможна только тогда, когда гидроксильная группа и тройная связь находятся в *цис*-ориентации относительно искаженной тетрагидропирановой плоскости интермедиата **I**. Равновесный характер образования полуацетала **I** способствует его полному превращению с образованием конечного продукта в виде единственного диастереомера.

Для доказательства участия 1,5-дикетонов в сборке бициклов **7** реализована одnoreакторная циклизация ацетиленов с 1,5-дикетонами в суперосновной системе KOH/DMSO (схема 13) [42].

Реакция позволяет вводить в бициклическое ядро алкильные, арильные и гетероарильные заместители в различных комбинациях. Легкая вариация структуры целевых продуктов (благодаря

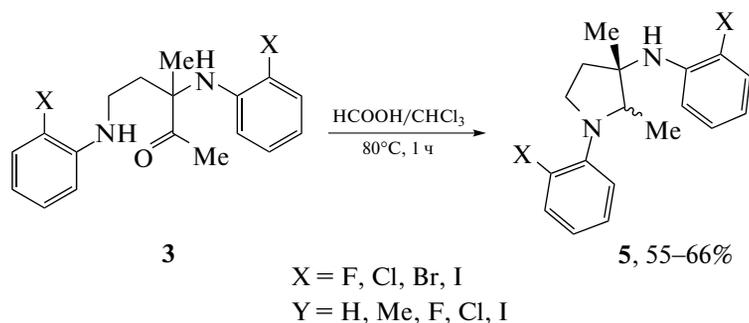


Схема 9. Синтез 3-аминопирролидинов [28].

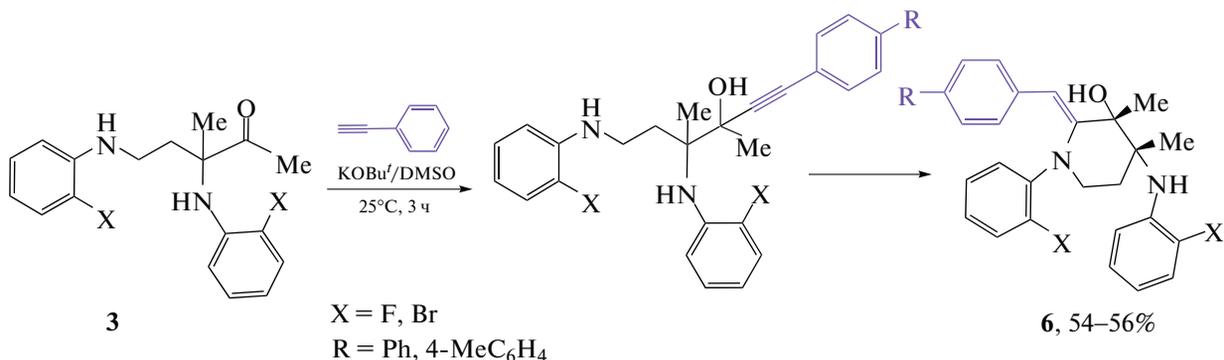


Схема 10. Синтез пиперидинов.

разнообразию дикетонів и ацетиленов) открывает доступ к неограниченному ряду функционализированных бициклооктанов – регуляторов поведения насекомых и теплокровных [33, 35], а также новых строительных блоков для многоцелевого органического синтеза. С точки зрения “зеленой химии” важность реакции заключается в том, что она реализуется в одном реакторе в одну препаративную стадию с максимальной экономией атомов и эффективно катализируется широко распространенными в природе ионами ( $\text{K}^+$ ,  $\text{HO}^-$ ) в физиологически родственном растворителе (DMSO).

### III.2. Синтез ациклических пентенолов

В присутствии незначительных количеств KOH ацетилен и метиларил(гетарил)кетоны в DMSO подвергаются самоорганизации в функционализированные циклопентены **9**, которые диастереоселективно образуются из двух молекул ацетилена и двух молекул кетона (схема 14) [43].

Ключевыми интермедиатами каскадной сборки циклопентенолов **9** тоже являются 1,5-дикетонны **8** – результат нуклеофильного присоединения кетона к ацетилену [38], протропной перегруппировки аддукта, присоединения второй молекулы кетона к образующемуся  $\alpha,\beta$ -ненасыщенному кетону **Н**. Далее происходит этилирование

1,5-дикетона **8** по одной из карбонильных групп и циклизация промежуточного ацетиленового кетоспирта **Ж** путем внутримолекулярного С-винилирования (схема 15).

Как доказательство предложенной выше схемы разработан одnoreакторный синтез циклопентенолов из ацетиленов и 1,5-дикетоннов (схема 16) [43].

Функционализированные циклопентены – это ключевые структурные элементы широко применяемых в медицинской практике противораковых лекарств (englerin A [44] и neomangicol

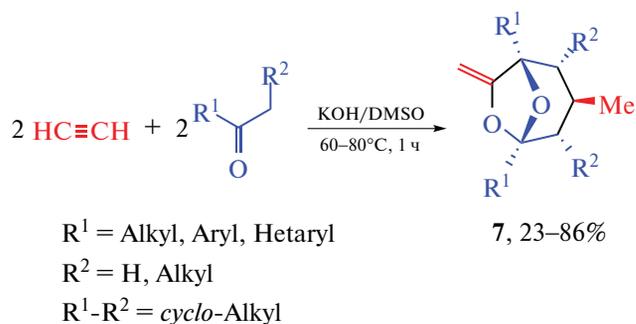


Схема 11. Синтез 7-метилен-6,8-диоксацикло[3.2.1]октанов [31].

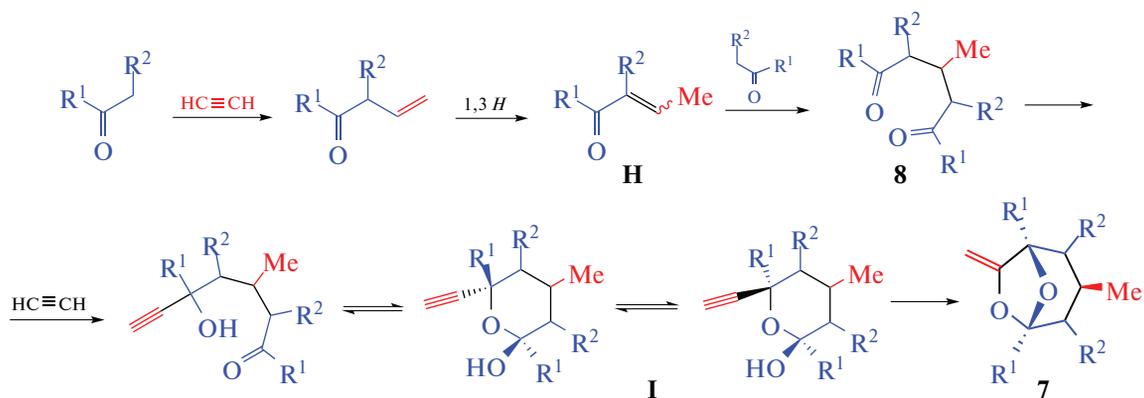


Схема 12. Схема образования 7-метилен-6,8-диоксабицикло[3.2.1]октанов.

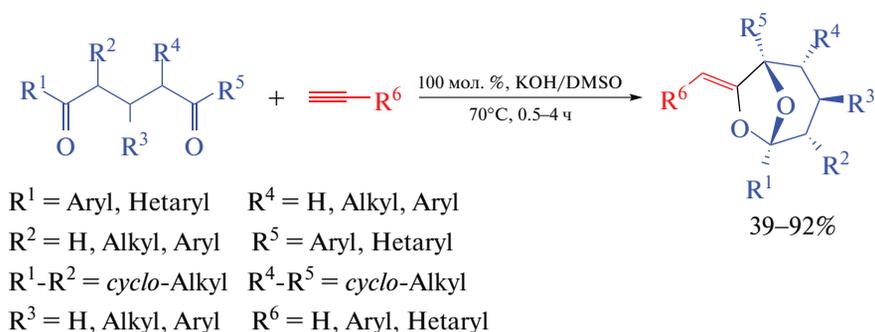


Схема 13. Синтез бициклических ацеталей из ацетиленов и 1,5-дикетонов [42].

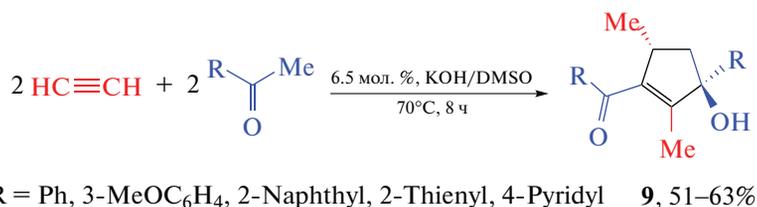


Схема 14. Синтез ацилциклопентенолов [43].

[45]). Циклопентенольный фрагмент входит в состав анти-ВИЧ препаратов carbovir [46] и abacavir [47], антибиотика аристеромицин [48]. Введение функциональных заместителей в циклопентеновое кольцо до сих пор остается синтетической проблемой [49–51]. Однореакторный синтез из простых и широкодоступных исходных веществ открывает новые возможности для поиска лекарственных препаратов в ряду производных циклопентена.

### III.3. Синтез фуранов

Неожиданно реагирует ацетилен со стерически загруженными кетонами в суперосновной си-

стеме KOH/DMSO (схема 17) [52]. В данном случае происходит самоорганизация двух молекул ацетилена и одной молекулы кетона в полизамещенные фураны **10**. Реакция охватывает большой ряд разнообразных по своей химической природе кетонов – мезитил-, антраценил-, фенилтиенил-, парацикофанил-, ферроценилкетоны и др.

Сборка фуранов (схема 18) начинается с присоединения кетона к ацетилену [38] прототропной перегруппировкой  $\beta,\gamma$ -ненасыщенного кетона в  $\alpha,\beta$ -ненасыщенный изомер (H), который присоединяет вторую молекулу ацетилена. Далее следуют внутримолекулярное O-винилирование аддукта **K** и ароматизация.

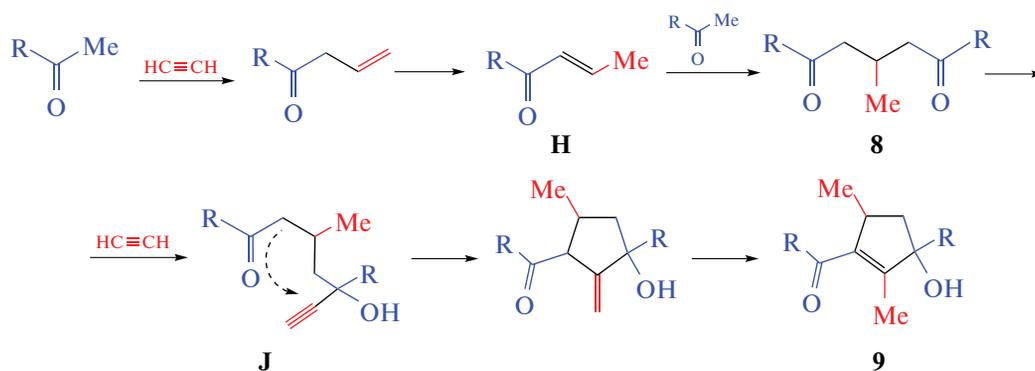


Схема 15. Схема образования ацилциклопентенолов [43].

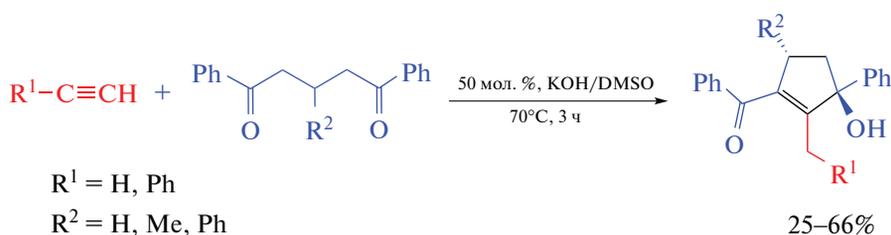


Схема 16. Синтез ацилциклопентенолов из ацетиленов и 1,5-дикетонов [43].

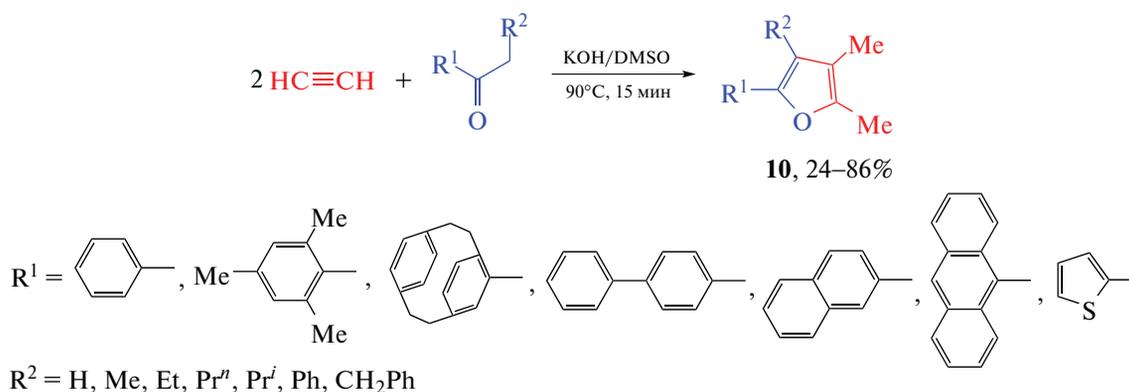


Схема 17. Синтез фуранов [52].

Обнаружено, что ацетилен и его замещенные в суперосновной системе NaOBu<sup>t</sup>/DMSO инициируют каскадное замыкание кольца α,β-этиленовых кетонов (халконов и их аналогов) в трудно доступные фураны с редким набором заместителей (схема 19) [53].

Фурановые структуры встречаются во многих биологически активных природных соединениях [54] и лекарствах [55, 56], включая противораковые препараты [57, 58], а также широко используются как интермедиаты в дизайне структурно разнообразных молекул [59] и функциональных групп [60]. Ввиду фармацевтической и синтети-

ческой важности фуранов, разработанные реакции могут стать простой альтернативой существующим методам построения фуранового цикла.

#### IV. 7-МЕТИЛЕН-6,8-ДИОКСАБИЦИКЛО[3.2.1]ОКТАНЫ КАК ИНТЕРМЕДИАТЫ ОРГАНИЧЕСКОГО СИНТЕЗА

##### IV.1. Синтез ацетилдигидропиранов

Функционализированный 3,4-дигидропирановый цикл – структурный фрагмент многих биологически активных природных молекул [61,

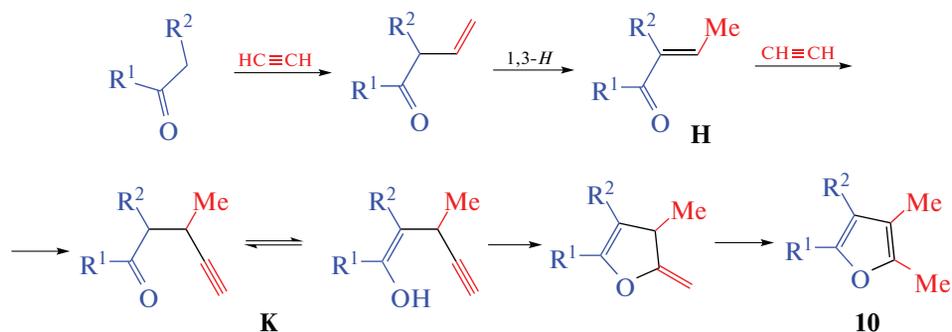


Схема 18. Схема образования фуранов [52].

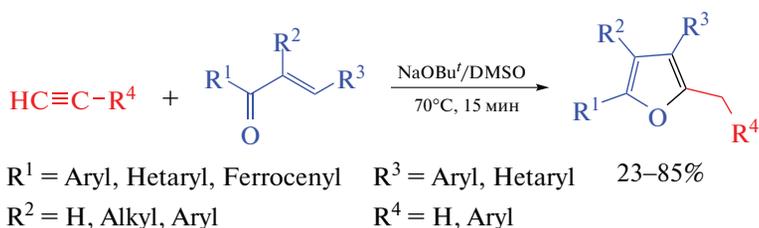


Схема 19. Синтез фуранов из ацетиленов и халконов [53].

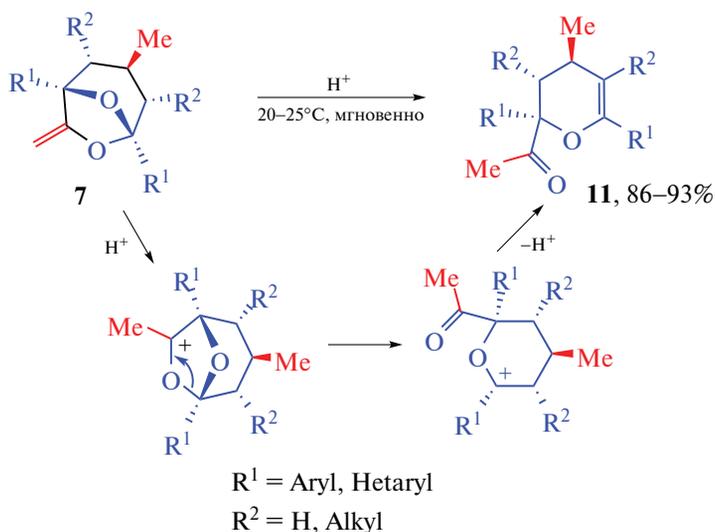


Схема 20. Синтез 2-ацетил-3,4-дигидропиранов [66].

62] и универсальный строительный блок в тонком органическом синтезе [63, 64]. Поиск методов построения и модификации 3,4-дигидропирановых структур непрерывно продолжается [65].

Обнаружено, что 7-метил-6,8-диоксабицикло[3.2.1]октаны **7** – продукты диастереоселективной самоорганизации ацетиленов и кетонов в системе KOH/DMSO – подвергаются кислотнокаталитической перегруппировке в диастереомерно чистые 2-ацетил-3,4-дигидропираны **11**. Реакция протекает мгновенно и практически количе-

ственно в присутствии следов кислот при комнатной температуре (схема 20) [66]. Перегруппировка включает протонирование двойной связи, трансформацию образующегося карбокатиона в ацетильную группу с разрывом одного из циклов по связи С–О и образование протонированного дигидропирана, элиминирование протона из которого завершает процесс.

Синтез 2-ацетил-3,4-дигидропиранов **11** может быть реализован в одну препаративную стадию из ацетилена и кетонов путем обработки реа-

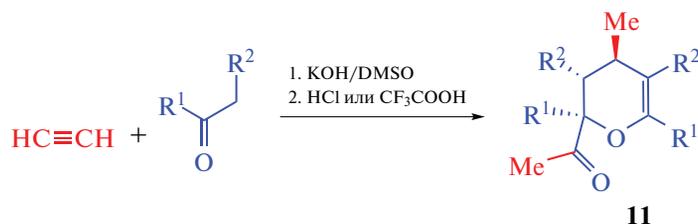


Схема 21. Синтез 2-ацетил-3,4-дигидропиранов из ацетилена и кетонов.

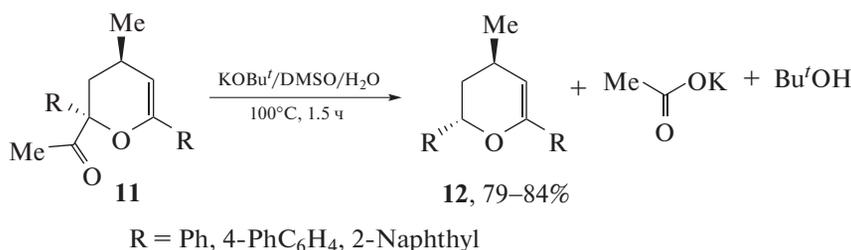


Схема 22. Деацелирование 2-ацетил-3,4-дигидропиранов [67].

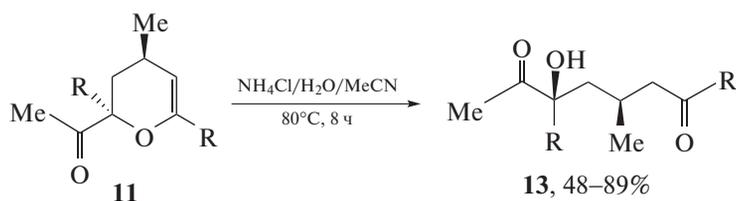


Схема 23. Синтез 5-гидрокси-1,6-дикетонов [68].

гентов сначала супероснованием KOH/DMSO, а затем кислотой (схема 21) без выделения промежуточных диоксабициклооктанов **7** [66].

Обнаружено неожиданно легкое деацелирование 2-ацетил-3,4-дигидропиранов **11** под действием системы KOBu'/DMSO в присутствии следовых количеств воды (схема 22) [67], которое приводит к новому семейству замещенных 3,4-дигидропиранов **12**.

При обработке водным раствором гидрохлорида аммония в ацетонитриле 2-ацетил-3,4-дигидропираны **11** диастереоселективно трансформируются в 5-гидрокси-1,6-дикетоны **13** (схема 23) [68] – молекулы, широко используемые для получения биологически активных карбо- и гетероциклов [69–72].

Похожая реакция имеет место при обработке дигидропиранов **11** гидрохлоридом гидроксил-амина в пиридине – происходит стереоселективное образование диоксимов 5-гидрокси-1,6-геп-

тандионов **14** с *E*-конфигурацией обеих оксимных функций (схема 24) [73].

Уникальные мостиковые нитроны – 8-окса-6-азабицикло[3.2.1]октен-оксиды **15** можно диастереоселективно синтезировать через ацетилдигидропираны **11**, которые после оксимирования подвергаются кислотнo-каталитическому замыканию цикла (схема 25) [74]. Предполагаемый механизм включает протонирование эндоциклической двойной связи с последующей внутримолекулярной циклизацией образующегося карбокатиона с участием неподеленной электронной пары атома азота оксимной функции.

Реакция охватывает широкий спектр субстратов, обеспечивает высокие выходы целевых продуктов со 100%-й диастереоселективностью. Учитывая исключительно богатую, постоянно развивающуюся химию циклических нитронов [75] и большое разнообразие их применения (например, в качестве спиновых ловушек для свободных радикалов в ЭПР-исследованиях биологических систем [75–78]), предложенный подход представ-

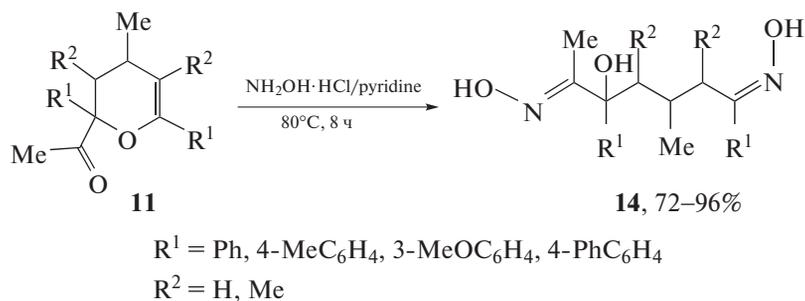


Схема 24. Синтез диосимов 5-гидрокси-1,6-гептандионов [73].

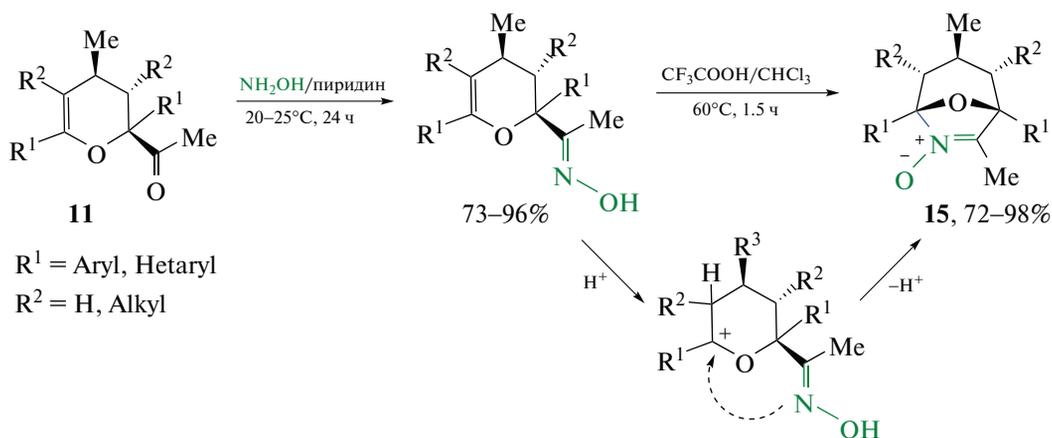


Схема 25. Синтез 8-окса-6-азабицикло[3.2.1]октеноксидов [74].

ляется перспективным для дизайна циклических нитронов.

Разработан простой способ получения диенильных производных 6,8-диоксабицикло[3.2.1]октанов **16** на основе ацетилдигидропиранов **11**. Синтез включает стереоселективное винилирование 2-ацетил-3,4-дигидропиранов **11** арил(гетарил)ацетиленами в присутствии супероснования [39] и кислотно-каталитическую циклизацию енольной формы образующегося аддукта (схема 26) [79].

Однореакторный синтез 2-ацетил-3,4-дигидропиранов из кетонов и ацетилена и обнаруженные их новые превращения существенно расширяют возможные области синтетического применения этих продуктов.

#### IV.2. Синтез ацилциклопентадиенов

Как указывалось выше (раздел IV.1, схема 20), 7-метил-6,8-диоксабицикло[3.2.1]октаны **7** в присутствии следовых количеств кислоты (комнатная температура, 1–2 мин) перегруппировываются в дигидропираны **11**. Найдено, что при длительном выдерживании (5–144 ч) в избытке кислоты (HCl, CF<sub>3</sub>COOH) при комнатной темпе-

ратуре бициклы **7** подвергаются более глубокой скелетной перегруппировке (схема 27) с образованием ацилциклопентадиенов **17** [80].

Селективность образования циклопентадиенов составляет ~90%: в основном образуются более стабильные изомеры **17** со сквозным сопряжением с участием арильного, 1,3-диенового и ароильного фрагментов, что подтверждается квантово-химическими расчетами [B3LYP/6-311G++(d,p)] [80].

Перегруппировка инициируется протонированием экзоциклической двойной связи с образованием катиона **L** (схема 28), превращающегося с разрывом связи C–O в катион **M**, в котором разрывается вторая связь C–O. Затем происходит миграция карбокатионного центра в положение, примыкающее к бензоильной группе. Карбокатион **N** высвобождает протон, образуя ненасыщенный 1,6-дикетон **O**. Далее следуют протонирование ацетильной группы и внутримолекулярная циклизация с участием двойной связи дикетона **O**.

Образование промежуточного циклического катиона **P** доказано его “перехватом” в виде стабильного производного **P'**, который образуется путем гашения катиона **P** противоионом хлора (схема 28). Структура **P'** была установлена с помо-

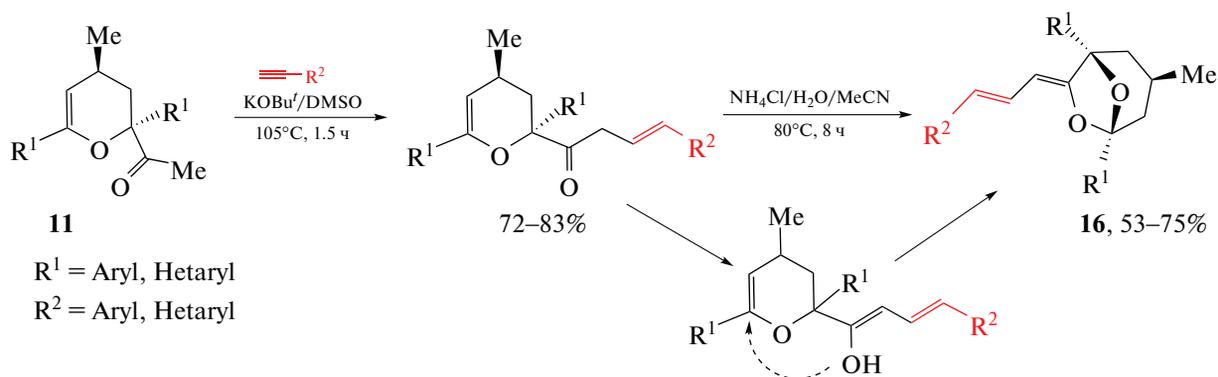
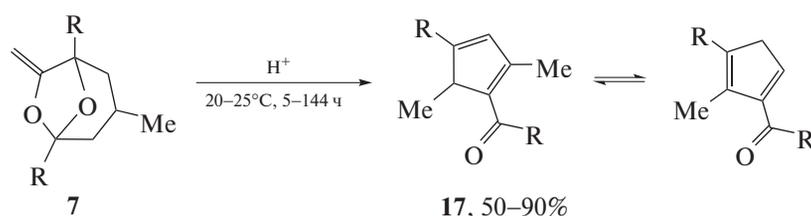


Схема 26. Синтез диенильных производных 6,8-диоксабицикло[3.2.1]октанов [79].



R = Ph, 4-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 3-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 4-PhC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 4-FC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 4-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 4-BrC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl

Схема 27. Синтез ацилциклопентадиенов [80].

шью рентгеноструктурного анализа его монокристалла [80]. Дальнейшая обработка циклопентана **P'** кислотой приводила к ожидаемому циклопентадиену (схема 28).

Реакция толерантна к различным диоксабицикло[3.2.1]октанам **7** с ароматическими, конденсированными ароматическими заместителями в бициклическом ядре, а также к субстратам с разнообразными заместителями в арильном кольце, что свидетельствует о ее общности. Методология обеспечивает беспрецедентный двухступенчатый переход от двух простых молекул (ацетилена и кетон) к уникально замещенным циклопентадиенам — реакционноспособным диеновым компонентам в реакции Дильса–Альдера [81], перспективным лигандам для комплексов переходных металлов, широко используемых в катализе [82–85].

#### IV.3. Гидрирование

##### 7-метилен-6,8-диоксабицикло[3.2.1]октанов

Реализовано селективное гидрирование экзоциклической двойной связи 7-метилен-6,8-диоксабицикло[3.2.1]октанов (схема 29) [86] с полным предотвращением ожидаемого гидронолиза ацетального фрагмента (распространенного для ацетальной системы [87, 88]). Синтезирован новый класс 7-алкилзамещенных 6,8-диоксабицик-

ло[3.2.1]октанов — ближайших производных феромонов насекомых семейства фронталина [34].

Селективное (без расщепления ацетальной связи C–O) гидрирование двойной связи бициклооктанов **7** реализуется при атмосферном давлении водорода в присутствии никеля Ренея (5 мол. %) и обеспечивает высокие выходы продуктов гидрирования.

#### IV.4. Гидротиилирование

##### 7-метилен-6,8-диоксабицикло[3.2.1]октанов

Реализовано радикальное [динитрил азобисизомасляной кислоты (ДАК) или УФ-облучение] регио- и стереоселективное гидротиилирование 7-метилен-6,8-диоксабицикло[3.2.1]октанов **7** с образованием нового семейства функционализированных бициклических ацеталей **18** (схема 30) [89].

Необычной особенностью этой свободно-радикальной реакции является ее ускорение в присутствии оснований, что связано с конкуренцией между кислотно-каталитической (под действием тиолов как SH-кислот) перегруппировкой бициклооктанов **7** в дигидропираны **11** (схема 20) и присоединением тиильного радикала по экзоциклической двойной связи (схема 30). Действительно, изомеризация замедляется по мере добавления основания, при этом скорость конкурентного свободно-радикального процесса увеличивается,

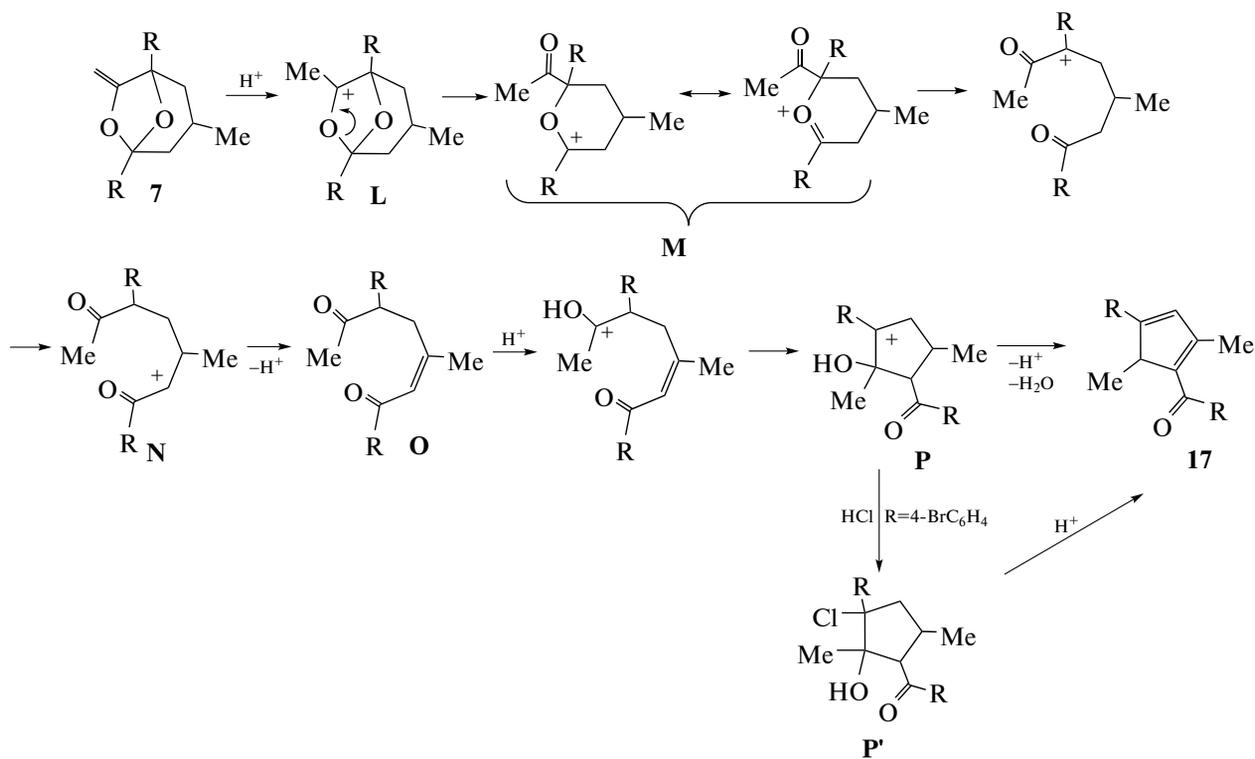


Схема 28. Схема образования ацилциклопентадиенов [80].

поскольку сохраняется высокая концентрация субстрата **7**.

#### IV.5. Синтез дигидро-1,3,4-оксадиазинов

Фармацевтически ценные дигидро-1,3,4-оксадиазины [90–92] уникальной мостиковой структуры **19** можно синтезировать на основе диастереоселективной реакции 6,8-диоксабицикло[3.2.1]октанов **7** с гидразин гидратом (схема 31) [93].

Синтез охватывает широкий спектр бициклооктанов **7** с алифатическими, ароматическими и конденсированными ароматическими заместителями в бициклическом ядре, а также с разнообраз-

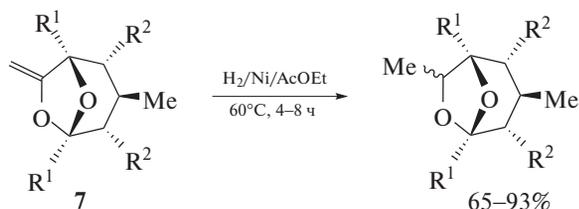
ными заместителями в арильных циклах, что подтверждает общность этой синтетической стратегии.

Последовательность сборки дигидро-1,3,4-оксадиазинов **19** инициируется протонированием экзоциклической двойной связи **7** (схема 32) и образованием дигидропирана **11** путем разрыва связи С–О и элиминирования протона [66]. Затем происходит образование гидразона **20**, протонирование эндоциклической двойной связи и внутримолекулярное присоединение второй NH<sub>2</sub>-группы.

Диастереоселективность сборки (схема 32) предопределяется циклической структурой промежуточного гидразона **20**, в котором NH<sub>2</sub>-группа может атаковать положение 6 только в аксиальном направлении, что приводит к единственной конфигурации этого атома углерода.

Предложенная схема образования (схема 32) подтверждается выделением и обработкой интермедиата **11a** гидразин гидратом, а также “перехватом” промежуточных гидразонов **20b** и их нагреванием в присутствии кислоты (схема 33).

Фактически разработанная стратегия включает двухстадийный переход от ацетилена, кетонов и гидразинов к диастереомерно чистым дигидро-1,3,4-оксадиазинам. По сравнению с до сих пор известными дигидро-1,3,4-оксадиазинами, синтезированные представители этой серии аннелированы с углеводородным фрагментом, что повы-



R<sup>1</sup> = Ph, 4-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 4-PhC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 3-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 2-Naphthyl  
R<sup>2</sup> = H, Me

Схема 29. Гидрирование 7-метилден-6,8-диоксабицикло[3.2.1]октанов [86].

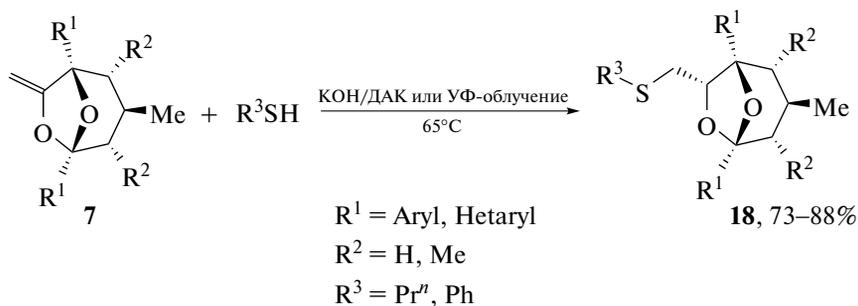


Схема 30. Гидроотилирование 7-метилена-6,8-диоксибицикло[3.2.1]октанов [89].

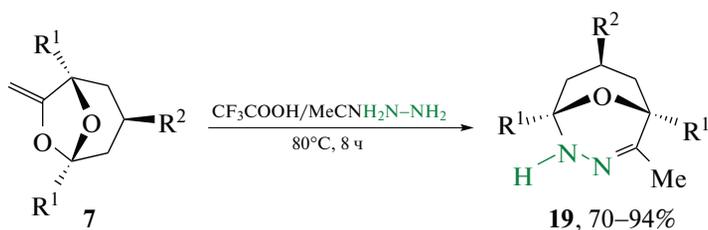


Схема 31. Синтез дигидро-1,3,4-оксадиазинов [93].

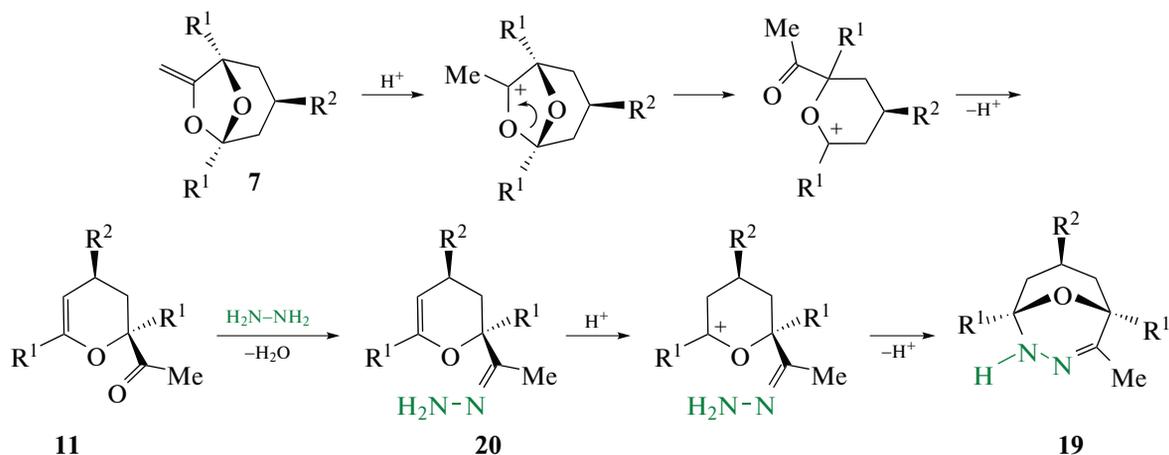


Схема 32. Схема образования дигидро-1,3,4-оксадиазинов.

шает их липофильность и, следовательно, биодоступность.

#### IV.6. Синтез *N*-ариламиноиндолов и *N*-ариламино-тиено[3,2-*b*]пирролов

Синтез и превращения индольных систем как широко распространенных структур живой материи (гормоны, передатчики нервных импульсов,

фундаментальные аминокислоты, регуляторы роста) продолжают представлять интерес и являются объектом многочисленных оригинальных исследований и обзоров, например, [94–96]. Одним из наиболее значимых подсемейств индолов являются *N*-аминоиндолы, производные которых проявляют перспективные биологические свойства, например, коммерческое ноотропное лекарство бесипирдин для лечения болезни

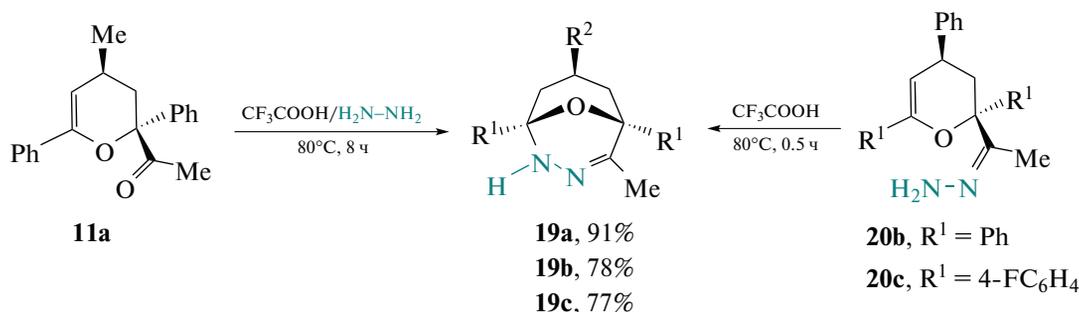


Схема 33. Циклизация интермедиатов в дигидро-1,3,4-оксадиазины.

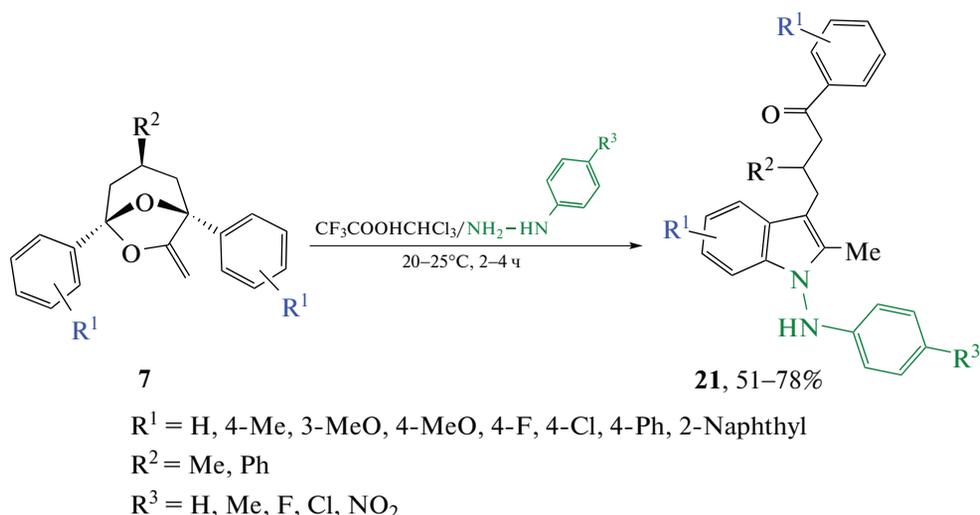


Схема 34. Синтез индолов [105].

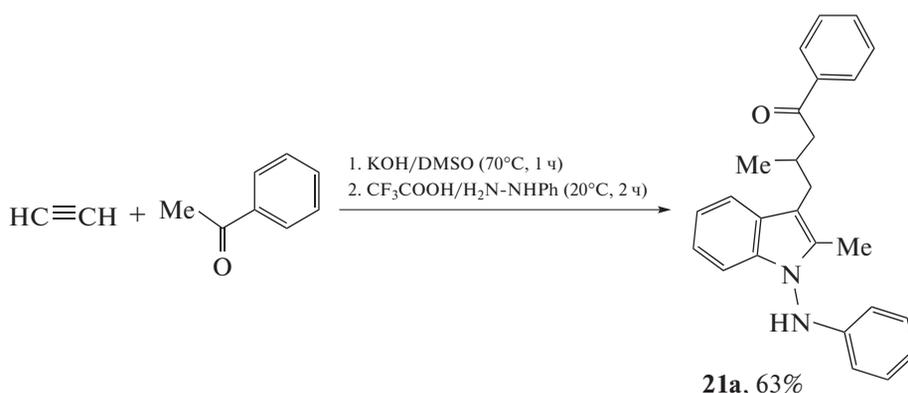
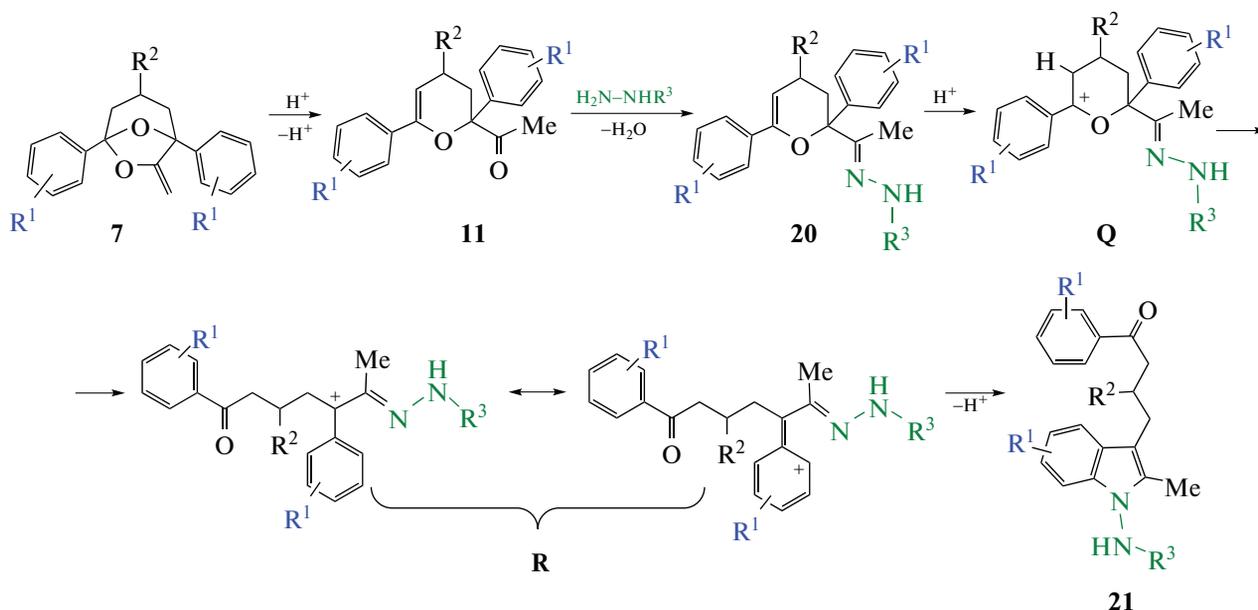
Альцгеймера [97, 98]. Кроме того, *N*-аминоиндолные производные часто используются как исходные соединения для построения более сложных азотсодержащих гетероциклов [99, 100]. Тщательное изучение литературы выявило лишь ограниченное число способов получения *N*-аминоиндолов, которые базируются, в основном, на прямом аминировании индолов [101]. Недавно появились публикации по Rh-катализируемым синтезам *N*-аминоиндолов с использованием циклизации ацилгидразинов с диазосоединениями [102] или алкинами [103], а также трехкомпонентное аннелирование арилгидразинов, диазосоединений и кетонов [104].

Разработана уникальная стратегия построения функционализированных *N*-аминоиндолов **21** с использованием кислотно-каталитической каскадной рециклизации 7-метил-6,8-диоксабицикло[3.2.1]октанов **7** под действием арилгидразинов (схема 34) [105]. Субстраты **7**, легко синтезируемые из ацетилена и кетонов/1,5-дикетонов [31, 42] в одну препаративную стадию, реагируют с арилгидразидами в исключительно мягких

условиях (комнатная температура, 2–4 ч), образуя широкий ряд функционализированных *N*-аминоиндолов.

Последовательность формирования индолов **21** включает перегруппировку соединения **7** в ацилдигидропиран **11** [66], образование гидразона с последующим протонированием эндоциклической двойной связи (схема 35). Интермедиат **Q** трансформируется с раскрытием цикла в карбокатион **R**. Образование карбокатиона **R** должно быть термодинамически выгодно, благодаря распределению его положительного заряда на бензольное кольцо (катион бензильного типа) и гидразоновый фрагмент (катион аллильного типа). Замыкание индольного кольца происходит путем атаки карбокатионоподобного *o*-положения бензольного кольца на иминный атом азота.

На примере индола **21a** показано, что синтез может быть реализован как одnoreакторный непосредственно из ацетилена и кетонов путем последовательной реакции кетонов с ацетиленом в присутствии системы KOH/DMSO с последующей обработкой реакционной смеси (гексаново-



го экстракта) трифторуксусной кислотой и фенилгидразином (схема 36) [105].

Насколько нам известно, не существует примеров подобного построения индолов из простых и легко доступных исходных соединений (фактически из ацетилена и кетонов), что представляет собой альтернативный способ их получения. Кроме того, синтез не требует присутствия переходных металлов. Это позволяет избежать проблем, связанных с отделением примесей, содержащих следы переходных металлов, что является важным для фармацевтической промышленности [106].

Предложенная методология построения N-аминоиндольного цикла [105] легко распространяется на 7-метилен-6,8-диоксабицикло[3.2.1]октаны, синтезированные из ацилтиофенов и ацетилена, что

обеспечивает простой путь к построению N-арил-амино-тиено[3,2-*b*]пирролов **22** (схема 37) [107].

Показано [107], что синтез N-ариламино-тиено[3,2-*b*]пирролов может быть реализован в одну препаративную стадию из ацетилена и ацилтиофенов путем обработки реагентов сначала супероснованием KOH/DMSO (70°C, 1 ч), а затем арилгидразином в присутствии кислоты (50°C, 4 ч).

## V. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В обзоре кратко проанализированы недавно открытые и уже получившие дальнейшее развитие реакции самоорганизации ацетилена с аминами и кетонами, катализируемые супероснованиями и завершающиеся селективным образованием сложных молекулярных структур, состоящих из не-

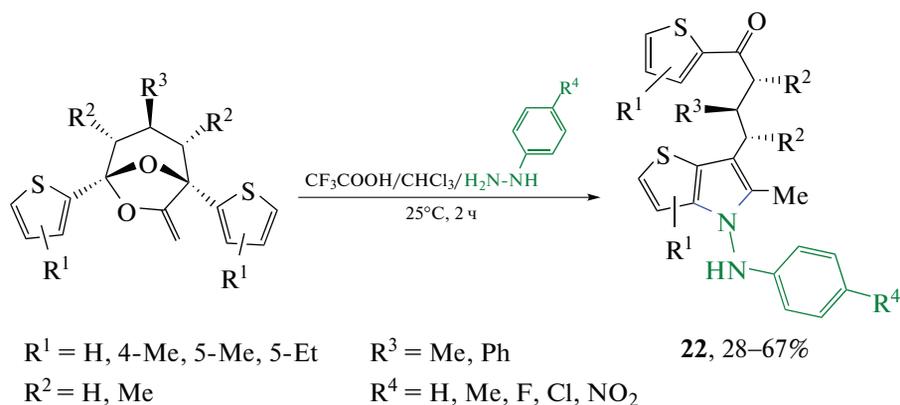


Схема 37. Синтез *N*-ариламино-тиено[3,2-*b*]пирролов [107].

скольких молекул стартовых реагентов. Организуемая и ведущая роль в этих процессах принадлежит ацетилену благодаря его двойственной реакционной способности, что особенно выражено в присутствии супероснований типа гидроксид (алкоксид) щелочного металла/DMSO. Эти реакции, согласно квантовохимическим расчетам [108–110], характеризуются повышенной свободной энергией анионов за счет их десольватации и активацией тройной связи вследствие комплексообразования с катионами щелочных металлов. В переходных состояниях таких процессов участвуют комплексы гидроксидов (алкоксидов) щелочных металлов с несколькими молекулами DMSO и реагентами, что снижает активационные барьеры реакций [111–117].

Важно, что обнаруженные уникальные химические превращения основаны на использовании простейших реагентов, протекают в мягких условиях в присутствии доступных и удобных в обращении (не требуют абсолютных условий) сверхосновных систем. Большинство элементарных актов этих синтезов являются реакциями присоединения (идут без образования побочных продуктов) и, следовательно, представляют собой процессы, отвечающие требованиям “зеленой химии” как атом-экономные, одnoreакторные и реализующиеся в одну препаративную стадию.

Явление самоорганизации сложных молекул с участием ацетилена становится сейчас основой стереоселективного синтеза самых разнообразных потенциально полезных соединений, зачастую близких к природным структурам. Благодаря наличию в синтезированных продуктах кратных связей и функциональных групп, они далее легко вовлекаются в каскадные процессы в присутствии других простейших реагентов (кислот, ацетиленов, гидроксилamina, гидразинов и др.) с образованием еще более сложных молекул. Фактически обеспечивается двухстадийный переход от ацетилена и других малых молекул к высокоор-

ганизованным структурам большой практической значимости.

#### ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Обзор подготовлен при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 19-13-00052).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Doerksen R.S., Meyer C.C., Krische M.J. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2019. V. 58. P. 14055–14064. <https://doi.org/10.1002/anie.201905532>
2. Trotsuş I.-T., Zimmermann T., Schüth F. // *Chem. Rev.* 2014. V. 114. P. 1761–1782. <https://doi.org/10.1021/cr400357r>
3. Li G., Liu Q., Liu Z., Zhang Z.C., Li C., Wu W. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2010. V. 49. P. 8480–8483. <https://doi.org/10.1002/anie.201004169>
4. Qing L., Qingya L., Renxing W., Tao X., Zhenyu L. // *CIESC Journal.* 2013. V. 64. P. 2573–2579. <https://doi.org/10.3969/j.issn.0438-1157.2013.07.036>
5. Trofimov B.A., Schmidt E.Yu. // *Acc. Chem. Res.* 2018. V. 51. P. 1117–1130. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.7b00618>
6. Olmstead W.N., Margolin Z., Bordwell F.G. // *J. Org. Chem.* 1980. V. 45. P. 3295–3299. <https://doi.org/10.1021/jo01304a032>
7. Yuan Y., Thomé I., Kim S.H., Chen D., Beyer A., Bonnamour J., Zuidema E., Chang S., Bolm C. // *Adv. Synth. Catal.* 2010. V. 352. P. 2892–2898. <https://doi.org/10.1002/adsc.201000575>
8. Trofimov B.A. // *Curr. Org. Chem.* 2002. V. 6. P. 1121–1162. <https://doi.org/10.2174/1385272023373581>
9. Trofimov B.A., Mikhaleva A.I., Schmidt E.Yu., Sobenina L.N. *Chemistry of Pyrroles.* CRC Press, 2014. 381 p.
10. Schmidt E.Yu., Semenova N.V., Ivanova E.V., Bidusenko I.A., Trofimov B.A. // *Mendeleev Commun.* 2020. V. 30. P. 109–111. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2020.01.036>

11. *Bidusenko I.A., Schmidt E.Yu., Ushakov I.A., Trofimov B.A.* // Eur. J. Org. Chem. 2018. P. 4845–4849. <https://doi.org/10.1002/ejoc.201800850>
12. *Schmidt E.Yu., Bidusenko I.A., Protsuk N.I., Demyanov Y.V., Ushakov I.A., Trofimov B.A.* // Eur. J. Org. Chem. 2019. P. 5875–5881. <https://doi.org/10.1002/ejoc.201900932>
13. *Schmidt E.Yu., Bidusenko I.A., Protsuk N.I., Demyanov Y.V., Ushakov I.A., Vashchenko A.V., Trofimov B.A.* // J. Org. Chem. 2020. V. 85. P. 3417–3425. <https://doi.org/10.1021/acs.joc.9b03192>
14. *Gokel G.W.* Crown Ethers. Encyclopedia of Supramolecular Chemistry. Marcel: Dekker, 2004. P. 326–333.
15. *Reppe W., Schweckendiek W.* // Liebigs Ann. Chem. 1948. V. 560. P. 104–116. <https://doi.org/10.1002/jlsc.19485600104>
16. *Reppe W., Schlichting O., Klager K., Toepel T.* // Liebigs Ann. Chem. 1948. V. 560. P. 1–92. <https://doi.org/10.1002/jlsc.19485600102>
17. *Schmidt E.Yu., Semenova N.V., Ivanova E.V., Ushakov I.A., Trofimov B.A.* // Mendeleev Commun. 2020. V. 30. P. 315–317. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2020.05.018>
18. *Battersby A.R., Fookes C.J.R., Matcham G.W.J., McDonald E.* // Nature. 1980. 285. P. 17–21. <https://doi.org/10.1038/285017a0>
19. *Robben U., Lindner I., Gärtner W.* // J. Am. Chem. Soc. 2008. V. 130. P. 11303–11311. <https://doi.org/10.1021/ja076728y>
20. *Sorek H., Rudi A., Akinin M., Gaydou E.M., Kashman Y.* // J. Nat. Prod. 2010. V. 73. P. 456–458. <https://doi.org/10.1021/np900500c>
21. *Martín-Santos C., Jarava-Barrera C., Parra A., Esteban F., Navarro-Ranninger C., Alemán J.* // ChemCatChem. 2012. V. 4. P. 976–979. <https://doi.org/10.1002/cctc.201200104>
22. *Ragaini F., Cenini S., Borsani E., Dompé M., Gallo E.* // Organometallics. 2001. V. 20. P. 3390–3398. <https://doi.org/10.1021/om010076j>
23. *Roskamp E.J., Dragovich P.S., Hartung Jr. J.B., Pedersen S.F.* // J. Org. Chem. 1989. V. 54. P. 4736–4737. <https://doi.org/10.1021/jo00281a006>
24. *Hashimoto T., Maruoka K.* // Org. Biomol. Chem. 2008. V. 6. P. 829–835. <https://doi.org/10.1039/B716062C>
25. *Ohfuné Y., Oe K., Namba K., Shinada T.* // Heterocycles. 2012. V. 85. P. 2617–2649. <https://doi.org/10.3987/REV-12-746>
26. *Abdel-Meguid S.S., Zhao B., Murthy K.H.M., Winborne E., Choi J.K., DesJarlais R.L., Minnich M.D., Culp J.S., Debouck C., Tomaszek Jr. T.A., Meek T.D., Dreyer G.B.* // Biochemistry. 1993. V. 32. P. 7972–7980. <https://doi.org/10.1021/bi00082a019>
27. *Enders D., Jegelka U., Dücker B.* // Angew. Chem. 1993. V. 32. P. 423–425. <https://doi.org/10.1002/anie.199304231>
28. *Schmidt E.Yu., Semenova N.V., Ushakov I.A., Vashchenko A.V., Trofimov B.A.* // Org. Lett. 2021. V. 23. P. 4743–4748. <https://doi.org/10.1021/acs.orglett.1c01460>
29. *Sridharan V., Ribelles P., Estévez V., Villacampa M., Ramos M.T., Perumal P.T., Menéndez J.C.* // Chem. Eur. J. 2012. V. 18. P. 5056–5063. <https://doi.org/10.1002/chem.201103562>
30. *Jin C.-Y., Wang Y., Liu Y.-Z., Shen C., Xu P.-F.* // J. Org. Chem. 2012. V. 77. P. 11307–11312. <https://doi.org/10.1021/jo301886j>
31. *Trofimov B.A., Schmidt E.Yu., Ushakov I.A., Mikhaleva A.I., Zorina N.V., Protsuk N.I., Senotrusova E.Yu., Skital'tseva E.V., Kazheva O.N., Alexandrov G.G., Dyachenko O.A.* // Eur. J. Org. Chem. 2009. P. 5142–5145. <https://doi.org/10.1002/ejoc.200900853>
32. *Schmidt E.Yu., Bidusenko I.A., Cherimichkina N.A., Ushakov I.A., Trofimov B.A.* Polycyclic Bridgehead Acetals with Enol Functionality: One-Pot Assembly from Aliphatic Ketones and Acetylene in KOH/DMSO Suspension // Tetrahedron. 2016. V. 72. P. 4510–4517. <https://doi.org/10.1016/j.tet.2016.06.010>
33. *Zhang W., Tong R.* Synthetic Approaches To Construct the 6,8-DOBCO Framework in Natural Products // J. Org. Chem. 2016. V. 81. P. 2203–2212. <https://doi.org/10.1021/acs.joc.6b00246>
34. *Schulz S.* (ed.) Pheromone and Other Semiochemicals I. Heidelberg: Springer, 2004. 241 p. <https://doi.org/10.1007/b96138>
35. *Greenwood D.R., Comeskey D., Hunt M.B., Rasmussen L.E.L.* // Nature. 2005. V. 438. P. 1097–1098. <https://doi.org/10.1038/4381097a>
36. *Ding Y., Su Y., Guo H., Yang F., Mao H., Gao X., Zhu Z., Tu G.* // J. Nat. Prod. 2010. V. 73. P. 270–274. <https://doi.org/10.1021/np900670b>
37. *Liu J.-H., Jin Y., Long Y.-Q.* // Tetrahedron. 2010. V. 66. P. 1267–1273. <https://doi.org/10.1016/j.tet.2009.12.024>
38. *Trofimov B.A., Schmidt E.Yu., Ushakov I.A., Zorina N.V., Skital'tseva E.V., Protsuk N.I., Mikhaleva A.I.* // Chem. Eur. J. 2010. V. 16. P. 8516–8521. <https://doi.org/10.1002/chem.201000227>
39. *Trofimov B.A., Schmidt E.Yu., Zorina N.V., Ivanova E.V., Ushakov I.A.* // J. Org. Chem. 2012. V. 77. P. 6880–6886. <https://doi.org/10.1021/jo301005p>
40. *Trofimov B.A., Schmidt E.Yu., Zorina N.V., Ivanova E.V., Ushakov I.A., Mikhaleva A.I.* // Adv. Synth. Catal. 2012. V. 354. P. 1813–1818. <https://doi.org/10.1002/adsc.201200210>
41. *Shabalin D.A., Dvorko M.Yu., Schmidt E.Yu., Trofimov B.A.* // Org. Biomol. Chem. 2021. V. 19. P. 2703–2715. <https://doi.org/10.1039/D1OB00193K>
42. *Schmidt E.Yu., Bidusenko I.A., Protsuk N.I., Ushakov I.A., Trofimov B.A.* // Eur. J. Org. Chem. 2013. P. 2453–2460. <https://doi.org/10.1002/ejoc.201201700>
43. *Schmidt E.Yu., Trofimov B.A., Bidusenko I.A., Cherimichkina N.A., Ushakov I.A., Protsuk N.I., Gatilov Y.V.* // Org. Lett. 2014. V. 16. P. 4040–4043. <https://doi.org/10.1021/ol501881e>
44. *Li Z., Nakashige M., Chain W.J.* // J. Am. Chem. Soc. 2011. V. 133. P. 6553–6556. <https://doi.org/10.1021/ja201921j>

45. Wood J.L., Pujanauski B.G., Sarpong R. // *Org. Lett.* 2009. V. 11. P. 3128–3131.  
<https://doi.org/10.1021/ol9010008>
46. Vince R., Hua M., Brownell J., Lavelle G.C., Qualls J., Shannon W.M. // *Nucleosides and Nucleotides*. 1989. V. 8. P. 1127–1128.  
<https://doi.org/10.1080/07328318908054307>
47. Yuen G.J., Weller S., Pakes G.E. // *Clinical Pharmacokinetics*. 2008. V. 47. P. 351–371.  
<https://doi.org/10.2165/00003088-200847060-00001>
48. Arita M., Adachi K., Ito Y., Sawai H., Ohno M. // *J. Am. Chem. Soc.* 1983. V. 105. P. 4049–4055.  
<https://doi.org/10.1021/ja00350a050>
49. Luparia M., Vadalà A., Zaroni G., Vidari G. // *Org. Lett.* 2006. V. 8. P. 2147–2150.  
<https://doi.org/10.1021/ol060654y>
50. Yang Y.-X., Li Z., Feng H.-J., Chen G.-R., Li Y.-C. // *Tetrahedron Lett.* 2010. V. 51. P. 3848–3851.  
<https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2010.05.069>
51. Jenkins A.D., Herath A., Song M., Montgomery J. // *J. Am. Chem. Soc.* 2011. V. 133. P. 14460–14466.  
<https://doi.org/10.1021/ja206722t>
52. Schmidt E.Yu., Bidusenko I.A., Cherimichkina N.A., Ushakov I.A., Borodina T.N., Smirnov V.I., Trofimov B.A. // *Chem. Eur. J.* 2015. V. 21. P. 15944–15946.  
<https://doi.org/10.1002/chem.201503256>
53. Trofimov B.A., Bidusenko I.A., Schmidt E.Yu., Ushakov I.A., Vashchenko A.V. // *Asian J. Org. Chem.* 2017. V. 6. P. 707–711.  
<https://doi.org/10.1002/ajoc.201700085>
54. Keay B.A., Hokins J.M., Dibble P.W. *Comprehensive Heterocyclic Chemistry III*. Amsterdam: Elsevier, 2008. p. 571.
55. Huang X., Peng B., Luparia M., Gomes L.F.R., Veiros L.F., Maulide N. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2012. V. 51. P. 8886–8890.  
<https://doi.org/10.1002/anie.201203637>
56. Lee K., Lee J.-H., Boovanahalli S.K., Choi Y., Choo S.-J., Yoo I., Kim D.H., Yun M.Y., Lee G.W., Song G.Y. // *Eur. J. Med. Chem.* 2010. V. 45. P. 5576–5584.  
<https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2010.09.006>
57. Prasanna R., Purushothaman S., Raghunathan R. // *Tetrahedron Lett.* 2014. V. 55. P. 6631–6634.  
<https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2014.10.075>
58. Huang Q., Rawal V.H. // *Org. Lett.* 2006. V. 8. P. 543–545.  
<https://doi.org/10.1021/ol053054s>
59. Gribble G., Joule J. (eds.) *Progress in Heterocyclic Chemistry*. Vol. 17. Elsevier, 2005.
60. Meyers A.I. *Heterocycles in Organic Synthesis*. New York: Wiley-Interscience, 1974. 352 p.
61. Kumar S., Malachowski W.P., DuHadaway J.B., LaLonde J.M., Carroll P.J., Jaller D., Metz R., Prendergast G.C., Muller A.J. // *J. Med. Chem.* 2008. V. 51. P. 1706–1718.  
<https://doi.org/10.1021/jm7014155>
62. Xu Z., Li Y., Xiang Q., Pei Z., Liu X., Lu B., Chen L., Wang G., Pang J., Lin Y. // *J. Med. Chem.* 2010. V. 53. P. 4642–4653.  
<https://doi.org/10.1021/jm1001502>
63. Inoue M. // *Chem. Rev.* 2005. V. 105. P. 4379–4405.  
<https://doi.org/10.1021/cr0406108>
64. Smith A.B., Fox R.J., Razler T.M. // *Acc. Chem. Res.* 2008. V. 41. P. 675–687.  
<https://doi.org/10.1021/ar700234r>
65. Desimoni G., Faita G., Quadrelli P. // *Chem. Rev.* 2018. V. 118. P. 2080–2248.  
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00322>
66. Schmidt E.Yu., Trofimov B.A., Zorina N.V., Mikhaleva A.I., Ushakov I.A., Skital'tseva E.V., Kazheva O.N., Alexandrov G.G., Dyachenko O.A. // *Eur. J. Org. Chem.* 2010. P. 6727–6730.  
<https://doi.org/10.1002/ejoc.201001229>
67. Schmidt E.Yu., Tatarinova I.V., Ushakov I.A., Trofimov B.A. // *Mendeleev Commun.* 2018. V. 28. P. 145–146.  
<https://doi.org/10.1016/j.mencom.2018.03.011>
68. Schmidt E.Yu., Semenova N.V., Ushakov I.A., Vashchenko A.V., Trofimov B.A. // *Mendeleev Commun.* 2019. V. 29. P. 17–18.  
<https://doi.org/10.1016/j.mencom.2019.01.004>
69. Ong C.W., Chen C.M., Wang L.H., Jan J.J. // *J. Org. Chem.* 1998. V. 63. P. 9131–9134.  
<https://doi.org/10.1021/jo981566x>
70. Tormo J., Hays D.S., Fu G.C. // *J. Org. Chem.* 1998. V. 63. P. 201–202.  
<https://doi.org/10.1021/jo971574y>
71. Bouillon J.-P., Portella C., Bouquant J., Humbel S. // *J. Org. Chem.* 2000. V. 65. P. 5823–5830.  
<https://doi.org/10.1021/jo005544y>
72. Miyahara Y., Ito Y.N. // *J. Org. Chem.* 2014. V. 79. P. 6801–6807.  
<https://doi.org/10.1021/jo5006137>
73. Schmidt E.Yu., Tatarinova I.V., Protsuk N.I., Ushakov I.A., Trofimov B.A. // *Mendeleev Commun.* 2018. V. 28. P. 143–144.  
<https://doi.org/10.1016/j.mencom.2018.03.010>
74. Schmidt E.Yu., Tatarinova I.V., Ushakov I.A., Vashchenko A.V., Trofimov B.A. // *J. Org. Chem.* 2020. V. 85. P. 6732–6740.  
<https://doi.org/10.1021/acs.joc.0c00742>
75. Feuer H. (ed.) *Nitrile Oxides, Nitrones, and Nitronates in Organic Synthesis: Novel Strategies in Synthesis*. NJ: Wiley, 2008. 753 p.
76. Fevig T.L., Bowen S.M., Janowick D.A., Jones B.K., Munson H.R., Ohlweile D.F., Thomas C.E. // *J. Med. Chem.* 1996. V. 39. P. 4988–4996.  
<https://doi.org/10.1021/jm960243v>
77. Thomas C.E., Bernardelli P., Bowen S.M., Chaney S.F., Friedrich D., Janowick D.A., Jones B.K., Keeley F.J., Kehne J.H., Ketteler B., Ohlweiler D.F., Paquette L.A., Robke D.J., Fevig T.L. // *J. Med. Chem.* 1996. № 39. P. 4997–5004.  
<https://doi.org/10.1021/jm960244n>
78. Bottle S.E., Hanson G.R., Micallef A.S. // *Org. Biomol. Chem.* 2003. V. 1. P. 2585–2589.  
<https://doi.org/10.1039/B300644A>
79. Schmidt E.Yu., Tatarinova I.V., Semenova N.V., Protsuk N.I., Ushakov I.A., Trofimov B.A. // *J. Org. Chem.* 2018. V. 83. P. 10272–10280.  
<https://doi.org/10.1021/acs.joc.8b01449>

80. Schmidt E.Yu., Bidusenko I.A., Ushakov I.A., Vashchenko A.V., Trofimov B.A. // *Org. Lett.* 2017. V. 19. P. 3127–3130.  
<https://doi.org/10.1021/acs.orglett.7b01254>
81. Mark H.F. (ed.) *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*. Wiley & Sons, 2007. P. 313–314.
82. Resconi L., Cavallo L., Fait A., Piemontesi F. // *Chem. Rev.* 2000. V. 100. P. 1253–1346.  
<https://doi.org/10.1021/cr9804691>
83. Hlatky G.G. // *Chem. Rev.* 2000. V. 100. P. 1347–1376.  
<https://doi.org/10.1021/cr9902401>
84. Fink G., Steinmetz B., Zechlin J., Przybyla C., Tesche B. // *Chem. Rev.* 2000. V. 100. P. 1377–1390.  
<https://doi.org/10.1021/cr9804689>
85. Alt H.G., Koeppl A. // *Chem. Rev.* 2000. V. 100. P. 1205–1222.  
<https://doi.org/10.1021/cr9804700>
86. Schmidt E.Yu., Bidusenko I.A., Ushakov I.A., Trofimov B.A. // *Mendeleev Commun.* 2018. V. 28. P. 513–514.  
<https://doi.org/10.1016/j.mencom.2018.09.021>
87. Gozlan C., Lafon R., Duguet N., Redl A., Lemaire M. // *RSC Adv.* 2014. V. 4. P. 50653–50661.  
<https://doi.org/10.1039/C4RA09350J>
88. Gozlan C., Deruer E., Duclos M.-C., Molinier V., Aubry J.-M., Redl A., Duguet N., Lemaire M. // *Green Chem.* 2016. V. 18. P. 1994–2004.  
<https://doi.org/10.1039/C5GC02131F>
89. Schmidt E.Yu., Bidusenko I.A., Ushakov I.A., Protsuk N.I., Trofimov B.A. // *Synthesis.* 2018. V. 50. P. 2624–2630.  
<https://doi.org/10.1055/s-0036-1591990>
90. Ke S., Qian X., Liu F., Wang N., Yang Q., Li Z. // *Eur. J. Med. Chem.* 2009. V. 44. P. 2113–2121.  
<https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2008.10.015>
91. Mohareb R.M., Mohamed A.A. // *Molecules.* 2010. V. 15. P. 3602–3617.  
<https://doi.org/10.3390/molecules15053602>
92. Ke S., Cao X., Liang Y., Wang K., Yang Z. // *Mini-Rev. Med. Chem.* 2011. V. 11. P. 642–657.  
<https://doi.org/10.2174/138955711796268769>
93. Schmidt E.Yu., Semenova N.V., Ivanova E.V., Tatarinova I.V., Ushakov I.A., Vashchenko A.V., Trofimov B.A. Acetylene-based // *Chem. Commun.* 2019. V. 55. P. 2632–2635.  
<https://doi.org/10.1039/C9CC00315K>
94. Bartoli G., Bencivenni G., Dalpozzo R. // *Chem. Soc. Rev.* 2010. V. 39. P. 4449–4465.  
<https://doi.org/10.1039/B923063G>
95. de Sá Alves F.R., Barreiro E.J., Fraga C.A. // *Mini-Rev. Med. Chem.* 2009. V. 9. P. 782–793.  
<https://doi.org/10.2174/138955709788452649>
96. Zhang M.-Z., Chen Q., Yang G.-F. // *Eur. J. Med. Chem.* 2015. V. 89. P. 421–441.  
<https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2014.10.065>
97. Klein J.T., Davis L., Olsen G.E., Wong G.S., Huger F.P., Smith C.P., Petko W.W., Cornfeldt M., Wilker J.C., Blitzer R.D., Landau E., Haroutunian V., Martin L.L., Effland R.C. // *J. Med. Chem.* 1996. V. 39. P. 570–581.  
<https://doi.org/10.1021/jm9506433>
98. Smith C.P., Bores G.M., Petko W., Li M., Selk D.E., Rush D.K., Camacho F.J., Winslow T., Fishkin R., Cunningham D.M., Brooks K.M., Roehr J., Hartman H.B., Davis L., Vargas H.M. // *J. Pharmacol. Exp. Ther.* 1997. V. 280. P. 710–720. <https://jpet.aspetjournals.org/content/280/2/710>
99. Smith III A.B., Davulcu A.H., Kürti L. // *Org. Lett.* 2006. V. 8. P. 1669–1672.  
<https://doi.org/10.1021/ol0602912>
100. Smith III A.B., Kürti L., Davulcu A.H. // *Org. Lett.* 2006. V. 8. P. 2167–2170.  
<https://doi.org/10.1021/ol0606536>
101. Hynes J., Doubleday W.W., Dyckman A.J., Godfrey Jr. J.D., Grosso J.A., Kiau S., Leftheris K. // *J. Org. Chem.* 2004. V. 69. P. 1368–1371.  
<https://doi.org/10.1021/jo035587p>
102. Liang Y., Yu K., Li B., Xu S., Song H., Wang B. // *Chem. Commun.* 2014. V. 50. P. 6130–6133.  
<https://doi.org/10.1039/C4CC01520G>
103. Li D.Y., Chen H.J., Liu P.N. // *Org. Lett.* 2014. V. 16. P. 6176–6179.  
<https://doi.org/10.1021/ol5030794>
104. Yang Z., Lin X., Wang L., Cui X. // *Org. Chem. Front.* 2017. V. 4. P. 2179–2183.  
<https://doi.org/10.1039/C7QO00541E>
105. Schmidt E.Yu., Semenova N.V., Tatarinova I.V., Ushakov I.A., Vashchenko A.V., Trofimov B.A. // *Org. Lett.* 2019. V. 21. P. 4275–4279.  
<https://doi.org/10.1021/acs.orglett.9b01452>
106. Garrett C.E., Prasad K. // *Adv. Synth. Catal.* 2004. V. 346. P. 889–900.  
<https://doi.org/10.1002/adsc.200404071>
107. Schmidt E.Yu., Semenova N.V., Tatarinova I.V., Ushakov I.A., Vashchenko A.V., Trofimov B.A. // *Eur. J. Org. Chem.* 2021. P. 2802–2806.  
<https://doi.org/10.1002/ejoc.202100377>
108. Московская Т.Э., Витковская Н.М., Трофимов Б.А. // *Изв. АН СССР. Сер. хим.* 1982. № 4. С. 891–895.
109. Московская Т.Э., Витковская Н.М., Бернштейн В.Г., Трофимов Б.А. // *Изв. АН СССР. Сер. хим.* 1982. № 7. С. 1474–1476.
110. Витковская Н.М., Московская Т.Э., Трофимов Б.А. // *Изв. АН СССР. Сер. хим.* 1982. № 7. С. 1477–1479.
111. Vitkovskaya N.M., Kobychew V.B., Bobkov A.S., Orel V.B., Schmidt E.Yu., Trofimov B.A. // *J. Org. Chem.* 2017. V. 82. P. 12467–12476.  
<https://doi.org/10.1021/acs.joc.7b02263>
112. Vitkovskaya N.M., Orel V.B., Kobychew V.B., Bobkov A.S., Larionova E.Yu., Trofimov B.A. // *J. Phys. Org. Chem.* 2017. V. 30. e3669.  
<https://doi.org/10.1002/poc.3669>
113. Orel V.B., Vitkovskaya N.M., Kobychew V.B., Trofimov B.A. // *J. Org. Chem.* 2018. V. 83. P. 3719–3726.  
<https://doi.org/10.1021/acs.joc.8b00071>
114. Orel V.B., Vitkovskaya N.M., Absalyamov D.Z., Schmidt E.Yu., Trofimov B.A. // *Mendeleev Commun.* 2019. V. 29. P. 622–624.  
<https://doi.org/10.1016/j.mencom.2019.11.005>
115. Vitkovskaya N.M., Orel V.B., Absalyamov D.Z., Trofimov B.A. // *J. Org. Chem.* 2020. V. 85. P. 10617–10627.  
<https://doi.org/10.1021/acs.joc.0c01185>

116. Vitkovskaya N.M., Orel V.B., Kobychov V.B., Bobkov A.S., Absalyamov D.Z., Trofimov B.A. // *Int. J. Quantum Chem.* 2020. e26158. <https://doi.org/10.1002/qua.26158>
117. Orel V.B., Vitkovskaya N.M., Bobkov A.S., Semenova N.V., Schmidt E.Yu., Trofimov B.A. // *J. Org. Chem.* 2021. V. 86. P. 11. 7439–7449. <https://doi.org/10.1021/acs.joc.1c00388>

## ACETYLENE IN ORGANIC SYNTHESIS. FROM THE CHAOS OF SMALL MOLECULES TO HIGHLY ORGANIZED STRUCTURES. A REVIEW

E. Yu. Schmidt<sup>a</sup> and Academician of the RAS B. A. Trofimov<sup>a,#</sup>

<sup>a</sup>*A.E. Favorsky Irkutsk Institute of Chemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, 664033 Irkutsk, Russian Federation*

<sup>#</sup>*E-mail: boris\_trofimov@irioch.irk.ru*

The review highlights the recently discovered superbase-promoted self-organization of complex molecular structures of great synthetic significance with the participation of acetylene (a large-tonnage industrial feedstock) and simple available nucleophilic molecules. The self-organization comprises a concerted sequence of elementary chemical stages involving several molecules of acetylene, which ultimately leads to a one-pot synthesis of complex highly reactive molecular systems, which are structurally close to essential natural compounds. This new phenomenon in organic chemistry fundamentally expands the possibilities of acetylene-driven fine organic synthesis and meets the requirements of “green” chemistry (one pot, atom- and energy-saving, theoretical waste-free production, low carbon footprint).

*Keywords:* acetylene, superbases, organic synthesis, heterocyclic compounds

УДК 541.64, 543.51

## СИНТЕЗ ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ОЛИГОЭФИРДИОЛОВ НА ОСНОВЕ АЛЛИЛГЛИЦИДИДОВОГО ЭФИРА

© 2022 г. Т. В. Гриневич<sup>1,\*</sup>, М. Л. Придатченко<sup>2</sup>, Д. Б. Виноградов<sup>3</sup>,  
П. В. Булатов<sup>3</sup>, академик РАН А. А. Берлин<sup>1</sup>

Поступило 27.04.2022 г.

После доработки 28.06.2022 г.

Принято к публикации 07.07.2022 г.

Исследована реакция бромирования олигоэфирдиола аллилглицидилового эфира, проведенная по двум методикам. Показано, что в результате одной методики наряду с полностью бромированным олигоэфирдиолом образуются молекулы моноола и молекулы, не содержащие ОН-группы. Предположено, что их формирование проходит по реакции циклодегидробромирования за счет отщепления одной или двух молекул бромоводорода от олигоэфирдиола с образованием в них диоксано-вых и диоксипановых циклических фрагментов. Определены условия полного бромирования олигодиола с сохранением функциональности по ОН-группам.

*Ключевые слова:* аллилглицидиловый эфир, диолы, масс-спектрометрия, бромирование, циклодегидробромирование, диоксан, диоксипан

DOI: 10.31857/S268695352260012X

### ВВЕДЕНИЕ

Настоящее исследование посвящено получению олигоэфирдиолов с функциональными группами в полимерной цепи. Данный класс соединений может рассматриваться в качестве полифункциональных сшивающих агентов, соединений для формирования концевых групп, а также для проведения реакций полимераналогичного превращения по функциональным группам полимерной цепи с целью создания материалов с новым комплексом свойств.

Целью работы являлась разработка метода получения олигоэфирдиолов с повышенным содержанием функциональных групп.

В качестве объекта исследований выбрана реакция катионной полимеризации аллилглицидилового эфира (АГЭ) на каталитической системе  $\text{BF}_3\text{--H}_2\text{O}$ . Ранее в работе [1] было показано, что в этих условиях реакция полимеризации идет с об-

разованием олигодиолов с полидисперсностью, не превышающей 1.1; олигодиолы со временем переходят из вязкотекучего состояния в твердое. Из анализа ИК-спектров свежеполученного олигоэфирдиола АГЭ и образующейся после его отверждения пленки следовало, что процесс самопроизвольного отверждения связан, видимо, с образованием трехмерной полимерной сетки за счет межмолекулярного взаимодействия по двойной связи, сигналы от которой в ИК-спектре пленки практически отсутствуют.

Чтобы не допустить процесса сшивки, необходимо было либо вводить ингибитор, либо переводить двойную связь по реакции полимераналогичного превращения в иной вид функциональных групп, например, по реакции бромирования. Важно отметить, что бромирование, наряду с предотвращением самопроизвольной сшивки олигоэфира, должно приводить к удвоению реакционных групп в боковой цепи олигоэфира.

### МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТА

Реакцию бромирования проводили по двум методикам (А, Б). Согласно методике А в раствор 7.61 г (65.2 экв. ммоль) олигоэфирдиола АГЭ ( $M_n = 819$ ) в 60 мл хлористого метилена при 0–5°C и перемешивании постепенно прикапывали раствор 4.3 мл (13.34 г, 83.5 ммоль) брома в 70 мл хлористого метилена так, чтобы температура реакционной смеси не поднималась выше 5°C. Полученный раствор перемешивали при 5°C в течение 2 ч, после чего оставляли реакционную смесь при комнатной температуре на 3 сут. После

<sup>1</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, 119991 Москва, Россия

<sup>2</sup>Институт энергетических проблем химической физики им. В.Л. Тальрозе Федерального исследовательского центра химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, 119334 Москва, Россия

<sup>3</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической химии им. Н.Д. Зеленского Российской академии наук, 119991 Москва, Россия

\*E-mail: grin@chph.ras.ru

выдержки раствор промывали  $4 \times 25$  мл 10%-м водным раствором  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и далее  $2 \times 20$  мл воды. Затем хлористый метилен отгоняли в вакууме. Получили 15.8 г вязкой светло-оранжевой жидкости – олиго-(2,3-дибромпропилглицидилового) эфира. Выход: 91.4%. Найдено %: С, 26.84; Н, 3.90. Вычислено для  $\text{C}_{42.12}\text{H}_{71.20}\text{Br}_{13.04}\text{O}_{15.04}$ , %: С, 27.20; Н, 3.86.

Времена выдержки реакции бромирования были определены ранее в ходе систематических исследований [2] в области синтеза функционализированных олигомеров при исследовании схожей реакции бромирования по двойной связи в олигоэфире сополимера аллилглицидилового эфира и эпихлоргидрина.

Во втором случае (методика Б) реакционную массу раствором соды не промывали, а проводили прямую отгонку растворителя. В раствор 6.88 г (59 экв. ммоль) олигоэфирдиола АГЭ ( $M_n = 856$ ) в 60 мл дихлорэтана при перемешивании постепенно прикапывали раствор 3.9 мл (12.10 г, 75.73 ммоль) брома в 63 мл дихлорэтана так, чтобы температура реакционной смеси не поднималась выше  $21^\circ\text{C}$ . Полученный раствор перемешивали при  $21^\circ\text{C}$  в течение 2 ч, после чего оставляли реакционную смесь при комнатной температуре на 3 сут. После выдержки дихлорэтан отгоняли под вакуумом. Получили 16.13 г вязкой светло-оранжевой жидкости – олиго-(2,3-дибромпропилглицидилового) эфира. В этом случае выход продукта составил примерно 99%. Найдено, %: С, 25.96; Н, 3.64; Вг, 58.21. Вычислено для  $\text{C}_{44.04}\text{H}_{75.40}\text{Br}_{14.68}\text{O}_{15.68}$ , %: С, 26.08; Н, 3.73; Вг, 57.82.

Состав продуктов реакции определяли при помощи метода масс-спектрометрии. Данный метод в настоящее время широко используется в медико-биологических работах [3–5] и практически не применяется в работах, связанных с синтезом полимеров. Измерения проводили на приборе “AmaZon SL” (Bruker Daltonics, Германия) в положительной моде. Ионизация проводилась методом электрораспыления при падении потенциала от 4000 до 500 В. Температура осушающего газа (азот) составляла  $160^\circ\text{C}$ . Для накопления ионов параметр ICC (*Ion Charge Control*), отвечающий за максимальное число ионных зарядов в ловушке, устанавливали равным 100000 усл. ед. Полимер растворяли в ацетонитриле (J.T. Baker, США), степень очистки – HPLC grade, с добавлением 0.1%-го раствора муравьиной кислоты (“Fluka Analytical”, Германия), степень очистки – 98%.

Исследования  $^1\text{H}$  ЯМР проводили в растворе ДМСО- $d_6$  на спектрометре Bruker AVANCE AM300 (300.13 МГц): внутренний стандарт для ядер  $^1\text{H}$  – квинтет остаточных протонов дейтерированного растворителя с химическим сдвигом 2.505 м. д.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как было отмечено ранее, для предотвращения самопроизвольной сшивки олигоэфиров по двойной связи проводилась функционализация последних реакцией бромирования полимераналогичного превращения (схема 1, реакция (1)).

На рис. 1 представлены масс-спектры олигодиола АГЭ ( $M_n \sim 800$ , полидисперсность 1.06), бромированного по методике А (методика синтеза и анализ олигодиола приведены в работе [1]). На масс-спектре было выделено и отнесено несколько серий пиков: (1) пики полностью бромированного олигодиола с атомом Na ( $M_n$  звена 274,  $\text{C}_6\text{O}_2\text{H}_{10}\text{Br}_2$ ),  $m/z$ : 1136.7, 1410.6, 1679.5, 1955.4 ( $z = 1+$ ) и (2) пики полностью бромированного олигодиола с атомом К,  $m/z$ : 435.9, 576.8, 713.7, 850.7, 988.7 ( $z = 2+$ ); (3) пики с недостатком одного атома Вг с атомом Na,  $m/z$ : 1328.7, 1599.6, 1873.5 ( $z = 1+$ ) и (4) пики без одного атома Вг с атомом К,  $m/z$ : 535.8, 673.8, 809.7 ( $z = 2+$ ); (5) пики с недостатком двух атомов брома  $m/z$ : 476.9, 613.8, 750.8, 887.7, 1023.7 ( $z = 2+$ ).

Полученные результаты можно было бы отнести к неполному бромированию олигоэфирдиола АГЭ по методике А. Однако проведенные нами исследования олигоэфиров до и после бромирования методом  $^1\text{H}$  ЯМР-спектроскопии указывали на исчерпывающее присоединение брома по двойной связи (рис. 2).

Так, из данных, представленных на рис. 2, видно, что в бромированных олигомерах (рис. 2б) отсутствуют сигналы протонов при атомах углерода с кратной связью: двух дублетов в *цис*- и *транс*-положениях при 5.13 и 5.25 м. д. соответственно, и мультиплета от протонов группы  $\text{HC}=\text{C}$  при 5.86 м. д. При этом появляется четкий мультиплет в области 4.53 м. д., характерный для группы  $\text{HC}-\text{Br}$ . Учитывая тот факт, что в случае бромированного олигомера (методика А) в ходе выделения продукта реакционную массу обрабатывали водным раствором соды, можно предположить, что за счет отщепления бромоводорода от макромолекул диола, имела место реакция циклодегидробромирования по терминальным атомам брома и гидроксильным группам, которая могла приводить к образованию по концам макромолекул диоксано- и диоксипано-циклических фрагментов (схема, реакция (2)). Примеры подобной реакции достаточно подробно описаны в литературе [6, 7].

Возможный альтернативный механизм дегидробромирования за счет элиминирования некогерентных терминальных атомов брома с протонами от прилежащих к ним в  $\beta$ -положении углеродов исключался в виду отсутствия сигналов двух синглетов в области 5.6–5.7 м. д., принадлежащих *цис*- и *транс*-протонам образующейся в этом случае группы  $-(\text{Br})\text{C}=\text{CH}_2$  (подробно данный при-

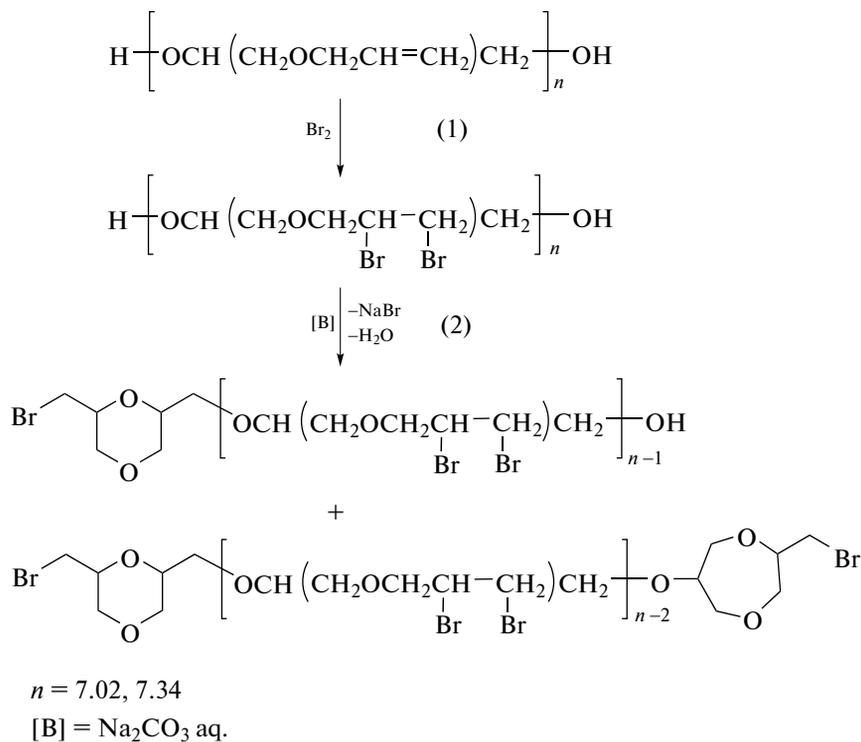


Схема 1

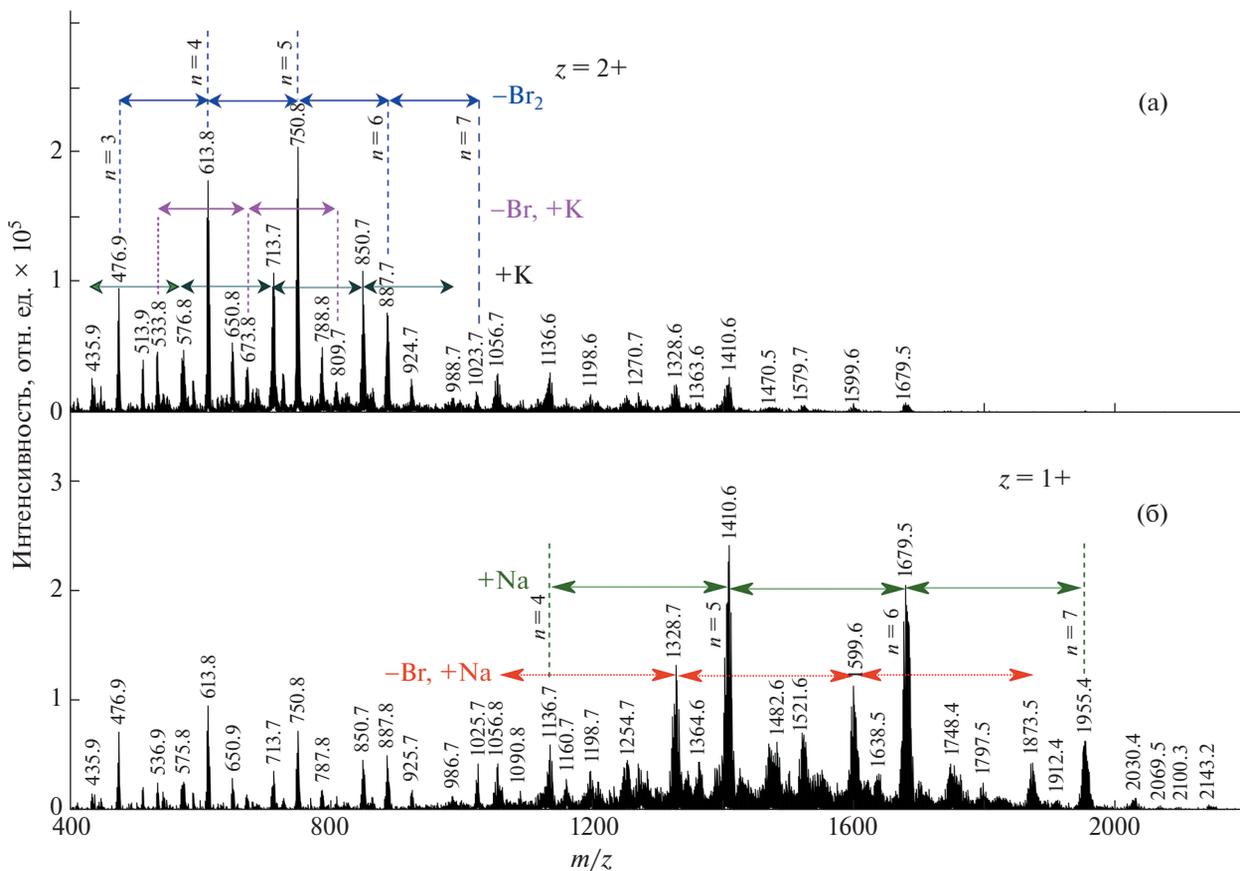
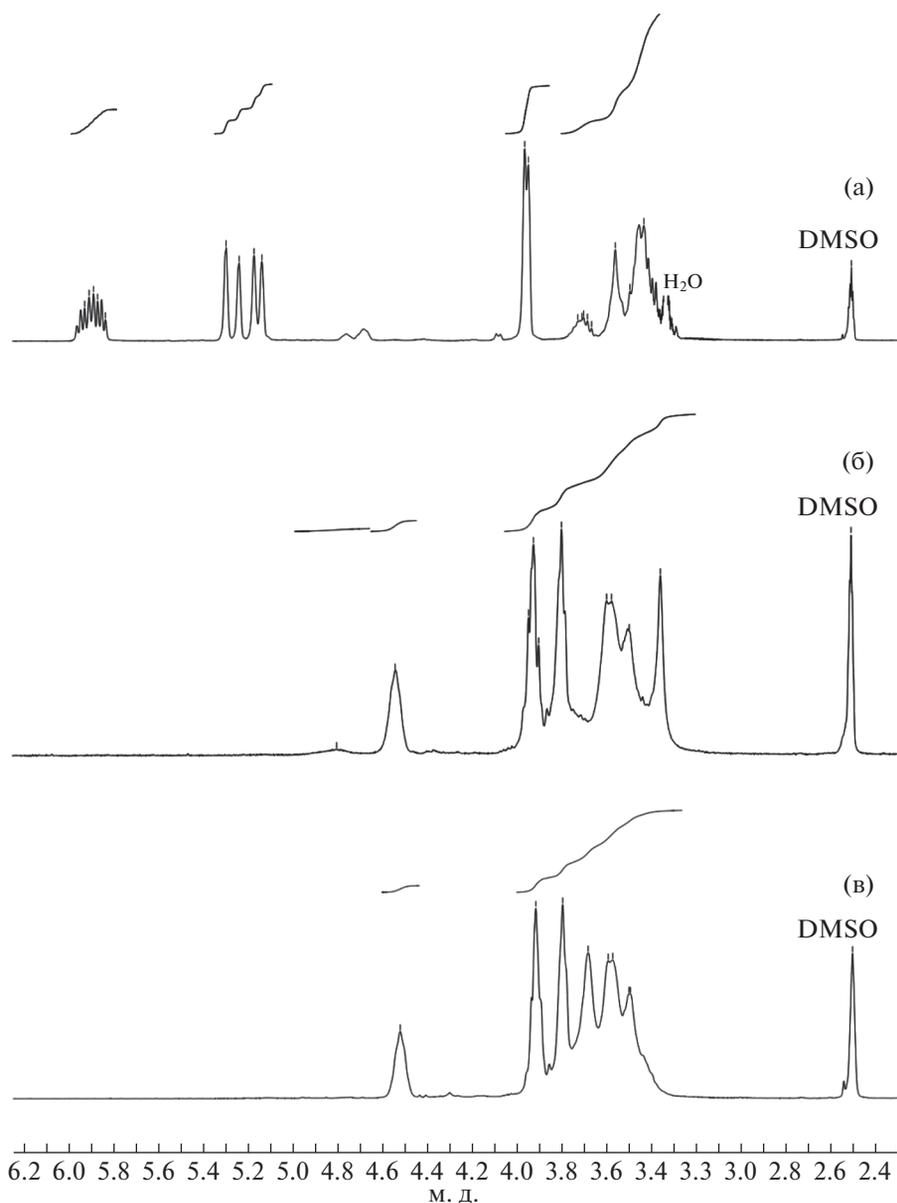


Рис. 1. Масс-спектр бромированного олигоэфирдиола аллилглицидилового эфира с  $MM \sim 800$ : (а) с зарядом ( $z$ ) 2, (б) с зарядом ( $z$ ) 1.



**Рис. 2.** Спектры  $^1\text{H}$  ЯМР олиго-(аллилглицидилового) эфира (а) и олиго-(2,3-дибромпропилглицидиловых) эфиров (б, в) в ДМСО- $d_6$ . (а) 3.36–3.77 (м, 5Н,  $\text{OCH}_2\text{CH}(\text{O})\text{CH}_2\text{O}$ ), 3.94 (д,  $J$  5.0 Гц, 2Н,  $\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 5.13 (д,  $J$  10.4 Гц, 1Н, *цис*- $\text{HC}=\text{CH}-$ ), 5.25 (д,  $J$  17.2 Гц, 1Н, *транс*- $\text{HC}=\text{CH}-$ ), 5.78–5.96 (м, 1Н,  $\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ). (б) Бромирование по методике А: 3.35–3.94 (м, 12Н,  $\text{CH}_2\text{OCH}_2$  (диоксановый/диоксипановый фрагмент),  $\text{CH}_2\text{Br}$  (диоксановый/диоксипановый фрагмент),  $\text{CH}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_2\text{Br}$ ,  $\text{OCH}$ ,  $\text{OH}$ ), 4.53 (м, 1Н,  $\text{CHBr}$ ), 4.79 (ушир. м, 2Н,  $\text{BrCH}_2\text{CHOCCH}_2\text{O}$  (диоксановый/диоксипановый фрагмент)). (в) Бромирование по методике Б: 3.33–3.94 (м, 6Н,  $\text{CH}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_2\text{Br}$ ,  $\text{OCH}$ ,  $\text{OH}$ ), 4.52 (м, 1Н,  $\text{CHBr}$ ).

мер рассмотрен в работе [7]). В то же время в пользу предположения о возможном циклообразовании говорит наличие небольшого уширенного пика в области 4.79 м. д., который можно было бы отнести к обоим  $\text{CH}-\text{O}$ -фрагментам образовавшихся циклов. В случае образования терминальных циклических фрагментов общее расчетное соотношение интенсивностей сигналов отдельно стоящих пиков при 4.79 м. д. ( $\text{CH}-\text{O}$ ), 4.53 м. д. ( $\text{CHBr}$ )

и 3.35–3.94 м. д. ( $\text{CH}_2\text{OCH}_2$ ), должно быть соответственно 1/3/31. Экспериментально полученное соотношение интенсивностей сигналов пиков близко к расчетному значению и равно 1/3.3/37.4.

Данная реакция циклодегидробромирования предположительно протекает в основном с участием вторичного гидроксила (с образованием диоксанового фрагмента), доля которого в поли-

мере растет по мере протекания реакции полимеризации [8].

Напротив, в случае бромированного олигомера по методике **Б**, где проводили прямую отгонку растворителя без обработки реакционной массы основными агентами, пик при 4.79 м. д. отсутствует. В дополнение к результатам ЯМР-исследований полученные данные элементного анализа олигомера, бромированного по методике **Б**, также вполне определенно подтверждают исчезающее присоединение брома по кратным связям и отсутствие отщепления НВг от олигомера. Согласно данным элементного анализа получены следующие значения содержания элементов (%): Вг, 58.21; Н, 3.64; С, 25.96, близкими к их расчетным значениям (%): 57.82, 3.73, 26.08 соответственно. Об этом же свидетельствуют и данные по значениям выхода бромированного продукта: в первом случае это – 91.4%, что может быть связано с отщеплением НВг, а во втором – 99%.

Таким образом, можно констатировать, что в случае отсутствия обработки бромированного олигомера основными реагентами процесс дегидробромирования не идет и синтез завершается на стадии реакции (1) (схема 1).

## ВЫВОДЫ

Определены условия полного бромирования олигодиола аллилглицидилового эфира с сохранением функциональности по ОН-группам.

Получены олигоэфирдиолы с существенным ростом функциональных групп внутри молекулы за счет замены одной реакционной аллильной группы в боковой цепи олигомера на два реакционно-активных атома брома.

Показано, что в случае обработки бромированного олигоэфирдиола основными реагентами

в продукте идентифицируются молекулы моноола и молекулы, не содержащие ОН-групп. Предположено, что их образование происходит по реакции дегидробромирования за счет отщепления одной или двух молекул бромоводорода от олигоэфирдиола с образованием в них диоксановых и диоксипановых циклических фрагментов.

## ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена по Госзаданию № 122040500069-7.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Гриневич Т.В., Придатченко М.Л., Шеголихин А.Н.* // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 12. С. 72–75. <https://doi.org/10.31857/S0207401X21120050>
2. *Гриневич Т.В., Соловьянов А.А., Виноградов Д.Б., Булатов П.В., Тартаковский В.А., Берлин А.А.* // Боеприпасы и спецхимия. 2020. № 2. С. 5–9.
3. *Nusinow D.P., Szpyt J., Ghandi M., Rose C.M., McDonald E.R., Kalocsay M., Jane-Valbuena J., Gelfand E., Schweppe D.K., Jedrychowski M., Golji J., Porter D.A., Rejtar T., Wang Y.K., Kryukov G.V., Stegmeier F., Erickson B.K., Garraway L.A., Levi A., Sellers W.R., Gygi S.P.* // Cell. 2020. V. 180. № 2. P. 387–402. <https://doi.org/10.1016/j.cell.2019.12.023>
4. *Lundberg E., Borner G.H.H.* // Nat. Rev. Mol. Cell Biol. 2019. V. 20. № 5. P. 285–302. <https://doi.org/10.1038/s41580-018-0094-y>
5. *Gingras A.C., Abe K.T., Raught B.* // Cur. Opin. Chem. Biol. 2019. V. 48. P. 44–54. <https://doi.org/10.1016/j.cbpa.2018.10.017>
6. *Цивунин В.С., Заринова В.Г., Бикулова В.Ж., Зыкова В.В., Капустина И.В.* // Ж. орг. химии. 1983. Т. 19. № 3. С. 660–661.
7. *Булатов П.В., Ермаков А.С., Тартаковский В.А.* // Изв. АН. Сер. хим. 1999. № 12. С. 2324–2326.
8. *Гриневич Т.В., Коровина Г.В., Таганов Н.Г., Соловьянов А.А.* // Доклады АН. 1998. Т. 362. № 3. С. 353–356.

## SYNTHESIS OF POLYFUNCTIONAL OLIGOETHERDIOLS BASED ON ALLYL GLYCIDYL ETHER

**T. V. Grinevich<sup>a, #</sup>, M. L. Pridatchenko<sup>b</sup>, D. B. Vinogradov<sup>c</sup>,  
P. V. Bulatov<sup>c</sup>, and Academician of the RAS A. A. Berlin<sup>a</sup>**

<sup>a</sup>*N.N. Semenov Institute of Chemical Physics of the Russian Academy of Sciences, 119991 Moscow, Russian Federation*

<sup>b</sup>*V.L. Talrose Institute for Energy Problems of Chemical Physics, N.N. Semenov Federal Research Center of Chemical Physics of the Russian Academy of Sciences, 119334 Moscow, Russian Federation*

<sup>c</sup>*N.D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry of the Russian Academy of Sciences, 119991 Moscow, Russian Federation*

<sup>#</sup>*E-mail: grin@chph.ras.ru*

The bromination reaction of allylglycidyl oligoetherdiol was studied by two methods. It has been shown that, along with fully brominated oligoetherdiol, monool molecules and molecules that do not contain OH-groups are observed in the product using one of the methods. It is assumed that their formation occurs by the reaction of cyclodehydrobromination due to the elimination of one or two molecules of hydrogen bromide from oligoetherdiol with the formation of dioxane and dioxypene cyclic fragments in them. The conditions for complete bromination of oligodiols with the preservation of OH-group functionality were determined.

*Keywords:* allylglycidyl ether, diols, mass spectrometry, bromination, cyclodehydrobromination, dioxane, dioxypene

УДК 547.756 + 542.978 + 547.56

## АНТИРАДИКАЛЬНАЯ АКТИВНОСТЬ ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ С ИНДОЛЬНЫМ И ИЗОИНДОЛЬНЫМ ФРАГМЕНТАМИ<sup>§</sup>

© 2022 г. В. П. Осипова<sup>1,\*</sup>, М. А. Половинкина<sup>1</sup>, А. Д. Колумбет<sup>2</sup>,  
Э. Н. Кутгалиева<sup>3</sup>, А. В. Великородов<sup>3</sup>, Н. Т. Берберова<sup>2</sup>

Поступило 18.05.2022 г.

После доработки 23.08.2022 г.

Принято к публикации 06.09.2022 г.

С использованием различных тест-систем *in vitro* проведена оценка антирадикальной активности полициклических соединений с индольным и изоиндольным фрагментами. В отношенииДФПГ, АВТС<sup>•+</sup> и NO<sup>•</sup>-радикалов все производные, за исключением 3,5-ди-(*трет*-бутил)-4-гидроксибензолкарбальдегид *N*-(2-оксо-1,2-дигидро-3*H*-индол-3-илиден) гидразона, демонстрируют значительно меньшую активность по сравнению с известным антиоксидантом ионолом. По отношению к супероксид анион-радикалу, генерированному в ферментативной (НСТ-тест) и неферментативной (аутоокисление адреналина) системах, все соединения показали высокую радикал-перехватывающую способность. Высокая антирадикальная активность 3,5-ди-(*трет*-бутил)-4-гидроксибензолкарбальдегид *N*-(2-оксо-1,2-дигидро-3*H*-индол-3-илиден)гидразона объясняется наличием 2,6-ди-*трет*-бутилфенольного, индолинового и азинового фрагментов, способствующих образованию устойчивого интермедиата.

**Ключевые слова:** полициклические соединения с индольным и изоиндольным фрагментами, антирадикальная активность, ДФПГ, АВТС<sup>•+</sup>, NO<sup>•</sup>, супероксид анион-радикал

DOI: 10.31857/S2686953522600180

Активные радикальные формы кислорода постоянно присутствуют в биологических системах в результате естественных метаболических процессов [1]. Нарушение анти-/прооксидантного баланса живого организма в сторону последнего приводит к избыточному образованию радикалов, что способствует развитию окислительного стресса и повреждению основных структур клетки (ДНК, белки, ферменты, липиды) [2]. Для защиты от последствий окислительного разрушения используются антиоксиданты различного

строения [3]. В настоящее время предпочтение отдается соединениям природного происхождения или их синтетическим аналогам [4, 5], но их применение также зачастую ограничено ввиду проявляемых ими побочных эффектов, низкой биодоступности и канцерогенности [6].

Производные индола присутствуют во многих натуральных продуктах, алкалоидах, пептидах [7] и являются очень важными веществами с точки зрения медицинского и биологического аспектов их применения. Индольное ядро считается привилегированным каркасом для создания новых биологически-активных соединений с различными терапевтическими свойствами, включая антиоксидантные, противораковые, противовоспалительные и антибактериальные [8–10]. Например, известный гормон эпифиза и регулятор циркадного ритма живых организмов мелатонин, в состав которого входит индольный фрагмент, является хорошим поглотителем свободных радикалов *in vivo* и мощным антиоксидантом широкого действия *in vitro* [11]. В связи с этим создание и оценка антирадикальной активности новых производных индола представляются актуальным

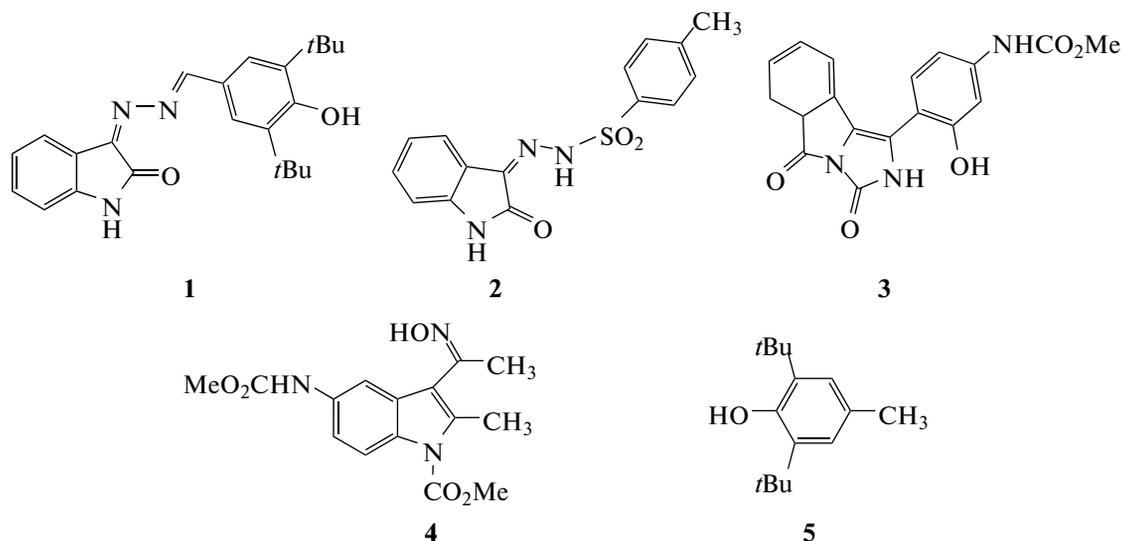
<sup>§</sup> Работа представлена в тематический выпуск “Свободные радикалы в фундаментальной и прикладной химии”.

<sup>1</sup>Федеральный исследовательский центр Южный научный центр Российской академии наук, 344006 Ростов-на-Дону, Россия

<sup>2</sup>Астраханский государственный технический университет, 414056 Астрахань, Россия

<sup>3</sup>Астраханский государственный университет, 414056 Астрахань, Россия

\*E-mail: osipova\_vp@mail.ru



**Рис. 1.** Структурные формулы соединений: **1** – 3,5-ди-(*т*ерц-бутил)-4-гидроксибензолкарбальдегид *N*-(2-оксо-1,2-дигидро-3*H*-индол-3-илиден)гидразон, **2** – 4-метил-*N*'-(2-оксо-1,2-дигидро-3*H*-индол-3-илиден)бензолсульфо-гидразид, **3** – метил-[4-(3,5-диоксо-2,5-дигидро-3*H*-имидазо[5,1-а]изоиндол-1-ил)-3-гидроксифенил]карбамат, **4** – метил 3-(1-гидроксиэтиламмоно)-5-(метоксикарбониламино)-2-метил-1*H*-индол-1-карбоксилат, **5** – 2,6-ди-*т*ерц-бутил-4-метилфенол (ионол).

исследованием, направленным на получение антиоксидантов с высокой эффективностью действия и минимальными побочными эффектами.

В работе изучена антирадикальная активность полициклических соединений с индольным и изоиндольным фрагментами **1–4** на различных тест-системах *in vitro* в сравнении с активностью известного синтетического антиоксиданта – 2,6-ди-*т*ерц-бутил-4-метилфенола (ионол) **5** (рис. 1).

Для проведения экспериментов использовали коммерчески доступные реактивы фирм “Aldrich”, “Sigma” и “Alfa Aesar” (США).

Соединение **1** получено кипячением смеси 1.515 г (15 ммоль) 3-гидразинилидениндолин-2-она и 3.51 г (15 ммоль) 4-гидрокси-3,5-ди-(*т*ерц-бутил)бензальдегида в 40 мл этанола в присутствии трех капель ледяной уксусной кислоты в течение 10 ч. Выпавшие кристаллы желтого цвета перекристаллизованы из смеси этанол–диоксан (1 : 1), выход 5.37 г (95%),  $T_{\text{т.пл.}} = 250\text{--}251^\circ\text{C}$ . ИК ( $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ ): 3330–3250 (NH, OH), 1680 (C=O), 1640 (C=N), 1615, 1585, 1575 (C–C<sub>аром.</sub>).  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\delta$ , м. д.): 1.37 (с, 18H, 3<sup>t</sup>Bu), 5.25 (с, 1H, OH), 7.12 (д,  $J$  7.5 Гц, 1H<sub>аром.</sub>), 7.20 (т,  $J$  7.5 Гц, 1H<sub>аром.</sub>), 7.27 (с, 2H<sub>аром.</sub>), 7.40 (т,  $J$  7.5 Гц, 1H<sub>аром.</sub>), 8.08 (с, 1H, CH=N), 8.37 (д,  $J$  7.5 Гц, 1H<sub>аром.</sub>), 10.65 (уш. с, 1H, NH). Найдено, %: C, 72.98; H, 7.14; N, 10.97. Вычислено для C<sub>23</sub>H<sub>27</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>, %: C, 73.21; H, 7.16; N, 11.14.

По ранее описанным методикам получены полициклические соединения **2** [12], **3** [13] и **4** [14] с индольным и изоиндольным фрагментами, син-

тетический антиоксидант ионол **5** является коммерчески доступным соединением (Sigma Aldrich).

В работе спектрофотометрическими методами исследована радикал-перехватывающая активность соединений **1–5** в отношении супероксид анион-радикала, генерированного в ферментативной системе ксантин/ксантинооксидаза (НСТ-тест) [15] и в системе неферментативного окисления адреналина (1-(3,4-диоксифенил)-2-метиламиноэтанол) до адренохрома в щелочной среде [16], а также в отношении 2,2-дифенил-1-пикрилгидразильного радикала (ДФПГ-тест) [17], катион-радикала 2,2'-азино-бис(3-этилбензтиазолин-6-сульфоновой) кислоты (ABTS<sup>•+</sup>-тест) и нитроксильного радикала (NO<sup>•</sup>) [18].

Установлена незначительная антирадикальная активность производных **1–4** в отношении стабильного *N,N*-дифенил-*N*-пикрилгидразильного радикала (ДФПГ-тест), по сравнению с ионолом (табл. 1).

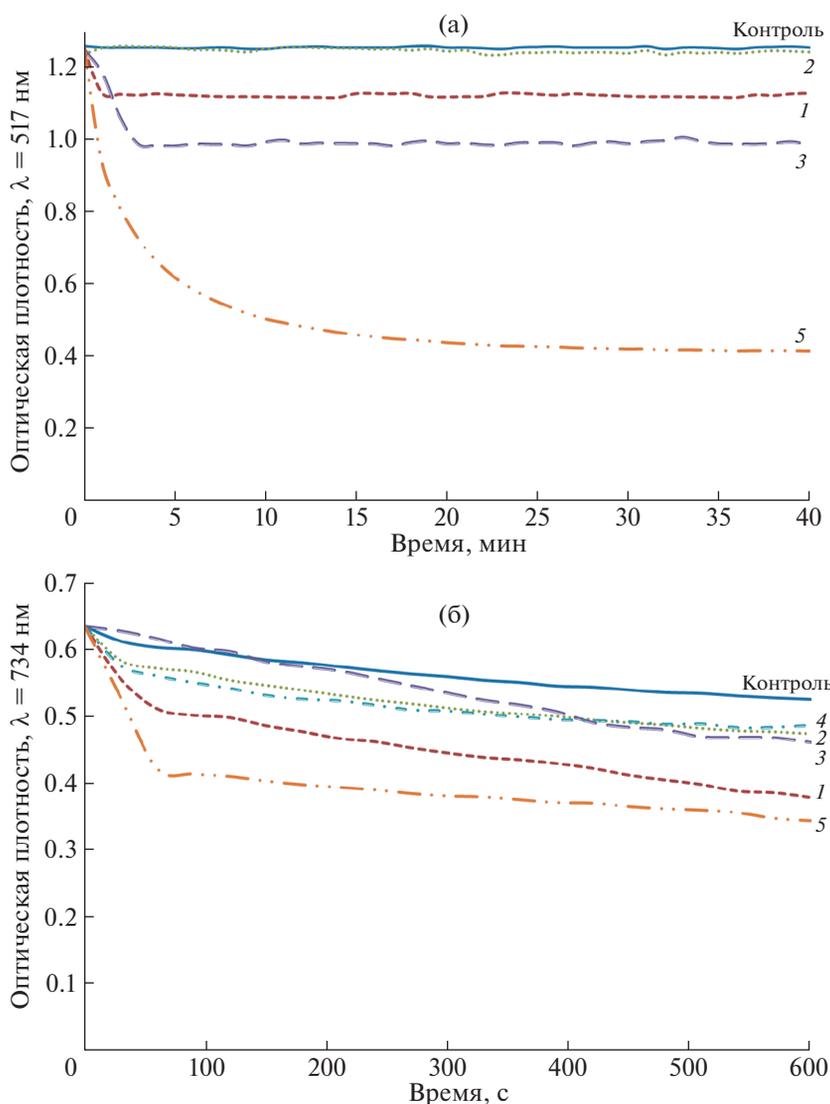
Известны два основных механизма антирадикального действия потенциальных антиоксидантов: перенос атома водорода (НАТ, *hydrogen atom transfer*) и перенос одного электрона (SET, *single electron transfer*), конечные продукты при этом образуются одинаковые [19]. Несмотря на наличие редокс-активных групп и систем переноса атомов водорода (=NH, =NOH) в структуре, соединения **2** и **4** не проявляли радикал-перехватывающих свойств в данной модельной системе. Активность производных соединений **1**, **3** и ионола в ДФПГ-тесте объясняется возможностью протекания ре-

**Таблица 1.** Антирадикальная активность соединений 1–5

Антирадикальная активность, инг. %	Соединение				
	1	2	3	4	5
ДФПГ	$9.99 \pm 0.04$	$0.90 \pm 0.01$	$21.51 \pm 0.01$	не активно	$66.53 \pm 0.14$
ABTS	$57.33 \pm 0.06$	$32.02 \pm 0.04$	$36.94 \pm 0.05$	$25.96 \pm 0.05$	$62.43 \pm 0.07$
НСТ	$70.69 \pm 0.04$	$66.04 \pm 0.05$	$57.03 \pm 0.06$	$30.09 \pm 0.07$	$34.91 \pm 0.15$
аутоокисление адреналина	$82.22 \pm 0.04$	$68.82 \pm 0.01$	$59.2 \pm 0.01$	$21.43 \pm 0.03$	$10.14 \pm 0.12$
$IC_{50}(NO^{\bullet}), mM$	$0.94 \pm 0.05$	$1.60 \pm 0.08$	$1.49 \pm 0.07$	>5	$0.81 \pm 0.04$

акции по механизму гомолитического отрыва атома водорода от НО-группы экранированного фенола. Однако значения оптической плотности ДФПГ-радикала в присутствии данных соедине-

ний резко снижаются только в течение первых 5 мин, далее реакция практически не протекает, что свидетельствует о механизме быстрого переноса электронов (SET) (рис. 2а).



**Рис. 2.** Электронные спектры поглощения ДФПГ-радикала (а) и катион-радикала АВТС<sup>•+</sup> (б) в присутствии соединений 1–5. Номера кривых соответствуют номерам соединений.

В отличие от ДФПГ-теста, способность восстанавливать нестабильную форму катион-радикала АВТС<sup>•+</sup> проявляли все производные, но наибольшая активность, сравнимая с эталонным соединением **5** (62% ингибирования), в данной модельной системе характерна для соединения **1** (57% ингибирования) (табл. 1). Производное **1**, как и ионол, проявило смешанный механизм антирадикального действия. Только в течение первых 90 с наблюдается резкое падение значений оптической плотности АВТС<sup>•+</sup> с последующим этапом снижения скорости взаимодействия, что свидетельствует о мгновенной первоначальной реакции за счет переноса электрона (SET) и переходом в медленную стадию протекания реакции за счет переноса атома водорода (НАТ) (рис. 2б).

Для остальных соединений на протяжении всего времени исследования характерно постепенное снижение интенсивности поглощения катион-радикалом АВТС. Полученные результаты подтверждают ранее установленный факт того, что пространственно-затрудненные азотцентрированные ДФПГ- и АВТС-радикалы препятствуют процессу переноса атома водорода, требующего образования комплекса с водородной связью между радикалом α-C–H и неподеленной парой электронов азота [20], замедляя тем самым протекание реакций по НАТ- и SET-механизмам.

Супероксид анион-радикал (O<sub>2</sub><sup>•-</sup>) является предшественником активных свободных радикалов, в частности, гидроксильного радикала HO<sup>•</sup>, которые могут вступать в реакцию с биомacroмолекулами, вызывая их окислительные повреждения в результате инициации процесса перексидного окисления липидов и белков [21]. Оценка активности соединений **1–5** в отношении O<sub>2</sub><sup>•-</sup>, образующегося в ферментативной системе ксантин/ксантиноксидаза (НСТ-тест), указывает на супероксид анион-радикал-перехватывающую способность соединений **1–3**, в 1.6–2 раза превышающую активность ионола **5**, а ингибирующее действие соединения **4** сравнимо с эталоном (табл. 1). В системе неферментативного окисления адреналина в щелочной среде также установлено превышение активности производных **1–4** в отношении O<sub>2</sub><sup>•-</sup> относительно реперного антиоксиданта в 2–8 раз. Учитывая, что в данной тест-системе помимо O<sub>2</sub><sup>•-</sup> и H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> образуются бикарбонат-анион-радикалы, анион-радикалы диоксида углерода и другие активные кислородные метаболиты [16, 22–24], можно констатировать факт проявления суммарной антирадикальной активности производных **1–4**. Кроме того, прослеживается закономерность уменьшения супероксид анион-радикал-перехватывающей способности

полициклических соединений с индольным и изоиндольным фрагментами в ферментативной и неферментативной системах в следующем порядке: **1** > **2** > **3** > **4**, что, предположительно, объясняется возможностью образования устойчивых промежуточных радикальных продуктов. Интересно отметить, что соединение **2**, несмотря на отсутствие в его структуре редокс-активного фенольного фрагмента, проявляет более выраженную активность в отношении O<sub>2</sub><sup>•-</sup> по сравнению с производным **3**. Кроме того, для соединения **2** ранее установлена антимикробная активность в отношении условно-патогенной микрофлоры *Staphylococcus aureus* и *Pseudomonas aeruginosa* [25].

Радикал оксида азота (NO<sup>•</sup>) является менее активным свободным радикалом по сравнению, например, с O<sub>2</sub><sup>•-</sup>. В малых концентрациях NO<sup>•</sup> играет важную роль в антимикробной, противоопухолевой активности, но высокие уровни данного метаболита способны вызывать ряд патологических осложнений [26]. Известно, что токсичность NO<sup>•</sup> заметно возрастает при его взаимодействии с O<sub>2</sub><sup>•-</sup>, приводящем к образованию высоко реакционноспособного пероксинитрит-аниона (ONOO<sup>-</sup>) [27]. Изучена активность соединений **1–5** в отношении NO<sup>•</sup>, генерированного из нитропруссид натрия, который далее взаимодействовал с растворенным кислородом с образованием нитрит-ионов, концентрацию которых измеряли спектрофотометрически с помощью реагента Грисса по нарастающему красному окрашиванию (λ = 540 нм) [18]. Рассчитана полумаксимальная эффективная концентрация соединений (EC<sub>50</sub>), свидетельствующая о большей активности производного **1** (0.94 мМ), сравнимой с действием ионола (0.81 мМ), как и в тесте с катион-радикалом АВТС<sup>•+</sup> (табл. 1). Производные **2** и **3** в данной системе почти в 2 раза менее активны эталонного соединения **5**. Высокая антирадикальная активность производного **1** объясняется, преимущественно, наличием в структуре 2,6-дипрет-бутилфенольного фрагмента, а также присутствием индолинового и азинового фрагментов, способствующих повышению стабильности образующегося ароксильного радикала.

Таким образом, в работе проведена оценка активности полициклических соединений с индольным и изоиндольным фрагментами в отношении радикалов ДФПГ, АВТС<sup>•+</sup>, NO<sup>•</sup> и O<sub>2</sub><sup>•-</sup>. Выявлена высокая эффективность действия 3,5-ди-(плет-бутил)-4-гидроксibenзолкарбальдегид *N*-(2-оксо-1,2-дигидро-3*H*-индол-3-илиден)гидразона, объясняемая наличием антирадикального пространственно-затрудненного фенольного фрагмента. В сравнении с широко применяемым антиоксидантом ионолом данное соединение обладает незначительной перехватывающей активностью в отноше-

нии ДФПГ-радикала, сравнимой по отношению к АВТС<sup>•+</sup> и NO<sup>•</sup>-радикалам, но значительно большей по отношению к супероксид анион-радикалу, генерированному в ферментативной и неферментативной системах. Результаты исследования антирадикальной активности свидетельствуют о перспективности применения данного соединения в качестве потенциального ингибитора окислительных процессов. Однако при разработке новых гибридных молекул важно осуществлять комплексный скрининг биологической активности и оценку токсичности, поэтому необходимо проведение дальнейших исследований.

#### ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при поддержке гранта Российского научного фонда № 22-16-00095.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ikonne E.U., Ikpeazu V.O., Ugbogu E.A.* // *Heliyon*. 2020. V. 6. № 7. e04408. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e04408>
2. *Arias A., Feijoo G., Moreira M.T.* // *Innov. Food Sci. Emerg. Technol.* 2022. V. 77. 102974. <https://doi.org/10.1016/j.ifset.2022.102974>
3. *Ruan L., Lu L., Zhao X., Xiong W., Xu H., Wu S.* // *Food Chem.* 2022. V. 383. 132640. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2022.132640>
4. *Youssif B.G.M., Abdelrahman M.H., Abdelazeem A.H., Abdelgawad M.A., Ibrahim H.M., Salem O.I.A., Mohamed M.F.A., Treambleau L., Nasir S., Bukhari A.* // *Eur. J. Med. Chem.* 2018. V. 146. P. 260–273. <https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2018.01.042>
5. *Olszowy-Tomczyk M.* // *Phytochem. Rev.* 2020. V. 19. P. 63–103. <https://doi.org/10.1007/s11101-019-09658-4>
6. *Laitonjam W.S.* // *Stud. Nat. Prod. Chem.* 2012. V. 37. P. 259–275. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-59514-0.00009-2>
7. *Arjunan V., Durga G.* // *J. Mol. Struct.* 2022. V. 1256. 132570. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2022.132570>
8. *Yildiz M., Bingul M., Zorlu Y., Saglam M.F., Boga M., Temel M., Koca M.S., Kandemir H., Sengul I.F.* // *Bioorg. Chem.* 2022. V. 120. 105647. <https://doi.org/10.1016/j.bioorg.2022.105647>
9. *Uludag N., Serdaroğlu G.* // *J. Mol. Struct.* 2022. V. 1247. 131416. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2021.131416>
10. *El-Gammal O.A., Alshater H., El-Boraey H.A.* // *J. Mol. Struct.* 2016. V. 1195. P. 220–230. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2019.05.101>
11. *Saundane A.R., Manjunatha Y.* // *Arab. J. Chem.* 2016. V. 9. P. S501–S509. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2011.06.011>
12. *Cava P., Litle R.L., Napier D.R.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1958. V. 80. № 9. P. 2257–2263. <https://doi.org/10.1021/ja01542a055>
13. *Velikorodov A.V., Zukhairaeva A.S., Chabakova A.K., Kovalev V.B.* // *Russ. J. Org. Chem.* 2018. V. 54. № 10. P. 1509–1514. <https://doi.org/10.1134/S1070428018100123>
14. *Velikorodov A.V., Kuanchalieva A.K., Titova O.L.* // *Russ. J. Org. Chem.* 2010. V. 46. № 7. P. 1060–1065. <https://doi.org/10.1134/S107042801007016X>
15. *Toda S., Kumura M., Ohnishi M.* // *Planta Med.* 1991. V. 57. P. 8–10. <https://doi.org/10.1055/S-2006-960005>
16. *Sirota T.V.* // *Biomed. khim.* 2015. V. 61. № 1. P. 115–124. (in Russ.) <https://doi.org/10.18097/pbmc20156101115>
17. *Brand-Williams W., Cuvelier M.E., Berset C.* // *Food Sci. Technol. Int.* 1995. V. 28. P. 25–30. [https://doi.org/10.1016/S0023-6438\(95\)80008-5](https://doi.org/10.1016/S0023-6438(95)80008-5)
18. *Sadeer N.B., Montesano D., Albrizio S., Zengin G., Mahomoodally M. F.* // *Antioxidants*. 2020. V. 9. P. 709. <https://doi.org/10.3390/antiox9080709>
19. *Esfandi R., Walters M.E., Tsopmo A.* // *Heliyon*. 2019. V. 5. e01538. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2019.e01538>
20. *Salamone M., Martella R., Bietti M.* // *The J. Org. Chem.* 2012. V. 77. P. 8556. <https://doi.org/10.1021/jo3015352>
21. *Phaniendra A., Jestadi D.B., Periyasamy L.* // *Indian J. Clin. Biochem.* 2015. V. 30. № 1. P. 11–26.
22. *Polovinkina M.A., Kolyada M.N., Osipova V.P., Berberova N.T., Chukicheva I.Yu., Shumova O.A., Kutchin A.V.* // *Dokl. Chem.* 2019. V. 484. P. 48–51. <https://doi.org/10.1134/S001250081902006X>
23. *Polovinkina M.A., Osipova V.P., Osipova A.D., Berberova N.T., Velikorodov A.V., Matishov G.G.* // *Dokl. Chem.* 2021. V. 500. P. 184–187. <https://doi.org/10.1134/S0012500821090032>
24. *Osipova V.P., Polovinkina M.A., Kolyada M.N., Osipova A.D., Berberova N.T., Velikorodov A.V.* // *Dokl. Chem.* 2021. V. 500. P. 188–191. <https://doi.org/10.1134/S0012500821090020>
25. *Zukhairaeva A.S., Velikorodov A.V., Saroyants L.V., Yushin M.Yu., Lutsenko A.V., Shustova E.A.* // *Pharm. Chem. J.* 2022. V. 56. P. 597–601. <https://doi.org/10.1007/s11094-022-02682-3>
26. *Thomas D.D.* // *Redox Biol.* 2015. V. 5. P. 225–233. <https://doi.org/10.1016/j.redox.2015.05.002>
27. *Bhaskar H., Balakrishnan N.* // *India. Int. J. Health Res.* 2009. V. 2. P. 163–170. <https://doi.org/10.4314/IJHR.V2I2.55413>

## ANTI-RADICAL ACTIVITY OF POLYCYCLIC COMPOUNDS WITH INDOL AND ISOINDOL FRAGMENTS

V. P. Osipova<sup>a,#</sup>, M. A. Polovinkina<sup>a</sup>, A. D. Kolumbet<sup>b</sup>, E. N. Kutlalieva<sup>c</sup>,  
A. V. Velikorodov<sup>c</sup>, and N. T. Berberova<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Federal Research Center Southern Scientific Center, Russian Academy of Sciences,  
344006, Rostov-on-Don, Russian Federation

<sup>b</sup>Astrakhan State Technical University, 414056, Astrakhan, Russian Federation

<sup>c</sup>Astrakhan State University, 414056, Astrakhan, Russian Federation

<sup>#</sup>E-mail: osipova\_vp@mail.ru

**Abstract**—Using various test systems, the antiradical activity of polycyclic compounds with indole and isoindole fragments was evaluated *in vitro*. With respect to DPPH, ABTS<sup>•+</sup> and NO<sup>•</sup> radicals the all derivatives, except of 3,5-di-(*tert*-butyl)-4-hydroxybenzenecarbaldehyde *N*-(2-oxo-1,2-dihydro-3*H*-indole-3-ylidene) hydrazine, demonstrate significantly lower activity compared to the well-known antioxidant ionol (BHT). With respect to the superoxide anion radical generated in the enzymatic (NBT-test) and non-enzymatic (autooxidation of adrenaline) systems, all compounds indicate a greater radical-capturing capacity. The high antiradical activity of 3,5-di-(*tert*-butyl)-4-hydroxybenzenecarbaldehyde *N*-(2-oxo-1,2-dihydro-3*H*-indol-3-ylidene) hydrazone is explained by the presence of 2,6-di-*tert*-butylphenol, indoline and azine fragments, which contribute to the formation of a stable intermediate.

**Keywords:** polycyclic compounds with indole and isoindole fragments, antiradical activity, DPPH, ABTS<sup>•+</sup>, NO<sup>•</sup>, superoxide anion radical

УДК 547.836

## СИНТЕЗ НОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ 5-АРИЛ/ТИЕНИЛ- [1,2,4]ТРИАЗОЛО[4,3-*c*]ХИНАЗОЛИНА<sup>§</sup>

© 2022 г. Э. В. Носова<sup>1,2,\*</sup>, А. Е. Копотилова<sup>1</sup>, М. Д. Лихачева<sup>1</sup>, Т. Н. Мошкина<sup>1</sup>, Д. С. Копчук<sup>1,2</sup>

Поступило 02.06.2022 г.

После доработки 29.06.2022 г.

Принято к публикации 14.07.2022 г.

Синтезирована серия [1,2,4]триазоло[4,3-*c*]хиназолинов, содержащих в положении 5 *n*-бромфенильный либо 5-бромтиофен-2-ильный фрагменты, путем циклоконденсации соответствующих 4-гидразинохиназолинов с ортоэфирами в кипящем этаноле или уксусной кислоте. Полученные трициклические производные представляют собой ценные интермедиаты для дизайна флуорофоров и биологически активных веществ. Продемонстрирована возможность модификации 5-(4-бромфенил)производных по реакции кросс-сочетания.

**Ключевые слова:** [1,2,4]триазоло[4,3-*c*]хиназолин, хиназолин-4-он, 4-гидразинохиназолин, ортоэфиры, циклоконденсация, кросс-сочетание

**DOI:** 10.31857/S2686953522600258

### ВВЕДЕНИЕ

[1,2,4]Триазоло[4,3-*c*]хиназолиновый молекулярный каркас к настоящему времени зарекомендовал себя перспективным для дизайна противоопухолевых и антиагрегантных средств. В литературе имеются данные о действии 5-арил-амино- и 5-оксо-производных в качестве проникающих интеркаляторов ДНК [1–4], а также 5-арилпроизводных как селективных антагонистов аденозинового рецептора A<sub>3</sub>A [5].

Для построения 3-арилпроизводных [1,2,4]триазоло[4,3-*c*]хиназолина часто используют реакцию 4-гидразинопроизводного хиназолина с арильальдегидом и последующую окислительную циклизацию гидразона [6–8]. Синтез незамещенных по положению 3 [1,2,4]триазоло[4,3-*c*]хиназолинов, а также 3-алкил-производных представляет интерес для варьирования не только биологического действия, но и растворимости, пространственного строения, фотофизических характеристик.

<sup>§</sup> Работа представлена в тематический выпуск “Азотсодержащие гетероциклы: синтез, реакционная способность и применение”.

<sup>1</sup>Уральский федеральный университет, кафедра органической и биомолекулярной химии, 620002 Екатеринбург, Россия

<sup>2</sup>Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского, Уральское отделение Российской академии наук, 620137 Екатеринбург, Россия

\*E-mail: emilia.nosova@yandex.ru

Вместе с тем, такие производные хиназолинов не были ранее получены из соответствующих алкилгидразонов. В ряду пиримидинов лишь для 8-бром-5-метил-7-хлор-3-этил[1,2,4]триазоло[4,3-*c*]пиримидина упоминается подобный путь аннелирования этилтриазольного фрагмента [9].

Циклоконденсация ортоэфиров алифатических карбоновых кислот с гидразинсодержащими пиримидинами представляет собой одностадийный подход к триазолопиримидинам, этот прием также был успешно применен для аннелирования триазольного фрагмента к пиразоло[4,3-*d*]пиримидину [10], пиразоло[3,4-*d*]пиримидину [11], [1–3]триазоло[4,5-*d*]пиримидину [12], пурины [13], птеридину [14]. Описана циклоконденсация 2-метил-, 2-фенил-, 2-(пиридин-4-ил)-, 2-(2-фурил)-4-гидразинохиназолина [15], а также 2-амино-4-гидразинохиназолина [16] с ортомуравьиным эфиром. В случае 2-хлор-4-гидразинохиназолина одни авторы использовали *n*-толуолсульфокислоту [17], другие не осуществляли катализ [1, 18].

Недавно был реализован дизайн новых пушпульных флуорофоров – производных 2-арил/тиенил-4-цианохиназолина [19]. В рамках данного исследования разработаны их своеобразные аналоги, в которых аннелированный триазольный цикл усиливает электроноакцепторные свойства хиназолинового остова. Наличие атома брома в арильном/тиенильном фрагменте в положении 5 открывает возможности для структурной модификации с целью создания не только флуорофоров, но и новых биологически активных производных.

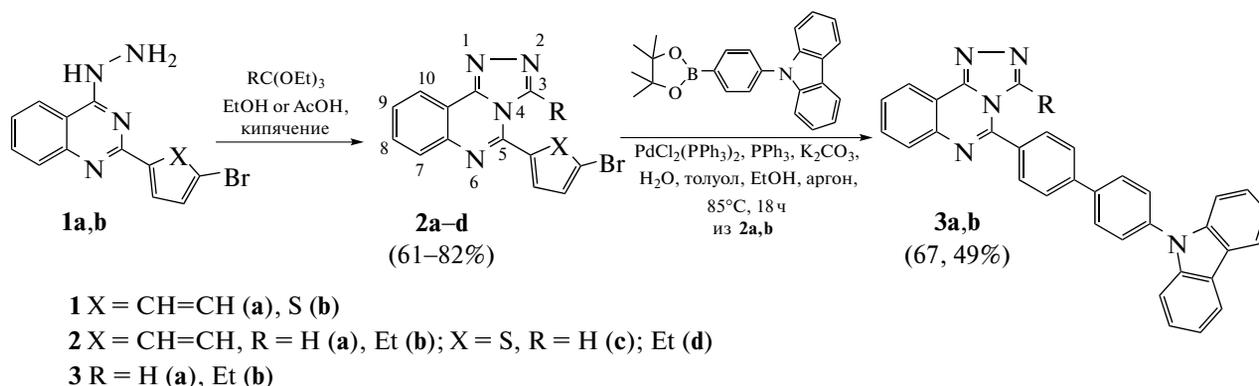


Схема 1. Получение производных триазоло[4,3-с]хиназолина **2a–d** и продуктов кросс-сочетания **3a,b**.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В данной работе в реакции циклоконденсации с ортоэфирами в качестве исходных соединений были использованы гидразинопроизводные **1a,b** [20], в результате чего были получены трициклические триазолохиназолины **2a–d**. Для синтеза бромфенильных производных **2a,b** реагенты кипятили в этаноле в течение 4 ч, для получения бромтиенильных аналогов **2c,d** оптимальным условием конденсации оказалось кипячение **1b** с ортоэфиром в ледяной уксусной кислоте в течение 3 ч.

Чтобы продемонстрировать возможность модификации 5-арил/тиенил-[1,2,4]триазоло[4,3-с]хиназолинов **2**, реализована реакция кросс-сочетания на основе 5-(4-бромфенил)-производных **2a,b** и пинаколатового эфира [4-(9H-карбазол-9-ил)фенил]бороновой кислоты, в результате получены соединения **3a,b**.

Структуры триазолохиназолинов **2a–d** и продуктов кросс-сочетания **3a,b** установлены на основании данных  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  ЯМР и масс-спектрологии. О замыкании триазольного цикла свидетельствует отсутствие уширенных синглетов протонов фрагмента гидразина (групп NH в области 9.6–9.7 м. д. и  $\text{NH}_2$  при 4.8–4.9 м. д.). В спектрах  $^1\text{H}$  ЯМР трициклических соединений **2a,c** сигнал протона Н-3 триазольного цикла проявляется при 8.62 и 8.71 м. д. соответственно. В масс-спектрах триазолохиназолинов **2** наблюдается картина изотопного распределения пиков, соответствующая наличию одного атома брома в составе молекулы, причем в большинстве случаев 100%-ю интенсивность демонстрирует пик иона  $[\text{M} + 2]^+$ .

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  ЯМР регистрировали в растворе  $\text{DMSO}-d_6$  на спектрометре Bruker Avance-400 и Bruker Avance-600 соответственно. Химические сдвиги водорода и углерода измерены отно-

сительно положения сигналов атомов водорода ( $\delta = 2.50$  м. д.) и углерода ( $\delta = 39.52$  м. д.) в спектре  $\text{DMSO}-d_6$ . Масс-спектры регистрировали на спектрометре SHIMADZU GCMS-QP2010 Ultra с электронной ионизацией (EI) образца. Элементный анализ выполнен на приборе Perkin–Elmer 2400 Series II CHN analyzer. Температуры плавления определены на приборе Voetius melting point apparatus.

*Общая методика синтеза 5-(4-бромфенил)-замещенных [1,2,4]триазоло[4,3-с]хиназолинов 2a,b.* К 1.27 ммоль соответствующего гидразинохиназолина **1a,b** [20] в 25 мл этанола добавляли 5.1 ммоль соответствующего ортоэфира. Реакционную массу кипятили 4 ч и охлаждали до комнатной температуры. В случае синтеза **2a** выпавший осадок бежевого цвета отфильтровывали и перекристаллизовывали из диметилсульфоксида. При получении **2b** раствор продукта отфильтровывали от осадка, фильтрат упаривали, остаток промывали смесью гексан : этанол (10 : 1) и продукт бежевого цвета перекристаллизовывали из ацетонитрила.

*5-(4-Бромфенил)-[1,2,4]триазоло[4,3-с]хиназолин 2a.* Выход 0.273 г (66%),  $T_{\text{пл.}} = 186–188^\circ\text{C}$ .  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{DMSO}-d_6$ ,  $\delta$ , м. д.,  $J$ , Гц): 7.79–7.84 (м, 3 Н, Н-3', Н-5',  $\text{CH}^{\text{хиназ.}}$ ), 7.93–7.97 (м, 1 Н,  $\text{CH}^{\text{хиназ.}}$ ), 8.11–8.13 (м, 1 Н,  $\text{CH}^{\text{хиназ.}}$ ), 8.54–8.56 (м, 3 Н, Н-2', Н-6',  $\text{CH}^{\text{хиназ.}}$ ), 8.62 (с, 1 Н, Н-3). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн.}}$ , %): 326  $[\text{M} + 2]^+$  (100), 325  $[\text{M} + 1]^+$  (48), 298  $[\text{M} - \text{N}_2 + 2]^+$  (17), 217  $[\text{M} - \text{N}_2 - \text{Br}]^+$  (49). Найдено, %: С, 55.57; Н, 2.95; N, 17.12. Вычислено для  $\text{C}_{15}\text{H}_9\text{BrN}_4$ , %: С, 55.41; Н, 2.79; N, 17.23.

*5-(4-Бромфенил)-3-этил-[1,2,4]триазоло[4,3-с]хиназолин 2b.* Выход 0.273 г (61%),  $T_{\text{пл.}} = 168–170^\circ\text{C}$ .  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{DMSO}-d_6$ ,  $\delta$ , м. д.,  $J$ , Гц): 1.40 (т, 3 Н,  $\text{CH}_3$ ,  $J$  7.3 Гц), 2.98 (кв, 2 Н,  $\text{CH}_2$ ,  $J$  7.3 Гц), 7.81–7.84 (м, 1 Н,  $\text{CH}^{\text{хиназ.}}$ ), 7.87–7.89 (м, 2 Н, Н-3', Н-5'), 7.94–7.98 (м, 1 Н,  $\text{CH}^{\text{хиназ.}}$ ), 8.11–8.13 (м, 1 Н,  $\text{CH}^{\text{хиназ.}}$ ), 8.45–8.48 (м, 3 Н,  $\text{CH}^{\text{хиназ.}}$ , Н-2', Н-6').

Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн.}}$ , %): 354  $[M + 2]^+$  (68), 353  $[M + 1]^+$  (47), 352  $[M]^+$  (70), 339  $[M - \text{CH}_3 + 2]^+$  (14), 299  $[M - \text{C}_2\text{H}_5 - \text{N}_2 + 2]^+$  (12), 102 (100). Найдено, %: С, 57.96; Н, 3.86; N, 15.73. Вычислено для  $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{BrN}_4$ , %: С, 57.81; Н, 3.71; N, 15.86.

*Общая методика синтеза 5-(5-бромтиофен-2-ил)-замещенных [1,2,4]триазоло[4,3-с]хиназолинов 2c,d.* К 1.25 ммоль соответствующего гидразиохинолина **1a,b** в 2.5 мл ледяной уксусной кислоты добавляли 2.53 ммоль соответствующего ортоэфира. Реакционную массу кипятили 3 ч и охлаждали до комнатной температуры. В случае синтеза **2c** выпавший осадок бежевого цвета отфильтровывали, промывали водой и перекристаллизовывали из этанола. При получении **2d** раствор продукта отфильтровывали от осадка, фильтрат упаривали, остаток промывали водой и продукт бежевого цвета перекристаллизовывали из этанола.

*5-(5-Бромтиофен-2-ил)-[1,2,4]триазоло[4,3-с]хиназолин 2c.* Выход 0.338 г (82%),  $T_{\text{пл.}} = 156 - 158^\circ\text{C}$ .  $^1\text{H}$  ЯМР (ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$ , м. д.,  $J$ , Гц): 7.42 (д, 1 Н, Н-4',  $J$  4.2 Гц), 7.77–7.81 (м, 1 Н,  $\text{CH}^{\text{хиназ.}}$ ), 7.92–7.95 (м, 1 Н,  $\text{CH}^{\text{хиназ.}}$ ), 8.03–8.05 (м, 1 Н,  $\text{CH}^{\text{хиназ.}}$ ), 8.48–8.50 (м, 1 Н,  $\text{CH}^{\text{хиназ.}}$ ), 8.61 (д, 1 Н, Н-3',  $J$  4.2 Гц), 8.71 (с, 1 Н, Н-3).  $^{13}\text{C}$  ЯМР (ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$ , м. д.): 116.7, 120.2, 123.3, 127.9, 128.6, 132.0, 132.6, 134.4, 135.4, 139.8, 142.1, 151.0, 153.9. Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн.}}$ , %): 332  $[M + 2]^+$  (100), 331  $[M + 1]^+$  (26), 330  $[M]^+$  (91), 251  $[M - \text{Br}]^+$  (65). Найдено, %: С, 47.29; Н, 2.24; N, 16.81. Вычислено для  $\text{C}_{13}\text{H}_7\text{BrN}_4\text{S}$ , %: С, 47.14; Н, 2.13; N, 16.92.

*5-(5-Бромтиофен-2-ил)-3-этил-[1,2,4]триазоло[4,3-с]хиназолин 2d.* Выход 0.354 г (79%),  $T_{\text{пл.}} = 135 - 137^\circ\text{C}$ .  $^1\text{H}$  ЯМР (ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$ , м. д.,  $J$ , Гц): 1.44 (т, 3 Н,  $\text{CH}_3$ ,  $J$  7.4 Гц), 3.02 (кв, 2 Н,  $\text{CH}_2$ ,  $J$  7.4 Гц), 7.51 (д, 1 Н, Н-4',  $J$  4.2 Гц), 7.77–7.79 (м, 1 Н,  $\text{CH}^{\text{хиназ.}}$ ), 7.91–7.93 (м, 1 Н,  $\text{CH}^{\text{хиназ.}}$ ), 8.00–8.02 (м, 1 Н,  $\text{CH}^{\text{хиназ.}}$ ), 8.41–8.43 (м, 1 Н,  $\text{CH}^{\text{хиназ.}}$ ), 8.55 (д, 1 Н, Н-3',  $J$  4.2 Гц).  $^{13}\text{C}$  ЯМР (ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$ , м. д.): 11.9, 21.6, 116.2, 119.9, 123.1, 127.7, 128.1, 131.7, 132.2, 134.1, 135.4, 139.4, 142.0, 151.3, 167.8. Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн.}}$ , %): 360  $[M + 2]^+$  (100), 359  $[M + 1]^+$  (60), 358  $[M]^+$  (99), 279  $[M - \text{Br}]^+$  (25). Найдено, %: С, 50.26; Н, 3.21; N, 15.47. Вычислено для  $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{BrN}_4\text{S}$ , %: С, 50.15; Н, 3.09; N, 15.60.

*Общая методика синтеза 5-[4'-(9Н-карбазол-9-ил)-(1,1'-бифенил)-4-ил]-замещенных [1,2,4]триазоло[4,3-с]хиназолинов 3a,b.* Суспензию соответствующего триазолохиназолина **2a,b** (0.28 ммоль) в толуоле (4.2 мл) перемешивали при комнатной температуре в течение 5 мин, затем добавляли пинаколовый эфир [4-(9Н-карбазол-9-ил)фенил]бороновой кислоты (0.30 ммоль),  $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$  (0.028 ммоль),  $\text{PPh}_3$  (0.056 ммоль), раствор  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (0.26 г) в воде (1.6 мл) и  $\text{EtOH}$  (4.2 мл). Смесь вы-

держивали при  $85^\circ\text{C}$  в течение 18 ч в атмосфере аргона и охлаждали до комнатной температуры. Выпавший осадок серого цвета отфильтровывали, промывали гексаном.

*5-(4'-(9Н-карбазол-9-ил)-[1,1'-бифенил]-4-ил)-[1,2,4]триазоло[4,3-с]хиназолин 3a.* Выход 0.101 г (67%),  $T_{\text{пл.}} = 257 - 259^\circ\text{C}$ .  $^1\text{H}$  ЯМР (ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$ , м. д.,  $J$ , Гц): 7.27–7.31 (м, 2 Н,  $2\text{CH}^{\text{карбаз.}}$ ), 7.41–7.45 (м, 2 Н,  $2\text{CH}^{\text{карбаз.}}$ ), 7.49–7.51 (м, 2 Н), 7.76–7.78 (м, 2 Н), 7.83–7.85 (м, 1 Н,  $\text{CH}^{\text{хиназ.}}$ ), 7.96–7.98 (м, 1 Н,  $\text{CH}^{\text{хиназ.}}$ ), 8.03–8.05 (м, 2 Н), 8.08–8.10 (м, 2 Н), 8.14–8.17 (м, 1 Н,  $\text{CH}^{\text{хиназ.}}$ ), 8.19–8.21 (м, 2 Н), 8.53–8.55 (м, 1 Н,  $\text{CH}^{\text{хиназ.}}$ ), 8.68 (с, 1 Н, Н-3), 8.76–8.78 (м, 2 Н).  $^{13}\text{C}$  ЯМР (ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$ , м. д.): 109.5, 116.9, 119.9, 120.2, 122.7, 123.0, 126.0, 126.3, 126.9, 128.2, 128.4, 128.5, 130.4, 130.7, 132.2, 136.8, 137.9, 140.0, 141.9, 142.1, 145.4, 151.2, 153.4. Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн.}}$ , %): 488  $[M + 1]^+$  (37), 487  $[M]^+$  (100). Найдено, %: С, 81.50; Н, 4.45; N, 14.28. Вычислено для  $\text{C}_{33}\text{H}_{21}\text{N}_5$ , %: С, 81.29; Н, 4.34; N, 14.36.

*5-[4'-(9Н-карбазол-9-ил)-(1,1'-бифенил)-4-ил]-3-этил-[1,2,4]триазоло[4,3-с]хиназолин 3b.* Выход 0.071 г (49%),  $T_{\text{пл.}} = 286 - 288^\circ\text{C}$ .  $^1\text{H}$  ЯМР (ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$ , м. д.,  $J$ , Гц): 1.49 (т, 3 Н,  $\text{CH}_3$ ,  $J$  7.6 Гц), 3.03 (кв, 2 Н,  $\text{CH}_2$ ,  $J$  7.6 Гц), 7.27–7.31 (м, 2 Н,  $2\text{CH}^{\text{карбаз.}}$ ), 7.41–7.45 (м, 2 Н,  $2\text{CH}^{\text{карбаз.}}$ ), 7.50–7.52 (м, 2 Н), 7.76–7.80 (м, 3 Н,  $\text{CH}^{\text{хиназ.}}$ ,  $2\text{CH}^{\text{аром.}}$ ), 7.91–7.93 (м, 1 Н,  $\text{CH}^{\text{хиназ.}}$ ), 8.00–8.02 (м, 2 Н), 8.06–8.12 (м, 3 Н,  $\text{CH}^{\text{хиназ.}}$ ,  $2\text{CH}^{\text{аром.}}$ ), 8.18–8.20 (м, 2 Н), 8.48–8.50 (м, 1 Н,  $\text{CH}^{\text{хиназ.}}$ ), 8.77–8.79 (м, 2 Н). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн.}}$ , %): 516  $[M + 1]^+$  (40), 515  $[M]^+$  (100). Найдено, %: С, 81.29; Н, 4.47; N, 13.50. Вычислено для  $\text{C}_{35}\text{H}_{25}\text{N}_5$ , %: С, 81.53; Н, 4.89; N, 13.58.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, нами разработан малостадийный метод получения 5-арил(тиенил)-замещенных [1,2,4]триазоло[4,3-с]хиназолинов, основанный на использовании доступных реагентов. Наличие атома брома в арильном(тиенильном) фрагменте соединений **2a–d** открывает широкие возможности для химической модификации структуры с использованием реакций кросс-сочетания, что важно для рационального дизайна биологически активных соединений и флуорофоров.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность сотрудникам и заведующему лабораторией Комплексных исследований и экспертной оценки органических материалов Центра коллективного пользования УрФУ О.С. Ельцову за проведение спектральных исследований.

## ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (государственный контракт № FEUZ-2020-0058 (H687/42B.223/20)).

## СОБЛЮДЕНИЕ СТАНДАРТОВ РАБОТЫ С ЖИВОТНЫМИ

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

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *El-Adl K., Ibrahim M.-K., Alesawy M.S.I., Eissa I.H.* // *Bioorg. Med. Chem.* 2021. V. 30. Art. 115958. <https://doi.org/10.1016/j.bmc.2020.115958>
2. *El-Adl K., Ibrahim M.-K., Alesawy M.S.I., Eissa I.H.* // *Arch. Pharm.* 2022. V. 355. Art. 2100506. <https://doi.org/10.1002/ardp.202100506>
3. *Alesawy M.S., Ibrahim M.-K., Eissa I.H., El-Adl K.* // *Arch. Pharm.* 2022. V. 355. Art. 2100412. <https://doi.org/10.1002/ardp.202100412>
4. *Eissa I.H., Ibrahim M.-K., Alesawy M.S., El-Adl K.* // *Arch. Pharm.* 2022. V. 355. Art. 2100487. <https://doi.org/10.1002/ardp.202100487>
5. *Burbiel J.C., Ghattas W., Küppers P., Köse M., Lacher S., Herzner A.-M., Kombu R.S., Akkinepally R.R., Hockemeyer J., Melle C.E.* // *ChemMedChem.* 2016. V. 11. P. 2272–2286. <https://doi.org/10.1002/cmde.201600255>
6. *Špírková K., Stankovský Š.* // *Collect. Czech. Chem. Commun.* 1991. V. 56. № 8. P. 1719–1724. <https://doi.org/10.1135/cccc19911719>
7. *Shiba S.A., El-Khamry A.A., Shaban M.E., Atia K.S.* // *Pharmazie.* 1997. V. 52. № 27. P. 189–194. <https://doi.org/10.1002/chin.199727167>
8. *Носова Э.В., Лаева А.А., Трашахова Т.В., Липунова Г.Н., Слепухин П.А., Чарушин В.Н.* // *Известия АН, сер. хим.* 2009. Т. 58. С. 1266–1271.
9. *Tang C., Wang C., Li Z., Wang Q.* // *Synthesis.* 2014. V. 46. P. 2734–2746. <https://doi.org/10.1055/s-0034-1378453>
10. *Rote R.V., Shelar D.P., Patil S.R., Jachak M.N.* // *J. Heterocycl. Chem.* 2014. V. 51. P. 815–823. <https://doi.org/10.1002/jhet.2006>
11. *Sheikhi-Mohammareh S., Shiri A., Bakavoli M.* // *J. Chem. Res.* 2015. V. 39. P. 403–406. <https://doi.org/10.3184/174751915X14357589569981>
12. *Biagi G., Giorgi I., Livi O., Manera C., Scartoni V.* // *J. Heterocycl. Chem.* 1999. V. 36. P. 1195–1198. <https://doi.org/10.1002/jhet.5570360514>
13. *Nagamatsu T., Yamasaki H., Fujita T., Endo K., Machida H.* // *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1.* 1999. P. 3117–3125. <https://doi.org/10.1039/A906230K>
14. *Brown D.J., Shinozuka K.* // *Aust. J. Chem.* 1981. V. 34. P. 189–194. <https://doi.org/10.1071/CH9810189>
15. *Постовский И.Я., Верещагина Н.Н., Мерцалов С.Л.* // *Химия гетероцикл. соед.* 1966. Т. 2. С. 130–135.
16. *Stankovský Š., Sokyrová M.* // *Coll. Czech. Chem. Comm.* 1984. V. 49. P. 1795–1799. <https://doi.org/10.1135/cccc19841795>
17. *Hardtmann G.E., Kathawala F.G.* Patent US 4053600. 1977.
18. *Alesawy M.S., Al-Karmalawy A.A., Elkaeed E.B., Alswah M., Belal A., Taghour M.S., Eissa I.H.* // *Arch. Pharm.* 2021. V. 354. Art. 2000237. <https://doi.org/10.1002/ardp.202000237>
19. *Moshkina T.N., Le Poul P., Barsella A., Pytela O., Bureš F., Robin-Le Guen F., Achelle S., Nosova E.V., Lipunova G.N., Charushin V.N.* // *Eur. J. Org. Chem.* 2020. V. 2020. P. 5445–5454. <https://doi.org/10.1002/ejoc.202000870>
20. *Носова Э.В., Коптилова А.Е., Иванькина М.А., Мошкина Т.Н., Копчук Д.С.* // *Изв. АН, Сер. хим.* 2022. V. 71. № 7. С. 1483–1487.

## SYNTHESIS OF NOVEL DERIVATIVES OF 5-ARYL/THIENYL-[1,2,4]TRIAZOLO[4,3-*c*]QUINAZOLINE

E. V. Nosova<sup>a,b,#</sup>, A. E. Kopotilova<sup>a</sup>, M. D. Likhacheva<sup>a</sup>, T. N. Moshkina<sup>a</sup>, and D. S. Koptchuk<sup>a,b</sup>

<sup>a</sup>Department of Organic and Biomolecular Chemistry, Ural Federal University, 620002 Yekaterinburg, Russian Federation

<sup>b</sup>Postovsky Institute of Organic Synthesis, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, 620137 Yekaterinburg, Russian Federation

<sup>#</sup>E-mail: emilia.nosova@yandex.ru

A series of [1,2,4]triazolo[4,3-*c*]quinazolines, bearing *p*-bromophenyl or 5-bromothiophen-2-yl fragment at position 5, was synthesized by cyclocondensation of the corresponding hydrazinoquinazolines with *ortho* esters in ethanol or glacial acetic acid under reflux. Obtained tricyclic derivatives represent valuable intermediates for design of fluorophores and biologically active compounds. The possibility of modifying 5-(4-bromophenyl)derivatives by cross-coupling reaction has been demonstrated.

**Keywords:** [1,2,4]triazolo[4,3-*c*]quinazoline, quinazolin-4-one, 4-hydrazinoquinazoline, *ortho* esters, cyclocondensation, cross-coupling

УДК 547.859+54.057+54.058

## УНИВЕРСАЛЬНЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА 7-АМИНОАЗОЛО[1,5-*a*]ПИРИМИДИН-6-КАРБОНИТРИЛОВ<sup>§</sup>

© 2022 г. Г. В. Ураков<sup>1</sup>, К. В. Саватеев<sup>1,\*</sup>, член-корреспондент РАН В. Л. Русинов<sup>1</sup>

Поступило 07.06.2022 г.

После доработки 08.07.2022 г.

Принято к публикации 15.07.2022 г.

Нитрилсодержащие азолоазины с мостиковым атомом азота представляют интерес в качестве молекул с потенциальным противовирусным и противодиабетическим действием. На сегодняшний день в литературе описан ограниченный ряд соответствующих 7-аминоазоло[1,5-*a*]пиримидин-6-карбонитрилов и не представлено универсального способа их синтеза, что лимитирует возможности оптимизации структуры для получения производных с заданной биологической активностью. В данной работе были исследованы различные условия циклоконденсации аминоазолов и (этоксиметилиден)малонитрила, в результате чего показано, что оптимальным методом синтеза 7-аминоазоло[1,5-*a*]пиримидин-6-карбонитрилов является нагревание исходных компонентов в пиридине. Таким способом удалось получить библиотеку различных нитрилазолопиримидинов, содержащих в азольном фрагменте как электронодонорные, так и электроноакцепторные заместители.

*Ключевые слова:* азолопиримидины, циклоконденсация, нитрилы, аминоазолы, реакционная способность

DOI: 10.31857/S2686953522600271

### ВВЕДЕНИЕ

Гетероциклы азолоазинового ряда с мостиковым атомом азота являются привилегированным классом соединений в медицинской химии [1]. Было показано, что такие структуры обладают биологической активностью с широким спектром полезных эффектов, в числе которых противовирусная [2], противосептическая [3], антикоагулянтная [4], противодиабетическая [5], противовоспалительная [6]. Кроме того, отмечается, что данное семейство гетероциклов проявляет низкую цитотоксичность, что важно при разработке кандидатов в лекарственные средства. Отличительной особенностью данного скаффолда являются широкие возможности функционализации как при построении исходного азолоазинового скелета, так и путем дальнейших трансформаций. Было показано, что важную роль в формировании биологического действия азолоазинов играют заместители, расположенные в азольной

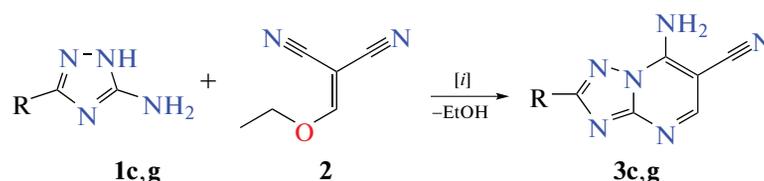
части и при атоме С6 гетероциклической системы. Так, наличие (гет)арильного фрагмента в азольном цикле ассоциировано с повышением сродства к аденозиновым рецепторам [7], а присутствие алкилсульфанильного остатка играет благоприятную роль для проявления противовирусных свойств [8]. С другой стороны, при поиске соединений с полезным биологическим действием в пиримидиновое кольцо предпочтительнее вводить электроноакцепторные заместители. Например, большое внимание исследователей было уделено нитропроизводным азоло-1,2,4-триазинов, которые зачастую проявляют противовирусный эффект [2]. В качестве структурного аналога нитрогруппы было предложено использовать этоксикарбонильный фрагмент – среди соответствующих триазоло[1,5-*a*]пиримидинов найдены примеры структур с антикоагулянтным [4] и противодиабетическим действием [5].

Сравнительно малоисследованным классом азолоазинов с мостиковым атомом азота являются нитрилсодержащие производные. Перспективность данного направления подтверждается тем, что среди азоло[5,1-*c*]-1,2,4-триазин-3-карбонитрилов обнаружены соединения с активностью в отношении клещевого энцефалита, Венесуэльского энцефаломиелиита лошадей и Восточного энцефаломиелиита лошадей [10]. Логичным представляется исследовать подходы к получению соответствующих азоло[1,5-*a*]пиримидин-6-

<sup>§</sup> Работа представлена в тематический выпуск “Азотсодержащие гетероциклы: синтез, реакционная способность и применение”.

<sup>1</sup>ФГАОУ ВО “Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина”, 620002 Екатеринбург, Россия

\*E-mail: i-krafttt@yandex.ru

**Таблица 1.** Оптимизация условий синтеза 7-аминоазоло[1,5-*a*]пиримидин-6-карбонитрилов **3c, g**

№	Условия реакции, [i]	Температура, °C	Время, мин	Выход <sup>a</sup> <b>3c</b> , R = SMe, %	Выход <sup>a</sup> <b>3g</b> , R = CF <sub>3</sub> , %
1	EtOH [16]	78	540	22	0
2	EtOH, Et <sub>3</sub> N (1 экв.) [17]	78	540	25	6
3	EtOH, пиперидин (0.1 экв.) [18]	78	540	23	0
4	EtOH, Na (1 экв.) [28]	78	540	42	3
5	<i>n</i> -BuOH, пиперидин (0.1 экв.)	117	300	30	0
6	<i>n</i> -BuOH, VF <sub>3</sub> ·Et <sub>2</sub> O (1 экв.)	117	300	15	0
7	DMФА	153	180	29	10
8	DMФА, K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (0.1 экв.) [19]	153	180	33	15
9	DMФА, K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (0.1 экв.) [19]	100	180	38	21
10	AcOH	118	300	40	0
11	Пиридин	115	300	77	30
12	Пиридин	115	180	77	25
13	Пиридин	115	60	76	13
14	γ-Пиколин	145	300	55	26
15	AcOH / Py (1 / 1 (мол.))	125	300	25	15

<sup>a</sup>Выход продукта после его выделения из реакционной массы.

карбонитрилов, поскольку азолопиримидины в целом обладают схожим биологическим действием с азоло-1,2,4-триазидами. Кроме того, введение нитрильного фрагмента рассматривается как вариант улучшения фармакокинетических свойств молекулы [11].

Кроме того, азоло[1,5-*a*]пиримидин-6-карбонитрилы могут являться важными предшественниками к другим классам азолоазинов с перспективными биологическими свойствами, поскольку нитрильная группа может выступать предшественником таких функциональных фрагментов, как тетразол [12], 1,2,4-оксадиазол [13], тиазол [14], амид [15].

В литературе встречаются некоторые упоминания подобных азоло[1,5-*a*]пиримидин-6-карбонитрилов [16–24], для синтеза которых чаще всего используются соответствующие аминоазолы и (этоксиметилиден)малонитрил (ЭММН). Так, в случае 1,2,4-триазолопиримидин-6-карбонитрилов, исходные компоненты нагревают в уксусной кислоте, что приводит к побочным продуктам ацилирования аминоазолов и вследствие этого невысоким выходам целевых нитрилов. Для синтеза соответствующих пиразолопирими-

динов исследователи, как правило, прибегают к индивидуальному методу в зависимости от характера заместителей в пиразольном фрагменте, что является недостатком при необходимости наработки библиотеки гетероциклов для биологического скрининга. Таким образом, логичен и актуален поиск универсального операционно-простого метода синтеза нитрил-содержащих азолопиримидинов, позволяющего получать их с высокими выходами.

В данной работе представлены результаты исследований по разработке такого универсального метода синтеза 7-аминоазоло[1,5-*a*]пиримидин-6-карбонитрилов с помощью конденсации различных аминоазолов и ЭММН.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В качестве исходных реагентов для сборки азолопиримидинового скаффолда нами была выбрана библиотека аминоазолов **1**, содержащих как электроноакцепторные, так и электронодонорные заместители. Данные гетероциклы представляют собой удобный синтетический эквивалент для циклоконденсации с трехуглеродными биэлектрофильными синтонами по схеме [3 + 3].



**Рис. 1.** Возможные реакционные центры в предлагаемых 7-аминоазоло[1,5-*a*]пиримидин-6-карбонитрилах.

В качестве синтетического эквивалента последних был выбран ЭМН **2**, поскольку использование этоксиметилиденциануксусного эфира, как правило, приводит к циклизации с аминоазолами по нитрильной группе, в результате чего образуются 6-этоксикарбонил-7-аминоазолопиримидины [25]. Кроме того, предлагаемые к синтезу с помощью ЭМН 7-аминоазоло[1,5-*a*]пиримидин-6-карбонитрилы впоследствии можно модифицировать, используя реакционную способность аминогруппы (в первую очередь, диазотирование и последующее нуклеофильное замещение диазогруппы [26]), нитрильного фрагмента (в первую очередь, синтез соответствующих тетразолилпроизводных [12]), а также реакции нуклеофильного замещения водорода по положению C5 гетероциклической системы [27] (рис. 1).

Для поиска оптимальных условий реакции аминоазолов и ЭМН была выполнена серия экспериментов, в которых варьировались растворитель, катализатор, температура и время реакции (табл. 1). Поскольку реакционная способность аминоазолов зависит от характера заместителя в цикле, то для оценки эффективности предлагаемых методов были использованы 3-метилсульфанил-5-амино-1,2,4-триазол **3c**, содержащий электронодонорный фрагмент, и 3-трифторметил-5-амино-1,2,4-триазол **3g**, содержащий электроноакцепторный остаток.

В результате проведенных исследований было установлено, что использование этанола в качестве растворителя в отсутствие какого-либо катализатора или в присутствии этилата натрия, триэтиламина, пиперидина приводит к образованию целевого продукта **3c** с неудовлетворительными выходами (табл. 1, № 1–4). Использование более π-дефицитного трифторметиламинотриазола **1g** для циклизации с ЭМН **2** в этаноле приводит лишь к следовым количествам продукта **3g** в случае добавления в реакционную массу триэтиламина или этилата натрия в (табл. 1, № 2 и 4). Замена этанола на более высококипящий *n*-бутанол с добавлением пиперидина не привела к увеличению выхода соответствующих нитрилов **3c,g**

(табл. 1, № 5). Использование же эфира трифторида бора как катализатора также было признано нерезультативным (табл. 1, № 6). Кипячение исходных реагентов **1c,g** и **2** в ДМФА позволило выделить целевые продукты **3c,g** (табл. 1, № 7), а добавление каталитического количества карбоната калия несколько увеличило их выход (табл. 1, № 8). Отмечалось, что к большему выходу нитрилов **3c,g** приводит не кипячение в ДМФА, а более умеренное нагревание при 100°C (табл. 1, № 9). Использование ледяной уксусной кислоты в качестве растворителя позволило увеличить выход азолопиримидина **3c**, однако в случае трифторзамещенного производного **3g** был выделен только ацилированный исходный азол **1g** (табл. 1, № 10). Кипячение в пиридине исходных реагентов позволило значительно увеличить выход как гетероцикла **3c**, так и производного **3g** (табл. 1, № 11). При этом уменьшение времени реакции влияет в первую очередь на выход трифторметильного производного **3g** (табл. 1, № 12, 13). Использование γ-пиколина или эквимолярной смеси уксусной кислоты и пиридина, как более высококипящих аналогов, не привели, однако, к увеличению выхода целевых продуктов **3c,g** (табл. 1, № 14, 15). Таким образом, было показано, что оптимальными условиями проведения данного процесса является кипячение исходных реагентов в пиридине (табл. 1, № 11).

После определения оптимальных условий проведения процесса далее была использована библиотека различных 5-амино-1,2,4-триазолов **1a–l** и 3-аминопиразолов **1m–w** для циклизации с ЭМН **2**, в результате чего получена серия целевых 7-аминоазоло[1,5-*a*]пиримидин-6-карбонитрилов **3a–w** с выходами от 30 до 99% (рис. 2). Ход реакции контролировали методом тонкослойной хроматографии. Исчезновение исходного ЭМН **2** ( $R_f = 0.9$ ) фиксировали через 30–60 мин после начала кипячения в пиридине в случае аминоазолов, содержащих электронодонорные заместители, а при введении в реакцию электронодефицитных азолов требовалось более длительное время реакции (3–7 ч).

Стоит отметить, что в случае азолопиримидинов **3a–e**, **h–j**, **m–w** дополнительная очистка после удаления растворителя, обработки остатка водой и фильтрования целевых продуктов не требовалось. Напротив, в случае производных **3a,f,g,k,v,w**, содержащих электроноакцепторные заместители, продукты очищали дополнительной перекристаллизацией из соответствующего растворителя. При этом 2-трифторметил-7-аминотриазолопиримидин-6-карбонитрил **3g** выделен в виде сольвата, содержащего одну молекулу спирта при перекристаллизации продукта реакции из метанола, что было подтверждено данными  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  ЯМР-спектроскопии и элементным анализом.

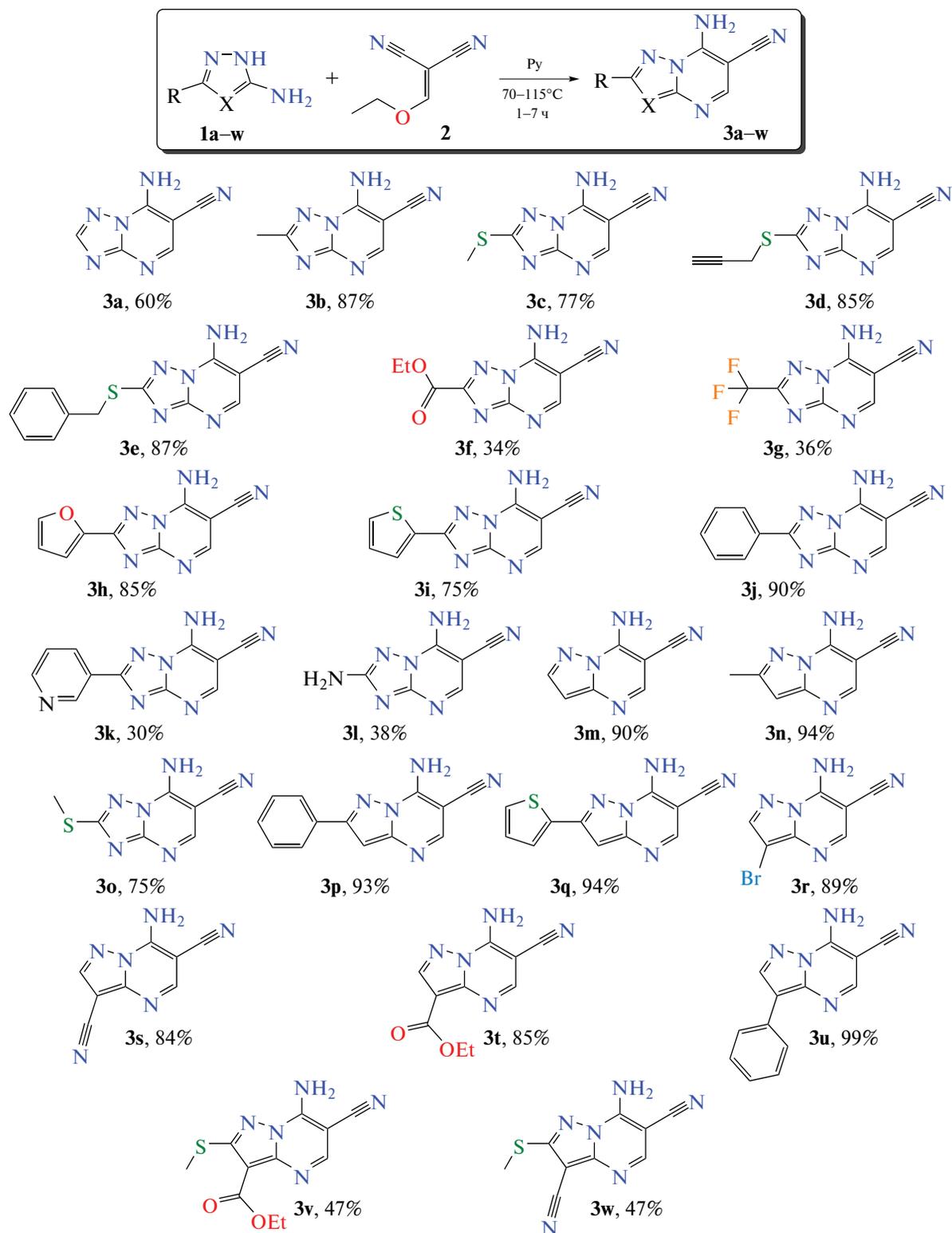


Рис. 2. Библиотека полученных 7-аминоазоло[1,5-*a*]пиримидин-6-карбонитрилов **3a–w**.

Кроме того, кипячение 3,5-диамино-1,2,4-триазола **11** с ЭММН **2** в пиридине привело к образованию смеси целевого продукта **31** и его изо-

мера 2,5-диамино-1,2,4-триазоло[1,5-*a*]пиримидин-6-карбонитрила [29], разделить которые было проблематично из-за низкой растворимо-

сти. 2,7-Диамино-6-цианотриазолопиримидин **3l** в индивидуальном виде удалось выделить, если реакцию проводили при 70°C.

После нахождения оптимальных условий реакции циклизации аминазолов с ЭММН **2** на основе различных 5-амино-1,2,4-триазолов **1a–l** и 3-аминопиразолов **1m–w** получена библиотека целевых 7-аминоазоло[1,5-а]пиримидин-6-карбонитрилов **3a–w** с выходами от 30 до 99% (рис. 2). Так, в литературе упоминается получение соединений **3c** [22] и **3h** [20] путем нагревания исходных компонентов в уксусной кислоте с выходами 44 и 60% соответственно. Предложенный нами метод позволил увеличить выход соединения **3c** до 77%, а соответствующего фурильного производного **3h** до 85%. Средний выход известных 7-аминопиразоло[1,5-а]пиримидин-6-карбонитрилов, согласно литературным данным [19, 21, 23, 24], составляет около 65%, в то время как нами показано, что проведение реакции в пиридине приводит к формированию целевых нитрилов со средним выходом 82%.

Отмечалось, что в спектрах <sup>1</sup>H ЯМР полученных продуктов **3 a–l** синглет, соответствующий резонансу протона C5H ( $\delta = 8.31–8.67$  м. д.), смещен в слабое поле в случае присутствия электроноакцепторных заместителей в триазольном цикле. Подобная закономерность наблюдалась и для уширенного синглета, соответствующего протонам аминогруппы ( $\delta = 9.04–9.58$  м. д.), однако в случае диаминопроизводного **3l** этот сигнал, напротив, сдвинут в сильное поле ( $\delta = 8.51$  м. д.). Кроме того, в нескольких случаях **3e, s, w** отмечалась магнитная неэквивалентность протонов C7-аминогруппы, в результате чего зарегистрированы два отдельных синглета с разницей в химсдвигах  $\Delta\delta = 0.17–0.31$  м. д. (см. Экспериментальную часть).

Таким образом, в результате проведенных исследований найдены оптимальные условия циклоконденсации ряда аминазолов и этоксиметиленцианмалоната и установлено, что одним из основных условий является нагревание исходных реагентов в пиридине. Отмечено, что степень конверсии исходных реагентов, выход конечного продукта и простота его выделения выше при использовании аминазолов, с электронодонорными заместителями, в то время как азолы, содержащие электроноакцепторный фрагмент, приводят к меньшему выходу целевых нитрилсодержащих азолопиримидинов и требуют дополнительной перекристаллизации для выделения целевого продукта в чистом виде. Структура полученных гетероциклов была доказана с помощью современных физико-химических методов анализа, включая <sup>1</sup>H, <sup>19</sup>F, <sup>13</sup>C ЯМР-, ИК-спектроскопию, масс-спектрометрию, элементный анализ.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Коммерчески доступные реагенты и растворители были приобретены в Sigma-Aldrich, Acros Organics или Alfa Aesar и использованы без дополнительной очистки. Спектры <sup>1</sup>H, <sup>19</sup>F и <sup>13</sup>C ЯМР регистрировали на приборах Bruker DRX-400 (400, 376 и 100 МГц соответственно) и Bruker Avance NEO 600 (600, 565 и 150 МГц соответственно) при 25°C, растворитель DMSO-*d*<sub>6</sub>, внутренний стандарт ТМС. Химические сдвиги выражены в миллионных долях ( $\delta$ , м. д.), а константы спин-спинового взаимодействия в Герцах (*J*, Гц). Следующие сокращения используются для обозначения мультиплетности сигналов: уш. – уширенный, с – синглет, д – дублет, т – триплет, кв – квартет, м – мультиплет. ИК-спектры регистрировали на приборе Bruker Alpha FTIR (НПВО, ZnSe). Элементный анализ выполнен на приборе Perkin Elmer 2400 CHN. Масс-спектры записаны на приборе Shimadzu GCMS-QP 2010 “Ultra” (Kyoto, Japan), метод ионизации – электронный удар (EI, 70 эВ, 40–200°C). Температуры плавления определены на приборе Stuart SMP3 (Staffordshire, UK) при скорости нагрева 2.5°C мин<sup>-1</sup>. Контроль за ходом реакций осуществлен методом ТСХ на пластинах Silufol UV254 в элюенте AcOEt.

*Общая методика синтеза 7-аминоазоло[1,5-а]пиримидин-6-карбонитрилов 3a–w.* Смесь 0.01 моль соответствующего аминазола **1a–w**, 0.01 моль (1.22 г) (этоксиметилен)малонитрила **2** и 25 мл пиридина кипятили (в случае синтеза **3l** реакцию вели при 70°C) в течение 1–7 ч (конкретное время указано отдельно для каждой реакции). Реакционную массу охлаждали до комнатной температуры, целевой продукт выделяли способом, указанным ниже.

*7-амино-1,2,4-триазоло[1,5-а]пиримидин-6-карбонитрил 3a* [28]. Время реакции 5 ч. Пиридин упаривали в вакууме, остаток перекристаллизовывали из воды. Выход 0.96 г (60%).  $T_{пл} = 362–363^\circ\text{C}$ .  $R_f = 0.5$  (AcOEt). <sup>1</sup>H ЯМР (600 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>, *J*, Гц,  $\delta$ , м. д.): 8.46 (1H, с, C2H), 8.54 (1H, с, C5H), 9.24 (2H, уш. с, NH<sub>2</sub>). <sup>13</sup>C ЯМР (150 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>,  $\delta$ , м. д.): 76.9, 115.2, 150.7, 155.5, 155.8, 156.9. ИК ( $\nu$ , см<sup>-1</sup>): 2221 (CN). GC-MS, *m/z* ( $I_{rel}$ , %): 53 (22), 77 (34), 95 (52), 133 (46), 160 [M<sup>+</sup>] (100). Найдено, %: C, 45.15; H, 2.60; N, 52.36. Вычислено для C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N<sub>6</sub>, %: C, 45.00; H, 2.52; N, 52.48.

*2-метил-7-амино-1,2,4-триазоло[1,5-а]пиримидин-6-карбонитрил 3b.* Время реакции 3 ч. Пиридин упаривали в вакууме, остаток обрабатывали водой, выпавший осадок фильтровали, промывали водой, сушили. Выход 1.51 г (87%).  $T_{пл} = 302–303^\circ\text{C}$ .  $R_f = 0.5$  (AcOEt). <sup>1</sup>H ЯМР (400 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>, *J*, Гц,  $\delta$ , м. д.): 2.46 (3H, с, CH<sub>3</sub>), 8.55 (1H, с, C5H), 9.15 (2H, уш. с, NH<sub>2</sub>). <sup>13</sup>C ЯМР

(150 МГц, ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$ , м. д.): 14.7, 76.7, 115.2, 149.9, 156.1, 156.6, 167.8. ИК ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2229 (CN), 3358 ( $\text{NH}_2$ ). GC-MS,  $m/z$  ( $I_{\text{rel}}$ , %): 53 (22), 77 (45), 120 (60), 147 (18), 174 [M+] (100). Найдено, %: С, 48.17; Н, 3.49; N, 48.30. Вычислено для  $\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_6$ , %: С, 48.28; Н, 3.47; N, 48.25.

*2-метилтио-7-амино-1,2,4-триазоло[1,5-а]пиримидин-6-карбонитрил 3c* [22]. Время реакции 3 ч. Пиридин упаривали в вакууме, остаток обрабатывали водой, выпавший осадок фильтровали, промывали водой, сушили. Выход 1.59 г (77%).  $T_{\text{пл}} = 293\text{--}295^\circ\text{C}$ .  $R_f = 0.6$  (AcOEt).  $^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц, ДМСО- $d_6$ ,  $J$ , Гц,  $\delta$ , м. д.): 2.67 (3H, с,  $\text{CH}_3$ ), 8.46 (H, с, C5H), 9.06 (2H, уш. с,  $\text{NH}_2$ ).  $^{13}\text{C}$  ЯМР (100 МГц, ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$ , м. д.): 13.4, 77.2, 115.1, 149.3, 156.2, 156.8, 167.1. ИК ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2221 (CN), 3430 ( $\text{NH}_2$ ). GC-MS,  $m/z$  ( $I_{\text{rel}}$ , %): 53 (40), 77 (60), 94 (49), 120 (70), 161 (83), 206 [M+] (94). Найдено, %: С, 40.78; Н, 2.91; N, 40.92. Вычислено для  $\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_6\text{S}$ , %: С, 40.77; Н, 2.93; N, 40.75.

*2-(проп-2-ин-1-илтио)-7-амино-1,2,4-триазоло[1,5-а]пиримидин-6-карбонитрил 3d*. Время реакции 3 ч. Пиридин упаривали в вакууме, остаток обрабатывали водой, выпавший осадок фильтровали, промывали водой, сушили. Выход 1.96 г (85%).  $T_{\text{пл}} = 229\text{--}230^\circ\text{C}$ .  $R_f = 0.6$  (AcOEt).  $^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц, ДМСО- $d_6$ ,  $J$ , Гц,  $\delta$ , м. д.): 2.93 (1H, т,  $J$  2.4,  $\text{C}\equiv\text{CH}$ ), 4.08 (2H, д,  $J$  2.4,  $\text{CH}_2$ ), 8.48 (1H, с, C5H), 9.14 (2H, уш. с,  $\text{NH}_2$ ).  $^{13}\text{C}$  ЯМР (ДМСО- $d_6$ , 150 МГц,  $\delta$ , м. д.): 19.1, 74.1, 77.5, 79.9, 115.0, 149.4, 156.2, 157.1, 164.9. ИК ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2226 (CN), 3291 ( $\text{C}\equiv\text{CH}$ ), 3392 ( $\text{NH}_2$ ). GC-MS,  $m/z$  ( $I_{\text{rel}}$ , %): 52 (58), 77 (32), 120 (30), 190 (4), 229 (12), 230 [M+] (37). Найдено, %: С, 47.01; Н, 2.55; N, 36.58. Вычислено для  $\text{C}_9\text{H}_6\text{N}_6\text{S}$ , %: С, 46.95; Н, 2.63; N, 36.50.

*2-(бензилтио)-7-амино-1,2,4-триазоло[1,5-а]пиримидин-6-карбонитрил 3e*. Время реакции 2 ч. Пиридин упаривали в вакууме, остаток обрабатывали водой, выпавший осадок фильтровали, промывали водой, сушили. Выход 2.45 г (87%).  $T_{\text{пл}} = 239\text{--}240^\circ\text{C}$ .  $R_f = 0.6$  (AcOEt).  $^1\text{H}$  ЯМР (600 МГц, ДМСО- $d_6$ ,  $J$ , Гц,  $\delta$ , м. д.): 4.50 (2H, с,  $\text{CH}_2$ ), 7.22 (1H, т,  $J$  7.2, C4'H), 7.29 (2H, т,  $J$  7.8, C3'H, C5'H), 7.47 (2H, д,  $J$  7.2, C2'H, C6'H), 8.47 (H, с, C5H), 9.04 (H, с, NH), 9.21 (H, с, NH).  $^{13}\text{C}$  ЯМР (150 МГц, ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$ , м. д.): 34.49, 77.31, 115.08, 127.33, 128.45, 129.04, 137.69, 149.32, 156.14, 156.92, 166.04. ИК ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2227 (CN), 3395 ( $\text{NH}_2$ ). GC-MS,  $m/z$  ( $I_{\text{rel}}$ , %): 52 (9), 77 (8), 122 (22), 282 [M+] (18). Найдено, %: С, 55.30; Н, 3.50; N, 29.82. Вычислено для  $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{N}_6\text{S}$ , %: С, 55.31; Н, 3.57; N, 29.77.

*2-этоксикарбонил-7-амино-1,2,4-триазоло[1,5-а]пиримидин-6-карбонитрил 3f*. Время реакции 7 ч. Пиридин упаривали в вакууме, остаток обрабатывали водой, выпавший осадок фильтровали, про-

мывали водой, перекристаллизовали из смеси 400 мл воды и 40 мл этанола. Выход 0.79 г (34%).  $T_{\text{пл}} = 300\text{--}301^\circ\text{C}$ .  $R_f = 0.5$  (AcOEt).  $^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц, ДМСО- $d_6$ ,  $J$ , Гц,  $\delta$ , м. д.): 1.42 (3H, т,  $J$  7.2,  $\text{CH}_3$ ), 4.45 (2H, кв,  $J$  7.2,  $\text{CH}_2$ ), 8.62 (H, с, C5H), 9.50 (2H, уш. с,  $\text{NH}_2$ ).  $^{13}\text{C}$  ЯМР (150 МГц, ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$ , м. д.): 14.1, 61.9, 78.1, 114.8, 151.1, 156.1, 156.2, 158.0, 159.6. ИК ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1736 (C(O)OEt), 2227 (CN). GC-MS,  $m/z$  ( $I_{\text{rel}}$ , %): 52 (9), 77 (12), 94 (12), 119 (15), 160 (100), 232 [M+] (9). Найдено, %: С, 46.59; Н, 3.55; N, 36.22. Вычислено для  $\text{C}_9\text{H}_8\text{N}_6\text{O}_2$ , %: С, 46.55; Н, 3.47; N, 36.19.

*2-(трифторметил)-7-амино-1,2,4-триазоло[1,5-а]пиримидин-6-карбонитрил 3g*. Время реакции 7 ч. Пиридин упаривали в вакууме, остаток обрабатывали водой, выпавший осадок фильтровали, промывали водой, перекристаллизовали из 8 мл метанола. Выход 0.82 г (36%).  $T_{\text{пл}} = 234\text{--}235^\circ\text{C}$ .  $R_f = 0.7$  (AcOEt).  $^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц, ДМСО- $d_6$ ,  $J$ , Гц,  $\delta$ , м. д.): 8.67 (H, с, C5H), 9.58 (2H, уш. с,  $\text{NH}_2$ ).  $^{19}\text{F}$  ЯМР (376 МГц, ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$ , м. д.):  $-65.09$ .  $^{13}\text{C}$  ЯМР (100 МГц, ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$ , м. д.): 48.6, 79.0, 114.6, 119.2 (кв), 151.2, 155.0 (кв), 156.4, 158.6. ИК ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2235 (CN). GC-MS,  $m/z$  ( $I_{\text{rel}}$ , %): 52 (59), 77 (100), 115 (37), 228 [M+] (79). Найдено, %: С, 36.93; Н, 1.19; N, 37.00. Вычислено для  $\text{C}_7\text{H}_3\text{N}_6\text{F}_3$ , %: С, 36.85; Н, 1.33; N, 36.84.

*2-(фуран-2-ил)-7-амино-1,2,4-триазоло[1,5-а]пиримидин-6-карбонитрил 3h* [20]. Время реакции 4 ч. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали ацетоном, сушили. Выход 1.92 г (85%).  $T_{\text{пл}} = 343\text{--}344^\circ\text{C}$ .  $R_f = 0.6$  (AcOEt).  $^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц, ДМСО- $d_6$ ,  $J$ , Гц,  $\delta$ , м. д.): 6.67 (H, уш. м, C4'H), 7.20 (H, д,  $J$  3.2, C3'H), 7.86 (H, с, C5'H), 8.54 (H, с, C5H), 9.25 (2H, уш. с,  $\text{NH}_2$ ).  $^{13}\text{C}$  ЯМР (150 МГц, ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$ , м. д.): 77.4, 112.3, 112.9, 115.1, 145.3, 145.5, 150.3, 156.3, 157.2, 157.3. ИК ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2221 (CN), 3607 ( $\text{NH}_2$ ). GC-MS,  $m/z$  ( $I_{\text{rel}}$ , %): 52 (28), 77 (41), 226 [M+] (100). Найдено, %: С, 53.01; Н, 2.67; N, 37.03. Вычислено для  $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{N}_6\text{O}$ , %: С, 53.10; Н, 2.67; N, 37.15.

*2-(тиофен-2-ил)-7-амино-1,2,4-триазоло[1,5-а]пиримидин-6-карбонитрил 3i*. Время реакции 4 ч. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали ацетоном, сушили. Выход 1.82 г (75%).  $T_{\text{пл}} = 378\text{--}379^\circ\text{C}$ .  $R_f = 0.6$  (AcOEt).  $^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц, ДМСО- $d_6$ ,  $J$ , Гц,  $\delta$ , м. д.): 7.20 (H, д.д.,  $J$  4.8,  $J$  3.6, C4'H), 7.67 (H, д,  $J$  4.8, C3'H), 7.85 (H, д,  $J$  3.6, C5'H), 8.52 (H, с, C5H), 9.14 (2H, уш. с,  $\text{NH}_2$ ).  $^{13}\text{C}$  ЯМР (150 МГц, ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$ , м. д.): 77.4, 115.1, 128.4, 128.7, 129.8, 132.7, 150.1, 156.3, 157.1, 160.4. ИК ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2215 (CN), 3382 ( $\text{NH}_2$ ). GC-MS,  $m/z$  ( $I_{\text{rel}}$ , %): 77 (4), 110 (58), 135 (2), 242 [M+] (100). Найдено, %: С, 49.42; Н, 2.64; N, 34.59. Вычислено для  $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{N}_6\text{S}$ , %: С, 49.58; Н, 2.50; N, 34.69.

*2-фенил-7-амино-1,2,4-триазоло[1,5-а]пиримидин-6-карбонитрил 3j*. Время реакции 3 ч. Пиридин упаривали в вакууме, остаток обрабатывали водой, выпавший осадок фильтровали, промывали водой, сушили. Выход 2.12 г (90%).  $T_{пл} = 382-383^{\circ}\text{C}$ .  $R_f = 0.7$  (AcOEt).  $^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц, ДМСО- $d_6$ ,  $J$ , Гц,  $\delta$ , м. д.): 7.53 (3H, с, С3'Н, С4'Н, С5'Н), 8.24 (2H, д,  $J$  5.2, С2'Н, С6'Н), 8.54 (H, с, С5Н), 9.16 (2H, уш, с, NH<sub>2</sub>).  $^{13}\text{C}$  ЯМР (150 МГц, ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$ , м. д.): 77.2, 115.2, 126.9, 128.9, 129.9, 130.8, 150.3, 156.5, 156.9, 164.0. ИК, ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2216 (CN), 3381 (NH<sub>2</sub>). GC-MS,  $m/z$  ( $I_{rel}$ , %): 77 (100), 104 (83), 171 (3), 236 [M+] (59). Найдено, %: С, 60.97; Н, 3.40; N, 35.58. Вычислено для C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>N<sub>6</sub>, %: С, 61.01; Н, 3.41; N, 35.58.

*2-(пиридин-3-ил)-7-амино-1,2,4-триазоло[1,5-а]пиримидин-6-карбонитрил 3k* [21]. Время реакции 7 ч. Выпавший осадок отфильтровывали и перекристаллизовывали из 120 мл ледяной уксусной кислоты. Выход 0.71 г (30%).  $T_{пл} = 371-372^{\circ}\text{C}$ .  $R_f = 0.4$  (AcOEt).  $^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц, ДМСО- $d_6$ ,  $J$ , Гц,  $\delta$ , м. д.): 7.54 (H, д.д,  $J$  4.8,  $J$  8.0, С5'Н), 8.51 (H, д. т,  $J$  1.6,  $J$  8.0, С4'Н), 8.57 (H, с, С5Н), 8.68 (H, д.д,  $J$  1.6,  $J$  4.8, С6'Н), 9.25 (2H, уш. с, NH<sub>2</sub>); 9.36 (H, д,  $J$  1.6, С2'Н).  $^{13}\text{C}$  ЯМР (150 МГц, ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$ , м. д.): 77.5, 115.2, 124.2, 125.9, 134.3, 147.9, 150.4, 151.5, 156.6, 157.3, 161.9. ИК ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2225 (CN), 3292 (NH<sub>2</sub>). GC-MS,  $m/z$  ( $I_{rel}$ , %): 77 (56), 104 (23), 119 (24), 160 (2), 236 (58), 237 [M+] (100). Найдено, %: С, 55.56; Н, 3.07; N, 41.48. Вычислено для C<sub>11</sub>H<sub>7</sub>N<sub>7</sub>, %: С, 55.69; Н, 2.97; N, 41.33.

*2,7-диамино-1,2,4-триазоло[1,5-а]пиримидин-6-карбонитрил 3l*. Время реакции 4 ч. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали водой, сушили. Выход 0.67 г (38%).  $T_{пл} = 385-386^{\circ}\text{C}$ .  $R_f = 0.3$  (AcOEt).  $^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц, ДМСО- $d_6$ ,  $J$ , Гц,  $\delta$ , м. д.): 6.26 (2H, с, С2NH<sub>2</sub>), 8.31 (H, с, С5Н), 8.51 (2H, уш. с, С7NH<sub>2</sub>).  $^{13}\text{C}$  ЯМР (150 МГц, ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$ , м. д.): 76.2, 115.6, 147.9, 155.3, 155.3, 166.5. ИК ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2222 (CN), 3377 (NH<sub>2</sub>). GC-MS,  $m/z$  ( $I_{rel}$ , %): 52 (22), 77 (25), 120 (88), 135 (3), 175 [M+] (100). Найдено, %: С, 41.05; Н, 2.89; N, 56.03. Вычислено для C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N<sub>7</sub>, %: С, 41.14; Н, 2.88; N, 55.98.

*7-аминопиразоло[1,5-а]пиримидин-6-карбонитрил 3m* [23]. Время реакции 2 ч. Пиридин упаривали в вакууме, остаток обрабатывали водой, выпавший осадок фильтровали, промывали водой, сушили. Выход 1.43 г (90%).  $T_{пл} = 308-309^{\circ}\text{C}$ .  $R_f = 0.6$  (AcOEt).  $^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц, ДМСО- $d_6$ ,  $J$ , Гц,  $\delta$ , м. д.): 6.50 (H, д,  $J$  2.0, С3Н), 8.14 (H, д,  $J$  2.0, С2Н), 8.23 (H, с, С5Н), 8.80 (2H, уш. с, NH<sub>2</sub>).  $^{13}\text{C}$  ЯМР (150 МГц, ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$ , м. д.): 73.1, 97.6, 116.1, 145.8, 148.6, 150.1, 151.1. ИК ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2214 (CN), 3349 (NH<sub>2</sub>). GC-MS,  $m/z$  ( $I_{rel}$ , %): 52 (29), 77 (18), 119 (1), 133 (10), 159 [M+] (100). Найдено, %:

С, 52.83; Н, 3.19; N, 43.99. Вычислено для C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>N<sub>5</sub>, %: С, 52.83; Н, 3.17; N, 44.01.

*2-метил-7-аминопиразоло[1,5-а]пиримидин-6-карбонитрил 3n*. Время реакции 1 ч. Пиридин упаривали в вакууме, остаток обрабатывали водой, выпавший осадок фильтровали, промывали водой, сушили. Выход 1.63 г (94%).  $T_{пл} = 261-263^{\circ}\text{C}$ .  $R_f = 0.6$  (AcOEt).  $^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц, ДМСО- $d_6$ ,  $J$ , Гц,  $\delta$ , м. д.): 2.43 (3H, с, CH<sub>3</sub>), 6.29 (H, с, С3Н), 8.14 (H, с, С5Н), 8.60 (2H, уш. с, NH<sub>2</sub>).  $^{13}\text{C}$  ЯМР (150 МГц, ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$ , м. д.): 14.3, 72.7, 97.3, 116.2, 149.1, 149.4, 150.9, 155.4. ИК ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2217 (CN). GC-MS,  $m/z$  ( $I_{rel}$ , %): 52 (42), 94 (5), 120 (44), 133 (4), 173 [M+] (100). Найдено, %: С, 55.51; Н, 4.13; N, 40.30. Вычислено для C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>N<sub>5</sub>, %: С, 55.48; Н, 4.07; N, 40.44.

*2-метилтио-7-аминопиразоло[1,5-а]пиримидин-6-карбонитрил 3o*. Время реакции 1 ч. Пиридин упаривали в вакууме, остаток обрабатывали водой, выпавший осадок фильтровали, промывали водой, сушили. Выход 1.54 г (75%).  $T_{пл} = 246-247^{\circ}\text{C}$ .  $R_f = 0.6$  (AcOEt).  $^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц, ДМСО- $d_6$ ,  $J$ , Гц,  $\delta$ , м. д.): 2.61 (3H, с, CH<sub>3</sub>), 6.41 (H, с, С3Н), 8.16 (H, с, С5Н), 8.67 (2H, уш. с, NH<sub>2</sub>).  $^{13}\text{C}$  ЯМР (150 МГц, ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$ , м. д.): 13.8, 73.1, 95.6, 116.1, 148.8, 149.4, 151.6, 156.5. ИК ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2219 (CN), 3339 (NH<sub>2</sub>). GC-MS,  $m/z$  ( $I_{rel}$ , %): 52 (43), 77 (29), 104 (33), 159 (100), 205 [M+] (70). Найдено, %: С, 46.89; Н, 3.49; N, 34.10. Вычислено для C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>N<sub>5</sub>S, %: С, 46.82; Н, 3.44; N, 34.12.

*2-фенил-7-аминопиразоло[1,5-а]пиримидин-6-карбонитрил 3p*. Время реакции 1 ч. Пиридин упаривали в вакууме, остаток обрабатывали водой, выпавший осадок фильтровали, промывали водой, сушили. Выход 2.19 г (93%).  $T_{пл} = 301-303^{\circ}\text{C}$ .  $R_f = 0.6$  (AcOEt).  $^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц, ДМСО- $d_6$ ,  $J$ , Гц,  $\delta$ , м. д.): 6.95 (H, с, С3Н), 7.40 (H, т,  $J$  7.2, С4'Н), 7.47 (2H, т,  $J$  7.6, С3'Н, С5'Н), 8.04 (2H, д,  $J$  8.0, С2'Н, С6'Н), 8.22 (H, с, С5Н), 8.75 (2H, уш. с, NH<sub>2</sub>).  $^{13}\text{C}$  ЯМР (100 МГц, ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$ , м. д.): 73.3, 94.6, 116.1, 126.4, 128.8, 129.4, 131.9, 149.6, 149.7, 151.3, 155.8. ИК ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2214 (CN), 3306 (NH<sub>2</sub>). GC-MS,  $m/z$  ( $I_{rel}$ , %): 52 (6), 77 (100), 142 (24), 235 [M+] (67). Найдено, %: С, 66.21; Н, 3.98; N, 29.75. Вычислено для C<sub>13</sub>H<sub>9</sub>N<sub>5</sub>, %: С, 66.37; Н, 3.86; N, 29.77.

*2-(тиофен-2-ил)-7-аминопиразоло[1,5-а]пиримидин-6-карбонитрил 3q*. Время реакции 2 ч. Пиридин упаривали в вакууме, остаток обрабатывали водой, выпавший осадок фильтровали, промывали водой, сушили. Выход 2.26 г (94%).  $T_{пл} = 283-284^{\circ}\text{C}$ .  $R_f = 0.6$  (AcOEt).  $^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц, ДМСО- $d_6$ ,  $J$ , Гц,  $\delta$ , м. д.): 6.84 (H, с, С3Н), 7.14 (H, д.д,  $J$  4.0,  $J$  5.6, С4'Н), 7.54 (H, д,  $J$  5.6, С3'Н), 7.66 (H, д,  $J$  4.0, С5'Н), 8.21 (H, с, С5Н), 8.67 (2H, уш. с,

NH<sub>2</sub>). <sup>13</sup>C ЯМР (100 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>, δ, м. д.): 73.6, 94.4, 115.9, 127.4, 127.8, 128.0, 134.8, 149.5, 149.6, 151.5, 151.7. ИК (ν, см<sup>-1</sup>): 2221 (CN), 3340(NH<sub>2</sub>). GC-MS, *m/z* (*I*<sub>rel</sub>, %): 52 (32), 77 (22), 122 (18), 148 (38) 208 (2), 241 [M<sup>+</sup>] (100). Найдено, %: С, 54.59; Н, 2.96; N, 29.09. Вычислено для C<sub>11</sub>H<sub>7</sub>N<sub>5</sub>S, %: С, 54.76; Н, 2.92; N, 29.03.

**3-бром-7-аминопиразоло[1,5-а]пиримидин-6-карбонитрил 3г.** Время реакции 3 ч. Пиридин упаривали в вакууме, остаток обрабатывали водой, выпавший осадок фильтровали, промывали водой, сушили. Выход 2.12 г (89%). *T*<sub>пл</sub> = 349–350°C. *R*<sub>f</sub> = 0.6 (AcOEt). <sup>1</sup>H ЯМР (400 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>, *J*, Гц, δ, м. д.): 8.24 (Н, с, С2Н), 8.30 (Н, с, С5Н), 9.02 (2Н, уш. с, NH<sub>2</sub>). <sup>13</sup>C ЯМР (150 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>, δ, м. д.): 74.1, 84.4, 115.8, 145.3, 145.5, 150.1, 152.3. ИК (ν, см<sup>-1</sup>): 2223 (CN). GC-MS, *m/z* (*I*<sub>rel</sub>, %): 52 (83), 77 (59), 131 (86), 158 (30), 237 [M<sup>+</sup>, изотоп Вг<sup>79</sup>] (100), 239 [M<sup>+</sup>, изотоп Вг<sup>81</sup>] (98). Найдено, %: С, 35.51; Н, 1.60; N, 29.29. Вычислено для, %: С, 35.32; Н, 1.69; N, 29.42.

**7-аминоприазоло[1,5-а]пиримидин-3,6-дикарбонитрил 3с [19].** Время реакции 4 ч. Пиридин упаривали в вакууме, остаток обрабатывали водой, выпавший осадок фильтровали, промывали водой, сушили. Выход 1.55 г (84%). *T*<sub>пл</sub> = 340–341°C. *R*<sub>f</sub> = 0.6 (AcOEt). <sup>1</sup>H ЯМР (600 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>, *J*, Гц, δ, м. д.): 8.48 (Н, с, С2Н), 8.63 (Н, с, С5Н), 9.26 (Н, уш. с, NH), 9.45 (Н, уш. с, NH). <sup>13</sup>C ЯМР (150 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>, δ, м. д.): 77.3, 81.9, 113.2, 115.0, 147.6, 150.4, 151.3, 155.1. ИК (ν, см<sup>-1</sup>): 2227 (CN), 3374 (NH<sub>2</sub>). GC-MS, *m/z* (*I*<sub>rel</sub>, %): 52 (27), 77 (24), 92 (15), 119 (53), 157 (7), 184 [M<sup>+</sup>] (100). Найдено, %: С, 52.18; Н, 2.11; N, 45.66. Вычислено для C<sub>8</sub>H<sub>4</sub>N<sub>6</sub>, %: С, 52.18; Н, 2.19; N, 45.63.

**3-этоксикарбонил-7-аминопиразоло[1,5-а]пиримидин-6-карбонитрил 3т [24].** Время реакции 3 ч. Пиридин упаривали в вакууме, остаток обрабатывали водой, выпавший осадок фильтровали, промывали водой, сушили. Выход 1.96 г (85%). *T*<sub>пл</sub> = 300–301°C. *R*<sub>f</sub> = 0.6 (AcOEt). <sup>1</sup>H ЯМР (400 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>, *J*, Г, δ, м. д.): 1.36 (3Н, т, *J* 7.2, CH<sub>3</sub>), 4.29 (2Н, кв, *J* 7.2, CH<sub>2</sub>), 8.45 (Н, с, С2Н), 8.48 (Н, с, С5Н), 9.10 (2Н, уш. с, NH<sub>2</sub>). <sup>13</sup>C ЯМР (150 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>, δ, м. д.): 14.4, 59.6, 102.8, 115.4, 147.4, 148.1, 150.1, 154.4, 161.6. ИК (ν, см<sup>-1</sup>): 1640 (C(O)OEt), 2222 (CN), 3388 (NH<sub>2</sub>). GC-MS, *m/z* (*I*<sub>rel</sub>, %): 52 (44), 77 (26), 120 (11), 159 (100), 186 (82), 231 [M<sup>+</sup>] (25). Найдено, %: С, 53.12; Н, 2.67; N, 37.15; вычислено для C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>N<sub>5</sub>O<sub>2</sub>, %: С, 53.10; Н, 2.67; N, 37.15.

**3-фенил-7-аминопиразоло[1,5-а]пиримидин-6-карбонитрил 3и.** Время реакции 2 ч. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали водой, сушили. Выход 2.32 г (99%). *T*<sub>пл</sub> = 238–240°C. *R*<sub>f</sub> =

= 0.6 (AcOEt). <sup>1</sup>H ЯМР (400 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>, *J*, Гц, δ, м. д.): 7.21 (Н, т, *J* 7.2, С4'Н), 7.38 (2Н, т, *J* 7.6, С3'Н, С5'Н), 8.06 (2Н, д, *J* 8.0, С2'Н, С6'Н), 8.34 (Н, с, С2Н), 8.65 (Н, с, С5Н), 8.89 (2Н, уш. с, NH<sub>2</sub>). <sup>13</sup>C ЯМР (150 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>, δ, м. д.): 73.7, 110.1, 116.0, 125.7, 126.16 128.6, 131.6, 143.8, 144.5, 150.2, 151.5. ИК (ν, см<sup>-1</sup>): 2222 (CN), 3310 (NH<sub>2</sub>). GC-MS, *m/z* (*I*<sub>rel</sub>, %): 52 (16), 77 (25), 104 (50), 208 (8), 235 [M<sup>+</sup>] (100). Найдено, %: С, 66.26; Н, 4.15; N, 29.70. Вычислено для C<sub>13</sub>H<sub>9</sub>N<sub>5</sub>, %: С, 66.37; Н, 3.86; N, 29.77.

**2-метилтио-3-этоксикарбонил-7-аминопиразоло[1,5-а]пиримидин-6-карбонитрил 3в.** Время реакции 4 ч. Пиридин упаривали в вакууме, остаток обрабатывали водой, выпавший осадок фильтровали, промывали водой, перекристаллизовали из 130 мл *n*-бутанола. Выход 1.30 г (47%). *T*<sub>пл</sub> = 274–276°C. *R*<sub>f</sub> = 0.6 (AcOEt). <sup>1</sup>H ЯМР (400 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>, *J*, Гц, δ, м. д.): 1.34 (3Н, т, *J* 7.2, CH<sub>3</sub>), 2.59 (3Н, с, SCH<sub>3</sub>), 4.28 (2Н, кв, *J* 7.2, CH<sub>2</sub>), 8.40 (Н, с, С5Н), 8.92 (2Н, уш. с, NH<sub>2</sub>). <sup>13</sup>C ЯМР (100 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>, δ, м. д.): 12.8, 14.4, 59.6, 76.3, 99.7, 115.4, 148.6, 149.3, 154.4, 158.9, 161.9. ИК (ν, см<sup>-1</sup>): 1650 (C(O)OEt), 2230 (CN), 3315 (NH<sub>2</sub>). GC-MS, *m/z* (*I*<sub>rel</sub>, %): 47 (46), 104 (21), 119 (25), 231 (100), 277 [M<sup>+</sup>] (48). Найдено, %: С, 47.69; Н, 3.89; N, 25.35. Вычислено для C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>N<sub>5</sub>O<sub>2</sub>S, %: С, 47.65; Н, 4.00; N, 25.26.

**2-метилтио-7-аминопиразоло[1,5-а]пиримидин-3,6-дикарбонитрил 3в.** Время реакции 4 ч. Пиридин упаривали в вакууме, остаток обрабатывали водой, выпавший осадок фильтровали, промывали водой, перекристаллизовывали из 175 мл *изо*-амилового спирта. Выход 1.08 г (47%). *T*<sub>пл</sub> = 304–305°C. *R*<sub>f</sub> = 0.6 (AcOEt). <sup>1</sup>H ЯМР (400 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>, δ, м. д., *J*, Гц): 2.72 (3Н, с, CH<sub>3</sub>), 8.42 (Н, с, С5Н), 9.04 (Н, с, NH), 9.35 (Н, с, NH). <sup>13</sup>C ЯМР (100 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>, δ, м. д.): 13.1, 77.4, 80.4, 112.5, 114.9, 149.0, 152.2, 155.2, 157.7. ИК (ν, см<sup>-1</sup>): 2929 (CN), 3337 (NH<sub>2</sub>). GC-MS, *m/z* (*I*<sub>rel</sub>, %): 47 (100), 77 (26), 104 (8), 119 (9), 184 (46), 230 [M<sup>+</sup>] (55). Найдено, %: С, 47.03; Н, 2.68; N, 36.55. Вычислено для C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>N<sub>6</sub>S: С, 46.95; Н, 2.63; N, 36.50.

#### ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках Программы развития Уральского федерального университета имени первого Президента России Б.Н. Ельцина в соответствии с программой стратегического академического лидерства “Приоритет-2030”.

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Rusinov V.L., Charushin V.N., Chupakhin O.N. // Russ. Chem. Bull. 2018. V. 67. № 4. P. 573–599. <https://doi.org/10.1007/s11172-018-2113-8>
- Rusinov V.L., Ulomskii E.N., Chupakhin O.N., Charushin V.N. // Russ. Chem. Bull. 2008. V. 57. № 5. P. 985–1014. <https://doi.org/10.1007/s11172-008-0130-8>
- Savateev K.V., Ulomsky E.N., Fedotov V.V., Rusinov V.L., Sivak K.V., Lyubishin M.M., Kuzmich N.N., Aleksandrov A.G. // Russ. J. Bioorg. Chem. 2017. V. 43. № 4. P. 421–428. <https://doi.org/10.1134/s1068162017040094>
- Savateev K.V., Fedotov V.V., Rusinov V.L., Kotovskaya S.K., Spasov A.A., Kucheryavenko A.F., Vasiliev P.M., Kosolapov V.A., Sirotenko V.S., Gaidukova K.A., Uskov G.M. // Molecules. 2022. V. 27. P. 274. <https://doi.org/10.3390/molecules27010274>
- Spasov A.A., Babkov D.A., Sysoeva V.A., Litvinov R.A., Shamshina D.D., Ulomsky E.N., Savateev K.V., Fedotov V.V., Slepukhin P.A., Chupakhin O.N., Charusin V.N., Rusinov V. L. // Arch. Pharm. 2017. V. 350. № 12. P. 1700226. <https://doi.org/10.1002/ardp.201700226>
- Spasov A., Kosolapov V., Babkov D., Klochkov V., Sokolova E., Miroshnikov M., Borisov A., Velikorodnaya Y., Smirnov A., Savateev K., Fedotov V., Kotovskaya S., Rusinov V. // Pharmaceuticals. 2022. V. 15. P. 537. <https://doi.org/10.3390/ph15050537>
- Savateev K.V., Ulomsky E.N., Butorin I.I., Charushin V.N., Rusinov V.L., Chupakhin O.N. // Russ. Chem. Rev. 2018. V. 87. № 7. P. 636–669. <https://doi.org/10.1070/rcr4792>
- Sullivan S.K., Petroski R.E., Verge G., Gross R.S., Foster A.C., Grigoriadis D.E. // J. Pharmacol. Exp. Ther. 2004. V. 311. P. 537–546. <https://doi.org/10.1124/jpet.104.071282>
- Safari F., Bayat M., Nasri S., Karami S. // Bioorg. Med. Chem. Lett. 2020. V. 30. P. 127111. <https://doi.org/10.1016/j.bmcl.2020.127111>
- Sapozhnikova I.M., Ulomsky E.N., Rusinov V.L., Chupakhin O.N., Stepanov A.V., Savateeva-Lyubimova T.N., Sivak K.V. // Chem. Heterocycl. Compd. 2021. V. 57. № 4. P. 467–472. <https://doi.org/10.1007/s10593-021-02925-3>
- Fleming F.F., Yao L., Ravikummar P.C., Funk L., Shook B.C. // J. Med. Chem. 2010. V. 53. P. 7902. <https://doi.org/10.1021/jm100762r>
- Malviya N., Mandal P., Das M., Ganguly R., Mukhopadhyay S. // J. Coord. Chem. 2016. V. 70. № 2. P. 261–278. <https://doi.org/10.1080/00958972.2016.1260121>
- Herath A., Cosford N.D.P. // J. Org. Chem. 2017. V. 13. P. 239–246. <https://doi.org/10.3762/bjoc.13.26>
- Maltsev O., Walter V., Brandl M., Hintermann L. // Synthesis. 2013. V. 45. № 19. P. 2763–2767. <https://doi.org/10.1055/s-0033-1339492>
- Nagy M.A., Hilgraf R., Mortensen D.S., Elsner J., Norris S., Tikhe J., Yoon W., Paisner D., Delgado M., Erdman P., Haelewyn J., Khambatta G., Xu L., Romanow W.J., Condroski K., Bahmanyar S., McCarrick M., Benish M.M.B., Blease K., LeBrun L., Moghaddam M.F., Apuy J., Canan S. S., Bennett B. L., Satoh Y. // J. Med. Chem. 2021. V. 64. № 24. P. 18193–18208. <https://doi.org/10.1021/acs.jmedchem.1c01716>
- Akhtar R., Zahoor A.F., Rasool N., Ahmad M., Ali K.G. // Mol. Divers. 2022. V. 26. P. 1837–1873. <https://doi.org/10.1007/s11030-021-10295-3>
- Utepova I.A., Trestsova M.A., Chupakhin O.N., Charushin V.N., Rempel A.A. // Green Chem. 2015. V. 17. № 8. P. 4401–4410. <https://doi.org/10.1039/c5gc00753d>
- Podanyi B., Hermecz I., Horvath A. // J. Org. Chem. 1986. V. 51. № 15. P. 2988–2994. <https://doi.org/10.1021/jo00365a026>
- Elnagdi M.H., Sadek K.U., Galil F.M.A., Hassan S.M.E. // Arch. Pharm. 1988. V. 321. № 12. P. 851–854. <https://doi.org/10.1002/ardp.19883211205>
- Srivastava R.P., Kumar V.V., Bhatia S., Sharma S. // Indian J. Chem., Sect B. 1995. V. 34. № 3. P. 209–214.
- Ram V.J., Kushwaha D.S., Mishra L. // Indian J. Chem., Sect B. 1989. V. 28. № 3. P. 242–246.
- Reiter J., Pongó L., Dvortsák P. // J. Heterocycl. Chem. 1987. V. 24. № 4. P. 1149–1154. <https://doi.org/10.1002/jhet.5570240443>
- Podanyi B., Hermecz I., Horvath A. // J. Org. Chem. 1986. V. 51. № 15. P. 2988–2994. <https://doi.org/10.1021/jo00365a026>
- Nagahara K., Kawano H., Sasaoka S., Ukawa C., Hiramata T., Takada A., Cottam H.B., Robins R.K. // J. Heterocycl. Chem. 1994. V. 31. № 1. P. 239–243. <https://doi.org/10.1002/jhet.5570310140>
- Le Roux J., Leriche C., Chamiot-Clerc P., Feutrill J., Halley F., Papin D., Derimay N., Mugler C., Grepin C., Schio L. // Bioorg. Med. Chem. Lett. 2016. V. 26. № 2. P. 454–459. <https://doi.org/10.1016/j.bmcl.2015.11.093>
- Al-Afaleq E.I. // Synth. Commun. 2000. V. 30. № 11. P. 1985–1989. <https://doi.org/10.1080/00397910008087248>
- Wendt M.D., Kunzer A., Henry R.F., Cross J., Pagano T.G. // Tetrahedron Lett. 2007. V. 48. № 36. P. 6360–6363. <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2007.07.039>
- Alnajjar A., Abdelkhalik M.M., Raslan M.A., Ibrahim S.M., Sadek K.U. // J. Heterocycl. Chem. 2018. V. 55. № 7. P. 1804–1808. <https://doi.org/10.1002/jhet.3222>
- Chatzopoulou M., Martínez R.F., Willis N.J., Claridge T.D.W., Wilson F.X., Wynne G.M., Davies S.G., Russell A.J. // Tetrahedron. 2018. V. 74. № 38. P. 5280–5288. <https://doi.org/10.1016/j.tet.2018.06.033>

## A VERSATILE METHOD FOR THE SYNTHESIS OF 7-AMINOAZOLO[1,5-*a*]PYRIMIDINE-6-CARBONITRILES

G. V. Urakov<sup>a</sup>, K. V. Savateev<sup>a,#</sup>, and Corresponding Member of the RAS V. L. Rusinov<sup>a</sup>

<sup>a</sup>*Ural Federal University named after the First President of Russia B.N. Yeltsin, 620002 Yekaterinburg, Russian Federation*

<sup>#</sup>*E-mail: i-krafttt@yandex.ru*

Nitrile-containing azoloazines with a bridged nitrogen atom are of interest as molecules with potential anti-viral and antidiabetic effects. A few examples of the corresponding 7-aminoazolo[1,5-*a*]pyrimidine-6-carbonitriles have been described in the publications, but there is no versatile method for their synthesis to date, which limits the scope of structure optimization to obtain compounds with desired biological properties. In this work, different conditions of cyclocondensation of aminoazoles and ethoxymethylene malononitrile were investigated and it has been shown that the optimal method for the synthesis of 7-aminoazolo[1,5-*a*]pyrimidine-6-carbonitriles is heating the starting reactants in pyridine. A library of different azolopyrimidines containing both electron donating and electron withdrawing substituents in the azole fragment was obtained by this method.

*Keywords:* azolopyrimidines, cyclocondensation, nitriles, aminoazoles, reactivity

УДК 547.574.3 + 547.859+547.789.6

## НОВЫЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ 2,3-ДИЗАМЕЩЕННЫХ 2,3-ДИГИДРОТИАЗОЛО[3,2-*a*]ПИРИМИДИНОВ<sup>§</sup>

© 2022 г. А. С. Агарков<sup>1,\*</sup>, А. А. Кожихов<sup>2</sup>, А. А. Нефедова<sup>1</sup>, А. С. Овсянников<sup>1</sup>,  
Д. Р. Исламов<sup>3</sup>, С. Е. Соловьева<sup>1</sup>, член-корреспондент РАН И. С. Антипин<sup>1</sup>

Поступило 17.06.2022 г.

После доработки 04.08.2022 г.

Принято к публикации 24.08.2022 г.

Разработан новый подход к синтезу 2,3-дизамещенных 2,3-дигидротиазоло[3,2-*a*]пиримидинов в условиях микроволновой активации, заключающийся в нуклеофильном присоединении метилового спирта к 2-арилметиленовым производным тиазоло[3,2-*a*]пиримидина с последующей внутримолекулярной перегруппировкой и образованием 3,5-диарил-2,3-дигидротиазоло[3,2-*a*]пиримидин-2,6-дикарбоксилатов.

**Ключевые слова:** тиазоло[3,2-*a*]пиримидины, 2-арилметиленовые производные тиазоло[3,2-*a*]пиримидинов, 3,5-диарил-2,3-дигидротиазоло[3,2-*a*]пиримидин-2,6-дикарбоксилаты, микроволновый синтез, нуклеофильное присоединение, внутримолекулярная перегруппировка, рентгеноструктурный анализ

DOI: 10.31857/S2686953522700078

Пиримидины являются важным классом гетероциклических соединений с широким спектром биологических приложений [1]. Большой интерес представляют конденсированные пиримидиновые структуры, такие как тиазолопиримидины, обладающие широким спектром биологической активности: противовоспалительной, противомикробной, противотуберкулезной, противоопухолевой, противопаркинсонической, противовирусной [2–7].

Единственным известным способом получения 2,3-дигидро-2,3-дизамещенных производных тиазоло[3,2-*a*]пиримидинов является взаимодействие 1,2,3,4-тетрагидропиримидиновых производных с этиловым эфиром ацетилендикарбоновой кислоты в присутствии достаточно

токсичного *трет*-бутилизонитрила, являющегося сильнодействующим респираторным и кожным сенсibilизатором [8] (схема 1).

В связи с этим актуальным вопросом является получение 2,3-дизамещенных 2,3-дигидротиазоло[3,2-*a*]пиримидинов более простыми и безопасными способами.

В рамках изучения реакционной способности 2-арилметиленовых производных тиазоло[3,2-*a*]пиримидина в настоящей работе был синтезирован ряд производных **4–6** (схема 2), в которых варьировались заместители как в ароматическом кольце при 5-м атоме углерода, так и в арилметиленовом фрагменте (Ph, 4-Br-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 3-NO<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>).

В растворе данные соединения находятся в виде рацемической смеси, о чем свидетельствует усложненный характер сигналов диастереотопных протонов в спектрах <sup>1</sup>H ЯМР. На рис. 1 представлены сигналы метиленовых протонов сложноефирных групп соединений **5** и **6**, наблюдаемые в области 4.00–4.10 м. д. в виде мультиплетов, в связи с наложением двух кватретоов друг на друга. Так же стоит отметить, что в спектрах <sup>1</sup>H ЯМР соединений **4–6** метиновые сигналы протонов экзоциклической двойной связи находятся в области 7.80–8.47 м. д., что указывает на образование *Z*-изомеров синтезированных производных [9, 10].

<sup>§</sup> Работа представлена в тематический выпуск “Азотсодержащие гетероциклы: синтез, реакционная способность и применение”.

<sup>1</sup>Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова – обособленное структурное подразделение ФИЦ “Казанский научный центр Российской академии наук”, 420088 Казань, Россия

<sup>2</sup>Казанский (Приволжский) федеральный университет, 420008 Казань, Россия

<sup>3</sup>Лаборатория структурного анализа биомолекул ФИЦ “Казанский научный центр Российской академии наук”, 420111 Казань, Россия

\*E-mail: artem.agarkov.95.chem@mail.ru

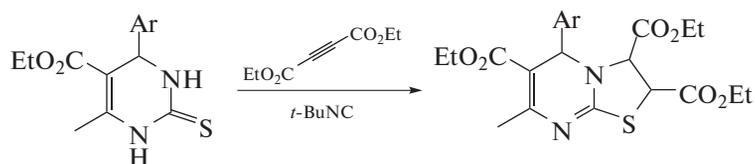


Схема 1. Способ получения 2,3-дизамещенных 2,3-дигидроthiazоло[3,2-*a*]пиримидинов.

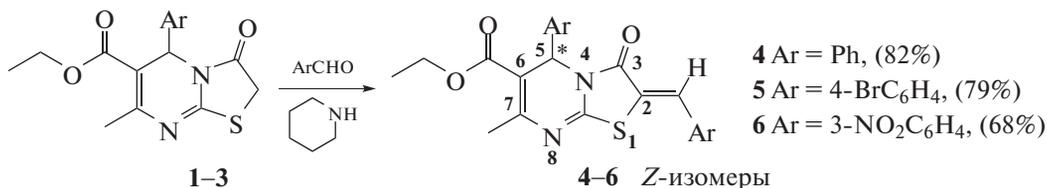


Схема 2. Синтез 2-арилметиленовых производных thiazоло[3,2-*a*]пиримидина.

В литературе описание химических свойств 2-арилметиленовых производных thiazоло[3,2-*a*]пиримидинов в основном исчерпываются реакциями с достаточно сильными нуклеофилами (анионами СН-кислот и циклическими дисульфидами), которые приводят к образованию пирано(пиридо)thiazоло[3,2-*a*]пиримидинам и спиро(thiazоло[3,2-*a*]пиримидинтиофен)-3-онам [11–15]. Сведения о реакционной способности с О-нуклеофилами в литературе отсутствуют.

В качестве О-нуклеофила был выбран метиловый спирт. Оказалось, что даже при длительном кипячении (до 100 ч) в избытке метанола как в присутствии оснований (пиридин, триэтиламин, 4,4'-бипиридин), так и в отсутствие, образования продукта присоединения не наблюдалось. В то же время взаимодействие с метилатом натрия даже при комнатной температуре происходило крайне энергично и приводило к образованию продуктов осмоления. В связи с этим была предпринята по-

пытка провести реакцию с метанолом в условиях микроволновой активации.

Принципиально важным для протекания данной реакции оказался выбор основания. В этом качестве использованы триэтиламин, пиридин и 4,4'-бипиридин. Оказалось, что во всех случаях микроволновое излучение приводило к инициированию реакции и присоединению молекулы метанола: в масс-спектрах реакционных смесей присутствуют пики молекулярных ионов, отличающихся от массы исходных соединений на молекулярную массу метилового спирта.

Было показано, что эффективность исследованных оснований существенно различается. Оптимизацию выбора основания проводили на примере взаимодействия соединения 4. На рис. 2 приведен график зависимости степени конверсии, определенной на основании данных <sup>1</sup>Н ЯМР-спектроскопии, от времени реагирования в присутствии 1 экв. основания. Установле-

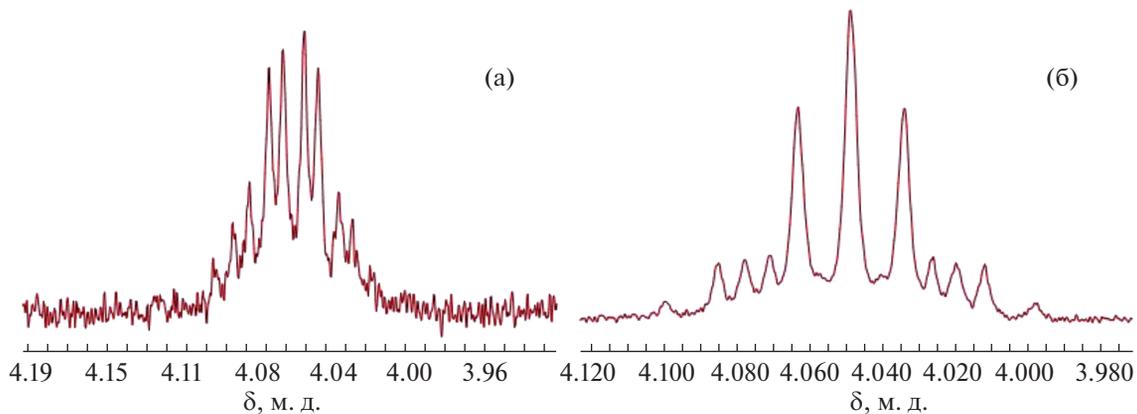


Рис. 1. Мультиплеты метиленовых протонов сложноэфирной группы <sup>1</sup>Н ЯМР-спектров соединений 5 (а) и 6 (б).

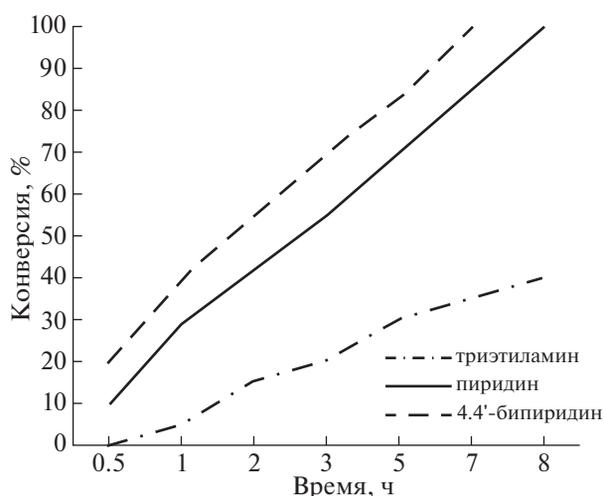


Рис. 2. График зависимости степени конверсии соединения 4 от времени реакции в присутствии 1 экв. основания.

но, что триэтиламин оказывает существенно меньший каталитический эффект, по сравнению с пиридином. В присутствии пиридина реакция за 3 ч проходит на 50%, в то время как в случае триэтиламина — всего на 20%. Наибольший эффект продемонстрировал 4,4'-бипиридин: через 2 ч конверсия составила 70%. Однако его применение в данном синтезе представляется нецелесообразным как по причине его ценовой доступности, так и усложнения процесса выделения продукта реакции. Установлено, что оптимальным условием является использование стократного избытка пиридина, что сокращает время реакции с 8 до 2 ч.

Неожиданной оказалась структура продуктов взаимодействия, так как присоединение спирта сопровождалось последующей внутримолекулярной перегруппировкой (схема 3). В качестве продуктов реакции были идентифицированы соединения 7–9 — производные 2-метил-6-этил-3,5-бис(арил)-7-метил-2,3-дигидро-5H-тиазоло[3,2-*a*]пиримидин-2,6-дикарбоксилата.

Сравнение  $^1\text{H}$  ЯМР-спектров исходного 2-арил-метиленового производного и продукта его взаимодействия с метанолом показало смещение синглета метинового протона при  $\text{C}^5$  ( $\text{H}^1$ ) в область более сильных полей (6.17–4.97 м. д.), а также в спектре продукта появляются два дублета метиновых протонов ( $\text{H}^4$  и  $\text{H}^5$ ) 2,3-дигидро-тиазолодинового цикла в области 4.82 и 4.08 м. д. соответственно. Сигналы метиленовых протонов ( $\text{H}^2$  и  $\text{H}^3$ ) зарегистрированы практически в той же области, как и у исходного соединения (смещение на 0.2 м. д.), но в виде более сложного мультиплета (рис. 3).

Для однозначного подтверждения структуры исследуемых соединений медленным испарением растворителя из метанольного раствора был получен монокристалл соединения 8, пригодный для PCA. Результаты PCA соединения 8 депонированы в Кембриджской базе кристаллографических данных, номер депозита CCDC 2176890.

Исходя из установленной структуры продуктов можно предположить, что атака O-нуклеофи-

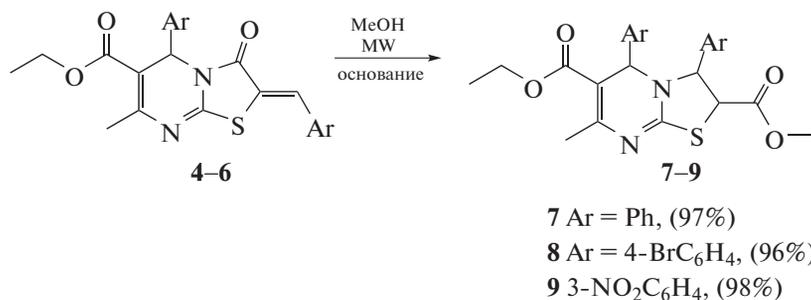


Схема 3. Синтез 2,3-дигидро-2,3-дизамещенных производных тиазоло[3,2-*a*]пиримидина в условиях микроволнового излучения (MW, *microwave*).

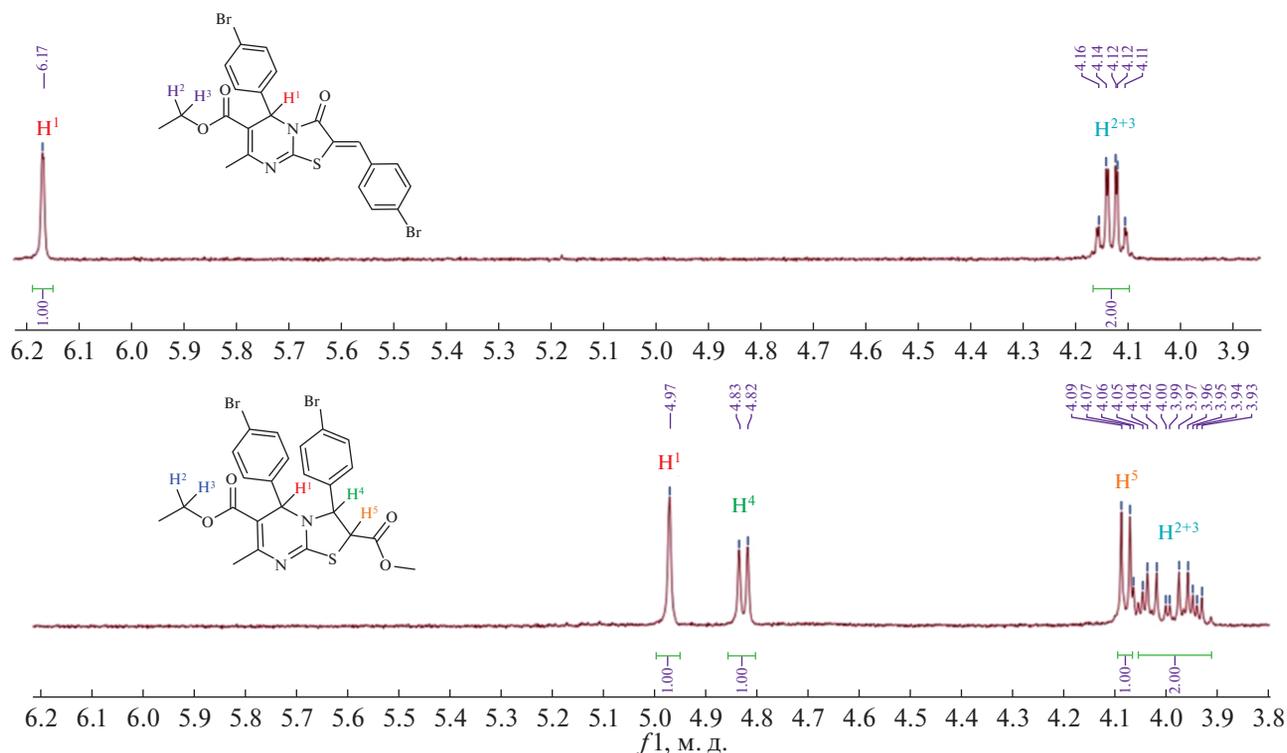


Рис. 3. Фрагменты  $^1\text{H}$  ЯМР-спектров соединений **5** (а) и **8** (б) ( $\text{CDCl}_3$ , 500 МГц, 293 К).

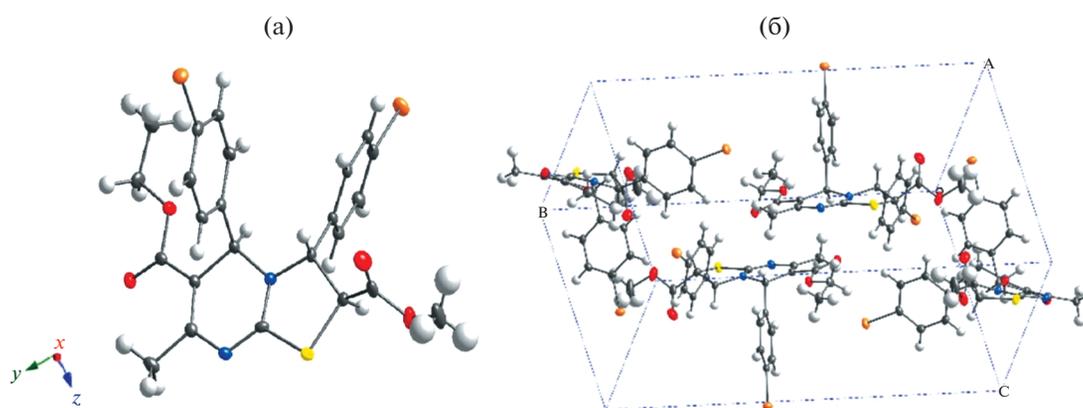


Рис. 4. (а) Геометрия соединения **8** в кристалле в представлении термальных эллипсоидов с вероятностью 50% (атомы С, N, O, S, Br и H окрашены темно-серым, синим, красным, желтым, рыжим и светло-серым цветами соответственно); (б) расположение молекул соединения **8** относительно друг друга внутри элементарной ячейки.

лом проходит не по двойной  $\text{C}=\text{C}$ -связи, как в случае ранее изученных нуклеофилов, а по  $\text{C}=\text{O}$ -связи. Атака на электрофильный атом углерода карбонильной группы может быть интерпретирована в рамках концепции ЖМКО. Более жесткий O-центрированный нуклеофил предпочитает атаку на  $\text{C}=\text{O}$ , а не  $\text{C}=\text{C}$ -связь.

Установлено, что в кристаллической фазе образуется только одна пара стереоизмеров –  $2R$ -,  $3S$ -,  $5S$ - и  $2S$ -,  $3R$ -,  $5R$ -изомеры. Практически количе-

ственный выход (96–98%) и наличие одного набора сигналов в  $^1\text{H}$  ЯМР-спектрах продуктов реакции **7–9** позволяют сделать вывод, что как в кристаллической фазе, так и в растворе присутствуют только два энантиомера –  $S$ -,  $R$ -,  $R$ - и  $R$ -,  $S$ -,  $S$ -изомеры **IV** с *транс*-ориентацией между заместителями при  $\text{C}^2$  и  $\text{C}^3$ , а также  $\text{C}^3$  и  $\text{C}^5$  асимметрическими атомами углерода (схема 4), согласно данным РСА. Этот факт свидетельствует о диастереоселективности прохождения реакции.

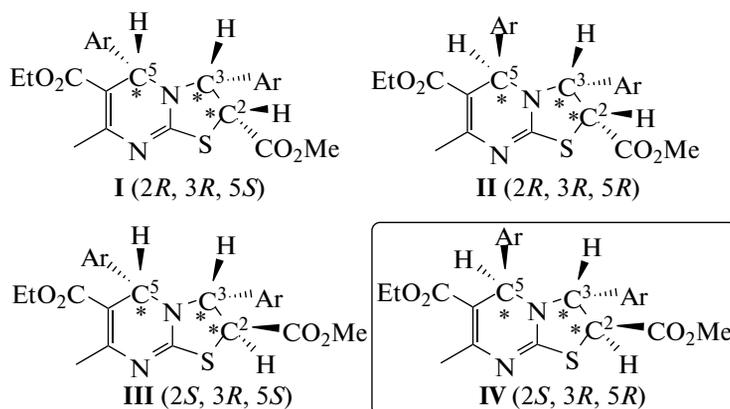


Схема 4. Возможные диастереомеры для соединений 7–9.

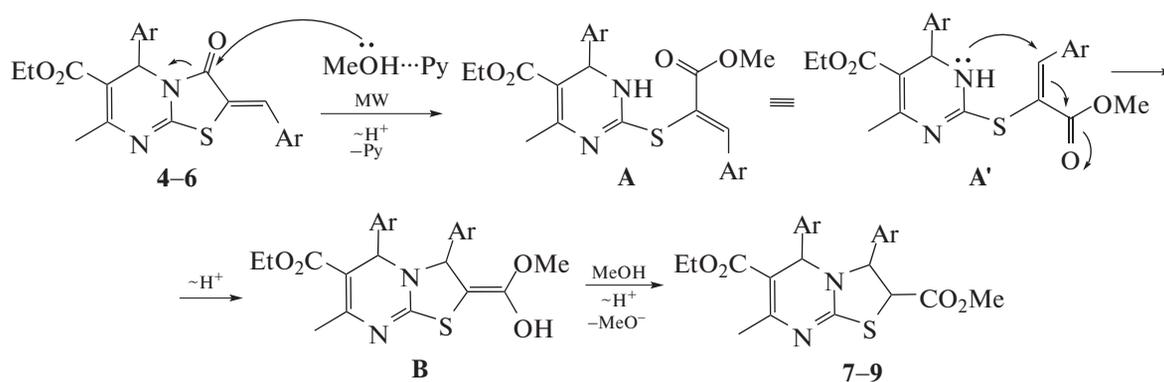


Схема 5. Предполагаемый механизм образования производных 7–9, включающий более активную форму метанола в роли нуклеофила.

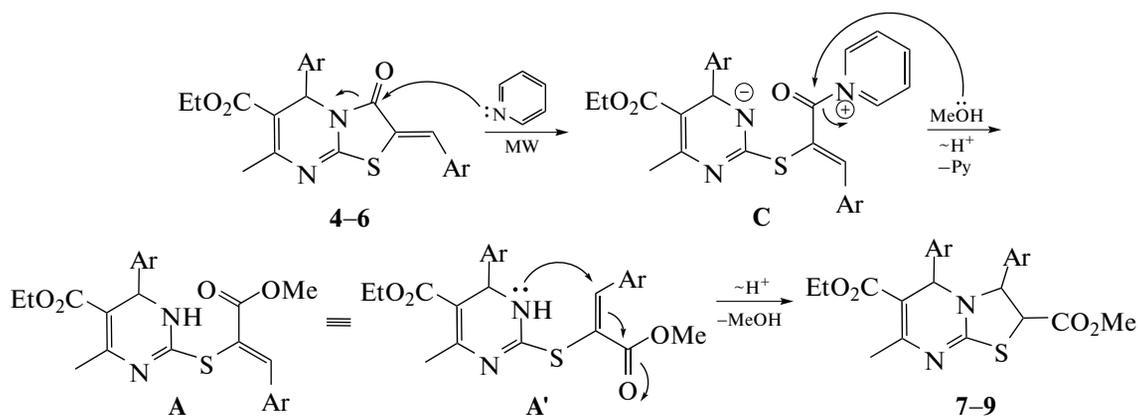


Схема 6. Предполагаемый механизм образования производных 7–9, включающий раскрытие тиазолидинового фрагмента под действием пиридина.

Учитывая тот факт, что данная реакция идет только в присутствии основания (пиридина) в условиях микроволнового синтеза, предложен механизм, представленный на схеме 5. Роль пиридина (Py) может заключаться в увеличении

нуклеофильности атома кислорода вследствие образования водородно-связанного комплекса с пиридином ( $\text{MeOH} \cdots \text{Py}$ ) [16]. За счет этого атом кислорода комплекса атакует карбонильный атом углерода  $\text{C}^3$  2-арилметиленового производ-

водного тиазоло[3,2-*a*]пиримидина с образованием *S*-алкилированного производного **A**. Далее происходит 1,4-нуклеофильная внутримолекулярная атака по Михаэлю неподделенной пары электронов атома азота с образованием енола **B**, миграция протона в котором приводит к формированию целевых бициклических производных **7–9**.

Альтернативным вариантом протекания данной реакции может являться первоначальное раскрытие тиазолидинового фрагмента под действием пиридина в условиях микроволнового облучения с образованием цвиттер-иона **C**, содержащего хорошо уходящую группу ( $\text{Py}^+$ ) (схема 6). Последующая нуклеофильная атака метанола и внутримолекулярная циклизация приводят к образованию 2,3-дигидро-2,3-дизамещенных производных тиазоло[3,2-*a*]пиримидина **7–9**.

Таким образом, в результате проведенного исследования установлено новое течение реакции 2-арилметиленовых производных тиазоло[3,2-*a*]пиримидинов с *O*-нуклеофилами и предложен новый способ получения 3,5-диарил-2,3-дигидротиазоло[3,2-*a*]пиримидин-2,6-дикарбоксилатов под действием метилового спирта в условиях микроволнового синтеза в присутствии основания.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все реактивы (Acros, Alfa Aesar) использовали без предварительной очистки. Исходные 1,2,3,4-тетрагидропиримидин-2-тионов и тиазоло[3,2-*a*]пиримидинов синтезировали по известным методикам [8, 17].

Рентгеноструктурное исследование кристалла соединения **8** выполняли на автоматическом дифрактометре Rigaku XtaLab Synergy S с детектором HyPix и микрофокусной рентгеновской трубкой PhotonJet ( $\lambda[\text{CuK}\alpha] = 1.54184 \text{ \AA}$ ) при 100(2) К. Сбор и обработку дифракционных данных проводили с использованием пакета программ APEX 3. Масс-спектры с матрично-активированной лазерной десорбцией/ионизацией (MALDI TOF) регистрировали на масс-спектрометре Ultraflex III TOF/TOF (Bruker Daltonik GmbH, Германия) в линейном режиме. В качестве матрицы применялся *n*-нитроанилин. Масс-спектры с ионизацией электрораспылением (ESI) регистрировали на масс-спектрометре Bruker AmaZon X с ионной ловушкой. Точки плавления определяли на плавленом столике BOETIUS с устройством визуализации PHMK 05. ЯМР-эксперименты были выполнены на приборах “Bruker MSL-400” с рабочей частотой 400 МГц для съемки спектров  $^1\text{H}$ , “Bruker-Avance-600” с рабочей частотой 600 МГц для съемки спектров  $^1\text{H}$  и 100 МГц для съемки спектров  $^{13}\text{C}$  ЯМР. Химические сдвиги определяли относительно сигналов остаточных протонов

дейтерированных растворителей:  $\text{CDCl}_3$  ( $^1\text{H}$  ЯМР, 7.26 м. д.;  $^{13}\text{C}$  ЯМР, 77.36 м. д.),  $\text{DMSO-}d_6$  ( $^1\text{H}$  ЯМР, 2.50 м. д.;  $^{13}\text{C}$  ЯМР, 39.52 м. д.).

*Методика синтеза 2-арилметиленовых производных тиазоло[3,2-*a*]пиримидин-2,3-дионов 4–6.* Смесь тиазоло[3,2-*a*]пиримидина (1 ммоль) и ароматического альдегида (1 ммоль) кипятили в этаноле в присутствии двух капель пиперидина при перемешивании в течение 8 ч. Полученный кристаллический продукт отфильтровывали, промывали этиловым спиртом и перекристаллизовывали из метанола.

*Этил (2Z)-2-бензилиден-7-метил-5-фенил-3-оксо-2,3-дигидро-5H-тиазоло[3,2-*a*]пиримидин-6-карбоксилат 4.* Выход 82%, кристаллы желтого цвета. Спектральные данные  $^1\text{H}$  ЯМР согласуются с литературными данными [11].

*Этил (2Z)-2-(4-бромбензилиден)-5-(4-бромфенил)-7-метил-3-оксо-2,3-дигидро-5H-тиазоло[3,2-*a*]пиримидин-6-карбоксилат 5.* Выход 79%, кристаллы желтого цвета.  $T_{\text{пл}} = 210–212^\circ\text{C}$ .  $^1\text{H}$  ЯМР (ДМСО- $d_6$ , 600 МГц, 293 К,  $\delta$ , м. д.): 1.13 (3H, т,  $J$  7.2 Гц,  $\text{CH}_3$ ), 2.40 (3H, с,  $\text{CH}_3$ ), 4.01–4.09 (2H, м,  $\text{CH}_2$ ), 6.03 (1H, с, CH), 7.27–7.29 (2H, м,  $\text{H}^{\text{Ar}}$ ), 7.49–7.51 (2H, м,  $\text{H}^{\text{Ar}}$ ), 7.55–7.57 (2H, м,  $\text{H}^{\text{Ar}}$ ), 7.61–7.62 (2H, м,  $\text{H}^{\text{Ar}}$ ), 7.80 (1H, с,  $\text{C}=\text{CH}$ ).  $^{13}\text{C}$  ЯМР (ДМСО- $d_6$ , 100 МГц, 293 К,  $\delta$ , м. д.): 14.6, 23.3, 55.6, 61.2, 109.3, 121.4, 122.3, 123.5, 125.6, 130.3, 131.8, 132.4, 132.7, 133.1, 154.6, 165.7, 165.5. MALDI-TOF MS,  $m/z$ : 562.8 [M] $^+$ .

*Этил (2Z)-7-метил-2-(3-нитробензилиден)-5-(3-нитрофенил)-3-оксо-2,3-дигидро-5H-тиазоло[3,2-*a*]пиримидин-6-карбоксилат 6.* Выход 68%, кристаллы желтого цвета.  $T_{\text{пл}} = 228–230^\circ\text{C}$ .  $^1\text{H}$  ЯМР (ДМСО- $d_6$ , 600 МГц, 293 К,  $\delta$ , м. д.): 1.11 (3H, т,  $J$  7.2 Гц,  $\text{CH}_3$ ), 2.44 (3H, с,  $\text{CH}_3$ ), 4.01–4.09 (2H, м,  $\text{CH}_2$ ), 6.21 (1H, с, CH), 7.68–7.71 (1H, м,  $\text{H}^{\text{Ar}}$ ), 7.81–7.85 (2H, м,  $\text{H}^{\text{Ar}}$ ), 7.98 (1H, с,  $\text{H}^{\text{Ar}}$ ), 8.02–8.03 (1H, м,  $\text{H}^{\text{Ar}}$ ), 8.15–8.16 (1H, м,  $\text{H}^{\text{Ar}}$ ), 8.18–8.20 (1H, м,  $\text{H}^{\text{Ar}}$ ), 8.30–8.32 (1H, м,  $\text{H}^{\text{Ar}}$ ), 8.47 (1H, с,  $\text{C}=\text{CH}$ ).  $^{13}\text{C}$  ЯМР (ДМСО- $d_6$ , 100 МГц, 293 К,  $\delta$ , м. д.): 14.8, 23.6, 55.8, 61.4, 79.6, 79.9, 80.3, 109.0, 123.7, 124.6, 125.6, 125.7, 131.5, 131.9, 132.0, 135.3, 135.5, 136.1, 142.9, 148.7, 149.3, 152.9, 156.2, 164.9, 165.5. MALDI-TOF MS,  $m/z$ : 494.2 [M] $^+$ .

*Методика синтеза 3,5-диарил-2,3-дигидротиазоло[3,2-*a*]пиримидин-2,6-дикарбоксилатов 7–9.* Смесь 2-арилметиленового производного тиазоло[3,2-*a*]пиримидина (1 ммоль) **4–6**, пиридина (0.1 моль) и метилового спирта (10 мл) помещали в реактор, объемом 20 мл, и проводили микроволновый синтез при температуре  $100^\circ\text{C}$  в течение 2 ч и динамической мощности не более 100 Вт. Далее растворитель удаляли на роторном испарителе, оставшийся маслообразный продукт желтого цвета растворяли в метиловом спирте и высажи-

вали гексаном. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали холодным метанолом и сушили.

**2-Метил-6-этил-3,5-дифенил-7-метил-2,3-дигидро-5Н-тиазоло[3,2-а]пиримидин-2,6-дикарбоксилат 7.** Выход 97%, порошок белого цвета.  $T_{пл} = 178-180^{\circ}\text{C}$ .  $^1\text{H}$  ЯМР (ДМСО- $d_6$ , 600 МГц, 293 К,  $\delta$ , м. д.): 0.94 (3H, т,  $J$  7.1 Гц,  $\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ), 2.26 (3H, с,  $\text{CH}_3$ ), 3.49 (3H, с,  $\text{CO}_2\text{CH}_3$ ), 3.78–3.91 (2H, м,  $\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ), 4.48 (1H, д,  $J$  5.2 Гц,  $\text{CH}-\text{CO}_2\text{CH}_3$ ), 4.86 (1H, д,  $J$  5.2 Гц,  $\text{CH}-\text{Ph}$ ), 4.96 (1H, с,  $\text{CH}-\text{Ph}$ ), 7.10–7.12 (2H, м,  $\text{H}^{\text{Ar}}$ ), 7.30–7.34 (2H, м,  $\text{H}^{\text{Ar}}$ ), 7.35–7.38 (3H, м,  $\text{H}^{\text{Ar}}$ ), 7.44–7.47 (1H, м,  $\text{H}^{\text{Ar}}$ ), 7.48–7.51 (2H, м,  $\text{H}^{\text{Ar}}$ ). Масс-спектр ESI,  $m/z$ : 437  $[\text{M} + \text{H}]^+$ .

**2-Метил-6-этил-3,5-бис(4-бромфенил)-7-метил-2,3-дигидро-5Н-тиазоло[3,2-а]пиримидин-2,6-дикарбоксилат 8.** Выход 96%, порошок белого цвета.  $T_{пл} = 183-185^{\circ}\text{C}$ .  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ , 400 МГц, 293 К,  $\delta$ , м. д.): 1.10 (3H, т,  $J$  7.1 Гц,  $\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ), 2.41 (3H, с,  $\text{CH}_3$ ), 3.65 (3H, с,  $\text{CO}_2\text{CH}_3$ ), 3.93–4.06 (2H, м,  $\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ), 4.08 (1H, д,  $J$  4.8 Гц,  $\text{CH}-\text{CO}_2\text{CH}_3$ ), 4.82 (1H, д,  $J$  4.8 Гц,  $\text{CH}-(4-\text{Br}-\text{Ph})$ ), 4.97 (1H, с,  $\text{CH}-(4-\text{Br}-\text{Ph})$ ), 7.04–7.06 (2H, м,  $\text{H}^{\text{Ar}}$ ), 7.22–7.24 (2H, м,  $\text{H}^{\text{Ar}}$ ), 7.45–7.47 (2H, м,  $\text{H}^{\text{Ar}}$ ), 7.59–7.61 (2H, м,  $\text{H}^{\text{Ar}}$ ). Масс-спектр ESI,  $m/z$ : 593, 595, 597  $[\text{M} + \text{H}]^+$ .

**2-Метил-6-этил-3,5-бис(3-нитрофенил)-7-метил-2,3-дигидро-5Н-тиазоло[3,2-а]пиримидин-2,6-дикарбоксилат 8.** Выход 98%, порошок белого цвета.  $T_{пл} = 173-174^{\circ}\text{C}$ .  $^1\text{H}$  ЯМР (ДМСО- $d_6$ , 400 МГц, 293 К,  $\delta$ , м. д.): 0.96 (3H, т,  $J$  7.1 Гц,  $\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ), 2.30 (3H, с,  $\text{CH}_3$ ), 2.73 (3H, с,  $\text{CO}_2\text{CH}_3$ ), 3.79–3.96 (2H, м,  $\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ), 4.25 (1H, д,  $J$  6.6 Гц,  $\text{CH}-\text{CO}_2\text{CH}_3$ ), 4.99 (1H, д,  $J$  6.6 Гц,  $\text{CH}-(3-\text{NO}_2-\text{Ph})$ ), 5.07 (1H, с,  $\text{CH}-(3-\text{NO}_2-\text{Ph})$ ), 7.36–7.40 (1H, м,  $\text{H}^{\text{Ar}}$ ), 7.58–7.59 (1H, м,  $\text{H}^{\text{Ar}}$ ), 7.76–7.80 (2H, м,  $\text{H}^{\text{Ar}}$ ), 8.12–8.21 (2H, м,  $\text{H}^{\text{Ar}}$ ), 8.27–8.30 (1H, м,  $\text{H}^{\text{Ar}}$ ), 8.97–8.98 (1H, м,  $\text{H}^{\text{Ar}}$ ). Масс-спектр ESI,  $m/z$ : 527  $[\text{M} + \text{H}]^+$ .

#### БЛАГОДАРНОСТИ

Измерения выполнены с использованием оборудования Распределенного коллективного спектро-аналитического Центра изучения строения, состава и свойств веществ и материалов ФИЦ КазНЦ РАН.

#### ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена за счет средств субсидии, выделенной ФИЦ КазНЦ РАН для выполнения государственного задания в сфере научной деятельности.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Cumming J.G., McKenzie C.L., Bowden S.G., Campbell D., Masters D.J., Breed J., Jewsbury P.J.* // *Bioorg.*

*Med. Chem. Lett.* 2004. V. 14. № 21. P. 5389–5394. <https://doi.org/10.1016/j.bmcl.2004.08.007>

2. *Abdel Moty S.G., Hussein M.A., Abdel Aziz S.A., Abou-Salim M.A.* // *Saudi Pharm. J.* 2016. V. 24. P. 119–132. <https://doi.org/10.1016/j.jsps.2013.12.016>

3. *Keshari A.K., Singh A.K., Saha S.* // *Mini-Rev. Med. Chem.* 2017. V. 17. P. 1488. <https://doi.org/10.2174/1389557517666170216142113>

4. *Hussein M.A., Abdel Moty S.G., Abdel Aziz S.A., Abou-Salim M.A.* // *Bull. Pharm. Sci., Assiut Univ.* 2011. V. 34. P. 37–52. <https://doi.org/10.21608/BFSA.2012.63216>

5. *Sayed H.H., Shamroukh A.M., Rashad A.E.* // *Acta Pharm.* 2006. V. 56. P. 231–244.

6. *Youssef M.M., Amin M.A.* // *Molecules.* 2012. V. 17. P. 9652–9667. <https://doi.org/10.3390/molecules17089652>

7. *Maddila S., Damu G.L.V., Oseghe E.O., Abafe O.A., Venakata Rao C., Lavanya P.* // *J. Korean Chem. Soc.* 2012. V. 56. P. 334–340. <https://doi.org/10.5012/jkcs.2012.56.3.334>

8. *Khalilpour A., Asghari S., Pourshab M.* // *Chem. Biodivers.* 2019. V. 16. № 5. e1800563. <https://doi.org/10.1002/cbdv.201800563>

9. *Izmes'ev A.N., Vasileva D.A., Melnikova E.K., Kolotyrykina N.G., Borisova I.A., Kravchenko A.N., Gazi-eva G.A.* // *New J. Chem.* 2019. V. 43. P. 1038–1052. <https://doi.org/10.1039/C8NJ05058A>

10. *Pansare D.N., Shelke R.N., Shinde D.B.* // *J. Heterocycl. Chem.* 2017. V. 54. P. 3077–3086. <https://doi.org/10.1002/jhet.2919>

11. *Nagarajaiah H., Khazi I.A.M., Begum N.S.* // *J. Chem. Sci.* 2015. V. 127. № 3. P. 467–479. <https://doi.org/10.1007/s12039-015-0797-y>

12. *Zhao D., Chen C., Liu H., Zheng L., Tong Y., Qu D., Han S.* // *Eur. J. Med. Chem.* 2014. V. 87. P. 500–507. <https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2014.09.096>

13. *Jin C.-H., Jun K.-Y., Lee E., Kim S., Kwon Y., Kim K., Na Y.* // *Bioorg. Med. Chem.* 2014. V. 22. № 17. P. 4553–4565. <https://doi.org/10.1016/j.bmc.2014.07.037>

14. *Zhu P., Fu H., Fang H.* // *Lett. Drug Des. Discov.* 2017. V. 14. № 12. P. 1382–1390. <https://doi.org/10.2174/1570180814666170512123132>

15. *Lebedyeva I.O., Povstyanoy M.V., Ryabitskii A.B., Povstyanoy V.M.* // *J. Heterocycl. Chem.* 2010. V. 47. № 2. P. 368–372. <https://doi.org/10.1002/jhet.323>

16. *Laurence C., Berthelot M.* // *Perspect. Drug Discovery Des.* 2000. V. 18. № 1. P. 39–60. <https://doi.org/10.1023/A:1008743229409>

17. *Singh S., Schober A., Gebinoga M., Gross G.A.* // *Tetrahedron Lett.* 2011. V. 52. № 29. P. 3814–3817. <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2011.05.067>

## NEW METHOD FOR THE PREPARATION OF 2,3-DISUBSTITUTED 2,3-DIHYDROTHIAZOLO[3,2-*a*]PYRIMIDINES

A. S. Agarkov<sup>a,#</sup>, A. A. Kozhikhov<sup>b</sup>, A. A. Nefedova<sup>b</sup>, A. S. Ovsyannikov<sup>a</sup>, D. R. Islamov<sup>c</sup>,  
S. E. Solovieva<sup>a</sup>, and Corresponding Member of the RAS I. S. Antipin<sup>a</sup>

<sup>a</sup>*Arbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry – Separate Structural Division FRC Kazan Scientific Center  
of the Russian Academy of Sciences, 420088 Kazan, Russian Federation*

<sup>b</sup>*Kazan Federal University, 420008 Kazan, Russian Federation*

<sup>c</sup>*Laboratory for Structural Analysis of Biomacromolecules, FRC Kazan Scientific Center of Russian Academy of Sciences,  
420111 Kazan, Russian Federation*

<sup>#</sup>*E-mail: artem.agarkov.95.chem@mail.ru*

During the interaction of 2-arylmethylidene derivatives of thiazolo[3,2-*a*]pyrimidine with methanol in the presence of a base under microwave activation, nucleophilic addition of alcohol occurs, followed by rearrangement into 3,5-diaryl-2,3-dihydrothiazolo[3,2-*a*]pyrimidine-2,6-dicarboxylates, which is a new approach to the synthesis of 2,3-disubstituted 2,3-dihydrothiazolo[3,2-*a*]pyrimidines.

**Keywords:** thiazolo[3,2-*a*]pyrimidines, 2-arylmethylidene derivatives of thiazolo[3,2-*a*]pyrimidines, 3,5-diaryl-2,3-dihydrothiazolo[3,2-*a*]pyrimidine-2,6-dicarboxylates, microwave synthesis, nucleophilic addition, intramolecular rearrangement, X-ray diffraction analysis

УДК 541.128.13:524.941.8'952:547.211:546.34'65

## НОВЫЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОКОМПОЗИТОВ Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – ЭФФЕКТИВНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ КИСЛОРОДНОЙ КОНВЕРСИИ МЕТАНА В СИНТЕЗ-ГАЗ

© 2022 г. Академик РАН А. Г. Дедов<sup>1,2,3</sup>, А. С. Локтев<sup>1,2,3,\*,\*\*</sup>, А. В. Гавриков<sup>3</sup>, М. А. Быков<sup>4</sup>, И. Е. Мухин<sup>1</sup>, А. Б. Илюхин<sup>3</sup>

Поступило 13.05.2022 г.

После доработки 12.07.2022 г.

Принято к публикации 17.07.2022 г.

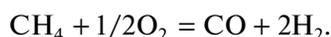
Разработан новый способ получения наноразмерных композитов Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, эффективных катализаторов реакции кислородной конверсии метана (ККМ) в синтез-газ. Катализаторы образуются *in situ* в процессе ККМ из LaNiO<sub>3</sub>, полученного термическим разложением гетерометаллических нитратных комплексов La–Ni. Катализаторы позволяют получать синтез-газ с выходом, близким к 100%, и характеризуются устойчивостью к зауглероживанию.

**Ключевые слова:** синтез-газ, кислородная конверсия метана, перовскиты, LaNiO<sub>3</sub>

**DOI:** 10.31857/S2686953522600155

### ВВЕДЕНИЕ

Синтез-газ (СГ, смесь СО и Н<sub>2</sub>) – один из ключевых полупродуктов переработки метана в продукты нефтехимии и топливо для водородной энергетики. К числу наиболее перспективных процессов получения СГ относится кислородная конверсия метана (ККМ):



Достоинства ККМ, по сравнению с широко используемой в настоящее время паровой конверсией метана, – экзотермичность ( $\Delta_r H_0^{298} = -36$  кДж моль<sup>-1</sup> CH<sub>4</sub>) и состав получаемого СГ (Н<sub>2</sub>/СО = 2), позволяющий непосредственно использовать его в синтезе метанола и углеводов по реакции Фишера–Тропша [1, 2].

Равновесие ККМ существенно смещено в сторону образования продуктов при 800°C, но в от-

сутствие катализатора ККМ протекает с заметной скоростью лишь выше 1100°C [1, 3].

Известно [1–4], что способ получения катализаторов одинакового состава определяет их морфологические характеристики, дисперсность активных компонентов и др. – и, таким образом, позволяет варьировать их активность, селективность и стабильность.

Эффективные катализаторы ККМ содержат как благородные металлы, так и Со, Ni или их сплавы на различных носителях, и при 800–900°C обеспечивают высокую степень превращения метана и селективность по СО и Н<sub>2</sub> [1–7]. Традиционный метод получения таких катализаторов – пропитка носителя раствором солей металлов с последующей сушкой и термическим разложением в восстановительной среде. Образующиеся композиты содержат наночастицы металла в матрице и на поверхности оксидного носителя.

В последнее время для формирования катализаторов ККМ широко используют подход, основанный на предварительном получении сложнооксидных систем, в том числе перовскитов [1–8]. К числу таких интенсивно исследуемых оксидов принадлежит LaNiO<sub>3</sub> [8–18]. Результаты этих работ подтверждают влияние метода получения LaNiO<sub>3</sub> на активность, селективность и стабильность образующихся катализаторов ККМ – композитов Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Метод получения LaNiO<sub>3</sub> влияет на микроморфологические характеристики самого перовскита и формируемых композитов Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Поскольку для LaNiO<sub>3</sub> характерна

<sup>1</sup>Российский государственный университет нефти и газа (Научно-исследовательский университет) им. И.М. Губкина, 119991 Москва, Россия

<sup>2</sup>Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук, 119991 Москва, Россия

<sup>3</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, 119991 Москва, Россия

<sup>4</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, 119991 Москва, Россия

\*E-mail: al57@rambler.ru

\*\*E-mail: genchem@gubkin.ru

отрицательная нестехиометрия по кислороду ( $\text{LaNiO}_{3-\delta}$ ), ее величина ( $\delta$ ) также зависит от способа получения, и, в свою очередь, влияет на особенности структуры образца и его поведение в каталитической реакции.

В данной работе предложен новый метод синтеза эффективных катализаторов ККМ на основе  $\text{LaNiO}_3$ . Метод основан на образовании  $\text{LaNiO}_3$  в результате термолиза простых комплексов  $[\text{Ni}(\text{bpy})_3][\text{La}(\text{NO}_3)_5(\text{MeCN})]$  (**1**) и  $[\text{Ni}(\text{phen})_3][\text{La}(\text{NO}_3)_5(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{MeCN}$  (**2**), где  $\text{bpy} = 2,2'$ -бипиридил,  $\text{phen} = 1,10$ -фенантролин. Новый способ получения  $\text{LaNiO}_3$  влияет на свойства композитов  $\text{Ni}/\text{La}_2\text{O}_3$ , формирующихся *in situ* при проведении ККМ и являющихся более эффективными катализаторами, чем композиты аналогичного состава, полученные известными методами.

### ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

*Синтез и свойства предшественников катализаторов ККМ.* Синтез и свойства комплексов **1** и **2** детально описаны в [19]. Однофазность вновь полученных комплексов **1** и **2** подтверждена рентгенофазовым анализом (РФА). Получение  $\text{LaNiO}_3$  проводили термолизом твердых комплексов **1** и **2** (нагревание со скоростью  $5^\circ\text{C}\ \text{мин}^{-1}$  до  $800^\circ\text{C}$ , выдерживание при  $800^\circ\text{C}$  в течение 3 ч).

Согласно данным РФА (рис. 1а), продуктом термолиза **1** (далее  $\text{LaNiO}_3(\mathbf{1})$ ) является  $\text{LaNiO}_3$  с примесью  $\text{NiO}$ . Отсутствие рефлексов  $\text{La}_2\text{O}_3$ , вероятно, связано с малым количеством этой фазы и небольшими размерами ее кристаллитов [19, 20]. Продукт термолиза **2** (далее  $\text{LaNiO}_3(\mathbf{2})$ ) — практически однофазный  $\text{LaNiO}_3$ . Причины различий в составе продуктов термолиза комплексов, подобных **1** и **2**, обсуждаются в [19, 20].

В [19] показано, что оба исходных образца  $\text{LaNiO}_3$  образованы частицами перовскита размером 150–200 нм, состоящими из кристаллитов размером 20–24 нм.

Удельная площадь поверхности,  $S_{\text{БЭТ}}$ , составила  $5.89\ \text{м}^2\ \text{г}^{-1}$  для  $\text{LaNiO}_3(\mathbf{1})$  и  $7.40\ \text{м}^2\ \text{г}^{-1}$  для  $\text{LaNiO}_3(\mathbf{2})$ . Большая площадь поверхности  $\text{LaNiO}_3(\mathbf{2})$ , вероятно, обусловлена выделением большего количества газообразных продуктов при сгорании комплекса **2** за счет большего содержания углерода в  $\text{phen}$  по сравнению с  $\text{bpy}$  [19, 20].

*Методика каталитических экспериментов.*  $\text{LaNiO}_3(\mathbf{1})$  или  $\text{LaNiO}_3(\mathbf{2})$  (0.2 г, фракция 0.5–1 мм, высота слоя 1 мм), помещали в обогреваемый кварцевый реактор проточного типа на подложке из кварцевого волокна. Свободный объем реактора заполняли кварцевой крошкой. Катализатор разогревали до заданной температуры без предва-

рительного восстановления, подавая в реактор неразбавленную инертным газом смесь  $\text{CH}_4$  с  $\text{O}_2$  в объемном отношении  $\text{CH}_4/\text{O}_2 = 2$  со скоростью 12 л/(г катализатора в ч). Далее температуру изменяли до других заданных значений. Анализ продуктов проводили методом газовой хроматографии. Конверсию и выход продуктов рассчитывали по результатам анализа исходной смеси и продуктов реакции. Результаты приведены на рис. 2. Образцы, полученные из  $\text{LaNiO}_3(\mathbf{1})$  и  $\text{LaNiO}_3(\mathbf{2})$  в ходе ККМ, обозначены как  $\text{Ni}/\text{La}_2\text{O}_3(\mathbf{1})$  и  $\text{Ni}/\text{La}_2\text{O}_3(\mathbf{2})$ .

*Результаты и их обсуждение.* Катализаторы на основе  $\text{LaNiO}_3(\mathbf{1})$  и  $\text{LaNiO}_3(\mathbf{2})$  при  $800$ – $900^\circ\text{C}$  демонстрируют высокие значения конверсии  $\text{CH}_4$  и выходов  $\text{CO}$  и  $\text{H}_2$  (рис. 2), возрастающие с повышением температуры, достигающие при  $900^\circ\text{C}$  значений, близких к 100%, и уменьшающиеся при последующем снижении температуры. Но при первоначальном нагреве до  $750^\circ\text{C}$  протекало только окисление метана до  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CO}_2$ . Это наблюдение согласуется с предложенным в [15–17] маршрутом ККМ в присутствии  $\text{LaNiO}_3$ , согласно которому ниже  $750^\circ\text{C}$  происходит сгорание  $\text{CH}_4$  до  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CO}_2$ , а при повышении температуры в результате углекислотной и паровой конверсии метана образуются  $\text{CO}$  и  $\text{H}_2$ .

Следует отметить, что композит, сформированный в экспериментах с  $\text{LaNiO}_3(\mathbf{1})$ , катализировал ККМ и при снижении температуры с  $850^\circ\text{C}$  до  $750^\circ\text{C}$ , но выходы  $\text{CO}$  и  $\text{H}_2$  были меньше. Полученные результаты согласуются с данными [8–18], согласно которым катализаторами ККМ являются не исходные перовскиты, а композитные материалы, содержащие частицы металлического никеля, диспергированные в матрице оксида лантана. Данные композиты образуются в результате взаимодействия исходного перовскита с метан-кислородной смесью и продуктами ее превращений при высоких температурах.

Данные РФА отработанных катализаторов показывают, что композит  $\text{Ni}/\text{La}_2\text{O}_3(\mathbf{1})$ , образовавшийся при конечной температуре ККМ  $750^\circ\text{C}$ , содержит  $\text{Ni}$  и  $\text{La}(\text{OH})_3$  в качестве основных фаз, а также  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  и  $\text{NiO}$  (рис. 1б). Отсутствие рефлексов  $\text{La}_2\text{O}_3$  — фазы, характерной для катализаторов ККМ, полученных из  $\text{LaNiO}_3$  [9, 10, 12, 13, 18], — вероятно, связано с малым содержанием этой фазы, обусловленным взаимодействием сильноосновного  $\text{La}_2\text{O}_3$  с  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CO}_2$  с образованием  $\text{La}(\text{OH})_3$  и карбонатов даже в условиях ККМ. Поскольку эксперимент с  $\text{LaNiO}_3(\mathbf{1})$  завершился при  $750^\circ\text{C}$ , присутствие в  $\text{Ni}/\text{La}_2\text{O}_3(\mathbf{1})$  значительных количеств  $\text{La}(\text{OH})_3$  и  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  соответствует предложенному в [15–17] механизму реакции ККМ, катализируемой  $\text{LaNiO}_3$ .

В то же время композит  $\text{Ni}/\text{La}_2\text{O}_3(\mathbf{2})$ , образовавшийся при конечной температуре экспери-

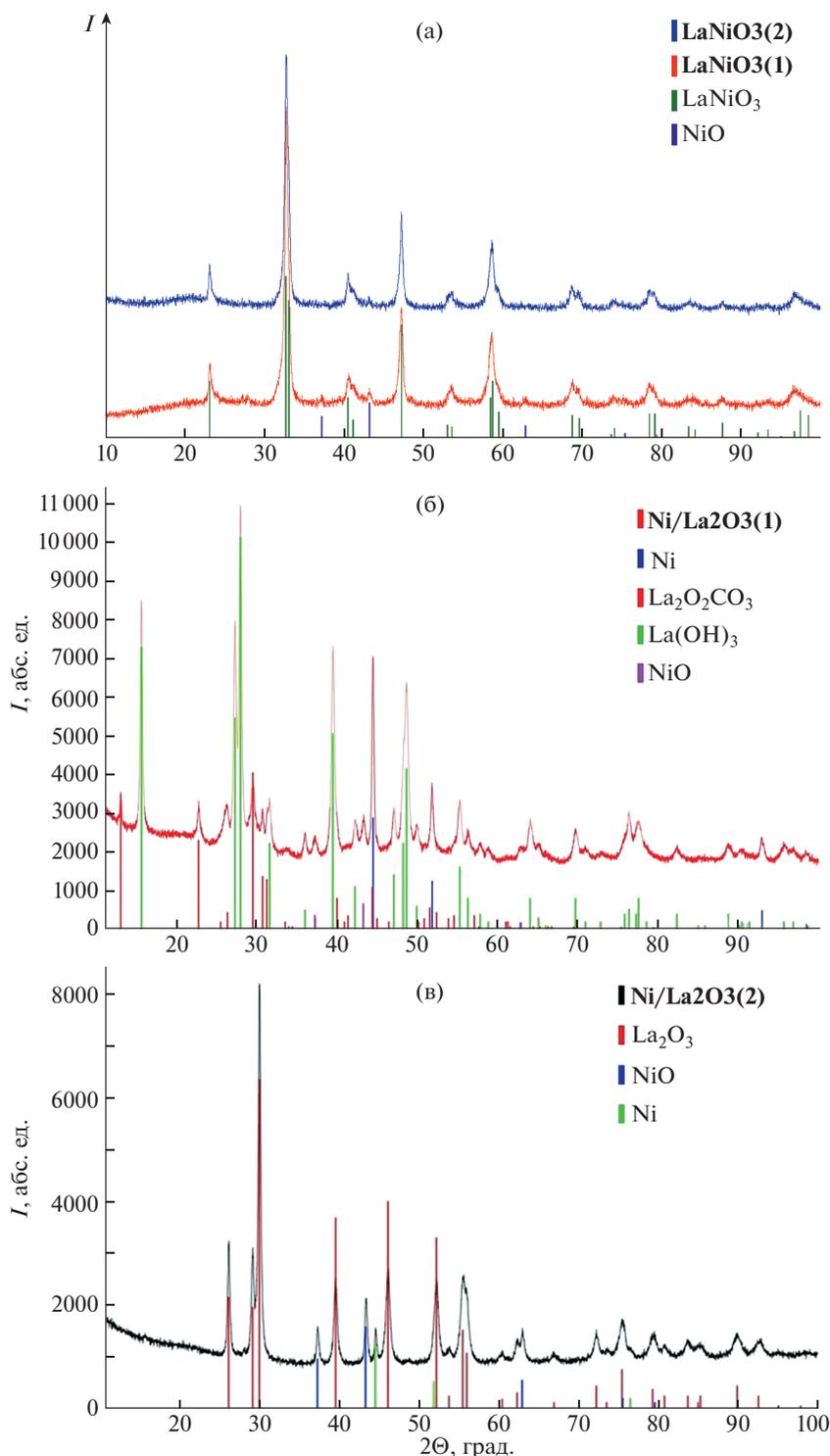


Рис. 1. Дифрактограммы LaNiO<sub>3</sub>(1) и LaNiO<sub>3</sub>(2) (а), Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(1) (б) и Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(2) (в).

мента 850°C, содержит только La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и диспергированный в его матрице Ni (рис. 1в). Это доказывает, что выше 750°C ККМ протекает более селективно, не сопровождается образованием значительных количеств H<sub>2</sub>O и CO<sub>2</sub>, взаимодействующих с La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

На основе данных РФА по формуле Шеррера оценены размеры частиц никеля в отработанных катализаторах — 29.4 нм для композита Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(1) и 33.1 нм для композита Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(2). Размеры частиц La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, рассчитанные по формуле Шеррера, лежат в интервале 60–70 нм.

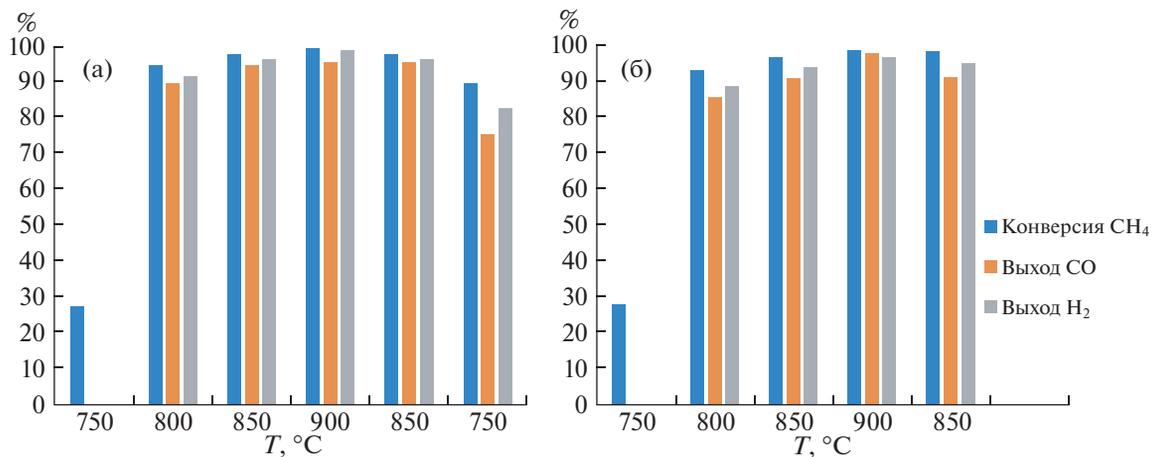


Рис. 2. Результаты ККМ с использованием LaNiO<sub>3</sub>(1) (а) и LaNiO<sub>3</sub>(2) (б).

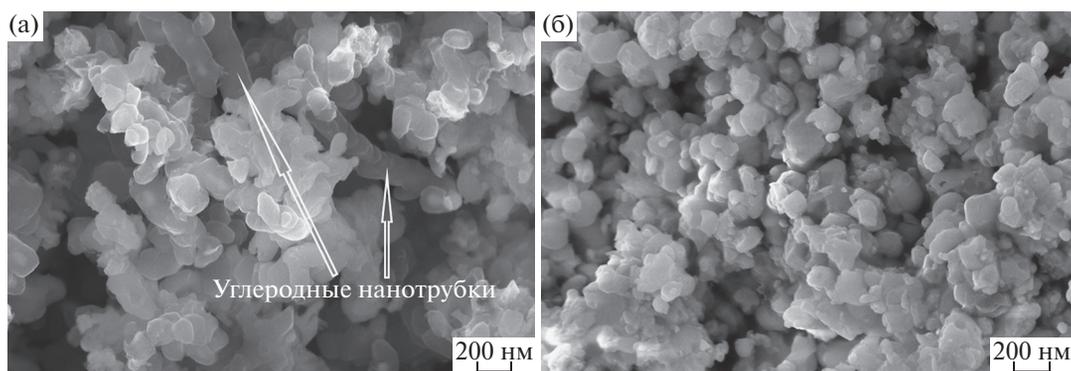


Рис. 3. Микрофотографии (×100000) композитов Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(1) (а) и Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(2) (б).

Сформировавшиеся в ходе ККМ композиты Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(1) и Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(2) также изучали методами растровой электронной микроскопии (РЭМ), термогравиметрического анализа (ТГА, в токе искусственного воздуха) и ИК-спектроскопии (режим нарушенного полного внутреннего отражения, НПВО).

Поданным РЭМ (рис. 3), композиты Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(1) и Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(2), представляющие собой диспергированный в матрице соединений лантана никель, образованы однородными по форме частицами размером ≤200 нм. Такие форма и размеры частиц обусловлены новым способом получения исходного LaNiO<sub>3</sub>, поскольку размеры частиц отработанных катализаторов практически не отличаются от размеров частиц исходных перовскитов [19].

На микрофотографиях композита Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(1) (рис. 3а) наблюдаются образования, по-видимому, являющиеся углеродными нанотрубками. В композите Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(2) (рис. 3б) подобные фрагменты отсутствуют.

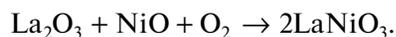
Согласно ТГА (рис. 4а), при нагреве композита Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(1) происходят:

1) уменьшение массы при удалении сорбированной воды (до 160°C) и дегидратации La(OH)<sub>3</sub> (160–370°C);

2) увеличение массы при окислении Ni, различимо при 370–510°C;

3) уменьшение массы при горении кокса (выше 510°C) и разложения La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (выше 660°C). Последний процесс частично перекрывается с процессом горения кокса и тормозится CO<sub>2</sub>, выделяющимся при горении кокса;

4) увеличение массы выше 800°C, видимо, обусловленное частичным ресинтезом LaNiO<sub>3</sub>:



В целом результаты ТГА Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(1) согласуются с данными РФА (рис. 16). Потеря массы при нагреве Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(1) выше 510°C значительна (12.37%), даже с учетом ее частичной компенсации процессами, сопровождающимися увеличением массы. Это подтверждает существенное зауглероживание Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(1). Исследование методом ТГА композита Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(2) (рис. 4б) свидетельствует о практически полном отсутствии зауглероживания. Уменьшение массы при 250–370°C может быть связано с дегидратацией

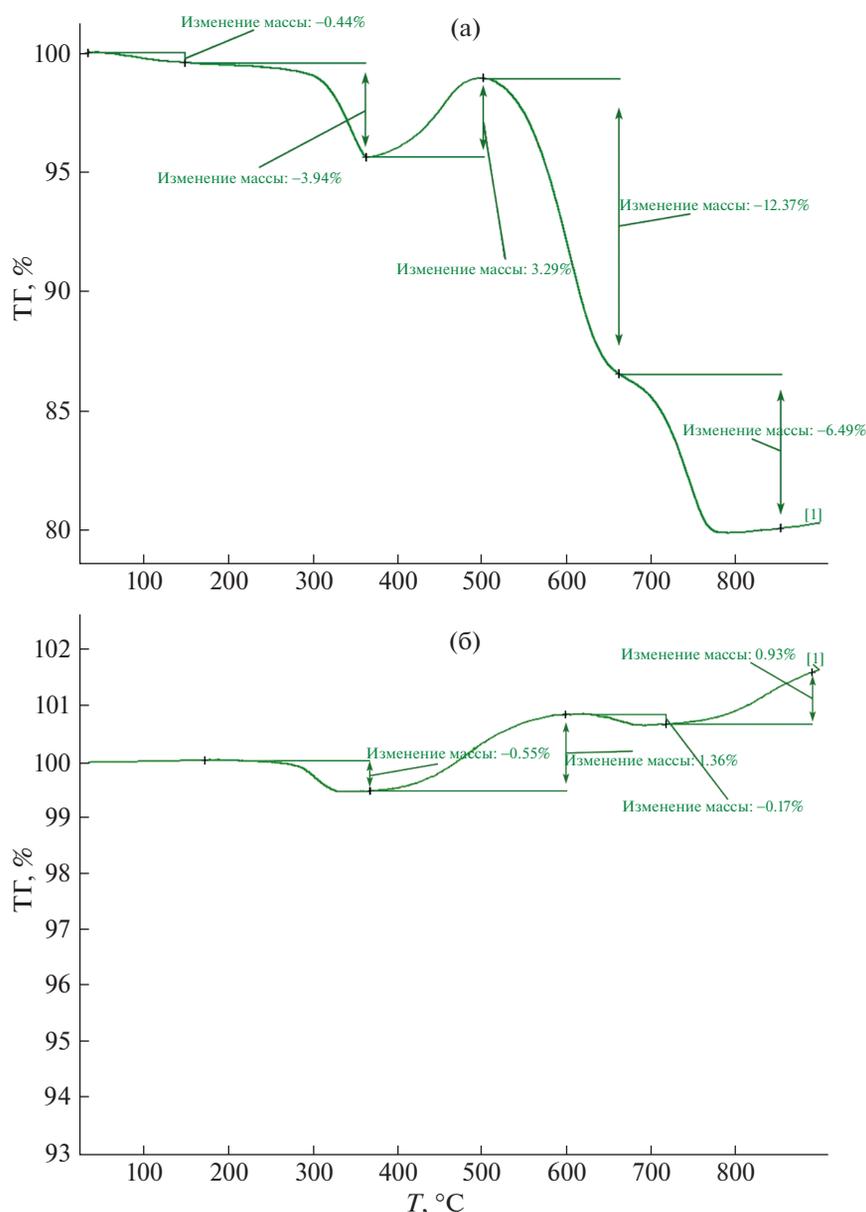


Рис. 4. Результаты ТГА композитов Ni/La2O3(1) (а) и Ni/La2O3(2) (б).

La(OH)<sub>3</sub>, образовавшегося при контакте содержащегося в композите La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с влагой воздуха. Последующее увеличение массы, вероятно, связано с окислением Ni, и полностью перекрывает возможное уменьшение массы за счет выгорания незначительных углеродистых отложений (500–750°C). Уменьшение массы при 600–750°C может быть вызвано как горением углерода, так и выделением CO<sub>2</sub> из образовавшихся карбонатов. Увеличение массы Ni/La2O3(2) выше 720°C, согласно [14–18], можно объяснить протеканием при этих температурах синтеза LaNiO<sub>3</sub>. В случае Ni/La2O3(1) вклад этого процесса становился различим лишь выше 800°C.

Сравнительное изучение ИК-спектров пост-каталитических образцов (рис. 5) подтверждает присутствие фаз, идентифицированных по данным РФА и ТГА.

Полосы при 420 [21, 22] и 640 см<sup>-1</sup> [23, 24], подтверждают наличие NiO и La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> соответственно. Полосы в области 1500–1350 см<sup>-1</sup> отвечают валентным колебаниям карбонат-анионов в составе La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> [23, 25]. Узкая полоса при 3605 см<sup>-1</sup> соответствует валентным колебаниям гидроксо-групп La(OH)<sub>3</sub> [23, 25]. Профиль и меньшая общая интенсивность спектра композита Ni/La2O3(1), по сравнению со спектром Ni/La2O3(2), согласуются с более сильной зауглероженностью поверхности

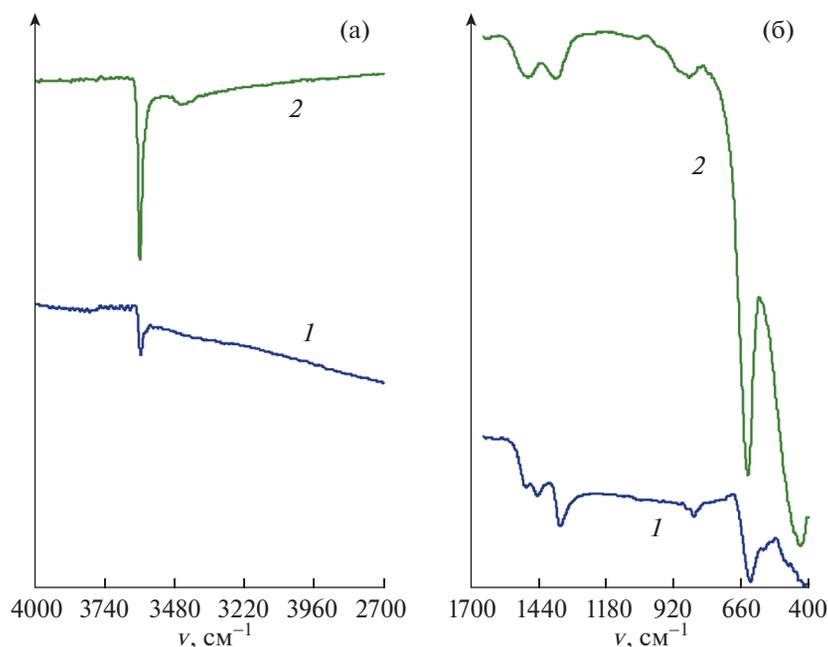
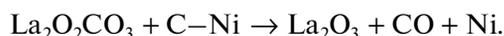
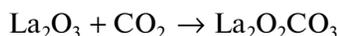
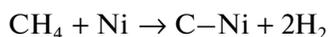


Рис. 5. Спектры ИК НПВО композитов Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(1) (спектр 1) и Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(2) (спектр 2) в области 4000–2700 см<sup>-1</sup> (а) и 1700–400 см<sup>-1</sup> (б).

этого образца, по сравнению с Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(2) (в режиме НПВО регистрируются ИК-спектры поверхности образца). В целом данные РЭМ, ТГА и ИК-спектроскопии указывают на отсутствие существенного зауглероживания выгруженного из реактора композита Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(2). Зафиксированное формирование существенных количеств углерода при проведении ККМ с использованием в качестве предшественника катализатора LaNiO<sub>3</sub>(1), вероятно, обусловлено завершением каталитического эксперимента при 750°C. Согласно [9], при катализе ККМ углерод формируется на частицах Ni, и затем окисляется La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>:



Поскольку последний процесс – взаимодействие на границе двух твердых фаз, его протекание затруднено при понижении температуры.

В табл. 1 сопоставлены данные по использованию в реакции ККМ катализаторов на основе LaNiO<sub>3</sub>, полученного различными методами. Обзор литературы показал, что наше исследование является первым примером получения LaNiO<sub>3</sub> – предшественника катализаторов ККМ – в результате термолиты индивидуальных комплексных соединений с установленной структурой. Также в известных исследованиях LaNiO<sub>3</sub> перед использованием в ККМ, как правило, предвос-

станавливают H<sub>2</sub>, а температура проведения ККМ не превышает 800°C.

Данные табл. 1 подтверждают, что использование разработанного метода получения LaNiO<sub>3</sub> позволило существенно улучшить результаты ККМ. Ранее изученные катализаторы ККМ на основе LaNiO<sub>3</sub> при 800°C не позволяли достигать выходов синтез-газа, близких к количественному. Предложенный новый способ получения LaNiO<sub>3</sub> позволяет при нагреве катализатора в токе реагентов до 800°C, без предварительного восстановления H<sub>2</sub>, достигать конверсии метана 93–95%, выходов CO 86–90% и H<sub>2</sub> 89–92%. Эти показатели превосходят аналогичные для известных катализаторов ККМ на основе LaNiO<sub>3</sub> и могут конкурировать с результатами ККМ, достигаемыми на лучших известных катализаторах, в том числе на основе благородных металлов [1–8].

При 850–900°C разработанные катализаторы ККМ увеличивают выход синтез-газа до количественного, а отсутствие зауглероживания при этих температурах указывает на возможность длительной эксплуатации без проведения регенерации.

Можно предположить, что высокая эффективность в катализе ККМ образующихся *in situ* композитов Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(1) и Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(2) в определенной степени связана с наблюдавшимся равномерным размерным распределением частиц с относительно небольшим (≤200 нм) средним размером (рис. 3), которые, в свою очередь, содержат частицы Ni размером 29–30 нм и La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> размером

**Таблица 1.** Результаты КKM ( $T = 800^\circ\text{C}$ ) катализаторов на основе  $\text{LaNiO}_3$ , синтезированного различными методами

Метод синтеза	Конверсия $\text{CH}_4$ , %	Выход, %		Ссылка
		CO	$\text{H}_2$	
Цитратный	73	44	46	[18]
Цитратный, в матрице SBA-15 с растворением темплата в щелочи	96	80	80	[9]
Сжигание смеси нитратов La и Ni с мочевиной	80	$80 \leq$	$80 \leq$	[10]
Соосаждение гидроксидов La и Ni, прокаливание осадка	89	84	Нет данных	[12]
Соосаждение карбонатов La и Ni, прокаливание осадка	77	73	70	[13]
Термолиз комплекса <b>1</b>	95	90	92	Данная работа
Термолиз комплекса <b>2</b>	93	86	89	

60–70 нм. Эти характеристики достигнуты использованием оригинального подхода к получению  $\text{LaNiO}_3$  – предшественника катализаторов – также состоящего из однородных частиц размером 150–200 нм, образованных кристаллитами размером 20–24 нм [19].

Данные табл. 1 показывают, что разложение цитратного прекурсора в матрице мезопористого SBA-15 также позволяет получить наноразмерный  $\text{LaNiO}_3$ , более эффективный в катализе КKM, по сравнению с известными аналогами [9]. Однако нами для получения  $\text{LaNiO}_3$  использован существенно более простой метод, а композиты  $\text{Ni/La}_2\text{O}_3$ (**1**) и  $\text{Ni/La}_2\text{O}_3$ (**2**) более эффективны в катализе КKM по сравнению с изученными в [9] (см. табл. 1).

Таким образом, можно утверждать, что разработанный нами новый подход к получению  $\text{LaNiO}_3$  улучшает каталитические свойства в реакции КKM образующихся из него композитов, содержащих Ni, диспергированный в матрице  $\text{La}_2\text{O}_3$  и его производных. Эти композиты образуются *in situ* (без предварительного восстановления  $\text{LaNiO}_3$ ), позволяют достичь выходов синтез-газа, близких к количественным (рис. 2), и не претерпевают при этом критического зауглероживания.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработан новый способ получения композитов, содержащих никель, диспергированный в матрице  $\text{La}_2\text{O}_3$ , – эффективных и устойчивых к зауглероживанию катализаторов КKM – на основе перовскита  $\text{LaNiO}_3$ , полученного термолизом простых гетерометаллических нитратных комплексов La–Ni.

Катализаторы формируются *in situ* в процессе КKM, без предварительного восстановления

$\text{LaNiO}_3$  водородом. Наноразмерность катализаторов (частицы  $\leq 200$  нм) определяет возможность получения синтез-газа с выходами, близкими к 100%. Учитывая сравнительно высокую устойчивость полученных катализаторов к зауглероживанию, можно утверждать, что их эффективность превосходит известные катализаторы КKM на основе  $\text{LaNiO}_3$ , полученного другими методами, и не уступает таковой для известных катализаторов на основе благородных металлов.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Исследования проводились с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

## ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при поддержке гранта Российского научного фонда № 20-13-00138 (получение катализаторов, каталитические эксперименты) и государственного задания Института нефтехимического синтеза РАН (исследования методом РЭМ).

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Enger B.C., Lødeng R., Holmen A.A. // Appl. Catal. A: General. 2008. V. 346. № 1–2. P. 1–27. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2008.05.018>
2. Moiseev I.I., Loktev A.S., Shlyakhtin O.A., Mazo G.N., Dedov A.G. // Petrol. Chem. 2019. V. 59. P. S1–S20. <https://doi.org/10.1134/S0965544119130115>
3. York A.P.E., Xiao T., Green M.L.H. // Top. Catal. 2003. V. 22. № 2–3. P. 345–358. <https://doi.org/10.1023/A:1023552709642>

4. Royer S., Duprez D., Can F., Courtois X., Batiot-Dupeyrat C., Laassiri S., Alamdari H. // Chem. Rev. 2014. V. 114. № 20. P. 10292–10368. <https://doi.org/10.1021/cr500032a>
5. Elbadawi A.H., Ge L., Li Z., Liu S., Wang S., Zhu Z. // Catal. Rev. 2021. V. 63. № 1. P. 1–67. <https://doi.org/10.1080/01614940.2020.1743420>
6. La Parola V., Pantaleo G., Venezia A. // Inorg. Chim. Acta. 2022. V. 531. P. 120710. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2021.120710>
7. Dedov A.G., Shlyakhtin O.A., Loktev A.S., Mazo G.N., Malyshev S.A., Moiseev I.I. // Dokl. Chem. 2019. V. 484. № 1. P. 16–18. <https://doi.org/10.1134/S0012500819010075>
8. Zhu J., Li H., Zhong L., Xiao P., Xu X., Yang X., Zhao Z., Li J. // ACS Catal. 2014. V. 4. P. 2917–2940. <https://doi.org/10.1021/cs500606g>
9. Duan Q., Wang J., Ding C., Ding H., Guo S., Jia Y., Liu P., Zhang K. // Fuel. 2017. V. 193. P. 112–118. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.12.033>
10. Silva C.R.B., da Conceição L., Ribeiro N.F.P., Souza M.M.V.M. // Catal. Comm. 2011. V. 12. № 7. P. 665–668. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2010.12.025>
11. Vella L.D., Villoria J.A., Specchia S., Mota N., Fierro J.L.G., Specchia V. // Catal. Today. 2011. V. 171. P. 84–96. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2011.03.074>
12. Slagtern Å., Olsbye U. // Appl. Catal., A. 1994. V. 110. № 1. P. 99–108. [https://doi.org/10.1016/0926-860X\(94\)80109-6](https://doi.org/10.1016/0926-860X(94)80109-6)
13. Choudhary V.R., Uphade B.S., Belhekar A.A. // J. Catal. 1996. V. 163. № 2. P. 312–318. <https://doi.org/10.1006/jcat.1996.0332>
14. Pereñíguez R., González-DelaCruz V.M., Holgado J.P., Caballero A. // Appl. Catal. B. 2010. V. 93. № 3–4. P. 346–353. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2009.09.040>
15. Nguyen T.H., Łamacz A., Beaunier P., Czajkowska S., Domanski M., Krzton A., Van Le T., Djega-Mariadas-sou G. // Appl. Catal., B. 2014. V. 152–153. P. 360–369. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.01.053>
16. Nguyen T.H., Łamacz A., Beaunier P., Czajkowska S., Domański M., Krzton A., Ura A., Chałupka K., Nowosielska M., Rynkowski J., Djéga-Mariadassou G. // Appl. Catal., B. 2015. V. 165. P. 389–398. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.10.019>
17. Nguyen T.H., Łamacz A., Krzton A., Liszka B., Djéga-Mariadassou G. // Appl. Catal., B. 2016. V. 182. P. 385–391. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.09.016>
18. Santos M.S., Neto R.C.R., Noronha F.B., Bargiela P., da Rocha M.G.C., Resini C., Carbó-Argibay E., Fréty R., Brandão S.T. // Catal. Today. 2018. V. 299. P. 229–241. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.06.027>
19. Gavrikov A.V., Ilyukhin A.B., Belova E.V., Yapryntsev A.D., Khrushcheva A.V., Loktev A.S. // Appl. Organomet. Chem. 2022. V. 36. e6519. <https://doi.org/10.1002/aoc.6519>
20. Gavrikov A.V., Ilyukhin A.B., Belova E.V., Yapryntsev A.D., Dobrokhotova Zh.V., Khrushcheva A.V., Efimov N.N. // Ceram. Int. 2020. V. 46. P. 13014–13024. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.02.071>
21. Meybodi S.M., Hosseini S.A., Rezaee M., Sadrnezhad S.K., Mohammadyani D. // Ultrason. Sonochem. 2012. V. 19. P. 841–845. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2011.11.017>
22. Xin X., Lü Z., Zhou B., Huang X., Zhu R., Sha X., Zhang Y., Sua W. // J. Alloys Compd. 2007. V. 427. P. 251–255. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.02.064>
23. Mu Q., Wang Y. // J. Alloys Compd. 2011. V. 509. P. 396–401. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.09.041>
24. Khosrow-pour F., Aghazadeh M., Arhami B. // J. Electrochem. Soc. 2013. V. 160. D150. <https://doi.org/10.1149/2.050304jes>
25. Nakamoto K. Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, fourth ed. John Wiley and Sons, New York, 1986.

## NEW METHOD TO PREPARE Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> NANOCOMPOSITES – EFFICIENT CATALYSTS FOR THE PARTIAL OXIDATION OF METHANE INTO SYNTHESIS GAS

Academician of the RAS A. G. Dedov<sup>a,b,c</sup>, A. S. Loktev<sup>a,b,c,###</sup>, A. V. Gavrikov<sup>c</sup>,  
M. A. Bykov<sup>d</sup>, I. E. Mukhin<sup>a</sup>, and A. B. Ilyukhin<sup>c</sup>

<sup>a</sup>National University of Oil and Gas “Gubkin University”, 119991 Moscow, Russian Federation

<sup>b</sup>A.V. Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences, 119991 Moscow, Russian Federation

<sup>c</sup>Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Russian Academy of Sciences, 119991 Moscow, Russian Federation

<sup>d</sup>Lomonosov Moscow State University, 119991 Moscow, Russian Federation

<sup>#</sup>E-mail: al57@rambler.ru

<sup>##</sup>E-mail: genchem@gubkin.ru

A new method for the preparation of nanoscale Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composites effective catalysts of the partial oxidation of methane (POM) into Syngas has been developed. Catalysts are formed *in situ* during POM from LaNiO<sub>3</sub> obtained by thermal decomposition of La–Ni heterometallic nitrate complexes. The resulting catalysts allow obtaining Syngas in nearly 100% yields and are resistant to carbon deposition.

**Keywords:** synthesis gas, partial oxidation of methane, perovskites, lanthanum cobaltite

УДК 530.46:534/221.2

## СВЯЗЬ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ ВЗРЫВЧАТЫХ ВЕЩЕСТВ К УДАРУ С РЕАКЦИЕЙ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ

© 2022 г. Г. М. Назин<sup>1</sup>, Б. Л. Корсунский<sup>1,2</sup>, А. И. Казаков<sup>1,\*</sup>, А. В. Набатова<sup>1</sup>, Н. Г. Самойленко<sup>1</sup>

Представлено академиком РАН Ю.М. Михайловым 21.04.2022 г.

Поступило 26.04.2022 г.

После доработки 09.06.2022 г.

Принято к публикации 17.06.2022 г.

На примере 14 соединений, представляющих основные классы взрывчатых веществ и содержащих в своем составе Н, С, N и О, показано, что чувствительность к удару коррелирует с критической температурой самовоспламенения очага  $T_{кр}$ , которая, в свою очередь, определяется кинетическими параметрами и тепловым эффектом реакции разложения. При этом скорость реакции является доминирующим фактором, на фоне которого влияние на чувствительность теплофизических свойств соединений и удельного коэффициента трения становится малозаметным.

*Ключевые слова:* взрывчатые вещества, чувствительность к удару, реакция термического разложения

DOI: 10.31857/S2686953522700091

Установление связи чувствительности взрывчатых веществ (ВВ) к механическим воздействиям с их строением является актуальной, но до сих пор все еще не решенной проблемой. Высказанная еще в первой половине прошлого века наиболее обоснованная гипотеза о тесной связи чувствительности со скоростью реакции термического разложения [1] не получила развития главным образом из-за недостатка надежных данных по кинетике реакции разложения. В предлагаемой работе проведен детальный анализ этой темы, выполненный на основе достоверных значений кинетических параметров реакции разложения.

Согласно тепловой теории чувствительности [2] возбуждение взрыва при ударном воздействии протекает в две последовательные стадии. Сначала в результате трения частиц при неупругой деформации образца возникают “горячие точки” – микроскопические очаги, разогретые до температур порядка 1000 К. Разогрев зависит от таких свойств, как предел прочности на сдвиг  $\sigma_{пр}$  и теплоемкость вещества  $c_p$ . С реакцией разложения

этот этап связан слабо. Однако само наличие первого этапа предполагает, что реакция разложения должна протекать в твердой фазе. Вторая стадия инициирования заключается в самовоспламенении очага, нагретого до критической температуры  $T_{кр}$ . Единственной причиной самовоспламенения является экзотермическая реакция термического разложения, поэтому именно на этой стадии можно ожидать проявления связи реакции с чувствительностью.

Для проведения анализа отобрано 14 соединений, для которых имеются надежные данные как по чувствительности [3, 4], так и по кинетике реакции разложения [5] (табл. 1). Все эти вещества представляют собой вторичные ВВ разных классов и, в основном, содержащих в своем составе Н, С, N и О. В качестве меры чувствительности использовано давление сжатия образца  $P_{кр}$  (определенное методом снятия боковой поддержки [3]), которое соответствует верхнему пределу чувствительности вещества. Значения  $P_{кр}$  для выбранных соединений взяты из [4]. За меру реакционной способности принята критическая температура очагового самовоспламенения  $T_{кр}$ , которая однозначно определяется кинетическими параметрами  $E$  и  $Z$  и тепловым эффектом реакции разложения  $Q_{разл}$  в твердой фазе.

Энергия активации  $E_{ТВ}$  в большинстве случаев не известна. Однако, используя полуэмпирическую модель “расплавленной клетки”, развитую для мономолекулярных реакций в твердой фазе [6],  $E_{ТВ}$  с удовлетворительной точностью можно рассчитать по формуле:

<sup>1</sup>Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии Российской академии наук, 142432 Черноголовка, Московская обл., Россия

<sup>2</sup>Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук, 119991 Москва, Россия

\*E-mail: akazakov@icp.ac.ru

Таблица 1. Физико-химические характеристики ВВ

Соединение	$T_{пл}$ , К	$\rho$ , г см <sup>-3</sup>	$c_p$ , Дж (г град) <sup>-1</sup>	$Q_{макс}$ , кДж г <sup>-1</sup>	$Q_{разл}$ , кДж г <sup>-1</sup>	$Q_{пл}$ , кДж моль <sup>-1</sup>	$\Delta E$ , кДж моль <sup>-1</sup>	$E_{ж}$ , кДж моль <sup>-1</sup>
1, 1,3,5-Триамино-2,4,6-тринитробензол (ТАТБ)	623	1.987	1.25	4.97	3.98	—	—	—
2, Тротил	355	1.65	1.46	5.80	2.09	17.5	11.6	194.6
3, 5-Амино-4,6-динитробензофуросан	573	1.91	1.25	6.01	4.81	32.1	21.4	154.0
4, Пикриновая кислота	395	1.767	1.09	5.65	4.19	12.5	8.4	161.1
5, Гексоген	477	1.816	1.26	6.80	2.54 [7]	34.5	23.0	164.5
6, Тетрил	402	1.73	0.94	6.35	2.09	17.0	11.3	150.7
7, Октоген	553	1.90	1.05	6.78	2.32 [7]	31.4	20.4	171.6
8, Пентаэритриттетранитрат (ТЭН)	414	1.78	1.14	6.94	6.91	43.9	29.3	163.2
9, Бензотрифуроксан	471	1.90	1.25	6.99	5.59	26.4	17.6	173.7
10, Бис-(тринитроэтил)-нитрамин	369	1.96	1.25	5.46	4.35	37.7	25.1	153.6
11, 1,1,1,3,6,8,8,8-Окта-нитро-3,6-диазаоктан	445	1.88	1.25	7.29	5.83	25.1	16.7	174.5
12, Гексанитрогекса-азаизовюрцитан	481	2.04	1.25	6.94	4.60	26.8	17.9	151.9
13, Фуразано-тетразиндиоксид	386	1.84	1.25	8.10	1.82	21.8	14.5	168.7
14, Бис(дифтораминодинитроэтил)-нитрамин	375	2.04	1.25	6.55	4.72	40.4	26.9	153.6

$$E_{тв} = E_{ж} + 2Q_{пл}/3, \quad (E_s = E_{лиг} + 2Q_m/3),$$

где  $E_{ж}$  — энергия активации разложения в жидкой фазе, а  $Q_{пл}$  — теплота плавления соединения. Если скорость реакции не зависит от полярности среды, то, в случае необходимости,  $E_{ж}$  можно заменить на данные, полученные в инертных растворителях или газовой фазе. Отметим также, что предэкспоненциальный множитель  $Z$  для реакции, идущей в объеме кристалла, при фазовом переходе “жидкость—твердое” не изменяется.

Значения  $Q_{пл}$  для низкоплавких соединений **2, 4, 6, 8, 10, 14** (табл. 1) найдены экспериментально, для остальных веществ они рассчитаны по формуле, рекомендуемой в справочной литературе:  $Q_{пл} = 56T_{пл}$  (Дж моль<sup>-1</sup>). Тепловой эффект  $Q_{разл}$  для ключевых соединений **2, 4–8** измерен калориметрическим методом или взят из литературы [7], для остальных соединений можно принять  $Q_{разл} = 0.8Q_{макс}$ , где  $Q_{макс}$  — максимальная теплота взрыва, соответствующая превращению вещества в H<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> и C. Полученные данные приведены в табл. 1.

Критические условия очагового самовоспламенения [2, 8] имеют вид:

$$r^2 \rho Q_{разл} Z e^{-E/RT_{кр}} / \lambda R T_{кр}^2 = 22.5, \quad (1)$$

а период индукции выражается формулой

$$\tau_{инд} = c_p R T_{кр}^2 e^{E/RT_{кр}} / Q_{разл} E Z, \quad (2)$$

где  $r$  — радиус очага,  $\rho$  — плотность вещества,  $\lambda$  — теплопроводность,  $R = 8.314$  Дж (моль К)<sup>-1</sup> — газовая постоянная. В [2, 9] показано, что  $\tau_{инд} = 1 \times 10^{-5}$  с. Используя данные по  $c_p$ ,  $\rho$  и  $\lambda$ , приведенные в [2, 3], по формулам (1) и (2) были рассчитаны  $T_{кр}$  для реакции в твердой фазе (а также размер очага, константа скорости начальной стадии распада  $k_1 = Z \exp(-E/RT_{кр})$  и объемная мощность теплового потока  $W_{кр} = \rho Q_{разл} k_1$  в критических условиях (табл. 2).

Оказалось, что критический размер очага у всех веществ изменяется в очень узком интервале,  $r \approx 3 \times 10^{-4}$  см. Константа скорости  $k_1$  при  $T_{кр}$  и тепловой поток  $W_{кр}$  меняются в ограниченных пределах и могут быть охарактеризованы средними значениями  $k_1 = 1.24 \times 10^3$  с<sup>-1</sup> и  $W_{кр} = 8.2 \times 10^6$  Вт см<sup>-3</sup> с относительной погрешностью 60 и 35% соответственно.

Разброс  $k_1$  связан, в основном, с ошибкой определения  $E_{тв}$  и необходимостью экстраполяции  $k_1$  на высокие температуры. Отклонение от среднего значения  $k_1$  при  $T_{кр}$  не превышает двух раз, что даже при верхних значениях  $T_{кр}$  находится в пределах ошибки измерения  $E_{тв}$  (8 кДж моль<sup>-1</sup>). Можно полагать, что реальные величины  $k_1$  группируются возле среднего значения и поэтому вещества отличаются между собой только по температуре, при которой это значение  $k_1$  достигается. Отметим, что ошибка, допущенная при определении  $k_1$ , переходит и на  $T_{кр}$ . При этом она много-

**Таблица 2.** Кинетические параметры и характеристики веществ в критических условиях (номера соединений соответствуют табл. 1)

Соединение	$E_{\text{ТВ}},$ кДж моль <sup>-1</sup>	$\lg Z, \text{с}^{-1}$	$T_{\text{кр}}, \text{К}$	$T_{\text{1кр}}, \text{К}$	$k_1 \times 10^{-3},$ с <sup>-1</sup> при $T_{\text{кр}}$	$W_{\text{кр}} \times 10^{-3},$ кВт см <sup>-3</sup>	$r \times 10^4, \text{см}$	$P_{\text{кр}}, \text{кбар}$
1	172.5	11.6	1122	—	3.71	13.8	3.02	12.5
2	206.2	12.9	1156	1031	1.34	12.9	3.06	10.6
3	175.4	11.5	1123	945	0.63	14.0	3.08	10.1
4	169.4	11.7	1053	962	1.99	10.2	3.43	9.5
5	187.5	14.3	865	740	0.95	7.53	3.15	8.2
6	162.0	13.8	798	701	0.63	5.2	3.74	8.0
7	192.0	14.8	887	734	3.16	6.7	3.37	7.1
8	192.5	15.6	774	652	0.45	5.2	3.34	6.6
9	191.5	14.3	870	782	0.66	7.8	3.08	5.6
10	178.7	15.5	737	625	0.69	6.1	3.06	5.2
11	191.2	16.9	702	633	0.38	5.0	3.11	5.1
12	169.8	15.6	701	608	0.89	6.0	3.00	3.7
13	183.4	18.2	633	556	1.26	7.7	3.00	3.4
14	180.4	15.5	742	621	9.63	6.3	3.01	3.1

кратно уменьшается, т.к. в выражении, связывающем  $T_{\text{кр}}$  с  $k_1$ , константа скорости стоит под знаком логарифма. При изменении энергии активации на 8 кДж моль<sup>-1</sup>  $T_{\text{кр}}$  изменяется на 50 градусов, что составляет 5–10% от абсолютной величины  $T_{\text{кр}}$ .

Разброс по  $W_{\text{кр}}$  имеет, хотя бы частично, физическое обоснование. Все ВВ, содержащие в своем составе Н, С, N и О, обладают теплофизическими свойствами, которые сами изменяются в небольших пределах. Отклонение  $c_p$  и  $\lambda$  от средних величин не превышает 20%. Поэтому для зажигания любых ВВ требуется примерно одинаковая мощность теплопритока. Используя средние значения  $W_{\text{кр}}$ , можно получить простую и наглядную формулу для приближенного вычисления  $T_{\text{кр}}$ :

$$T_{\text{кр}} = E/2.3R(\lg Z + \lg \rho + \lg Q_{\text{разл}} - 6.9). \quad (3)$$

Значения  $T_{\text{кр}}$ , вычисленные по уравнениям (2) или (3), отличаются незначительно.

Между  $P_{\text{кр}}$  и  $T_{\text{кр}}$  существует корреляционная связь (рис. 1):

$$P_{\text{кр}} (\text{кбар}) = (-6.0 \pm 1.7) + (0.015 \pm 0.002)T_{\text{кр}} (\text{К}).$$

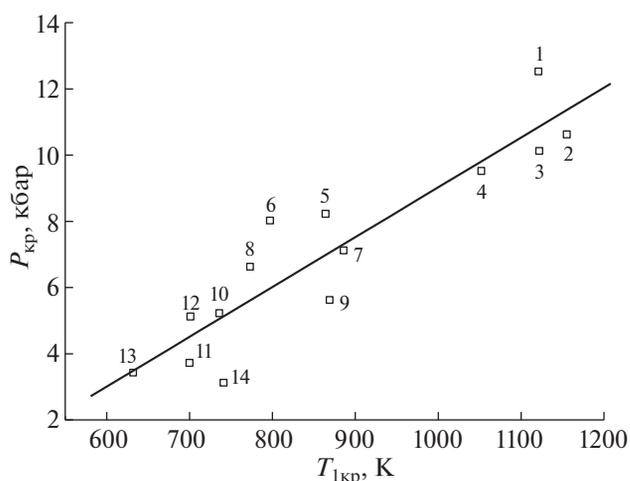
$$(r = 0.91)$$

Если провести расчет  $T_{\text{кр}}$ , используя вместо  $E_{\text{ТВ}}$  и  $Q_{\text{разл}}$  более точные и легче определяемые величины  $E_{\text{ж}}$  и  $Q_{\text{макс}}$ , то  $T_{\text{кр}}$  (в табл. 2 обозначена как  $T_{\text{1кр}}$ ) уменьшается, но корреляционная зависимость при этом сохраняется на таком же высоком уровне.

$$P_{\text{кр}} (\text{кбар}) = (-4.4 \pm 1.7) + (0.015 \pm 0.002)T_{\text{1кр}} (\text{К})$$

$$(r = 0.90). \quad (4)$$

Признавая зависимость  $P_{\text{кр}}$  от  $T_{\text{1кр}}$  универсальной, корреляцию (4) можно рекомендовать для оценки относительной чувствительности новых соединений. В этом случае  $T_{\text{1кр}}$  можно вычислить по уравнению (3), принимая во внимание, что для жидкофазных реакций  $\lg W_{\text{кр}} = 6.6$ . Даже при приближенной оценке этих параметров и  $T_{\text{1кр}}$  возможно разделение соединений на три категории:



**Рис. 1.** Корреляция критического давления возбуждения взрыва с критической температурой. Номера точек соответствуют номерам соединений в табл. 1.

малочувствительные ВВ, имеющие  $P_{кр} > 10$  кбар, высокочувствительные с  $P_{кр} < 5$  кбар и обладающие средней чувствительностью с  $P_{кр} = 6-10$  кбар.

Учитывая доминирующую роль реакции разложения, можно предположить, что описанные в литературе корреляции  $P_{кр}$  с энергетическими показателями соединений, такими как максимальная объемная теплота взрыва  $\rho Q_{макс}$  [3] или кислородный баланс (КБ) [10, 11], существуют только в тех случаях, когда сами эти показатели коррелируют с  $T_{кр}$ . Если построить зависимость  $P_{кр}$  от  $\rho Q_{макс}$  для всех соединений **1–14**, то получается корреляция:

$$P_{кр} = (24.4 \pm 3.4) - (1.4 \pm 0.3)\rho Q_{макс} \quad (5)$$

с коэффициентом корреляции  $r = 0.87$ . Примерно такая же связь с  $\rho Q_{макс}$  наблюдается и для  $T_{кр}$ :

$$T_{кр} = (1850 \pm 240) + (80 \pm 20)\rho Q_{макс} \quad (r = 0.77).$$

Однако, если из зависимости (5) убрать заметно выпадающие точки и провести сопоставление  $P_{кр}$  с  $\rho Q_{макс}$  по соединениям **1, 2, 5, 7, 11–13**, то получится линейная зависимость:

$$P_{кр} = (27.9 \pm 2.3) - (1.7 \pm 0.2)\rho Q_{макс} \quad (r = 0.97).$$

Одновременно повышается коэффициент корреляции для зависимости  $T_{кр}$  от  $\rho Q_{макс}$ :

$$T_{кр} = (2120 \pm 90) + (100 \pm 7)\rho Q_{макс} \quad (r = 0.99).$$

Для группы мощных ВВ зависимость  $T_{кр}$  от  $\rho Q_{макс}$  или КБ является не случайной. Повышение мощности ВВ достигается путем компактного насыщения молекул группами  $\text{NO}_2$  или другими эксплозифорными группами. Находясь в  $\alpha$ - или  $\beta$ -положениях относительно реакционного центра, эти группы, как электроотрицательные заместители, влияют на скорость реакции. Отсюда и возникает зависимость  $\rho Q_{макс}$  или КБ от реакционной способности. Очевидно, однако, что эта зависимость является возможной, но не обязательной. Если нитрогруппа вводится вдали от реакционного центра, то  $Q_{макс}$  и КБ будут расти, а скорость реакции не изменится, при этом не будет изменяться и  $P_{кр}$ . Многочисленные примеры постоянства чувствительности в широком диапазоне изменения КБ можно найти в работе [10]. Встречаются также и случаи увеличения чувствительности при снижении энергетики соединений [12]. Это происходит из-за полной потери связи между  $Q_{макс}$  и скоростью реакции. Например, при последовательном введении в молекулу симметричного тринитробензола одной, двух или трех групп ОН происходят одновременное уменьшение теплосодержания [12] и рост скорости реакции разложения [5]. В результате при снижении  $Q_{макс}$  чувствительность не снижается, а растет.

Необходимо отметить, что хорошая корреляция  $P_{кр}$  с  $T_{кр}$  может наблюдаться только в том случае, если первая стадия инициирования у всех веществ будет протекать в одинаковых условиях, т.е. предел прочности на сдвиг  $\sigma_{пр}$  у всех веществ будет примерно одинаковым. По-видимому, такое постоянство  $\sigma_{пр}$  имеет место для большинства соединений, имеющих в своем составе Н, С, N и О. Во всяком случае, изменение  $\sigma_{пр}$  в этом ряду не приводит к заметному искажению корреляционных соотношений между  $P_{кр}$  и  $T_{кр}$ .

Тем не менее вопрос о влиянии  $\sigma_{пр}$  на  $P_{кр}$  соединений, содержащих в своем составе Н, С, N и О, заслуживает более детального рассмотрения. По данным, приведенным в [2], в ряду: тротил, пикриновая кислота, тетрил, ТЭН, гексоген, октоген – значения  $\sigma_{пр}$  равны 40, 52, 53, 60, 82, 125 МПа соответственно. Отклонение октогена от других соединений по величине  $\sigma_{пр}$  следует признать значительным. Возможно, что именно из-за повышенного  $\sigma_{пр}$  октоген имеет более высокую чувствительность, чем гексоген, хотя по величине  $T_{кр}$  эти соединения отличаются мало. В [2] отмечается также, что  $\sigma_{пр}$  увеличивается с ростом температуры плавления и может зависеть от строения соединений. Самым важным свойством, влияющим на  $\sigma_{пр}$ , является пластичность материала. Аномально высокое значение  $P_{кр}$  у ТАТБ (**1**) может быть связано с тем, что это вещество, имея слоистое строение кристаллов [13], обладает определенной пластичностью и, следовательно, пониженным  $\sigma_{пр}$ .

В свете полученных результатов можно признать, что чувствительность соединений, содержащих в своем составе Н, С, N и О, т.е. практически всех реальных ВВ, определяется, в основном, их реакционной способностью, лучшим критерием которой является критическая температура очагового самовоспламенения  $T_{кр}$ . Полезным свойством, снижающим чувствительность, является также пластичность кристаллов.

Описанные в литературе корреляции чувствительности с энергетическими показателями соединений существуют только в тех случаях, когда сами эти показатели коррелируют с  $T_{кр}$ .

#### ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена по темам государственного задания, №№ госрегистрации АААА-А19-119101690058-9, АААА-А19-119120690042-9 и АААА-А21-121011990037-8.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Холеев Н.А. Чувствительность взрывчатых веществ к удару. М.: Машиностроение, 1974. 136 с.

2. *Афанасьев Г.Т., Боболев В.К.* Инициирование твердых взрывчатых веществ ударом. М.: Наука, 1968. 174 с.
3. *Афанасьев Г.Т., Пепекин В.И.* // Хим. физика. 2005. Т. 24. № 6. С. 70–77.
4. *Пепекин В.И., Корсунский Б.Л., Денисаев А.А.* // Физика горения и взрыва. 2008. Т. 44. № 5. С. 101–105.
5. *Манелис Г.Б., Назин Г.М., Рубцов Ю.И., Струнин В.А.* Термическое разложение и горение взрывчатых веществ. М.: Наука, 1996. 223 с.
6. *Манелис Г.Б., Назин Г.М., Прокудин В.Г.* // Изв. АН. Сер. хим. 2011. № 11. С. 1417–1424.
7. *Hall P.G.* // Trans. Faraday Soc. 1971. V. 67. P. 556–562.  
<https://doi.org/10.1039/TF9716700556>
8. *Мержанов А.Г., Барзыкин В.В., Гонтковская В.Т.* // ДАН. 1963. Т. 148. № 2. С. 380–387.
9. *Дубовик А.В.* // ДАН. 1986. Т. 286. № 2. С. 377–380.
10. *Kamlet M.J., Adolph H.G.* Some comments regarding the sensitivities, thermal stabilities, and explosive performance characteristics of fluorodinitromethyl compounds // Proceedings of the 7th Symposium (International) on Detonation. Niapolis, Maryland, 1981. V. I. P. 84–92.
11. *Kamlet M.J., Adolph H.G.* // Propellents, Explos., Pyrotech. 1979. V. 4. № 2. P. 30–34.  
<https://doi.org/10.1002/prep.19790040204>
12. *Нестеренко Д.А., Гаранин В.А., Казаков А.И., Корепин А.Г., Романова Л.Б.* // Хим. физика. 2014. Т. 33. № 10. С. 46–57.  
<https://doi.org/10.7868/S0207401X14100094>
13. *Cady H.H., Larson A.C.* // Acta Cryst. 1965. V. 18. № 3. P. 485–496.  
<https://doi.org/10.1107/s0365110x65001>

## THE RELATIONSHIP OF THE SENSITIVITY OF EXPLOSIVES TO IMPACT WITH THE REACTION OF THERMAL DECOMPOSITION

**G. M. Nazin<sup>a</sup>, B. L. Korsunskiy<sup>a,b</sup>, A. I. Kazakov<sup>a,#</sup>, A. V. Nabatova<sup>a</sup>, and N. G. Samoylenko<sup>a</sup>**

<sup>a</sup>*Federal Research Center of Problems of Chemical Physics and Medicinal Chemistry, Russian Academy of Sciences, 142432 Chernogolovka, Moscow Region, Russian Federation*

<sup>b</sup>*N.N. Semenov Federal Research Center for Chemical Physics Russian Academy of Sciences, 119991 Moscow, Russian Federation*

<sup>#</sup>*E-mail: akazakov@icp.ac.ru*

Presented by Academician of the RAS Yu.M. Mikhailov 21 April 2022.

Using the example of 14 compounds representing the main classes of explosives having in their composition H, C, N O, it is shown that the sensitivity to impact correlates with the critical temperature of spontaneous ignition of the focus  $T_{cr}$ , which, in turn, is determined by the kinetic parameters and the thermal effect of the decomposition reaction. At the same time, the reaction rate is the dominant factor, against which the influence on the sensitivity of the thermophysical properties of compounds and the specific coefficient of friction becomes little noticeable.

*Keywords:* Explosives, sensitivity to impact, reaction of thermal decomposition

УДК 544.012

## САМООРГАНИЗУЮЩИЕСЯ ПОЛИМЕРНЫЕ НАНОКОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ СИММЕТРИЧНЫХ ДИБЛОК-СОПОЛИМЕРОВ: МЕЗОСКОПИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

© 2022 г. П. В. Комаров<sup>1,2,\*</sup>, М. Д. Малышев<sup>1,2</sup>, П. Г. Халатур<sup>1</sup>, академик РАН А. Р. Хохлов<sup>1,3</sup>

Поступило 02.05.2022 г.

После доработки 14.06.2022 г.

Принято к публикации 02.08.2022 г.

Методом диссипативной динамики частиц выполнено исследование полимерного нанокompозита на основе симметричного АВ-диблок-сополимера, наполненного плоскими наночастицами (НЧ). Разработанная модель предсказывает, что НЧ могут снижать порог термодинамической несовместимости блоков А и В, выше которого происходит микрофазное расслоение полимерной матрицы с формированием ламеллярной фазы. В зависимости от особенностей взаимодействия полимер/НЧ формируются два типа устойчивых ориентаций плоскости НЧ: вдоль и поперек ламеллярных доменов. Этот эффект может быть использован для управления распределением НЧ в мультифазных полимерных материалах.

*Ключевые слова:* диблок-сополимеры, наночастицы, полимерные нанокompозиты, мезомасштабное моделирование

DOI: 10.31857/S2686953522600143

В настоящее время для улучшения свойств полимеров часто используются неорганические наполнители, в частности природные алюмосиликаты, в силу дешевизны получения и биологической инертности [1]. Последнее является важным требованием при разработке экологически безвредных биоразлагаемых полимерных материалов. Даже небольшая объемная доля наночастиц (НЧ) глины (порядка 1–5 об. %) может значительно улучшить температурные, барьерные, механические и другие свойства полимерных материалов [2]. Наиболее широко распространенными методами получения нанокompозитов являются: а) смешивание НЧ с матричным полимером в расплаве и б) отверждение сетчатых полимеров в присутствии предварительно диспергированных НЧ. Однако большое число факторов, влияющих на эти процессы, не позволяет достигнуть “идеального” смешения, когда в любой точке материала вероятность присутствия каждого компонента оста-

ется постоянной. В частности, из-за высокой поверхностной энергии НЧ могут формировать большие агрегаты, что приводит к ухудшению свойств получаемого нанокompозита [3].

Решение проблемы равномерного распределения НЧ мы связываем с разработкой “умных” полимерных наноматериалов, которые обладают регулярной структурой, формируемой в результате процесса самосборки за счет особенностей межмолекулярного взаимодействия компонент смеси [4, 5]. В качестве организующих факторов самосборки могут выступать как наночастицы, так и полимерные матрицы. Например, для упорядочения распределения НЧ в объеме материала можно использовать блок-сополимеры. В зависимости от соотношения длин блоков и степени их термодинамической несовместимости (определяемой химическим строением) в ходе микрофазного расслоения в объеме полимера могут формироваться упорядоченно расположенные сферические, цилиндрические, ламеллярные, а также биконтинуальные домены [4]. В этом контексте большой интерес представляет изучение структуры нанокompозитов в условиях микрофазного расслоения полимерной матрицы на основе блочных сополимеров. Можно ожидать, что различные типы супрамолекулярного упорядочения могут формироваться в зависимости от характера взаимодействия НЧ и блоков полимерной цепи.

<sup>1</sup>Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук, 19991 Москва, Россия

<sup>2</sup>Тверской государственный университет, 170100 Тверь, Россия

<sup>3</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, 119899 Москва, Россия

\*E-mail: pv\_komarov@mail.ru

К настоящему времени опубликовано много исследований по данной тематике с использованием различных методов компьютерного моделирования [6–14]. Хотя наиболее точное исследование формирования структуры и свойств полимерных нанокомпозитов обеспечивают полноатомные методы, их практическая реализация сопряжена с огромными вычислительными затратами. Например, опираясь на разброс характерных размеров НЧ глины (толщина 1–5 нм, поперечный размер 25–500 нм [2]), можно заключить, что модель нанокомпозита, содержащая даже одну НЧ, должна содержать порядка нескольких сотен миллионов атомов. В этом случае использование мезомасштабного моделирования является хорошим компромиссом, поскольку можно одновременно учитывать ключевые особенности структуры полимера и форму НЧ [15, 16]. Это позволяет выполнять целенаправленный дизайн материалов с учетом влияния различных параметров.

В данном исследовании поставлена задача моделирования нанокомпозитов с самоорганизующейся полимерной матрицей, состоящей из симметричного диблок-сополимера и плоских наночастиц, с использованием мезомасштабной техники моделирования на основе метода диссипативной динамики частиц (ДДЧ) [17]. Описание метода подробно изложено в публикациях [15–17].

Для лучшего понимания устройства модели кратко остановимся на некоторых деталях используемой техники моделирования. В ДДЧ молекулярная система отображается на эквивалентную огрубленную (мезомасштабную) модель, построенную из одинаковых бесструктурных сферических ДДЧ-частиц (далее просто “частиц”). При этом вводится безразмерная система единиц, в которой диаметр частиц  $\sigma$  и их массы  $m$  принимаются равными единице. Для энергии и времени также имеем  $k_B T = 1$  ( $k_B$  – постоянная Больцмана,  $T$  – температура),  $\tau = \sqrt{m/k_B T} = 1$ . Эволюция системы описывается уравнениями Ньютона. Частицы участвуют в межмолекулярных взаимодействиях посредством короткодействующих отталкивающих консервативных сил. Их максимальная амплитуда определяется параметрами  $a_{\alpha\beta} = 25 + 3.497 \cdot \chi_{\alpha\beta}$ , связанными с параметрами Флори–Хаггинса  $\chi_{\alpha\beta}$  (индексы обозначают типы частиц подсистем модели) [16, 17]. Кроме этого, на частицы дополнительно действуют диссипативная и стохастическая силы, которые обеспечивают термостатирование и учет гидродинамических эффектов. Их учет производился с использованием стандартной параметризации метода ДДЧ [15–17]. Для моделирования молекул и НЧ между частицами дополнительно вводятся связи, деформация которых описывается гармоническим потенциалом с константой жесткости  $K_b$  (см. [17]). Подразумевается, что в нашей модели

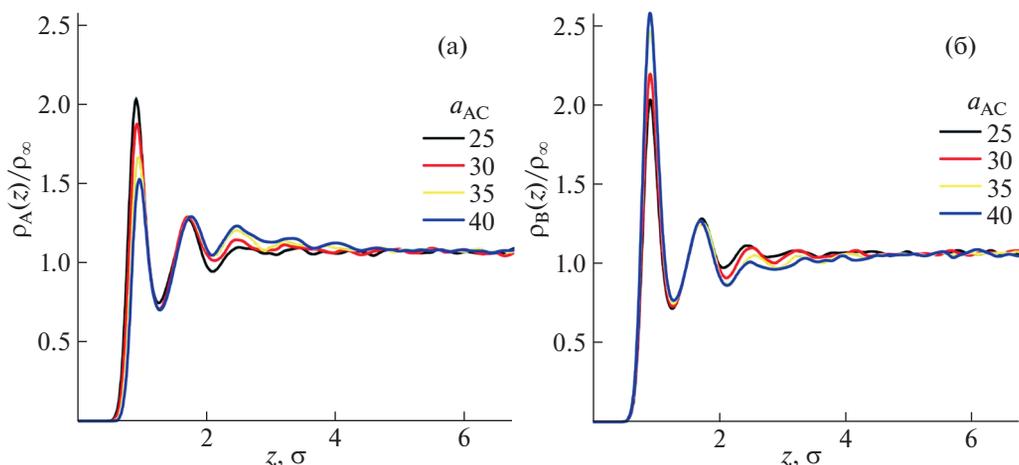
одна частица соответствует фрагменту НЧ или статистическому сегменту полимерной цепи, что позволяет снизить количество степеней свободы молекулярной системы и рассматривать ее поведение на больших пространственных масштабах. В свою очередь использование мягких межмолекулярных взаимодействий дает возможность изучать эволюцию на больших интервалах времени.

Исследуемая нами система содержит три типа подсистем, условно обозначенных как А, В и С. Из них А и В отвечают двум блокам цепи диблок-сополимера, который в модельном представлении рассматривается как свободно-сочлененная цепь со структурой:  $A_{N-n}B_n$  ( $N$  и  $n$  – число частиц в цепи и в составе блока В соответственно), с равновесной длиной связи  $\sigma$ . Модель наночастицы глины была построена в виде квадратной пластины из массива  $M \times M \times 1$  частиц, упорядоченных на квадратной решетке. Между частицами, из которых построена НЧ, были введены поперечные, продольные и диагональные связи с равновесной длиной  $h_0$  (шаг решетки) и  $\sqrt{2}h_0$  соответственно. Такое построение НЧ делает их плосконапряженными системами, устойчивыми к сильным изгибам.

Значения параметров отталкивания  $a_{\alpha\beta}$  (определяющих смешиваемость компонент системы [17]) варьировались в диапазоне от 25 до 40 ( $\chi_{\alpha\beta} = 0 \dots 4.29$ ), что отвечает плавному переходу от режима хорошей совместимости до сильной сегрегации подсистем. Равновесная длина  $h_{0,p}$  и константа жесткости связи  $K_{b,p}$  для полимерной цепи были заданы равными  $1\sigma$  и  $200 k_B T / \sigma^2$  ( $\sigma$  – единица масштаба модели) соответственно. В случае НЧ для этих величин выбраны следующие значения:  $h_{0,NP} = 0.2\sigma$  и  $K_{b,NP} = 600 k_B T / \sigma^2$ . Эти параметры были подобраны таким образом, чтобы сделать модель НЧ непроницаемой для полимерных цепей как в перпендикулярном, так и латеральном направлениях по отношению к плоскости их поверхности.

Для проведения расчетов применялась реализация метода ДДЧ, описанная в работе [15]. Число частиц, образующих НЧ, было задано равным  $72 \times 72 \times 1$ . В этом случае равновесная длина створон НЧ  $L$  составила примерно  $20.2\sigma$ . Для полимерной цепи использовалась следующая параметризация:  $N = 10$ ,  $n = 5$  (цепь  $A_5B_5$ ), чтобы обеспечить условие  $L > N h_{0,p}$ .

Были созданы два вида систем: ненаполненный полимер и нанокомпозит. Первая система рассматривалась в качестве реперной. Для упрощения задачи изучения влияния наполнителя на микрофазное расслоение полимера мы ввели в ячейку моделирования одну НЧ. Среднечисленная плотность полимера в системе (за вычетом объема НЧ) была задана равной  $3\sigma^{-3}$  [17]. Длина



**Рис. 1.** Нормированное распределение плотности частиц (ось ординат) типов А (а) и В (б) в составе блоков полимерной цепи относительно поверхности НЧ при различных значениях параметра отталкивания ( $a_{AC}$ ) между блоком А и НЧ, при этом  $a_{AB} = a_{BC} = 25$ . Расстояние  $z$  отсчитывается от поверхности НЧ. В качестве нормировки  $\rho_\alpha(\infty)$  использовалось среднее значение плотности при  $z \geq 6\sigma$ .

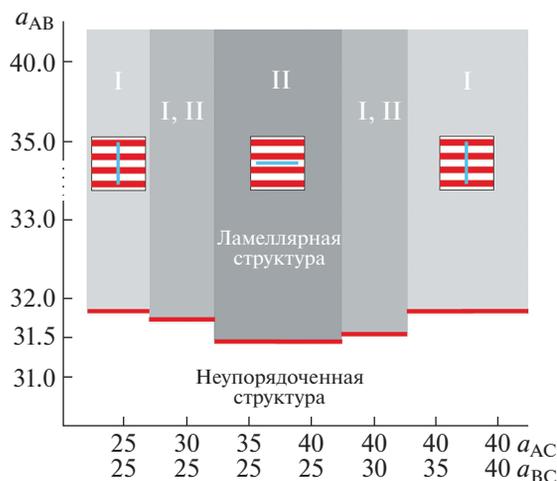
ребра ячейки моделирования варьировалась в диапазоне от  $28\sigma$  до  $33\sigma$ . Наименьший размер образца нанокompозита был выбран из условия, чтобы НЧ не могла взаимодействовать сама с собой через периодические граничные условия. При этом объемная доля НЧ варьировалась от 1.5 до 2.4 об. %. Начальное состояние системы генерировалось таким образом, чтобы случайно расположенные полимерные цепи не пересекались с НЧ.

Все расчеты были выполнены в условиях NVT-ансамбля с шагом интегрирования 0.02t. Сгенерированные системы были отрелаксированы в ходе  $1 \times 10^6$  ДДЧ-шагов в атермическом режиме (все  $a_{\alpha\beta} = 25$ ), после чего включались выбранные значения  $a_{\alpha\beta}$  и релаксация продолжалась в течение  $5 \times 10^6$  ДДЧ-шагов. Далее проводилось построение продуктивной траектории длительностью  $2 \times 10^6$  ДДЧ-шагов (мгновенные снимки сохранялись с шагом  $1 \times 10^3$  ДДЧ-шагов).

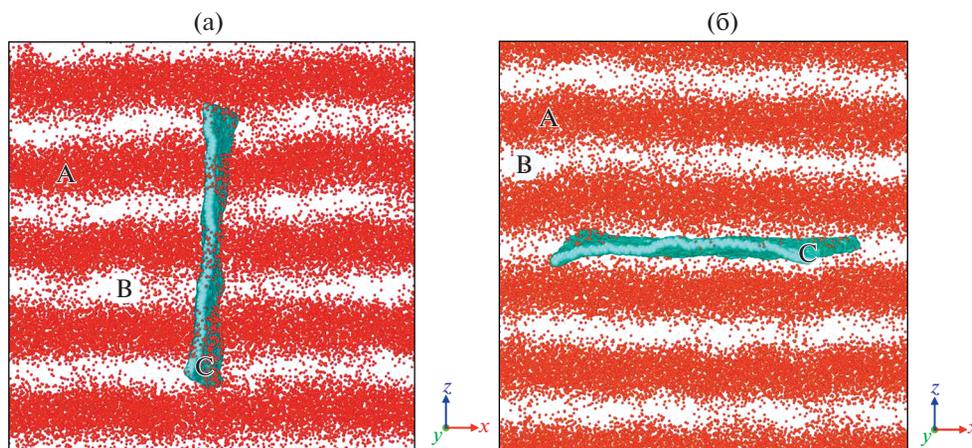
Анализ условий возникновения микрофазного расслоения в ненаполненном полимере показал, что устойчивая ламеллярная морфология возникает, когда отталкивание между блоками достигает порогового значения  $\tilde{a}_{AB} = 31.9$  ( $\chi_{AB} = 1.97$ ). Величина  $\tilde{a}_{AB}$  не зависит от размера ячейки. Увеличение отталкивания между блоками А и В приводит к изменению периода ламелей от  $6.03\sigma$  при  $a_{AB} = 31.9$  до  $7.04\sigma$ , когда  $a_{AB} = 40$  (расчитано с использованием статического структурного фактора  $S(q)$  [13]). Такое увеличение объясняется вытягиванием блоков обоих типов.

Введение наполнителя приводит к формированию границы раздела полимер/НЧ. На рис. 1 показано нормированное распределение плотности частиц в составе цепей полимера  $\rho_\alpha(r)/\rho_\alpha(\infty)$

( $\alpha = A, B$ ) относительно поверхности НЧ при различных значениях  $a_{AC}$ , определяющих взаимодействие блока А и НЧ (при этом  $a_{AB} = a_{BC} = 25$ ). Как видно из рисунка, вблизи поверхности НЧ формируется значительное возмущение распределения плотности полимера. Оно простирается



**Рис. 2.** Диаграмма состояний нанокompозита в зависимости от степени несовместимости компонент системы. Вертикальная ось отвечает степени термодинамической несовместимости блоков ( $a_{AB}$ ), горизонтальная ось отвечает одновременному изменению двух параметров ( $a_{AC}$  и  $a_{BC}$ ), регулирующих несовместимость НЧ и блоков матрицы. Римскими цифрами показаны зоны локализации систем, в которых НЧ преимущественно ориентирована поперек направления плоскости ламелей (I) или встроена в домен, образованный блоком В (II). В промежуточных зонах (I, II) НЧ может как иметь ориентацию поперек ламелей, так и быть локализованной в домене В.



**Рис. 3.** Примеры ориентации НЧ относительно доменов полимерной матрицы, полученные для:  $a_{AC} = 30$  (а),  $a_{AC} = 33$  (б) и  $a_{AB} = 32$ ,  $a_{BC} = 25$ . Масштаб частиц А, В и С подобран из соображений большей наглядности.

примерно от  $2.2\sigma$  до  $5\sigma$ , когда  $25 \leq a_{AC} \leq 40$ , что сопоставимо с периодом ламелей. При сильном отталкивании блоков А от НЧ ( $a_{AC} = 40$ ) между блоками В и НЧ возникает эффективное притяжение, что показывает рост первого максимума у распределения плотности для частиц типа В и его падение для частиц А. Таким образом, НЧ оказывает сильное влияние на распределение блоков полимерных цепей.

На рис. 2 показана диаграмма состояний нанокомпозита в зависимости от параметров  $a_{AB}$ ,  $a_{AC}$  и  $a_{BC}$ . Как видно, при возрастании несовместимости блоков (регулируемой параметром  $a_{AB}$ ), и сильной несовместимости блока А с НЧ ( $a_{AC} \approx 40$ ) возникновение эффективного притяжения между НЧ и блоками В провоцирует снижение порога микрофазного расслоения в матрице. Когда  $a_{AC} = 40$  ( $a_{BC} = 25$ ), значение порога понижается до  $\tilde{a}_{AB} = 31.5$ . При этом, если оба блока полимерной цепи слабо отталкиваются от НЧ ( $a_{AC} = a_{BC} = 25$ ), и наоборот, в случае сильной несовместимости НЧ с матрицей ( $a_{AC} = a_{BC} = 40$ ), порог микрофазного расслоения полимерных блоков остается таким же, как у ненаполненного полимера ( $\tilde{a}_{AB} = 31.9$ ), и не зависит от размера ячейки.

Также на рис. 2 отмечены типы ориентации плоскости НЧ относительно возникающих ламелей. Когда  $a_{AB} > 31.9$ , а  $a_{AC} = a_{BC} = 25$ , НЧ ориентирована преимущественно перпендикулярно плоскости ламелей (см. рис. 2, зона I; и рис. 3а). Это объясняется тем, что при возникновении фаз, формируемых блоками, их зародыши с одинаковой вероятностью распределены вдоль по поверхности НЧ. По мере роста отталкивания между блоками А и НЧ ( $a_{AC} \geq 33$ ,  $a_{BC} = 25$ ), наполнитель преимущественно ориентируется

вдоль ламелей и локализуется внутри домена, образованного блоками В (см. рис. 2, зона II; и рис. 3б). Это происходит благодаря возникновению эффективного притяжения между НЧ и частицами типа В (см. рис. 1). Такое поведение наблюдалось для сферических НЧ в работах [6–9]. Согласно публикациям [11, 12] стержневидные НЧ также локализуются внутри своей селективной области. При этом характер упорядочения определяется длиной и жесткостью НЧ.

Когда  $a_{AC} \approx 30$  ( $a_{BC} = 25$ ), построенная модель предсказывает возникновение двух типов упорядочения НЧ. Это объясняется особенностью распределения зародышей фаз вдоль поверхности НЧ на ранних стадиях микрофазного расслоения в полимерной матрице. При включении сильного отталкивания между блоком В и НЧ, как и в случае  $a_{AC} = a_{BC} = 25$ , наночастицы преимущественно разворачиваются перпендикулярно направлению ламелей (см. рис. 2,  $a_{AC} = a_{BC} = 40$ ).

Таким образом, полученные результаты показывают, что посредством варьирования взаимодействия между блоками симметричного диблоксополимера и НЧ можно управлять локализацией плоских НЧ в доменах полимерной матрицы и их пространственной ориентацией. Данный результат может иметь важное прикладное значение, поскольку демонстрирует способ управления распределением наполнителя в матрице за счет процессов самоорганизации.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают признательность А.А. Гаврилову за предоставление программы ДДЧ-моделирования. Расчеты выполнены с использованием оборудования Центра коллективного пользования сверхвысокопроизводительными вычислительными ресурсами МГУ имени М.В. Ломоносова [18]. Обработка данных про-

водилась на базе Межлабораторного вычислительного центра Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, поддерживаемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации.

#### ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России (соглашение № 075-15-2020-794) в Институте элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Adeosun S.O., Lawal G.I., Balogun S.A., Akpan E.I. // JMMSE. 2012. V. 11. № 4. P. 385–416. <https://doi.org/10.4236/jmmse.2012.114028>
2. Ray S.S. // Macromol. Chem. Phys. 2014. V. 215. № 12. P. 1162–1179. <https://doi.org/10.1002/macp.201400069>
3. Park J.H., Jana S.C. // Polymer 2003. V. 44. № 7. P. 2091–2100. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(03\)00075-2](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(03)00075-2)
4. Khalatur P.G., Khokhlov A.R. // Soft Matter. 2013. V. 9. № 43. P. 10943–10954. <https://doi.org/10.1039/C3SM52181H>
5. Kim J.H., Jin H.M., Yang G.G., Han K.H., Yun T., Shin J.Y., Jeong S.-J., Kim S.O. // Adv. Funct. Mater. 2020. V. 30. № 2. P. 1902049. <https://doi.org/10.1002/adfm.201902049>
6. Schultz A.J., Hall C.K., Genzer J. // Macromolecules. 2005. V. 38. № 7. P. 3007–3016. <https://doi.org/10.1021/ma0496910>
7. Sides S.W., Kim B.J., Kramer E.J., Fredrickson G.H. // Phys. Rev. Lett. 2006. V. 96. № 25–30. P. 250601–4. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.96.250601>
8. He L., Zhang L., Liang H. // J. Phys. Chem. B. 2008. V. 112. № 14. P. 4194–4203. <https://doi.org/10.1021/jp0757412>
9. Matsen M.W., Thompson R.B. // Macromolecules. 2008. V. 41. № 5. P. 1853–1860. <https://doi.org/10.1021/ma7024545>
10. Zhang Z., Li T., Nies E. // Macromolecules. 2014. V. 47. № 15. P. 5416–5423. <https://doi.org/10.1021/ma500690g>
11. Berezkin A.V., Kudryavtsev Ya.V., Gorkunov M.V., Osipov M.A. // J. Chem. Phys. 2017. V. 146. № 15. P. 144902. <https://doi.org/10.1063/1.4979897>
12. Osipov M.A., Kudryavtsev Y.V., Ushakova A.S., Berezkin A.V. // Liq. Cryst. 2018. V. 45. № 13–15. P. 2065–2073. <https://doi.org/10.1080/02678292.2018.1519122>
13. Komarov P.V., Guseva D.G., Khalatur P.G. // Polymer. 2018. V. 143. 200–211. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2018.03.057>
14. Комаров П.В., Бабуркин П.О., Иванов В.А., Чен С.-А., Хохлов А.Р. // ДАН. 2019. Т. 485. № 1. P. 53–57. <https://doi.org/10.31857/S0869-5652485153-57>
15. Gavrillov A.A., Chertovich A.V., Khalatur P.G., Khokhlov A.R. // Soft Matter. 2013. V. 9. № 15. P. 4067–4072. <https://doi.org/10.1039/C3SM27281H>
16. Komarov P.V., Khalatur P.G., Khokhlov A.R. // Polym. Adv. Technol. 2021. V. 32. № 10. P. 3922–3933. <https://doi.org/10.1002/pat.5354>
17. Groot R.D., Warren P.B. // J. Chem. Phys. 1997. V. 107. № 11. P. 4423–4435. <https://doi.org/10.1063/1.474784>
18. Sadovnichy V., Tikhonravov A., Voevodin V., Opanasenko V. “Lomonosov”: Supercomputing at Moscow State University. In: Vetter J.S. (ed.) Contemporary High Performance Computing: From Petascale toward Exascale. London: Chapman & Hall/CRC, 2013. P. 283–307.

## SELF-ASSEMBLING POLYMER NANOCOMPOSITES BASED ON SYMMETRIC DIBLOCK COPOLYMERS: MESOSCOPIC MODELLING

P. V. Komarov<sup>a,b,#</sup>, M. D. Malyshev<sup>a,b</sup>, P. G. Khalatur<sup>a</sup>, and Academician of the RAS A. R. Khokhlov<sup>a,c</sup>

<sup>a</sup>Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences, 119991 Moscow, Russian Federation

<sup>b</sup>Tver State University, 170100 Tver, Russian Federation

<sup>c</sup>Lomonosov Moscow State University, 119899 Moscow, Russian Federation

<sup>#</sup>E-mail: pv\_komarov@mail.ru

The method of dissipative particle dynamics was used to study a polymer nanocomposite based on a symmetrical AB diblock copolymer filled with planar nanoparticles (NPs). The developed model predicts that nanoparticles can reduce the threshold of thermodynamic incompatibility of blocks A and B, above which microphase separation of the polymer matrix occurs with the formation of a lamellar phase. Depending on the features of the polymer/NP interaction, two types of stable orientations of the NP plane are formed: along and across the lamellar domains. This effect might be used to control the distribution of NPs in multiphase polymeric materials.

**Keywords:** diblock copolymers, nanoparticles, polymer nanocomposites, mesoscale modeling

## ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 542.8, 544.6, 543.4

БИС-(1-НАФТИЛ)-ИМИНОАЦЕНАФТЕН: РЕДОКС СВОЙСТВА И ОДНОЭЛЕКТРОННОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ<sup>§</sup>© 2022 г. В. В. Хризанфорова<sup>1,\*</sup>, Т. П. Герасимова<sup>1</sup>, В. И. Морозов<sup>1</sup>, Д. Р. Исламов<sup>1</sup>, Ю. Г. Будникова<sup>1</sup>

Поступило 01.06.2022 г.

После доработки 11.07.2022 г.

Принято к публикации 29.07.2022 г.

Редокс свойства бис-(1-нафтил)-иминоаценафтена были изучены различными методами вольтамперометрии. Анион-радикал дииминового лиганда получен *in situ* в результате электрохимического восстановления, изучены его оптические свойства. Получен и структурно охарактеризован новый натриевый комплекс с анион-радикальной формой бис-(1-нафтил)-иминоаценафтена. Обнаружено влияние природы растворителя на длинноволновую полосу поглощения натриевого комплекса, что обусловлено вкладом координированных молекул растворителя в энергию НСМО.

**Ключевые слова:** радикал, бис-иминоаценафтен, редокс-свойства, спектроэлектрохимия, натриевый комплекс

**DOI:** 10.31857/S2686953522600246

## ВВЕДЕНИЕ

Бис-иминоаценафтен (bian) – широкий класс хелатирующих лигандов для комплексов переходных и непереходных металлов, которые в свою очередь нашли применение в различных областях органической и прикладной химии [1–3]. Особую ценность этим лигандам придает их неинноцентная природа, а именно, способность менять степень окисления/восстановления в комплексе без его разрушения [4, 5]. Это становится возможным благодаря способности bian к ступенчатому обратимому четырехэлектронному восстановлению с образованием моно-, ди-, три- и тетраанион-радикалов. Комплексы натрия со всеми четырьмя восстановленными формами  $\text{dpp-bian}\{1,2\text{-бис}[(2,6\text{-дизопропилфенил)имино}]аценафтена\}$  были синтезированы и структурно охарактеризованы [6]. Комплекс натрия с анион-радикалом  $\text{dpp-bian}$  имеет димерную структуру. В свою очередь, комплекс натрия с анион-радикальной формой лиганда  $\text{Ar}^{\text{big-bian}}$  ( $\text{Ar}^{\text{big}} = 1,2\text{-бис}[(2,6\text{-добензгидрил-4-метил)фенил}]иминоаценафтен$ ) имеет мономерную структуру

и координирует только одну молекулу растворителя терагидрофурана (ТГФ), что обусловлено стерическим влиянием объемной  $\text{Ph}_2(\text{H})\text{C}$ -группы [7, 8]. Других примеров структурно охарактеризованных комплексов щелочных металлов с анион-радикалами бис-иминоаценафтен в литературе не найдено.

В данной работе методами циклической (ЦВА) и дифференциально-импульсной вольтамперометрии (ДИВ) мы изучили редокс-свойства известного бис-(1-нафтил)-иминоаценафтена **1** и провели его одноэлектронное восстановление металлическим натрием и электрохимически *in situ* при потенциале первого пика восстановления [9]. Полученный комплекс натрия **2** был выделен и структурно охарактеризован. Изучены оптические свойства натриевого комплекса **2** в разных растворителях и установлен вклад молекулы координированного растворителя в уровень энергии НСМО (низшая свободная молекулярная орбиталь) комплекса, что экспериментально подтверждено данными оптической спектроскопии в разных растворителях и теоретическими расчетами.

<sup>§</sup> Работа представлена в тематический выпуск “Свободные радикалы в фундаментальной и прикладной химии”.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В качестве объекта исследования был выбран уже известный и структурно охарактеризованный ранее бис-(1-нафтил)-иминоаценафтен **1** [9]. Редокс-свойства соединения **1** в 0.1 М растворе  $\text{Bu}_4\text{NBF}_4$  были изучены в различных растворите-

<sup>1</sup>Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ Казанский научный центр Российской академии наук, 420088 Казань, Россия

\*E-mail: khrizanforovavera@yandex.ru

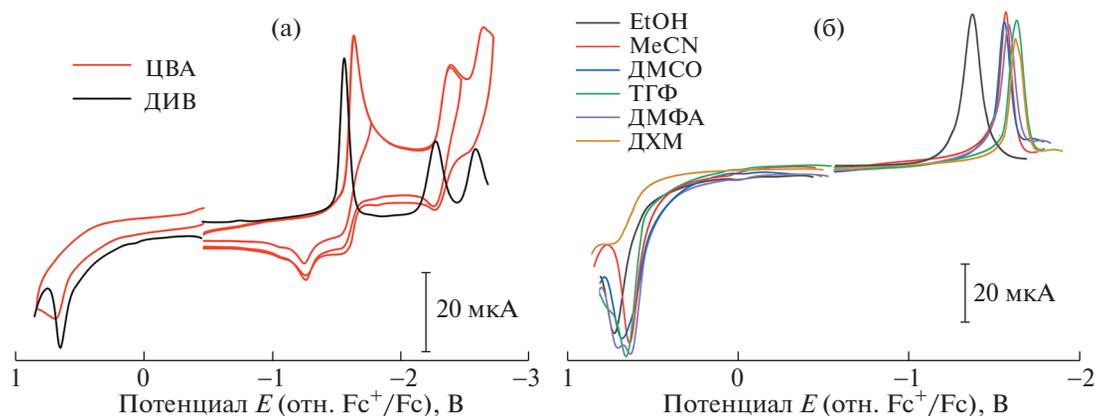


Рис. 1. ЦВА и ДИВ для соединения **1** в ацетонитриле (а), ДИВ для соединения **1** в разных растворителях (б).

лях методами циклической вольтамперометрии и дифференциально-импульсной вольтамперометрии. На ЦВА-кривых в катодной области потенциалов наблюдаются три обратимых (или квази-обратимых) одноэлектронных пика восстановления при потенциалах  $-1.62$ ,  $-2.38$ ,  $-2.63$  В (рис. 1), соответствующие образованию анион-, дианион-, трианион-радикалов в растворе. Восстановление до тетраанион-радикала в доступной области потенциалов перекрывается линией фона. В анодной области потенциалов присутствует необратимый пик окисления при потенциале  $0.70$  В, соответствующий образованию катион-радикала. Потенциалы окислительно-восстановительных пиков приведены в табл. 1. Из данных таблицы видно, что природа растворителя оказывает сильное влияние на редокс-потенциалы, а именно на электрохимическую щель (разницу между первым потенциалом окисления и восстановления). Особенно это сильно заметно при переходе от этанола ( $\Delta E = 2.10$  В) к дихлорметану ( $\Delta E = 2.33$  В). Подобный эффект смены растворителя ранее наблюдался для некоторых Ag-bian [10]. Также из литературы известно, что величина первого пика окисления и восстановления во многих случаях коррелирует с энергией граничных орбиталей ВЗМО (высшая занятая молекулярная орбиталь

и НСМО соответственно [11]. Электрохимическая щель является аналогом энергетической щели – разницей между энергиями граничных орбиталей. Следуя описанному методу [11], потенциалы окисления и восстановления были также изучены методом ДИВ и приведены в табл. 1. Исходя из ДИВ-потенциалов была рассчитана величина  $\Delta E_{\text{ДИВ}}$  – экспериментальный аналог величины  $\Delta E_{\text{ВЗМО-НСМО}}$  (табл. 1). Таким образом, установлено, что  $\Delta E_{\text{эксп.}}$  варьируется в пределах  $2.10$ – $2.33$  В. Теоретическая величина  $\Delta E_{\text{ВЗМО-НСМО}}$ , рассчитанная в рамках нескольких теоретических подходов, варьируется в диапазоне  $3.18$ – $3.24$  эВ, что согласуется со значениями для Ag-bian [12].

Одноэлектронное восстановление металлическим натрием соединения **1** было проведено с целью структурно охарактеризовать образующийся продукт (схема 1). Натриевый анион-радикальный комплекс **2** был выделен и охарактеризован методом РСА. Комплекс имеет мономерную структуру, в которой ион натрия координирован атомами азота дииминового лиганда, а две молекулы растворителя выступают в качестве солигандов (рис. 2). Комплекс **2** по своей структуре занимает промежуточное положение между ранее охарактеризованными комплексами натрия с

Таблица 1. Электрохимические данные и полосы поглощения для соединения **1**, полученные в разных растворителях (потенциалы приведены относительно внутреннего стандарта – редокс-пары  $\text{Fc}^+/\text{Fc}$ )

Растворитель	Потенциал восстановления, полученный по методу ДИВ, В	Потенциал окисления, полученный по методу ДИВ, В	$\Delta E_{\text{ДИВ}}$ , В
Ацетонитрил (MeCN)	$-1.56$	$0.63$	$2.19$
Тetraгидрофуран (ТГФ)	$-1.63$	$0.65$	$2.28$
Этанол (EtOH)	$-1.37$	$0.73$	$2.10$
Диметилформамид (DMFA)	$-1.58$	$0.63$	$2.21$
Диметилсульфоксид (DMSO)	$-1.56$	$0.68$	$2.24$
Дихлорметан (ДХМ)	$-1.62$	$0.71$	$2.33$

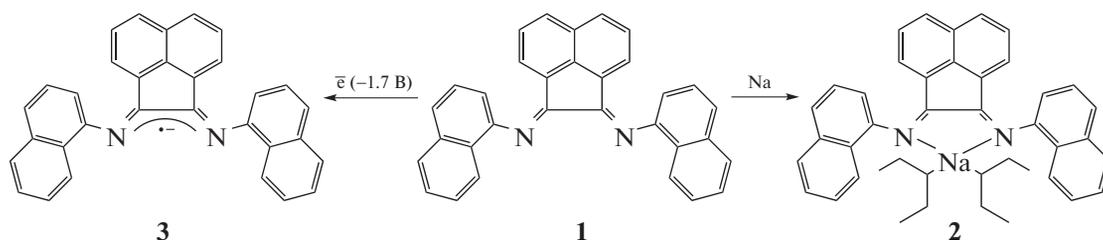


Схема 1. Графическое изображение продуктов химического и электрохимического восстановления соединения 1.

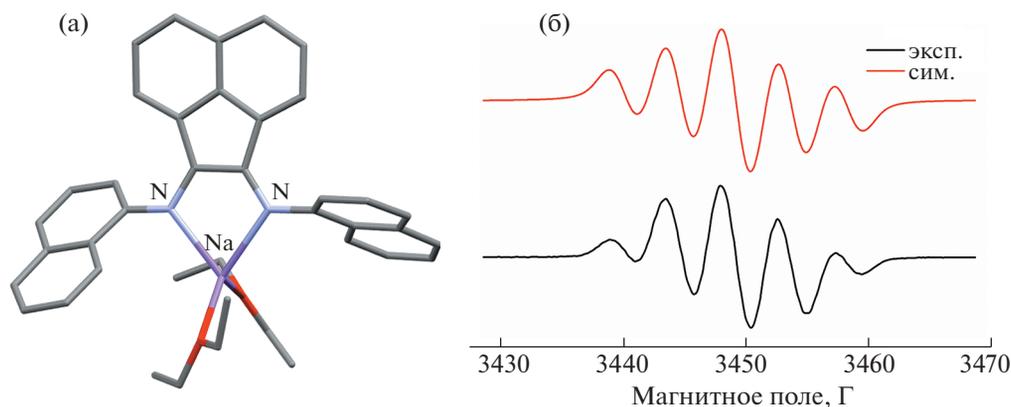


Рис. 2. Структура соединения 2 (а); ЭПР спектр соединения 2 (б).

dpp-bian и Ar<sup>big</sup>-bian [6–8]. Во-первых, комплекс имеет мономерное строение в твердой фазе, в отличие от комплекса с dpp-bian-лигандом, а во-вторых, с ионом натрия скоординированы две молекулы растворителя, что было невозможно из-за сильного экранирующего эффекта от лиганда в комплексе натрия с Ar<sup>big</sup>-bian.

Также *in situ* было проведено спектроэлектрохимическое восстановление соединения 1 в ТГФ при потенциале первого пика (схема 1). На ЭПР-спектре продукта одноэлектронного восстановления 3 присутствует сигнал с *g*-фактором 2.004, состоящий из 5 линий с константой сверхтонкого взаимодействия от двух атомов азота. Спектры ЭПР для комплекса 2 и анион-радикала 3, полученного *in situ* в растворе ТГФ, совпадают и согласуются с литературными данными [13]. На УФ/видимых спектрах анион-радикала 3 в ТГФ появляется новая полоса поглощения при 583 нм и регистрируется рост ее интенсивности в ходе электролиза (рис. 3а). Натриевый комплекс 2 в ТГФ характеризуется полосой поглощения при 510 нм. Для натриевого комплекса 2 была изучена зависимость длинноволновой полосы поглощения от растворителя, который сильно влияет на окраску комплекса в растворе. Например, раствор комплекса 2 в диэтиловом эфире и ТГФ имеет фиолетовую окраску, а в ацетонитриле и ДМФА – зеленую. Величины длинноволновой полосы погло-

щения в УФ/видимых спектрах для комплекса 2 в различных растворителях приведены в табл. 2 и на рис. 3. Согласно данным, приведенным в табл. 2, длинноволновая полоса поглощения для комплекса 2 в зависимости от растворителя лежит в диапазоне 470–690 нм.

Были проведены расчеты УФ/видимых спектров, которые неплохо согласуются с экспериментальными данными (рис. 4). Расчеты предсказывают самый длинноволновый переход для 1 на длине волны 423 нм, что соответствует экспериментальной полосе 430 нм. В эту же полосу вносит вклад и следующий переход с длиной волны 413 нм. Эти переходы обусловлены переносом заряда с высшей занятой на низшую свободную молекулярные орбитали (ВЗМО → НСМО) и ВЗМО<sup>-1</sup> → НСМО, локализованных на нафтильных заместителях и биановом остове соответственно (рис. 5) и, таким образом, соответствуют внутримолекулярному переносу заряда.

Таблица 2. Полосы поглощения для соединений 1 и 2 в разных растворителях (нм)

Соединение	Толуол	ТГФ	ДХМ	Et <sub>2</sub> O	MeCN	ДМФА
1	430	430	440	430	430	430
2	470	510	450	495	570	690

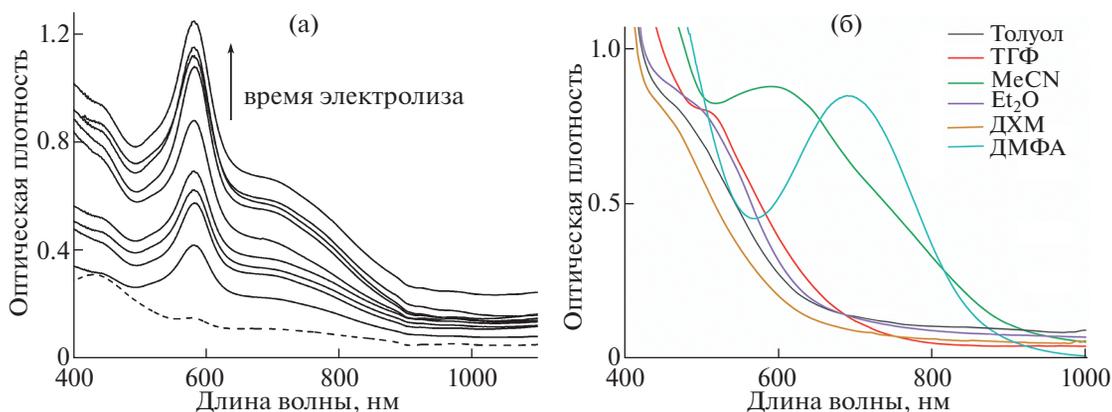


Рис. 3. Спектры поглощения, полученные при электрохимическом восстановлении (электролизе) соединения **1** в ТГФ (а); спектры поглощения для комплекса **2** в разных растворителях (б).

В спектре анион-радикальной формы **3** появляется заметная полоса поглощения при 583 нм. В рассчитанном спектре ей соответствует переход в области 554 нм. Анализ граничных орбиталей показывает, что эта полоса обусловлена  $\pi-\pi^*$ -переходом (рис. 5). В спектре натриевого комплекса **2** появляется заметная полоса при 510 нм, которой соответствует предсказанный переход в области 525 нм. В этом случае в переходе задействованы атомные орбитали молекул диэтилового эфира. То есть в натриевом комплексе вклад в энергию НСМО вносят молекулы растворителя, которые выступают в качестве со-лигандов. Таким образом, это объясняет зависимость величины поло-

сы поглощения натриевого комплекса от природы растворителя.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные реагенты, а именно: 1-нафтиламин (CAS 134-32-7), аценафтенхинон (CAS 82-86-0),  $\text{ZnCl}_2$  (CAS 7646-85-7), ледяная уксусная кислота, — использовали без дополнительной очистки. Очистку диэтилового эфира проводили системой натрий–бензофенон.

Соединение **1** получено по методике, описанной ранее [9]. Спектр  $^1\text{H}$  ЯМР для соединения **1** идентичен описанному ранее [9]. Все реакции и манипуляции с соединением **1** проводили в инертной атмосфере азота с использованием стандартной вакуумной линии Шленка и главбокса. Комплекс **2** был получен в инертной атмосфере азота в результате взаимодействия 1 экв. лиганда **1** с 1 экв. металлического натрия в диэтиловом эфире при комнатной температуре.

Спектры ЭПР натриевого комплекса регистрировали в атмосфере азота в стеклянной запаянной ампуле при комнатной температуре на спектрометре Bruker Elexsys E500.

Электрохимические измерения (ЦВА и ДИВ) проводили на потенциостате E2P фирмы BASi Epsilon в инертной атмосфере азота. В качестве рабочего электрода использовали стационарный электрод из стеклоуглерода площадью 3 мм<sup>2</sup>. Электродом сравнения при вольтамперметрических измерениях служила система  $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}$ , потенциалы были пересчитаны относительно внутреннего стандарта — ферроцена. В качестве вспомогательного электрода использовали платиновую проволоку диаметром 0.5 мм. В качестве фонового электролита использовали  $\text{Bu}_4\text{NBF}_4$ .

Анион-радикал **3** получен в результате одно-электронного электрохимического восстановления

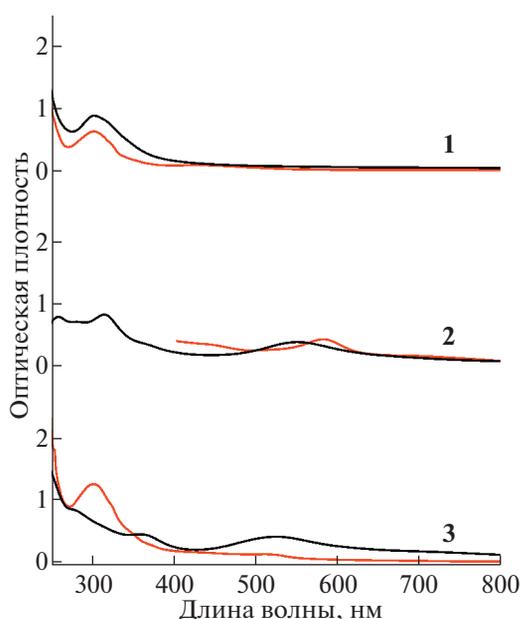


Рис. 4. Рассчитанные (черные кривые) и экспериментальные (красные кривые) спектры поглощения для соединений **1–3**.

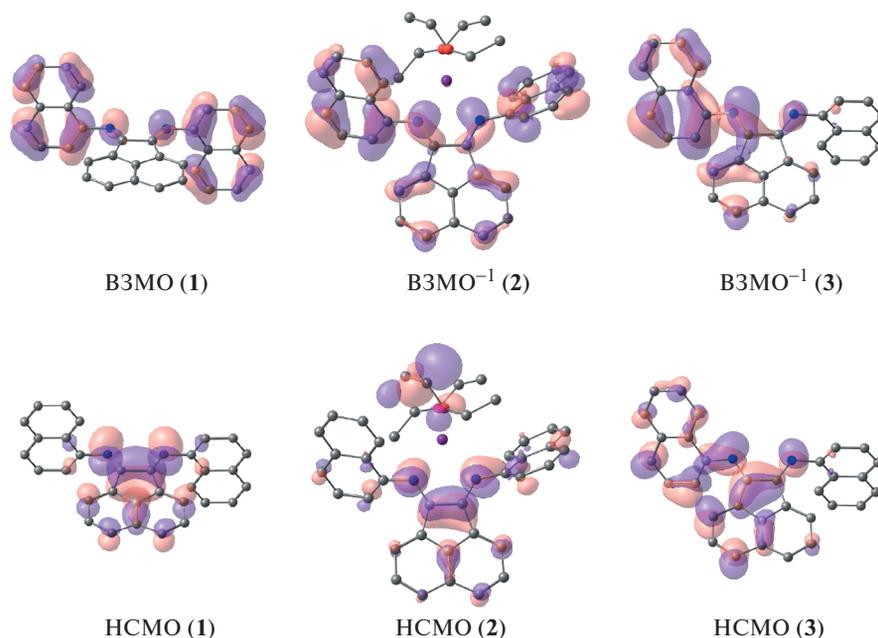


Рис. 5. Граничные орбитали соединений 1–3, участвующие в переходах.

ния соединения **1** в растворе ТГФ при потенциале  $-1.7$  В (отн.  $\text{Fc}^+/\text{Fc}$ ) в режиме потенциостатического электролиза. Для УФ-спектроскопического исследования использовали тонкослойную спектроскопическую ячейку фирмы Biologic. УФ-спектры регистрировали в диапазоне 250–1100 нм в потенциостатическом режиме при потенциале  $-1.7$  В на спектрофотометре Perkin Elmer Lambda 365.

Рентгеноструктурный анализ кристалла натриевого комплекса **2** был проведен на четырехкружном дифрактометре Rigaku XtaLAB Synergy S с детектором HyPix и микрофокусной рентгеновской трубкой PhotonJet с использованием излучения  $\text{CuK}\alpha$  ( $1.54184 \text{ \AA}$ ) при температуре 100 К. Полученные данные проиндексированы и интегрированы с помощью пакета программ CrysAlisPro. Учет поглощения проведен с использованием модуля ABSPACK: численная коррекция поглощения на основе гауссовского интегрирования по многогранной кристаллической модели и эмпирическая коррекция поглощения на основе сферических гармоник в соответствии с симметрией кристалла. Для анализа систематических загибов и определения пространственной группы симметрии использовали модуль GRAL. Структура была решена прямым методом с использованием SHELXT [14] и уточнена методом наименьших квадратов с использованием SHELXL [15]. Все не водородные атомы были уточнены анизотропно. Атомы водорода помещены в расчетные положения и уточнены в модели наездника. Изображения сгенерированы с помощью про-

граммы Mercury 4.1 [16]. Кристаллы для PCA получены из концентрированного раствора комплекса **2** в диэтиловом эфире при комнатной температуре.

Кристаллографические данные и параметры уточнения структуры **2**  $\text{C}_{40}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{NaO}_2$  ( $M = 603.73$  г моль $^{-1}$ ): ромбическая сингония, пространственная группа  $Pbca$  (no. 61),  $a = 24.6417(14) \text{ \AA}$ ,  $b = 17.5269(8) \text{ \AA}$ ,  $c = 15.5892(14) \text{ \AA}$ ,  $V = 6732.9(8) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 8$ ,  $T = 102(3) \text{ K}$ ,  $\mu(\text{CuK}\alpha) = 0.679 \text{ mm}^{-1}$ ,  $D_{\text{calc}} = 1.191 \text{ g cm}^{-3}$ , 23980 отражений измерено ( $7.174^\circ \leq 2\theta \leq 152.776^\circ$ ), 6681 уникальных отражений ( $R_{\text{int}} = 0.0992$ ,  $R_{\text{sigma}} = 0.0770$ ).  $R_1 = 0.1151$  ( $I > 2\sigma(I)$ ) и  $wR_2 = 0.3664$ . Идентификатор CCDC: 2176113.

Квантово-химические расчеты проведены с использованием программного пакета Gaussian-16 [17]. Оптимизацию структур соединений **1–3** проводили с использованием гибридного функционала B3LYP [18, 19] в сочетании с базисным набором 6-311+G\* [20–23]. Соответствие полученных стационарных точек поверхности потенциальной энергии минимумам проверяли вычислением матрицы Гессе и анализом полученных частот на отсутствие мнимости. Расчет УФ-спектров проводили с помощью функционала cam-B3LYP [24] и базисного набора def-TZVP [25].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Редокс свойства бис-(1-нафтил)-иминоацетона изучены различными методами вольтамперометрии. Определены потенциалы восстано-

ления, соответствующие образованию анион-радикальной, ди- и трианионных форм в растворе. *In situ* в потенциостатическом режиме был получен и изучен в условиях спектроэлектрохимии анион-радикал бис-(1-нафтил)-иминоаценафтена. Впервые синтезирован и структурно охарактеризован анион-радикальный натриевый комплекс бис-(1-нафтил)-иминоаценафтена. Оптические свойства обеих анион-радикальных форм были изучены методом УФ/видимой спектроскопии. Для расчетов величины электрохимической щели в различных растворителях в случае нейтрального лиганда использовали методы электрохимии. Для натриевого комплекса **2** установлена зависимость положения длинноволновой полосы поглощения от природы растворителя. На основании расчетных данных сделан вывод, что вклад в энергию НСМО вносят молекулы растворителя, координированные с натрием.

#### БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят ЦКП-САЦ ФИЦ КазНЦ РАН за предоставленное оборудование для проведения физико-химических исследований.

#### ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа проведена при финансовой поддержке гранта РФФ № 21-73-10186.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Yakub A.M., Moskalev M.V., Bazyakina N.L., Fedushkin I.L.* // Russ. Chem. Bull. 2018. V. 67. P. 473–478. <https://doi.org/10.1007/s11172-018-2095-6>
2. *Bernauer J., Pölker J., Jacobi von Wangelin A.* // Chem-CatChem. 2022. V. 14. e202101182. <https://doi.org/10.1002/cctc.202101182>
3. *Wang J., Soo H.S., Garcia F.* // Commun. Chem. 2020. V. 3. P. 113. <https://doi.org/10.1038/s42004-020-00359-0>
4. *Fedushkin I.L., Maslova O.V., Morozov A.G., Dechert S., Demeshko S., Meyer F.* // Angew. Chem., Int. Ed. 2012. V. 51. P. 10584–10587. <https://doi.org/10.1002/anie.201204452>
5. *Fedushkin I.L., Maslova O.V., Baranov E.V., Shavyrin A.S.* // Inorg. Chem. 2009. V. 48. P. 2355–2357. <https://doi.org/10.1021/ic900022s>
6. *Fedushkin I.L., Skatova A.A., Chudakova V.A., Fukin G.K.* // Angew. Chem., Int. Ed. 2003. V. 42. P. 3294–3298. <https://doi.org/10.1002/anie.200351408>
7. *Moskalev M.V., Razborov D.A., Koptseva T.S., Skatova A.A., Rumyantsev R.V., Fedushkin I.L.* // J. Struct. Chem. 2020. V. 61. P. 309–315. <https://doi.org/10.1134/S002247662002016X>
8. *Moskalev M.V., Razborov D.A., Skatova A.A., Bazanov A.A., Fedushkin I.L.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2021. V. 2021. P. 458–463. <https://doi.org/10.1002/ejic.202000909>
9. *Rosa V., Avile's T., Aullon G., Covelo B., Lodeiro C.* // Inorg. Chem. 2008. V. 47. P. 7734–7744. <https://doi.org/10.1021/ic800790u>
10. *Vigan M., Ferretti F., Caselli A., Ragaini F., Rossi M., Mussini P., Macchi P.* // Chem. Eur. J. 2014. V. 20. P. 14451–14464. <https://doi.org/10.1002/chem.201403594>
11. *Cardona C.M., Li W., Kaifer A.E., Stockdale D., Bazan G.C.* // Adv. Mater. 2011. V. 23. P. 2367–2371. <https://doi.org/10.1002/adma.201004554>
12. *Hasan K., Zysman-Colman E.* // J. Phys. Org. Chem. 2013. V. 26. P. 274–279. <https://doi.org/10.1002/poc.3081>
13. *Fedushkin I.L., Skatova A.A., Chudakova V.A., Cherkasov V.K., Fukin G.K., Lopatin M.A.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2004. V. 2004. P. 388–393. <https://doi.org/10.1002/ejic.200300351>
14. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr. 2015. V. 71. P. 3–8. <https://doi.org/10.1107/S2053273314026370>
15. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr. 2007. V. 64. P. 112–122. <https://doi.org/10.1107/S0108767307043930>
16. *Macrae C.F., Edgington P.R., McCabe P., Pidcock E., Shields G.P., Taylor R., Towler M., van de Streek J.* // J. Appl. Crystallogr. 2006. V. 39. P. 453–457. <https://doi.org/10.1107/S002188980600731X>
17. *Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Scalmani G., Barone V., Petersson G.A., Nakatsuji H., Li X., Caricato M., Marenich A.V., Bloino J., Janesko B.G., Gomperts R., Mennucci B., Hratchian H.P., Ortiz J.V., Izmaylov A.F., Sonnenberg J.L., Williams-Young D., Ding F., Lipparini F., Egidi F., Goings J., Peng B., Petrone A., Henderson T., Ranasinghe D., Zakrzewski V.G., Gao J., Rega N., Zheng G., Liang W., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Throssell K., Montgomery J.A., Peralta J., Ogliaro J.E.F., Bearpark M.J., Heyd J.J., Brothers E.N., Kudin K.N., Staroverov V.N., Keith T.A., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A.P., Burant J.C., Iyengar S.S., Tomasi J., Cossi M., Millam J.M., Klene M., Adamo C., Cammi R., Ochterski J.W., Martin R.L., Morokuma K., Farkas O., Foresman J.B., Fox D.J.* // Gaussian 16, Revision B.01, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2016.
18. *Becke A.D.* // J. Chem. Phys. 1993. V. 98. P. 5648–5652. <https://doi.org/10.1063/1.464913>
19. *Lee C., Yang W., Parr R.G.* // Phys. Rev. 1988. B37. P. 785. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.37.785>
20. *Hehre W.J., Ditchfield R., Pople J.A.* // J. Chem. Phys. 1972. V. 56. P. 2257–2261. <https://doi.org/10.1063/1.1677527>
21. *Hariharan P.C., Pople J.A.* // Theor. Chim. Acta 1973. V. 28. P. 213–222. <https://doi.org/10.1007/BF00533485>

22. Clark T., Chandrasekhar J., Spitznagel G.W., Schleyer P.v.R. // J. Comput. Chem. 1983. V. 4. P. 294–301. <https://doi.org/10.1002/jcc.540040303>
23. Frisch M.J., Pople J.A., Binkley J.S. // J. Chem. Phys. 1984. V. 80. P. 3265. <https://doi.org/10.1063/1.447079>
24. Yanai T., Tew D., Handy N. // Chem. Phys. Lett. 2004. V. 393. P. 51–57. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2004.06.011>
25. Schäfer A., Huber C., Ahlrichs R. // J. Chem. Phys. 1994. V. 100. P. 5829–5835. <https://doi.org/10.1063/1.467146>

## BIS(1-NAPHTHYLIMINO)ACENAPHTHENE: REDOX PROPERTIES AND ONE-ELECTRON REDUCTION

V. V. Khrizanforova<sup>a,\*</sup>, T. P. Gerasimova<sup>a</sup>, V. I. Morozov<sup>a</sup>, D. R. Islamov<sup>a</sup>, and Yu. H. Budnikova<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Arbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry, FRC Kazan Scientific Center, Russian Academy of Sciences, 420088 Kazan, Russian Federation

\*E-mail: [khrizanforovavera@yandex.ru](mailto:khrizanforovavera@yandex.ru)

Redox properties of bis(1-naphthylimino)acenaphthene were studied by different voltammetric methods. Anion-radical of diimine ligand was obtained *in situ* by electrochemical reduction reaction and its optical properties were studied. The new sodium complex with anion-radical of bis(1-naphthylimino)acenaphthene was obtained and structurally characterized. The influence of solution on position of longwave absorption band of sodium complex due to the contribution of coordinated solvent molecules to the LUMO energy was found.

**Keywords:** anion-radical, bis(imino)acenaphthene, redox properties, spectroelectrochemistry, sodium complex, cyclic voltammetry

УДК 544.478.01, 544.478.02, 544.478.1, 456.74, 546.714

## УГЛЕКИСЛОТНЫЙ РИФОРМИНГ МЕТАНА НА Ni-СОДЕРЖАЩИХ $\text{La}_2\text{O}_3$ И $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Mn}_2\text{O}_3$ КАТАЛИЗАТОРАХ: ВЛИЯНИЕ СПОСОБА ПРИГОТОВЛЕНИЯ<sup>§</sup>

© 2022 г. Н. В. Дорофеева<sup>1,\*</sup>, Т. С. Харламова<sup>1</sup>, В. Ла Парола<sup>2</sup>, Л. Ф. Лиотта<sup>2</sup>, О. В. Водянкина<sup>1</sup>

Поступило 01.07.2022 г.

После доработки 10.08.2022 г.

Принято к публикации 17.08.2022 г.

Ni-содержащие нанесенные катализаторы на основе оксидов  $\text{La}_2\text{O}_3$  и  $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Mn}_2\text{O}_3$  ( $n_{\text{La}}/n_{\text{Mn}} = 1/1$ ), полученные разными методами, исследованы в реакции углекислотной конверсии метана (УКМ). Методами низкотемпературной сорбции азота, РФА, ПЭМ и КР-спектроскопии изучено влияние метода синтеза на состав и структуру носителей и катализаторов. Цитратным методом получен дефектный манганит лантана, взаимодействующий с ионами никеля с образованием в поверхностном слое  $\text{LaNi}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$ . Частицы активного компонента при восстановлении окисленного предшественника водородом формируются из NiO и  $\text{LaNi}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$ , соотношение которых зависит от упорядоченности  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ -носителя. Показано, что соотношение  $\text{H}_2/\text{CO}$  изменяется от 0.7 до 0.8 для катализаторов Ni/ $\text{LaMnO}_3$  и Ni/ $\text{La}_2\text{O}_3$  соответственно, однако для перовскитного образца не наблюдается образования продуктов углеотложения в течение 8.5 ч.

*Ключевые слова:* углекислотная конверсия метана, никелат лантана, перовскиты,  $\text{LaMnO}_3$

DOI: 10.31857/S268695352260043X

### ВВЕДЕНИЕ

Риформинг метана имеет огромное практическое значение в связи с доступностью сырья и разнообразным спектром использования продуктов, открывает широкие перспективы в разработке технологий экологически чистой и ресурсосберегающей энергетики, в том числе на основе процессов переработки биовозобновляемого сырья [1]. Каталитические технологии риформинга реализованы в промышленности только для паровой конверсии  $\text{CH}_4$ . Однако углекислотная конверсия метана (УКМ), как не менее интересный с точки зрения исходных веществ и соотношения продуктов  $\text{H}_2/\text{CO} = 1$  практически значимый процесс, находится в стадии исследований, в том числе поиска оптимального состава и структуры катализатора [1–4]. УКМ – эндотермический процесс ( $\Delta H_{298} = 247$  кДж моль<sup>-1</sup>), что требует высоких температур (627–1000°C) для дости-

жения равновесного превращения метана в синтез-газ и высокого выхода продуктов. Экономически обоснованное использование в данном процессе катализаторов на основе неблагородных переходных металлов, в том числе никеля, ограничено стабильностью их работы. Дезактивация никелевых катализаторов в условиях УКМ происходит вследствие снижения дисперсности частиц и блокировки активных центров продуктами углеотложения (ПУ) [3].

Для предотвращения спекания наночастиц активного компонента используют носители с развитой поверхностью [5–8], а также обеспечивающие сильное взаимодействие “металл–носитель” [9–12]. В целом снижение размера частиц Ni замедляет общую скорость образования нитевидного углерода. В большинстве работ по УКМ показано, что оптимальный размер частиц никеля составляет 7–10 нм [8, 13]. По данным [14], на катализаторе Ni/ZrO<sub>2</sub> с частицами активного компонента менее 2 нм образованием нитевидного углерода не происходило в течение 50 ч. Помимо нитевидного углерода, на никелевых катализаторах могут формироваться и другие формы ПУ, отличающиеся реакционной способностью [12].

Роль носителя не ограничивается стабилизацией частиц определенного размера, но также предполагает участие в отдельных стадиях каталитического процесса [2, 3]. Перспективными

<sup>§</sup> Работа представлена в тематический выпуск “Гетерогенный катализ и защита окружающей среды”.

<sup>1</sup> Томский государственный университет, 634050 Томск, Россия

<sup>2</sup> Istituto per lo Studio dei Materiali Nanostrutturati (ISMN)-CNR, 90146 Палермо, Италия

\*E-mail: nv-dorofeeva@yandex.ru

носителями, а также модификаторами инертных носителей являются основные оксиды ( $MgO$ ,  $La_2O_3$ ), способствующие адсорбции  $CO_2$  на поверхности, и оксиды переменной валентности ( $CeO_2$ , оксиды марганца), обладающие окислительно-восстановительными свойствами и высокой кислородной емкостью [15–18].

Перспективность использования никелевых катализаторов, нанесенных на оксид лантана, по сравнению с  $Ni/Al_2O_3$  и  $Ni/CaO$ , показана в [19]. Участие  $La_2O_3$  в реакции УКМ описывается цепочкой его взаимодействия с  $CO_2$ , образованием  $La_2O_2CO_3$  и последующим взаимодействием оксокарбоната лантана с углеродом. В то же время показано, что производительность  $Ni/La_2O_3$ -катализатора определяется особенностями границы раздела  $Ni-La_2O_2CO_3$ , формирующейся на стадии взаимодействия с реакционной средой [2, 20].

Существующие подходы к получению никелевых катализаторов на оксиде лантана или с его добавками отличаются природой прекурсора металлических никелевых частиц. Наиболее изучены процессы формирования частиц  $Ni$  из структур различных  $Ni$ -содержащих перовскитов [20–27]. Образование частиц активного компонента происходит под действием реакционной среды или в процессе предварительной обработки [24, 25]; кроме того, промежуточные никельсодержащие фазы также могут выступать в качестве активных центров [24]. В целом отмечается, что размер образующихся частиц никеля варьируется от 15 до 49 нм в зависимости от природы прекурсора катализатора [23, 24].

Использование твердых растворов со структурой перовскита в качестве предшественника имеет важное значение в получении *in situ* высокодисперсных частиц  $Ni$ , способствующих снижению зауглероживания. Частичное замещение никеля марганцем в системах  $LaNi_{1-x}Mn_xO_3$  [25] приводит к повышению температуры восстановления  $Ni^{n+}$  до наночастиц  $Ni$  в результате ступенчатого восстановления, а также формированию фаз  $La_2O_2CO_3-Mn_2O_3-MnO$ , играющих важную роль в окислении образующегося углерода. Положительный эффект манганита лантана также отмечен для катализатора 5- $Ni/LaMnO_3/MAO$  в работе [28].

Введение в  $Ni/Al_2O_3$  добавки 10 мас. %  $MnO$  продлевает срок службы катализатора без значительной потери активности до 25 ч [29]. Предполагается, что, во-первых, на поверхности  $MnO$  адсорбируется  $CO_2$  с образованием активных карбонатов, которые подавляют процесс интенсивного накопления ПУ; во-вторых,  $MnO_x$ , декорируя поверхность никелевых частиц, увеличивает их дисперсность. В работе [30] показана роль оксида марганца в катализаторе  $Ni/CeMnO_x$  (1/4),

также заключающаяся в стабилизации частиц  $Ni$  в присутствии  $MnO$ .

Принимая во внимание основные свойства оксида лантана и стабилизирующую способность оксида марганца, можно предположить, что перовскитные структуры манганита лантана будут перспективными носителями для никелевых катализаторов процесса УКМ. В связи с этим целью настоящей работы было изучение особенностей формирования частиц никеля и сравнение активности и стабильности никелевых катализаторов, нанесенных на оксидные носители  $La_2O_3$  и  $La_2O_3-Mn_2O_3$ .

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Оксидные носители  $La_2O_3$  и  $La_2O_3-Mn_2O_3$  получены цитратным методом (серия “С” в обозначении образцов) и методом Печини (серия “Р” в обозначении образцов). Для синтеза использовали химически чистые  $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ ,  $Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ , лимонную кислоту (ЛК) и этиленгликоль (ЭГ). При синтезе носителей цитратным методом к раствору нитрата лантана или нитратов лантана и марганца при интенсивном перемешивании добавляли раствор лимонной кислоты,  $n(ЛК)/n(М) = 2$  ( $n(М)$  – количество моль  $La^{3+}$  или  $La^{3+}$  и  $Mn^{2+}$ ). Смесь нагревали до  $80^\circ C$  и выдерживали в течение 3 ч. Полученную вязкую жидкость выдерживали при  $120^\circ C$  и затем прокаливали при  $700^\circ C$  в течение 4 ч. Полученные образцы обозначены LO-С и LMO-С соответственно.

При способе приготовления  $La_2O_3$  и  $La_2O_3-Mn_2O_3$  методом Печини в раствор лимонной кислоты при интенсивном перемешивании добавляли раствор нитрата лантана или смесь растворов нитратов лантана и марганца в необходимом количестве и выдерживали при  $80^\circ C$  в течение 30 мин. Затем добавляли этиленгликоль в мольном соотношении ЛК/ЭГ = 3.6 и перемешивали при  $80^\circ C$  в течение 3 ч. Полученный вязкий гель осмолляли при  $170^\circ C$  и затем прокаливали при  $700^\circ C$ . Полученные образцы обозначены LO-Р и LMO-Р соответственно.

Катализаторы получали пропиткой носителей по влагоемкости раствором нитрата никеля  $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  необходимой концентрации из расчета на 10 мас. %  $Ni$ . Пропитанные образцы сушили при  $100^\circ C$ , затем прокаливали при  $700^\circ C$  в течение 4 ч. Полученные катализаторы были обозначены соответственно составам и методам приготовления носителей следующим образом: NLO-С и NLMO-С, NLO-Р и NLMO-Р.

Элементный состав синтезированных образцов определяли методом рентгеновской флуоресценции (РФЛА) на волнодисперсионном рентгенофлуоресцентном спектрометре последовательного действия XRF-1800 (Shimadzu, Япония).

Исследование фазового состава образцов проведено методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре Shimadzu XRD-6000 с использованием  $\text{CuK}\alpha$ -излучения ( $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ) и Ni-фильтра. Для идентификации фаз использовали базу данных PCPDFWIN и программу полнопрофильного анализа POWDER CELL 2.4. Количественная оценка среднего размера кристаллитов  $D$  (нм) основных фаз проводилась с использованием уравнения Селякова–Шеррера.

Для определения химического состава носителей, свежеприготовленных и отработанных катализаторов использовали спектроскопию комбинационного рассеяния. Спектры комбинационного рассеяния регистрировали с помощью конфокального рамановского дисперсионного спектрометра InVia (Renishaw, Великобритания) при длине волны твердотельного Nd:YAG-лазера 532 нм.

Определение текстурных характеристик проводили методом низкотемпературной адсорбции азота на анализаторе 3Flex 3.01 (Micromeritics Instrument Corp., США). Перед измерениями синтезированные образцы подвергали предварительной обработке: дегазация под вакуумом при температуре 200°C в течение 120 мин.

Процессы восстановления никеля на поверхности катализаторов изучали методом температурно-программированного восстановления ( $\text{H}_2$ -ТПР) на хемосорбционном анализаторе ChemiSorb 2750 (Micromeritics, США) с детектором по теплопроводности. Восстановление проводили в потоке  $\text{H}_2/\text{Ar}$  (10 об. %, 20 мл мин<sup>-1</sup>) в диапазоне температур от 25 до 900°C и скорости нагрева 10 град мин<sup>-1</sup>. Образцы предварительно окисляли в температурно-программируемом режиме в потоке воздуха (20 мл мин<sup>-1</sup>) до 700°C (скорость нагрева 10 град мин<sup>-1</sup>).

Морфология обработанных в восстановительной среде ( $\text{H}_2/\text{Ar}$ ) катализаторов изучена методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) с использованием микроскопа JEM-2100F (JEOL, Япония), оснащенного энергодисперсионным детектором для элементного анализа (ЭДА), с ускоряющим напряжением 200 кВ и предельным разрешением решетки 0.1 нм. Образцы в виде порошка диспергировали в эпоксидной смоле. После застывания смолы полученную монолитную пластину утоняли ионным пучком аргона до толщины не более 200 нм. Параметры кристаллической решетки рассчитывали с помощью программного обеспечения DigMicrograph (GATAN).

Количество ПУ после испытаний катализаторов в процессе УКМ оценивали по данным термического анализа, проводимого на приборе STA 449F1 (NETZSCH, Германия) в потоке воздуха при нагревании от 50 до 1000°C со скоростью 10 град мин<sup>-1</sup>.

Каталитические свойства образцов в УКМ исследовали в проточном реакторе со стационарным слоем катализатора на полуавтоматической каталитической установке с онлайн-анализом реакционной смеси. Реактор представляет собой кварцевую трубку с внутренним диаметром 10 мм с коаксиально расположенной трубкой для термомпары с внешним диаметром 4 мм. В реактор на слой кварцевой ваты, используемый для фиксации образца, помещали 50 мг катализатора (фракция 0.125–0.25 мм), разбавленного кварцевой крошкой (1 см<sup>3</sup>, фракция 0.5–1.0 мм). Перед проведением исследований образец восстанавливали в потоке смеси  $\text{H}_2/\text{N}_2$  (10 об. %, 50 мл мин<sup>-1</sup>) в интервале температур от 25 до 700°C с выдержкой при 700°C в течение 1 ч и последующим охлаждением до 400°C. В качестве реакционной смеси использовали газовую смесь 15 об. %  $\text{CH}_4$  и 15 об. %  $\text{CO}_2$  в азоте. Влияние температуры на каталитические свойства исследовали, используя ступенчатый нагрев в интервале 400–800°C с выдержкой при каждой температуре в течение 30 мин. Повышение температуры в интервале 400–600°C проводили с шагом 100°, в интервале 600–800°C – с шагом 50°. Стабильность образцов исследовали при 650°C. Для исследования использовали свежий, предварительно восстановленный образец. Нагрев образца от 400 до 650°C проводили в потоке реакционной среды; первую точку при температуре эксперимента снимали через 30 мин после ее достижения.

Анализ состава реакционной смеси до и после реактора осуществляли в онлайн режиме на хроматографе Кристалл 5000.2 (Хроматэк, Россия). В качестве газа-носителя использовали аргон. Разделение компонентов смеси проводили параллельно на двух колонках: насадочной колонке NaX для определения  $\text{H}_2$  и  $\text{N}_2$  и капиллярной колонке Poraplot Q для определения  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  и  $\text{CH}_4$ . Анализ проводили с использованием ДПТ и ПИД в комбинации с метанатором.

Конверсию метана  $X(\text{CH}_4)$  и  $\text{CO}_2$   $X(\text{CO}_2)$  рассчитывали по формулам:

$$X(\text{CH}_4) = \frac{C_{\text{CH}_4}^0 - C_{\text{CH}_4} \cdot V_{\text{ВЫХ}}/V_{\text{ИСК}}}{C_{\text{CH}_4}^0} \times 100\%,$$

$$X(\text{CO}_2) = \frac{C_{\text{CO}_2}^0 - C_{\text{CO}_2} \cdot V_{\text{ВЫХ}}/V_{\text{ИСК}}}{C_{\text{CO}_2}^0} \times 100\%,$$

выход водорода  $Y(\text{H}_2)$  и  $\text{CO}$   $Y(\text{CO})$  рассчитывали по формулам:

$$Y(\text{H}_2) = \frac{C_{\text{H}_2} \cdot V_{\text{ВЫХ}}}{2C_{\text{CH}_4}^0 \cdot V_{\text{ИСК}}} \times 100\%,$$

**Таблица 1.** Состав и текстурные характеристики исходных носителей и катализаторов

Образец	Ni, мас. %	Фазовый состав	$S_{уд}$ , м <sup>2</sup> г <sup>-1</sup>	$V_{пор}$ , см <sup>3</sup> г <sup>-1</sup>
LO-C	–	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , La(OH) <sub>3</sub>	4.6	0.071
LO-P	–	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , La(OH) <sub>3</sub>	6.6	0.012
LMO-C	–	LaMnO <sub>3</sub>	4.9	0.044
LMO-P	–	LaMnO <sub>3</sub>	10.3	0.033
NLO-C	9.9	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , LaNiO <sub>3</sub> , La <sub>2</sub> NiO <sub>4</sub>	3.8	0.040
NLO-P	11.5	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , LaNiO <sub>3</sub> , La <sub>2</sub> NiO <sub>4</sub>	9.0	0.086
NLMO-C	9.7	LaMn <sub>1-x</sub> Ni <sub>x</sub> O <sub>3</sub> , NiO	5.1	0.025
NLMO-P	8.2	LaMnO <sub>3</sub> , NiO	10.4	0.056

$$Y(\text{CO}) = \frac{C_{\text{CO}} \cdot v_{\text{вых}}}{(C_{\text{CO}_2}^0 + C_{\text{CH}_4}) \cdot v_{\text{исх}}} \times 100\%,$$

где  $C_i$  – концентрация  $i$ -го компонента на выходе из реактора, об. %;  $C_i^0$  – концентрация  $i$ -го компонента на входе в реактор, об. %; под  $i$ -м компонентом подразумеваются CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, CO, N<sub>2</sub>, определяемые хроматографически;  $v_{\text{исх}}$  и  $v_{\text{вых}}$  – объемная скорость потока до и после реактора соответственно, мл мин<sup>-1</sup>.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно данным РФЛА (табл. 1), содержание никеля в катализаторах варьируется в пределах от 8.2 до 11.5 мас. %. Для манганитов лантана, полученных разными методами, а также катализаторов на их основе, мольное соотношение La/Mn близко к теоретическому значению 0.91–0.98.

Удельная площадь поверхности (УПП) носителей, полученных цитратным методом (серия “С”), составила примерно 5 м<sup>2</sup> г<sup>-1</sup>. Добавление этиленгликоля на стадии синтеза носителей (серия “Р”) привело к незначительному увеличению УПП и снижению общего объема пор. Для катализатора NLO-P наблюдается увеличение УПП и еще большее увеличение объема пор, по сравнению с носителем LO-P. Наблюдаемое изменение вызвано пептизацией носителя в процессе пропитки и образованием вторичной фазы. Вклад этого эффекта в катализаторе NLMO-P менее заметен и отражается только в увеличении объема пор в 1.7 раза, по сравнению с носителем LMO-P.

Носители LO-C и LO-P содержат в разных соотношениях фазы оксида La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и гидроксида La(OH)<sub>3</sub>, по данным РФА (рис. 1). Согласно данным ТГА, содержание гидроксида лантана в образцах LO-C и LO-P составило 56.1 и 6.3 мас. % соответственно. Размеры областей когерентного рассеяния (ОКР) фазы La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> составляют ~39 и

~44 нм для LO-C и LO-P соответственно. ОКР La(OH)<sub>3</sub> для обоих образцов одинаковы и составляют 25 нм.

В NLO-C, NLO-P-катализаторах на основе LO-C и LO-P-носителей формируются фазы никелатов лантана LaNiO<sub>3</sub> и La<sub>2</sub>NiO<sub>4</sub> (рис. 1), при этом фаза гидроксида лантана присутствует в следовых количествах. Также для катализаторов наблюдали уменьшение размеров кристаллитов оксида лантана до 33 нм для NLO-C и 24 нм для NLO-P.

В спектре комбинационного рассеяния образца LO-C (рис. 2а) с высоким содержанием La(OH)<sub>3</sub> присутствуют характерные для фазы гидроксида лантана полосы при 282, 340 и 448 см<sup>-1</sup> [31, 32]. Эти же полосы, но меньшей интенсивности, проявляются и в спектре LO-P. Интенсивные полосы, характерные для деформационных и валентных колебаний связи La–O в структуре La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, наблюдаются при 190 (мода A<sub>1g</sub>) и 405 см<sup>-1</sup> (мода E<sub>g</sub>) [33].

В спектрах NLO-P, NLO-C-катализаторов на оксиде лантана наблюдается широкая полоса с максимумами 390 см<sup>-1</sup> (NLO-P) и 396 см<sup>-1</sup> (NLO-C) и плечом в диапазоне 420–510 см<sup>-1</sup> (рис. 2б). Согласно [34], данные сигналы соответствуют E<sub>g</sub>-модам для LaNiO<sub>3</sub>. Размытый сигнал в области 350–525 см<sup>-1</sup>, вероятно, связан с малым размером кристаллитов и искажениями кристаллической решетки LaNiO<sub>3</sub>. Наличие широких полос в областях 310–325, 275–276 см<sup>-1</sup> может указывать на присутствие в поверхностных слоях гидроксида лантана.

Таким образом, при пропитке водным раствором нитрата никеля происходит гидратация оксида лантана с последующим взаимодействием La(OH)<sub>3</sub> с ионами Ni<sup>2+</sup> и образованием фазы никелата лантана. При большем содержании La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> образование новой фазы значительно сказывается на текстурных характеристиках образца (табл. 1,

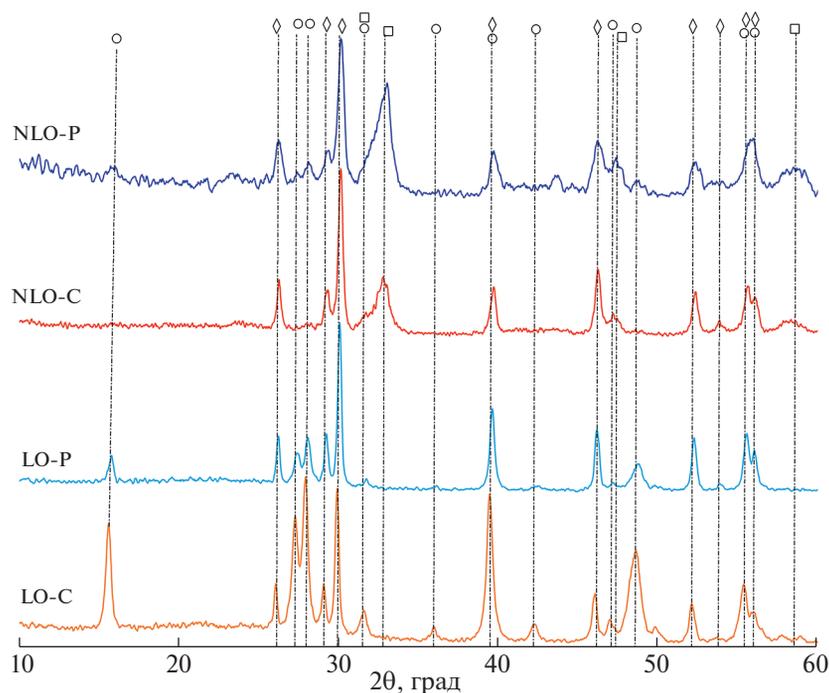


Рис. 1. Рентгенограммы носителей и предшественников катализаторов на основе оксида лантана. Обозначение фаз:  $\diamond$  –  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\circ$  –  $\text{La}(\text{OH})_3$ ,  $\square$  –  $\text{LaNiO}_3/\text{La}_2\text{NiO}_4$ .

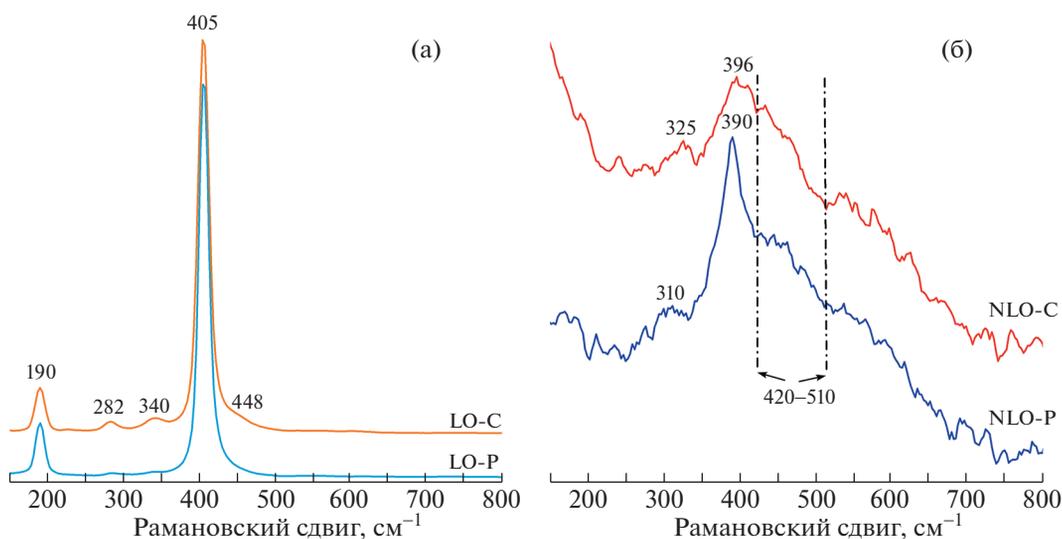


Рис. 2. Спектры комбинационного рассеяния: носителей LO-C и LO-P (а); катализаторов NLO-C и NLO-P (б).

NLO-P), что подтверждает предложенный механизм.

Рентгенограммы бинарных оксидов лантана и марганца LMO-C и LMO-P (рис. 3) подтверждают образование хорошо окристаллизованных перовскитов состава  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$  с близкими параметрами кристаллической решетки и размерами кристаллитов  $\sim 37$  и  $26$  нм соответственно (табл. 2).

На рентгенограммах катализаторов NLMO-C и NLMO-P присутствуют рефлексы фаз  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$  и  $\text{NiO}$  (рис. 3). Размеры ОКР фазы  $\text{NiO}$  составляют около  $16$  нм для обоих образцов. Введение никеля методом пропитки не оказывает существенного влияния на параметры кристаллической решетки фазы перовскита (табл. 2), что может быть связано с образованием Ni-содержащих предшественников на поверхности носителя

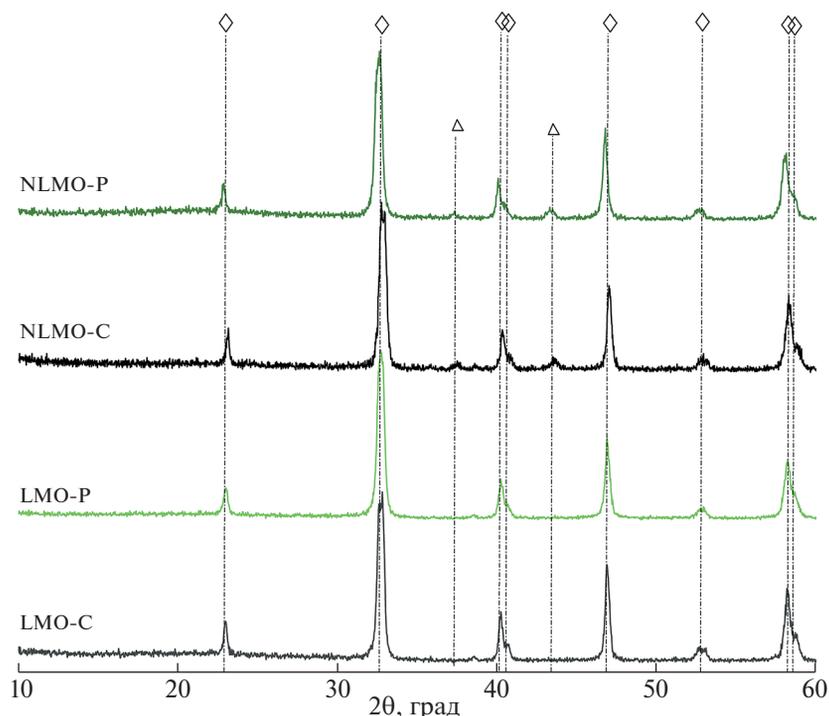


Рис. 3. Рентгенограммы носителей и предшественников катализаторов на основе манганитов лантана LMO-C и LMO-P. Обозначение фаз:  $\diamond$  –  $\text{LaMnO}_3$ ,  $\triangle$  –  $\text{NiO}$ .

без встраивания ионов никеля в структуру носителей с образованием твердых растворов состава  $\text{LaMn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$  [23].

Спектры комбинационного рассеяния манганитов лантана LMO-C и LMO-P приведены на рис. 4а. Для обоих носителей наблюдается слабое поглощение в области  $250\text{--}800\text{ см}^{-1}$ , что связано с устойчивостью манганита лантана к облучению лазером на воздухе и зависит от мощности лазера [35]. В указанной области можно выделить полосы при  $273\text{--}335$ ,  $490$  и  $613\text{ см}^{-1}$ , относимые, согласно [36], к колебаниям октаэдров  $\text{MnO}_6$  в манганитах лантана. В зависимости от соотношения

$\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$  положение полос  $497$  и  $618\text{ см}^{-1}$  для  $\text{LaMnO}_3$  может изменяться в пределах  $15\text{--}20\text{ см}^{-1}$  [36].

КР-спектр образца LMO-C содержит выраженную полосу при  $663\text{ см}^{-1}$ . В работе [37] было показано, что наличие полосы при  $\sim 660\text{ см}^{-1}$  является следствием разупорядоченности структуры перовскита, стабилизации ионов марганца в состоянии  $\text{Mn}^{4+}$  в нанокompозитах на основе манганита лантана. Полоса при  $\sim 660\text{ см}^{-1}$  в спектре LMO-P менее выражена, что указывает на формирование более упорядоченной структуры перовскита.

По данным КР-спектроскопии никельсодержащих манганитов лантана (рис. 4б), распределение никеля в образце NLMO-C неравномерно: в спектрах различных участков поверхности катализатора (NLMO-C(1) и NLMO-C(2)) наблюдаются полосы, связанные с TO- и LO-модами NiO с разным соотношением интенсивностей при  $472$  и  $581\text{ см}^{-1}$  согласно [38]. Полосы поглощения при  $523$  и  $674\text{ см}^{-1}$  соответствуют колебаниям октаэдров  $\text{VO}_6$ , подобных  $\text{La}_2\text{NiMnO}_6$  [39, 40]. Внедрение ионов никеля в приповерхностную область перовскита приводит к “искажению” кислородной подрешетки, нестехиометричности поверхности, выражающейся в сосуществовании  $\text{Mn}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{4+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  и  $\text{Ni}^{3+}$ . Учитывая данные РФА, а также КР-спектроскопии для носителя, наличие этих

Таблица 2. Параметры кристаллической решетки манганитов лантана LMO, свежеприготовленных и восстановленных катализаторов NLMO

Образец	$a$ , Å	$c$ , Å	$V$ , Å <sup>3</sup>
LMO-C	5.501	13.332	349.4
NLMO-C	5.509	13.341	350.6
NLMO-C( $\text{H}_2$ ) <sup>a</sup>	5.528	13.449	355.9
LMO-P	5.501	13.331	349.4
NLMO-P	5.503	13.325	349.4
NLMO-P( $\text{H}_2$ ) <sup>a</sup>	5.520	13.449	354.9

<sup>a</sup> Катализаторы NLMO после восстановительной обработки при  $700^\circ\text{C}$ .

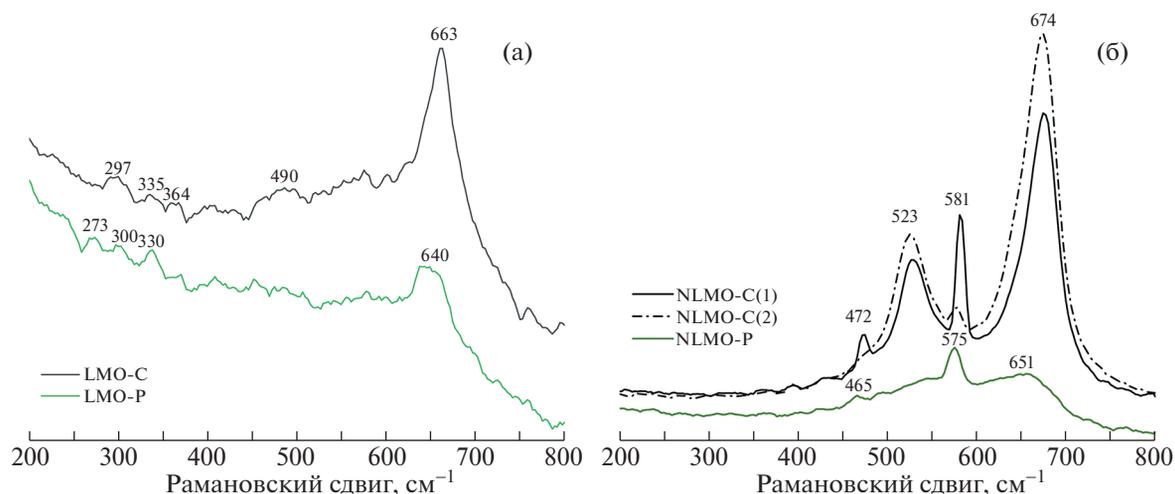


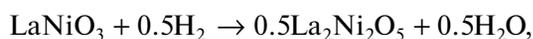
Рис. 4. Спектры комбинационного рассеяния: манганитов лантана LMO-C и LMO-P (а); никельсодержащих манганитов лантана NLMO-C и NLMO-P (б).

полос свидетельствует о встраивании ионов никеля в высокодефектную кристаллическую решетку носителя в приповерхностных и поверхностных слоях. Для NLMO-P спектры также содержат полосы, характерные для NiO (465, 575 см<sup>-1</sup>), однако полосы при 523 и 674 см<sup>-1</sup>, свидетельствующие о встраивании ионов никеля в структуру носителя, отсутствуют.

По данным H<sub>2</sub>-ТПВ восстановление катионов никеля в образцах NLO происходит в два этапа и полностью завершается для обоих образцов до 750°C (рис. 5). Первый максимум поглощения водорода приходится на температуры 365 и 399°C, второй – на 577 и 592°C для NLO-C и NLO-P соответственно.

Общее количество поглощенного водорода (табл. 3) превышает количество водорода, теоретически необходимое для восстановления расчетного количества Ni<sup>2+</sup>. Согласно данным РФА, поглощение водорода обусловлено восстановлением ионов никеля Ni<sup>3+</sup> из структуры никелата лантана LaNiO<sub>3</sub>.

Схема восстановления Ni<sup>3+</sup> может быть представлена уравнениями:



Доля восстановленного никеля в пересчете на Ni<sup>3+</sup> составляет 0.88 для NLO-C и 0.60 – для NLO-P. Однако степень восстановления при оценке образования металлического никеля только из LaNiO<sub>3</sub> может быть занижена, т.к. в образце присутствует фаза La<sub>2</sub>NiO<sub>4</sub>, содержащая Ni<sup>2+</sup>.

Для катализаторов на основе манганитов лантана NLMO-C и NLMO-P наблюдается более

сложный профиль восстановления (рис. 6), по сравнению с катализаторами NLO, что связано с восстановлением носителя [41]. Так, в профилях H<sub>2</sub>-ТПВ манганитов лантана LMO-C и LMO-P зарегистрированы 2 пика в диапазонах 250–550°C и выше 770°C. Первый пик связан с восстановлением Mn<sup>4+</sup> → Mn<sup>3+</sup>, второй – с восстановлением Mn<sup>3+</sup> → Mn<sup>2+</sup>. Поглощение водорода в области до 600°C для данных образцов составляет 1.04 ммоль г<sup>-1</sup> (табл. 3).

На профилях H<sub>2</sub>-ТПВ образцов NLMO-C и NLMO-P наблюдается появление дополнительных пиков поглощения водорода, главным образом в интервале 400–600°C, что характерно для процесса восстановления никеля из NiO, прочно

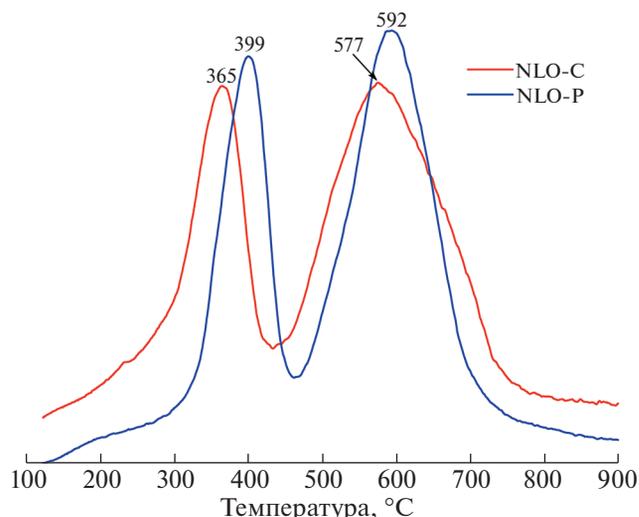


Рис. 5. H<sub>2</sub>-ТПВ профили никельсодержащих систем NLO-C и NLO-P.

**Таблица 3.** Количество поглощенного водорода для никельсодержащих катализаторов по данным  $H_2$ -ТПВ

Образец	$n(Ni)$ , ммоль $г^{-1}$	$n(Mn)$ , ммоль $г^{-1}$	$T_{max}$ , °C	$n(H_2)$ , ммоль $г^{-1}$
NLO-C	1.79	—	365	0.87
			573	1.57
NLO-P	2.22	—	401	0.77
			593	1.34
LMO-C	—	4.21	200–600	1.04
LMO-P	—	4.58	200–600	1.04
NLMO-C	1.72	3.49	150–700	2.53
NLMO-P	1.47	3.82	150–400	0.83
			400–700	2.04

связанного с носителем. Разница в количестве поглощенного водорода в этом интервале температур для катализаторов NLMO-C и NLMO-P (табл. 3) свидетельствует о различной степени восстановления никеля из оксидных фаз-предшественников — NiO и поверхностного  $LaNi_xMn_{1-x}O_3$ . Снижение степени восстановления для NLMO-C может быть обусловлено сложностью восстановления никеля, встроеного в приповерхностные слои носителя.

Рентгенограммы восстановленных при  $700^\circ C$  катализаторов приведены на рис. 7. Восстановительная обработка образцов NLO-C и NLO-P сопровождается полным разложением никелатов лантана с образованием частиц Ni и  $La_2O_3$ . ОКР сформировавшихся при восстановлении частиц Ni составляют  $\sim 17$  нм в NLO-C и  $\sim 19$  нм в NLO-P.

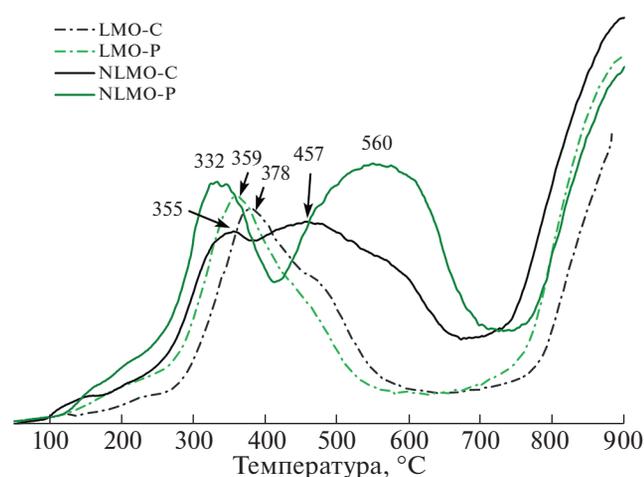
По результатам ЭДА-распределения элементов при ПЭМ-исследовании восстановленного

катализатора NLO-C( $H_2$ ), представленного на рис. 8а, видно, что частицы никеля равномерно распределены по поверхности носителя в виде островков размером 15–30 нм. В режиме STEM (рис. 8б) можно наблюдать более мелкие частицы активного компонента, основная доля которых имеет размер 8–10 нм, и отдельные частицы с размерами 13–23 нм. На изображении ПЭМ-ВР (рис. 8в) на границе частицы Ni с носителем наблюдаются грани с межплоскостным расстоянием, характерным для  $LaNiO_3$ , что свидетельствует о неполном восстановлении никеля в исследуемом образце.

Восстановительная обработка никельсодержащих манганитов NLMO-C и NLMO-P (рис. 7) приводит к восстановлению частиц оксида никеля и образованию частиц активного компонента с размером ОКР 24 и 20 нм соответственно. Помимо этого, происходит изменение в структуре носителей, сопровождающееся заметным увеличением параметров и объема элементарной ячейки решетки манганита лантана (табл. 2). Это может быть связано с восстановлением носителя с образованием стехиометрического  $LaMnO_3$  [42], что хорошо согласуется с данными ТПВ.

Результаты распределения элементов, по данным ЭДА, восстановленных катализаторов NLMO-C( $H_2$ ) и NLMO-P( $H_2$ ) представлены на рис. 9. Видно, что для катализатора NLMO-C( $H_2$ ) (рис. 9а) наблюдается равномерное распределение никеля, лантана и марганца по поверхности, однако содержание лантана и марганца в приповерхностном слое относительно мало. Это может быть обусловлено концентрированием никеля в восстановленном образце на поверхности (частицы никеля) и в приповерхностном слое ( $LaNi_xMn_{1-x}O_3$ ). Катализатор NLMO-P( $H_2$ ) содержит сферические частицы никеля с размером 14–45 нм (рис. 9б).

На рис. 10 представлены зависимости конверсии реагентов — метана и  $CO_2$ , а также соотношения  $H_2/CO$  в продуктах от температуры для исследуемых образцов в процессе УКМ. NLO-образцы показали наибольшие начальную активность и выход водорода в условиях эксперимента среди исследуемых образцов, при этом данные характеристики практически не зависят от способа приготовления. Конверсия  $CO_2$  превышает конверсию метана при всех исследуемых температурах, что обусловлено вкладом реакции, обратной паровой конверсии CO, однако с ростом температуры различие уменьшается. Отношение  $H_2/CO$  в продуктах в интервале температур  $600\text{--}800^\circ C$  в целом выше 0.8. В то же время исследование стабильности образцов при  $650^\circ C$  (рис. 11) показало, что NLO-C-образец в условиях эксперимента характеризуется более быстрым выходом на стационарный режим и более высокими конверсиями

**Рис. 6.**  $H_2$ -ТПВ профили носителей и никельсодержащих катализаторов на основе манганитов лантана.

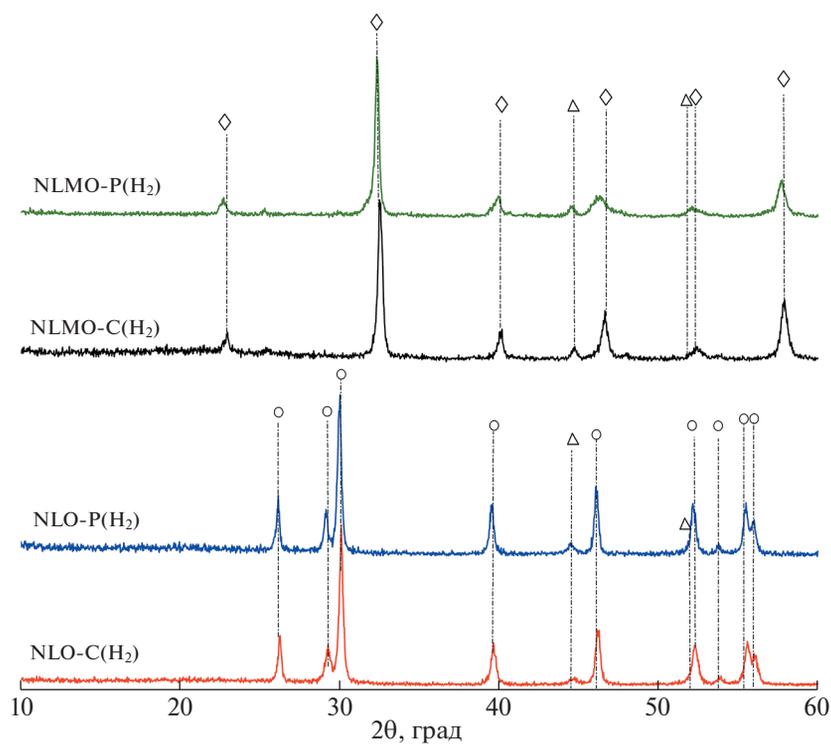


Рис. 7. Рентгенограммы никельсодержащих катализаторов на основе оксидов и манганитов лантана, обработанных в восстановительной атмосфере. Обозначение фаз:  $\Delta$  – Ni,  $\circ$  –  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\diamond$  –  $\text{LaMnO}_3$ .

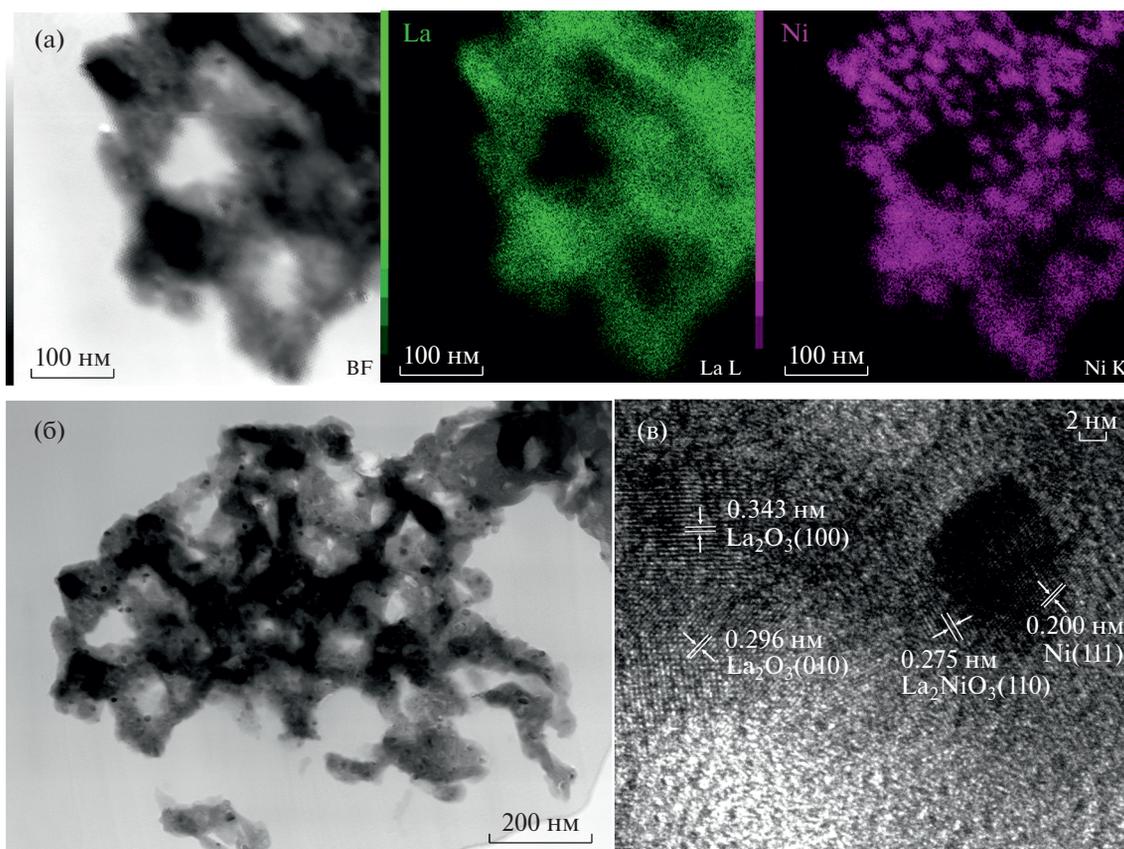


Рис. 8. Микрофотографии ПЭМ восстановленного катализатора NLO-C(H<sub>2</sub>).

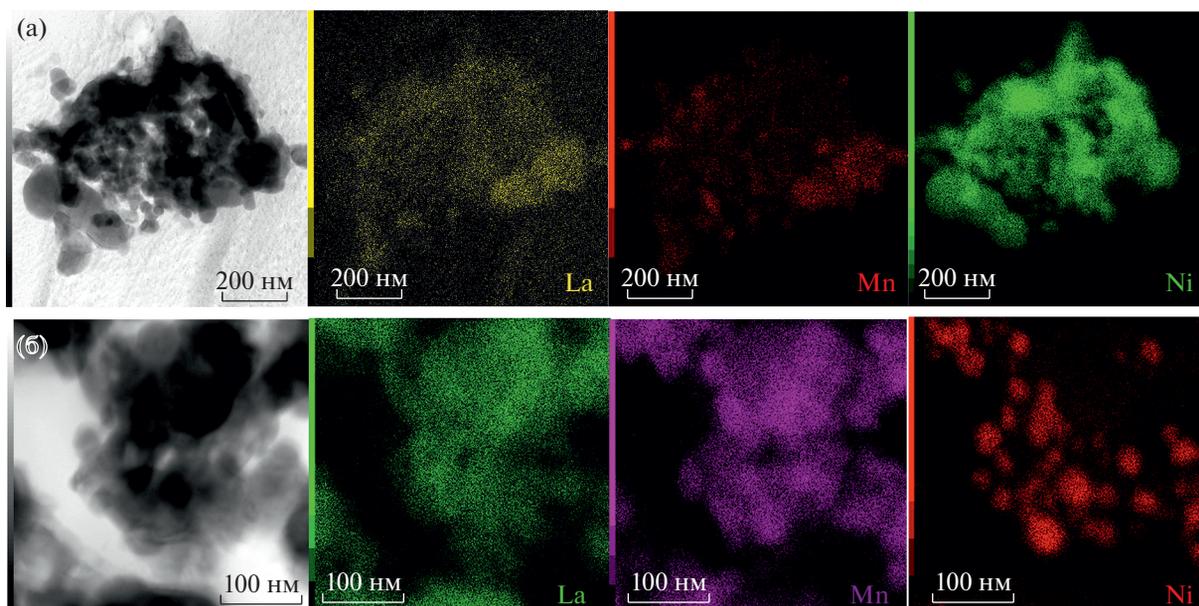


Рис. 9. Микрофотографии ПЭМ предвосстановленных катализаторов NLMO-C(H<sub>2</sub>) (а) и NLMO-P(H<sub>2</sub>) (б).

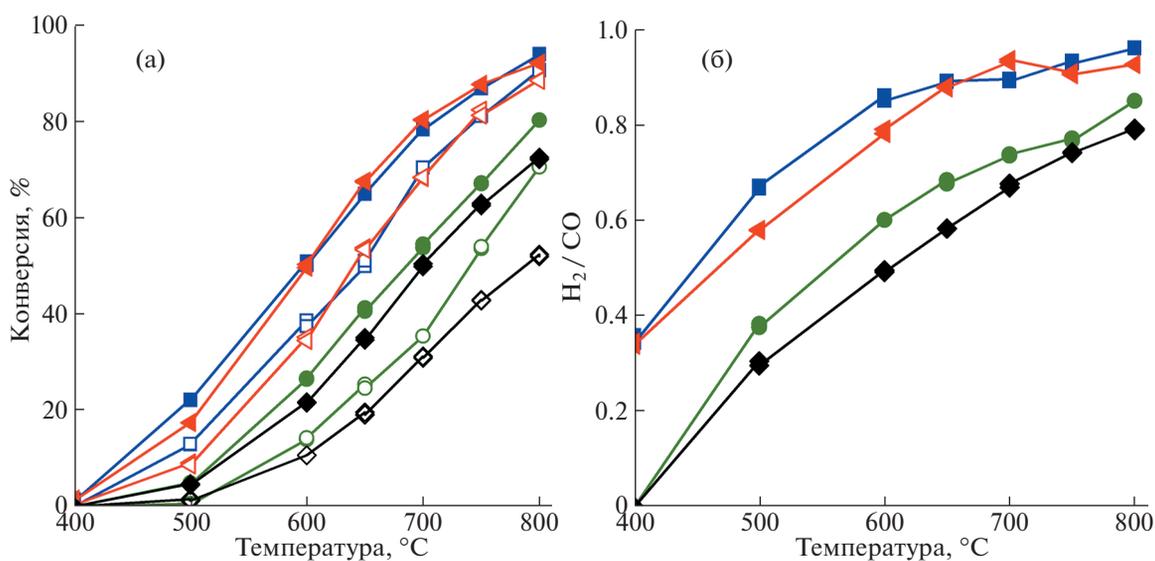
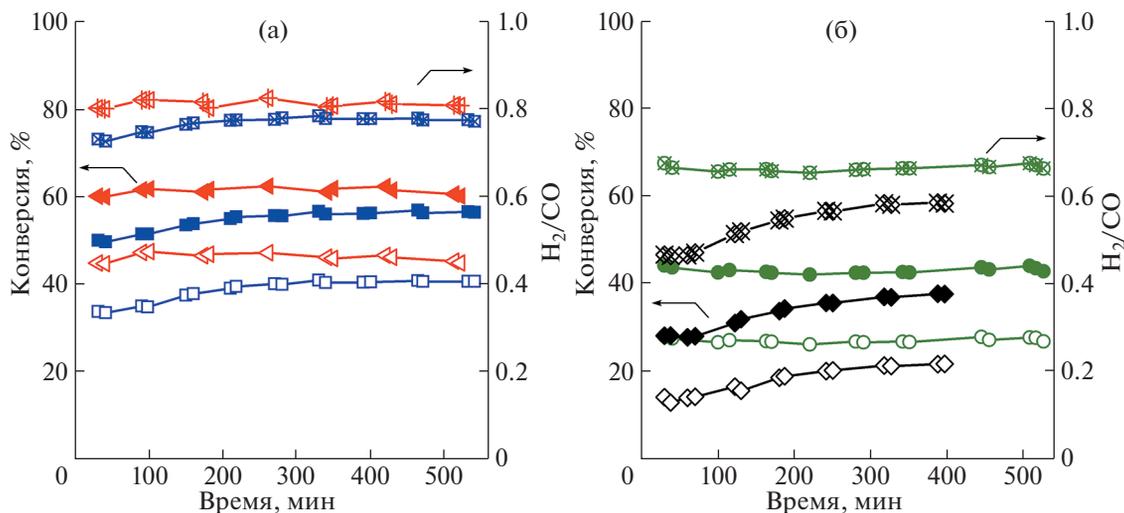


Рис. 10. Зависимости конверсии реагентов (а), отношения H<sub>2</sub>/CO в продуктах (б) от температуры реакции для исследуемых катализаторов: ■ – NLO-P, ▲ – NLO-C, ● – NLMO-P, ◆ – NLMO-C (закрашенные символы – конверсия CO<sub>2</sub>, полые символы – конверсия CH<sub>4</sub>).

исходных реагентов по сравнению с NLO-P-образцом. За время эксперимента снижения стационарной активности для обоих образцов не наблюдалось.

Метод получения носителя может оказывать как значительное, так и минимальное влияние на каталитические свойства систем Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [12, 18, 20]. В работе [18] показано увеличение конверсии реагентов примерно в 1.5 раза для катализатора Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, полученного на основе карбона-

та лантана, по сравнению с Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на основе оксида лантана. Значения конверсий реагентов на катализаторах NLO (рис. 11а) сопоставимы с конверсиями для Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на основе оксида лантана [18]: конверсия CH<sub>4</sub> ≈ 45% и конверсия CO<sub>2</sub> ≈ 55%. Причиной схожей активности может быть природа предшественника активного компонента (La<sub>2</sub>NiO<sub>4</sub>, LaNiO<sub>3</sub>), распределенного на поверхности носителя. В работе [12] показано, что значение pH на стадии получения La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> цитратным



**Рис. 11.** Зависимости конверсии реагентов и отношения  $H_2/CO$  в продуктах от времени при 650°C для (а) катализаторов на основе оксидов лантана NLO, (б) катализаторов на основе манганитов лантана NLMO: ■ – NLO-P, ◀ – NLO-C, ● – NLMO-P, ◆ – NLMO-C (закрашенные символы – конверсия  $CO_2$ , полые символы – конверсия  $CH_4$ , перечеркнутые символы – соотношение  $H_2/CO$ ).

методом оказывает влияние на фазовый состав носителя, и, как следствие, на состояние прекурсора  $Ni^0$  в  $Ni/La_2O_3$ . Однако в данной работе способ синтеза носителя мало влияет на конверсии реагентов, но сказывается на соотношении целевой реакции и реакции обратной конверсии водяного пара ( $H_2/CO = 0.67-0.72$ ) и зауглероживании катализаторов. Следует отметить, что для обоих катализаторов NLO наблюдаются более низкие конверсии  $CH_4$  и  $CO_2$  (рис. 11а), по сравнению с [12], но более высокие соотношения  $H_2/CO$ .

NLMO-образцы характеризуются меньшей каталитической активностью, при этом способ приготовления заметно влияет на их характеристики (рис. 10). Для образца NLMO-P наблюдаются более высокие значения конверсии реагентов и выхода водорода, особенно при повышенных температурах ( $>700^\circ C$ ). Отличие каталитических свойств образцов NLMO, по-видимому, обусловлено различным распределением никеля в фазах-прекурсорах ( $NiO$ , перовскит) и, как следствие, количеством и размером частиц  $Ni$ , формирующихся при восстановлении. Как и для NLO-образцов, для обоих NLMO-образцов наблюдается более высокая конверсия  $CO_2$  по сравнению с конверсией метана, при этом отношение  $H_2/CO$  в продуктах для них не превышает 0.8 даже при высоких температурах. Оба образца показали высокую стабильность при 650°C (рис. 11) за время исследования, при этом образец NLMO-P отличается быстрым выходом на стационарный режим. Образец NLMO-C характеризуется постепенным увеличением активности, что обусловлено постепенным восстановлением никеля в ходе реакции

из поверхностного  $LaNi_xMn_{1-x}O_3$ , однако полученные для него значения конверсии по обоим реагентам заметно ниже даже после достижения стационарных значений.

Ранее в работах [28, 43] методом осаждения атомных слоев были получены катализаторы  $Ni/LaMnO_3/MgAl_2O_4$  и  $Ni/LaMnO_3/CaAl_2O_4/\gamma-Al_2O_3$ , и исследована их активность в процессе УКМ. Исследовано влияние слоя  $LaMnO_3$  на конверсию метана (от 26 до 88% в диапазоне 500–700°C) и скорость накопления ПУ. Модифицирование поверхности  $MgAl_2O_4$  манганитом лантана привело к увеличению скорости превращения  $CH_4$  по сравнению с аналогичными никелевыми катализаторами на основе перовскитов  $CaTiO_3$ ,  $SrTiO_3$  и  $BaTiO_3$ , нанесенных на  $MgAl_2O_4$ , а также снижению скорости образования ПУ. Для катализаторов на основе перовскита  $Ni/Mn-La_2O_3$  [44] конверсии  $CO_2$  и  $CH_4$  составили ~58 и 42% соответственно при 700°C, соотношение  $H_2/CO \sim 0.65$ . Более высокие конверсии реагентов, полученные в [44], по сравнению с результатами настоящей работы (конверсии  $CO_2$  и  $CH_4$  составляют 43 и 27% соответственно, рис. 11б), можно объяснить как условиями каталитического эксперимента, так и большей дисперсностью  $Ni^0$ . Следует также отметить накопление значительного количества углерода (12.3 мас. %) на поверхности  $Ni/Mn-La_2O_3$  в течение 15 ч, что также является причиной более высоких значений конверсии реагентов.

Конверсии  $CH_4$  и  $CO_2$  в пределах 65–98% и 80–98% соответственно наблюдались в диапазоне от 600 до 750°C на тройных оксидах  $LaNi_{1-x}Mn_xO_3$

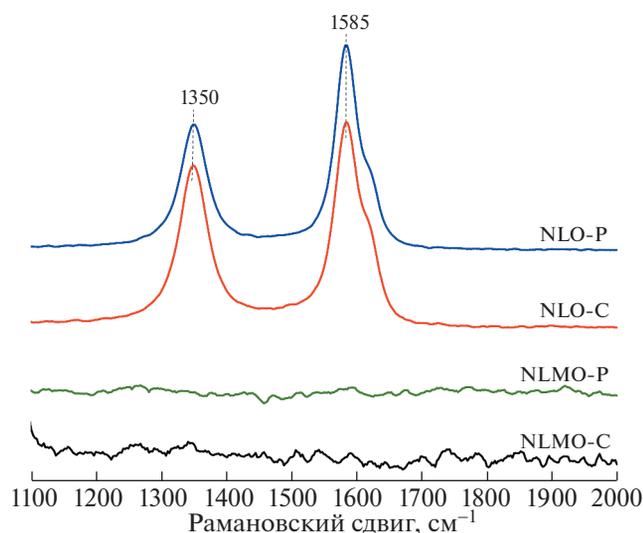


Рис. 12. Спектры комбинационного рассеяния катализаторов после теста на стабильность.

при минимальном количестве марганца в системе ( $x = 0.2–0.4$ ) [23]. Сравнение результатов каталитических экспериментов для серии NLMO (рис. 10а) показало, что в [23] для образцов с близким содержанием никеля и марганца получены более высокие значения конверсии реагентов и практически отсутствуют ПУ. Однако тестирование каталитических свойств проводилось только в градиентном режиме, в более разбавленных реакционных смесях и при низких скоростях потока.

Таким образом, для Mn-содержащих катализаторов характерны высокая стабильность при повышенных температурах и малое количество ПУ. Чаще всего в литературе обсуждается роль оксидов  $MnO_x$  ( $MnO/Mn_2O_3$ ), которые обеспечивают адсорбцию С и его окисление до СО ( $Mn^{3+} \rightarrow Mn^{2+}$ ), а также диссоциации  $CO_2$  до СО с окислением MnO в  $Mn_2O_3$  [23]. Для оксидно-марганцевых катализаторов возможно взаимодействие MnO как с  $CO_2$ , так и с  $CH_4$  [45]. Согласно [45], СО образуется в результате восстановительного разложения карбоната при его взаимодействии с углеродом или с  $H_2$ . Вопрос о роли манганита лантана как носителя остается открытым [28], однако, как и в случае катализаторов на оксидно-марганцевых носителях, отложения ПУ отсутствуют либо минимальны.

Для оценки зауглероживания катализаторов были проведены исследования образцов серии NLO и NLMO после 6 ч тестов на стабильность. В спектрах комбинационного рассеяния отработанных катализаторов на основе оксида лантана NLO-C и NLO-P (рис. 12) наблюдаются интенсивные полосы при  $1350$  и  $1585\text{ см}^{-1}$ , соответствующие аморфному (D) и кристаллическому (G) уг-

лероду. Отношение интенсивностей пиков  $I_D/I_G$  указывает на большую степень кристалличности углеродных отложений для катализатора NLO-P (0.62), по сравнению с образцом NLO-C (0.79). По данным ТГА, количество накопленных ПУ для образцов NLO составило 17–20 мас. %. По данным ТГА и КР-спектроскопии, в отработанных катализаторах серии NLMO зауглероживания не наблюдалось.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Формирование активного компонента – наночастиц Ni – в катализаторах на основе  $La_2O_3$  происходит через образование предшественников  $LaNiO_x$  со структурой перовскита с их последующим восстановлением водородом. Метод приготовления не оказывает существенного влияния на дисперсность получаемых частиц Ni и каталитические свойства Ni/ $La_2O_3$  в процессе УКМ.

Для катализаторов Ni/ $La_2O_3–Mn_2O_3$  метод приготовления носителя влияет на дефектность образующейся фазы  $LaMnO_{3+\delta}$  со структурой перовскита и определяет ее взаимодействие с предшественником никеля на стадиях пропитки и термической обработки. Встраивание никеля в поверхностные и приповерхностные слои фазы  $LaMnO_{3+\delta}$  носителя затрудняет восстановление активного компонента в катализаторе. В целом установлено, что присутствие марганца в составе носителя  $La_2O_3–Mn_2O_3$  препятствует зауглероживанию нанесенных никелевых катализаторов, но сопровождается некоторым снижением конверсии реагентов.

Таким образом, никелевые катализаторы на основе двойных оксидов  $La_2O_3–Mn_2O_3$  перспективны в реакции УКМ с точки зрения предотвращения зауглероживания и продления срока службы в жестких условия процесса, однако требуют оптимизации состава носителя.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность заведующему лабораторией новых материалов и перспективных технологий СФТИ ТГУ Валерию Анатольевичу Светличному за оказанную помощь в проведении исследований катализаторов методом комбинационного рассеяния.

## ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при поддержке проекта Российского научного фонда (соглашение № 19-73-30026).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wittich K., Krämer M., Bottke N., Schunk S.A. // ChemCatChem. 2020. V. 12. № 5. P. 2130–2147. <https://doi.org/10.1002/cctc.201902142>
2. Salaev M.A., Liotta L.F., Vodyankina O.V. // Int. J. Hydrog. Energy. 2022. V. 47. № 7. P. 4489–4535. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.11.086>
3. Aramouni N.A.K., Touma J.G., Tarboush B.A., Zeaiter J., Ahmad M.N. // Renew. Sust. Energ. Rev. 2018. V. 82. P. 2570–2585. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.09.076>
4. Lavoie J.M. // Front. Chem. 2014. V. 2. Article 81. <https://doi.org/10.3389/fchem.2014.00081>
5. Singh S., Kumar R., Setiabudi H.D., Nanda S., Vo D.-V.N. // Appl. Catal., A. 2018. V. 559. P. 57–74. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2018.04.015>
6. Fakeeha A.H., Kasim S.O., Ibrahim A.A., Abasaeed A.E., Al-Fatesh A.S. // Materials. 2019. V. 12. Art. number 1777. <https://doi.org/10.3390/ma12111777>
7. Shah M., Das S., Nayak A.K., Mondal P., Bordoloi A. // Appl. Catal., A. 2018. V. 556. P. 137–154. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2018.01.007>
8. Tang S., Ji L., Lin J., Zeng H.C., Tan K.L., Li K. // J. Catal. 2000. V. 194. P. 424–430. <https://doi.org/10.1006/jcat.2000.2957>
9. Wang S., Lu (Max) G.Q. // Energy Fuels. 1998. V. 12. P. 248–256. <https://doi.org/10.1021/ef970092m>
10. Gonzalez-DelaCruz V.M., Holgado J.P., Pereñíguez R., Caballero A. // J. Catal. 2008. V. 257. P. 307–314. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2008.05.009>
11. Corthals S., Van Nederkassel J., Geboers J., De Winne H., Van Noyen J., Moens B., Sels B., Jacobs P. // Catal. Today. 2008. V. 138. P. 28–32. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2008.04.038>
12. Grabchenko M., Pantaleo G., Puleo F., Vodyankina O., Liotta L.F. // Int. J. Hydrog. Energy. 2021. V. 46. № 11. P. 7939–7953. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.12.026>
13. Guczi L., Erdohelyi A. (Eds.). Catalysis for alternative energy generation. Springer, New York Heidelberg Dordrecht London, 2012. 542 p. <https://doi.org/10.1007/978-1-4614-0344-9>
14. Lercher J.A., Bitter J.H., Hally W., Niessen W., Se-shan K. // Stud. Surf. Sci. Catal. 1996. V. 101. P. 463–472. [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(96\)80257-6](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(96)80257-6)
15. Zhang Zh., Verykios X.E. // Catal. Letters. 1996. V. 38. P. 175–179. <https://doi.org/10.1007/BF00806565>
16. Oemar U., Kathiraser Y., Mo L., Ho X.K., Kawi S. // Catal. Sci. Technol. 2016. V. 6. P. 1173–1186. <https://doi.org/10.1039/C5CY00906E>
17. Chong C.C., Teh L.P., Setiabudi H.D. // Mater. Today Energy. 2019. V. 12. P. 408–417. <https://doi.org/10.1016/j.mtener.2019.04.001>
18. Li X., Li D., Tian H., Zeng L., Zhao Z.-J., Gong J. // Appl. Catal., B. 2017. V. 202. P. 683–694. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.09.071>
19. Zhang Zh., Verykios X.E. // J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1995. V. 71. № 1. P. 71–72. <https://doi.org/10.1039/c39950000071>
20. Xu L., Liu W., Zhang X., Tao L., Xia L., Xu X., Song J., Zhou W., Fang X., Wang X. // ChemCatChem. 2019. V. 11. P. 2887–2899. <https://doi.org/10.1002/cctc.201900331>
21. Liu B.S., Au C.T. // Catal. Letters. 2003. V. 85. P. 165–170. <https://doi.org/10.1023/A:1022133511420>
22. Rynkowski J., Samulkiewicz P., Ladavos A.K., Pomonis P.J. // Appl. Catal., A. 2004. V. 263. P. 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2003.11.022>
23. Valderrama G., Kiennemann A., Navarro C.U., Goldwasser M.R. // Appl. Catal., A. 2018. V. 565. P. 26–33. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2018.07.039>
24. Batiot-Dupeyrat C., Valderrama G., Meneses A., Martinez F., Barrault J., Tatibouët J.M. // Appl. Catal., A. 2003. V. 248. P. 143–151. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(03\)00155-8](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(03)00155-8)
25. Valderrama G., Kiennemann A., Goldwasser M.R. // J. Power Sources. 2010. V. 195. P. 1765–1771. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.10.004>
26. Valderrama G., Kiennemann A., Goldwasser M.R. // Cat. Tod. 2008. V. 133–135. P. 142–148. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2007.12.069>
27. Komarala E.P., Komissarov I., Rosen B.A. // Catalysts. 2020. V. 10. № 27. <https://doi.org/doi:10.3390/catal10010027>
28. Kwon O., Huang R., Cao T., Vohs J.M., Gorte R.J. // Cat. Today. 2021. V. 382. P. 142–147. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2021.08.001>
29. Seok S.H., Han S.H., Lee J.S. // Appl. Cat., A. 2001. V. 215. P. 31–38.
30. Grabchenko M.V., Dorofeeva N.V., Lapin I.N., La Parola V., Liotta L.F., Vodyankina O.V. // Kinet. Catal. 2021. V. 62. P. 765–777. <https://doi.org/10.1134/S0023158421060069>
31. Chan S.S., Bell A.T. // J. Cat. 1984. V. 89. P. 433–441. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(84\)90319-1](https://doi.org/10.1016/0021-9517(84)90319-1)
32. Cornaglia L.M., Múnera J., Irusta S., Lombardo E.A. // Appl. Cat., A. 2004. V. 263. P. 91–101. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2003.12.003>
33. Umar A., Ibrahim A.A., Kumar R., Almas T., Sandal P., Al-Assiri M.S., Mahnashi M.H., Al Farhan B.Z., Baskoutas S. // Ceram. Int. 2019. V. 46. № 4. P. 5141–5148. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.10.258>
34. Le N.T.H., Calderón-Moreno J.M., Popa M., Crespo D., Hong L.V., Phuc N.X. // J. Eur. Ceram. Soc. 2006. V. 26. P. 403–407. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2005.06.004>
35. Iliev M.N., Abrashev M.V., Lee H.-G., Popov V.N., Sun Y.Y., Thomsen C., Meeng R.L., Chu C.W. // J. Phys. Chem. Solids. 1998. V. 59. № 10–12. P. 1982–1984. [https://doi.org/10.1016/S0022-3697\(98\)00161-9](https://doi.org/10.1016/S0022-3697(98)00161-9)
36. Iliev M.N., Abrashev M.V. // J. Raman Spectrosc. 2001. V. 32. P. 805–811. <https://doi.org/10.1002/jrs.770>
37. Kuznetsova T.G., Sadykov V.A., Lunin V.V. // Russ. J. Phys. Chem. 2012. V. 86. № 4. P. 606–620. <https://doi.org/10.1134/S0036024412040152>

38. Mironova-Ulmane N., Kuzmin A., Grabis J., Sildos I., Voronin V.I., Berger I.F., Kazantsev V.A. // *Solid State Phenom.* 2011. V. 168–169. P. 341–344.  
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.168-169.341>
39. Guo H.Z., Burgess J., Ada E., Street S., Gupta A., Iliev M.N., Kellock A.J., Magen C., Varela M., Pennycook S.J. // *Phys. Rev. B.* 2008. V. 77. P. 174423.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.77.174423>
40. Zhao S., Shi L., Zhou S., Zhao J., Yang H., Guo Y. // *J. Appl. Phys.* 2009. V. 106. P. 123901.  
<https://doi.org/10.1063/1.3269707>
41. Kuznetsova T., Sadykov V., Batuev L., Moroz E., Burgina E., Rogov V., Kurina L., Neophytide S. // *React. Kinet. Catal. Lett.* 2005. V. 86. № 2. P. 249–256.  
<https://doi.org/10.1007/s11144-005-0319-x>
42. Isupova L.A., Gerasimov E.Yu., Zaikovskii V.I., Tsybulya S.V. // *Kinet. Catal.* 2011. V. 52. № 1. P. 104–110.  
<https://doi.org/10.1134/S002315841101006X>
43. Kwon O., Foucher A.C., Huang R., Stach E.A., Vohs J.M., Gorte R.J. // *J. Catal.* 2022. V. 407. P. 213–220.  
<https://doi.org/10.1016/j.jcat.2022.01.036>
44. Aunmunkong P., Chaisuk C. // *Bull. Chem. React. Eng. Catal.* 2022. V. 17. № 1. P. 88–102.  
<https://doi.org/10.9767/bcrec.17.1.12501.88-102>
45. Krylov O.V., Mamedov A.Kh. // *Russ. Chem. Rev.* 1995. V. 64. № 9. P. 877–900.  
<https://doi.org/10.1070/RC1995v064n09ABEH000182>

## DRY REFORMING OF METHANE ON Ni-CONTAINING $\text{La}_2\text{O}_3$ AND $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Mn}_2\text{O}_3$ CATALYSTS: EFFECT OF THE PREPARATION METHOD

N. V. Dorofeeva<sup>a, #</sup>, T. S. Kharlamova<sup>a</sup>, V. La Parola<sup>b</sup>, L. F. Liotta<sup>b</sup>, and O. V. Vodyankina<sup>a</sup>

<sup>a</sup>*Tomsk State University, 634050 Tomsk, Russian Federation*

<sup>b</sup>*Istituto per lo Studio dei Materiali Nanostrutturati (ISMN)-CNR, 90146 Palermo, Italy*

<sup>#</sup>*E-mail: nv-dorofeeva@yandex.ru*

Supported Ni-containing catalysts based on  $\text{La}_2\text{O}_3$  and  $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Mn}_2\text{O}_3$  ( $n_{\text{La}}/n_{\text{Mn}} = 1/1$ ) synthesized by different methods were studied in dry reforming of methane (DRM). The effect of the synthesis method on the phase composition and structure of supports and catalysts was studied by  $\text{N}_2$ -adsorption, XRD, TEM, and Raman spectroscopy. The citrate method is used to obtain defective lanthanum manganite that interacts with nickel ions to form  $\text{LaNi}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$  in the surface layer. Formation of particles of the active component in the  $\text{Ni}^{2+}$  reduction with hydrogen occurred from NiO and  $\text{LaNi}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$ , and the ratio depends on the ordering of the  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$  support. The  $\text{H}_2/\text{CO}$  product ratio was shown to vary from 0.7 to 0.8 for the Ni/ $\text{LaMnO}_3$  and Ni/ $\text{La}_2\text{O}_3$  catalysts, respectively; however, in the presence of manganese, no formation of carbon was observed for 8.5 h.

*Keywords:* dry reforming of methane, lanthanum nickel oxide, perovskite,  $\text{LaMnO}_3$

УДК 544.47

## ВЛИЯНИЕ ТИПА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ АКТИВНЫЙ КОМПОНЕНТ–НОСИТЕЛЬ НА НИЗКОТЕМПЕРАТУРНУЮ АКТИВНОСТЬ МЕТАЛЛ-ОКСИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ В ОКИСЛЕНИИ CO<sup>§</sup>

© 2022 г. А. И. Стадниченко<sup>1</sup>, Е. М. Славинская<sup>1</sup>, Е. Д. Фахрутдинова<sup>2</sup>, Т. Ю. Кардаш<sup>1</sup>, В. А. Светличный<sup>2</sup>, А. И. Боронин<sup>1,\*</sup>

Поступило 30.06.2022 г.

После доработки 20.07.2022 г.

Принято к публикации 11.08.2022 г.

Методом импульсной лазерной абляции были синтезированы композитные катализаторы Pt–SnO<sub>x</sub>, Pd–SnO<sub>x</sub> и Au–SnO<sub>x</sub>. Каталитические испытания в реакции CO + O<sub>2</sub> показали, что под воздействием реакционной среды может происходить как частичная дезактивация катализаторов (Pt–SnO<sub>x</sub>), так и их активация (Au–SnO<sub>x</sub>). Катализатор Pd–SnO<sub>x</sub> обладает высокой активностью уже в исходном состоянии и воздействие реакционной среды выражено слабо. Показано, что золото и платина в основном находятся в металлическом состоянии, в то время как палладий находится в виде наночастиц PdO. Для катализаторов Pt–SnO<sub>x</sub> и Au–SnO<sub>x</sub> обнаружен эффект электронного переноса между частицами активных компонентов и носителя. В случае Au–SnO<sub>x</sub>-системы наблюдается эффект электронного донирования от носителя, который усиливается под действием реакционной среды. Предполагается, что данный эффект определяет низкотемпературную активность катализатора в реакции окисления CO.

*Ключевые слова:* катализатор, окисление CO, оксид олова, золото, платина, палладий, импульсная лазерная абляция, фотоэлектронная спектроскопия

DOI: 10.31857/S268695352270011X

### ВВЕДЕНИЕ

Реакции каталитического окисления имеют широкое распространение. В отличие от промышленных процессов, которые могут проводиться при повышенных температурах, применение катализаторов окисления для решения экологических задач, как правило, требует их функционирования при низких температурах. Каталитические нейтрализаторы выхлопных газов автомобилей должны эффективно окислять CO и CH<sub>x</sub> при комнатной температуре и даже ниже для решения проблемы холодного старта двигателя [1]. Также

при комнатной температуре должны работать очистители воздуха в закрытых помещениях [2], нейтрализаторы CO в фотокаталитических установках [3], газовые сенсоры [4].

Как правило, для таких процессов предлагаются системы, содержащие платиновые металлы или золото, нанесенные на оксидные носители [5, 6]. Одним из интересных оксидов, предлагаемых к использованию в качестве как самостоятельного носителя, так и компонента композитных систем является оксид олова [4, 7, 8]. Во всех случаях интерес исследователей сосредоточен на изучении особенностей взаимодействия активного компонента с носителем, включая растворение в оксидном носителе [9], повышение дисперсности вплоть до атомарного состояния [10], потерю активности вследствие сильного взаимодействия металл–носитель (SMSI-эффект, *Strong Metal-Support Interaction*) [11] или модификация активного компонента вследствие эффекта электронного донирования (EMSI, *Electronic Metal-Support Interaction*) [12].

В данной работе для исследования возможности реализации специфических взаимодействий наночастиц металлов (Pt, Pd, Au) с оксидным носителем SnO<sub>2</sub> использован метод приготовления

<sup>§</sup> Работа представлена в тематический выпуск “Гетерогенный катализ и защита окружающей среды”.

<sup>1</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки “Федеральный исследовательский центр “Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук”, 630090 Новосибирск, Россия

<sup>2</sup>Национальный исследовательский Томский государственный университет, 63405 Томск, Россия

\*E-mail: boronin@catalysis.ru

индивидуальных наночастиц металлов и оксидов при помощи импульсной лазерной абляции (ИЛА) в жидкости [13]. Такой подход позволяет получать “чистые” наночастицы разных размеров с дефектной поверхностью без использования прекурсоров, что облегчает взаимодействие частиц между собой при формировании композитных частиц. Для трансформации смешанных композитных систем в активный катализатор применяли прогрев в атмосфере реакционной среды  $\text{CO} + \text{O}_2$ .

## ЭКСПЕРИМЕНТ

Синтез индивидуальных дисперсий Pt, Pd, Au и  $\text{SnO}_x$  проводили методом ИЛА с использованием излучения основной гармоники импульсного наносекундного Nd:YAG-лазера LS-2132M, LOTIS ТП (1064 нм, 150 мДж, 7 нс, 20 Гц). В качестве мишени использовали металлические пластины платины/палладия/золота (чистота 99.99%) и олова (чистота 99.5%). Абляцию благородных металлов проводили в этиловом спирте (96 об. %), а оксида олова – в дистиллированной воде. Подробно лазерный синтез описан в [14]. Полученные методом ИЛА индивидуальные дисперсии смешивали в соотношении  $\text{Sn} : \text{M} = 100 : 6$  ( $\text{M} = \text{Pt}, \text{Pd}, \text{Au}$ ) и гомогенизировали с помощью ультразвука. В процессе приготовления в результате смешивания индивидуальных дисперсий получалась смешанная водно-спиртовая система, которую затем высушивали при  $60^\circ\text{C}$  на воздухе в открытой емкости с использованием чашек для перекристаллизации. Температура выбиралась таким образом, чтобы уверенно исключить кипение растворов. Время сушки контролировали визуально. Сушку прекращали примерно через 1 ч после полного испарения растворителя и образования сухого сыпучего осадка. Оставшиеся сорбированные молекулы растворителей в порошке удаляли в процессе дальнейшей обработки катализаторов непосредственно в проточной каталитической установке в условиях, идентичных реакционным: смесь  $\text{CO} + \text{O}_2$  в соотношении 1 : 5, нагрев и охлаждение проводились в диапазоне  $0\text{--}450^\circ\text{C}$ . Исходные образцы обозначены Pt– $\text{SnO}_x$ -исх, Pd– $\text{SnO}_x$ -исх и Au– $\text{SnO}_x$ -исх. Образцы после активации обозначены Pt– $\text{SnO}_x$ -450, Pd– $\text{SnO}_x$ -450 и Au– $\text{SnO}_x$ -450.

Дифрактограммы регистрировали на приборе ARL X'TRA (Thermo Fisher Scientific, Швейцария) с использованием  $\text{CuK}_\alpha$ -излучения. Для интерпретации полученных дифрактограмм использовали базу порошковых дифракционных данных ICDD PDF-2. Количественный фазовый анализ проведен нестандартным методом, основанным на полнопрофильном моделировании методом Ритвельда. Для оценки значений разме-

ров областей когерентного рассеяния (ОКР) входящих в состав фаз использовалась зависимость Шеррера интегральной ширины дифракционных линий от положения максимума.

Исследование образцов методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) выполнено на спектрометре ES-300 (KRATOS Analytical) с использованием рентгеновского излучения  $\text{MgK}_\alpha$  ( $h\nu = 1253.6$  эВ). Калибровку спектрометра проводили по линиям  $\text{Au}4f_{7/2}$  и  $\text{Cu}2p_{3/2}$  с энергиями связи 84.0 и 932.7 эВ для металлических фольг золота и меди соответственно [15]. В качестве внутреннего стандарта для калибровки спектров использовали линию олова  $\text{Sn}3d_{5/2}$  с энергией связи максимума, равной 486.7 эВ, что соответствует кристаллическому  $\text{SnO}_2$  [7, 15]. Обработка спектров проводилась с использованием оригинальной программы XPS-Calc, апробированной ранее на модельных системах различной морфологии: наночастицы [16] и дисперсные порошковые катализаторы [5].

Каталитические свойства образцов Pd– $\text{SnO}_x$ , Pt– $\text{SnO}_x$ , Au– $\text{SnO}_x$  исследованы в реакции окисления CO методом температурно-программированной реакции ТПР- $\text{CO} + \text{O}_2$  в проточной каталитической установке. Исходная реакционная смесь содержала 0.2 об. % CO, 1 об. %  $\text{O}_2$ , 0.5 об. % Ne, баланс – гелий. Объем катализатора составлял  $0.25 \text{ см}^3$ . Объемная скорость составляла  $240000 \text{ ч}^{-1}$ . Нагрев катализатора до  $450^\circ\text{C}$  проводился со скоростью  $10^\circ\text{C мин}^{-1}$  с последующим охлаждением в реакционной смеси и повторным нагревом.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Согласно данным РФА все исследованные образцы состоят из смеси фаз металлического олова и его оксидов  $\text{SnO}$  (ICDD PDF-2 № 04-005-4540) и  $\text{SnO}_2$  (ICDD PDF-2 № 00-041-1445) (рис 1). Содержание металлического олова (ICDD PDF-2 № 01-089-4898) составляло ~25 и ~15% для исходных и обработанных в реакционной смеси образцов соответственно. Фаза металлического олова ( $\text{Sn}^0$ ) представлена крупными частицами с размером ОКР более 100–200 нм. Доля металлического олова для всех образцов снижалась после обработки в реакционной среде  $\text{CO} + \text{O}_2$  в диапазоне  $0\text{--}450^\circ\text{C}$  вследствие окисления. Основная фаза  $\text{SnO}_2$  состояла из наночастиц с размерами ОКР 4–6 нм. Ее количество увеличивалось в ходе обработки образцов в реакционной среде. Можно полагать, что частицы первично полученных частиц олова постепенно окисляются в ряду  $\text{Sn}^0 \rightarrow \text{SnO} \rightarrow \text{SnO}_2$ . (рис. 1, табл. 1).

На рентгенограммах золото и платина представлены в виде металлических частиц (ICDD

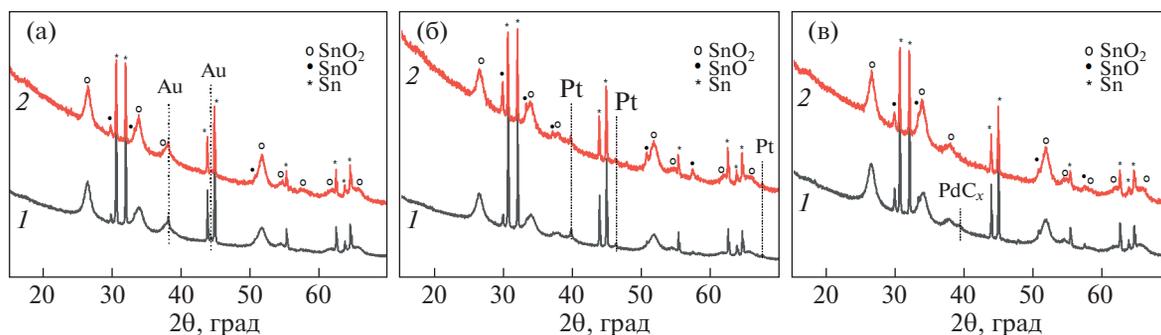


Рис. 1. Рентгенограммы образцов Au–SnO<sub>x</sub> (а), Pt–SnO<sub>x</sub> (б), Pd–SnO<sub>x</sub> (в) исходных (кривые 1 серого цвета) и после обработки при 450°C в реакционной среде (кривые 2 красного цвета).

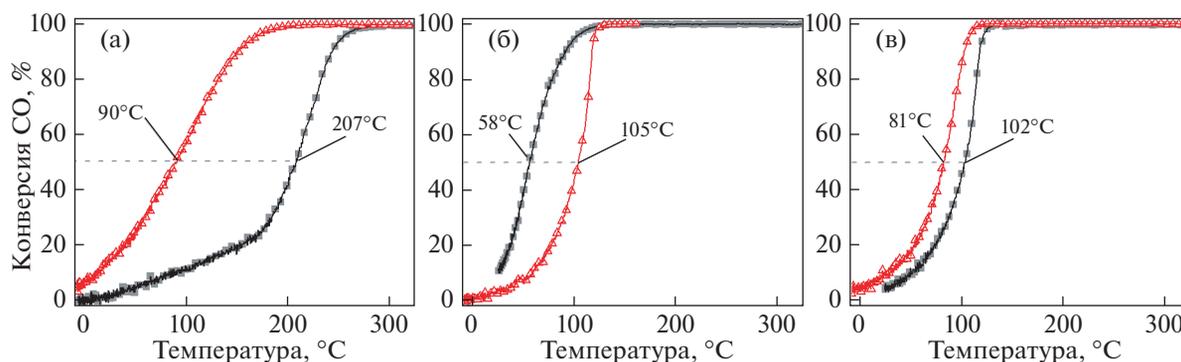


Рис. 2. Кривые конверсии CO в ТПР-CO+O<sub>2</sub> образцов Au–SnO<sub>x</sub> (а), Pt–SnO<sub>x</sub> (б), Pd–SnO<sub>x</sub> (в) исходных (черные кривые, ■) и после обработки при 450°C в реакционной среде (красные кривые, Δ).

PDF-2 № 00-004-0784 для Au и № 00-004-0802 для Pt), палладий находится в составе фазы карбида палладия PdC<sub>x</sub> (рис. 1в) [14, 16, 17]. Наибольшее изменение в результате обработки исходных катализаторов в реакционной среде претерпевал образец Pd–Sn: фаза карбида палладия полностью исчезла, какие-либо другие палладий-содержащие фазы в рентгенограммах не обнаружены (рис. 1в). Для образцов Au–SnO<sub>x</sub> и Pt–SnO<sub>x</sub> металлические фазы золота и платины сохранились, однако их обнаруживаемое методом РФА количество снижалось (табл. 1), что говорит о диспергировании золота и платины при воздействии реакционной среды.

На рис. 2а представлены температурные зависимости конверсии CO для катализаторов Au–SnO<sub>x</sub>-исх и Au–SnO<sub>x</sub>-450. Исходный катализатор проявляет слабую низкотемпературную активность, значения температуры 10 и 50% конверсии CO ( $T_{10}$  и  $T_{50}$ ) составили 87 и 206°C соответственно. Увеличение конверсии CO происходило очень медленно, конверсия CO начинала заметно повышаться при температурах только выше 180°C. В ходе второго нагрева катализатор проявлял значительно более высокую низкотемпера-

турную активность — значения  $T_{10}$  и  $T_{50}$  снизились до 10 и 90°C соответственно. Несмотря на медленный выход на стопроцентную конверсию CO, обработанный в реакционной смеси катализатор обладает активностью при комнатной температуре и ниже вплоть до 0°C.

На рис. 2б представлены температурные зависимости конверсии CO для катализаторов Pt–SnO<sub>x</sub>-исх и Pt–SnO<sub>x</sub>-450. Данные показывают, что исходный катализатор проявлял высокую низкотемпературную активность и значения  $T_{10}$  и  $T_{50}$  составили 26 и 58°C соответственно. После обработки в реакционной смеси активность катализатора снижается, значения  $T_{10}$  и  $T_{50}$  существенно повышаются до 57 и 105°C. На рис. 2в представлены температурные зависимости конверсии CO для катализаторов Pd–SnO<sub>x</sub>-исх и Pd–SnO<sub>x</sub>-450. Из представленных данных видно, что катализаторы Pd–SnO<sub>x</sub> проявляют низкотемпературную активность при  $T < 100^\circ\text{C}$ , однако не обладают высокой активностью при комнатной температуре и ниже. Значения  $T_{10}$  и  $T_{50}$  составили 49 и 102°C соответственно для исходного катализатора. Прогрев в реакционной смеси до 450°C приводит к активации катализатора, и его значе-

Таблица 1. Данные РФА и РФЭС

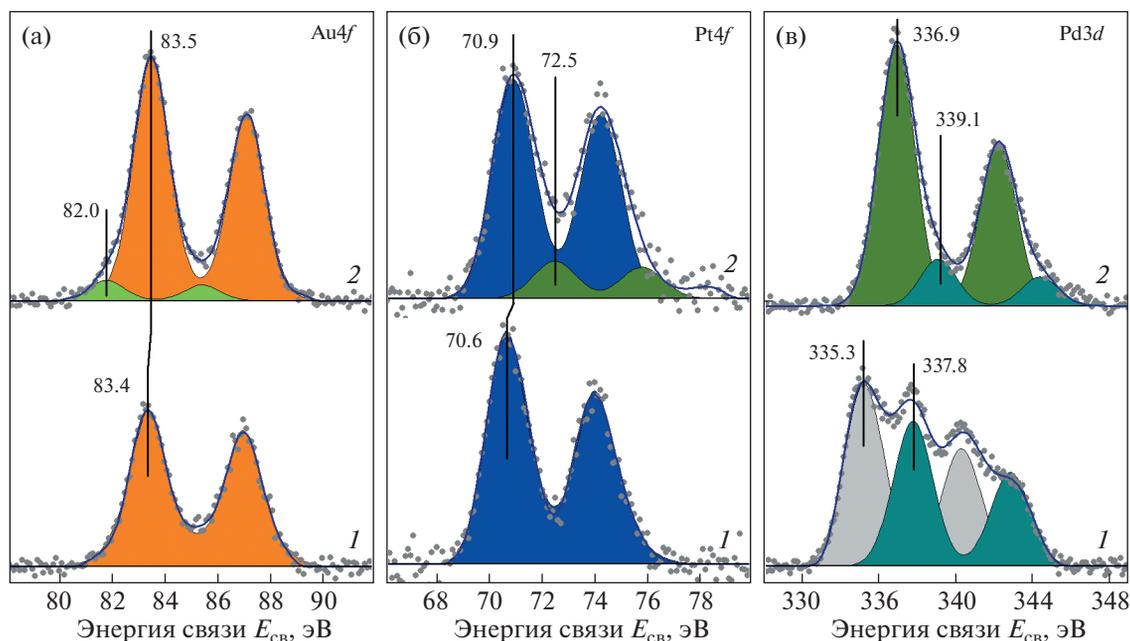
Образец	РФА		РФЭС	Данные РФЭС для активных компонентов (Au/Pt/Pd)		
	Фазовый состав, %	<i>D</i> , нм	Sn/O	вес. %	<i>E</i> <sub>св</sub> , эВ	Интерпретация
Pd–SnO <sub>x</sub> -исх	Sn – 18.5	>100	0.43	3.2	335.3	карбид PdC <sub>x</sub> [14] Pd <sup>2+</sup> –SnO <sub>x</sub> [22, 23] PdC <sub>x</sub> /Pd <sup>2+</sup> = 1.3
	SnO – 3	–			337.8	
	SnO <sub>2</sub> – 78.5	4.2				
	PdC <sub>x</sub> – ? <sup>a</sup>	–				
Pd–SnO <sub>x</sub> -450	Sn – 14.5	>100	0.47	2.5	336.9	Pd <sup>2+</sup> , PdO наночастицы [14, 20] Сателлитная структура PdO [20] Pd <sub>sat</sub> /PdO = 0.15
	SnO – 4.5	–			339.1	
	SnO <sub>2</sub> – 81	5.2				
Pt–SnO <sub>x</sub> -исх	Sn – 25	>200	0.45	1.0	70.6	Pt <sup>0</sup> кластеры/наночастицы
	SnO – 2.5	–				
	SnO <sub>2</sub> – 70.5	5.2(6)				
	Pt – 2	–				
Pt–SnO <sub>x</sub> -450	Sn – 16.5	>100	0.49	1.2	70.9	Pt <sup>δ+</sup> наночастицы, EMSI-эффект Pt <sup>2+</sup> , оксид PtO, Pt <sup>2+</sup> –SnO <sub>x</sub> [5, 15, 19] Pt <sup>δ+</sup> /Pt <sup>2+</sup> = 6.4
	SnO – 7	–			72.5	
	SnO <sub>2</sub> – 75	4.7(3)				
	Pt – 1.5	–				
Au–SnO <sub>x</sub> -исх	Sn – 21.5	>200	0.46	1.5	83.4	Au <sup>0</sup> кластеры/наночастицы
	SnO – 1.5	–				
	SnO <sub>2</sub> – 74.5	6.7(6)				
	Au – 2.5	–				
Au–SnO <sub>x</sub> -450	Sn – 18	>100	0.52	2.0	82.0	Au <sup>δ-</sup> , EMSI <sup>a</sup> -эффект [12] Au <sup>0</sup> кластеры/наночастицы Au <sup>δ-</sup> /Au <sup>0</sup> = 0.08
	SnO – 2.5	–			83.5	
	SnO <sub>2</sub> – 77.5	6.1(2)				
	Au – 2	–				

<sup>a</sup>Не определяется надежно количественным анализом.

ния  $T_{10}$  и  $T_{50}$  понижаются до 26 и 81°C соответственно.

Сравнивая данные для трех типов катализаторов, можно заметить, что обработка в реакционной среде CO + O<sub>2</sub> при 450°C приводит к разному типу воздействия на катализатор. Так, в случае Pd–SnO<sub>x</sub>-катализаторов происходило небольшое увеличение активности, а в случае системы Au–SnO<sub>x</sub> наблюдался значительный активационный эффект так, что  $T_{50}$  снижалась более чем на 100°C и катализатор Au–SnO<sub>x</sub> демонстрировал активность близкую к активности Pd–SnO<sub>x</sub>-катализатора при комнатной температуре. В противоположность рассмотренным выше системам катализатор Pt–SnO<sub>x</sub> терял активность в результате воздействия реакционной среды и температуры.

Для установления причин различного поведения катализаторов в ходе активации в реакционной среде был применен метод РФЭС. Анализ спектров Sn3*d* показал, что во всех образцах олово представлено в единственном состоянии Sn<sup>4+</sup>, а стехиометрия Sn : O ≈ 0.5, что соответствует SnO<sub>2</sub>. Из комбинации данных РФА и РФЭС следует, что носитель SnO<sub>x</sub> представляет собой структуру “ядро–оболочка”, в которой металлическое олово является ядром, а оболочкой служит окисленное олово SnO<sub>2</sub>. Согласно данным РФЭС, концентрация активных компонентов (Pt, Pd, Au) в зоне анализа значительно различается – от 3 вес. % для палладия до 1 вес. % в случае платины (табл. 1). В образцах катализаторов после активации в реакционной среде интенсивность сигнала от активного компонента на поверхности, по данным РФЭС, меняется – для золота и платины



**Рис. 3.** Разложение на индивидуальные компоненты РФЭ-спектров Au4f, Pt4f, Pd3d для образцов Au–SnO<sub>x</sub> (а), Pt–SnO<sub>x</sub> (б), Pd–SnO<sub>x</sub> (в) исходных (кривые 1) и после обработки при 450°C в реакционной среде (кривые 2) соответственно.

увеличивается, а для палладия снижается (табл. 1). В этой связи необходимо отметить, что увеличение сигнала в спектроскопии РФЭС для элементов нанесенных систем связано с диспергированием частиц или их выходом на внешнюю поверхность носителя, снижение — со спеканием или уходом в объем фазы носителя.

Исходные катализаторы Au–SnO<sub>x</sub> и Pt–SnO<sub>x</sub> характеризуются единственными состояниями золота и платины с энергиями связи 83.4 и 70.6 эВ соответственно (рис. 3а, б). Оба этих значения на 0.5–0.6 эВ ниже эталонных значений для металлического золота и платины [15]. Такой сдвиг может быть объяснен в рамках поверхностного сдвига для малых наночастиц, когда доля низкокоординированных атомов на поверхности возрастает [18]. Другое возможное объяснение — эффект электронного металл-оксидного взаимодействия с носителем (EMSI), характерного для полупроводниковых систем, таких как оксид титана и оксид олова [12]. В случае любой из возможных интерпретаций золото и платина в катализаторах Au–SnO<sub>x</sub> и Pt–SnO<sub>x</sub> являются металлическими частицами.

Для катализатора Au–SnO<sub>x</sub>-450 после обработки в реакционной среде эффект электронного переноса от носителя сохраняется. Энергия связи основного состояния золота меньше, чем энергия связи массивного металла. При этом возникает дополнительное состояние с энергией связи  $E_{cb}(Au4f_{7/2}) = 82.0$  эВ (рис. 3а, кривая 2), которое,

наиболее вероятно, можно отнести к атомам золота в состоянии Au<sup>δ-</sup>, локализованным по границе наночастиц, плотно контактирующих с SnO<sub>2</sub> вследствие эффекта EMSI [12].

Обработка в реакционной среде катализатора Pt–SnO<sub>x</sub>-450 также приводит к формированию двух состояний платины (рис. 3б, кривая 2). Для основной формы платины энергия связи увеличивается до 70.9 эВ, указывая на образование слабозаряженных кластеров с состоянием платины Pt<sup>δ+</sup>. Второе состояние платины характеризуется  $E_{cb}(Pt4f_{7/2}) = 72.5$  эВ, что соответствует ионам Pt<sup>2+</sup> в составе индивидуальных частиц оксида PtO [19] или инкорпорированных в катионные вакансии оксидной решетки носителя. Для одноионных центров Pt<sup>2+</sup>–CeO<sub>2</sub> принята повышенная энергия связи  $E_{cb} = 73.0–73.1$  эВ [5]. Для Pt<sup>2+</sup>–SnO<sub>2</sub> одноионных центров данная энергия может быть снижена примерно на 0.5 эВ вследствие эффекта EMSI.

Исходный катализатор Pd–SnO<sub>x</sub> содержит два состояния палладия, характеризуемых  $E_{cb} = 335.3$  и 337.8 эВ (рис. 3в, табл. 1), которые могут быть отнесены к карбиду палладия PdC<sub>x</sub> [14, 21] и ионам палладия, стабилизированных носителем Pd<sup>2+</sup>–SnO<sub>x</sub> [22, 23] соответственно. Катализатор Pd–SnO<sub>x</sub>-450 после активации в реакционной среде характеризуется основным состоянием палладия с  $E_{cb}(Pd3d_{5/2}) = 336.9$  эВ, что соответствует оксиду PdO [14, 20]. Обобщение полученных экспериментальных данных позволяет выявить зако-

номерности влияния природы активного компонента на низкотемпературную активность катализаторов в реакции окисления СО. Так, палладий, имеющий среди всех использованных активных компонентов самое высокое сродство к кислороду, легко образует под воздействием реакционной среды индивидуальный высокодисперсный оксид PdO. Умеренная активность такого катализатора, начиная с  $T \approx 50^\circ\text{C}$ , определяется природой наночастиц PdO, в то время как носитель SnO<sub>2</sub> в этом случае служит лишь стабилизатором данных частиц.

В случае катализаторов Au–SnO<sub>x</sub> и Pt–SnO<sub>x</sub> способность активного компонента к окислению заметно ниже. В ходе воздействия реакционной среды катализаторы демонстрировали различное поведение. В случае платины происходило окисление с образованием оксида PtO или одноионных центров Pt<sup>2+</sup>, инкорпорированных в SnO<sub>2</sub>, снижая тем самым каталитическую активность. Для золотосодержащих катализаторов Au–SnO<sub>x</sub> обработка в реакционной среде не приводила к окислению активного компонента. Можно полагать, что для катализаторов Au–SnO<sub>x</sub> формируется граница контактного взаимодействия частиц золота и полупроводникового оксида SnO<sub>2</sub>, в которой атомы золота обладают избыточной электронной плотностью в виде Au<sup>δ-</sup>. Можно предположить, что локализация избыточной электронной плотности на граничных атомах золота приводит к изменению адсорбционных и реакционных характеристик как СО, так и О<sub>2</sub>, делая окисление СО на границе SnO<sub>2</sub>–Au более эффективным. Выяснение детального механизма действия катализаторов Au–SnO<sub>x</sub> будет проведено в дальнейших исследованиях.

## ВЫВОДЫ

В работе исследованы композитные каталитические системы Pt–SnO<sub>x</sub>, Pd–SnO<sub>x</sub>, Au–SnO<sub>x</sub>, синтезированные с помощью метода импульсной лазерной абляции в жидкости. Каталитическое тестирование методом термопрограммируемой реакции ТПП–СО+О<sub>2</sub> позволило установить эффекты как активации (Au–SnO<sub>x</sub>, Pd–SnO<sub>x</sub>), так и дезактивации (Pt–SnO<sub>x</sub>) катализаторов реакционной смесью. Установлено, что наблюдаемые особенности каталитического окисления СО связаны с природой взаимодействия активных компонентов с носителем. Для катализаторов Pt–SnO<sub>x</sub> и Au–SnO<sub>x</sub> обнаружен эффект электронного переноса на частицы активного компонента, приводящий к понижению наблюдаемых энергий связи линий Pt4f и Au4f в РФЭ-спектрах. В катализаторе Pd–SnO<sub>x</sub> палладий окисляется и формирует рентгеноаморфные частицы оксида

PdO, взаимодействие которых с оксидным носителем минимально. Сохранение эффекта электронного переноса в системе Au–SnO<sub>x</sub> и его усиление при воздействии реакционной среды может объяснить активность Au–SnO<sub>x</sub>-450 катализатора в окислении СО уже при 0°C.

## ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект № АААА-А21-121011390053-4).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ludykar D., Westerholma R., Almen J.* // *Sci. Total Environ.* 1999. V. 235 P. 65–69.  
[https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(99\)00190-4](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(99)00190-4)
2. *Wu M.-Ch., Kelly N.A.* // *Appl. Catal.*, B. 1998. V. 18. № 1–2. P. 79–91.  
[https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(98\)00027-7](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(98)00027-7)
3. *Selishchev D., Svintsitskiy D., Kovtunova L., Gerasimov E., Gladky A., Kozlov D.* // *Colloids Surf., A.* 2021. V. 612. P. 125959.  
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.125959>
4. *Batzill M., Diebold U.* // *Prog. Surf. Sci.* 2005. V. 79. № 2–4. P. 47–154.  
<https://doi.org/10.1016/j.progsurf.2005.09.002>
5. *Boronin A.I., Slavinskaya E.M., Figueroba A., Stadnichenko A.I., Kardash T.Yu., Stonkus O.A., Fedorova E.A., Muravev V.V., Svetlichnyi V.A., Bruix A., Neyman K.M.* // *Appl. Catal.*, B. 2021. V. 286. P. 119931.  
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2021.119931>
6. *Li L., Liu Y., Wang Q., Zhou X., Li J., Song S., Zhang H.* // *CrystEngComm.* 2019. V. 21. № 46. P. 7108–7113.  
<https://doi.org/10.1039/C9CE01301F>
7. *Slavinskaya E.M., Zadesenets A.V., Stonkus O.A., Stadnichenko A.I., Shchukarev A.V., Shubin Yu.V., Korenev S.V., Boronin A.I.* // *Appl. Catal.*, B. 2020. V. 277. P. 119275.  
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.119275>
8. *Yao L., Li Y., Ran Y., Yang Y., Zhao R., Su L., Kong Y., Ma D., Chen Y., Wang Y.* // *J. Alloys Compd.* 2020. V. 826. P. 154063.  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.154063>
9. *Li Ch.-H., Wu J., Getsoian A.B., Cavataio G., Jinschek J.R.* // *Chem. Mater.* 2022. V. 34. № 5. P. 2123–2132.  
<https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.1c03513>
10. *Nie L., Mei D., Xiong H., Peng B., Ren Zh., Hernandez X.I.P., DeLaRiva A., Wang M., Engelhard M.H., Kovarik L., Datye A.K., Wang Y.* // *Science.* 2017. V. 358. P. 1419–1423.  
<https://doi.org/10.1126/science.aao210>
11. *Fu Q., Wagner Th.* // *Surf. Sci. Rep.* 2007. V. 62. P. 431–498.  
<https://doi.org/10.1016/j.surfrep.2007.07.001>
12. *Liu N., Xu M., Yang Y., Zhang Sh., Zhang J., Wang W., Zheng L., Hong S., Wei M.* // *ACS Catal.* 2019. V. 9.

- P. 2707–2717.  
<https://doi.org/10.1021/acscatal.8b04913>
13. Forsythe R.C., Cox C.P., Wilsey M.K., Müller A.M. // Chem. Rev. 2021. V. 121. P. 7568–7637.  
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.0c01069>
14. Slavinskaya E.M., Kardash T.Yu., Stonkus O.A., Gulyayev R.V., Lapin I.N., Svetlichnyi V.A., Boronin A.I. // Catal. Sci. Technol. 2016. V. 6. № 17. P. 6650–6666.  
<https://doi.org/10.1039/C6CY00319B>
15. Moulder J.F., Stickle W.F., Sobol P.E., Bomben K.D. Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy. Perkin-Elmer Corp., Eden Prairie, MN, 1992.
16. Slavinskaya E.M., Stadnichenko A.I., Muravyov V.V., Kardash T.Yu., Derevyannikova E.A., Zaikovskii V.I., Stonkus O.A., Lapin I.N., Svetlichnyi V.A., Boronin A.I. // ChemCatChem. 2018. V. 10. № 10. P. 2232–2247.  
<https://doi.org/10.1002/cctc.201702050>
17. Stadnichenko A.I., Slavinskaya E.M., Fedorova E.A., Goncharova D.A., Zaikovskii V.I., Kardash T.Yu., Svetlichnyi V.A., Boronin A.I. // J. Struct. Chem. 2021. V. 62. № 12. P. 1918–1934.  
<https://doi.org/10.1134/S0022476621120118>
18. Egelhoff W.F. Jr. // Surf. Sci. Rep. 1987. V. 6. № 6–8. P. 253–415.  
[https://doi.org/10.1016/0167-5729\(87\)90007-0](https://doi.org/10.1016/0167-5729(87)90007-0)
19. Svintsitskiy D.A., Kibis L.S., Stadnichenko A.I., Koscheev S.V., Zaikovskii V.I., Boronin A.I. // ChemPhysChem. 2015. V. 16. № 15. P. 3318–3324.  
<https://doi.org/10.1002/cphc.201500546>
20. Kibis L.S., Titkov A.I., Stadnichenko A.I., Koscheev S.V., Boronin A.I. // Appl. Surf. Sci. 2009. V. 255. P. 9248–9254.  
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2009.07.011>
21. Teschner D., Révay Z., Borsodi J., Hävecker M., Knop-Gericke A., Schlögl R., Milroy D., Jackson S.D., Torres D., Sautet P. // Angew. Chem., Int. Ed. 2008. V. 47. P. 9274–9278.  
<https://doi.org/10.1002/anie.200802134>
22. Guo L., Tian Y., Li J., Zhao D., Yu X., Ding T., Jiang Z., Li X. // Catal. Today. 2020. V. 355. P. 358–365.  
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.08.063>
23. Mirkelamoglu B., Karakas G. // Appl. Catal., A. 2006. V. 299. P. 84–94.  
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2005.10.003>

## THE INFLUENCE OF ACTIVE COMPONENT–SUPPORT INTERACTION ON THE LOW-TEMPERATURE ACTIVITY OF METAL-OXIDE CATALYSTS IN CO OXIDATION

A. I. Stadnichenko<sup>a</sup>, E. M. Slavinskaya<sup>a</sup>, E. D. Fakhрутdinova<sup>b</sup>, T. Yu. Kardash<sup>a</sup>,  
V. A. Svetlichnyi<sup>b</sup>, and A. I. Boronin<sup>a, #</sup>

<sup>a</sup>Federal Research Center Boreskov Institute of Catalysis, 630090 Novosibirsk, Russian Federation

<sup>b</sup>National research Tomsk State University, 634050 Tomsk, Russian Federation

<sup>#</sup>E-mail: boronin@catalysis.ru

Pt–SnO<sub>x</sub>, Pd–SnO<sub>x</sub>, and Au–SnO<sub>x</sub> composite catalysts were synthesized by pulsed laser ablation. Catalytic tests in the CO + O<sub>2</sub> reaction showed that both partial deactivation of catalysts (Pt–SnO<sub>x</sub>) and their activation (Au–SnO<sub>x</sub>) can occur under the influence of the reaction medium. The Pd–SnO<sub>x</sub> catalyst possesses a high activity already in the initial state and the effect of the reaction medium is weakly expressed. It is shown that gold and platinum are mainly in the metallic state, while palladium is in the form of PdO nanoparticles. For Pt–SnO<sub>x</sub> and Au–SnO<sub>x</sub> catalysts, the effect of electron transfer between the particles of the active components and the support was found. In the case of the Au–SnO<sub>x</sub> system, the effect of electron donation from the support is observed, which is enhanced by the action of the reaction medium. It is assumed that this effect determines the low-temperature activity of the catalyst in the CO oxidation reaction.

**Keywords:** catalyst, CO oxidation, tin oxide, gold, platinum, palladium, pulsed laser ablation, photoelectron spectroscopy

УДК 544.47

## КАТАЛИЗАТОРЫ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОКИСЛЕНИЯ СО НА ОСНОВЕ ПЛАТИНЫ, CeO<sub>2</sub> И УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК<sup>§</sup>

© 2022 г. Л. С. Кибис<sup>1</sup>, А. Н. Коробова<sup>1</sup>, А. В. Задесенец<sup>2</sup>, А. В. Романенко<sup>1</sup>, Т. Ю. Кардаш<sup>1</sup>, О. А. Стонкус<sup>1</sup>, С. В. Коренев<sup>2</sup>, О. Ю. Подъячева<sup>1</sup>, Е. М. Славинская<sup>1</sup>, А. И. Боронин<sup>1,\*</sup>

Поступило 22.06.2022 г.

После доработки 05.08.2022 г.

Принято к публикации 19.08.2022 г.

В работе были изучены нанокompозитные катализаторы на основе высокодисперсных частиц платины и оксида церия, закрепленных на поверхности углеродных нанотрубок. Композиты были получены с использованием комплексов (Me<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>[Pt<sub>2</sub>(μ-OH)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>8</sub>] в качестве предшественника платины. Подобный метод синтеза способствовал закреплению наночастиц, кластеров и одиночных атомов/ионов платины на поверхности как оксида церия, так и углеродного материала. Исследование каталитической активности образцов показало, что высокодисперсные металлические формы платины, стабилизированные непосредственно на поверхности углеродных нанотрубок, способствуют эффективному окислению СО при его низких концентрациях в реакционной смеси при комнатной температуре, в том числе в присутствии паров воды. Для протекания реакции низкотемпературного окисления СО при более высоких концентрациях оксида углерода в реакционной смеси необходимо формирование новых активных центров за счет взаимодействия ионов платины с частицами оксида церия.

**Ключевые слова:** углеродные наноматериалы, платина, оксид церия, окисление СО

**DOI:** 10.31857/S2686953522700108

### ВВЕДЕНИЕ

Системы на основе Pt/CeO<sub>2</sub> известны своей высокой активностью в различных окислительных реакциях, имеющих большое практическое значение [1–3]. Дискуссии о наиболее активных состояниях платины, ответственных за протекание каталитических реакций, в первую очередь в области низких температур, продолжаются до сих пор [4]. С точки зрения оптимального использования дорогостоящего благородного металла наиболее важны системы с минимальным содержанием активного компонента (АК). В этом отношении катализаторы, содержащие изолиро-

ванные атомы/ионы платины, представляют первостепенный интерес. Однако во многих работах показано, что металлические [5, 6] или окисленные кластеры и наночастицы платины [7, 8] могут быть более активными в реакциях окисления, чем одиночные изолированные центры. С практической точки зрения также остается актуальным вопрос о том, какое влияние оказывает присутствие паров воды в реакционной смеси на каталитические свойства системы и механизм протекания реакций окисления [9, 10]. Таким образом, для установления природы активности катализаторов Pt–CeO<sub>2</sub> в реакциях окисления необходимо дальнейшее проведение фундаментальных исследований на модельных системах, содержащих активный компонент в высокодисперсном состоянии.

Известно, что за счет наличия поверхностных групп и дефектов наноструктурированные углеродные материалы могут выступать как носители, стабилизирующие дисперсные формы активных компонентов [11–13]. Ранее при исследовании Pd–CeO<sub>2</sub> композиций, нанесенных на многостенные углеродные нанотрубки (Pd–CeO<sub>2</sub>/МУНТ), нами было показано, что даже при высокой загрузке активного компонента размер частиц палладия и оксида церия, закрепленных на углеродном носителе, не превышает 2–3 нм [14]. Этот ре-

<sup>§</sup> Работа представлена в тематический выпуск “Гетерогенный катализ и защита окружающей среды”.

<sup>1</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр “Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук”, 630090 Новосибирск, Россия

<sup>2</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук, 630090 Новосибирск, Россия

\*E-mail: boronin@catalysis.ru

зультат дает основания полагать, что при переходе к платина-содержащей системе также может быть достигнута высокая дисперсность АК.

В данной работе были синтезированы Pt–CeO<sub>2</sub>/МУНТ-композиты, и исследована их активность в реакции низкотемпературного (ниже 100°C) окисления СО, в том числе в присутствии паров воды в реакционной смеси. Результаты были сопоставлены с образцами сравнения: Pt/МУНТ, не содержащим оксид церия; и Pt/CeO<sub>2</sub>, не содержащим углеродные наноматериалы. Применение комплекса физико-химических методов исследования позволило определить структуры, ответственные за каталитическую активность образцов в области низких температур, а также за окисление СО во влажной атмосфере.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

*Синтез МУНТ и катализаторов.* МУНТ получали разложением этилена в проточном реакторе на катализаторе состава 62 вес. % Fe–8 вес. % Ni–30 вес. % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при 700°C. Катализатор роста удаляли обработкой полученных МУНТ в азотной кислоте. Детали методики синтеза МУНТ приведены в работе [15].

Для получения Pt–CeO<sub>2</sub>/МУНТ- и Pt/МУНТ-композитов использовали биядерный нитратный комплекс состава (Me<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>[Pt<sub>2</sub>(μ-OH)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>8</sub>], полученный из H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>·nH<sub>2</sub>O по методике, приведенной в работах Д.Б. Васильченко и соавт. [16, 17]. Для приготовления Pt–CeO<sub>2</sub>/МУНТ катализатора (6 вес. % Pt, 20 вес. % CeO<sub>2</sub>) навески (Me<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>[Pt<sub>2</sub>(μ-OH)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>8</sub>] и (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>] растворяли в ацетоне с последующим добавлением в полученный раствор МУНТ. Взвесь обрабатывали в ультразвуковой бане и оставляли на 12 ч в плотно закрытой емкости. Растворитель удаляли упариванием до исчезновения видимых следов жидкости, а затем в сушильном шкафу при 55°C. Сухой остаток нагревали в атмосфере гелия до 350°C со скоростью 2°C мин<sup>-1</sup> и выдерживали при этой температуре 30 мин. Образец Pt/МУНТ (6 вес. % Pt) готовили аналогичным образом. Далее образцы обозначены как Pt–Ce–С и Pt–С соответственно. Удельная площадь поверхности образцов (*S*<sub>БЭТ</sub>) составила 165 и 152 м<sup>2</sup> г<sup>-1</sup> соответственно.

Образец сравнения Pt/CeO<sub>2</sub> (5 вес. % Pt, обозначен как Pt–Ce) получали пропиткой по влажной емкости свежеприготовленного оксида церия водным раствором Pt(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>. Итоговый образец Pt–Ce прокаливали на воздухе при 450°C в течение 4 ч. Оксид церия готовили осаждением раствора Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> водным раствором аммиака с последующими сушкой и прокаливанием при 450°C

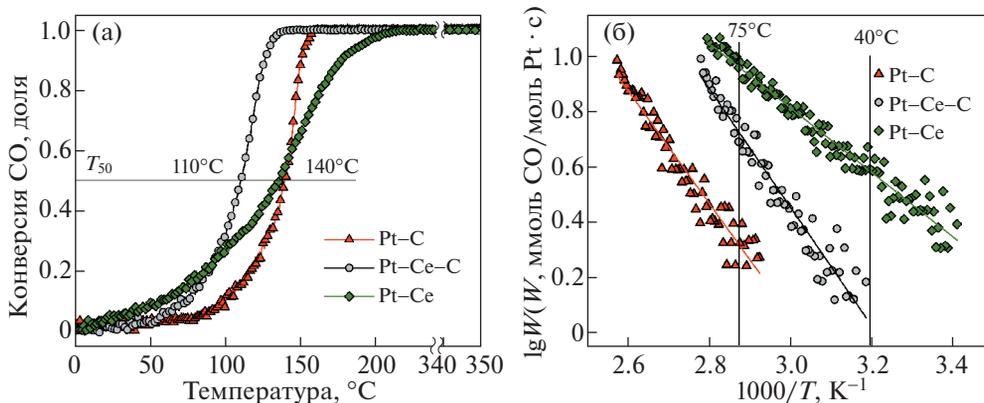
в течение 4 ч. Для образца Pt–Ce удельная площадь поверхности составила *S*<sub>БЭТ</sub> = 122 м<sup>2</sup> г<sup>-1</sup>.

*Исследование катализаторов физико-химическими методами.* Дифрактограммы получены на дифрактометре STOE STADI MP (Германия) с использованием MoK<sub>α1</sub>-излучения (λ = 0.70926 Å) и детектора DECTRIS MYTHEN. Для формирования первичного пучка применялся изогнутый Ge (111) монохроматор. Сканирование проводилось в интервале углов 2θ = 5–40°.

Данные рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) получены на спектрометре ES300 (KRATOS Analytical, Великобритания) с использованием рентгеновского излучения MgK<sub>α</sub> (hν = 1253.6 эВ). В качестве внутреннего стандарта для калибровки энергетической шкалы спектров использовалась линия углерода C1s с энергией связи 284.4 эВ, характерной для углерода в составе МУНТ.

Исследование методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) выполнено на микроскопе Thermo Fisher Scientific Themis Z (Нидерланды) с двухкорректорной системой регуляции астигматизма при ускоряющем напряжении 200 кВ. Локальный элементный анализ был выполнен с помощью метода энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии с использованием детектора Super-X EDX (Thermo Fisher Scientific). Темнопольные фотографии получены при помощи сканирующего трансмиссионного электронного микроскопа (СПЭМ, англ. *Scanning Transmission Electron Microscope*, STEM) с использованием HAADF (*High-Angle Annular Dark-Field*) детектора.

*Изучение каталитической активности.* Исследование проводили на установке с проточным реактором с анализом состава газовой смеси квадрупольным масс-спектрометром RGA 200 (SRS). Эксперименты проводили в режиме температурно-программируемой реакции СО + О<sub>2</sub> (ТПР-СО+О<sub>2</sub>) в ходе линейного нагрева со скоростью 10°C мин<sup>-1</sup>. Исходная смесь, содержащая 0.2 об. % СО, 1 об. % О<sub>2</sub>, 0.5 об. % Ne, гелий – балланс, подавалась в реактор, предварительно охлажденный до –40°C, со скоростью 1000 см<sup>3</sup> мин<sup>-1</sup>. Эксперименты ТПР-СО+О<sub>2</sub> включали три цикла нагрева образцов до 350°C с промежуточным охлаждением в реакционной смеси. В настоящей статье приведены данные ТПР-СО+О<sub>2</sub>, полученные в ходе третьего нагрева. Навески образцов составляли по 0.1 г, а размер гранул катализаторов – 0.25–0.5 мм (Pt–Ce) и 0.1–0.14 мм (Pt–Ce–С и Pt–С). Эксперименты в изотермическом режиме проводили при температуре 20°C; состав исходной реакционной смеси: 100 м. д. СО, 5 об. % О<sub>2</sub>, 0.5 об. % Ne, 0 или 2.8 об. % Н<sub>2</sub>O (что соответствовало 100% влажности при 20°C) и скорости реак-



**Рис. 1.** (а) Зависимости конверсии СО от температуры при проведении экспериментов в режиме ТПР-СО+О<sub>2</sub> для катализаторов Pt–Ce–C, Pt–C и Pt–Ce; (б) рассчитанные зависимости скоростей реакции от температуры в Аррениусовских координатах.

ционной смеси 100 см<sup>3</sup> мин<sup>-1</sup>. Скорость реакции рассчитывали по формуле:

$$W \left( \frac{\text{ммоль СО}}{\text{моль Pt} \times \text{сек}} \right) = \frac{C_{\text{СО}}^0 \times X \times V_{\text{PC}}}{M_{\text{Pt}}},$$

где  $C_{\text{СО}}^0$  – исходная концентрация СО (ммоль см<sup>-3</sup>),  $X$  – конверсия СО (доля),  $V_{\text{PC}}$  – скорость реакционной смеси (см<sup>3</sup> с<sup>-1</sup>),  $M$  – содержание Pt (моль). Величины кажущейся (эффективной) энергии активации ( $E_a$ ) определяли из температурной зависимости скорости реакции. Скорости реакции и величины  $E_a$  рассчитывали с использованием начальных участков кинетической кривой (до значений конверсии СО не более 0.2) для исключения влияния диффузионных ограничений [8].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Зависимости конверсии СО от температуры для образцов Pt–Ce–C, Pt–C и Pt–Ce приведены на рис. 1а.

Образец Pt–Ce–C демонстрирует активность в реакции окисления СО в области температур ниже 100 °С. Температура 50% конверсии СО ( $T_{50}$ ) составляет 110 °С. Образец Pt–Ce также демонстрирует конверсию СО уже при температурах выше 30 °С. Для образца Pt–C кривая конверсии СО смещается в область более высоких температур, а  $T_{50}$  возрастает до 140 °С. Для более детального сопоставления активности катализаторов были рассчитаны скорости реакции при температурах 40 и 75 °С, а также энергии активации реакции ( $E_a$ ) (рис. 1б). Полученные данные приведены в табл. 1. Скорость реакции увеличивается в ряду Pt–C → Pt–Ce–C → Pt–Ce при обеих температурах.

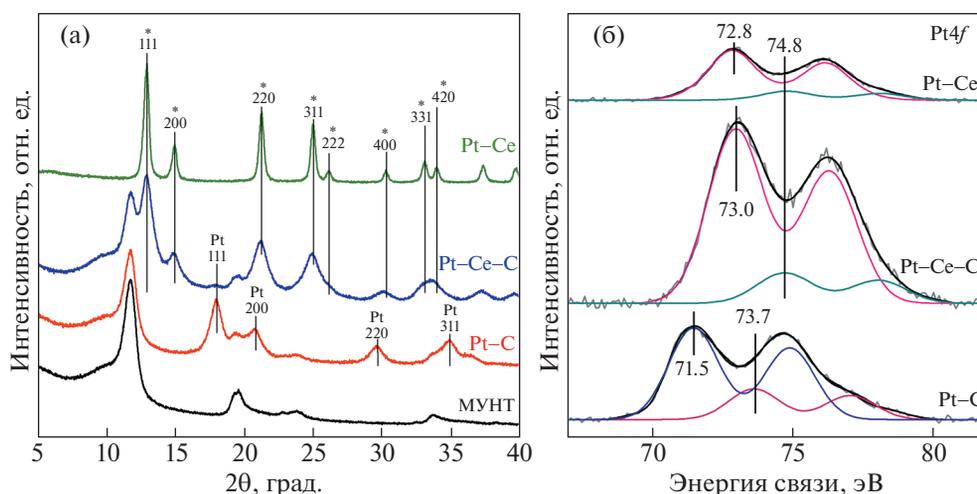
Дифрактограммы изученных образцов приведены на рис. 2а.

Дифрактограмма катализатора Pt–C, помимо рефлексов, соответствующих рассеянию от углеродного носителя, содержит дополнительные широкие рефлексы металлической платины (ICDD PDF-2 #00-004-0802) (рис. 2а). Для образца Pt–Ce–C наблюдаются рефлексы фаз МУНТ и CeO<sub>2</sub> (ICDD PDF-2 #00-034-0394). Также на дифрактограмме образца Pt–Ce–C можно отметить наличие широкого малоинтенсивного максимума на месте рефлекса 111 металлической платины, что может свидетельствовать о присутствии небольшого количества этой фазы в образце. На дифрактограмме образца Pt–Ce присутствуют только пики, относящиеся к фазе диоксида церия.

Для оценки размеров областей когерентного рассеяния (ОКР) и параметра микроискажений фаз CeO<sub>2</sub> и Pt было проведено полнопрофильное моделирование методом Ритвельда (табл. 2). Можно видеть, что использование МУНТ в качестве носителя приводит к формированию дисперсных частиц платины и оксида церия с размером ОКР порядка 2–3 нм и высоким параметром микронапряжений, свидетельствующим о высокой дефектности образующихся частиц.

**Таблица 1.** Значение скоростей реакции  $W$  при 40 и 75 °С, а также величины энергии активации для образцов Pt–Ce–C, Pt–C, Pt–Ce

Образец	$W$ , ммоль СО/моль Pt × с		$E_a$ , ккал моль <sup>-1</sup>
	40 °С	75 °С	
Pt–C	0.4	2.1	9.4 ± 0.5
Pt–Ce–C	1.1	5.3	9.9 ± 0.5
Pt–Ce	3.9	9.3	5.4 ± 0.5



**Рис. 2.** (а) Дифрактограммы для образцов МУНТ, Pt–С, Pt–Се–С и Pt–Се. Рефлексы, соответствующие фазе  $\text{CeO}_2$ , обозначены (\*); (б) рентгеновские фотоэлектронные спектры  $\text{Pt}4f$  для катализаторов Pt–С, Pt–Се–С и Pt–Се. Спектры приведены после нормирования на интегральную интенсивность спектра  $\text{Ce}3d$ .

Зарядовое состояние платины на поверхности катализаторов изучено методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Спектр  $\text{Pt}4f$ -образца Pt–С (см. рис. 2б) содержит основной дублет с энергией связи  $E_{\text{св}}(\text{Pt}4f_{7/2}) = 71.5$  эВ, относящийся к дисперсным металлическим частицам платины [18]. В спектре также присутствует дублет с  $E_{\text{св}}(\text{Pt}4f_{7/2}) = 73.8$  эВ, соответствующий окисленным формам платины  $\text{Pt}^{4+}$  [19, 20]. Для образца Pt–Се–С наблюдается состояние с  $E_{\text{св}}(\text{Pt}4f_{7/2}) = 73.0$  эВ, которое может быть отнесено к одиночным ионным формам  $\text{Pt}^{2+}$ , стабилизированным на поверхности  $\text{CeO}_2$  в плоско-квадратном окружении [21]. Дублет с  $E_{\text{св}}(\text{Pt}4f_{7/2}) = 74.8$  эВ соответствует состоянию платины  $\text{Pt}^{4+}$  [22]. Спектр  $\text{Pt}4f$ -образца Pt–Се также указывает на два состояния платины с  $E_{\text{св}}(\text{Pt}4f_{7/2}) 72.8$  и  $74.8$  эВ, соответствующие формам  $\text{Pt}^{2+}$  и  $\text{Pt}^{4+}$ . Ранее аналогичные состояния платины были зарегистрированы при изучении катализаторов Pt/CeO<sub>2</sub>, полученных с использованием  $(\text{Me}_4\text{N})_2[\text{Pt}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{NO}_3)_8]$  в качестве предшественника платины [17]. Таким образом, данные метода РФЭС показывают, что в случае образцов

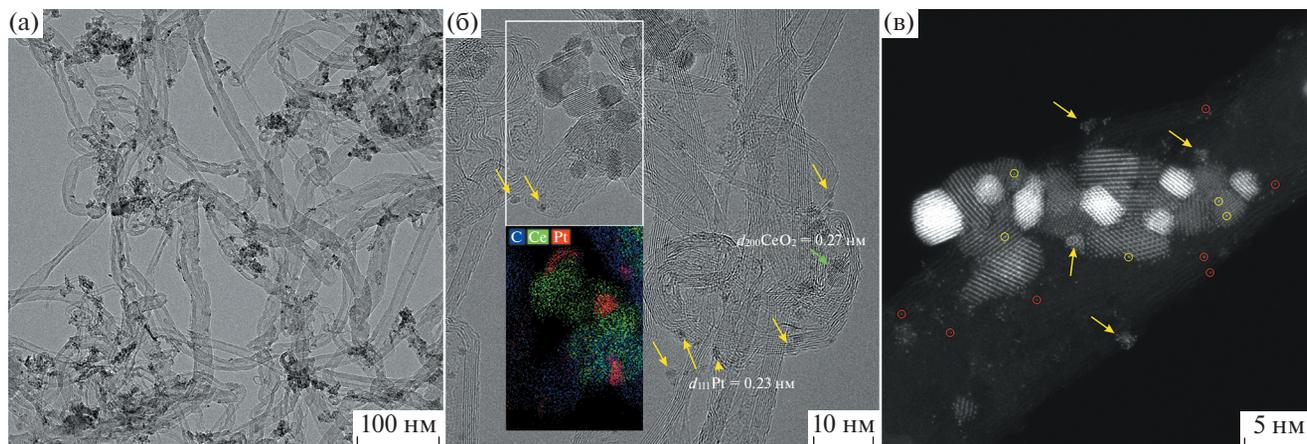
Pt–Се–С и Pt–Се платина находится в окисленном состоянии вследствие взаимодействия платины с оксидом церия. В образце Pt–С основным является металлическое состояние платины, однако определенная доля окисленных форм  $\text{Pt}^{4+}$  (~25%) также присутствует. Более низкая интенсивность линии  $\text{Pt}4f$  для образца Pt–С относительно Pt–Се–С связана с формированием более крупных металлических частиц платины.

По данным ПЭМ использование углеродных материалов в качестве носителя способствует стабилизации платины и оксида церия в высокодисперсном состоянии. На поверхности МУНТ наблюдаются как одиночные наночастицы, так и небольшие агломераты наночастиц размером не более 30 нм (рис. 3а,б).

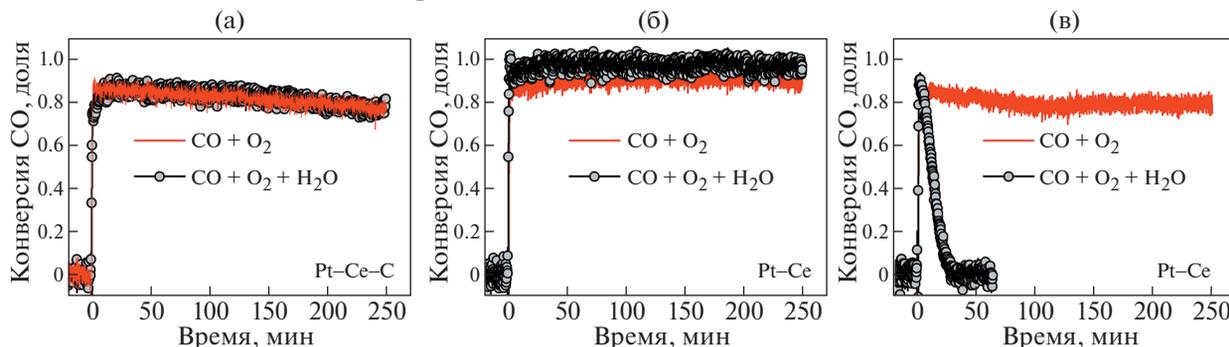
Анализ межплоскостных расстояний, а также данные EDX-картирования, указывают на то, что агломераты включают в себя наночастицы  $\text{CeO}_2$  размером 2–10 нм и наночастицы металлической платины размером 1–4 нм. Единичные наночастицы, локализующиеся на поверхности МУНТ и не входящие в состав агломератов, имеют меньший размер. Одиночные наночастицы  $\text{CeO}_2$  имеют размер не более 4 нм, но число таких частиц невелико (одна из таких частиц отмечена зеленой стрелкой на рис. 3б). Большая часть одиночных наночастиц на поверхности МУНТ имеет размер 1–2 нм. EDX-анализ показал присутствие платины в их составе, а межплоскостные расстояния соответствуют металлической платине. Поскольку данные РФЭС показывают наличие только окисленных форм платины, нельзя исключить, что формирование металлических частиц Pt происходит под воздействием электронного пучка [8].

**Таблица 2.** Размер ОКР ( $D$ ) и микронапряжения ( $\Delta d/d$ ,  $d$  – межплоскостное расстояние) фаз  $\text{CeO}_2$  и Pt для катализаторов. В скобках приведено среднее квадратичное отклонение полученного значения

Образец	$\text{CeO}_2$		Pt	
	$D$ , нм	$\Delta d/d$	$D$ , нм	$\Delta d/d$
Pt–С	–	–	2.8(2)	0.19(3)
Pt–Се–С	3.2(1)	0.22(3)	≈2	–
Pt–Се	12(1)	0.093(2)	–	–



**Рис. 3.** Катализатор Pt–Ce–C: (а) ПЭМ-снимок; (б) ПЭМВР-снимок и EDX-картирование отмеченного прямоугольником участка; (в) HAADF-STEM-снимок. Желтые стрелки указывают на наночастицы платины; желтыми кругами обведены единичные атомы платины в структуре CeO<sub>2</sub>; красными кругами – единичные атомы Pt и Ce; зеленая стрелка указывает на наночастицу CeO<sub>2</sub> размером до 4 нм.



**Рис. 4.** Конверсия CO в изотермическом режиме при температуре 20°C в присутствии и в отсутствие воды в реакционной смеси для катализаторов (а) Pt–Ce–C, (б) Pt–C, (в) Pt–Ce. Время “0 мин” соответствует моменту времени подачи реакционной смеси в реактор.

Исследование катализатора в режиме HAADF-STEM позволило установить присутствие на поверхности МУНТ одиночных атомов и субнаноразмерных скоплений атомов (рис. 3в). Вследствие неоднородности контраста углеродного материала затруднительно однозначно определить, к какому элементу (Pt или Ce) относятся наблюдаемые одиночные атомы. Вероятнее всего, на поверхности МУНТ присутствуют оба типа атомов. Также на данном снимке виден агрегат наночастиц Pt и CeO<sub>2</sub>. Неоднородность изображения периодической решетки CeO<sub>2</sub> свидетельствует о присутствии атомов платины (яркие точки, обведенные желтыми кругами на рис. 3в) в структуре частиц CeO<sub>2</sub>.

Таким образом, данные ПЭМ подтверждают формирование высокодисперсных форм активных компонентов (наночастиц, кластеров и одиночных атомов/ионов) при их закреплении на поверхности МУНТ. При этом для образца Pt–Ce–C стабилизация дисперсных форм платины происходит как на поверхности МУНТ, так и на оксиде церия.

На рис. 4 показаны зависимости конверсии CO от времени при проведении стационарных каталитических экспериментов в смесях CO + O<sub>2</sub> и CO + O<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O при температуре 20°C.

Все образцы демонстрировали высокую активность и хорошую стабильность каталитических характеристик в сухой смеси с сохранением конверсии CO на уровне выше 70%. При проведении реакции окисления CO во влажной атмосфере каталитические свойства образцов значительно отличались. Так, для образцов на основе МУНТ (Pt–C и Pt–Ce–C) добавление паров воды в реакционную смесь практически не оказывало влияния на величину конверсии CO. Однако активность “безуглеродного” образца Pt–Ce в присутствии паров воды резко снижалась: падение конверсии CO практически до нуля происходило в течение первых 25 мин эксперимента.

Отсутствие активности катализатора Pt–Ce и высокая активность катализатора Pt–C в присутствии паров воды позволяют заключить, что устойчивость образца Pt–Ce–C во влажной реакционной смеси обусловлена теми формами пла-

тины, которые локализованы не на частицах оксида церия, а стабилизированы непосредственно на носителе – МУНТ.

Наблюдаемые отличия в каталитической активности образцов различного состава могут быть связаны с влиянием  $\text{CeO}_2$  на состояние платины. Высокодисперсные частицы платины, стабилизированные на поверхности МУНТ, находятся, в основном, в металлическом состоянии; а в присутствии оксида церия платина переходит в ионное состояние за счет сильного контактного взаимодействия с  $\text{CeO}_2$  (см. рис. 2б). Отличия в природе активных центров катализаторов Pt–С и Pt–Се приводят к реализации разных механизмов реакции окисления СО. Для катализаторов, содержащих ионные состояния платины, характерен механизм Марса–ван Кревелена [23]. Решеточный кислород  $\text{CeO}_2$  способствует эффективному реокислению (регенерации) высокодисперсных ионных форм платины, обеспечивая высокие значения каталитических характеристик образцов (см. рис. 1). Однако в присутствии паров воды, как видно из данных на рис. 4, ионные состояния платины не обеспечивают стабильное функционирование катализатора. На металлических частицах платины, наиболее вероятно, реализуется механизм Лэнгмюра–Хиншельвуда [24], подразумевающий активацию обоих реагентов на поверхности  $\text{Pt}^0$ . Поскольку теплота и скорость адсорбции СО на металлических частицах выше, чем кислорода  $\text{O}_2$ , то при низких температурах происходит так называемое “отравление” поверхности молекулами СО, для преодоления которого необходимо повышение температуры или относительной концентрации кислорода в реакционной смеси [24]. По-видимому, вследствие подобного “отравления” поверхности конверсия СО для катализатора Pt–С наблюдалась при более высоких температурах в сравнении с образцами Pt–Се–С и Pt–Се (рис. 1а). Однако, при повышении относительной концентрации кислорода в реакционной смеси, а также с увеличением времени контакта в 10 раз, происходило значительное увеличение конверсии СО при низких температурах (рис. 4б). Введение в реакционную смесь паров воды практически не влияло на изменение скорости химической реакции. Фактически это означает, что адсорбция  $\text{H}_2\text{O}$  не ингибирует адсорбцию СО и  $\text{O}_2$ , по-видимому, вследствие низкой теплоты адсорбции  $\text{H}_2\text{O}$  на высокодисперсных металлических частицах платины.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе показано, что использование многостенных углеродных нанотрубок в качестве носителя способствует закреплению активных компонентов – платины и оксида церия в высокодис-

персном состоянии. Центрами стабилизации частиц платины могут выступать как оксид церия, так и углеродные нанотрубки. Активность образцов Pt– $\text{CeO}_2$ /МУНТ и Pt/МУНТ была изучена в реакции окисления СО в сухой смеси и в присутствии паров воды, а также была сопоставлена с образцом сравнения – Pt/ $\text{CeO}_2$ .

Наличие взаимодействия платина–оксид церия приводит к стабилизации ионных состояний платины, демонстрирующих активность в реакции окисления СО в области температур ниже  $100^\circ\text{C}$  при высоких концентрациях СО. Однако активность катализатора Pt/ $\text{CeO}_2$  резко снижается при добавлении паров воды в реакционную смесь. Высокодисперсные металлические частицы платины, стабилизированные на углеродном носителе, в свою очередь, позволяют осуществлять превращение небольших количеств монооксида углерода в присутствии паров воды при комнатной температуре практически со 100% эффективностью. Таким образом, композиты Pt– $\text{CeO}_2$ /МУНТ, содержащие как ионные, так и высокодисперсные металлические формы платины, позволяют обеспечить как низкотемпературную активность в реакции окисления СО, так и ее сохранение в присутствии паров воды.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Исследование методом ПЭМ выполнено с использованием оборудования Центра коллективного пользования “Национальный центр исследования катализаторов” (ИК СО РАН).

## ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, грант № 21-13-00094 от 20.04.2021 г.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Liu K., Wang A., Zhang T. // ACS Catal. 2012. V. 2. № 6. P. 1165–1178. <https://doi.org/10.1021/cs200418w>
2. Pierre D., Deng W., Flytzani-Stephanopoulos M. // Top. Catal. 2007. V. 46. P. 363–373. <https://doi.org/10.1007/s11244-007-9013-8>
3. Rood S., Eslava S., Manigrasso A., Bannister S. // Proc. Inst. Mech. Eng. Part D: J. Automob. Eng. 2020. V. 234. № 4. P. 936–949. <https://doi.org/10.1177/0954407019859822>
4. Borges L.R., da Silva A.G.M., Braga A.H., Rossi L.M., Suller Garcia M.A., Vidinha P. // ChemCatChem. 2021. V. 13. № 5. P. 1340–1354. <https://doi.org/10.1002/cctc.202001621>
5. Gatla S., Aubert D., Agostini G., Mathon O., Pascarelli S., Lunkenbein T., Willinger M.G., Kaper H. // ACS Catal. 2016. V. 6. № 9. P. 6151–6155. <https://doi.org/10.1021/acscatal.6b00677>

6. Gänzler A.M., Casapu M., Vernoux P., Loridant S., Cadete Santos Aires F.J., Epicier T., Betz B., Hoyer R., Grunwaldt J.-D. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2017. V. 56. № 42. P. 13078–13082.  
<https://doi.org/10.1002/anie.201707842>
7. Wang H., Liu J.-X., Allard L.F., Lee S., Liu J., Li H., Wang J., Wang J., Oh S.H., Li W., Flytzani-Stephanopoulos M., Shen M., Goldsmith B.R., Yang M. // *Nat. Commun.* 2019. V. 10. Article 3808.  
<https://doi.org/10.1038/s41467-019-11856-9>
8. Boronin A.I., Slavinskaya E.M., Figueroba A., Stadnichenko A.I., Kardash T.Yu., Stonkus O.A., Fedorova E.A., Muraviev V.V., Svetlichnyi V.A., Bruix A., Neyman K.M. // *Appl. Catal., B.* 2021. V. 286. P. 119931.  
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2021.119931>
9. Meunier F.C., Cardenas L., Kaper H., Šmíd B., Vorokhta M., Grosjean R., Aubert D., Dembélé K., Lunkenbein T. // *Angew. Chem., Int. Ed.* 2021. V. 60. № 7. P. 3799–3805.  
<https://doi.org/10.1002/anie.202013223>
10. Ning X., Li Y., Dong B., Wang H., Yu H., Peng F., Yang Y. // *J. Catal.* 2017. V. 348. P. 100–109.  
<https://doi.org/10.1016/j.jcat.2017.02.011>
11. Kochubey D.I., Chesnokov V.V., Malykhin S.E. // *Carbon.* 2012. V. 50. № 8. P. 2782–2787.  
<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2012.02.040>
12. Melchionna M., Marchesan S., Prato M., Fornasiero P. // *Catal. Sci. Technol.* 2015. V. 5. № 8. P. 3859–3875.  
<https://doi.org/10.1039/c5cy00651a>
13. Bulushev D.A., Zacharska M., Lisitsyn A.S., Podyacheva O.Yu., Hage F.S., Ramasse Q.M., Bangert U., Bulusheva L.G. // *ACS Catal.* 2016. V. 6. № 6. P. 3442–3451.  
<https://doi.org/10.1021/acscatal.6b00476>
14. Kibis L.S., Korobova A.N., Fedorova E.A., Kardash T.Yu., Zadesenets A.V., Korenev S.V., Stonkus O.A., Slavinskaya E.M., Podyacheva O.Yu., Boronin A.I. // *J. Struct. Chem.* 2022. V. 63. № 3. P. 407–422.  
<https://doi.org/10.1134/S0022476622030076>
15. Podyacheva O.Yu., Suboch A.N., Yashnik S.A., Salnikov A.V., Cherepanova S.V., Kibis L.S., Simenyuk G.Y., Romanenko A.I., Ismagilov Z.R. // *J. Struct. Chem.* 2021. V. 62. № 5. P. 771–781.  
<https://doi.org/10.1134/S0022476621050139>
16. Vasilchenko D., Tkachev S., Baidina I., Korenev S. // *Inorg. Chem.* 2013. V. 52. № 18. P. 10532–10541.  
<https://doi.org/10.1021/ic401499j>
17. Vasilchenko D., Topchiyan P., Berdyugin S., Filatov E., Tkachev S., Baidina I., Komarov V., Slavinskaya E., Stadnichenko A., Gerasimov E. // *Inorg. Chem.* 2019. V. 58. № 9. P. 6075–6087.  
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.9b00370>
18. Mason M.G. // *Phys. Rev. B.* 1983. V. 27. № 2. P. 748–762.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.27.748>
19. Tian Z.Q., Jiang S.P., Liang Y.M., Shen P.K. // *J. Phys. Chem. B.* 2006. V. 110. № 11. P. 5343–5350.  
<https://doi.org/10.1021/jp056401o>
20. Ono L.K., Yuan B., Heinrich H., Roldan Cuenya B. // *J. Phys. Chem. C.* 2010. V. 114. № 50. P. 22119–22133.  
<https://doi.org/10.1021/jp1086703>
21. Vorokhta M., Khalakhan I., Matolínová I., Nováková J., Haviar S., Lančok J., Novotný M., Yoshikawa H., Matolín V. // *Appl. Surf. Sci.* 2017. V. 396. P. 278–283.  
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.10.119>
22. Matolín V., Matolínová I., Václavů M., Khalakhan I., Vorokhta M., Fiala R., Piš I., Sofer Z., Poltírová-Vejpravová J., Mori T., Potin V., Yoshikawa H., Ueda S., Kobayashi K. // *Langmuir.* 2010. V. 26. № 15. P. 12824–12831.  
<https://doi.org/10.1021/la100399t>
23. Nie L., Mei D., Xiong H., Peng B., Ren Z., Hernandez X.I.P., DeLaRiva A., Wang M., Engelhard M.H., Kovarik L., Datye A.K., Wang Y. // *Science.* 2017. V. 358. № 6369. P. 1419–1423.  
<https://doi.org/10.1126/science.aao2109>
24. van Spronsen M.A., Frenken J.W.M., Groot I.M.N. // *Chem. Soc. Rev.* 2017. V. 46. № 14. P. 4347–4374.  
<https://doi.org/10.1039/C7CS00045F>

## CATALYSTS FOR LOW-TEMPERATURE CO OXIDATION BASED ON PLATINUM, CeO<sub>2</sub>, AND CARBON NANOTUBES

**L. S. Kibis<sup>a</sup>, A. N. Korobova<sup>a</sup>, A. V. Zadesenets<sup>b</sup>, A. V. Romanenko<sup>a</sup>, T. Yu. Kardash<sup>a</sup>, O. A. Stonkus<sup>a</sup>, S. V. Korenev<sup>b</sup>, O. Yu. Podyacheva<sup>a</sup>, E. M. Slavinskaya<sup>a</sup>, and A. I. Boronin<sup>a,\*</sup>**

<sup>a</sup>Federal Research Center Boreskov Institute of Catalysis, Siberian Branch of Russian Academy of Sciences, 630090 Novosibirsk, Russian Federation

<sup>b</sup>Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry, Siberian Branch of Russian Academy of Sciences, 630090 Novosibirsk, Russian Federation

<sup>\*</sup>E-mail: boronin@catalysis.ru

In this work, nanocomposite catalysts based on highly dispersed platinum and ceria particles fixed on the surface of carbon nanotubes were studied. Composites were prepared using (Me<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>[Pt<sub>2</sub>(μ-OH)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>8</sub>] complexes as a platinum precursor. Such approach allowed to stabilize nanoparticles, clusters, and single atoms/ions of platinum on the surface of both ceria and carbon nanomaterial. The study of the catalytic activity of the samples showed that highly dispersed metallic Pt species, stabilized directly on the surface of carbon nanotubes, can effectively oxidize low concentrations of CO in the reaction mixture at room temperature, even in the presence of water vapor. However, low-temperature CO oxidation at higher CO concentrations requires formation of the new active sites through interaction of platinum ions with ceria particles.

**Keywords:** carbon nanomaterials, platinum, ceria, CO oxidation