СОДЕРЖАНИЕ

Том 498, 2021

-

ХИМИЯ

Реакция Дильса—Альдера как индикатор внутренних и внешних воздействий на скорость и равновесие. Кинетика, термохимия, катализ, высокое давление. Обзор	
А. И. Коновалов, Д. А. Корнилов, В. Д. Киселев	3
Синтез и изучение свойств фосфинового псевдопролилглицилпролина	
К. В. Шевченко, М. Э. Дмитриев, А. В. Винюков, В. П. Шевченко, И. П. Калашникова, И. Ю. Нагаев, В. В. Рагулин, Н. Ф. Мясоедов	30
Комплексы рутения на основе 5-MeC ₂ B ₉ -карборанового лиганда: синтез и применение в катализе полимеризационных процессов	
А. М. Зимина, С. А. Ануфриев, М. А. Дерендяева, Н. А. Князева, Н. В. Сомов, Ю. Б. Малышева, И. Б. Сиваев, И. Д. Гришин	34
Сравнительное исследование структуры и молекулярный докинг индолиновых спиропиранов, содержащих фрагмент альфа-липоевой кислоты	
И. В. Ожогин, В. В. Ткачев, А. С. Козленко, А. Д. Пугачев, М. Б. Лукьянова, С. М. Алдошин, В. И. Минкин, Б. С. Лукьянов	42
Φ азовая диаграмма системы TiO $_2$ -B $_2$ O $_3$ -P $_2$ O $_5$	
М. Н. Смирнова, М. А. Копьева, Г. Д. Нипан, Г. Е. Никифорова	51
ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ	
Реосинтез изделий и СВС-штамповка	
А. М. Столин, П. М. Бажин, П. А. Столин, М. И. Алымов	55
Разработка физико-химических основ технологии комплексной переработки золото-ильменитовых россыпей Сихотэ-Алиня (Приморье)	
А. И. Ханчук, В. П. Молчанов, М. А. Медков	59
ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ	
Скоростное превращение метана в водород на поверхности углеродного адсорбента, стимулированное микроволновым излучением	
А. В. Чистяков, Г. И. Константинов, М. В. Цодиков, А. Л. Максимов	64
Масштабирование получения оксидов железа в реакциях горения из растворов с добавлением инактивного компонента FeO _x	
Ш. М. Халиуллин, А. М. Мурзакаев, В. Д. Журавлев, О. В. Русских, В. Г. Бамбуров	69
Масштабируемый одностадийный электрохимический синтез графеноподобного материала контролируемой морфологии	
А. В. Кирьянова, С. Сюй, М. О. Галлямов, О. О. Капитанова	76

CONTENTS

_

_

Том 498, 2021

-

CHEMISTRY

Diels—Alder Reaction as an Indicator of Internal and External Influences on the Rate and Equilibrium, Kinetics, Thermochemistry, Catalysis, High Pressure, A Review	
A. I. Konovalov, D. A. Kornilov, and V. D. Kiselev	3
Synthesis and Study of the Properties of Phosphinic Pseudoprolylglycylproline K. V. Shevchenko, M. E. Dmitriev, A. V. Vinyukov, V. P. Shevchenko, I. P. Kalashnikova, I. Yu. Nagaev, V. V. Ragulin, and N. F. Myasoedov	30
 Ruthenium Complexes Based on 5-MeC₂B₉-Carborane Ligand: Synthesis and Application in Polymerization Catalysis A. M. Zimina, S. A. Anufriev, M. A. Derendyaeva, N. V. Somov, Yu. B. Malysheva, I. B. Sivaev, and I. D. Grishin 	34
 Comparative Structural Study and Molecular Docking of Indoline Spiropyrans Bearing Alpha-Lipoic Acid Fragment I. V. Ozhogin, V. V. Tkachev, A. S. Kozlenko, A. D. Pugachev, M. B. Lukyanova, S. M. Aldoshin, V. I. Minkin, and B. S. Lukyanov 	42
Phase Diagram of the System TiO ₂ -B ₂ O ₃ -P ₂ O ₅ <i>M. N. Smirnova, M. A. Kopieva, G. D. Nipan, and G. E. Nikiforova</i>	51
CHEMICAL TECHNOLOGY	
Rheosynthesis of Products and SHS-Forging A. M. Stolin, P. M. Bazhin, P. A. Stolin, and M. I. Alymov	55
Development of the Physico-Chemical Basis of the Technology of Complex Processing of Gold-Ilmenite Placers Sikhote-Alin (Primorye) <i>A. I. Khanchuk, V. P. Molchanov, and M. A. Medkov</i>	59
PHYSICAL CHEMISTRY	
High-Speed Conversion of Methane to Hydrogen Stimulated by Microwave Irradiation on the Surface of a Carbon Adsorbent	
A. V. Chistyakov, G. I. Konstantinov, M. V. Tsodikov, and A. L. Maximov	64
Scaling of the Obtaining of Iron Oxides in Combustion Reactions from Solutions with the Addition of the Inactive Component FeO_x	60
Sh. M. Khaliullin, A. M. Murzakaev, V. D. Zhuravlev, O. V. Russkikh, and V. G. Bamburov	69
Scalable One-Step Electrochemical Synthesis of Graphene-Based Material with Controlled Morphology <i>A. V. Kirianova, X. Xieyu, M. O. Gallyamov, and O. O. Kapitanova</i>	76

ДОКЛАДЫ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК. ХИМИЯ, НАУКИ О МАТЕРИАЛАХ, 2021, том 498, с. 3–29

УДК 541.127+547.31

РЕАКЦИЯ ДИЛЬСА—АЛЬДЕРА КАК ИНДИКАТОР ВНУТРЕННИХ И ВНЕШНИХ ВОЗДЕЙСТВИЙ НА СКОРОСТЬ И РАВНОВЕСИЕ. КИНЕТИКА, ТЕРМОХИМИЯ, КАТАЛИЗ, ВЫСОКОЕ ДАВЛЕНИЕ. ОБЗОР

© 2021 г. Академик РАН А. И. Коновалов¹, Д. А. Корнилов¹, В. Д. Киселев^{1,*}

Поступило 02.04.2021 г. После доработки 12.05.2021 г.

Принято к публикации 27.05.2021 г.

Реакция Дильса—Альдера (РДА), кроме огромного синтетического потенциала, интересна тем, что является наиболее надежным полигоном для количественного исследования влияния различных внутренних и внешних факторов на скорость и равновесие. В обзоре рассмотрено влияние энергии межмолекулярного орбитального взаимодействия, затем влияние энтальпии реакции. Показано, что скорость РДА можно описать при совместном учете этих факторов. Обсуждены кинетические и термохимические данные для РДА в присутствии кислот Льюиса. Новые данные о скорости РДА при перетирании реагентов в твердой фазе генерируют много задач для дальнейшего изучения. И, наконец, анализ обширных данных о влиянии высокого давления на скорость и равновесие РДА привел к заключению, что различия в объемах активации и объемах реакции не связаны с механизмом протекания РДА.

Ключевые слова: реакция Дильса–Альдера, кинетика, катализ, высокое давление, объемные параметры

DOI: 10.31857/S2686953521030079

введение

Первые данные о реакции циклоприсоединения между замещенными 1,3-диенами и активированными алкенами О. Дильс (O. Diels) и К. Альдер (К. Alder) описали 95 лет назад [1-4]. Интенсивное изучение реакции образования шестичленных карбо- и гетероциклов проводилось и проводится почти во всех крупных химических центрах мира [5-10]. Б. Арбузов, А. Вассерманн (A. Wassermann), Р. Вудвард (R. Woodward), М. Дьюар (М. Dewar), А. Петров, Дж. Робертс (J. Roberts), В. Тартаковский, К. Фукуи (К. Fukui), Х. Фуджимото (H. Fujimoto), Р. Хоффман (R. Hoffman), Р. Хьюзген (R. Huisgen) и многие другие ученые внесли значительный вклад в развитие теории и практики реакции Дильса-Альдера (РДА). В последние десятилетия глубокие и детальные работы Ю. Зауера (J. Sauer) [11-14], Ф-Г. Клярнера (F.-G. Klärner) [15, 16], К. Хука (K. Houk) [17, 18], Р. Зустмана (R. Sustmann) [13, 19, 20] и Г. Дженера (G. Jenner) [21] расширили наши знания об этом процессе. Первые исследования связаны с выяснением возможностей и условий для вовлечения разнообразных субстратов в качестве диенов и диенофилов для синтеза новых продуктов [1-14]. Значительный объем работ связан с количественным изучением реакционной способности разнообразных систем, скорость реакции для которых различается почти на 20 порядков [11-14, 22-31]. В обзоре детально рассмотрено влияние растворителя, образования межмолекулярных комплексов, влияние каталитических и солевых добавок на скорость реакции и проведены успешные попытки обобщенного учета энергии орбитальных взаимодействий реагентов, баланса энергии разрыва и образования связей и структурных особенностей диен-диенофильных пар при формировании переходного состояния. Критически рассмотрены значения объемных параметров РДА и возможности использования повышенного гидростатического давления для получения трудносинтезируемых соединений и для уточнения механизма реакции [21, 27, 32-39]. Убедительная однозначность протекания РДА и надежность количественного описания ее параметров позволили применить эту реакцию в качестве базового индикатора для выяснения влияния различных факторов на скорость и равновесие, а также для понимания "аномалий" их воздействия.

¹ Химический институт им. А.М. Бутлерова Казанского федерального университета, 420008 Казань, Россия

^{*}*E-mail:* vkiselev.ksu@gmail.com

Схема 1. Возможные направления образования продукта (Р) реакции Дильса-Альдера между диеном (Д) и диенофилом (А) с участием молекулярного комплекса (МС).

К настоящему времени имеется более полумиллиона работ в области РДА, что делает невозможным их полный анализ. Имеется ряд книг [5– 10, 34] и обзоров [11, 21, 24–27, 40], посвященных этой реакции. Поэтому здесь будут изложены основные результаты, полученные при изучении РДА в нашей лаборатории.

І. ЭНЕРГИЯ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОГО ОРБИТАЛЬНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

При спектрофотометрическом изучении скорости РДА было обнаружено образование молекулярных комплексов π - π -типа между диенами и диенофилами [41-43]. Оказалось, что изменение значений потенциалов ионизации (IP, ionization potential) в ряду диенов-доноров и энергии сродства к электрону (EA, electron affinity energy) в ряду диенофилов-акцепторов пропорциональны изменению прочности межмолекулярных комплексов и изменению свободной энергии активации в РДА [43–47]. Изменение энергии стабилизации в этих процессах при смене растворителя тоже оказалось пропорциональным [24-26, 47, 48]. Дополнительно кинетические и термохимические измерения показали пропорциональное изменение энтальпии образования молекулярных комплексов и энтальпии активации в РДА внутри структурных рядов реагентов [47-52]. Однако эта пропорциональность не позволяет однозначно решить вопрос о месте молекулярных комплексов (MC, molecular complex) в схеме реакции (схема 1).

При проведении реакции в условиях большого избытка одного из реагентов (например, $c_A \gg c_D$) наблюдаемая константа скорости реакции ($k_{3\kappa c \Pi}$) для этих направлений описывается соотношени-ями (1) и (2) соответственно:

$$k_{\rm _{3KCII.}} = k_1 K_{\rm MC} / (1 + K_{\rm MC} \cdot c_{\rm A}) \tag{1}$$

$$k_{\rm 2KCII} = k_2 / (1 + K_{\rm MC} \cdot c_{\rm A}), \qquad (2)$$

где k_1 и k_2 — константы скорости образования продукта из молекулярного комплекса или из реагентов, c_A — концентрация диенофила A, $K_{\rm MC}$ — константа равновесия этого комплекса.

Рассчитанные значения констант равновесия из зависимости $(1/k_{_{3KC\Pi}})$ от (c_A) (уравнения 1 и 2) близко соответствуют данным прямых измерений $K_{\rm MC}$ [44–47, 53]. Понятно, что и эти результаты не позволяют сделать выбор между направлениями

реакции (*a*) и (*b*) (схема 1). Если создать условия, при которых произведение ($K_{\rm MC} \cdot c_{\rm A}$) значительно меньше единицы, то экспериментальные значения энтальпии активации для двух возможных направлений (*a*) и (*b*) определяются соотношениями (3) и (4) соответственно:

$$\Delta H_{\rm 2KCIL}^{\neq} = \Delta H_{\rm 1}^{\neq} + \Delta H_{\rm MC}^{0} \tag{3}$$

$$\Delta H_{_{\rm ЭКСП.}}^{\neq} = \Delta H_2^{\neq},\tag{4}$$

где ΔH_1^{\neq} и ΔH_2^{\neq} – энтальпии активации реакции по путям (*a*) и (*b*) соответственно (схема 1).

Для реагентов, способных к образованию прочного MC, значение $\Delta H_{\operatorname{эксп.}}^{\neq}$ может быть отрицательным только при реализации направления (*a*), когда $|\Delta H_{\rm MC}| > \Delta H_1^{\neq}$ (уравнение 3). Большое различие значений энтальпии растворения твердого тетрацианоэтилена в хлорбензоле (23.1 кДж моль⁻¹, IP = 9.10 эВ) и в мезитилене $(-2.7 \text{ кДж моль}^{-1}, IP = 8.14 \text{ эВ})$ можно отнести к различию энтальпий образования этих комплексов [54-56]. На примере реакции Дильса-Альдера между более сильным π -донором 9,10-диметилантраценом 1 (IP = 7.04 эB) и тетрацианоэтиленом 2 (EA = 2.88 эВ) (схема 2) в серии растворителей было обнаружено уменьшение константы скорости реакции с ростом температуры [49], что соответствует отрицательным значениям наблюдаемой энтальпии активации в ацетонитриле (-5.0 ± 0.8 кДж моль⁻¹), дихлорметане $(-7.5 \pm 1.0 \text{ кДж моль}^{-1}), 1,2$ -дихлорэтане $(-7.9 \pm 1.0 \text{ кДж моль}^{-1})$ и хлороформе $(-11.5 \pm 1.0 \text{ кДж моль}^{-1})$ \pm 1.5 кДж моль⁻¹). Полученные результаты соответствуют тому, что энергия межмолекулярного взаимодействия этих реагентов при образовании МС превышает по величине затраты энергии в процессе перераспределения связей при достижении активированного комплекса. Дополнительно следует, что для данной реакции не требуется переориентация структуры молекулярного комплекса 3 при дальнейшем его переходе в активированный комплекс 4 и продукт реакции 5 [49].

Это означает, что основной вклад энергии стабилизации структурных рядов диенов-доноров и диенофилов-акцепторов можно описать в виде взаимодействия граничных орбиталей [57]:

$$E_{\rm cr.} = \beta^2 / (IP - EA), \qquad (5)$$



Схема 2. Образование молекулярного комплекса 3 между 9,10-диметилантраценом 1 и тетрацианоэтиленом 2 на пути к аддукту 5 [27].

где β — коэффициент перекрывания взаимодействующих орбиталей.

Все три варианта орбитального взаимодействия (диен-донор, диенофил-акцептор; диенакцептор, диенофил-донор и промежуточный) можно объяснить на качественном уровне в рамках изменения энергии орбитального взаимодействия. Промежуточный тип орбитального взаимодействия экспериментально был обнаружен и надежно доказан в работах [58–72].

Понятно, что энергия стабилизации характеризует лишь снижение активационного барьера за счет орбитального взаимодействия реагирующих систем, но не формирует величину самого барьера активации. При анализе большого объема накопленных кинетических данных [58-97] было замечено, что в структурных рядах диенов или диенофилов часто наблюдается достаточно четкая корреляция $\ln k$ vs. 1/(IP - EA), хотя и не всегда. Причем подобные зависимости в этих структурных рядах реагентов не располагаются на общей прямой, а смещены друг относительно друга [24— 27, 48, 71, 97]. До выявления этой закономерности ранее указывалось на возможность нарушения рядов активности реагентов, причем причина этих нарушений была неизвестной [11].

Таким образом, можно заключить, что энергия межмолекулярной стабилизации при взаимодействии граничных орбиталей часто контролирует изменение прочности MC и изменение скорости РДА в одном структурном ряду, причем МС могут быть промежуточными на пути реакции.

II. ВЛИЯНИЕ ЭНЕРГИИ РАЗРЫВА И ОБРАЗОВАНИЯ СВЯЗЕЙ

В соответствии с принципом термохимической кинетики баланс энергии разрыва и образования связей всегда формирует величину энергии активационного барьера [98-100]. Доля вклада энергии разрыва связей лежит в интервале от 0 до 1 в зависимости от вклада других факторов. Для более сопряженных систем с большей энергией разрыва π -связей при постоянном вкладе других факторов следует ожидать повышенного барьера активации. Поскольку энергия σ-связей в ряду замещенных реагентов изменяется значительно меньше, по сравнению с энергией π-связей, то различие в энтальпии реакции в основном обусловлено различием в энергии *п*-связей. Благодаря большому объему калориметрических данных об энтальпии РДА с участием разнообразных партнеров становятся понятными многие "аномалии", сопровождающие эти реакции [24-27, 73-75, 77, 78, 87, 88, 97]. Понятно, что все доступные РДА обязаны сопровождаться выделением тепла, причем экзотермичность процесса должна превышать 40 кДж моль-1, для того чтобы зафиксировать хотя бы следовые концентрации аддукта. Это обусловлено отрицательным и довольно постоянным значением энтропии процесса (-150 ± \pm 20 Дж моль⁻¹ К⁻¹). Накопленный банк кинети-



Рис. 1. Зависимость логарифма констант скорости k_2 (л моль⁻¹ с⁻¹) реакции Дильса—Альдера замещенных бутадиенов с малеиновым ангидридом от донорно-акцепторных свойств реагентов 100/(IP - EA) (\bigcirc) и при дополнительном учете энтальпии реакции ΔH_{r-n} (κ Дж моль⁻¹) (\odot) [27]. Номера точек соответствуют номерам реакций в табл. 1.

ческих и термохимических данных позволяет выяснить, почему пропорциональность между изменением кинетической активности реагентов и термодинамической стабильности образующихся продуктов наблюдается далеко не всегда [24-31, 97]. Наглядным примером служит сопоставление активности циклопентадиена (IP = 8.58 эB) и 9.10диметилантрацена ($IP = 7.04 \ B$) в реакции с цианоэтиленами [11, 24-27]. Скорость реакции между π-акцепторными тетрацианоэтиленом и трицианоэтиленом с сильным π -донором, 9,10-диметилантраценом, выше, чем с циклопентадиеном (контроль энергией орбитального взаимодействия). С менее акцепторными диенофилами – акрилонитрилом, фумародинитрилом и малеодинитрилом – скорость реакции уже выше с циклопентадиеном как менее сопряженным диеном (табл. 1). Было установлено, что при значительном изменении энергии сопряжения в ряду замешенных буталиенов и замещенных антраценов корреляции скорости реакции от энергии стабилизации могут нарушаться даже внутри каждой из этих серий [24-27, 74, 971. Например, из-за повышенной энергии сопряжения в 9-метокси- и 9,10-диметоксиантрацене экзотермичность РДА с их участием значительно меньше, чем в реакции с соизмеримыми по π -донорным свойствам 9-метил- и 9,10-диметилантраценом (табл. 1). Это объясняет не только малое значение константы равновесия, но и пониженное значение константы скорости реакции [74, 97]. Из-за значительно меньшей энергии сопряжения в ряду замещенных бутадиенов экзотермичность реакции с их участием значительно выше, чем в реакции с другими диенами (табл. 1). По сравнению с 2,3-диметилбутадиеном (8.40 эВ) для более π -донорного диена — антрацена (*IP* = = 7.33 эВ) – наблюдается одинаковая активность в реакции с сильным π -акцептором, тетрацианоэтиленом (EA = 2.88 эB), благодаря значительному различию в энтальпии этих процессов (-77 и -176 кДж моль⁻¹ соответственно). Уменьшение энергии стабилизации при переходе к менее π -акцепторному диенофилу, малеиновому ангидриду (*EA* = 0.97 эВ), приводит к тому, что активность антрацена уже в 56 раз меньше, чем 2,3-диметилбутадиена (табл. 1).

Необходимость совместного учета двух факторов (орбитального и баланса энергии связи) наиболее ярко проявилась в ряду замещенных 1,3-бутадиенов [27, 97]. Изменение энтальпии реакции малеинового ангидрида с 2,3-диметил-бутадиеном (-194 кДж моль⁻¹) при переходе к *транс*-1-фенилбутадиену (-158 кДж моль⁻¹) и, особенно, к *транс,транс*-1,4-дифенилбутадиену (-113 кДж моль⁻¹) оказалось столь значительным, что здесь учет только энергии стабилизации не может предсказать даже направление изменения скорости реакции в ряду бутадиенов без привлечения вклада энергии разрыва и образования связей (рис. 1).

Из анализа массива данных, представленных в табл. 1, видно, что подобных "нарушений" довольно много. Таким образом, обычное и "аномальное" изменение активности для различных классов реагентов в реакции Дильса-Альдера становится понятным только при совместном учете влияния энергии орбитального взаимодействия и энтальпии реакции, причем не только при сравнении различных реакционных серий, но даже иногда внутри одной реакционной серии. С целью количественного описания скорости реакции Дильса-Альдера с участием различных классов реагентов со связями С=С были рассмотрены три основных вклада: 1) различие энергий граничных орбиталей диена и диенофила [57]; 2) баланс энергий разрыва и образования связей [98-100] и 3) изменение коэффициентов перекрывания орбиталей [12, 19]. Проведение такого

N⁰	Реакция	$8 + \lg k_2$	<i>IP</i> , эВ	<i>ЕА</i> , эВ	100/(IP - EA),	$-\Delta H_{r-n},$			
					ЭD	кдж моль			
	Тетрацианоэтилен +								
1.	2,5-Дифенилизобензофуран	~16.0	7.62	2.88	21.09	69			
2.	9,10-Диметилантрацен	12.97	7.04	2.88	24.04	88			
3.	9-Метоксиантрацен	11.71	7.17	2.88	23.31	61			
4.	9-Метилантрацен	11.35	7.17	2.88	23.31	85			
5.	9,10-Диметоксиантрацен	10.94	7.09	2.88	23.75	53			
6.	Антрацен	8.48	7.33	2.88	22.47	77			
7.	9-Хлорантрацен	7.74	7.39	2.88	22.17	66			
8.	2-Метоксибутадиен	8.47	8.62	2.88	17.42	159			
9.	2,3-Диметилбутадиен	8.40	8.61	2.88	17.45	176			
10.	<i>транс</i> -1-Фенилбутадиен	7.81	8.16	2.88	18.94	142			
11.	<i>транс</i> -1-Метилбутадиен	7.23	8.61	2.88	17.45	163			
12.	<i>транс,транс</i> -1,4-Дифенилбутадиен	6.87	8.09	2.88	19.19	97			
13.	2-Метилбутадиен	6.87	8.89	2.88	16.64	166			
14.	Бутадиен	5.23	9.03	2.88	16.26	154			
15.	Циклопентадиен	10.63	8.58	2.88	17.54	113			
16.	Циклогексадиен-1,3	8.14	8.25	2.88	18.62	130			
	Трицианоэтилен +								
17.	2,5-Дифенилизобензофуран	12.0	7.62	2.10	18.12	71			
18.	9,10-Диметилантрацен	8.77	7.04	2.10	20.24	90			
19.	Циклопентадиен	8.68	8.58	2.10	15.43	115			
		1,1-Дициан	і юэтилен +						
20.	2,5-Дифенилизобензофуран	11.0	7.62	1.53	16.42	77			
21.	9,10-Диметилантрацен	7.10	7.04	1.53	18.15	96			
22.	9-Метилантрацен	6.18	7.17	1.53	17.73	93			
23.	Антрацен	4.52	7.33	1.53	17.24	85			
24.	Циклопенталиен	7.66	8.58	1.53	14.18	121			
		Фумароди	нитрил +						
25.	2.5-Дифенилизобензофуран	7.49	7.62	0.78	14.62	82			
26.	Циклопенталиен	4.91	8.58	0.78	12.82	126			
27.	9.10-Лиметилантрацен	4.14	7.04	0.78	15.97	101			
28.	9-Метилантрацен	3.08	7.17	0.78	15.65	98			
29	9-Метоксиантрацен	2.28	7 17	0.78	15.65	74			
30	Антрацен	1.62	7 33	0.78	15.00	90			
31	9 10-Лиметоксиантрацен	1.02	7.09	0.78	15.85	66			
51.	у, то диметокенаттрицен	Акрилон	$\frac{1.0}{1}$	0.70	15.05	00			
32	2 5-Лифенилизобензофуран	5 34	7 62	0.02	13 16	87			
33	Пиклопенталиен	3.02	8.58	0.02	11.68	131			
34	9 10-Лиметилантрацен	1.95	7.04	0.02	14 24	106			
35	9-Метилантрацен	1.95	7 17	0.02	13 00	103			
36	9-Метоксиантрацен	0.70	7.17	0.02	13.99	79			
37	Антрацен	_0.70	7 33	0.02	13.68	95			
37.	Антрацен	-0.07	7.33	0.02	13.68	95			

Таблица 1. Константы скорости реакции Дильса–Альдера k_2^a (л моль⁻¹ с⁻¹), потенциалы ионизации диенов *IP*, энергии сродства к электрону диенофилов *EA*, и энтальпии этих реакций в растворе ΔH_{r-n} при 25°С [27]

Таблица 1. Продолжение

No	D	$9 \pm 1 \sigma h$	ID aD	E4 aD	100/(IP - EA),	$-\Delta H_{r-n}$,			
JN⊵	Реакция	$8 + \lg k_2$	<i>IP</i> , эв	ЕА, ЭВ	$\Im B^{-1}$	кДж моль ⁻¹			
Малеиновый ангидрид +									
38.	2,5-Дифенилизобензофуран	8.53	7.62	0.97	15.04	85			
39.	Циклопентадиен	6.96	8.58	0.97	13.14	129			
40.	9,10-Диметилантрацен	6.09	7.04	0.97	16.47	104			
41.	9-Метилантрацен	4.54	7.17	0.97	16.13	101			
42.	9-Метоксиантрацен	3.45	7.17	0.97	16.13	77			
43.	Антрацен	2.78	7.33	0.97	15.72	93			
44.	9,10-Диметоксиантрацен	2.49	7.09	0.97	16.33	69			
45.	9-Хлорантрацен	2.16	7.39	0.97	15.57	82			
46.	2,3-Диметилбутадиен	4.53	8.61	0.97	13.09	194			
47.	<i>транс</i> -1-Метилбутадиен	4.36	8.61	0.97	13.09	179			
48.	2-Метилбутадиен	4.19	8.89	0.97	12.63	182			
49.	<i>транс</i> -1-Фенилбутадиен	4.05	8.16	0.97	13.91	158			
50.	Бутадиен	3.83	9.03	0.97	12.41	170			
51.	<i>транс, транс</i> -1,4-Дифенилбутадиен	2.47	8.09	0.97	14.04	113			
52.	Пентацен	6.13	6.64	0.97	17.64	132			
53.	Тетрацен	4.88	7.01	0.97	16.55	103			
54.	Гексахлорциклопентадиен	0.06	8.96	0.97	12.56	58			
	Хлормалеиновый ангидрид +								
55.	2,5-Дифенилизобензофуран	8.58	7.62	1.08	15.29	82			
56.	9,10-Диметилантрацен	5.81	7.04	1.08	16.78	101			
57.	9-Метилантрацен	4.35	7.17	1.08	16.42	98			
58.	Антрацен	2.49	7.33	1.08	16.00	90			
59.	9-Хлорантрацен	1.83	7.39	1.08	15.85	79			
	Ме	і тилмалеинов	і вый ангидрид	+	1				
60.	9,10-Диметилантрацен	3.38	7.04	0.83	16.10	103			
61.	9-Метилантрацен	1.93	7.17	0.83	15.77	100			
	N-n	- Нитрофени	і ілмалеиними	$\partial +$	1				
62.	2,5-Дифенилизобензофуран	9.16	7.62	1.01	15.13	96			
63.	Пентацен	7.75	6.64	1.01	17.76	143			
64.	Тетрацен	5.96	7.01	1.01	16.67	124			
65.	Циклопентадиен	7.31	8.58	1.01	13.21	140			
66.	9-Метилантрацен	5.23	7.17	1.01	16.23	112			
67.	Антрацен	3.93	7.33	1.01	15.82	104			
68.	9-Хлорантрацен	2.92	7.39	1.01	15.67	93			
	I	N-Фенилма.	леинимид +	I	1				
69.	2,5-Дифенилизобензофуран	8.57	7.62	0.89	14.86	98			
70.	Циклопентадиен	6.94	8.58	0.89	13.00	142			
71.	9,10-Диметилантрацен	6.48	7.04	0.89	16.26	117			
72.	9-Метилантрацен	4.71	7.17	0.89	15.92	114			
73.	9-Метоксиантрацен	3.45	7.17	0.89	15.92	90			
74.	Антрацен	2.86	7.33	0.89	15.53	106			
75.	9-Хлорантрацен	1.45	7.39	0.89	15.38	95			
76.	Пентацен	6.98	6.64	0.89	17.39	145			

ДОКЛАДЫ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК. ХИМИЯ, НАУКИ О МАТЕРИАЛАХ том 498 2021

Таблица 1. Окончание

№	Реакция	$8 + \lg k_2$	<i>IP</i> , эВ	<i>ЕА</i> , эВ	$\frac{100/(IP - EA)}{\Im B^{-1}},$	—Δ <i>H_{r – n}</i> , кДж моль ^{–1}
77.	Тетрацен	5.34	7.01	0.89	16.34	126
78.	5,11-Дихлортетрацен	4.43	6.81	0.89	16.89	107
		Акрол	еин +			
79.	2,5-Дифенилизобензофуран	5.92	7.62	0.15	13.39	78
80.	Циклопентадиен	3.30	8.58	0.15	11.87	122
81.	2-Метилбутадиен	0.7	8.89	0.15	11.44	175
82.	Бутадиен	0.0	9.03	0.15	11.26	163
		Іекоторые др	угие реакции	!		
83.	<i>N-n</i> -Нитрофенилмалеинимид +	9.22	7.62	0.99	15.08	95
	+ 2,5-дифенилизобензофуран					
84.	<i>N-и</i> -Бромфенилмалеин имид +	8.87	7.62	0.95	14.99	98
	+ 2,5-дифенилизобензофуран					
85.	<i>N-n</i> -Толилмалеинимид + 2,5-дифе- нилизобензофуран	8.56	7.62	0.83	14.73	98
86.	<i>N-n</i> -Метоксифенилмалеинимид + + 2,5-дифенилизобензофуран	8.50	7.62	0.81	14.68	99
87.	<i>N-n</i> -Диметиламинофенилмалеин- имид + 2,5-дифенилизобензофуран	8.36	7.62	0.73	14.51	100
88.	Малеодинитрил + 2,5-дифенилизо- бензофуран	8.12	7.62	0.78	14.62	84
89.	Акриловая кислота + 2,5-дифенил- изобензофуран	6.18	7.62	0.09	13.28	84
90.	Метилакрилат + 2,5-дифенилизо- бензофуран	5.28	7.62	0.19	13.46	85
91.	Акриловая кислота + + циклопентадиен	4.77	8.58	0.09	11.78	128
92.	Метилакрилат+ циклопентадиен	3.51	8.58	0.19	11.91	129
93.	Бутадиен + этилен	-2.7	9.03	-1.8	9.22	166

^{*а*} Данные о константах скорости реакций взяты из работ [11–14, 24–27, 73–97], энтальпии реакций определены в работах [24– 27, 73–78, 87, 88, 97]. Значение энтальпии реакций 81, 82, 93 были оценены по данным о теплоте образования реагентов и аддуктов [97].

расширенного анализа стало возможным после накопления большого объема кинетических, термохимических и орбитальных характеристик (табл. 1).

Интересно отметить, что при описании скорости реакции с учетом энергии граничных орбиталей 1/(IP - EA) и баланса энергии разрыва и образования связей (ΔH_{r-n}) весь массив кинетических данных (табл. 1) распределяется в виде трех отдельных линейных зависимостей (рис. 2). Уменьшение активности в этих рядах диенов (замещенные фураны > циклопентадиены > антрацены и 1,3-бутадиены) соответствует уменьшению коэффициента перекрывания орбиталей из-за увеличения межатомного расстояния: $R_{1-4} = 2.19$ Å в фуране, 2.36 Å в циклопентадиене, 2.81 Å в антрацене и 2.90 Å в s-*цис*-бутадиене-1,3. Было обнаружено, что между коэффициентом перекрывания орбиталей (β^2 , уравнение 5) и межатомным расстоянием в диене R_{1-4} существует линейная зависимость [12, 19]. При совместном учете этих трех факторов прослеживается [23, 25–27, 97] (рис. 3) общая корреляция для всего массива реакций при r = 0.972, n = 93, s₀ = 0.9:

$$lg k_2 = -28.81 + 316.3/(IP - EA) - - 69.9R_{1-4}/(IP - EA) - 0.054\Delta H_{r-n}$$
(6)

Здесь значения *IP* и *EA* выражены в эВ, R_{1-4} – в Å, ΔH_{r-n} – в кДж моль⁻¹, k_2 – в л моль⁻¹ с⁻¹ при 25°С. Влияние изменения энтальпии процесса на скорость изученного массива РДА (рис. 3, урав-



Рис. 2. Зависимость логарифма констант скорости k_2 (л моль⁻¹ с⁻¹) реакций Дильса—Альдера диенофилов с производными фурана (прямая *I*), циклопентадиена (прямая 2), антрацена и бутадиена (прямая 3) от донорно-акцепторных свойств реагентов 1/(*IP* – *EA*), и энтальпии реакций ΔH_{r-n} , по данным табл. 1 [27].

нение 6) оказалось соизмеримым с вкладом изменения коэффициентов перекрывания орбиталей реагирующих реагентов, и каждый из этих вкладов вдвое меньше вклада различий в величине энергии донорно-акцепторного взаимодействия.

Интересно отметить, что, в отличие от классических соотношений активности и селективности для реакций замещения в ароматическом ряду (более активный реагент - менее селективный), в реакции Дильса-Альдера обнаружено "аномальное" соотношение: более активный реагент – более селективный и наоборот [24, 25, 81, 82]. Показано, что "аномальная" селективность полностью оправдана, если изменение скорости контролируется энергией стабилизации (уравнение 5). Тем не менее немало примеров [24-31, 48], где "аномальная" селективность инвертируется в "нормальную", если скорость контролируется энергией разрыва π-связей. Эти противоречия становятся понятными при совместном учете основных факторов, определяющих скорость реакции (уравнение (6).

Рассмотренные в этом разделе данные позволяют заключить, что скорость РДА с участием связей С=С определяется влиянием энергии стабилизации при взаимодействии граничных орбиталей 1/(*IP* – *EA*) с учетом их перекрывания $R_{1,4}$ и балансом энергий разрыва старых π -связей и образования новых σ -связей ΔH_{r-n} . Отметим, что изменение энтальпии РДА с участием C=C-связей в широком пределе (50–200 кДж моль⁻¹) обусловлено большим различием энергии π -связей при слабом изменении энергии σ -связей. Поэтому скорость РДА с участием гетероатомных связей (C=C, N=N, C=N, C=S) нельзя описать общим соотношением, подобным уравнению (6).



Рис. 3. Зависимость скорости реакций Дильса–Альдера между различными реагентами от их донорноакцепторных свойств 1/(IP - EA), межатомного расстояния в диенах R_{1-4} , и энтальпии реакций ΔH_{r-n} , по данным табл. 1 [27].

III. КАТАЛИЗ КИСЛОТАМИ ЛЬЮИСА

Из соотношения (6) следует, что при постоянных температуре и давлении можно изменить скорость реакции, если создать условия, в которых изменяются орбитальные свойства реагентов, либо энергии реагирующих связей, либо структура диенов. На основании многочисленных исследований молекулярных комплексов можно сделать заключение [52, 101-111], что перевод диенофила в n, v-комплекс с кислотой Льюиса резко повышает его *п*-акцепторные свойства. Это проявляется в изменении максимума полосы поглощения комплекса с π-донором, например, с гексаметилбензолом (табл. 2). Обнаруженное увеличение π-акцепторных свойств диенофилов в *п*, v-комплексах с кислотами Льюиса [107, 111] послужило мошным стимулом для широкого исследования каталитического эффекта в РДА, а также данных об энтальпии образования n,vкомплексов, энтальпии катализируемых реакций (табл. 3) и о влиянии среды на сольватацию реагентов, *n*,V-комплексов и переходного состояния [25-27, 102-113].

Широко распространенный термин — "катализ" кислотами Льюиса РДА — не является здесь строгим, поскольку реально образуется новая, более активная супрамолекула реагента в виде n,v-комплекса между кислотой Льюиса и (обычно) диенофилом. Как видно из накопленных данных (табл. 3), образование прочных n,v-комплексов приводит к резкому (до 1 × 10⁸ раз) увеличению скорости процесса, позволяя вовлекать в реакцию чрезвычайно инертные в обычных условиях реагенты.

Было обнаружено [103-113], что увеличение скорости катализируемых РДА типа "диен-донор, диенофил-акцептор" в сравнительно инертных по отношению к кислотам Льюиса средах (бензол, толуол, дихлорметан, 1,2-дихлорэтан) довольно постоянно и при мольном соотношении диенофил : кислота Льюиса = 1 : 1 составляет обычно 1, 3, 4, 5 и 6 порядков в присутствии SnCl₄, BBr₃, GaCl₃, AlCl₃ и AlBr₃ соответственно. Особенно "удобен" здесь хлорид галлия, который легко очищается перегонкой и хорошо растворим даже в инертных растворителях. В реакциях с обращенным электронным характером реагентов -"диен-акцептор, диенофил-донор" – координация этих кислот Льюиса с диеном тоже приводит к увеличению скорости реакции (табл. 3), хотя здесь эффект ускорения заметно меньше [109, 110].

Из табл. 2 видно, что величины снижения энергии переноса заряда в π,π -комплексах, следовательно, увеличения энергии сродства к электрону, довольно велики (0.75–1.20 эВ) [107, 111]. Сопоставление скорости реакции Дильса–Альдера и энергии переноса заряда в π,π -комплексах гексаметилбензола с рядом диенофилов показало общую зависимость для обычных и активированных малеинимидов, подобную широко известной зависимости для обычных реагентов [24–27].

Нами обнаружено лишь незначительное различие в энтальпии образования *n*, v-комплексов хлорида галлия с диенофилами или с аддуктами в растворе [103]. Это соответствует малому различию в энтальпии обычной и активированной кислотами Льюиса РДА. С учетом изменения энергии сродства к электрону (ΔEA) диенофилов при координации с кислотами Льюиса уравнение (6) довольно точно предсказывает скорость и для катализируемого процесса. Это позволяет направленно выбирать условия для проведения таких реакций. Таким образом, резкое увеличение скорости реакции Дильса–Альдера в присутствии кислот Льюиса обусловлено сильным увеличением орбитального взаимодействия между диеном и активированным диенофилом. Интересно отметить, что довольно умеренные по активности малеинимиды в n, V-комплексе с хлоридом галлия и, особенно, в *n*, v-комплексе с хлоридом алюминия по скорости реакции уже близки к самому активному диенофилу – тетрацианоэтилену (табл. 3).

Энтальпии образования n,v-комплексов были определены калориметрическим методом [103– 105, 108]. Обнаружено [101, 102, 107], что каталитический эффект ускорения РДА, ln(k_{cat}/k), пропорционален (r = 0.985) энтальпии образования комплекса между диенофилом и кислотой Льюиса:

$$\ln(k_{\text{cat}}/k) = 0.19 \Delta H_{\text{MC}}, \, \kappa \Delta \mathbb{K} \, \text{моль}^{-1}$$
 (7)

Выбор растворителя чрезвычайно важен для проведения катализируемой реакции. В присут-

Таблица 2. Длины волн λ_{max} , энергии $E_{ch.tr.}$ максимумов полос $\pi \to \pi^*$ переходов комплексов гексаметилбензола с обычными и активированными диенофилами и увеличение энергии сродства к электрону этих диенофилов ΔEA [107, 111]

Диенофил	Кислота Льюиса	λ, нм	E _{ch.tr.} , эВ	<i>ΔЕА</i> , эВ
<i>N-п</i> -Толилмалеинимид	Нет	330	3.76	I
	GaCl ₃	475	2.61	1.15
	AlCl ₃	488	2.54	1.22
<i>N</i> -Фенилмалеинимид	Нет	337	3.68	
	GaCl ₃	470	2.64	1.05
	AlCl ₃	481	2.58	1.10
<i>N-n</i> -Бромфенилмале-	Нет	345	3.58	_
инимид	GaCl ₃	470	2.64	0.95
	AlCl ₃	480	2.59	1.00
<i>N-n</i> -Нитрофенилмале-	Нет	365	3.40	-
инимид	GaCl ₃	464	2.67	0.73
Малеиновый	Нет	353	3.51	
ангидрид	GaCl ₃	440	2.82	0.69
	AlCl ₃	470	2.64	0.87
Цитраконовый	Нет	340	3.65	
ангидрид	GaCl ₃	440	2.82	0.83
	AlCl ₃	455	2.73	0.92
Хлормалеиновый	Нет	365	3.40	
ангидрид	GaCl ₃	480	2.58	0.82
	AlCl ₃	505	2.46	0.94
Дихлормалеиновый	Нет	388	3.20	_
ангидрид	GaCl ₃	500	2.48	0.72

ствии *n*-донорных добавок происходит перераспределение кислоты Льюиса из-за ее связывания не только с диенофилом, но и с конкурентным *n*-донором [112–114].

Эти данные позволяют понять, что огромные эффекты ускорения РДА обусловлены значительными изменениями значений энергии сродства к электрону диенофилов при образовании *n*,V-комплексов. Эффект ускорения можно плавно изменять от максимального значения до полного подавления как подбором кислоты Льюиса, так и выбором конкурентного *n*-донорного растворителя.

IV. УСКОРЕНИЕ РЕАКЦИИ ДИЛЬСА–АЛЬДЕРА В ПРИСУТСТВИИ ПЕРХЛОРАТА ЛИТИЯ

Огромный объем экспериментальных данных свидетельствует о слабом влиянии полярности

Таблица 3. Энтальпии образования *n*,*v*-комплексов ($\Delta H_{\rm MC}$, кДж моль⁻¹), константы скорости (k_2 , л моль⁻¹ с⁻¹), энтальпии (ΔH^{\neq} , кДж моль⁻¹) и энтропии (ΔS^{\neq} , Дж моль⁻¹ К⁻¹) активации и наблюдаемый эффект ускорения ($k_{\rm cat}/k$) в катализируемых реакциях Дильса–Альдера (бензол, 25°С) [26–28, 103–113]

NºNº	Реакция	MX ₃	$-\Delta H_{\rm MC}$	<i>k</i> ₂	ΔH^{\neq}	$-\Delta S^{\neq}$	$k_{\rm cat}/k$
1.	9,10-Диметилантрацен +	Нет	_	7.8×10^{-7}	63	150	
2.	+ Метилакрилат	AlCl ₃	_	0.15	31	155	1.9×10^{5}
3.		GaCl ₃	52	3.5×10^{-2}	_	_	4.5×10^{4}
4.	9,10-Диметилантрацен +	Нет	_	1.3×10^{-7}	63	163	_
5.	+ Метилметакрилат	AlCl ₃	_	3.8×10^{-2}	35	155	2.8×10^{5}
6.	9,10-Диметилантрацен +	Нет	_	6.7×10^{-6}	52	167	_
7.	+ Диметилфумарат	AlCl ₃	—	0.43	23	171	6.4×10^{4}
8.	Антрацен + <i>N</i> - <i>p</i> -нитрофе-	Нет	_	8.5×10^{-5}	57	129	_
9.	нилмалеинимид	AlCl ₃	_	8.2	33	113	9.6×10^{4}
10.		GaCl ₃	48	1.0	_	_	1.2×10^{4}
11.	Антрацен + <i>N</i> - <i>p</i> -бромфе-	Нет	_	2.5×10^{-5}	60	129	
12.	нилмалеинимид	AlCl ₃	—	2.9	34	121	1.2×10^{5}
13.		GaCl ₃	53	0.65	34	135	2.6×10^{4}
14.	Антрацен + <i>N</i> - <i>p</i> -метокси-	Нет	_	8.1×10^{-6}	68	112	_
15.	фенилмалеинимид	AlCl ₃	—	1.2	38	113	1.5×10^{5}
16.	Антрацен + <i>N</i> -фенилмале-	Нет	_	7.3×10^{-6}	68	112	_
17.	инимид	AlCl ₃	—	1.2	48	105	1.7×10^{5}
18.		AlBr ₃	78	5.7	_	_	7.9×10^{5}
19.		GaCl ₃	55	0.35	_	_	4.9×10^{4}
20.	Антрацен + <i>N</i> - <i>p</i> -толилма-	Нет	_	6.8×10^{-6}	68	113	_
21.	леинимид	AlCl ₃	_	1.2	41	105	1.8×10^{5}
22.		GaCl ₃	57	0.35	_	_	5.2×10^{4}
23.	9,10-Диметилантрацен +	Нет	_	3.0×10^{-2}	_	-	_
24.	+ <i>N</i> -фенилмалеинимид	SnCl ₄	8	3.6×10^{-2}	_	_	1.2
25.		$Et_2O\cdot BF_3$	5	3.0×10^{-2}	_	_	1.0
26.	Антрацен + малеиновый	Нет	_	6.0×10^{-6}	65	126	_
27.	ангидрид	BCl ₃	_	4.1×10^{-2}	_	_	6.9×10^{3}
28.		GaCl ₃	41	0.40	_	—	6.7×10^{4}
29.		AlCl ₃	_	1.6	_	_	2.6×10^{5}
30.		AlBr ₃	_	7.2	_	_	1.2×10^{6}
31.	Антрацен + 1,4-нафтохинон	Нет	_	1.8×10^{-7}	66	140	_
32.		GaCl ₃	54	2.3	34	120	1.3×10^{7}
33.		2GaCl ₃	—	6.0×10^{2}	—	_	3.4×10^{8}
34.	Антрацен + 1,4-бензохинон	Нет	_	2.4×10^{-6}	64	123	_
35.		GaCl ₃	53	1.9	—	—	7.8×10^{5}
36.	2,5-Дифенилизобензофу-	Нет	—	7.0×10^{-4}	—	—	_
37.	ран + О,О-диэтил-β-карбо- метоксивинилфосфонат	GaCl ₃	90; P=O	0.37	-	_	5.3×10^{2}

Таблица 3. Продолжение

NºNº	Реакция	MX ₃	$-\Delta H_{\rm MC}$	<i>k</i> ₂	ΔH^{\neq}	$-\Delta S^{\neq}$	$k_{\rm cat}/k$
38.	2,5-Дифенилизобензофуран	Нет	—	3.7×10^{-5}	58	121	_
39.	+ O,O-дифенил-β-карбо- метоксивинилфосфонат	GaCl ₃	76; P=O	3.4×10^{-2}	42	121	9.2×10^{2}
40.	9,10-Диметилантрацен +	Нет	—	8.9×10^{-10}	90	155	_
41.	+ О,О-диэтил-β-карбо-	2GaCl ₃	148;	1.7×10^{-2}	40	140	1.9×10^{7}
	метоксивинилфосфонат		P=O,				
			C=O				
42.	Тетрафенилциклопента-	Нет	-	2.8×10^{-8}	70	144	-
43.	диенон + <i>транс</i> -стильбен	GaCl ₃	39	5.6×10^{-5}	39	185	2.0×10^{3}
44.	Тетрафенилциклопента-	Нет	_	6.0×10^{-7}	64	137	_
45.	диенон + норборнадиен	GaCl ₃	39	5.0×10^{-4}	34	181	8.4×10^{2}
46.	Тетрафенилциклопента-	Нет	—	3.9×10^{-5}	59	120	_
47.	диенон + <i>N</i> -фенилмале-	GaCl ₃	55 имид	1.4×10^{-4}	_	_	3.6
48.	инимид	AlCl ₃	имид	1.1×10^{-3}	45	137	28
49.		2 AlCl ₃	оба	4.2×10^{-5}	_	_	1.2
50.	Тетрафенилциклопента-	Нет	_	6.3×10^{-5}	57	121	_
51.	диенон + <i>N</i> -п-толилмале-	GaCl ₃	57 имид	1.5×10^{-4}	_	_	2.4
52.	инимид	AlCl ₃	имид	7.1×10^{-4}	_	_	11
53.		2 AlCl ₃	оба	6.5×10^{-5}	—	_	1.0
54.	С-Фенил, <i>N</i> -метилнитрон +	Нет	—	2.0×10^{-4}	_	_	_
55.	+ <i>N</i> -фенилмалеинимид	GaCl ₃	55 имид	50	—	_	2.5×10^{5}
56.	9,10-Диметилантрацен +	Нет	_	2.2×10^{-6}	63	146	_
57.	+ акрилонитрил	GaCl ₃	51	0.13	36	130	5.9×10^{4}
58.	9-Метилантрацен +	Нет	_	1.1×10^{-7}	74	122	
59.	+ акрилонитрил	GaCl ₃	51	1.7×10^{-2}	42	126	1.5×10^{5}
60.	Антрацен + акрилонитрил	Нет	_	8.6×10^{-9}	76	138	_
61.		GaCl ₃	51	5.3×10^{-4}	47	141	6.2×10^{4}
62.	9-Хлорантрацен + акрило-	Нет	_	1.9×10^{-9}	79	140	_
63.	нитрил	GaCl ₃	51	1.6×10^{-4}	49	145	8.4×10^{4}
64.	9-Метилантрацен + метил-	Нет	-	5.8×10^{-8}	_	_	-
65.	акрилат	GaCl ₃	52	1.3×10^{-2}	—	—	2.2×10^{5}
66.	9,10-Диметилантрацен +	Нет	_	4.0×10^{-6}	-	-	—
67.	+ цианоацетилен	GaCl ₃	—	1.1	—	—	2.8×10^{5}
68.	9,10-Диметилантрацен +	Нет	—	2.0×10^{-8}	_	-	—
69.	+ метилпропиолат	GaCl ₃	—	6.0×10^{-3}	—	_	3.0×10^{5}
70.	9,10-Диметилантрацен +	Нет	—	1.2×10^{-2}	43	138	_
71.	+ малеиновый ангидрид	GaCl ₃	41	2.8×10^2	—	—	2.3×10^{4}
72.		AlCl ₃	—	2.0×10^{3}	—	—	1.7×10^{5}

Таблица 3. Продолжение

Nº№	Реакция	MX ₃	$-\Delta H_{\rm MC}$	<i>k</i> ₂	ΔH^{\neq}	$-\Delta S^{\neq}$	$k_{\rm cat}/k$
73.	9-Метилантрацен + мале-	Нет	_	3.4×10^{-4}	53	134	
74.	иновый ангидрид	GaCl ₃	41	12.8	27	140	3.8×10^{4}
75.		AlCl ₃	_	95.2	_	_	2.8×10^{5}
76.	9-Хлорантрацен + мале-	Нет	_	1.4×10^{-6}	67	130	_
77.	иновый ангидрид	GaCl ₃	41	5.2×10^{-2}	36	153	3.7×10^{4}
78.		AlCl ₃	_	0.38	_	_	2.8×10^{5}
79.	Антрацен + цитраконовый	Нет	-	1.5×10^{-8}	73	135	-
80.	ангидрид	GaCl ₃	49	1.3×10^{-4}			9.0×10^{3}
81.		AlCl ₃	_	8.3×10^{-3}	32	164	5.7×10^{5}
82.	9-Хлораантрацен + цитра-	Нет	_	1.5×10^{-8}	73	135	_
83.	коновый ангидрид	GaCl ₃	49	1.3×10^{-4}	_	_	9.0×10^{3}
84.		AlCl ₃	_	8.3×10^{-3}	32	164	5.7×10^{5}
85.	9-Метилантрацен + цитра-	Нет	_	8.5×10^{-7}	64	135	_
86.	коновый ангидрид	GaCl ₃	49	2.0×10^{-2}	41	129	2.3×10^{4}
87.		AlCl ₃	_	0.14	28	154	1.7×10^{5}
88.	9,10-Диметилантрацен +	Нет	_	2.4×10^{-5}	45	169	_
89.	+ цитраконовый ангидрид	GaCl ₃	49	0.44	31	137	1.9×10^{4}
90.		AlCl ₃	_	2.2	29	128	9.1×10^{4}
91.	Антрацен + хлормалеино-	Нет	-	3.1×10^{-6}	62	128	_
92.	вый ангидрид	GaCl ₃	40	0.11	-	-	3.6×10^{4}
93.		AlCl ₃	_	2.3	_	_	7.5×10^{5}
94.	9-Хлорантрацен + хлорма-	Нет	_	6.8×10^{-7}	_	_	_
95.	леиновый ангидрид	GaCl ₃	40	2.3×10^{-2}	_	_	3.4×10^{4}
96.		AlCl ₃	_	0.14	_	_	2.1×10^{5}
97.	9-Метилантрацен + хлор-	Нет	_	2.3×10^{-4}	49	139	_
98.	малеиновый ангидрид	GaCl ₃	40	11.9	28	118	5.3×10^{4}
99.		AlCl ₃	_	39.7	_	_	1.8×10^{5}
100.	9,10-Диметилантрацен +	Нет	_	6.4×10^{-3}	46	118	_
101.	+ хлормалеиновый ангидрид	GaCl ₃	40	2.4×10^{2}	_	_	3.8×10^{4}
102.		AlCl ₃	_	1.4×10^{3}	_	_	2.2×10^{5}
103.	Тетрациклон + <i>N</i> -п-нитро-	Нет	_	4.0×10^{-5}	64	100	_
104.	фенилмалеинимид	GaCl ₃	48 имид	2.8×10^{-4}	_	_	7.1
105.		AlCl ₃	имид	1.2×10^{-3}	57	96	30
106.	Тетрациклон + <i>N</i> -п-бром-	Нет	_	3.6×10^{-5}	64	100	_
107.	фенилмалеинимид	GaCl ₃	53 имид	2.2×10^{-4}	_	_	6.2
108.		AlCl ₃	имид	1.1×10^{-3}	53	111	29.1
109.	Фенциклон + <i>N</i> -п-нитро-	Нет	_	2.12	31	133	
110.	фенилмалеинимид	GaCl ₃	48 имид	36.3	20	135	17.1
111.		AlCl ₃		83.3	_	_	30.3

Таблица 3. Окончание

NºNº	Реакция	MX ₃	$-\Delta H_{\rm MC}$	<i>k</i> ₂	ΔH^{\neq}	$-\Delta S^{\neq}$	$k_{\rm cat}/k$
112.	Фенциклон + <i>N</i> -п-бромфе-	Нет	—	1.42	33	137	—
113.	нилмалеинимид	GaCl ₃	53 имид	21.0	20	140	14.8
114.		AlCl ₃	имид	51.6	—	_	36.3
115.	Фенциклон + <i>N</i> -фенилма-	Нет	—	0.76	30	146	—
116.	леинимид	GaCl ₃	55 имид	9.4	28	121	12.4
117.		AlCl ₃	имид	46.5	14	155	61.2
118.	Фенциклон + <i>N</i> -п-толил-	Нет	—	0.75	34	133	—
119.	малеинимид	GaCl ₃	57 имид	10.4	24	134	13.9
120.		AlCl ₃	имид	40.1	22	127	53.4
121.	Фенциклон + метилакрилат	Нет	—	1.2×10^{-3}	46	133	—
122.		AlCl ₃	—	0.63	32	129	5.5×10^2
123.	Фенциклон + метилмета-	Нет	—	7.5×10^{-4}	46	139	_
124.	крилат	AlCl ₃	—	0.22	30	144	2.9×10^2
125.	Фенциклон + диметилфу-	Нет	_	4.7×10^{-5}	54	136	—
126.	марат	AlCl ₃	—	2.3×10^{-2}	41	126	4.9×10^{2}
127.	Транс, транс-1, 4-дифенил-	Нет	—	9.3×10^{-7}	54	168	—
128.	бутадиен + <i>N-р</i> -толилмале- инимид	AlCl ₃	_	5.9×10^{-3}	38	148	6.3×10^{2}
129.	Транс, транс-1,4-дифенил-	Нет	—	1.4×10^{-6}	50	177	_
130.	бутадиен + <i>N</i> -фенилмале- инимид	AlCl ₃	_	5.6×10^{-3}	39	143	3.9×10^{2}
131.	Транс, транс-1,4-дифенил-	Нет	_	2.1×10^{-6}	48	180	_
132.	бутадиен + <i>N-р</i> -бромфе- нилмалеинимид	AlCl ₃	_	7.1×10^{-3}	—	_	3.4×10^{2}

растворителей на скорость РДА [11-14, 24-27, 52, 87, 88]. Было обнаружено, что в 5 М растворе перхлората лития в диэтиловом эфире многие реакции Дильса-Альдера протекают значительно быстрее [115–118]. Причины ускорения реакций в концентрированных солевых растворах до конца еще не выяснены. Здесь обсуждаются процессы сольватации, координация катиона лития с неподеленной электронной парой в активирующей группе диенофилов, стабилизация зарядов. Возможный механизм активации реакций циклоприсоединения в солевых растворах рассмотрен в работах [117, 118]. Интересно отметить, что для равновесных реакций с участием фурана в присутствии перхлората лития в эфире увеличиваются константы и скорости, и равновесия, а для реакций с С, N-дифенилнитроном наблюдается снижение этих характеристик (табл. 4). Это существенно отличает поведение перхлората лития в эфире от реакций в присутствии обычных кислот Льюиса или при проведении при повышенном гидростатическом давлении [117, 118].

Хотя причины влияния растворов перхлората лития на скорость и равновесие реакций до конца еще не выяснены, эти растворы нашли широкое применение в органическом синтезе. Например, ряд циклобутановых продуктов был впервые получен в среде перхлората лития в диэтиловом эфире вследствие благоприятного для реакции изменения скорости и равновесия в этих условиях [116-118]. Калориметрическое определение энтальпий растворения перхлоратов лития и магния показало, что во всех *п*-донорных растворителях процесс растворения экзотермичен, причем в диэтиловом эфире он минимален. Обнаружены огромные изменения парциальных мольных объемов перхлоратов лития и магния вплоть до их отрицательных значений в растворе [119-124]. Поведение 5 М раствора перхлората лития в эфире уже подобно ионной жидкости [125].

Анализ накопленных данных об эффектах ускорения реакции Дильса—Альдера в присутствии галогенидов алюминия, галлия и бора показал, что такие соли более благоприятны для проведения реакций циклоприсоединения с ор-

Таблица 4. Константы скорости k_2 и равновесия K_{eq} для реакции фурана с *N*-фенилмалеимидом (реакция I), *С*,*N*-дифенилнитрона с *N*-*n*-бромфенилмалеимидом (реакция II) и *С*,*N*-дифенилнитрона с *N*-фенилмалеимидом (реакция III) в растворах перхлората лития $C_{LiClo,}$ при 25°C [115, 118]

Реакция	Растворитель	$c_{ m LiClO_4}{}^a,$ моль л $^{-1}$	$k_2,$ л моль ⁻¹ с ⁻¹	<i>K</i> _{eq} , л моль ⁻¹
Ι	Диэтиловый эфир	0	6.6×10^{-6}	3.6
Ι	Диэтиловый эфир	0.05	5.5×10^{-5}	25
Ι	Диэтиловый эфир	4.0	5.3×10^{-3}	1180
II	Диэтиловый эфир	0	6.1×10^{-3}	4500
II	Диэтиловый эфир	3.0	_	100
II	Ацетон	0	2.4×10^{-3}	2200
II	Ацетон	1.0	1.5×10^{-3}	530
II	Ацетон	3.0	5.8×10^{-4}	310
III	Диэтиловый эфир	0	5.3×10^{-3}	913
III	Диэтиловый эфир	4.0	5.9×10^{-4}	303

^{*а*} *с*_{LiClO₄} – концентрация перхлората лития.

битальным контролем. В концентрированных растворах перхлората лития в органических растворителях результирующее влияние на скорость и равновесие различных типов реакций определяется предпочтительной координацией соли и различием эффектов сольватации реагентов, продуктов и переходного состояния.

V. СОЛЬВАТАЦИОННЫЕ ЭФФЕКТЫ В РЕАКЦИИ ДИЛЬСА–АЛЬДЕРА

Комбинация калориметрических и кинетических измерений оказалась весьма результативной для описания влияния среды на изменение энтальпии сольватации переходного состояния в реакциях и энтальпии сольватации молекулярных комплексов [52, 126–132]. Из термодинамического цикла следует, что различие в энергии сольватации активированного комплекса $\delta H_{solv,TS}$ в растворителе S относительно растворителя сравнения S₀ определяется соотношением (8):

$$\delta H_{\text{solv},\text{TS}}(S/S_0) = \delta H^{\neq}(S/S_0) + \delta H_{\text{solv},L}(S/S_0), \quad (8)$$

где δ*H*[≠](S/S₀) и δ*H*_{solv,L}(S/S₀) соответствуют различию в изменении энтальпии активации и энтальпии сольватации реагентов (L) в этих средах.

Нами было показано, что энергетический уровень переходного состояния в некатализируемых процессах изменяется в ряду растворителей слабо [52, 87, 88, 127]. Различие в энергии активации в изученных средах в большей степени обусловлено изменением энтальпийного уровня реагентов [53, 126-128]. Исключение составляют слабо ассоциированные растворители, способные к образованию Н-связи с диенофилом. Скорость большинства реакций Дильса-Альдера в таких средах, как хлороформ и пентахлорэтан, выше из-за повышенной стабилизации энтальпийного уровня активированного комплекса [87, 88]. Интересно отметить, что изменение энтальпии сольватации переходного состояния в ряду растворителей (уравнение (8)), по данным для прямого процесса, совпадает с результатами измерений для процесса распада аддукта на реагенты [127]. При переходе к реакциям в присутствии кислот Льюиса большое снижение энтальпийного уровня реагентов сопровождается еще большей стабилизацией активированного комплекса [103, 112, 114, 126]. Изменения энтальпии сольватации *N*-фенилмалеинимида, хлорида галлия и *n*, V-комплекса между ними определены на основании данных термохимических измерений [126]. Влияние среды на энтальпийный уровень самого *n*,*v*-комплекса оказалось очень слабым. Следует отметить, что надежность данных об энтальпии реакции в серии растворителей $\Delta H_{r-n,S}$, энтальпии растворения реагентов $\Delta H_{\rm sol,L}$ и продуктов $\Delta H_{\rm sol,P}$ проверяется постоянством значения энтальпии реакции в стандартном состоянии $\Delta H_{r-n. st. st.}$:

 $\Delta H_{r-n,\text{st.st.}} = \Delta H_{r-n,\text{S}} + \Delta H_{\text{sol},\text{L1}} + \Delta H_{\text{sol},\text{L2}} - \Delta H_{\text{sol},\text{P}} (9)$

VI. ТВЕРДОФАЗНЫЕ РЕАКЦИИ ДИЛЬСА–АЛЬДЕРА

Особый интерес в рамках "зеленой химии" представляет изучение скорости РДА без растворителя при перетирании эквимольных долей реагентов в твердой фазе с образованием целевых продуктов реакции (схема 3).

Благодаря высокому коэффициенту поглощения антрацена 6 и 9,10-диметилантрацена 1 можно отслеживать (350–400 нм) их очень малые концентрации в растворе (менее 1×10^{-4} M), при которых скорость реакции в растворе низкая. Отбор проб при равномерном перетирании эквимольных смесей кристаллов диена 6 с тетрацианоэтиленом 2 и диена 1 с N-фенилмалеимидом 7 позволил определить скорость этих реакций по уменьшению концентраций диенов (рис. 4) [133].

Поскольку реакция $1 + 2 \rightarrow 5$ (схема 3) в растворе протекает очень быстро [49], ее скорость в твердой фазе определяли по изменению интенсивности полос ИК-спектров в отобранных пробах порошков (рис. 5) [133].



Схема 3. Твердофазные реакции 9,10-диметилантрацена 1 и антрацена 6 с тетрацианоэтиленом 2, *N*-фенилмалеинимидом 7 и 4-фенил-1,2,4-триазолин-3,5-дионом 8 с образованием аддуктов 5, 9, 10 и 11 [133].

Интересно отметить, что в растворе константа скорости реакции $1 + 2 \rightarrow 5$ (табл. 1, № 2) на 4 порядка больше, чем для реакции $6 + 2 \rightarrow 9$ (табл. 1, № 6) [49], тогда как при перетирании порошков полупериоды этих реакций (рис. 4 и 5) почти одинаковы (~10 мин) [133]. Причины таких различий пока не известны. Протекание реакции эквимолярной смеси белых кристаллов антрацена 6 и красных кристаллов 4-фенил-1,2,4-триазолин-3,5-диона 8 в вибрационной мельнице показано на рис. 6.

Перетирание в агатовой ступке кристаллов нафталина (*IP* = 8.15 эВ) или гексаметилбензола



Рис. 4. Изменение содержания диена 6 в реакции 6 + $+ 2 \rightarrow 9$ (схема 3): точки - - для первой серии измерений и точки - - для повторной серии измерений новой смеси реагентов; и диена 1 в реакции $1 + 7 \rightarrow 10$ (схема 3): точки - - для серии 1 и точки - - для серии 2 при перетирании эквимольных смесей [133].

(IP = 7.85)в) с белыми кристаллами тетрацианоэтилена сразу приводит к образованию ярко окрашенных красных или зеленых твердых молекулярных комплексов. Значения максимумов их полос поглощения в спектрах отражения близки значениям максимумов в растворе [133]. РДА этих π -доноров с тетрацианоэтиленом невозможны из-за полного смещения равновесия в сторону реагентов. Эти же π -доноры образуют окрашенные комплексы при перетирании с тетрахлор-*n*бензохиноном (хлоранилом). Перетирание антрацена и 9,10-диметилантрацена с хлоранилом также приводит к образованию цветных комплексов. Здесь аддукты не образуются из-за высо-



Рис. 5. Изменение доли 9,10-диметилантрацена 1 ($-\bullet$ - серия измерений 1, $-\bullet$ - серия измерений 2) при перетирании эквимолярной смеси кристаллов 1 и 2 [133].



Рис. 6. Изменение окраски 4-фенил-1,2,4-триазолин-3,5-диона в ходе реакции **6** + **8** → **11** (схема 3) в шаровой мельнице после 4, 9 и 14 мин перетирания соответственно [133].

кой энергии сопряжения в реагентах. Неожиданным оказалось отсутствие окраски при перетирании порошков активных диенов **6** (IP = 7.33 эВ) и **1** (IP = 7.04 эВ) с тетрацианоэтиленом. Следует ожидать, что, если ориентация структур молекулярного комплекса и активированного комплекса в реакциях **6** + **2** \rightarrow **9** и **1** + **2** \rightarrow **5** (схема 3) не совпадает (рис. 7а), окраска комплексов должна появляться при перетирании реагентов. При близком же соответствии этих структур (рис. 7б) можно ожидать лишь небольшой энергии активации и быстрого перехода молекулярных комплексов в неокрашенный аддукт [133].

Протекание реакции $1 + 2 \rightarrow 5$ (схема 3) в растворе через промежуточное образование молекулярного комплекса между реагентами было доказано ранее [49].

VII. РЕАКЦИИ ДИЛЬСА–АЛЬДЕРА ПРИ ПОВЫШЕННОМ ДАВЛЕНИИ

Изучение реакций в растворе при высоком гидростатическом давлении преследует две главные цели: 1) практическое применение для увеличения констант скорости и равновесия, особенно при синтезе труднодоступных соединений, и 2) получение дополнительной информации для уточнения механизма реакций [32, 134, 135]. Применение высокого давления позволило получить недоступные в обычных условиях аддукты РДА с нафталином и тиофеном и РСА данные для этих



Рис. 7. Неблагоприятная (а) и благоприятная (б) геометрия молекулярного комплекса для реакций между антраценами 6 или 1 и тетрацианоэтиленом 2 [133].

аддуктов [136]. Объемы активации ($\Delta V^{\neq} = V_{AC} - V_L$) и реакции ($\Delta V_{r-n} = V_P - V_L$) можно определить из зависимости констант скорости и равновесия реакции от давления при постоянной температуре *T*, диэлектрической проницаемости растворителя ε , его плотности *d* и вязкости η :

$$(\partial \ln k / \partial p)_{\mathrm{T},\varepsilon,d,\eta} = -(\partial \Delta G^{\neq} / \partial p)_{\mathrm{T},\varepsilon,d,\eta} / RT =$$

= $-\Delta Z^{\neq} / RT \approx -\Delta V^{\neq} / RT$ (10)

$$(\partial \ln K / \partial p)_{\mathrm{T},\varepsilon,d,\eta} = -(\partial \Delta G_{r-n} / \partial p)_{\mathrm{T},\varepsilon,d,\eta} / RT =$$

= $-\Delta Z_{r-n} / RT \approx -\Delta V_{r-n} / RT$ (11)

Для подбора практических условий проведения реакций под давлением достаточно знать значения ΔZ и их изменения в зависимости от давления [137]. Однако уточнение природы активированного комплекса по данным объемных параметров сопряжено с рядом проблем. Уравнения (10) и (11) позволяют рассчитать значения объемов ΔV^{\neq} и ΔV_{r-n} , если изменение свободных энергий (ΔG^{\neq}) или (ΔG_{r-n}) обусловлены *только* вкладами $P\Delta V^{\neq}$ или $P\Delta V_{r-n}$. Однако известно, что повышение давления вызывает изменение всех физических свойств растворителя, таких как, например, объем (и концентрация) ($\partial V / \partial P$), диэлектрическая проницаемость ($d\epsilon/dP$), вязкость ($\partial \eta/\partial P$) [36, 138]. То есть, при повышенном давлении изменение этих свойств растворителя может привести к дополнительному изменению скорости, не связанному с величиной $P\Delta V^{\neq}$, что приво-

дит к "фантомным" вкладам ($\Delta V_2^{\neq}, \Delta V_3^{\neq}, \Delta V_4^{\neq}$) в значение ΔV^{\neq} :

$$(\partial \ln \Sigma k / \partial p)_{\mathrm{T}} = (\partial \ln k_{1} / \partial p)_{\mathrm{T}, (P \Delta V^{*})} + + (\partial \ln k_{2} / \partial p)_{\mathrm{T}, (\partial C / \partial P)} + (\partial \ln k_{3} / \partial p)_{\mathrm{T}, (\partial \varepsilon / \partial P)} + (\partial \ln k_{4} / \partial p)_{\mathrm{T}, (\partial \eta / \partial P)}$$
(12)

$$\Delta Z^{\neq} = \Delta V_{1(P \cdot \Delta V^{\neq})}^{\neq} + \Delta V_{2(\partial C/\partial P)}^{\neq} + \Delta V_{3(\partial \varepsilon/\partial P)}^{\neq} + \Delta V_{4(\partial \eta/\partial P)}^{\neq}$$
(13)

ДОКЛАДЫ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК. ХИМИЯ, НАУКИ О МАТЕРИАЛАХ том 498 2021

Нами было показано [138], что вклад $\Delta V_{2,(dC/dP)}^{\neq}$ $(\sim 2-3 \text{ см}^3 \text{ моль}^{-1})$ можно легко определить из соотношения $(n-1)\beta_{T}RT$, где n – порядок реакции, а $\beta_{\rm T}$ – коэффициент сжимаемости растворителя [139]. Поправка $\Delta V^{\neq}_{3,(d\epsilon/dP)}$ обычно важна для полярных и ионных процессов [140, 141]. Влияние увеличения вязкости с ростом давления $\Delta V_{4,(d\eta/dP)}^{\neq}$ проявляется только для очень быстрых реакций. Для молекулярных реакций диффузионный контроль наблюлали лишь в очень вязких средах [142, 143]. Следует подчеркнуть еще раз, что наиболее надежные количественные данные о влиянии высокого гидростатического давления на скорость и равновесие можно получить именно для реакции Дильса-Альдера, поскольку вкладами $\Delta V^{\neq}_{3(d\epsilon/dP)}$ и $\Delta V^{\neq}_{4(d\eta/dP)}$ можно пренебречь, а вклад $\Delta V_{2,(dC/dP)}^{\neq}$ можно легко определить [27, 139, 144]. Накоплен большой объем данных о том, что для неполярной РДА с участием реагентов разной структуры наблюдаются большие различия в значении объема активации и объема реакции. Эти результаты были непонятны и не имели объяснения. Для решения этой проблемы было предложено проводить анализ не объемных параметров, а их отношения $\Delta V^{\neq} / \Delta V_{r-n}$ [33, 34, 37, 38]. Поскольку в переходном состоянии РДА следует ожидать лишь частичное завязывание новых связей по сравнению с аддуктом, то должно выполняться соотношение $\Delta V^{\neq} / \Delta V_{r-n} < 1$. Однако во многих работах для неполярных РДА обнаружено необъяснимое соотношение объемов активации и реакции в растворе $\Delta V^{\neq} / \Delta V_{r-n} > 1$ [27–31, 33–39]. Это означает, что мольный объем активированного комплекса по какой-то причине меньше мольного объема аддукта. Важно отметить, что и в процессе распада аддукта на исходные компоненты отмечены как положительные, так и отрицательные значения объемов активации в растворе [15, 144-146]. Такое аномальное соотношение объемных параметров $\Delta V^{\neq} / \Delta V_{r-n} > 1$ можно было бы объяснить большой электрострикцией растворителя при сольватации зарядов в переходном состоянии РДА. Однако оснований для предположения электрострикции растворителя при сольватации переходного состояния неполярной или изополярной РДА не найдено [144–146].

Значение объема активации можно определить только лишь из зависимости константы скорости реакции от внешнего давления (уравнение (10)). Объем реакции можно определить разными путями. Это дает возможность проверить наличие или отсутствие осложнений при определении объемных параметров из зависимости констант скорости и равновесия реакции от внешнего давления. Установка [147, 148] позволила изу-



Схема 4. Равновесная реакция 9-хлорантрацена 12 с тетрацианоэтиленом 2 с образованием аддукта 13.

чить влияние давления на скорость реакции и на равновесие РДА 9-хлорантрацена 12 с тетрацианоэтиленом 2 в 1,2-дихлорэтане (схема 4). Объем этой реакции был определен тремя независимыми способами [149-152]. По данным о влиянии давления на константу равновесия рассчитано значение объема этой реакции $\Delta V_{r-n,S}$, равное -20.6 ± 1.5 см³ моль⁻¹ [150, 152]. Согласно второму способу, разность объемов активации для прямого (-28.5 см³ моль⁻¹) и обратного процесса (-6.5 см³ моль⁻¹) также приводит к довольно близкому значению объема реакции (-22.0 ± \pm 1.5 см³ моль⁻¹) [149, 151]. Наконец, объем реакции был определен при обычном давлении по разности парциальных мольных объемов аддукта 13 (255.5 см³ моль⁻¹) и реагентов 12 (170.7 см³ моль⁻¹) и **2** (107.8 см³ моль⁻¹), что дает близкое значение для $\Delta V_{r-n,S}$, равное $-23.2 \pm$ ± 2.0 см³ моль⁻¹ [149].

Отсюда можно заключить, что объемные параметры активации и реакции Дильса—Альдера по данным о влиянии давления на скорость и равновесие надежно определяются соотношениями (10) и (11).

Даже в отсутствие сильных специфических взаимодействий реагентов с растворителем наблюдается заметное влияние среды на величины объемных параметров РДА [39, 54–56]. Для серии реакций с участием тетрацианоэтилена нами показано, что большой вклад энергии специфического взаимодействия тетрацианоэтилена с растворителем резко уменьшается при переходе к активированному комплексу и полностью исчезает при переходе к аддукту [54–56]. В среде алкилбензолов наблюдаются пропорциональные изменения энтальпии сольватации тетрацианоэтилена, его мольного объема, энтальпии и свободной энергии образования его π,π -комплексов с растворителем и скорости РДА (табл. 5) [54–56].

Для реакций с участием тетрацианоэтилена (схема 5) было показано, что с ростом экзотермичности процесса в ряду растворителей растет отрицательное значение объема активации и объема реакции [54—56, 153]. Поэтому для максимального и благоприятного изменения скорости и равновесия таких реакций в условиях повышен-

КОНОВАЛОВ и др.

Таблица 5. Потенциалы ионизации растворителей *IP*, парциальные мольные объемы тетрацианоэтилена *V*, энтальпии растворения ΔH_{sol} и сольватации ΔH_{solv} , свободные энергии ΔG_{MC} , образования комплексов тетрацианоэтилена с алкилбензолами и константы скорости k_2 в реакции Дильса–Альдера тетрацианоэтилена с антраценом при 25°C [54–56]

Растворитель	<i>IP</i> , эВ	<i>V</i> , см ³ моль ⁻¹	$\Delta H_{ m sol},$ кДж моль $^{-1}$	$-\Delta H_{ m solv},$ кДж моль $^{-1}$	$-\Delta G_{ m MC},$ кДж моль $^{-1}$	$k_2,$ л моль ⁻¹ с ⁻¹
Хлорбензол	9.10	109.23	23.1	58.1	-0.65	1.82
Бензол	9.25	108.40	14.9	66.3	1.72	0.38
Толуол	8.82	104.56	9.7	71.5	3.24	0.13
о-Ксилол	8.58	102.06	1.4	79.8	4.81	0.061
р-Ксилол	8.48	101.46	0	81.2	5.04	_
Мезитилен	8.14	98.07	-2.7	83.9	7.07	0.010
Ацетонитрил	12.12	109.97	15.2	66.0	—	2.18
Этилацетат	9.54	112.09	9.2	72.0	_	0.24
Циклогексанон	9.14	110.42	7.6	73.6	—	0.20
1,4-Диоксан	9.13	105.72	4.3	76.9	—	0.34
1,2-Дихлорэтан	11.12	107.81	21.3	59.9	_	3.82
Дихлорметан	11.35	107.50	23.4	57.8	_	4.28

ного гидростатического давления следует применять наиболее инертный растворитель.

Нормальное соотношение $\Delta V_W^{\neq} / \Delta V_{r-n,W} < 1$ выполняется всегда при сравнении собственных, т.е. ван-дер-ваальсовых объемных параметров.



Схема 5. Реакция Дильса—Альдера циклопентадиена 14, 1,3-бутадиена 15, *транс,транс*-1,4-дифенилбутадиена 16 и 9-хлорантрацена 12 с тетрацианоэтиленом 2. Мы определили, что значения объемов реакций в твердой фазе $\Delta V_{r-n, cr}$ тоже малы и близки значения $\Delta V_{r-n, W}$ [154, 155]. Но сами значения ΔV_W^{\neq} , $\Delta V_{r-n, W}$ и $\Delta V_{r-n, cr}$ значительно меньше по величине, чем эти параметры для РДА в растворе [34, 154–156].

Собственные значения ΔV_{W}^{\notin} , $\Delta V_{r-n,W}$ и $\Delta V_{r-n,cr}$ малы и не зависят от природы реагентов в РДА.

Из полученных данных [154, 155] установлено, что мольные объемы реагентов и продуктов при переходе из твердой фазы в раствор изменяются непропорционально. Были получены количественные данные об изменении мольных объемов [154–156]. Мольный объем в твердой фазе можно определить, используя данные РСА об их плотности, а в растворе – из зависимости объема раствора от его концентрации $\partial V/\partial C$. Поскольку объем реакции определяется проще и надежнее (уравнения (14) и (15)), чем объем активации, были рассмотрены изменения мольных объемов при переходе продуктов (Р) и реагентов (L) из твердой фазы в раствор.

$$\Delta V_{r-n.cr} = V_{P.cr} - V_{L.cr} \tag{14}$$

$$\Delta V_{r-n,\mathrm{S}} = V_{\mathrm{P},\mathrm{S}} - V_{\mathrm{L},\mathrm{S}} \tag{15}$$

Было изучено влияние растворителя на изменение мольного объема 2D-структур реагентов и 3D-структур аддуктов РДА. Можно ожидать, что 2D-структуры молекул реагентов L будут полностью доступны для межмолекулярного взаимодействия в собственном окружении в кристалле L–L и в растворе L–S. С другой стороны, 3Dструктуры молекул аддуктов Р в собственном окружении в кристалле могут иметь пониженный

ДОКЛАДЫ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК. ХИМИЯ, НАУКИ О МАТЕРИАЛАХ том 498 2021





Рис. 8. 2D-реагенты: тетрацианоэтилен **2**, малеиновый ангидрид **20**, *N*-фенилмалеинимид **7**, антрацен **6**, *транс, транс*-1,4-дифенилбутадиен-1,3 **16** и их 3D-аддукты (**9**, **19**, **21**, **22**).

коэффициент упаковки $\eta = V_W/V_{cr}$ из-за стерических затруднений и менее эффективного вовлечения своей поверхности в межмолекулярное взаимодействие Р-Р. В растворе возможно проникновение Р-Ѕ молекул растворителя или их фрагментов в "карманы" или "пустоты" таких 3D-молекул. Это может привести к тому, что молекулы растворителя будут полнее перекрывать поверхность 3D-молекул, чем 3D-молекулы в собственном окружении. Если это так, то этот эффект должен проявляться в непропорциональном изменении мольных объемов и, возможно, в заметном различии энтальпии растворения таких 2D- и 3D-молекул в ряду растворителей. Такой анализ был проведен [154, 155] для твердых 2Dмолекул реагентов 2, 6, 7, 16, 20 и 3D-молекул их аддуктов 9, 19, 21, 22 (рис. 8). В табл. 6 для соединений 2, 6, 7, 9, 16, 19–22 приведены данные их собственных мольных объемов $V_{\rm W}$, объемов в твердой фазе $V_{\rm cr}$, и в растворе $V_{\rm S}$, [154, 155]. Надо отметить (табл. 6), что мольные объемы твердых 2D-реагентов 2, 6, 7, 16, 20 увеличиваются на 10-15% при переходе в раствор. Подобное увеличение объема наблюдается при их плавлении [156, 157]. Напротив, изменение мольного объема 3D-аддуктов 9, 19, 21, 22 при переходе в раствор оказалось небольшим (последняя колонка в табл. 6).

Это означает, что ожидаемое увеличение в межмолекулярном расстоянии и в мольном объеме при переходе твердых 3D-аддуктов 9, 19, 21, 22 в раствор почти полностью компенсируется частичным уменьшением общего объема раствора из-за более эффективного проникновения молекул растворителя ко всей поверхности этих 3D-молекул. Коэффициенты упаковки V_W/V_{cr} кристаллических 3D-аддуктов 9, 19, 21, 22 мало отличаются от значений V_W/V_S в растворе. Вследствие

этого растворение аддукта **9** в 1,4-диоксане и циклогексаноне сопровождалось даже *экзо*-эффектом (табл. 6). Несмотря на отсутствие специфических взаимодействий с растворителем наблюдали неожиданно огромное различие в изменении мольных объемов 2D-реагентов и 3D-аддуктов при их переходе из твердой фазы в раствор. Вновь значения ван-дер-ваальсовых объемов реакции $\Delta V_{r-n,W}$ и объемов реакции в твердой фазе ($\Delta V_{r-n,cr}$) оказались невысокими для всех рассмотренных реакций (табл. 6). Изменения значений объема реакций в этом ряду растворителей не коррелируют с любой шкалой полярности растворителя.

Становится понятным, что большое различие между значениями объемов реакции в растворе $\Delta V_{r-n,S}$ и в твердой фазе $\Delta V_{r-n,cr}$ обусловлено большими и непропорциональными изменениями в упаковке 2D-молекул реагентов и 3D-молекул аддуктов при их переходе из твердой фазы в раствор (табл. 7).

Огромные различия в изменении мольных объемов и энтальпий растворения твердых 2D- и 3D-соединений в РДА (рис. 8) позволяют ожидать подобного поведения и для других 3D-молекул, таких как 1,3,5-трифенилбензол 23, гексафенилбензол 24 и 9,10-дифенилантрацен 25 (рис. 10, табл. 8).

Плоские 2D-молекулы, такие как антрацен 6, плотно упакованы в кристалле и их переход в раствор сопровождается увеличением мольного объема и высоким значением эндо-эффекта растворения, близким энтальпии плавления. По данным РСА фенильные группы соединений 23–25 выведены из плоскости центрального кольца. Здесь увеличение объема при разрушении кристаллов 23–25 сопровождается уменьшением

Таблица 6. Ва V _{S1} , ацетонитј акций ΔV _{r-n,W}	н-дер-ваальс рила V _{S2} , 1,2- , объемы реа	овы мольные с цихлорэтана V кций в твердоі	объемы <i>V</i> _w сое) ₅₃ , этилацетата й фазе ∆ <i>V_{r-n, ст}</i>	динений 2 , 6 , 7 V _{S4} , хлорбензо. и в растворе ∆I	, 9 , 16 , 19–22 , ла <i>V</i> _{S5} , циклоге <i>V</i> _{r-n,S} , энталып	их мольные об ксанона V _{S6} , кс ии растворени	ьемы в твердоў эффициенты у а ΔH _{sol} при 25°С	і́ фазе <i>V</i> _{ст} и в р паковки η, соб С ^а [154, 155]	астворе 1,4-диоксана ственные объемы ре-
Соединение	$V_{\rm W}$ ($\eta_{\rm W}$)	$V_{ m cr}$ ($\eta_{ m cr}$)	$V_{ m Sl}~(\eta_{ m Sl}) \ \Delta H_{ m sol,Sl}$	$V_{ m S2}~(\eta_{ m S2}) \ \Delta H_{ m sol,S2}$	$V_{ m S3}\left(\eta_{ m S3} ight)$ $\Delta H_{ m sol,S3}$	$V_{ m S4}~(\eta_{ m S4}) \ \Delta H_{ m sol,S4}$	$V_{ m S5}$ ($\eta_{ m S5}$) $\Delta H_{ m sol,S5}$	$V_{ m S6}~(\eta_{ m S6}) \ \Delta H_{ m sol,S6}$	$(V_{\rm S} - V_{\rm cr})/V_{\rm cr}$, % S ₁ ; S ₂ ; S ₃ ; S ₄ ; S ₅ ; S ₆
2	62.6 (1)	97.5 (0.642)	105.7 (0.592); 4.3	108.7 (0.576); 15.2	107.8 (0.581); 21.3	112.1 (0.558); 9.2	109.2 (0.573); 23.1	110.4 (0.567); 7.6	8.4; 11.5; 10.6; 15.0; 12.0; 13.2
20	43.9 (1)	65.5 (0.670)	71.3 (0.615); 10.4	70.4 (0.623); 13.1	71.1 (0.617); 15.9	69.2 (0.634); 11.4	73.9 (0.594); 18.3	74.5 (0.589); -	8.8; 7.5; 8.5; 5.6; 12.8; 13.7
7	88.6 (1)	123.2 (0.719)	137.1 (0.646)	133.3 (0.665)	138.1 (0.642)	Ι	Ι	Ι	11.3; 8.2; 12.1; -; -; -; -
9	101.3 (1)	143.0 (0.708)	159.5 (0.635); 22.7	158.2 (0.640); 28.0	161.9 (0.626); 24.9	153.7 (0.659); 25.1	160.1 (0.633); 24.6	159.8 (0.634); 20.6	11.5; 10.6; 13.2; 7.5; 12.0; 11.7
16	123.8 (1)	179.4 (0.690)	200.4 (0.618); 22.3	200.0 (0.619); 30.1	202.7 (0.611); 24.3	195.2 (0.634); 23.1	I	201.7 (0.614); _	11.7; 11.5; 13.0; 8.8;; 12.4
9 (2 + 6)	160.5 (1)	235.5 (0.682)	234.6 (0.684); -7.5	237.9 (0.675); 4.4	242.3 (0.662); 8.6	234.3 (0.685);	237.9 (0.675); 13.8	244.8 (0.656); -4.4	-0.4; 0.9; 2.8; -0.5; 1.0; 3.9
21 (20 + 6)	141.2 (1)	198.9 (0.710)	205.2 (0.688)	202.1 (0.699)	207.8 (0.679)	198.9 (0.710)	210.7 (0.670)	207.1 (0.682)	3.2; 1.6; 4.5; 0.0; 5.9; 4.1
22 (7 + 6)	185.6 (1)	256.0 (0.725)	276.9 (0.670)	272.6 (0.681)	279.8 (0.663)	I	Ι	I	8.1; 6.4; 9.2; -; -; -
19 (2 + 16)	183.2 (1)	267.5 (0.684)	279.8 (0.655)	275.5 (0.665)	278.8 (0.657)	272.8 (0.672)	I	278.1 (0.659)	4.6; 3.0; 4.2; 2.0; -; 4.0
				Объем реан	кции (±2 см ³ м	ojib ⁻¹)			
Реакция	$\Delta V_{r-n,\mathrm{W}}$	$\Delta V_{r-n,\mathrm{cr}}$	$\Delta V_{r-n,S1}$	$\Delta V_{r-n,S2}$	$\Delta V_{r-n,S3}$	$\Delta V_{r-n,S4}$	$\Delta V_{r-n,S5}$	$\Delta V_{r-n,\mathrm{S6}}$	$\Delta V_{r-n,\mathrm{cr}} - \Delta V_{r-n,\mathrm{W}}$
2+6 ightarrow 9	-3.3	-5.0	-30.6	-29.0	-27.4	-31.5	-31.4	-25.4	-1.7
$20+6\rightarrow 21$	-4.0	-9.6	-25.6	-26.5	-25.2	-24.0	-23.3	-27.2	-5.6
7+6 ightarrow 22	-4.3	-10.2	-19.7	-18.9	-20.2	I	I	I	-5.9
$2+16\to19$	-3.2	-9.4	-26.3	-33.2	-31.7	-34.5	Ι	-34.0	-6.2

a Значения объемных параметров приведены в см 3 моль $^{-1}$, энтальпии растворения – в кДж моль $^{-1}$

22

КОНОВАЛОВ и др.

Растворитель	$V_{\rm S} - V_{\rm cr}, { m cm}^3 { m моль}^{-1}$								
Тастворитель	2 + 6	20 + 6	7 + 6	2 + 16	9	21	22	19	
1,4-Диоксан	24.7	22.3	30.4	29.2	-0.9	6.3	20.9	12.3	
Ацетонитрил	26.4	20.1	25.3	31.8	2.4	3.2	16.6	8.0	
1,2-Дихлорэтан	29.2	24.5	33.8	33.6	6.8	8.9	23.8	11.3	
Этилацетат	25.3	14.4	-	30.4	-1.2	0	_	5.3	
Хлорбензол	28.8	25.5	_	_	2.4	11.8	_	_	
Циклогексанон	29.7	25.8	—	35.2	9.3	8.2	_	10.6	

Таблица 7. Изменения мольных объемов при переходе твердых 2D-реагентов **2**, **6**, **7**, **16**, **20** и 3D-аддуктов **9**, **19**, **21**, **22** в раствор ($V_{\rm S} - V_{\rm cr}$) при 25°C

объема раствора за счет доступного проникновения молекул растворителя к поверхности этих 3D-молекул. Особенно резко это проявляется при растворении гексафенилбензола 24, для которого наблюдается резкое уменьшение мольного объема и даже экзо-эффект растворения в 1,4-диоксане. 3D-структура 9,10-дифенилантрацена 25 препятствует приближению любого диенофила к активному 9,10-реакционному центру. Даже очень активный 4-фенил-1,2,4-триазолин-3,5дион 8 реагирует не по 9,10-положению диена 25, как предполагалось ранее [158]. Данные РСА соответствуют протеканию реакции по менее активному, но доступному 1,4-реакционному центру диена 25 [159]. Для этого диена окружение молекулами 1,4-диоксана энергетически более выгодно, чем в кристалле $(V_{12, cr}/V_{12, duokcah})$ = = 1.064). Вновь энтальпия растворения 25 в 1,4диоксане и бензоле резко различается (табл. 8).

Для твердого конгрессана **26** (рис. 11) $V_{\rm cr}$ равен 172, в растворе *н*-гексана $V_{\rm S}$ равен 160 и в бензоле – 177 см³ моль⁻¹ [157]. Это означает, что *н*-гексан легче проникает к поверхности молекулы **26**, по сравнению с бензолом. Для шарообразной молекулы фуллерена С-60 **27** объемные параметры равны: $V_{\rm W} = 317$, $V_{\rm cr} = 429$ см³ моль⁻¹ и $V_{\rm W}/V_{\rm cr} = 0.74$ [157]. В большинстве растворов его мольные объемы $V_{\rm C-60, S}$ значительно меньше, чем в кристалле: 351 в сероуглероде, 365 в толуоле и 400 см³ моль⁻¹ в декалине [157]. Важно отметить *экзо*-эффект растворения $\Delta H_{\rm sol}$ фуллерена **27** в этом ряду растворителей: -20, -8.6 и -5.0 кДж моль⁻¹ соответственно [160].

Изучение скорости и равновесия РДА при высоком гидростатическом давлении позволяет сделать некоторые обобщения. Во-первых, можно определить значения ΔZ^{\neq} и ΔZ_{r-n} (уравнения (10) и (11)) в широком интервале давлений [137], которые необходимы для планирования условий синтеза труднодоступных соединений. Во-вторых, эти данные позволили понять причины больших различий значений ΔV^{\neq} и ΔV_{r-n} РДА в растворе с участием различных структур реагентов и "аномальное" соотношение $\Delta V^{*}/\Delta V_{r-n} > 1$. Значительные увеличения мольных объемов для 2D-молекул реагентов и малые нерегулярные увеличения или даже уменьшения мольных объемов для 3Dмолекул аддуктов при переходе из кристаллов в раствор (рис. 8) формируют реальные значения объемов реакции в растворе. Подобные непропорциональные изменения мольных объемов следует ожидать в растворе для 2D-реагентов и 3D-активированного комплекса.

Полученные результаты позволяют заключить, что значения объемов активации и объемов реакции Дильса—Альдера в растворе и их соотношения $\Delta V^{\neq}/\Delta V_{r-n}$ формируются, главным образом, различной возможностью упаковки молекул растворителя в сольватной оболочке реагентов, активированного комплекса и аддуктов. Поэтому значения объемов активации и реакции не при-



Рис. 9. Изменения объемов 2D-реагентов L и 3D-продуктов Р при переходе от ван-дер-ваальсовых объемов (V_{W}) в твердую фазу (V_{cr}) и в раствор (V_{S}).



Рис. 10. 3D-молекулы: 1,3,5-трифенилбензол 23, гексафенилбензол 24 и 9,10-дифенилантрацен 25.



Рис. 11. 3D-молекулы конгрессана 26 и фуллерена С-60 27.

Таблица 8. Ван-дер-ваальсовы мольные объемы $V_{\rm W}$ соединений **23–25**, их мольные объемы в твердой фазе $V_{\rm cr}$ и в растворе $V_{\rm S}$ и энтальпии растворения ($\Delta H_{\rm sol}$,) при 25°С [155]. Мольные объемы даны в см³ моль⁻¹

Растворитель	V _S	$V_{\rm W}/V_{\rm S}$	$\Delta H_{ m sol},$ кДж моль $^{-1}$			
Антрацен 6 : <i>V</i> _W	$= 101.3; V_{\rm cr} =$	= 143.0; <i>V</i> _W /1	$V_{\rm cr} = 0.708$			
1,4-Диоксан	159.5 ± 0.5	0.635	22.7 ± 1.0			
Бензол	157.2 ± 0.5	0.644	24.7 ± 1.0			
23 : $V_{\rm W} = 176.8$; $V_{\rm cr} = 254.3$; $V_{\rm W}/V_{\rm cr} = 0.695$						
1,4-Диоксан	254.2 ± 1.0	0.697	17.8 ± 1.0			
Бензол	270.1 ± 1.0	0.655	20.1			
24 : $V_{\rm W} = 30$	4.5; $V_{\rm cr} = 456$	5.2; $V_{\rm W}/V_{\rm cr} =$	0.667			
1,4-Диоксан	417 ± 2	0.730	-16 ± 2			
Бензол	452 ± 2	0.674	4.0 ± 1.0			
Этилацетат	462 ± 4	0.659	—			
Толуол	469 ± 3	0.649	5.0 ± 1.0			
Циклогексанон	470 ± 3	0.648	0 ± 1.0			
25 : $V_{\rm W} = 186.6$; $V_{\rm cr} = 267.1$; $V_{\rm W}/V_{\rm cr} = 0.699$						
1,4-Диоксан	251 ± 3	0.743	1.0 ± 1.0			
Бензол	282 ± 1	0.662	17.5 ± 1.0			

годны для уточнения природы активированного комплекса и его места на координате реакции.

"Дьявол прячется в деталях". Теплота растворения 2D-кристаллов обычно ожидаемо близка энтальпии их плавления. Большая доля свободной, не вовлеченной в межмолекулярное взаимодействие, поверхности 3D-молекул в твердой фазе становится более доступной в растворе для молекул растворителя. Это объясняет, почему растворение кристаллов больших 3D-молекул может сопровождаться небольшими эндо- или даже экзо-эффектами в отсутствие специфических взаимодействий. В результате можно отметить, что шкала полярности растворителя $E_{\rm T}$ и многопараметровые корреляции, пригодные для описания сольватации 2D-молекул, могут оказаться неспособными описать сольватацию 3D-молекул.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Знание основных факторов, влияющих на реакционную способность реакции Дильса—Альдера, объясняет многие особенности и кажущиеся "аномалии" ее поведения. Обнаруженные закономерности протекания обычной и катализируемой РДА позволяют планировать оптимальные условия ее проведения. Надежные данные об изменении объемов активации и реакции позволили понять, что эти параметры не связаны с механизмом РДА.

Описанные особенности протекания РДА в отсутствие и в присутствии катализаторов, при обычном и повышенном гидростатическом давлении могут быть полезными для понимания поведения и других органических реакций.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарны академику РАН Б.А. Арбузову за первоначальный призыв к количественному изучению РДА в рамках физической органической химии.

За несколько дней до принятия рукописи в печать академик РАН А.И. Коновалов скончался. Под руководством академика РАН А.И. Коновалова и при его непосредственном участии впервые установлены причины "аномальной" кинетической селективности реагентов в РДА, экспериментально подтверждена возможность промежуточного "нейтрального" типа РДА, получен огромный объем кинетических и термохимических данных, составивших основу этого обзора.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при финансовой поддержке фонда Правительства РФ в рамках государственного задания в сфере научной деятельности (грант № 0671-2020-0061).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Diels O., Alder K. // Justus Liebigs Ann. Chem. 1926. V. 450. P. 237–254. https://doi.org/10.1002/jlac.19264500119
- Diels O., Alder K. // Justus Liebigs Ann. Chem. 1929. V. 470. P. 62–103.
- https://doi.org/10.1002/jlac.19294700106
- Diels O., Alder K. // Justus Liebigs Ann. Chem. 1931. V. 490. P. 236–242. https://doi.org/10.1002/jlac.19314900109
- Diels O., Alder K. // Justus Liebigs Ann. Chem. 1928. V. 460. P. 98–122. https://doi.org/10.1002/jlac.19284600106
- 5. *Онищенко А.С.* Диеновый синтез. Москва: АН СССР. 1963. 650 с.
- 6. *Carruthers W.* Cycloaddition Reactions in Organic Synthesis. Oxford: Pergamon Press, 1990. 373 p.
- Desimoni G., Tacconi G., Barco A., Polloni G. Natural Product Synthesis Through Pericyclic Reactions. Washington, D.C.: American Chemical Society. 1983. 443 p.
- 8. *Fringuelli F., Tatichi A.* Dienes in the Diels–Alder Reactions. Chichester: Wiley, 1990. 348 p.

- 9. *Kobayashi S., Jorgensen K.A.* Cycloaddition reaction in organic synthesis. Weinheim, Wiley. 2001. 332 p. https://doi.org/10.1002/3527600256.ch8
- Fringuelli F., Tatichi A. The Diels-Alder reaction: Selected practical methods. Chichester: Wiley, 2002. 340 p.
- 11. *Sauer J.* // Angew. Chem. 1966. V. 78. P. 233–252. https://doi.org/10.1002/ange.19660780403
- Sauer J., Sustmann R. // Angew. Chem. 1980. V. 92. P. 773–801. https://doi.org/10.1002/ange.19800921004
- Sauer J., Wiest H., Mielert A. // Chem. Ber. 1964.
 V. 97. P. 3183–3207. https://doi.org/10.1002/cber.19640971129
- 14. Rohr U., Schatz J., Sauer J. // Eur. J. Org. Chem. 1998. V. 1998. P. 2875–2883. https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-0690(199812)1998:12<2875::AID-EJOC2875>3.0.CO;2-N
- 15. *Klärner F.-G., Breitkopf V.* // Eur. J. Org. Chem. 1999.
 V. 1999. P. 2757–2762. https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-0690(199911)1999:11<2757::AID-EJOC2757>3.0.CO;2-J
- Deiters U., Klärner F.-G., Krawczyk B., Ruster V. // J. Am. Chem. Soc. 1994. V. 116. P. 7646–7657. https://doi.org/10.1021/ja00096a023
- 17. *Houk K.N.* Perycyclic Reactions. New York: Academic Press, 1977. 181 p.
- Houk K.N., Li Y., Evanseck J.D. // Angew. Chem., Int. Ed. 1992. V. 31. P. 682–708. https://doi.org/10.1002/anie.199206821
- Sustmann R., Bohm M., Sauer J. // Chem. Ber. 1979.
 V. 112. P. 883–889. https://doi.org/10.1002/cber.19791120313
- Sustmann R., Schubert R. // Angew. Chem. 1972. V. 84. P. 888–889. https://doi.org/10.1002/ange.19720841807
- 21. Jenner G. // J. Phys. Org. Chem. 2002. V. 15. P. 1–13. https://doi.org/10.1002/poc.458
- 22. Коновалов А.И. Дис. докт. хим. наук. Казань: Казанский университет, 1973. 306 с.
- 23. Киселев В.Д. Дис. докт. хим. наук. Казань: Казанский университет, 1986. 373 с.
- 24. Коновалов А.И. // Усп. Хим. 1983. Т. 52. С. 1852—1878.
- 25. Киселев В.Д., Коновалов А.И. // Усп. Хим. 1989. Т. 58. С. 383-416.
- 26. *Коновалов А.И., Киселев В.Д. //* Изв. АН, Сер. хим. 2003. С. 279–294.
- Kiselev V.D., Konovalov A.I. // J. Phys. Org. Chem. 2009. V. 22. P. 466–483. https://doi.org/10.1002/poc.1503
- Kiselev V.D., Kornilov D.A., Anikin O.V., Sedov I.A., Konovalov A.I. // J. Phys. Org. Chem. 2018. V. 31. Article no. e3737. https://doi.org/10.1002/poc.3737

- Киселёв В.Д., Корнилов Д.А., Аникин О.В., Латыпова Л.И., Бермешев М.В., Чапала П.П., Коновалов А.И. // ЖОрХ. 2016. Т. 52. С. 793–795.
- Аникин О.В., Корнилов Д.А., Никитина Т.В., Киселев В.Д. // Хим. Физ. 2018. Т. 37. С. 3–6. https://doi.org/10.1134/S0207401X18080022
- Kiselev V.D., Kornilov D.A., Anikin O.V., Shulyatiev A.A., Konovalov A.I. // J. Sol. Chem. 2019. V. 48. P. 31–44. https://doi.org/10.1007/s10953-019-00846-6
- Гоникберг М.Г. Химическое равновесие и скорость реакции при высоких давлениях. Москва: АН СССР, 1969. 426 с.
- Drljaca A., Hubbard C.D., Van Eldik R., Asano T., Basilevsky M.A., le Noble W.J. // Chem. Rev. 1998. V. 98. P. 2167–2290. https://doi.org/10.1021/cr970461b
- 34. *Van Eldik R., Klärner F.-G.* High pressure chemistry. Weinheim: Wiley-VCH, 2002. 458 p.
- Le Noble W.J. Organic High Pressure Chemistry. Amsterdam–Oxford–New York–Tokyo: Elsevier, 1988. 489 p.
- Isaacs N.S. Liquid Phase High Pressure Chemistry. Chichester-New York-Brisbane-Toronto: Wiley, 1981. 414 p.
- 37. Asano T., le Noble W.J. // Chem. Rev. 1978. V. 78. P. 407–489. https://doi.org/10.1021/cr60314a004
- Van Eldick R., Asano T., le Noble W.J. // Chem. Rev. 1989. V. 89. P. 549–688. https://doi.org/10.1021/cr00093a005
- Grieger R.A., Eckert C.A. // Trans. Faraday Soc. 1970.
 V. 66. P. 2579–2584. https://doi.org/10.1039/TF9706602579
- Киселев В.Д., Шакирова И.И., Коновалов А.И. // Изв. АН, Серия хим. 2013. Р. 290–307.
- Арбузов Б.А., Коновалов А.И. // Изв. АН СССР, Сер. хим. 1959. С. 2130–2134.
- 42. Арбузов Б.А., Коновалов А.И. // Изв. АН СССР, Сер. хим. 1960. С. 68–72.
- 43. Арбузов Б.А., Коновалов А.И. // Изв. АН СССР, Сер. хим. 1965. С. 1290–1291.
- 44. Коновалов А.И., Киселев В.Д. // ЖОрХ. 1966. Т. 2. С. 142–144.
- Коновалов А.И., Киселев В.Д., Вигдорович О.А. // ЖОрХ. 1967. Т. 3. С. 2085–2088.
- 46. Коновалов А.И., Киселев В.Д., Метелина М.Б. // ЖОрХ. 1970. Т. 6. С. 1548–1552.
- 47. Коновалов А.И., Киселев В.Д. // ЖОрХ. 1974. Т. 10. С. 6–10.
- Киселев В.Д., Коновалов А.И. // Рос. Хим. Журн. 1999. Т. 43. С. 94–104.
- Kiselev V.D., Miller J.G. // J. Am. Chem. Soc. 1975. V. 97. P. 4036–4039. https://doi.org/10.1021/ja00847a028
- 50. Коновалов А.И., Киселев В.Д., Самуилов Я.Д. // Докл. АН СССР. 1968. Т. 179. С. 866-869.

- 51. Коновалов А.И., Киселев В.Д., Самуилов Я.Д. // Докл. АН СССР. 1969. Т. 186. С. 347–349.
- 52. Киселев В.Д., Маврин Г.В., Коновалов А.И. // ЖОрХ. 1980. Т. 16. С. 1435–1441.
- 53. Киселев В.Д., Коновалов А.И. // ЖОХ. 1982. Т. 52. С. 1474–1477.
- Киселев В.Д., Кашаева Е.А., Шихаб М.С., Медведева М.Д., Коновалов А.И. // Изв. АН. Сер. хим. 2000. С. 1046–1050.
- Kiselev V.D., Kashaeva E.A., Shihab M.S., Konovalov A.I. // Mendeleev Commun. 2000. V. 10. P. 49–51. https://doi.org/10.1070/MC2000v010n02ABEH001176
- 56. Kiselev V.D., Konovalov A.I., Asano T., Iskhakova G.G., Kashaeva E.A., Shihaab M.S., Medvedeva M.D. // J. Phys. Org. Chem. 2001. V. 14. P. 636–643. https://doi.org/10.1002/poc.398
- Fujimoto H., Inagaki S., Fukui K. // J. Am. Chem. Soc. 1976. V. 98. P. 2670–2671. https://doi.org/10.1021/ja00425a048
- 58. Коновалов А.И., Соломонов Б.Н. // Докл. АН СССР. 1973. Т. 211. С. 1115–1117.
- 59. Коновалов А.И., Самуилов Я.Д., Слепова Л.Ф., Бреус В.А. // ЖОрХ. 1973. Т. 9. С. 2087–2089.
- 60. Коновалов А.И., Самуилов Я.Д., Слепова Л.Ф., Бреус В.А. // ЖОрХ. 1973. Т. 9. С. 2519–2521.
- 61. Коновалов А.И., Соломонов Б.Н., Чертов О.Ю. // ЖОрХ. 1975. Т. 11. С. 106–109.
- Коновалов А.И., Соломонов Б.Н., Чертов О.Ю. // ЖОрХ. 1975. Т. 11. С. 110–112.
- 63. Коновалов А.И., Самуилов Я.Д., Урядова Л.Ф., Бердников Е.А. // ЖОрХ. 1976. Т. 12. С. 645–648.
- 64. Самуилов Я.Д., Урядова Л.Ф., Коновалов А.И. // ЖОрХ. 1979. Т. 15. С. 977–983.
- 65. Коновалов А.И., Урядова Л.Ф., Самуилов Я.Д. // ЖОрХ. 1976. Т. 12. С. 2610-2615.
- Самуилов Я.Д., Коновалов А.И., Урядова Л.Ф. // ЖОрХ. 1974. Т. 10. С. 1934—1936.
- 67. Коновалов А.И., Соломонов Б.Н. // ЖОрХ. 1975. Т. 11. С. 2144–2149.
- 68. Самуилов Я.Д., Урядова Л.Ф., Коновалов А.И. // ЖОрХ. 1976. Т. 12. С. 810-812.
- 69. Коновалов А.И., Самуилов Я.Д. // Докл. АН СССР. 1972. Т. 204. С. 359–361.
- Коновалов А.И., Самуилов Я.Д., Бердников Е.А., Племенков В.В. // Докл. АН СССР. 1973. Т. 208. С. 862–863.
- 71. Коновалов А.И. // ЖОрХ. 1969. Т. 5. С. 1713-1718.
- 72. *Коновалов А.И. //* Докл. АН СССР. 1975. Т. 223. С. 613–616.
- Киселев В.Д., Устюгов А.Н., Бреус И.П., Коновалов А.И. // Докл. АН СССР. 1977. Т. 234. С. 1089– 1092.
- 74. Киселев В.Д., Коновалов А.И., Вейсман Е.А., Устюгов А.Н. // ЖОрХ. 1978. Т. 14. С. 128–134.

- 75. Коновалов А.И., Соломонов Б.Н. // Докл. АН СССР. 1972. Т. 202. С. 1331–1333.
- 76. Киселев В.Д., Адигезалов Н.Р., Коновалов А.И. // ЖОрХ. 1989. Т. 25. С. 539–542.
- 77. Киселев В.Д., Малков В.Б., Коновалов А.И. // ЖОрХ. 1990. Т. 26. С. 229–240.
- Киселев В.Д., Кашаева Е.А., Галиакберова М.Г., Коновалов А.И., Литвинов И.А., Катаева О.Н., Зверев В.В., Наумов В.А. // ЖОрХ. 1993. Т. 29. С. 1719– 1726.
- Киселев В.Д., Пацановский И.И., Кашаева Е.А., Попова Е.В., Мюллер Хр., Шмутилер Р., Ишмаева Э.А., Коновалов А.И. // ЖОрХ. 1996. Т. 32. С. 1853–1856.
- Коновалов А.И., Соломонов Б.Н., Устюгов А.Н. // Докл. АН СССР. 1973. Т. 211. С. 102–105.
- Коновалов А.И., Соломонов Б.Н., Устюгов А.Н. // Докл. АН СССР. 1973. Т. 213. С. 349–352.
- 82. Самуилов Я.Д., Урядова Л.Ф., Соломонов Б.Н., Коновалов А.И. // ЖОрХ. 1975. Т. 11. С. 1917–1921.
- Коновалов А.И., Самуилов Я.Д., Уба В.М. // ЖОрХ. 1973. Т. 9. С. 2084–2086.
- Самуилов Я.Д., Урядова Л.Ф., Коновалов А.И. // ЖОрХ. 1974. Т. 10. С. 1931–1933.
- Самуилов Я.Д., Нуруллина Р.Л., Урядова Л.Ф., Коновалов А.И. // ЖОрХ. 1980. Т. 16. С. 1858–1863.
- Коновалов А.И., Самуилов Я.Д., Хайруллин З.А. // ЖОрХ. 1972. Т. 8. С. 229–232.
- 87. Коновалов А.И., Киселев В.Д., Устюгов А.Н., Гесс Н.Г. // ЖОрХ. 1976. Т. 12. С. 2541–2546.
- Коновалов А.И., Бреус И.П., Шарагин И.А., Киселев В.Д. // ЖОрХ. 1979. Т. 15. С. 361–367.
- 89. *Коновалов А.И. //* Докл. АН СССР. 1963. Т. 149. С. 1334–1338.
- 90. Коновалов А.И., Верещагин А.Н., Камашева Г.И. // Докл. АН СССР. 1969. Т. 185. С. 597-599.
- Коновалов А.И., Камашева Г.И., Лоскутов М.П. // Докл. АН СССР. 1971. Т. 201. С. 363–365.
- 92. Коновалов А.И., Камашева Г.И., Лоскутов М.П. // Докл. АН СССР. 1972. Т. 204. С. 103–106.
- 93. Коновалов А.И., Камашева Г.И. // ЖОрХ. 1972. Т. 8. С. 1446—1448.
- 94. Коновалов А.И., Камашева Г.И. // ЖОрХ. 1972. Т. 8. С. 1831—1833.
- Коновалов А.И., Камашева Г.И., Лоскутов М.П. // ЖОрХ. 1972. Т. 8. С. 2088–2090.
- Коновалов А.И., Камашева Г.И., Лоскутов М.П. // ЖОрХ. 1973. Т. 9. С. 2048–2056.
- 97. Киселев В.Д., Коновалов А.И. // ЖОрХ. 1986. Т. 22. С. 1133–1145.
- 98. *Bell R.P.* Acid-base catalysis. London: Oxford University Press, 1941. 211 p.
- 99. Evans M.G., Polanyi M. // Trans. Faraday Soc. 1936. V. 32. P. 1333–1360. https://doi.org/10.1039/TF9363201333

- 100. Семенов Н.Н. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. Москва: АН СССР, 1958, 686 с.
- 101. Киселев В.Д., Шакиров И.М., Коновалов А.И. // ЖОрХ. 1986. Т. 22. С. 1034–1045.
- 102. Киселев В.Д., Шакиров И.М., Коновалов А.И. // ЖОрХ. 1984. Т. 20. С. 1454–1459.
- 103. Киселев В.Д., Маврин Г.В., Коновалов А.И. // ЖОрХ. 1982. Т. 18. С. 2505-2509.
- 104. Киселев В.Д., Хузяшева Д.Г., Коновалов А.И. // ЖОрХ. 1983. Т. 19. С. 1268–1273.
- 105. Киселев В.Д., Шакиров И.М., Хузяшева Д.Г., Коновалов А.И. // ЖОрХ. 1983. Т. 19. С. 2064–2068.
- 106. Киселев В.Д., Хузяшева Д.Г., Коновалов А.И. // ЖОрХ. 1983. Т. 19. С. 884—885.
- 107. Киселев В.Д., Шакиров И.М., Коновалов А.И. // ЖОрХ. 1984. Т. 20. С. 1454–1459.
- 108. Киселев В.Д., Шакиров И.М., Коновалов А.И. // ЖОрХ. 1985. Т. 21. С. 1215–1221.
- 109. Киселев В.Д., Шакиров И.М., Коновалов А.И. // ЖОрХ. 1985. Т. 21. С. 665–666.
- 110. Киселев В.Д., Шакиров И.М., Коновалов А.И. // ЖОрХ. 1986. Т. 22. С. 311–315.
- 111. Киселев В.Д., Шакиров И.М., Коновалов А.И. // ЖОрХ. 1986. Т. 22. С. 1034–1045.
- 112. Киселев В.Д., Вейсман Е.А., Коновалов А.И. // ЖОХ. 1986. Т. 56. С. 2378–2386.
- 113. Киселев В.Д., Кашаева Е.А., Коновалов А.И. // ЖОХ. 2002. Т. 72. С. 1898–1901.
- 114. Киселев В.Д., Вейсман Е.А., Коновалов А.И. // ЖОрХ. 1985. Т. 21. С. 1145–1150.
- 115. Штырлин Ю.Г., Киселев В.Д., Мурзин Д.Г., Садюкова О.Н., Коновалов А.И. // ЖОрХ. 1993. Т. 29. С. 1713–1718.
- 116. Мурзин Д.Г., Штырлин Ю.Г., Садюкова О.Н., Киселев В.Д., Коновалов А.И. // ЖОрХ. 1994. Т. 30. С. 150–151.
- 117. Киселев В.Д., Штырлин Ю.Г., Мурзин Д.Г., Коновалов А.И. // Докл. РАН. 1995. Т. 345. С. 64–67.
- 118. Shtyrlin Yu.G., Murzin D.G., Iskhakova G.G., Luzanova N.A., Kiselev V.D., Konovalov A.I. // Tetrahedron. 1998. V. 54. P. 2631–2646. https://doi.org/10.1016/S0040-4020(98)00025-8
- 119. Киселев В.Д., Кашаева Е.А., Лузанова Н.А., Коновалов А.И. // ЖОХ. 1997. Т. 67. С. 1449–1454.
- 120. Kiselev V.D., Kashaeva E.A., Luzanova N.A., Konovalov A.I. // Thermochim. Acta. 1997. V. 303. P. 225– 228. https://doi.org/10.1016/S0040-6031(97)00272-4
- 121. Kiselev V.D., Kashaeva E.A., Iskhakova G.G., Potapova L.N., Konovalov A.I. // J. Phys. Org. Chem. 2006. V. 19. P. 179–186. https://doi.org/10.1002/poc.1012
- 122. Kiselev V.D. // Mendeleev Commun. 2008. V. 18. P. 59–61. https://doi.org/10.1016/j.mencom.2008.01.022

ДОКЛАДЫ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК. ХИМИЯ, НАУКИ О МАТЕРИАЛАХ том 498 2021

- 123. Kiselev V.D. Lithium and magnesium perchlorate solutions and their influence on the rate and equilibrium of some cycloaddition reactions. In: *Matthews L.V.* (ed.) Perchlorates: Production, Uses and Health Effects / New York, Nova Science Publishers, 2011. P. 51–82.
- 124. Kiselev V.D., Bolotov A.V., Kashaeva H.A., Potapova L.N., Shakirova I.I., Konovalov A.I. // Fluid Phase Equilib. 2011. V. 312. P. 1–6. https://doi.org/10.1016/j.fluid.2011.09.004
- 125. Kiselev V.D., Kashaeva H.A., Shakirova I.I., Potapova L.N., Konovalov A.I. // J. Sol. Chem. 2012. V. 41. P.1375–1387. https://doi.org/10.1007/s10953-012-9881-9
- 126. Киселев В.Д., Заботина О.А., Вейсман Е.А., Коновалов А.И. // ЖОрХ. 1983. Т. 19. С. 1617–1621.
- 127. Киселев В.Д., Малков В.Б., Коновалов А.И. // ЖОрХ. 1990. Т. 26. С. 229–240.
- 128. Киселев В.Д., Вейсман Е.А., Заботина О.А. // ЖОХ. 1982. Т. 52. С. 333–342.
- 129. Киселев В.Д., Коновалов А.И., Вейсман Е.А., Соломонов Б.Н. // ЖОХ. 1985. Т. 55. С. 1965–1969.
- 130. Киселев В.Д., Малков В.Б., Коновалов А.И. // ЖОрХ. 1988. Т. 24. С. 1926–1931.
- 131. Киселев В.Д., Кашаева Е.А., Коновалов А.И. // ЖОХ. 1998. Т. 68. С. 1309–1311.
- 132. Киселев В.Д., Малков В.Б., Коновалов А.И. // ЖОрХ. 1991. Т. 27. С. 922–928.
- 133. Kiselev V.D., Kolesnikova A.O., Dinikaev I.F., Shulyatiev A.A., Klimovitskii A.E., Kornilov D.A. // Int. J. Chem. Kinet. 2021. V. 53. P. 207–212. https://doi.org/10.1002/kin.21434
- 134. El'yanov B.S., Gonikberg E.M. // J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1. 1979. V. 75. P. 172–191. https://doi.org/10.1039/F19797500172
- El'yanov B.S., Vasylvitskaya E.M. // Rev. Phys. Chem. Jpn. 1980. V. 50. P. 169–184.
- 136. Iskhakova G.G., Kiselev V.D., Kashaeva E.A., Potapova L.N., Berdnikov E.A., Krivolapov D.B., Litvinov I.A. // Arkivoc. 2004. P. 70–79. https://doi.org/10.3998/ark.5550190.0005.c07
- 137. Корнилов Д.А., Киселев В.Д., Коновалов А.И. // Изв. АН, Сер. хим. 2017. С. 564–566.
- 138. Kiselev V.D. // Int. J. Chem. Kinet. 2013. V. 45. P. 613– 622. https://doi.org/10.1002/kin.20800
- 139. Kiselev V.D., Bolotov A.V., Satonin A.P., Shakirova I.I., Kashaeva H.A., Konovalov A.I. // J. Phys. Chem. B. 2008. V. 112. P. 6674–6682. https://doi.org/10.1021/jp800513d
- 140. Киселев В.Д., Коновалов А.И. // Докл. РАН. 1998. Т. 363. С. 780-782.
- 141. Kiselev V.D., Kornilov D.A., Konovalov A.I. // J. Phys. Chem. B. 2014. V. 118. P. 3702–3709. https://doi.org/10.1021/jp501344t
- 142. Asano T. High pressure kinetics and highly viscous media. In: van Eldik R., Klärner F.G. (eds.) High Pressure Chem-

istry: Synthetic, Mechanistic, and Supercritical Applications. Weinheim: Wiley-VCH, 2002, P. 97–128.

- 143. Киселев В.Д., Кашаева Е.А., Шихаб М.С., Потапова Л.Н., Исхакова Г.Г. // Изв. АН, Сер. хим. 2004. С. 45–50.
- 144. Kiselev V.D. // Int. J. Chem. Kinet. 2010. V. 42. P. 117– 125. https://doi.org/10.1002/kin.20462
- 145. Jenner G., Papadopoulos M., Rimmelin J. // J. Org. Chem. 1983. V. 48. P. 748–749. https://doi.org/10.1021/jo00153a029
- 146. George A.V., Isaacs N.S. // J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2. 1985. V. 48. P. 1845–1847. https://doi.org/10.1039/ P29850001845
- 147. *Киселев В.Д., Коновалов А.И. //* Патент РФ № 2161790. 2001.
- 148. *Киселев В.Д., Коновалов А.И. //* Патент РФ № 2188408. 2002.
- 149. Киселев В.Д., Кашаева Е.А., Дмитриев В.П., Коновалов А.И. // ЖОХ. 1998. Т. 68. С. 1690–1694.
- 150. Kiselev V.D., Kashaeva E.A., Konovalov A.I. // Mendeleev Commun. 1998. V. 8. P. 192–193. https://doi.org/10.1070/MC1998v008n05ABEH000985
- 151. Kiselev V.D., Kashaeva E.A., Konovalov A.I. // Tetrahedron. 1999. V. 55. P. 1153–1162. https://doi.org/10.1016/S0040-4020(98)01093-X
- 152. Киселев В.Д., Исхакова Г.Г., Шихаб М.С., Коновалов А.И. // ЖОХ. 2001. Т. 71. С. 1652–1657.
- 153. Kornilov D.A., Dinikaev I.F., Kiselev V.D. // High Press. Res. 2019. V. 39. P. 640–654. https://doi.org/10.1080/08957959.2019.1672678
- 154. Киселев В.Д., Исхакова Г.Г., Кашаева Е.А., Потапова Л.Н., Коновалов А.И. // Изв. АН, Сер. хим. 2004. С. 2490–2495.
- 155. Kiselev V.D., Kolesnikova A.O., Kornilov D.A. // J. Mol. Liq. 2020. V. 311. Article Number 113356. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.113356
- 156. *Lide D.R., Frederikse H.P.R.* Handbook of Chemistry and Physics, 75th ed. Boca Raton–Ann Arbor–London–Tokyo: CRC Press, 1994–1995.
- 157. Ruelle P., Farina-Cuendet A., Kesselring U.W. // J. Am. Chem. Soc. 1996. V. 118. P. 1777–1784. https://doi.org/10.1021/ja953467w
- 158. *Roy N., Lehn J.-M.* // Chem. Asian J. 2011. V. 6. P. 2419–2425. https://doi.org/10.1002/asia.201100244
- 159. Kiselev V.D., Shakirova I.I., Kashaeva E.A., Potapova L.N., Kornilov D.A., Krivolapov D.B., Konovalov A.I. // Mendeleev Commun. 2013. V. 23. P. 235–236. https://doi.org/10.1016/j.mencom.2013.07.021
- 160. Smith A.L., Walter E., Korobov M.V., Gurvich O.L. // J. Phys. Chem. 1996. V. 100. P. 6775–6780. https://doi.org/10.1021/jp952873z

ДОКЛАДЫ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК. ХИМИЯ, НАУКИ О МАТЕРИАЛАХ том 498 2021

28

DIELS-ALDER REACTION AS AN INDICATOR OF INTERNAL AND EXTERNAL INFLUENCES ON THE RATE AND EQUILIBRIUM. KINETICS, THERMOCHEMISTRY, CATALYSIS, HIGH PRESSURE. A REVIEW

Academician of the RAS A. I. Konovalov^{*a*}, D. A. Kornilov^{*a*}, and V. D. Kiselev^{*a*,#}

^a A.M. Butlerov' Chemical Institute, Kazan Federal University, 420008 Kazan, Russian Federation [#]E-mail: vkiselev.ksu@gmail.com

The Diels—Alder reaction (DAR), in addition to its enormous synthetic potential, is the most reliable testing ground for quantitative research of the influence of various internal and external factors on the rate and equilibrium. The influence of the energy of intermolecular orbital interaction is considered, then the influence of the enthalpy of the reaction. It is shown that the rate of the DAR can be described with the combined consideration of these factors. Kinetic and thermochemical data for DAR in the presence of Lewis acids are discussed. New data on the rate of the DAR flow during grinding of reagents in the solid phase generate many problems for further study. Finally, the analysis of extensive data on the high pressure effect on the rate and equilibrium of the DAR led the authors to the conclusion that the values of activation volumes and reaction volumes are not related to the mechanism of the DAR.

Keywords: Diels-Alder reaction, kinetics, catalysis, high pressure, volume parameters

—— ХИМИЯ ——

УДК 542.91:547.466.2:547.241:546.100.0:2.3:547.15/17

СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ ФОСФИНОВОГО ПСЕВДОПРОЛИЛГЛИЦИЛПРОЛИНА

© 2021 г. К. В. Шевченко^{1,*}, М. Э. Дмитриев², А. В. Винюков², В. П. Шевченко¹, И. П. Калашникова², И. Ю. Нагаев¹, В. В. Рагулин², академик РАН Н. Ф. Мясоедов¹

Поступило 07.11.2020 г. После доработки 24.12.2020 г. Принято к публикации 31.12.2020 г.

Проведен синтез рацемического фосфинового трипептида **1** пирролидин-2-ил-{3-[(2-гидроксикарбонил)-пирролидин-1-ил]-3-оксо-пропил}-фосфиновой кислоты, показана его высокая устойчивость к действию лейцинаминопептидазы, карбоксипептидазы Y и ферментной системы мембран мозга крыс. В экспериментах *in vitro* с использованием синтетического пептида Семакс было обнаружено, что в случае лейцинаминопептидазы и карбоксипептидазы Y влияние полученного трипептида **1** на скорость гидролиза Семакса минимально. В экспериментах с использованием ферментной системы мембран мозга крыс уменьшение скорости гидролиза Семакса было более очевидным.

Ключевые слова: фосфиновые производные, пептиды, протеолиз, синтез, Семакс **DOI:** 10.31857/S2686953521010106

Известно, что основным механизмом контроля в биологических системах является ингибирование ферментативной активности. Многие лекарства и токсические агенты действуют путем ингибирования ферментов. Ингибирование также может быть источником понимания механизма действия фермента. Фосфиновые псевдопептиды представляют собой очень удобные модели для изучения ингибирования различных ферментов, в основном металлопротеиназ [1-4]. Замена природного остатка [C(O)NH] негидролизуемым метиленфосфорильным фрагментом [P(O)(OH)CH₂] позволяет влиять на эффективность пептидного гидролиза [3, 4]. Одним из перспективных объектов структурной модификации является семейство коротких пролинсодержащих пептидов глипролинов, фрагментов коллагена, состоящих из аминокислот пролина и глицина (ProGly, Gly-Pro, ProGlyPro), проявляющих фибринолитические, антитромботические свойства, а также обладающих противоязвенной активностью [5-7].

Цель работы — синтез и оценка стабильности фосфинового псевдопролилглицилпролина 1, а также влияния этого соединения на активность протеаз. В качестве репера использовался Семакс (синтетический пептид Met-Glu-His-Phe-Pro-Gly-Pro).

Существует несколько подходов к синтезу фосфиновых пролинсодержащих псевдо-дипептидов. Например, построение аминофосфорильной функции в молекуле фосфиновых псевдо-дипептидов возможно взаимодействием гидрофосфорильного соединения со второй компонентой синтеза, совмещающей амино- и карбонильную функции в одной молекуле алкилиденбискарбамата [8, 9] или ω-амидоальдегида [10]. Раннее был разработан синтез N-бензилоксикарбонил-пирролидин-2-ил-2'-(этилоксикарбонил)этилфосфиновой кислоты 2 с использованием 4-(бензилоксикарбонил) бутиральдегида 3 взаимодействием со структурным изостером 2-(этилоксикарбонил)этилфосфонистой кислотой 4 в растворе уксусного альдегида [10].

В данной работе предложен более эффективный синтез соединения **2** (схема 1), который предполагает на первом этапе использование альдегидной компоненты и защищенных аминоалкилфосфонистых кислот [11].

К раствору 1.2 экв. соединения **4** в хлористом ацетиле при температуре $0-5^{\circ}$ С по каплям добавляли раствор 1 экв. соединения **3** в сухом толуоле. Образовавшуюся смесь продолжали перемешивать при $0-5^{\circ}$ С в течение 2 ч, затем при комнат-

¹ Институт молекулярной генетики Национального исследовательского центра "Курчатовский институт" (НИЦ "Курчатовский институт" – ИМГ), 123182 Москва, Россия

² Институт физиологически активных соединений Российской академии наук (ИФАВ РАН), 142432 Черноголовка, Московская область, Россия

^{*}E-mail: ATCarma@mail.ru



Схема 1. Синтез адамантилового эфира N-бензилоксикарбонил-пирролидин-2-ил-2'-(гидроксикарбонил)этилфосфиновой кислоты 6 (предшественника фосфинового трипептида 1).



Схема 2. Синтез фосфинового трипептида 1.

ной температуре в течение ~5 ч. За ходом реакции наблюдали с помощью ³¹Р ЯМР-спектроскопии. Затем реакционную смесь упаривали. Остаток обрабатывали водой со льдом и экстрагировали хлороформом. Органический экстракт промывали водой, сушили над сульфатом магния и удаляли растворитель. Маслообразный остаток, согласно спектральным данным [11], представлял собой соединение 2, которое использовали в дальнейших превращениях без дополнительной очистки. Выход соединения 2 достигал 83%.

Синтез адамантилового эфира N-бензилоксикарбонил-пирролидин-2-ил-2'-(этилоксикарбонил)этилфосфиновой кислоты 5 проводили по методу [12]. Затем снимали защитную группу с карбоксила с целью получения адамантилового эфира N-бензилоксикарбонил-пирролидин-2ил-2'-(гидроксикарбонил)этилфосфиновой кислоты 6 [10-12]. Дальнейший синтез псевдо-трипептида 1 проводили по схеме 2 [13].

К раствору 1 экв. соединения 6 в хлороформе при перемешивании при комнатной температуре вводили 2 экв. дициклогексилкарбодиимида [13]. Через 15 мин прибавляли раствор 2 экв. солянокислого Pro-OBzl в хлороформе с триэтиламином (Et₃N). Перемешивание продолжали еще 14 ч. Выпавшую мочевину отфильтровывали. Хло-

роформ удаляли упариванием, остаток лиофилизировали. Очистку адамантилового эфира N-бензилоксикарбонил-пирролидин-2-ил-{3-[(2-бензилоксикарбонил)-пирролидин-1-ил]-3-оксопропил}-фосфиновой кислоты 7 проводили на колонке Reprosil pur C18aq (20 ×150 мм, размер частиц 10 мкм) (Германия), в системе А (30% MeOH + 0.1% AcOH), В (MeOH). Скорость подачи элюента 20 мл мин⁻¹. Время удерживания соединения 7 составило 3.60 мин. Выход препара-Ta - 50% ([M + H] = 663, [M + Na] = 685).

Бензилоксикарбонильную и бензиловую защиты снимали каталитическим гидрированием этанольного раствора соединения 7 в присутствии 5% PdO/BaSO₄ в течение 3 ч [13]. Анализ проводили на хроматографе Милихром-А02 с использованием колонки ProntoSIL-120-5-С₁₈ AQ DB-2003 (2 × 75 мм, размер частиц 5 мкм) (Германия) в градиенте 0.1% СН₃СООН-метанол за 12.5 мин при температуре 35 С. Скорость подачи элюента 0.2 мл мин⁻¹. До гидрирования время удерживания соединения 7-2.50 мин (линейный градиент В от 80 до 100%). После гидрирования время удерживания адамантилового эфира пирролидин-2-ил-{3-[(2-гидроксикарбонил)-пирролидин-1-ил]-3-оксо-пропил}-фосфиновой кислоты 8 – 4.58 мин (линейный градиент В от 30 до

100%). Хроматографический анализ и масс-спектр соединения **8** показали отсутствие исходного соединения. После снятия бензилоксикарбонильной и бензиловой защит по данным масс-спектрометрии в масс-спектре соединения **8** обнаружены пики с массой 439 ([M + H]) и 461 ([M + Na]).

Последнюю стадию синтеза (снятие Ad-защиты с соединения **8**) проводили без его предварительной хроматографической очистки обработкой CF₃COOH в течение 30 мин. Анализ проводили на хроматографе Милихром-A02 (Россия), как описано выше (линейный градиент В от 0 до 100% за 12.5 мин, подача элюента 0.2 мл мин⁻¹, время удерживания 4.06 мин). Выход соединения **1** при снятии защитных групп составил 64%. Массспектр соединения после снятия Ad-защиты содержал один пик, соответствующий массе 304.87 ([M + H]).

Устойчивость рацемического фосфинового трипептида 1 оценивали в присутствии амино- и карбоксипротеиназ. В качестве репера при исследовании влияния этого соединения на функционирование данных ферментов использовали Семакс. В экспериментах использовали лейцинаминопептидазу (К.Ф. 3.4.11.2, Тип VI, микросомальная из почки свиньи, 9.2 ед. акт. мг⁻¹, Sigma-Aldrich, США), карбоксипептидазу Y (К.Ф. 3.4.16.1, из хлебопекарных дрожжей, 17 ед. акт. мг⁻¹, Sigma-Aldrich, США) и микросомальную фракцию мембран мозга крысы (МФМК). Работы *in vitro* проводили по методикам [14, 15].

Ферментативный гидролиз Семакса и трипептида 1 проводили по следующей методике. К раствору 0.185 мкмоль пептида в 280 мкл фосфатносолевого буфера (27.4 мМ NaCl, 0.4 мМ KCl, 2 мМ Na₃PO₄ в 100 мл H₂O, pH 7.4) добавляли 0.0184 ед. акт. лейцинаминопептидазы (10 мкмоль ед. акт.⁻¹) 2 ед. акт. карбоксипептидазы Y или (0.092 мкмоль ед. акт.⁻¹) или 120 мкл МФМК в этом же буфере. Инкубационную смесь перемешивали и термостатировали при 30°C, отбирая аликвоты по 20 мкл через определенные промежутки времени. Остановка ферментативного гидролиза осуществлялась добавлением к отбираемым пробам равного объема метанола. Анализ смеси проводили методом ВЭЖХ. При работе с МФМК перед анализом пробы очищали твердофазной экстракцией на обращенной фазе, суть которой заключалась в нанесении пептидной фракции на патрон, упакованный обращенной фазой Lichroprep RP-18 (Merck, Германия), с последующим элюированием пептидов метанолом с 0.1% ТФУ. Далее смесь упаривали и растворяли в 200 мкл смеси метанол : вода = 5 : 95.

Установлено, что трипептид 1 при использовании лейцинаминопептидазы, карбоксипептидазы Y и MФМК устойчив к действию этих ферментных систем. Реакции вели в течение 3 сут.



Рис. 1. Протеолиз под действием МФМК Семакса (■) и смеси Семакса и фосфинового трипептида 1 при мольном соотношении 1:1 (▲) и 1:5 (●).

Показано, что даже увеличение концентрации лейцинаминопептидазы в 10 раз или МФМК в 5 раз не сказывалось на изменении содержания трипептида 1 в инкубационной смеси. При проведении экспериментов с участием Семакса установлено, что при использовании лейцинаминопептидазы и карбоксипептидазы Y влияние трипептида 1 на скорость гидролиза Семакса минимально. На определенное влияние трипептида 1 на протеолиз Семакса указывает сохранение небольшого количества Семакса в реакционной смеси при инкубации в течение 3 сут в случае лейцинаминопептидазы на 2.1%, в случае карбоксипептидазы – на 3.2%.

При использовании МФМК изменение скорости гидролиза Семакса в присутствии рацемического трипептида 1 более очевидно (рис. 1). При увеличении концентрации трипептида 1 протеолиз Семакса еще больше замедлялся.

Этот эффект, по-видимому, связан с тем, что в МФМК присутствуют металлозависимые протеиназы [16]. Ингибирование их фосфиновым псевдопролилглицилпролином приводило к частичному замедлению деградации Семакса.

Таким образом, есть основание считать, что синтезированный фосфиновый трипептид 1 может влиять на деградацию пептидов за счет ингибирования металлопротеиназ и, следовательно, имеет перспективы для контролирования ферментативной активности в живых организмах.

ЭТИЧЕСКИЕ НОРМЫ

Все применимые международные, национальные и/или институциональные принципы ухода и использования животных были соблюдены.

ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работу проводили по плановому госзаданию, госрегистрация № АААА-А19-119022590101-1, по теме: "Исследование структуры и функции природных пептидов с целью создания новых лекарственных препаратов, оптимизация структуры кандидатных пептидов, разработка схем синтеза, включая получение меченных дейтерием и тритием физиологически активных соединений"; часть исследований выполнена в рамках Государственного задания ИФАВ РАН 2019 г. (тема № 0090-2019-0008); синтетическая часть работы поддержана грантами РФФИ (проекты № 18-03-00959 и № 18-03-01123).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Collinsova M., Jiracek J.* // Current Med. Chem. 2000. V. 7. № 6. P. 629.
 - https://doi.org/10.2174/0929867003374831
- Dive V., Georgiadis D., Matziari M., Makaritis A., Beau F., Cuniasse P., Yiotakis A. // Cell. Mol. Life Sci. 2004. V. 61. № 16. P. 2010. https://doi.org/10.1007/s00018-004-4050-v
- 3. *Mucha A.* // Molecules. 2012. V. 17. № 11. P. 13530. https://doi.org/10.3390/molecules171113530
- Georgiadis D., Dive V. // Top Curr. Chem. 2015. V. 360. P. 1.
 - https://doi.org/10.1007/128_2014_571
- Ashmarin I.P., Samonina G.E., Lyapina L.A., Kamenskii A.A., Levitskaya N.G., Grivennikov I.A., Dolotov O.V., Andreeva L.A., Myasoedov N.F. // Pathophysiology. 2005. V. 11. № 4. P. 179. https://doi.org/10.1016/j.pathophys.2004.10.001
- 6. Медведева Е.В., Дмитриева В.Г., Поварова О.В., Лимборская С.А., Скворцова В.И., Мясоедов Н.Ф., Дереунова Л.В. // Молекулярная биология. 2014. Т. 48. № 2. С. 277.

https://doi.org/10.7868/S0026898414020128

- Ашмарин И.П., Алфеева Л.Ю., Андреева Л.А., Бакаева З.В., Климова П.А., Мясоедов Н.Ф., Павлов Т.С., Самонина Г.Е. // Патент РФ № 2252779 (27.05.2005)
 Б. И. 2005. № 15. https://fips.ru/registers-docview/fips_servlet?DB=RUPAT&rn=6672&DocNumber=2252779&TypeFile=html. Ссылка активна на 12 января 2021.
- 8. *Dmitriev M.E., Ragulin V.V.* // Tetrahedron Lett. 2010. V. 51. № 19. P. 2613. https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2010.03.020
- 9. *Dmitriev M.E., Ragulin V.V.* // Tetrahedron Lett. 2012. V. 53. № 13. P. 1634. https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2012.01.094
- 10. Винюков А.В., Дмитриев М.Э., Афанасьев А.В., Рагулин В.В., Андреева Л.А., Мясоедов Н.Ф. // ЖОХ. 2017. Т. 87. № 2. С. 291.
- 11. Винюков А.В. Одинарное, двойное и циклическое амидоалкилирование гидрофосфорильных соединений / Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук. ИФАВ РАН. Черноголовка. 2017. 95 с. https://www.dissercat.com/content/odinarnoe-dvoinoe-i-tsiklicheskoe-amidoalkilirovanie-gidrofosforilnykh-soedinenii. Ссылка активна на 12 января 2021.
- Georgiadis D., Dive V., Yiotakis A. // J. Org. Chem. 2001. V. 66. № 20. P. 6604. https://doi.org/10.1021/jo0156363
- 13. Гершкович А.А., Кибирев В.К. Химический синтез пептидов. Киев: Наукова Думка, 1992.
- Шевченко К.В., Вьюнова Т.В., Нагаев И.Ю., Андреева Л.А., Мясоедов Н.Ф. // Биоорган. химия. 2013. Т. 39. № 3. Р. 320. https://doi.org/10.7868/S0132342313030159
- Шевченко К.В., Вьюнова Т.В., Андреева Л.А., Нагаев И.Ю., Шевченко В.П., Мясоедов Н.Ф. // Хим.фарм. журнал. 2015. Т. 49. № 2. С. 12.
- 16. *Антонов В.К.* Химия протеолиза. М.: Наука, 1991. 504 с.

SYNTHESIS AND STUDY OF THE PROPERTIES OF PHOSPHINIC PSEUDOPROLYLGLYCYLPROLINE

K. V. Shevchenko^{*a*,#}, M. E. Dmitriev^{*b*}, A. V. Vinyukov^{*b*}, V. P. Shevchenko^{*a*}, I. P. Kalashnikova^{*b*}, I. Yu. Nagaev^{*a*}, V. V. Ragulin^{*b*}, and Academician of the RAS N. F. Myasoedov^{*a*}

^a Institute of Molecular Genetics of National Research Centre "Kurchatov Institute" (NRC "Kurchatov Institute" – IMG), 123182 Moscow, Russian Federation

^b Institute of Physiologically Active Substances of the Russian Academy of Sciences (IPAC RAS),

142432 Chernogolovka, Moscow region, Russian Federation

[#]E-mail: ATCarma@mail.ru

The synthesis of racemic phosphinic tripeptide **1** pyrrolidin-2-yl-{3-[(2-hydroxycarbonyl)-pyrrolidin-1-yl]-3-oxo-propyl}-phosphinic acid was carried out, its high resistance to the action of leucine aminopeptidase, carboxypeptidase Y and the enzyme system of rat brain membranes was found. In *in vitro* experiments using Semax, it was found that the effect of tripeptide **1** on the rate hydrolysis of Semax, in the case of leucine aminopeptidase and carboxypeptidase Y, is minimal. In experiments using the enzyme system of rat brain membranes, the decrease in the rate of hydrolysis of Semax was more evident.

Keywords: phosphine derivatives, peptides, proteolysis, synthesis, Semax

_____ ХИМИЯ _____

УДК 539.26+542.957+541.64

КОМПЛЕКСЫ РУТЕНИЯ НА ОСНОВЕ 5-МеС₂В₉-КАРБОРАНОВОГО ЛИГАНДА: СИНТЕЗ И ПРИМЕНЕНИЕ В КАТАЛИЗЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ

© 2021 г. А. М. Зимина¹, С. А. Ануфриев², М. А. Дерендяева¹, Н. А. Князева¹, Н. В. Сомов¹, Ю. Б. Малышева¹, И. Б. Сиваев², И. Д. Гришин^{1,*}

Представлено академиком РАН А.Р. Хохловым 05.03.2021 г. Поступило 05.02.2021 г. После доработки 09.03.2021 г. Принято к публикации 16.03.2021 г.

На основе *нидо*-карборанового лиганда [5-Me-7,8-C₂B₉H₁₁]⁻, содержащего метильный заместитель в нижнем поясе корзины, синтезирован новый комплекс рутения 3,3-(Ph₂P(CH₂)₄PPh₂)-3-H-3-Cl-9-Me-*клозо*-3,1,2-RuC₂B₉H₁₀ (1) и его производные 3,3-(Ph₂P(CH₂)₄PPh₂)-3-Cl-9-Me-*клозо*-3,1,2-RuC₂B₉H₁₀ (2), 3,3,8-(Ph₂P(CH₂)₄PPh- μ -(C₆H₄-o)-3-Cl-9-Me-*клозо*-3,1,2-RuC₂B₉H₉ (3) и 3,3,4,8-(Ph₂P(CH₂)₄P- μ -(C₆H₄-o)₂-3-Cl-9-Me-*closo*-3,1,2-RuC₂B₉H₈ (4). Полученные замещенные рутенакарбораны, сохраняя характерную для незамещенных аналогов геометрию и стерическую конфигурацию атома металла, характеризуются меньшими значениями потенциалов перехода Ru(II)–

рацию атома металла, характеризуются меньшими значениями потенциалов перехода Ru(II)– Ru(III). Показана высокая эффективность применения полученных производных в качестве катализаторов контролируемой радикальной полимеризации метилметакрилата.

Ключевые слова: нидо-карборан, рутенакарбораны, контролируемая радикальная полимеризация, ATRP, циклическая вольтамперометрия, рентгеноструктурный анализ **DOI:** 10.31857/S2686953521030110

Открытие методов контролируемой радикальной полимеризации (КРП) на рубеже XX-XXI веков позволило существенно расширить спектр полимерных материалов, применяемых в высокотехнологичных отраслях промышленности и обеспечить активное развитие последних. В настоящее время полимеры, получаемые в контролируемом режиме, активно применяются в качестве дисперсантов, адгезивов, присадок к техническим жидкостям, агентов доставки лекарственных препаратов и других важных областях [1-4]. Среди трех основных методов КРП наиболее широко исследованным и востребованным в плане практического применения является контролируемая радикальная полимеризация с переносом атома, известная в зарубежной литературе как Atom

¹ Национальный исследовательский

Нижегородский государственный университет

Transfer Radical Polymerization (ATRP) [5–7]. В основе данного метода лежит процесс переноса атома галогена (Hal) между полимерной цепью ($\sim P_n$) и комплексом переходного металла (M^nL_x), выступающего в качестве катализатора (схема 1).

Результаты многочисленных исследований, проведенных в области ATRP, позволяют сделать вывод о том, что наличие лигандов с высокой донирующей способностью в структуре комплекса переходного металла позволяет увеличить активность катализатора, снизить его концентрацию при сохранении должной степени контроля над молекулярно-массовым распределением [8, 9]. Среди предложенных к настоящему времени ка-



Схема 1. Общая схема полимеризации по механизму ATRP. M – атом переходного металла в степени окисления n, L – лиганды.

им. Н.И. Лобачевского, 603950 Нижний Новгород, Россия ² Институт элементоорганических соединений

им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук,

¹¹⁹⁹⁹¹ Москва, Россия

^{*}E-mail: grishin_i@ichem.unn.ru



Схема 2. Схема синтеза 5-МеС₂В₉-карборанового лиганда.



Схема 3. Схема синтеза соединения 1.

тализаторов процесса ATRP следует выделить карборановые комплексы рутения, характеризующиеся высокой эффективностью и стабильностью в условиях полимеризации [10–12]. Уникальное электронное строение борных кластеров, обусловленное образованием неклассических многоцентровых связей, делает их крайне востребованными в катализе широкого спектра процессов, в биомедицинской и других высокотехнологичных областях [13–15]. В рамках данной работы предложен новый подход к повышению каталитической активности металлакарборанов за счет введения заместителей в нижний пояс карборанового лиганда.

Цезиевую соль 5-метил-*нидо*-карборана получали на основе 9-иод-*орто*-карборана в две стадии [16] (схема 2).

Сначала согласно методике [17] реакцией кросс-сочетания 9-I-*орто*- $C_2B_{10}H_{11}$ с MeMgI в присутствии [(Ph₃P)₂PdCl₂] и CuI был получен 9-метил-*орто*-карборан 9-Me-*орто*- $C_2B_{10}H_{11}$. Его спектр ¹Н ЯМР в CDCl₃ содержит два уширенных сигнала CH-групп карборанового остова при 3.49 и 3.38 м. д. и сигнал метильного заместителя при 0.24 м. д., а спектр ¹¹В ЯМР содержит сигналы при 7.5 (с, 1В), -1.5 (д, 1В), -8.3 (д, 2В), -13.3 (д, 2В), -14.3 (д, 2В) и -15.5 (д, 2В) м. д.

Затем кипячением 9-метил-*орто*-карборана с CsF в этаноле получена цезиевая соль карборанового лиганда Cs[5-Me-7,8-C₂B₉H₁₁], спектр ¹Н ЯМР которого в ацетоне- d_6 содержит два уширенных сигнала CH-групп карборанового остова при 1.71 и 1.45 м. д., уширенный сигнал метильного заместителя при -0.05 м. д. и характерный сигнал BHB-мостика при -2.79 м. д., а спектр ¹¹В ЯМР – сигналы 9 неэквивалентных атомов бора при -4.8 (с), -8.6 (д), -12.4 (д), -18.0 (д), -18.6 (д), -20.8 (д), -22.8 (д), -30.9 (дд) и -36.1 (д) м. д., что хорошо согласуется с литературными данными [18]. Синтез металлакарборанов проводили в атмосфере аргона по методикам [10–12], аналогичным для синтеза их незамещенных аналогов.

Традиционный метод получения рутенакарборанов *клозо*-строения включает стадию образования *экзо-нидо*-комплекса, в котором атом металла связан с карборановой корзиной посредством трех агостических связей [10, 12]. Наличие метильного заместителя в положении 5 борного остова делает образование подобных комплексов невозможным, вследствие чего целевой *клозо*-комплекс 3,3-(Ph₂P(CH₂)₄PPh₂)-3-H-3-Cl-9-Ме-*клозо*-3,1,2-RuC₂B₉H₁₀ (1) образуется в одну стадию при взаимодействии соли *нидо*-карборана с фосфиновым комплексом рутения [RuCl₂(PPh₃)(dppb)] (схема 3).

Примечательно, что образование соединения **1** протекает с более высокой скоростью, чем синтез аналогичного незамещенного рутенакарборана, что, по-видимому, связано с невозможностью образования в качестве промежуточного соединения комплекса *экзо-нидо*-строения, перегруппировка которого в *клозо*-продукт является лимитирующей стадией.

Строение соединения 1 было предположено на основании данных спектроскопии ЯМР и элементного анализа и впоследствии подтверждено рентгеноструктурным анализом. Спектр ³¹Р ЯМР комплекса 1 в CD₂Cl₂ содержит два триплета от двух неэквивалентных атомов фосфора при 38.0 и 36.3 м. д. Спектр ¹Н ЯМР имеет характерный для металлакарборанов *клозо*-строения вид и содержит сигналы ароматических колец дифосфино-



Рис. 1. Фрагмент двумерного ${}^{1}H-{}^{1}H$ COSY ЯМР-спектра соединения 1.

вого лиганда в области 7.3–8.0 м. д., тетраметиленового мостика в виде ряда мультиплетов в диапазоне 1.2–3.8 м. д., двух уширенных синглетов СН-групп карборанового лиганда при 3.62 и 2.88 м. д., а также синглета метильного заместителя в карборановом лиганде при 0.07 м. д. Сигнал атома водорода, связанного с рутением, проявляется при –8.35 м. д., что подтверждает образование соединения с предложенной структурой.

Появление метильного заместителя в структуре карборанового лиганда приводит к потере молекулой плоскости симметрии, что отражается в неэквивалентности атомов фосфора, атомов углерода карборановой корзины и мостиковых групп дифосфиновых лигандов, а также атомов бора. Это, в свою очередь, приводит к увеличению числа сигналов в соответствующих ЯМРспектрах. На основании детального анализа двумерных ¹H-¹H COSY и ¹H-¹³C HSQC ЯМР-спектров, приведенных на рис. 1 и 2 соответственно, было проведено соотнесение наблюдаемых в спектре сигналов протонов тетраметиленового мостика.

В ${}^{1}H{-}{}^{1}H$ COSY спектре четко видны корреляции между магнитно-неэквивалентными геминальными протонами и протонами соседних CH₂-групп. В свою очередь, спектр ${}^{1}H{-}{}^{13}C$ HSQC однозначно показывает неэквивалентность всех четырех атомов углерода тетраметиленового мостика, а также атомов углерода карборанового остова, обусловленную введением заместителя в его структуру.

Спектр ¹¹В{¹H} ЯМР содержит сигналы 9 атомов бора при –19.2 (2В), –17.2 (1В), –5.4 (3В), –3.5 (1В), 4.8 (1В) и 8.7 (1В) м. д. Присутствие ме-


Рис. 2. Фрагмент двумерного ${}^{1}H{-}^{13}C$ HSQC ЯМР-спектра соединения 1.

3.0

δ(¹Н), м. д.

2.5

2.0

1.5

C₁H_{carb}

4.0

3.5

тильного заместителя карборанового лиганда приводит к неэквивалентности положений 9 и 12, 5 и 11, 7 и 4, что обусловливает более сложную структуру спектра ¹¹В 1 H} ЯМР комплекса 1 по сравнению со спектром его незамещенного аналога [12].

4.5

Предполагаемое строение комплекса **1** подтверждено рентгеноструктурным анализом (рис. 3). Кристаллографические данные для $C_{31}H_{40.5}B_9ClP_2Ru$: моноклинная сингония, пространственная группа $P2_1/c$ (\mathbb{N} 14); параметры элементарной ячейки при T = 100(2) К: a = 16.8387(2) Å, b == 20.26530(10) Å, c = 20.8907(2) Å, $\beta =$ $= 107.8700(10)^\circ$, V = 6784.84(11) Å³, Z = 8, d == 1.388 г см⁻³. Данные РСА депонированы в Кембриджский банк структурных данных (номер ССDС 2058775). Атом рутения координирован открытой C_2B_3 -плоскостью карборанового лиганда и связан с двумя атомами фосфора дифос-

финового лиганда, атомами хлора и водорода. Значения длин связей и валентных углов аналогичны таковым для его незамещенного аналога [10], что говорит о том, что наличие заместителя в нижнем поясе карборанового лиганда не оказывает влияния на пространственную конфигурацию атома металла. Согласно результатам анализа, в кристаллической структуре присутствуют два типа независимых молекул, незначительно отличающихся длинами связей и валентных углов. При этом для каждого типа молекул наблюдается разупорядоченность метильных заместителей по двум симметричным положениям (9 и 12), что свидетельствует об образовании в ходе реакции двух энантиомеров. Согласно данным РСА метильный заместитель также может присутствовать в положении 10 карборанового остова. Заселенность данного положения составляет порядка 12%, причем характерна только для одного из двух обнаруженных в кристалле положений моле-

60

65



Рис. 3. Структура комплекса **1**. Приведена одна из двух независимых молекул. Разупорядоченность метильного заместителя C7 по положениям B9, B10 и B12 не показана. Избранные длины связей Ru1–Cl1 2.4384(5) и 2.4311(6) Å (для двух независимых молекул), Ru1–H1 1.52(3) и 1.49(4) Å, Ru1–P1/P2 2.3382(6)–2.3701(6) Å, Ru1–Cl/C2 2.198(2)–2.274(2) Å и Ru1–B4/B7/B8 2.225(2)–2.298(2) Å; валентные углы P1–Ru1–P2 102.28(2) и 102.13(2)°, H1–Ru1–Cl1 138(1) и 136(1)° и P1–Ru1–Cl1 81.46(2) и 82.78(2)°.

кул. Эти данные говорят о том, что содержание данного изомера не превышает 6%. Столь малое его содержание и возможное перекрывание сигналов с сигналами от его изомера не позволяют обнаружить его присутствие в спектрах ЯМР.

С целью изучения возможности применения комплекса **1** в роли катализатора полимеризации по механизму с переносом атома была исследована его реакционная способность по отношению к четыреххлористому углероду, традиционно используемому в качестве инициатора рассматриваемого процесса. Показано, что нагревание соединения **1** в бензоле в присутствии четыреххлористого углерода при температуре 80°С (схема 4) приводит к образованию 17-электронного парамагнитного комплекса [3,3-(Ph₂P(CH₂)₄PPh₂)-3-Cl-9-Me-*клозо*-3,1,2-RuC₂B₉H₁₁] (**2**) с выходом 40%.

В МАЛДИ масс-спектре соединения 2, зарегистрированного в отрицательном режиме, присутствует один типичный интенсивный сигнал в виде "конверта" с центром при 709 Да, отвечающий молекулярному аниону и полностью соответствующий теоретически рассчитанному распределению, что подтверждает предположенное для комплекса строение. В результате термолиза соединения **1** в толуоле при температуре 110°С в течение 5 ч (схема 5) в присутствии небольшого количества четыреххлористого углерода были выделены рутенакарбораны 3,3-(Ph₂P(CH₂)₄PPh-µ-

(с₆H₄-*o*)-3-Cl-9-Me-*клозо*-3,1,2-RuC₂B₉H₉ (**3**) и 3,3-(Ph₂P(CH₂)₄P-µ-

 $(C_6H_4-o)_2$ -3-Cl-9-Me-*closo*-3,1,2-RuC $_2B_9H_8$ (**4**), содержащие в своей структуре *орто*-фениленцик-



Схема 4. Реакция соединения 1 с четыреххлористым углеродом.



Схема 5. Термолиз соединения 1 в толуоле.



Рис. 4. Кривые ЦВА, зарегистрированные для рутенакарборанов **1**, **3** и **4** в 1,2-дихлорэтане ($C = 3 \times 10^{-3}$ М). Фоновый электролит – n-Bu₄NPF₆ (0.2 М). Скорость развертки потенциала 100 мВ с⁻¹.

лоборированные фрагменты, в виде темно-красных кристаллов с выходами 27 и 14% соответственно.

Идентификацию соединений проводили на основании их масс-спектров и УФ-спектров, сравнивая их с таковыми для ранее полученных незамещенных рутенакарборанов. На основании проведенных экспериментов можно сделать вывод о том, что реакции соединения 1 с четыреххлористым углеродом в бензоле и толуоле в целом аналогичны описанным ранее для его незамещенного аналога, что говорит о том, что наличие метильной группы в нижнем поясе карборанового лиганда не приводит к существенному изменению реакционной способности.

Исследование соединений **3** и **4** методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) показало, что указанные соединения претерпевают обратимый переход Ru(III)—Ru(II) при величине потенциалов –423 и –464 мВ относительно ферроцена соответственно (рис. 4). Как видно, для комплекса **4** с двумя *орто*-фениленциклоборированными фрагментами характерно более низкое значение потенциала. Окисление комплекса **3** происходит необратимо и характеризуется максимумом тока при значении потенциала $E_{pa} = -600$ мВ, тогда как комплекс **4** способен к обратимому окислению при $E_{1/2} = 555$ мВ. Несмотря на то что поведение соединений 3 и 4 в условиях электрохимического эксперимента в целом аналогично поведению их незамещенных аналогов, примечательно, что переходы Ru(II)-Ru(III) происходят при более низких значениях потенциала. Это свидетельствует о том, что метильный заместитель в структуре рутенакарборана следует рассматривать как донор электронной плотности, несмотря на то, что углерод является более электроотрицательным элементом по сравнению с бором. В отличие от соединений 3 и 4. 18-электронный комплекс 1 не способен к обратимым электрохимическим превращениям. Его окисление происходит необратимо и характеризуется максимумом на кривой ЦВА при значении потенциала порядка 960 мВ относительно ферроцена.

Изучение полимеризации метилметакрилата (MMA) в присутствии синтезированных комплексов 1, 3 и 4 показало, что они способны выступать в качестве катализаторов контролируемой радикальной полимеризации по механизму с переносом атома даже при концентрации 0.01 мол. %. Как следует из данных табл. 1, наибольшая скорость процесса полимеризации наблюдалась в случае применения в катализе комплекса 1, а проведение процесса в присутствии соединений 3 и 4 позволило добиться лучшего

Комплекс	Время, ч	Степень конверсии, %	Среднечисловая молекулярная масса <i>M</i> _n	Дисперсия Đ
1	3	44	25300	1.71
	5	68	31 200	1.55
	9	95	39800	1.45
	11	99	45 500	1.40
3	3	18	11 200	1.66
	6	35	17800	1.50
	9	50	23 500	1.42
	19	83	34800	1.32
4	1	5	4700	1.50
	6	29	13400	1.44
	9	46	19100	1.36
	13	80	33400	1.30

Таблица 1. Результаты экспериментов по полимеризации метилметакрилата под действием синтезированных комплексов. Мольное соотношение компонентов [MMA] : $[CCl_4]$: [комплекс] : $[i-PrNH_2] = 10\,000 : 25 : 1:40; T = 80^{\circ}C$

контроля над молекулярно-массовым распределением. Полученные образцы характеризуются vнимодальным молекулярно-массовым распределением. Протекание полимеризации сопровождается ростом молекулярной массы и снижением дисперсии образцов с увеличением степени конверсии. Следует отметить, что наблюдаемые закономерности характерны для процессов, протекающих в контролируемом режиме. Применение в качестве катализаторов соединений 3 и 4 позволило получить образцы, характеризующиеся более узким молекулярно-массовым распределением, чем образцы, полученные в аналогичных условиях в присутствии их незамещенных аналогов или рутенакарборанов, содержащих метильные заместители при атомах углерода в верхнем поясе карборанового лиганда [11].

Выявленные закономерности хорошо коррелируют с ранее наблюдаемым эффектом увеличения каталитической активности циклопентадиенильных (Ср) комплексов рутения при переходе от незамещенного к пентаметилзамещенному (Ср*) лиганду [19], а также при введении электронодорных заместителей в структуру трис(2-пиридилметил)амина [20].

Таким образом, показано, что введение заместителей в нижний пояс карборанового лиганда карборановых кластеров переходных металлов дает возможность управлять их каталитической активностью. При этом, в отличие от известных методов модификации свойств металлакарборанов за счет введения заместителей к атомам углерода или атому бора в положении 8 в верхнем поясе карборанового лиганда, предложенный подход оказывает влияние на распределение электронной плотности в рутенакарборановых кластерах, не затрагивая пространственную конфигурацию атома металла.

БЛАГОДАРНОСТИ

Характеризация карборановых лигандов проводилась с помощью оборудования Центра исследования строения молекул ИНЭОС РАН, функционирующего при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации. Новые рутенакарборановые кластеры были охарактеризованы с использованием оборудования ЦКП "Новые материалы и ресурсосберегающие технологии" (ННГУ им. Н.И. Лобачевского).

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 18-73-10092).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Destarac M.* // Polym. Chem. 2018. V. 9. № 40. P. 4947–4967. https://doi.org/10.1039/C8PY00970H
- Corrigan N., Jung K., Moad G., Hawker C.J., Matyjaszewski K., Boyer C. // Progr. Polym. Sci. 2020. V. 111. Article No. 101311. https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2020.101311
- 3. *Гришин Д.Ф., Гришин И.Д.* // Успехи химии. 2021. V. 90. № 2. Р. 231–264. https://doi.org/10.1070/RCR4964
- Król P., Chmielarz P. // Progr. Org. Coat. 2014. V. 77. № 5. P. 913–948. https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2014.01.027
- 5. *Fung A.K.K., Coote M.L.* // Polym. Int. 2020. https://doi.org/10.1002/pi.6130

- Ouchi M., Terashima T., Sawamoto M. // Chem. Rev. 2009. V. 109. № 11. P. 4963–5050. https://doi.org/10.1021/cr900234b
- Jones G.R., Anastasaki A., Whitfield R., Engelis N., Liarou E., Haddleton D.M. // Angew. Chem. Int. Ed. 2018. V. 57. № 33. P. 10468–10482. https://doi.org/10.1002/anie.201802091
- Ribelli T.G., Fantin M., Daran J.-C., Augustine K.F., Poli R., Matyjaszewski K. // J. Am. Chem. Soc. 2018. V. 140. № 4. P. 1525–1534. https://doi.org/10.1021/jacs.7b12180
- Lorandi F, Matyjaszewski K. // Isr. J. Chem. 2019. V. 60. № 1–2. P. 108–123. https://doi.org/10.1002/ijch.201900079
- Grishin I.D., D'yachihin D.I., Piskunov A.V., Smol'yakov A.F., Il'in M.M., Davankov V.A., Chizhevsky I.T., Grishin D.F. // Inorg. Chem. 2011. V. 50. № 16. P. 7574–7585. https://doi.org/10.1021/ic200487w
- Гришин И.Д., Тюрмина Е.С., Дьячихин Д.И., Виноградов Д.С., Пискунов А.В., Смоляков А.Ф., Долгушин Ф.М., Чижевский И.Т., Гришин Д.Ф. // Изв. АН Сер. Хим. 2011. № 11. Р. 2328–2336.
- 12. Чередилин Д.Н., Балагурова Е.В., Годовиков И.А., Солодовников С.П., Чижевский И.Т. // Изв. АН. Сер. хим. 2005. № 11. Р. 2455–2459.
- Алексеев Е.С., Алентьев А.Ю., Белова А.С., Богдан В.И., Богдан Т.В., Быстрова А.В., Гафарова Э.Р., Голубева Е.Н., Гребеник Е.А., Громов О.И., Даванков В.А., Злотин С.Г., Киселев М.Г., Коклин А.Е., Ко-

ноневич Ю.Н., Лажко А.Э., Лунин В.В., Любимов С.Е., Мартьянов О.Н., Мишанин И.И., Музафаров А.М., Нестеров Н.С., Николаев А.Ю., Опарин Р.Д., Паренаго О.О., Паренаго О.П., Покусаева Я.А., Ронова И.А., Соловьева А.Б., Темников М.Н., Тимашев П.С., Турова О.В., Филатова Е.В., Филиппов А.А., Чибиряев А.М., Шалыгин А.С. // Успехи химии. 2020. Т. 89. № 12. С. 1337–1427. https://doi.org/10.1070/RCR4932

- 14. Тевяшова А.Н., Чудинов М.В. // Успехи химии. 2021. Т. 90. № 4. С. 451–487. https://doi.org/10.1070/RCR4977
- 15. *Сиваев И.Б.* // Изв. АН. Сер. хим. 2018. № 7. P. 1117–1130.
- Andrews J.S., Zayas J., Jones M. // Inorg. Chem. 1985.
 V. 24. P. 3715–3716. https://doi.org/10.1021/ic00216a053
- Гальченко Г.Л., Тамм Н.Б., Павлович В.К., Ольшевская В.А., Захаркин Л.И. // Металлоорг. химия. 1990. V. 3. Р. 414–418.
- Захаркин Л.И., Ольшевская В.А., Петровский П.В. // Журн. общ. химии. 2000. V. 70. Р. 728–732.
- Ando T., Kamigaito M., Sawamoto M. // Macromolecules. 2000. V. 33. P. 5825–5829. https://doi.org/10.1021/ma9921596
- Ribelli T.G., Fantin M., Daran J-C., Augustine K.F., Poli R., Matyjaszewski K. // J. Am. Chem. Soc. 2018. V. 140. P. 1525–1534. https://doi.org/10.1021/jacs.7b12180

RUTHENIUM COMPLEXES BASED ON 5-MeC₂B₉-CARBORANE LIGAND: SYNTHESIS AND APPLICATION IN POLYMERIZATION CATALYSIS

A. M. Zimina^{*a*}, S. A. Anufriev^{*b*}, M. A. Derendyaeva^{*a*}, N. V. Somov^{*a*}, Yu. B. Malysheva^{*a*}, I. B. Sivaev^{*b*}, and I. D. Grishin^{*a*,#}

^a Lobachevsky State University of Nizhny Novgorod, Nizhny Novgorod, Russian Federation

^bA.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation

[#]*E*-mail: grishin_i@ichem.unn.ru

Presented by Academician of the RAS A.R. Khokhlov March 5, 2021

Novel ruthenacarborane $3,3-(Ph_2P(CH_2)_4PPh_2)-3-H-3-Cl-9-Me-closo-3,1,2-RuC_2B_9H_{10}$ (1) and its derivatives $3,3-(Ph_2P(CH_2)_4PPh_2)-3-Cl-9-Me-closo-3,1,2-RuC_2B_9H_{10}$ (2), $3,3,8-(Ph_2P(CH_2)_4PPh-\mu-(C_6H_4-o)-3-Cl-9-Me-closo-3,1,2-RuC_2B_9H_9$ (3) and $3,3,4,8-(Ph_2P(CH_2)_4P-\mu-(C_6H_4-o)_2-3-Cl-9-Me-closo-3,1,2-RuC_2B_9H_8$ (4) were successfully obtained basing on a *nido*-carborane ligand bearing methyl substituent in lower bend of the cage $[5-Me-7,8-C_2B_9H_{11}]^-$. The obtained ruthe-nacarboranes keep the geometries and steric configurations typical for its unsubstituted analogues but are characterized by lower values of Ru(II)-Ru(III) redox potentials. It was shown that the obtained derivatives are active catalysts of controlled radical polymerization of MMA *via* ATRP mechanism.

Keywords: nido-carborane, ruthenacarboranes, ATRP, reversible-deactivated radical polymerization, cyclic voltammetry, X-ray

ДОКЛАДЫ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК. ХИМИЯ, НАУКИ О МАТЕРИАЛАХ, 2021, том 498, с. 42-50

——— ХИМИЯ ———

УДК 547.814+539.261

СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И МОЛЕКУЛЯРНЫЙ ДОКИНГ ИНДОЛИНОВЫХ СПИРОПИРАНОВ, СОДЕРЖАЩИХ ФРАГМЕНТ АЛЬФА-ЛИПОЕВОЙ КИСЛОТЫ

© 2021 г. И. В. Ожогин^{1,*}, В. В. Ткачев^{2,3}, А. С. Козленко¹, А. Д. Пугачев¹, М. Б. Лукьянова¹, академик РАН С. М. Алдошин², академик РАН В. И. Минкин¹, Б. С. Лукьянов^{1,4}

Поступило 03.04.2021 г. После доработки 02.05.2021 г. Принято к публикации 19.05.2021 г.

Работа посвящена исследованию двух производных спиропиранов индолинового ряда и α-липоевой кислоты, которые рассматриваются в качестве потенциальных фотофармакологических агентов с управляемой биологической активностью. Структура соединений детально изучена с помощью рентгеноструктурного анализа, выявившего высокую лабильность липоевых фрагментов молекул. Для оценки потенциальной биологической активности был проведен молекулярный докинг возможности связывания молекул спиропиранов с белком амилином с целью ингибирования его агрегации. Результаты молекулярного докинга показали потенциальное повышение аффинности у спироциклических производных к данному белку по сравнению с α-липоевой кислотой.

Ключевые слова: спиропиран, α-липоевая кислота, фотохромизм, рентгеноструктурный анализ, фотофармакология, молекулярный докинг, амилин

DOI: 10.31857/S2686953521030080

Спиропираны представляют собой один из наиболее интересных классов органических фотохромных соединений, молекулы которых способны претерпевать обратимую изомеризацию между обычно бесцветной спироциклической и яркоокрашенной мероцианиновой формами под действием различных внешних факторов, благодаря чему могут быть использованы в качестве легко настраиваемых молекулярных переключателей в самых разнообразных передовых отраслях науки и техники [1, 2].

В последнее время все более перспективным становится применение спиропиранов в области биомедицины. В частности, на основе существенного изменения дипольного момента молекул спиропиранов при облучении стала возможна фотоконтролируемая доставка лекарственных средств [3, 4], а проявление ими фотоуправляемых флуоресцентных свойств делает их эффективными флуоресцентными зондами для биовизуализации [5, 6]. Особо интересным направлением является создание молекулярных диад на основе биологически активных соединений и спиропиранов, так как наличие у такой гибридной молекулы фотохромной функции позволяет ожидать от нее проявления биологической активности, управлять которой можно дистанционно при облучении светом, а также с помощью других внешних факторов (температура, pH и т.д.), что предполагает использование подобных систем в рамках концепции фотофармакологии [7].

Ранее нами были получены молекулярные гибриды спиропиранов и α-липоевой кислоты (АЛК), обладающие крайне низкой цитотоксичностью и ярко выраженными сигнальными антиоксидантными свойствами, превосходящими таковые свойства у АЛК [8]. Целями данной работы были сравнительное исследование структуры гибридных соединений 1 [8] и 2, полученных на основе гидроксизамещенных спироиндолинонафтопиранов 3, 4 и АЛК 5 по реакции этерификации (схема 1), а также оценка их перспективности в качестве ингибиторов агрегации белка амилина с помощью методов молекулярного докинга.

¹ НИИ физической и органической химии

Южного федерального университета,

³⁴⁴⁰⁹⁰ Ростов-на-Дону, Россия

² Институт проблем химической физики

Российской академии наук, 142432 Московская обл., Черноголовка, Россия

³ Институт физиологически активных веществ Российской академии наук, 142432 Московская обл., Черноголовка, Россия

⁴ Донской государственный технический университет, 344007 Ростов-на-Дону, Россия

^{*}E-mail: iozhogin@sfedu.ru



Схема 1.



Рис. 1. Молекулярная структура соединений 1 (а) и 2 (б).

Кристаллы соединений 1 и 2, пригодные для рентгеноструктурного анализа, были получены из растворов в смеси метанол—ацетонитрил (1:1). Молекулярная структура полученных спиропиранов показана на рис. 1. Кристаллографические данные для соединений 1 и 2 представлены в табл. 1, а избранные длины связей, плоские и торсионные углы – в табл. 2.

Липоевые фрагменты молекул в обоих случаях разупорядочены от атома C(18') по двум положениям a и b в соотношении 0.82 : 0.18 для соединения **1** и 0.45 : 0.55 для соединения **2**, что обусловлено высокой подвижностью алкильной цепи (рис. 1).

Углы между среднеквадратичными плоскостями спиро-сочлененных индолинового и бензопиранового фрагментов в структурах 1 и 2 равны 84.92° и 85.60° соответственно. Для соединения 2 угол межлу среднеквадратичными плоскостями бензольного кольца и пиррольного цикла в индолиновой части равен 7.62°, а пиранового фрагмента и аннелированного к нему цикла – 3.13°, что указывает на неплоское строение вышеуказанных гетероциклов. Атомы нафталинового фрагмента пирановой части молекулы лежат в одной плоскости. Индолиновый атом азота имеет пирамидальное строение, сумма углов при нем равна 348.43°. При этом он лежит практически в плоскости бензольного ядра и атома С(3), отклонение от среднеквадратичной плоскости С(8-3) 0.003 Å. Такая деформация валентных углов вызвана значительным отклонением атома С(2,2')

4	4

Таблица 1. Кристаллографические данные для соединений 1 и 2

Параметр		Соединение 1	Соединение 2
Формула		C ₃₂ H ₃₀ NO ₄ S ₂	$C_{31}H_{29}CINO_3S_2$
Цвет кристаллов		светло-серый	бесцветный
Молекулярная масса, г моль ⁻¹		556.69	563.02
Номер ССДС		2042952	2043910
Температура, К		150	100
Сингония		моноклинная	триклинная
Пространственная группа		$P2_1/n$	<i>P</i> 1
Параметры элементарной ячейки	<i>a</i> , Å	13.7775(9)	6.2600(13)
	b, Å	10.4189(7)	11.0200(18)
	<i>c</i> , Å	19.6652(15)	21.034(2)
	α, град.	90.00	88.520(9)
	β, град.	92.839(7)	81.440(9)
	ү, град.	90.00	80.000(9)
Объем V , Å ³		2819.4(3)	1413.1(4)
Ζ		4	2
Рассчитанная плотность $\rho,$ rcm^{-3}		1.311	1.319
$\mu(MoK_{lpha}),$ мм $^{-1}$		0.227	0.316
<i>F</i> (000)		1172	589.8
Размер кристалла, мм		$0.37 \times 0.35 \times 0.32$	$0.38\times0.23\times0.13$
Θ _{max} , град.		29.968	29.06
Измеренные отражения		6093	5518
Независимые отражения		3167	2761
Диапазон индексов		$-17 \le h \le 17$	-7 < h < 7
		$-13 \le k \le 12$	$-13 \le k \le 13$
		-25 < l < 10	-25 < l < 25
Отражения с $F > 4\sigma(F)$		4066	2861
Количество уточненных параметр	ОВ	383	398
GOF		1.047	1.228
wR2		0.2236	0.416
R _{int}		0.0363	0.0596
<i>R</i> -фактор		0.0808	0.1407

от плоскости C(8–3), которое составляет 0.456 Å. Пирановый цикл имеет конформацию полукресла с отклонением C(2,2') атома от среднеквадратичной плоскости остальных атомов цикла на 0.250 Å и атома O(1') на 0.229 Å. Длины связей N(1)–C(2,2'), C(2,2')–O(1') и O(1')–C(11') равны 1.457(7), 1.470(6) и 1.362(7) Å соответственно.

Фрагмент липоевой кислоты лежит вблизи плоскости нафталинового ядра молекулы. Торсионные углы C(5')–C(6')–O(2')–C(15'), C(6')– O(2')–C(15')–C(16') и O(2')–C(15')–C(16')–C(17') равны 115.76°, –176.21° и 171.98° соответственно. Отклонение атома O(2') от среднеквадратичной плоскости атомов нафталинового цикла составляет 0.107 Å, а угол между плоскостями нафталинового фрагмента и связи $C(15')-O(3') - 66.83^{\circ}$. Торсионные углы C(17')-C(18')-C(19')-C(20'), C(17')-C(18')-C(19'')-C(20'') и C(18')-C(19')-C(20')-C(21''), C(18')-C(19'')-C(20'')-C(21'') соответственно равны 169.57°, -167.23° , -176.49° и 179.35°. Дитиолановые фрагменты имеют конформацию полукресла с отклонением атомов S(1'), S(2'), S(1'') и S(2'') от углеродных атомов соответствующих циклов на 0.759, 0.261, 0.395 и 0.629 Å соответственно.

Молекула спиропирана 1 деформирована несколько сильнее, что можно увидеть при пространственном наложении структур соединений

пыс углы о для соединении	1112	
Chast	Соединение 1	Соединение 2
Связь	l,	Å
O(1')–C(11')	1.365(4)	1.362(7)
O(1')-C(2'2)	1.471(4)	1.470(6)
N(1)–C(8)	1.412(4)	1.422(8)
N(1)-C(2'2)	1.455(4)	1.457(7)
N(1)-C(10)	1.438(4)	1.474(7)
C(3)–C(2'2)	1.560(4)	1.550(7)
C(2'2)–C(3')	1.488(4)	1.499(8)
C(3')–C(4')	1.321(4)	1.319(9)
O(1)–C(5)	1.391(4)	_
O(1)–C(13)	1.418(4)	_
Cl(1) - C(5)	_	1.75(1)
C(6')-O(2')	1.409(4)	1.396(9)
C(15')-O(2')	1.349(5)	1.368(8)
C(15')–O(3')	1.184(5)	1.207(9)
C(15')-C(16')	1.498(6)	1.48(1)
C(22')-S(1')	1.824(7)	1.49(3)
C(20')-S(2')	1.860(6)	1.77(2)
S(1')–S(2')	2.056(4)	2.07(2)
Угол	ω, Γ	рад.
C(11')-O(1')-C(2'2)	119.8(2)	121.0(4)
C(8)-N(1)-C(2'2)	107.9(2)	106.9(4)
C(3')-C(2'2)-O(1')	110.3(2)	111.7(4)
C(2'2)-C(3)-C(9)	101.6(2)	101.3(5)
C(5')-C(6')-C(7')	121.7(3)	122.0(6)
C(4)-C(5)-C(6)	121.7(3)	123.1(9)
C(6')-O(2')-C(15')	118.6(3)	117.6(5)
O(2')-C(15')-O(3')	122.5(4)	121.0(7)
C(11')-C(12')-C(4')	116.9(3)	115.6(4)
C(3)-C(2'2)-N(1)	103.0(2)	102.7(4)
C(22')-S(1')-S(2')	95.5(2)	95(2)
C(21')-C(20')-S(2')	107.4(4)	107(2)
C(13)-O(1)-C(5)	116.4(3)	_
Cl(1) - C(5) - C(6)	_	118.4(8)
Торсионный угол	ω, Γ	рад.
C(6')-O(2')-C(15')-C(16')	-178.9(3)	176.2(6)
C(18')-C(19')-C(20')-S(2')	-62.0(4)	63(5)
C(8)-N(1)-C(2'2)-O(1')	-84.9(3)	-85.6(5)
C(16')-C(17')-C(18')-C(19')	175.0(3)	-170(3)

Таблица 2. Избранные длины связей *l*, углы и торсионные углы (0) для соединений 1 и 2

1 и **2** (рис. 2). Торсионные углы C(5')-C(6')-O(2')-C(15'), C(6')-O(2')-C(15')-C(16') и O(2')-С(15')-С(16')-С(17') соответственно равны -115.87°, -178.90° и -67.56°. Угол между среднеквадратичными плоскостями бензольного кольца и пиррольного цикла в индолиновой части равен 5.87°, а пиранового фрагмента и аннелированного к нему цикла – 5.88°. Нафталиновый фрагмент также непланарен – угол между аннелированными шиклами составляет 2.12°. Индолиновый атом азота имеет пирамидальное строение, сумма углов при атоме азота составляет 348.05°. Атом азота лежит в плоскости бензольного ядра и атома С(3), отклонение от среднеквадратичной плоскости C(8-3) равно 0.002 Å. Как и в предыдущем случае, атом С(2,2') также достаточно сильно отклоняется от плоскости C(8-3) - на 0.446 Å. Метоксильная группа несколько повернута относительно плоскости бензольного цикла – отклонение для атома O(1) составляет 0.143 Å, а для C(13) – 0.169 Å. Пирановый цикл имеет конформацию полукресла с отклонением атома С(2,2') от среднеквадратичной плоскости остальных атомов цикла на 0.335 Å и атома O(1') на 0.294 Å. Длины связей N(1)-C(2,2'), C(2,2')-O(1') и O(1')-C(11') близки к таковым для спиропирана 1 и соответственно равны 1.456(4), 1.469(4) и 1.367(4) Å.

Атом O(2') отклоняется от среднеквадратичной плоскости нафталинового цикла на 0.154 Å, а угол между плоскостями цикла и связи C(15')–O(3') составляет 69.01°. Торсионные углы C(17')–C(18')–C(19')–C(20'), C(17')–C(18')–C(19')–C(20''), C(17')–C(21'') и C(18')–C(19'')–C(20'')–C(21'') равны 173.06°, -176.69°, 178.13° и 104.32° соответственно. Дитиолановые фрагменты имеют конформацию полукресла с отклонением атомов C(21'), C(22'), C(21'') и C(22'') от среднеквадратичной плоскости остальных атомов соответственно.

Кристаллы спиропирана **1** имеют слоистую, а **2** – колончатую структуру (рис. 3), что подтверждается наличием соответствующих укороченных контактов.

Благодаря наличию в молекуле фрагмента биологически активной АЛК, возможно рассматривать спиропираны 1 и 2 в качестве потенциальных фотофармакологических агентов. Ранее мы установили, что антиоксидантная активность 1 и 2 может превышать соответствующие показатели для АЛК [8]. При этом сама АЛК обладает широким спектром терапевтического действия и может применяться при лечении таких заболеваний, как диабетическая полинейропатия, болезнь Альцгеймера и других нейродегенеративных расстройств [9]. Одной из возможных причин биологической активности АЛК является способность ингибирования агрегации белка амилина, сопут-



Рис. 2. Наложение структур соединений 1 и 2.

ствующей вышеупомянутым патологическим состояниям [10, 11].

Нами было проведено сравнение способности соединений 1 и 2 к связыванию с амилином (островковым амилоидным полипептидом IAPP) по сравнению с АЛК при помощи метода молекулярного докинга. Аффинность в паре белок-лиганд рассчитана с помошью ПО AutoDock Vina при использовании подхода гибкого докинга относительно нежестких фрагментов молекул лигандов, структуры которых были установлены методом РСА. Основные результаты докинга приведены в табл. 3. Наиболее выгодная конформация спиропирана 1 при его взаимодействии с амилином с точки зрения оценочной функции докинга и их двумерная диаграмма взаимодействий, полученная с помощью программы LigPlot+, представлены на рис. 4.

Результаты молекулярного докинга показали, что оба исследованных спиропирана могут образовывать водородную связь с аминокислотным остатком амилина Asn31. При этом соединение **1** образует еще восемь гидрофобных контактов с белком, в том числе с аспарагиновыми и аланиновым остатками Asn21, Asn22 и Ala25, находящимися на участке цепи (Ser20–Ser29) – одном из наиболее амилоидогенных регионов молекулы амилина [12]. Соединение **2** образует три гидрофобных контакта с Arg11, Asn14 и Phe15, а АЛК – с остатками Phe15 и Asn21. Также для АЛК было предсказано образование двух водородных связей с пептидными остатками Asn14 и Asn31. Оценочные энергии связывания соединений **1**, **2** и АЛК с амилином составили –8.0, –7.0 и –3.7 ккал моль⁻¹ соответственно, что позволяет ожидать от гибридных спиропиранов повышенной либо сравнимой с АЛК ингибирующей способности.

Таким образом, проведено исследование двух производных спиропиранов индолинового ряда и α-липоевой кислоты; спиропиран 2 является новым в данной серии. Молекулярная структура полученных соединений детально исследована методом РСА. Полученные данные показали высокую лабильность липоевых фрагментов молекулах, которая достигается как за счет собственной подвижности алкильной цепи, так и вследствие неполного сопряжения между атомами кислорода сложноэфирной группы и деформированным нафталиновым фрагментом. Такая повышенная лабильность также может косвенно указывать на возможность образования более прочных невалентных взаимодействий, например, в случае лиганд-белковых комплексов. Моделирование методом молекулярного докинга показало возможность повышения аффинности к белку амилину при переходе от АЛК, для которой ранее установлена ингибирующая его агрегацию активность [11] к спироциклическим производным АЛК. Это указывает на высокий потенциал для использования полученных соединений в ка-

Таблина 3.	Результаты молекулярного	локинга межлу белком амил	ином и ингибирующими	пиганлами
raominga e.	i espinaran meneryimpriore	докини между остном имил	ином и ининопрующими.	лицани

Соелинение	Аминокислотные ос во взаимодейсти	Энергия связывания		
Соединение	Гидрофобное взаимодействие	Водородные связи	(Vina docking score), ккал моль [–]	
1	Gln10, Arg11, Asn14, Phe15, Asn21, Asn22, Ala25, Val32	O(3')Asn31(l = 2.31 Å)	-8.0	
2	Arg11, Asn14, Phe15	O(3')Asn31(l = 2.31 Å)	-7.0	
α-липоевая кислота	Phe15, Asn21	O(1)Asn14 (l = 2.41 Å)	-3.7	
		$O(2)Asn31 \ (l = 2.46 \text{ Å})$		



Рис. 3. Упаковка молекул в кристаллах спиропиранов 1 (вид вдоль оси b) (а) и 2 (вид вдоль оси a) (б).

честве ингибиторов агрегации амилина. При этом наиболее перспективным кандидатом является спиропиран **1**, для которого, помимо наибольшей по модулю оценочной энергии связывания, были предсказаны гидрофобные взаимодействия с аминокислотными остатками на одном из ответственных за амилоидогенность участке молекулы. Также для спиропирана 1 была зарегистрирована склонность к фотоиндуцируемой изомеризации [8], что позволяет рассматривать



Рис. 4. Наиболее выгодная конформация спиропирана **1** при его взаимодействии с амилином (а) и их двумерная диаграмма взаимодействий (б).

его в качестве потенциального фотофармакологического агента с управляемой биологической активностью.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Соединения 1 и 2 были получены по разработанной нами ранее методике [8].

[1,3,3-триметил-5-хлорспиро(индолин-2,2'-бензо[f]хромен)-6'-ил/5-(дитиолан-3-ил)пентаноат 2. В круглодонную колбу поместили 0.378 г спиропирана 4 (1 ммоль), 0.206 г АЛК 5 (1 ммоль), 0.206 г *N*,*N*-дициклогексилкарбодиимина (DCC) (1 ммоль), 0.007 г 4-диметиламинопиридина (DMAP) и добавили 20 мл дихлорметана. Полученный раствор перемешивали в атмосфере аргона в течение 24 ч при комнатной температуре. Затем смесь обработали водой и отделили органическую фазу. Растворитель отогнали на водяной бане, полученный продукт очищали колоночной хроматографией (носитель – силикагель, элюент – хлороформ). Выход 0.170 г (30%). $T_{пл} = 153 - 155^{\circ}$ С. ИК (КВг, v, см⁻¹): 1756 (С=О); 1625, 1645 (С=С); 1263 (С-N); 946, 1023 (C_{spiro-}O). ¹Н ЯМР (CDCl₃, δ, м. д., *J*/Гц): 1.19 (3H, c, 3-CH₃), 1.29 (3H, c, 3-CH₃), 1.52–1.67 (2Н, м, 18'-Н), 1.73–1.80 (2Н, м, 19'-Н), 1.80–1.89

(2Н, м, 17'-Н), 1.94 (1Н, дк, J 13.7, 6.9, 21'-Н), 2.48 (1Н, тд, *J*₁ 12.4, *J*₂ 6.6, 21'-Н), 2.64 (2Н, т, *J* 7.4, 16'-Н), 2.69 (3H, с, N-CH₃), 3.13 (1H, дт, J₁ 11.0, J₂ 6.9, 22'-Н), 3.16–3.22 (1Н, м, 22'-Н), 3.56–3.67 (1Н, м, 20'-Н), 5.74 (1Н, д, J 10.4, 3'-Н), 6.41 (1Н, д, J 8.2, 7-Н), 6.93 (1Н, д, J8.9, 10'-Н), 7.02 (1Н, д, J2.1, 4-Н), 7.05 (1Н, дд, J₁ 8.7, J₂ 2.2, 7'-Н), 7.11 (дд, J₁ 8.2, Ј₂ 2.1, 6-Н), 7.47 (1Н, д, *J* 10.5, 4'-Н), 7.60 (1Н, д, *J* 8.9, 9'-H), 7.69 (1H, д, *J* 2.1, 5'-H), 7.72 (1H, д, *J* 8.8, 8'-H). ¹³С ЯМР (CDCl₃, δ, м. д.): 20.00, 24.70, 25.54, 28.74, 28.93, 34.24, 34.61, 38.51, 40.25, 51.64, 56.34, 104.49, 107.61, 110.54, 112.12, 117.05, 117.18, 118.44, 122.07, 123.81, 125.09, 126.78, 127.25, 130.00, 130.05, 130.49, 138.63, 146.69, 149.57, 153.02, 172.14. ESI-MS: *m/z* 566.1589 [M + H]⁺; выч. для C₃₁H₃₃ClNO₃S⁺₂ 566.1585. Найдено (%): С, 65.67; Н, 5.73; Сl, 6.24; N, 2.44; S, 11.28. Выч. для C₃₁H₃₂ClNO₃S₂ (%): C, 65.76; H, 5.70; Cl, 6.26; N, 2.47; S, 11.33.

Рентгеноструктурный анализ. Рентгеноструктурные исследования выполнены на автоматическом дифрактометре XCalibur (Agilent, США) с координатным CCD детектором EOS (Agilent Technologies UK Ltd, Yarnton, Oxfordshire, Великобритания). Сбор отражений, определение и уточнение параметров элементарных ячеек проведены с использованием специализированного программного пакета CrysAlis PRO v. 171.35.19 (Agilent Technologies UK Ltd, Yarnton, Oxfordshire, England, 2011). Рентгенодифракционные данные были получены с использованием MoK_{α} ($\lambda = 0.71073$ Å) излучения. Заполняемость экспериментального массива ($2\theta = 52.64^{\circ}$) составила 99.8%. Структуры решены прямыми методами. Полноматричное уточнение позиций и тепловых параметров неводородных атомов выполнялось изотропно, а затем анизотропно методом наименьших квадратов. Все вычисления проведены по комплексу программ SHELXTL [13]. Полный набор кристаллографических данных для соединений **1** и **2** представлен в табл. 1.

Молекулярный докинг. Структура белка-мишени получена из международной базы белков (PDB). В качестве наиболее подходящей для данного исследования была выбрана структура 2L86, расшифрованная с использованием ланных ЯМР при физиологическом значении рН. Структура α-липоевой кислоты получена из базы данных Кембриджского кристаллографического центра данных (ССDС 1270583). Подготовка белка и лигандов к докингу проводилась на основе координат атомов, полученных по данным РСА, с использованием программного пакета Autodock Tools [14]. В процессе подготовки из структуры молекулы белка были удалены молекулы воды и добавлены атомы водорода. Область докинга включала всю поверхность белка ввиду его относительно небольшого размера. В случае АЛК процедура подготовки файла также включала в себя добавление атомов водорода, а в структурах 1 и 2 они были уточнены изначально. Подготовка структур проводилась с использованием DS ViewerPro 6.0 (Accelrys, Cambridge, United Kingdom, 2005). Для проведения докинга использовали ПО AutoDock Vina [15], визуализацию полученных результатов осуществляли при помощи программного пакета PyMOL2 (The PyMOL Molecular Graphics System, Version 2.0 Schrödinger, LLC). Двумерная диаграмма взаимодействий белоклиганд получена с использованием программы LigPlot+ v.1.4.5 [16].

ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 19-73-00224). Рентгеноструктурное исследование выполнено в соответствии с государственным заданием, государственная регистрация № АААА-А19-119092390076-7 (исполнители – В.В. Ткачев, С.М. Алдошин).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

 Klajn R. // Chem. Soc. Rev. 2014. V. 43. № 1. P. 148– 184. https://doi.org/10.1039/C3CS60181A

- Pugachev A.D., Mukhanov E.L., Ozhogin I.V., Kozlenko A.S., Metelitsa A.V., Lukyanov B.S. // Chem. Heterocycl. Compd. 2021. V. 57. № 2. P. 122–130. https://doi.org/10.1007/s10593-021-02881-y
- Razavi B., Abdollahi A., Roghani-Mamaqani H., Salami-Kalajahi M. // Polymer. 2020. V. 187. Article № 122046. https://doi.org/10.1016/j.polymer.2019.122046
- Jiang M., Gao X., Zhao N., Cheng X., Yuan W. // Materials Letters. 2021. V. 284. Article № 129008. https://doi.org/10.1016/j.matlet.2020.129008
- Liu Q., Zhao Y., Zhang Y., Xie K., Liu R., Ren B., Yan Y., Li L. // Analyst. V. 145. № 24. P. 8016–8021. https://doi.org/10.1039/d0an01298j
- Chai X., Han H.H., Sedgwick A.C., Li N., Zang Y., James T.D., Zhang J., Hu X.L., Yu Y., Li Y., Wang Y., Li J., He X.P., Tian H. // J. Am. Chem. Soc. 2020. V. 142. № 42. P. 18005–18013. https://doi.org/10.1021/jacs.0c05379
- Hüll K., Morstein J., Trauner D. // Chem. Rev. 2018.
 V. 118. № 21. P. 10710–10747. https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00037
- Ozhogin I.V., Zolotukhin P.V., Mukhanov E.L., Rostovtseva I.A., Makarova N.I., Tkachev V.V., Beseda D.K., Metelitsa A.V., Lukyanov B.S. // Bioorg. Med. Chem. Lett. 2021. V. 31. Article № 127709. https://doi.org/10.1016/j.bmcl.2020.127709
- Salehi B., Berkay Yılmaz Y., Antika G., Boyunegmez Tumer T., Fawzi Mahomoodally M., Lobine D., Akram M., Riaz M., Capanoglu E., Sharopov F., Martins N., Cho W.C., Sharifi-Rad J. // Biomolecules. 2019. V. 9. Article № 356. https://doi.org/10.3390/biom9080356
- Ono K., Hirohata M., Yamada M. // Biochem. Biophys. Res. Commun. 2006. V. 341. № 4. P. 1046–1052. https://doi.org/10.1016/j.bbrc.2006.01.063
- Azzam S.K., Jang H., Choi M.C., Alsafar H., Lukman S., Lee S. // Mol. Pharmaceutics. 2018. V. 15. № 6. P. 2098–2106. https://doi.org/10.1021/acs.molpharmaceut.7b01009
- Jeong H.R., An S.S. // Clin. interv. aging. 2015. V. 10. P. 1873–1879. https://doi.org/10.2147/CIA.S95297
- Sheldrick G.M. // SHELXTL. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 2000.
- 14. Morris G.M., Huey R., Lindstrom W., Sanner M.F., Belew R.K., Goodsell D.S., Olson A.J. // J. Comput. Chem. 2009. V. 30. P. 2785–2791. https://doi.org/10.1002/jcc.21256
- Trott O., Olson A.J. // J. Comput. Chem. 2010. V. 31. P. 455–461. https://doi.org/10.1002/jcc.21334
- Laskowski R.A., Swindells M.B. // J. Chem. Inf. Model. 2011. V. 51. P. 2778–2786. https://doi.org/10.1021/ci200227u

ДОКЛАДЫ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК. ХИМИЯ, НАУКИ О МАТЕРИАЛАХ том 498 2021

COMPARATIVE STRUCTURAL STUDY AND MOLECULAR DOCKING OF INDOLINE SPIROPYRANS BEARING ALPHA-LIPOIC ACID FRAGMENT

I. V. Ozhogin^{*a*,#}, V. V. Tkachev^{*b*,*c*}, A. S. Kozlenko^{*a*}, A. D. Pugachev^{*a*}, M. B. Lukyanova^{*a*}, Academician of the RAS S. M. Aldoshin^{*b*}, Academician of the RAS V. I. Minkin^{*a*}, and B. S. Lukyanov^{*a*,*d*}

^a Institute of Physical and Organic Chemistry, Southern Federal University, 344090 Rostov-on-Don, Russian Federation ^b Institute of Problems of Chemical Physics of the Russian Academy of Sciences.

> 142432 Moscow region, Chernogolovka, Russian Federation
> ^c Institute of Physiologically Active Substances of the Russian Academy of Sciences, 142432 Moscow region, Chernogolovka, Russian Federation
> ^d Don State Technical University, 344000 Rostov-on-Don, Russian Federation
> [#]E-mail: iozhogin@sfedu.ru

The work presents the structural study of two derivatives of indoline spiropyrans and alpha-lipoic acid considered as potential photopharmacological agents with controllable biological activity. The compounds structures were comprehensively studied using X-ray diffraction analysis which revealed high lability of the lipoic fragments of molecules. To assess the potential biological activity, molecular docking was performed on the possibility of spiropyran molecules binding to the protein amylin in order to inhibit its aggregation. The molecular docking results showed a potential increase in the affinity of spirocyclic derivatives for this protein compared to alpha-lipoic acid.

Keywords: spiropyran, alpha-lipoic acid, photochromism, X-ray diffraction analysis, photopharmacology, molecular docking, amylin

УДК 546.185:544.526.5

ФАЗОВАЯ ДИАГРАММА СИСТЕМЫ ТіО2-В2О3-Р2О5

© 2021 г. М. Н. Смирнова^{1,*}, М. А. Копьева¹, Г. Д. Нипан¹, Г. Е. Никифорова¹

Представлено академиком РАН Ю.А. Карповым 06.04.2021 г. Поступило 07.04.2021 г. После доработки 04.05.2021 г.

Принято к публикации 09.06.2021 г.

Впервые экспериментально определены границы твердого раствора со структурой анатаза, полученного замещением титана на бор и фосфор. Образцы номинального состава $Ti_{1-x}(BP)_{x/2}O_2$, синтезированные методом сжигания геля, исследованы методом рентгенофазового анализа и инфракрасной спектроскопии. На основании полученных данных построена диаграмма системы TiO_2 — B_2O_3 — P_2O_5 , описывающая фазовые равновесия между твердым раствором со структурой анатаза, $Ti_5P_4O_{20}$, TiP_2O_7 и BPO₄.

Ключевые слова: твердые растворы, материалы для фотокатализа **DOI:** 10.31857/S2686953521030092

В настоящее время широко применяется способ обеззараживания воды, основанный на разложении органических соединений под воздействием видимого или ультрафиолетового излучения в присутствии катализаторов на основе допированного TiO₂. Такой способ влечет за собой необходимость предотвращать попадание токсичных неорганических веществ из катализатора в воду. Использование в качестве добавок простых оксидов бора и фосфора значительно снижает степень загрязнения воды токсичными вешествами, но не приводит к эффективному фотокатализу в видимой области излучения, по сравнению с активностью чистого TiO₂ при ультрафиолетовом излучении [1]. Однако теоретический анализ показывает, что проблема может быть решена при двойном замещении Ti⁴⁺ в анатазе на В³⁺ и Р⁵⁺ [2]. Эффективность такого подхода фрагментарно рассмотрена в работах X. Zhou и соавт. [3] и М.Н. Basha и соавт. [4], но количественно возможность замещения не исследована. В результате анодного оксидирования титана в органическом электролите, содержащем триэтилборат $(C_2H_5O)_3B$ и трибутилфосфат $(C_4H_9O)_3PO$, после отжига при 450°С были получены нанотрубки TiO₂, допированные 2.57 ат. % бора и 2.87 ат. % фосфора (согласно данным рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, РФЭС) [3]. Зольметодом при использовании гель смеси $(C_3H_7O)_4$ Ti, H_3BO_3 и H_3PO_4 после отжига ксерогеля при 400, 500, 600 и 700°С получены образцы анатаза, содержашие В и Р. согласно данным РФЭС, для которых улучшилась фотокаталитическая активность в видимой части спектра, по сравнению с чистым TiO₂ [4]. Одинарное замещение на бор в результате золь-гель синтеза с использованием Ti(C₄H₉O)₄ и H₃BO₃ позволило получить однофазный анатаз при исходном соотношении B : Ti = 0.1, сохранявший гомогенность в интервале температур 400-500°С [5]. В интервале 600-700°С выделялся В₂О₃, а при 800°С вместо примеси В₂О₃ образовывалась высокотемпературная модификация TiO₂-рутил [5]. Твердофазный синтез (добавка 5 мол. % В₂О₃ к ТіО₂) при 1200°С приводил к образованию гомогенного рутила [6]. В работе [7] сообщается о получении анатаза золь-гель методом в широком интервале исходных соотношений (B: Ti = 0.1-0.8, отжиг при 600° C, образование рутила при 650° C), но РФЭС-анализ образца В : Ті = 0.6 показал, что реальное содержание бора составило 3.48 ат. %. При гомогенном допировании оксида титана 3 вес. % бора (золь-гель синтез, отжиг при 500°С) обнаружен концентрационный градиент: в объеме анатаза соотношение B : Ti = 0.068 (согласно данным масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой, ИСП-МС), а на поверхности – 0.469 (согласно данным РФЭС-анализа) [8]. В не однообразце, содержащем B_2O_3/H_3BO_3 фазном (12 вес. % В), соотношения В : Ті для анатаза составили 0.273 (согласно данным ИСП-МС) и 0.693 (согласно данным РФЭС-анализа) [8]. Соотношение B : Ti = 0.6 соответствовало исходному (согласно данным энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, ЭДРС) для гомогенного

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

^{*}*E*-mail: smirnova macha1989@mail.ru

образца 8 вес. % $B-TiO_2$, полученного золь-гель гидротермальным методом и отожженного при 500°C [9]. При соосаждении с помощью NH_4OH из раствора $Ti(C_4H_9O)_4$ и H_3BO_3 и последующем отжиге осадка при 500°C образовывалась смесь анатаза и рутила, содержащая до 15 вес. % бора [10].

Замещение титана на фосфор в TiO₂ осложняется образованием на воздухе соединений TiP_2O_7 и $(TiO)_{2}P_{2}O_{7}$ [или $Ti_{2}O(PO_{4})_{2}$], а при низком парциальном давлении кислорода или в атмосфере галогена — $Ti_5O_4(PO_4)_4$, $Ti_{31}O_{24}(PO_4)_{24}$, $Ti_4O_3(PO_4)_3$ и TiPO₄. В результате золь-гель синтеза с $Ti(C_4H_9O)_4$ и H_3PO_4 после отжига при 900°C анатаз оставался однофазным для исходного соотношения P: Ti = 0.1 (согласно данным ИСП-МС соотношение Р: Ті равно 0.1061, инфракрасной спектроскопии с преобразованием Фурье 0.0938, РФЭС – 0.1992) и переходил в рутил при 1000°С [11]. Более низкие температуры (600°С) позволяли сохранять гомогенность до P: Ti = 0.3[12]. Однофазный анатаз с соотношением P : Ti = = 0.1 (прекурсоры Ti(C₄H₉O)₄ и H₃PO₄) кристаллизовался в результате гидротермального синтеза при 200°С [13]. Введение фосфора в ТіО₂ позволило повысить температуру полиморфного перехода анатаз-рутил на сотни градусов.

В настоящей работе определено предельное замещение титана на бор и фосфор в TiO_2 при сохранении структуры анатаза и построена изобарно-изотермическая диаграмма фазовых равновесий системы $TiO_2-B_2O_3-P_2O_5$.

Для получения образцов состава $Ti_{1-x}(BP)_{x/2}O_2$ ($0 \le x \le 1$) применяли метод сжигания геля. В качестве исходных реагентов использовали тетрабутоксититан (C_4H_9O)₄Ti, борную кислоту H_3BO_3 и дигидроортофосфат аммония $NH_4H_2PO_4$. Рассчитанное количество (C_4H_9O)₄Ti прикапывали к водному раствору смеси H_3BO_3 и $NH_4H_2PO_4$ и добавляли 2 мл разбавленной азотной кислоты. Полученный раствор приливали к горячему раствору поливинилового спирта. Раствор упаривали досуха, образовавшийся порошок переносили в керамический тигель, отжигали при 620°C в течение 3 ч и затем охлаждали на воздухе до комнатной температуры.

Рентгенофазовый анализ (РФА) порошков выполняли на дифрактометре Bruker Advance D8 (Германия), излучение Cu- K_{α} , интервал углов $2\theta = 10^{\circ} - 70^{\circ}$ с шагом сканирования 0.0133°. Обработка результатов проводилась с помощью программного пакета DIFFRAC.EVA.

ИК-исследование образцов в диапазоне волновых чисел 400–4000 см⁻¹ с шагом сканирования 1 см⁻¹ проводили на спектрометре ИНФРАЛЮМ-ФТ2 (ООО "Люмэкс-маркетинг", Россия).

Дифрактограммы образцов $Ti_{1-r}(BP)_{r/2}O_{2}$ (0 \leq $\leq x \leq 1$) представлены на рис. 1. Синтезированный TiO₂ имеет структуру анатаза (А), однако в нем присутствует примесь рутила (R) в небольшом количестве (около 7%). При эквимолярном замещении Ті на В и Рограниченный твердый раствор со структурой анатаза распространяется до состава $Ti_{0,8}B_{0,1}P_{0,1}O_2$, при этом примесь рутила исчезает (рис. 1, кривая 2). Рефлекс около 28° для состава $Ti_{0.9}B_{0.05}P_{0.05}O_2$ (рис. 1, кривая *1*), вероятно, относится к образующемуся сассолину (H₃BO₃). В интервале составов $Ti_{0.7}B_{0.15}P_{0.15}O_2 - Ti_{0.5}B_{0.25}P_{0.25}O_2$, наряду с анатазом, образуется $Ti_5P_4O_{20}$ (рис. 1, кривые 3-6), а для $Ti_{04}B_{03}P_{03}O_{2}$ появляется примесь ВРО₄ (рис. 1, кривая 6). В результате дальнейшего замещения _ $Ti_{0.3}B_{0.35}P_{0.35}O_2 Ti_{0,1}B_{0,45}P_{0,5}O_2$ – исчезает анатаз, вместо $Ti_5P_4O_{20}$ образуется TiP₂O₇ и увеличивается содержание тетрагональной фазы BPO_4 (рис. 1, кривые 7–9), которая, как показали эксперименты, не растворяет TiO₂ в заметных количествах. При добавлении B_2O_3 к смеси TiP_2O_7 с $Ti_5P_4O_{20}$ увеличилось содержание фазы $Ti_5P_4O_{20}$, что свидетельствует об ограниченной растворимости в ней В₂О₃.

Спектры отдельных образцов в информативной ИК-области пропускания 500–1300 см⁻¹ приведены на рис. 2. На спектрах TiO₂ и $Ti_{0.9}B_{0.05}P_{0.05}O_2$ отсутствуют заметные пики (рис. 2, спектр 1). Для Ті_{0.8}В_{0.1}Р_{0.1}О₂ (рис. 2, спектр 2) при 1190 и 880 см⁻¹ появляются пики валентных колебаний В-О в твердофазных В₂O₃ [5] и Н₃BO₃ [9] соответственно, сохраняющиеся на спектрах 3, 7 и 9, а также пики асимметричных и симметричных валентных колебаний группы РО4 при 1010 и 990 см⁻¹ [14]. Начиная с Ті_{0.7}В_{0.15}Р_{0.15}О₂ (рис. 2, спектр 3), на спектрах присутствует пик асимметричных валентных колебаний связи Р-О-Р при 925 см⁻¹ [11]. В случае $Ti_{0.3}B_{0.35}P_{0.35}O_2$ (рис. 2, спектр 7) асимметричные и симметричные валентные колебания РО₄ представлены наборами пиков в интервалах 1020-1160 и 950-1000 см⁻¹ соответственно, а асимметричным деформационным колебаниям РО4 соответствуют пики в интервале 525-635 см⁻¹ [14]. Кроме того, пик при 1040 см⁻¹ и набор пиков в интервале 700–850 см⁻¹ отвечают колебаниям связи Р-О [11] и непрерывных цепей – Ті–О– в матрице Ті–О–Р [11, 14] соответственно. На спектре $Ti_{0.1}B_{0.45}P_{0.45}O_2$ (рис. 2, спектр 9) пики, соответствующие -Ті-О-, исчезают и проявляются пики, характерные для кристаллического ВРО₄ (545, 605, 620, 940 и 1080 см⁻¹) [15, 16].

На рис. 3 представлена диаграмма, построенная по данным РФА и ИК-спектрометрии и описывающая фазовые равновесия в тройной систе-



Рис. 1. Рентгенограммы образцов $Ti_{1-x}(BP)_{x/2}O_2$ ($0 \le x \le 1$, шаг x = 0.1).

ме TiO₂-B₂O₃-P₂O₅ при температуре 620°С и парциальном давлении кислорода 21 кПа. Образцы Ti_{0.9}B_{0.05}P_{0.05}O₂ и Ti_{0.8}B_{0.1}P_{0.1}O₂ находятся в области гомогенности ограниченного твердого раствора со структурой анатаза (область серого цвета на рис. 3). Заштрихованные области отвечают двухфазным равновесиям твердого раствора на основе анатаза TiO₂(A) с расплавом на основе B₂O₃ [B₂O₃(L)] и TiO₂(A) с кристаллическим Ti₅P₄O₂₀



Рис. 2. ИК-спектры образцов $Ti_{1-x}(BP)_{x/2}O_2$: x = 0.0 (TiO₂), 0.1 (1), 0.2 (2), 0.3 (3), 0.7 (7) и 0.9 (9).

Четыре образца от $Ti_{0.7}B_{0.15}P_{0.15}O_2$ до $Ti_{0.4}B_{0.3}P_{0.3}O_2$ участвуют в трехфазном равновесии $TiO_2(A)$ – $B_2O_3(L)$ – $Ti_5P_4O_{20}$. Составы $Ti_{0.3}B_{0.35}P_{0.35}O_2$ и $Ti_{0.2}B_{0.4}P_{0.4}O_2$ оказываются в трехфазном равновесии $Ti_5P_4O_{20}$ – $B_2O_3(L)$ – TiP_2O_7 , а образец $Ti_{0.1}B_{0.45}P_{0.45}O_2$ – в трехфазном равновесии TiP_2O_7 – $B_2O_3(L)$ – BPO_4 . Существование равновесия TiP_2O_7 – BPO_4 – $P_2O_5(L)$ является следствием правила фаз.

Таким образом, в рамках исследования методом сжигания геля с поливиниловым спиртом впервые получен гомогенный образец состава $Ti_{0.8}B_{0.1}P_{0.1}O_2$ со структурой анатаза, который является предельным с точки зрения двойного замещения титана на бор и фосфор.

Рентгенографические и ИК-спектральные исследования образцов $Ti_{1-x}(BP)_{x/2}O_2$ ($0 \le x \le 1$, шаг x = 0.1) позволили определить область гомогенности твердого раствора со структурой анатаза при температуре 620°С и парциальном давлении кислорода 21 кПа и построить диаграмму фазовых равновесий системы $TiO_2-B_2O_3-P_2O_5$ с участием твердого раствора на основе TiO_2 , $Ti_5P_4O_{20}$, TiP_2O_7 и BPO₄.

Полученные результаты и разработанные подходы являются перспективными для дальнейшего развития научно-исследовательских и при-



Рис. 3. Фазовая диаграмма системы $TiO_2-B_2O_3-P_2O_5$ при температуре 620°С и парциальном давлении кислорода 21 кПа.

кладных работ в области создания безопасных материалов для обеззараживания и очистки воды.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследования проводились с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

 Valeeva A.A., Dorosheva I.B., Kozlova E.A., Kamalov R.V., Vokhmintsev A.S., Selishchev D.S., Saraev A.A., Gerasimov E.Yu., Weinstein I.A., Rempel A.A. // J. All. Compds. 2019. V. 796. P. 293–299. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.04.342

- Li L., Meng F., Hu X., Qiao L., Sun C.Q., Tian H., Zheng W. // PLoS ONE. 2016. V. 11. № 4. e0152726. https://doi.org/10.1371/ journal.pone.0152726
- Zhou X., Jin B., Zhang S., Wang H., Yu H., Peng F. // Electrochim. Commun. 2012. V. 19. P. 127–130. https://doi.org/10.1016/j.elecom.2012.03.020
- 4. Basha M.H., Gopal N.O., Nimbalkar D.B., Ke S.-C. // J. Mater. Sci: Mater. Electron. 2017. V. 28. № 1. P. 987–993.
- https://doi.org/10.1007/s10854-016-5618-7
- Chen D., Yang D., Wang Q., Jiang Z. // Ind. Eng. Chem. Res. 2006. V. 45. № 12. P. 4110–4116. https://doi.org/10.1021/ie0600902
- 6. *Kitagawa H., Kunisada T., Yamada Y., Kubo S.* // J. All. Compds. 2010. V. 508 № 2. P. 582–586. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.08.125
- 7. *Min Z.*, *Ying D.*, *Shijin Z.*, *Wen C.* // Rare Metals. 2011. V. 30. № 1. P. 243–248. https://doi.org/10.1007/s12598-011-0278-5
- Quiñones D.H., Rey A., Álvarez P.M., Beltrán F.J., Li Puma G. // Appl. Catal. B: Environ. 2015. V. 178. P. 74–81. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.10.036
- Bilgin Simsek E. // Appl. Catal. B: Environ. 2017. V. 200. P. 309–322.
- https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.07.016
 10. Niu P, Wu G., Chen P, Zheng H., Cao Q., Jiang H. // Front. Chem. 2020. V. 8. 172. https://doi.org/10.3389/fchem.2020.00172
- Li F, Jiang Y, Xia M., Sun M., Xue B., Liu D., Zhang X. // J. Phys. Chem. C. 2009. V. 113. № 42. P. 18134–18141. https://doi.org/10.1021/jp902558z
- Yu H.-F. // J. Phys. Chem. Solids. 2007. V. 68. № 4. P. 600–607. https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2007.01.050
- 13. Guo S., Han S., Haifeng M., Zeng C., Sun Y., Chi B., Li J. // Mater. Res. Bull. 2013. V. 48. № 9. P. 3032– 3036.

https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2013.04.056

- Benmokhtar S., El jazouli A., Chaminade J.P., Gravereau P., Ménétrier M., Bourée F. // J. Solid State Chem. 2007. V. 180. № 10. P. 2713–2722. https://doi.org/10.1016/j.jssc.2007.07.028
- 15. *Chen S., Ye M., Chen H.-H., Yang X.-X., Zhao J.-T.* // J. Inorg. Organomet. Polym. 2009. V. 19. № 2. P. 139–142. https://doi.org/10.1007/s10904-008-9245-5
- Zhang C., Lin C., Li C., Quan Z., Liu X., Lin J. // J. Phys. Chem. C. 2008. V. 112. № 6. P. 2183–2192. https://doi.org/10.1021/jp710046x

PHASE DIAGRAM OF THE SYSTEM TiO₂-B₂O₃-P₂O₅

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

^a Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the Russian Academy of Sciences, 119991 Moscow, Russia Federation [#]E-mail: smirnova macha1989@mail.ru</sup>

E-mail. smirnova_macha1989@mail.ru

Presented by Academician of the RAS Yu.A. Karpov April 06, 2021

For the first time the boundaries of a solid solution with an anatase structure formed by the replacement of titanium with boron and phosphorus were experimentally determined. Samples of the nominal composition $Ti_{1-x}(BP)_{x/2}O_2$ synthesized by the gel combustion method were studied by X-ray phase analysis and infrared spectroscopy. Based on the data obtained, a diagram of the $TiO_2-B_2O_3-P_2O_5$ system was drawn, which describes the phase equilibria between solid solution with the anatase structure, $Ti_5P_4O_{20}$, TiP_2O_7 , and BPO_4 .

Keywords: solid solutions, materials for photocatalysis

ДОКЛАДЫ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК. ХИМИЯ, НАУКИ О МАТЕРИАЛАХ том 498 2021

——— ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ —

УДК 544.45, 53.091, 53.092

РЕОСИНТЕЗ ИЗДЕЛИЙ И СВС-ШТАМПОВКА

© 2021 г. А. М. Столин¹, П. М. Бажин^{1,*}, П. А. Столин¹, член-корреспондент РАН М. И. Алымов¹

Поступило 08.12.2020 г. После доработки 12.03.2021 г. Принято к публикации 17.03.2021 г.

Предложен новый метод – CBC-штамповка, – основанный на использовании реологического эффекта тиксотропии. Обсуждаются перспективные возможности этого метода для прямого получения компактных металлокерамических и керамических изделий заданных формы и размера из продуктов синтеза на одной установке в одну технологическую стадию. На примере материала на основе MAX-фазы Ti₃AlC₂ представлена эволюция структуры продуктов синтеза в ходе химического превращения в условиях высокотемпературного сдвигового деформирования.

Ключевые слова: реосинтез, тиксотропия, CBC-штамповка, формование, CBC, структура **DOI:** 10.31857/S2686953521030109

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время в металлургии бурно развивается новое направление — металлургия тиксотропных материалов, находящихся в твердожидком состоянии, с использованием жидкофазных процессов [1–3]. Совершенствованию этих технологий уделяется большое внимание в ведущих научных центрах и промышленных фирмах Западной Европы, США, Японии и других стран [4, 5].

Одновременно в технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) интенсивно развиваются методы твердофазного прямого получения изделий из современных металлокерамических и керамических материалов, сочетающие процессы горения и высокотемпературного сдвигового деформирования при воздействии на продукты горения внешним давлением. Начиная с 1984 г. были разработаны методы СВС-экструзии, СВС-измельчения и свободного СВС-сжатия [6]. Эти новые технологические процессы объединяет использование пришедшего из технологии полимеров, но ранее не используемого отечественными металлургами, реологического эффекта «тиксотропии» - снижения вязкости структурированных твердых или твердожидких продуктов синтеза во времени [7, 8]. В 1992 г. совмещение СВС с процессами сдвигового деформирования назвали реосинтезом (от греческого "*rheo*" – течь) [9].

Специфика реосинтеза состоит в том, что формование изделий происходит в твердой фазе. Даже в случаях, когда температура горения ниже температур плавления исходных компонентов и продуктов химической реакции, материал обладает способностью к формованию [10]. Разработанные новые технологические процессы формования изделий являются разновидностью процессов *in situ*, поскольку на основе тугоплавких неорганических соединений они позволяют получать компактные композиционные материалы и изделия из этих материалов в одну технологическую стадию в одной установке, не разделяя эти процессы в пространстве и времени.

Представление о возможных способах управления твердофазными процессами реосинтеза подсказало идею разработки нового метода получения изделий из современных металлокерамических и керамических материалов, который можно назвать СВС-штамповкой.

Цель исследования — представить общую характеристику нового метода CBC-штамповки, изучить эволюцию структуры материала в ходе химического превращения и последующего формования.

ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В качестве объекта исследования выбраны металлокерамические материалы на основе МАХфазы из расчета на образование стехиометрического состава Ti₃AlC₂. Исходную шихту переме-

¹ Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова Российской академии наук, 142432 Черноголовка, Московская обл., Россия

^{*}E-mail: bazhin@ism.ac.ru



Рис. 1. Образцы из материалов на основе МАХ-фазы Ti₃AlC₂, полученные CBC-штамповкой.

шивали в следующем соотношении компонентов, масс. %: 73 (Ti)-15 (Al)-12 (С) и прессовали заготовку в холодном состоянии до относительной плотности 0.7. Затем заготовку размещали в предварительно изготовленную Г-образную оснастку заданной формы и размера. Волну горения инициировали локальным нагревом вольфрамовой спирали и через заданное время прессовали продукты горения под давлением 20 МПа. После уплотнения горячих продуктов синтеза и формования материала были получены компактные пластины с угловым вырезом (рис. 1). Такая форма пластин диктовалась практической задачей изготовления электродов для электролиза цветных металлов. Ранее вырезка Г-образного профиля из керамических пластин приводила к образованию в них трещин, что и подсказало идею применения процесса штамповки для формирования изделий заданной формы.

Для разработки научных принципов управления процессом CBC-штамповки необходимо установить закономерности эволюции структуры продуктов синтеза в ходе химического превращения в условиях высокотемпературного сдвигового деформирования. В волне горения исходные реагенты претерпевают ряд физических и химических превращений. Вначале материал представляет собой суспензию, состоящую из жидкого алюминия, в которой присутствуют твердые частицы титана и сажи (рис. 2).

Далее, менее чем за 1 с. при повышении температуры происходит плавление титана и его взаимодействие с алюминием и сажей. Формируется второй тип суспензии, состоящей из кристаллов карбида титана, распределенных в матрице из расплавленных титана, алюминия и начинающего формирование из них интерметаллида Ti-Al. Постепенно кристаллы карбида титана укрупняются, а расплавленные алюминий и титан образуют жидкость из алюминида титана различной стехиометрии (третий вид суспензии при горении), за счет чего вязкость материала снижается. При остывании синтезированного материала происходит взаимодействие жидкого алюминида с кристаллами карбида титана с образованием зерен тройного соединения МАХ-фазы Ti₃AlC₂, которые постепенно увеличиваются в размерах и формируется металломатричный композит. Образование МАХ-фазы происходит в интервале



Рис. 2. Эволюция структуры в процессе горения и последующего формования и изменение температуры горения во времени (зеленая кривая).

57

температур 1350—1500°С [11]. Анализируя термограмму, можно сказать, что такое образование начинается при переходе интерметаллида из жидкого состояния в твердое, что повышает вязкость материала. Заканчивается образование МАХ-фазы уже в твердофазном состоянии. Как установлено ранее [11], если температурно-временной интервал образования этой фазы мал, то в конечном продукте синтеза остаются промежуточные продукты в виде карбида титана и интерметаллидов. В настоящей работе конечный фазовый состав материала составил (масс. %): 80 (Ti₃AlC₂)— 5 (TiC)—15 (Ti_xAl_y).

Методы, сочетающие процессы горения и последующее высокотемпературное деформирование, позволяют варьированием технологическими и конструктивными параметрами процесса увеличивать температурно-временной интервал, и тем самым способствовать получению материала с максимальным содержанием МАХ-фазы [12]. В результате за несколько секунд формируется металломатричный композит – материал, содержащий в матрице интерметаллида Ti_xAl_y частицы карбида титана и зерен Ti₃AlC₂. Способность к формуемости СВС-материалы проявляют лишь в определенном температурно-временном интервале при нагрузках, когда внутренняя структура материала разрушается и, как следствие, происходит уменьшение вязкости структурированных твердых или твердожидких продуктов синтеза со временем. Следует отметить, что такая возможность обеспечивается самой химической реакцией в условиях сдвигового деформирования. Благодаря этому эффекту становится технически возможным (путем создания соответствующих температурных условий) обеспечивать контролируемый перевод материалов в твердожидкое состояние и их стабильное пребывание в этом состоянии в течение достаточно длительного промежутка времени и, как следствие, обеспечить возможность формования изделий из тугоплавких неорганических соединений непосредственно в процессах СВС в условиях высокотемпературного сдвигового деформирования. Формование композитов возможно лишь тогда, когда матрица находится в вязко-пластичном состоянии. На основании литературных данных [13] и проведенных экспериментов мы установили, что этот температурно-временной интервал находится в диапазоне 0.7–0.9 от температуры плавления интерметаллида. При дальнейшем снижении температуры образуется твердообразная масса, не обладающая способностью к макроскопическому течению, вязкость резко снижается и материал затвердевает. При приложении внешних нагрузок происходит его разрушение. Для каждого металлокерамического и керамического материала существует свой температурно-временной интервал, в котором он обладает способностью к сдвиговому деформированию. Для определения этого интервала была разработана специальная методика [14].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые предложен новый экспериментальный и технологический метод – СВС-штамповка, основанный на использовании реологического эффекта тиксотропии. Представлены экспериментальные результаты применения этого метода для получения крупногабаритных пластин из материалов на основе MAX-фазы системы Ti₃AlC₂.

На примере материала на основе MAX-фазы Ti_3AlC_2 представлена эволюция структуры продуктов синтеза в ходе химического превращения в условиях высокотемпературного сдвигового деформирования.

Полученные экспериментальные результаты подтверждают способность металлокерамических композитов к формованию и получению компактных изделий с заданными структурой и габаритными размерами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Kapranos P.* // Metals. 2019. V. 9. № 12. № 1301. https://doi.org/10.3390/met9121301
- 2. Борисов В.Г. // Технология легких сплавов. 2016. № 2. С. 71-79.
- 3. Аксененко А.Ю., Бычков С.А., Климов В.Н., Коробова Н.В., Тарасов Ф.Е., Фризен В.Э., Шевченко С.Ю. // Металлургия машиностроения. 2013. № 2. С. 17-20.
- Decker R., LeBeau S., Wilson B., Reagan J., Moskovich N., Bronfin B. // Solid State Phenom. 2016. V. 256. P. 3–8.
- https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.256.3
 5. Semenov A.B., Ngo T.B., Semenov B.I. // Solid State Phenom. 2019. V. 285. P. 446–452. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.285.446
- Бажин П.М., Столин А.М. Современные направления практического использования высокотемпературного сдвигового деформирования порошковых материалов в технологии СВС / Алдошин С.М., Алымов М.И. (ред.) Технологическое горение. М.: Российская академия наук, 2018 г. С. 372–394.
- Li D.Q., Zhang F., Midson S.P., Liang X.K., Yao H. // Solid State Phenom. 2019. V. 285. P. 417–422. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.285.417
- Толочко Н.К., Шиенок Ю.А., Мяльдун А.З., Мозжаров С.Е. // Литье и металлургия. 2003. № 2. С. 39–46.
- 9. Бучацкий Л.М., Столин А.М. // Инженерно-физический журнал. 1992. Т. 63. № 5. С. 593-611.
- 10. Чижиков А.П., Столин А.М., Бажин П.М., Алымов М.И. // ДАН. 2019. Т. 484. № 6. С. 709–711. https://doi.org/10.31857/S0869-56524846709-711

- Pazniak A., Bazhin P., Shchetininc I., Kolesnikov E., Prokopets A., Shplis N., Stolin A., Kuznetsov D. // Ceram. Int. 2019. V. 45. № 2. P. 2020–2027. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.10.101
- 12. Бажин П.М., Столин А.М. // ДАН. 2011. Т. 439. № 5. С. 630-632.
- 13. Шарапова В.А., Филиппов М.А. (ред.) Композиционные материалы специального назначения: учебное пособие. Екатеринбург: Изд-во Урал. унта, 2020. 147 с.
- 14. Столин А.М., Бажин П.М., Алымов М.И. // Неорганические материалы. 2016. Т. 52. № 6. С. 672–678. https://doi.org/10.7868/S0002337X16060166

RHEOSYNTHESIS OF PRODUCTS AND SHS-FORGING

A. M. Stolin^a, P. M. Bazhin^{a,#}, P. A. Stolin^a, and Corresponding Member of the RAS M. I. Alymov^a

^a Merzhanov Institute of Structural Macrokinetics and Materials Science, Russian Academy of Sciences, 142432 Chernogolovka, Moscow Region, Russian Federation

#E-mail: bazhin@ism.ac.ru

A new method of SHS-forging, based on the use of the rheological effect of thixotropy, is proposed. Promising possibilities of this method are being discussed for direct production of compact cermet and ceramic items of the preset shape and size from synthesis products in one technological stage and on the same installation. The example of a material based on the MAX-phase of Ti_3AIC_2 shows the evolution of the synthesis product structure during chemical transformation under the conditions of high-temperature shear deformation.

Keywords: rheosynthesis, thixotropy, SHS-forging, molding, SHS, structure

ДОКЛАДЫ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК. ХИМИЯ, НАУКИ О МАТЕРИАЛАХ, 2021, том 498, с. 59-63

——— ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ——

УДК 553.22+551.2

РАЗРАБОТКА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ОСНОВ ТЕХНОЛОГИИ КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ЗОЛОТО-ИЛЬМЕНИТОВЫХ РОССЫПЕЙ СИХОТЭ-АЛИНЯ (ПРИМОРЬЕ)

© 2021 г. Академик РАН А. И. Ханчук¹, В. П. Молчанов^{1,*}, М. А. Медков²

Поступило 23.03.2021 г.

После доработки 28.05.2021 г. Принято к публикации 05.06.2021 г.

Исследованы возможности создания основ технологии комплексного извлечения полезных компонентов из титаноносных россыпей Ариадненского узла с применением приемов пиро-гидрометаллургии. Использование сульфата аммония и тиокарбамидно-тиоцинатных выщелачивающих растворов позволило выделить из шлихового материала диоксид титана, золото, а также широкий спектр попутных высокотехнологичных металлов. Полученный опыт глубокой переработки золото-ильменитового минерального сырья поможет более обоснованно наметить пути освоения дальневосточных комплексных месторождений с соблюдением принципов рационального природопользования и охраны окружающей среды.

Ключевые слова: Приморье, золото-ильменитовые россыпи, титан, золото, высокотехнологичные металлы, пиро-гидрометаллургия, сульфат аммония, тиокарбамидно-тиоцинатные растворы **DOI:** 10.31857/S2686953521030055

На юге Дальнего Востока России в пределах Сихотэ-Алинского орогенного пояса Ханчуком и соавт. [1, 2] выявлен новый перспективный тип проявлений комплексной минерализации, в котором стратегически важные металлы (Ті и Аи) выступают основными промышленными компонентами, а широкий спектр дефицитных элементов для ряда отраслей промышленности (V, Nb, Nd, Co, Hf, Ce, Y) – в качестве попутных. Присутствие в рудах и россыпях остродефицитных видов твердых полезных ископаемых указывает на необходимость создания концепции промышленного освоения этих объектов на основе принципов рационального природопользования и экологической безопасности, что и предопределило направленность наших исследований. На примере промышленно значимых россыпей Ариадненского узла (центральная часть Приморского края) изучены возможности переработки шлихового материала с применением методов пиро-гидрометаллургии.

¹ Дальневосточный геологический институт

Отобранная крупнообъемная проба исходных шлихов (до 2.5 т) была разделена с использованием методов гравитации и электромагнитной сепарации на магнитный (до 93% общей массы) и немагнитный (7%) концентраты. Первый из них практически полностью представлен ильменитом, второй включает основную массу благородных металлов.

Ильменит является источником получения диоксида титана, одного из самых востребованных на мировом рынке титансодержащих продуктов [3]. Химический состав этого минерала может быть представлен формулой n FeTiO₃ · m Fe₂O₃, где *n* и m – переменные величины, при этом Fe²⁺ может изоморфно замешаться на Mg^{2+} и Mn^{2+} [4]. Стехиометрический состав ильменита характеризуется присутствием Ті (31.6 мас. %), или в пересчете на TiO₂ – 52.6 мас. %. Для ариадненских ильменитов характерны довольно близкие к стехиометрии содержания ТіО₂ (49.5 мас. %), сравнительно высокие концентрации V_2O_5 (1.8 мас. %), умеренная магнезиальность (1.5 мас. %), незначительные лимитируемые примеси SiO₂ (1.02 мас. %) и Сг (0.2 мас. %), а также специфический набор микроэлементов Nb, Nd, Co, Cu (до 800 г т^{-1}).

Для получения диоксида титана в промышленности широко используются два способа – хлоридный и сернокислотный. Хлоридный включает первичное хлорирование титансодержащего

Дальневосточного отделения Российской академии наук, 690022 Владивосток, Россия

² Институт химии Дальневосточного отделения

Российской академии наук, 690022 Владивосток, Россия

^{*}E-mail: vpmol@mail.ru



Рис. 1. Технологическая схема извлечения диоксида титана из ильменитового концентрата.

сырья, термическую обработку полученного четыреххлористого титана с образованием свободного хлора и двуокиси титана и последующей многостадийной поверхностной обработки последней. Сернокислотный способ заключается в разложении титансодержащего сырья серной кислотой с образованием растворимых сульфатов титана и последующей переработке их в диоксид титана. Весь процесс проходит в жидкой фазе при температуре 110–120°С. Использование этих технологий связано с существенным загрязнением окружающей среды из-за появления в первом случае в технологической схеме свободного хлора, а во втором — образования значительных объемов сульфатных сточных вод [5–8].

Для решения этой проблемы было разработано достаточно много пиро-гидрометаллургических способов технологического передела [9, 10]. В случае с ариадненским шлиховым материалом нами использован наиболее экологически безопасный, но при этом достаточно простой и эффективный способ вскрытия ильменита сульфатом аммония при нагревании [11, 12].

Для эффективного вскрытия пробу ильменитового концентрата (2.7 кг π^{-1}) смешивали с сульфатом аммония (NH₄)₂SO₄ марки "х. ч.". Навески со смесью ильменитового концентрата и сульфата аммония весом 10–40 г в стеклоуглеродных тиглях с крышкой помещали в муфельную печьконтроллер фирмы Nabertherm GmbH (Германия) и нагревали со скоростью 2.5 град мин⁻¹ до заданной температуры. Изменения, происходящие с веществом при нагревании, контролировали по убыли массы исходной смеси, а также с использованием рентгенофазового метода анализа. Рентгенограммы образцов снимали на автоматическом дифрактометре D-8 ADVANCE (Германия) с вращением образца в $Cu-K_{\alpha}$ -излучении. Рентгенофазовый анализ проводили с использованием программы поиска EVA с банком порошковых данных PDF-2.

Процесс выщелачивания обработанного сульфатом аммония ильменитового концентрата проводили при комнатной температуре путем растворения полученного продукта в воде в течение 15—30 мин и последующего фильтрования через фильтр "синяя лента" (Россия). В полученных фильтратах определяли содержание элементов методом атомно-абсорбционного анализа на спектрометре Solaar 6 М (США) по аналитическим линиям элементов – компонентов концентрата. Термогравиметрические исследования выполнены на дериватографе Q-1500 (Венгрия) в открытом платиновом тигле на воздухе при скорости нагревания 5 град. мин⁻¹ и навесках 100—200 мг.

В процессе проведения эксперимента (рис. 1) ильменитовый концентрат смешивали с сульфатом аммония (из расчета образования сульфатов, а затем и двойных сульфатов) и нагревали, согласно экспериментальным данным [12], выдерживая в интервале температур 360-400°С в течение 4.0-4.5 ч. Полученный после обжига продукт (Т), представляющий по данным рентгенофазового анализа смесь двойного сульфата аммония и железа NH₄Fe(SO₄)₂ с двойным сульфатом аммония и титанила (NH₄)₂TiO(SO₄)₂, выщелачивали водой (Ж) при соотношении T: X = 1: 5.0-5.5, непрерывно перемешивая в течение 30-40 мин. При этом двойные сульфаты железа и титана переходили в раствор, а непрореагировавший минеральный остаток направляли на дальнейшую пе-





Рис. 2. Гидрометаллургическая схема извлечения золота из немагнитных концентратов (РМ – редкие металлы, РЗЭ – редкоземельные элементы).

реработку с целью извлечения высокотехнологичных металлов. Затем раствор выщелачивания подвергали термическому гидролизу при нагревании до $80-90^{\circ}$ С в течение 1.5-2.0 ч с выделением осадка в виде диоксида титана анатазной модификации, который после отстаивания в течение 2.5-3 ч отделяли от раствора фильтрованием и высушивали. Степень извлечения титана из ильменитового концентрата при этом составляла 93%. Чистота полученного TiO₂ достигала 96.9%. Содержание в нем примесей железа в расчете на Fe₂O₃ не превышало 2.3%.

Немагнитный концентрат состоит из анортита, кварца, роговой обманки, сфена и циркона, незначительной примеси монацита, рутила и апатита, а также сульфидов (единичных зерен пирита, арсенопирита, антимонита и галенита) и самородного золота. Характерной особенностью фракции является высокий уровень накопления не только Au (до 3.0 г T^{-1}), но и Hf, Ce и Y, концентрации которых меняются в пределах $220-830 \text{ г T}^{-1}$.

Применение традиционных методов гравитации в процессе обогащения немагнитного концентрата оказалось малоэффективным из-за мелких размеров (менее 0.1 мм) частиц золота. Поэтому особое внимание при извлечении полезных компонентов было уделено пиро-гидрометаллургическим схемам, основанным на растворении

металлов активными реагентами при контакте с выщелачивающими растворами. При этом использовали только нецианидные растворители, так как вышелачивание золота с помощью цианидов представляет значительную угрозу окружающей среде [13]. Для их замены ранее нами использовались тиокарбамидные растворы [14]. К недостаткам, которые сушественно ограничивают применение этого метода, относятся сравнительно высокая цена реагента и его потери на стадиях фильтрации и извлечения металлов. С целью снижения расхода тиокарбамида при извлечении полезных компонентов из кека в данном исследовании была использована жилкостная экстракция. Кроме того, применение жидкостной экстракции на стадии извлечения полезных компонентов из растворов вышелачивания позволяет селективно извлекать металлы. В качестве экстрагента был использован раствор трибутилфосфата (ТБФ) с дифенилтиокарбамидом (ДФТК) в керосине (при концентрации 1.5–2.0 моль π^{-1} ТБФ и 0.015–0.022 моль π^{-1} ДФТК). Опытным путем установлено [14], что максимальная степень извлечения золота достигалась лишь при введении в тиокарбамидные растворы тиоцината натрия (в количестве 0.3-0.5 моль π^{-1}). При этом появление тиоцинатионов препятствовало переходу тиокарбамидов в органическую фазу, поскольку золото экстрагировалось в форме тиоцинатных комплексов, тем самым позволяя избежать потерь тиокарбамида. Реэкстракция золота из органической фазы осуществлялась боргидратом натрия NaBH₄ (0.5 моль π^{-1}). Полученный осадок после фильтрации и промывки концентрированной азотной кислотой проходил стадию окислительной плавки. Сквозное извлечение золота достигало 91%. Непрореагировавшие минеральные остатки переводили в концентрированный шлам для последующего промышленного передела. В целом технологическая схема извлечения полезных компонентов представлена на рис. 2.

Таким образом, выполненные технологические исследования позволили наметить пути промышленного освоения ариадненских комплексных россыпей с применением методов пиро-гидрометаллургии. На начальном этапе из магнитного (ильменитового) концентрата с использованием сульфата аммония выделяли диоксид титана. Применение выщелачивающих тиокарбамиднотиоцинатных растворов позволило извлечь из немагнитного концентрата золото. Концентрированный шлам, полученный после воздействия всех этих реагентов на шлихи, был направлен на выделение дефицитных металлов. В конечном итоге использование приемов пиро-гидрометаллургии позволило максимально полно извлечь весь спектр полезных компонентов из шлихов без нанесения существенного урона окружающей среде.

Предлагаемые технические решения по извлечению полезных компонентов с соблюдением принципов рационального природопользования и экологической безопасности являются лишь первым шагом в освоении ильменитовых россыпей юга Дальнего Востока России. Очевидно, что дальнейшие исследования необходимо проводить в направлении углубления степени переработки золото-титаноносных песков, что позволит снизить затраты на получение отдельных продуктов и обеспечить более высокую эффективность производства.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 20-05-00525).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Молчанов В.П., Медков М.А., Юдаков А.А. Пути промышленного освоения золото-ильменитовых россыпей ультрабазитов Сихотэ-Алиня / В сб. трудов Форума "Наука Северо-Востока России: фундаментальные и прикладные исследования в Северной Пацифике и Арктике", (Магадан, 05–06 марта 2020 г.). Магадан: СВКНИИ ДВО РАН. 2020. С. 118–120.
- 2. Ханчук А.И., Молчанов В.П., Андросов Д.В. // Доклады Российской академии наук. Науки о Земле. 2020. Т. 492. № 26. С. 39–43. https://doi.org/10.31857/S2686739720060079
- U.S. Geological Survey. Mineral commodity summaries 2018. 200 p. https://doi.org/10.3133/70194932
- 4. Donohue P.H., Simonetti A., Neal C.R. // Geostandards and Geoanalytical Research. 2012. V. 36 (1). P. 61–73. https://doi.org/10.1111/j.1751-908X.2011.00124.x
- 5. Байбеков М.К., Попов В.Д., Чепрасов И.М. Производство четыреххлористого титана. Москва: Металлургия. 1980. 120 с.
- 6. *Герасимова Л.Г., Касиков А.Г., Багрова Е.Г.* Способ переработки титансодержащего материала / Патент РФ № 2571904. 2015.
- Achimovičová M., Hassan-Pour S., Gock E., Vogt V., Baláž P., Friedrich B. // Metallurgical and Materials Engineering. 2014. V. 20 (2). P. 141–154. https://doi.org/10.5937/metmateng1402141A
- Zhang W., Zhu Z., Cheng C.Y. A literature review of titanium metallurgical processes // Hydrometallurgy. 2011. V. 108. P. 177–188. https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2011.04.005
- 9. Zhang Y. // Can. Metall. Q. 2014. V.53 (4). P. 440–443. https://doi.org/10.1179/1879139514Y.0000000136
- Пашнина Е.В., Гордиенко П.С. Способ комплексной переработки титаносодержащего минерального сырья / Патент РФ № 2620440. 2017.

- Lee C.T., Sohr H.Y. // Ind. Eng. Chem. Res. 1989.
 V. 28. P. 1802–1808. https://doi.org/10.1021/ie00096a011
- 12. *Медков М.А., Крысенко Г.Ф., Эпов Д.Г.* Способ переработки ильменитового концентрата / Патент РФ № 2715193. 2020.
- 13. Лодейщиков В.В. // Горный журнал. 2005. № 8. С. 80-84.
- 14. *Молчанов В.П., Юдаков А.А., Медков М.А.* // Вестник Воронежского государственного университета инженерных технологий. 2019. Т. 81. № 3. С. 24–248. https://doi.org/10.20914/2310-1202-2019-3-242-248

DEVELOPMENT OF THE PHYSICO-CHEMICAL BASIS OF THE TECHNOLOGY OF COMPLEX PROCESSING OF GOLD-ILMENITE PLACERS SIKHOTE-ALIN (PRIMORYE)

Academician of the RAS A. I. Khanchuk^a, V. P. Molchanov^{a,#}, and M. A. Medkov^b

^a Far East Geological Institute, Russian Academy of Sciences, 690022 Vladivostok, Russian Federation
 ^b Institute of Chemistry, Russian Academy of Sciences, 690022 Vladivostok, Russian Federation
 [#]E-mail: vpmol@mail.ru

The possibilities of creating the basis for the technology of complex extraction of useful components from the titanium-bearing placers of the Ariadne node using pyro-hydrometallurgy techniques are investigated. The use of ammonium sulfate and thiocarbamide-thiocinate leaching solutions made it possible to isolate titanium dioxide, gold, and a wide range of associated high-tech metals from the concentrate material. The experience gained in deep processing of gold-ilmenite mineral raw materials will help to more reasonably outline the ways of developing the Far Eastern complex deposits in compliance with the principles of rational nature management and environmental protection.

Keywords: Primorye, gold-ilmenite placers, titanium, gold, high-tech metals, pyro-hydrometallurgy, ammonium sulfate, thiocarbamide-thiocinate solutions ДОКЛАДЫ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК. ХИМИЯ, НАУКИ О МАТЕРИАЛАХ, 2021, том 498, с. 64-68

———— ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ——

УДК 661.961.6

СКОРОСТНОЕ ПРЕВРАЩЕНИЕ МЕТАНА В ВОДОРОД НА ПОВЕРХНОСТИ УГЛЕРОДНОГО АДСОРБЕНТА, СТИМУЛИРОВАННОЕ МИКРОВОЛНОВЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ

© 2021 г. А. В. Чистяков^{1,*}, Г. И. Константинов¹, М. В. Цодиков¹, член-корреспондент РАН А. Л. Максимов¹

Поступило 18.03.2021 г. После доработки 28.04.2021 г. Принято к публикации 08.06.2021 г.

В работе представлены результаты по скоростному получению H_2 из CH_4 путем его прямого разложения в плазменно-каталитическом режиме, стимулированном микроволновым излучением при индуцированной излучением температуре 600°С в реакционном объеме реактора. Метан пропускали через слой железосодержащего углеродного адсорбента, полученного из газового угля, обладающего высоким значением диэлектрических потерь. При микроволновом излучении на поверхности железоуглеродной системы возникают интенсивные пробойные эффекты с генерированием плазмы. Метан в плазме конвертируется в водород и углерод. Разработан способ скоростной регенерации катализатора парами воды с удалением углерода при микроволновом стимулировании. В короткоцикловых экспериментах показана способность каталитической системы к высокой степени конверсии метана и практически полной ее регенерации.

Ключевые слова: метан, водород, углеродный адсорбент, плазма, гетерогенный катализ **DOI:** 10.31857/S2686953521030031

Разработка эффективных подходов к получению водорода из природного газа является одной из актуальных проблем в современной энергетике [1-3]. Известные процессы получения водорода, несмотря на свою эффективность, характеризуются рядом недостатков [4]. Так, паровая конверсия требует больших энергетических затрат, окислительная конверсия с использованием кислорода воздуха небезопасна в результате возможности образования взрывоопасных концентраций [5–7]. Углерод в этих процессах выделяется в виде диоксида, что, с учетом требования декарбонизации, энергетики и химической промышленности, ведет к дополнительным затратам на его улавливание и хранение [8]. Альтернативой может служить процесс пиролиза метана с образованием водорода и углерода как сопутствующего продукта [9]. Для этого могут применяться различные варианты организации процесса: термические (например, в расплавленных металлах [10, 11]), каталитические [12], плазмохимические [13, 14]. В последнем случае возможны различные

подходы к реализации процесса, в том числе и с использованием плазмы, генерируемой микроволновым излучением (МВИ).

Нами было показано, что углеродные адсорбенты, разработанные на базе ископаемого и растительного сырья, обладают высоким значением тангенса угла диэлектрических потерь (≥12), превосходящим более чем на порядок аналогичный показатель для воды [21, 22]. Облучение таких адсорбентов МВИ приводило к интенсификации пробойных эффектов и генерированию плазмы. Причем зольные примеси, содержашиеся в количестве до 25% в этих адсорбентах, существенным образом влияют на скорость генерирования плазмы [23]. С учетом этих свойств адсорбентов были разработаны эффективные способы уничтожения аналогов токсичных и техногенных загрязнений [17, 24]. В развитии этого направления большое внимание уделяется разработке альтернативных подходов к получению энергоносителей из высокостабильных органических субстратов нефтяного и растительного происхождения в плазменно-каталитическом режиме, стимулированном МВИ [25-28].

В настоящем сообщении представлены результаты исследования реакции скоростного разложения метана на поверхности железосодержа-

¹ Институт нефтехимического синтеза

им. А.В. Топчиева Российской академии наук, 119991 Москва, Россия

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

Природа Унас.				Объемы и размер пор углеродного адсорбента				Содержание	
углеродного адсорбента	A ^u , %	$ m r~cm^{-3}$	tgδ	V_{Σ} , см ³ г ⁻¹	Ws, cm ³ r ⁻¹	$V_{\rm Ma}$, см ³ г ⁻¹	<i>х</i> _о , нм	железа, масс. %	
Газовый уголь	26.5	0.32	12.72	1.48	0.43	1.05	0.76	3.44	

Таблица 1. Основные показатели углеродного адсорбента

 A^d – содержание минеральных компонентов, $\gamma_{\text{нас.}}$ – насыпная плотность, tg δ – тангенс угла диэлектрических потерь, V_{Σ} – суммарный объем пор, W_s – объем сорбирующих пор (сумма объемов микро- и мезопор), $V_{\text{ма}}$ – объем макропор, x_o – размер микропор.

щего углеродного адсорбента, получаемого на основе газового угля, при стимулировании МВИ.

Превращение метана проводили на оригинальной установке, состоящей из генератора МВИ с частотой 2.45–2.50 ГГц, волновода, кварцевого реактора с загруженным адсорбентом и погруженным в волновод и оконечной нагрузки для поглощения остаточного излучения. В типовом эксперименте в кварцевый реактор загружали 20 см³ адсорбента. Для генерирования плазмы использовали железосодержащий углеродный адсорбент, полученный на основе газового угля [29]. Основные свойства адсорбента приведены в табл. 1. Блок-схема разработанного макета установки подробно описана в [30].

Метан пропускали через слой адсорбента со скоростью 60 см³ мин⁻¹. Облучение бегущей волной проводили при силе тока 150 мА и мощности 6–8 мВт. Содержание H_2 , CH_4 , CO и CO₂ в получаемом газе определяли методом газовой хроматографии в режиме "on-line" на хроматографе Кристаллюкс-4000М (детектор ДТП, насадочная колонка, заполненная углеродной фазой марки



Рис. 1. Состав реакционного газа (● концентрация CH₄, об. %, ■ концентрация H₂, об. %) и ▲ степень конверсии метана (%), полученные в результате разложения метана в плазменно-каталитическом режиме, стимулированном МВИ.

СКТ, газ-элюент Ar; Россия). С целью определения возможности образования газообразных углеводородов пробу газа анализировали на хроматографе Кристаллюкс-4000М (капиллярная колонка HP-PLOT/Al₂O₃, детектор ПИД, газноситель He).

При микроволновом облучении загруженного адсорбента и пропускании через его объем метана наблюдались пробойные эффекты, повышение температуры в реакционном объеме и появление свечения. На рис. 1 представлены основные показатели по превращению метана при температуре 600°С, индуцированной облучением, в реакционном объеме реактора. На рис. 1 видно, что через 1 мин после начала реакции в стационарном режиме степень конверсии метана в водород и углерод составила 84% согласно прямой реакции:

$$CH_4 \rightarrow C + 2H_2$$
, $\Delta H = +75 \text{ KДж моль}^-$

На 20-й минуте эксперимента степень конверсии метана снизилась более, чем в двое, до 26%. Через 40 мин степень превращения метана снизилась до 2% при практически полном затухании плазмы.

Для восстановления активности углеродного адсорбента в поглошении МВИ и генерировании плазмы на адсорбент после прекращения облучения подавали 20 см³ дистиллированной воды (влагоемкость углеродного адсорбента по воде $4 \text{ см}^3 \text{ } \text{г}^{-1}$) и затем подавали микроволновое облучение одновременно с подачей метана. Обработка паром поверхности адсорбента после стадии переработки метана при облучении МВИ приводит к образованию водорода, моно- и диоксида углерода. Следует отметить, что суммарное количество углерода в оксидах углерода эквивалентно количеству углерода, которое должно было отложиться на адсорбенте в ходе конверсии метана (табл. 2). После 4 мин облучения в реакционной зоне появлялось свечение и наблюдался резкий рост температуры до 600°С (рис. 1). После регенерации адсорбента водой и выхода на режим степень конверсии метана составила 84% после 1 мин экспозиции. Через 4 мин после начала эксперимента степень конверсии метана снизилась на 10%, а также наблюдалось постепенное затухание плазмы. Суммарно было проведено 4 после-

Номер цикла		Время протекания цикла, мин	Отложилось углерода из пропущенного метана ^{<i>a</i>} , ммоль	Снято углерода ^б , ммоль
1	Разложение	40	22.2	_
1a	Регенерация	4	—	22.3
2	Разложение	5	8.6	_
2a	Регенерация	4	—	8.7
3	Разложение	5	8.7	_
3a	Регенерация	4	—	8.7

Таблица 2. Количество углерода, образующееся на стадии прямого разложения метана и удаляемое в ходе регенерации адсорбента

^{*а*} Получено в расчете на конверсию метана.

 $^{\delta}$ Количество углерода рассчитано по выходу СО и СО $_2$ в ходе стадии обработки водяным паром.

довательных опыта и три стадии регенерации (рис. 1). В течение трех циклов регенерации наблюдалось полное восстановление способности адсорбента к поглощению МВИ и активности в конверсии метана.

На рис. 2 прелставлена линамика нагрева реакционного объема реактора, заполненного исходным адсорбентом (кривая 1), адсорбента после 15 мин работы в режиме (кривая 2), после 30 мин работы в режиме в процессе превращения метана (кривая 3), в процессе регенерации (кривая 4). Реакционный объем со свежим углеродным адсорбентом при подаче МВИ в среде метана за 3 мин нагревали до температуры 600°С (рис. 2, кривая 1), при которой происходит превращение метана в плазменно-каталитическом режиме. Через 15 мин после выхода на стационарный режим облучение остановили; реакционная зона остыла до комнатной температуры. Затем, без регенерации адсорбента, облучение МВИ возобновили, и оказалось, что нагрев происходит значительно медленнее и, более того, за 15 мин экспозиции температура не достигает 600°С (рис. 2, кривая 2). Третий цикл измерения динамики нагрева реакционной зоны (суммарно после 30 мин работы в стационарном режиме, рис. 2, кривая 3) показал полную идентичность динамике нагрева во втором цикле. В ходе регенерации адсорбента подъем температуры характеризовался пологим участком в течение первых 4 мин, после чего вода полностью испарялась из реакционного объема и наблюдался резкий подъем температуры (рис. 2, кривая 4). После испарения воды в ходе регенерации динамика нагрева симбатно повторяла нагрев реакционного объема реактора, загруженного исходным углеродным адсорбентом, при этом также наблюдалось свечение реакционной зоны. В этом режиме превращение метана с выделением водорода полностью воспроизводилось как в первоначальном опыте.

Ранее при изучении влияния состава пор поверхности углеродных адсорбентов на уровень поглощения МВИ было установлено, что наиболее интенсивная динамика нагрева с генерированием плазмы реализуется на адсорбентах, обладающих повышенным адсорбционным объемом макро- и мезопор, по сравнению с микропористыми образцами [21-23]. На основании полученных результатов и теоретического анализа механизма поглощения МВИ углеродными адсорбентами была высказана гипотеза, что макро- и мезопоры играют роль псевдоконденсаторов при микроволновом излучении – эффекты пробоя в большей степени реализуются на стенках пор, в то время как микропоры могут играть роль неровностей поверхности, усиливая эффекты пробоя согласно известному эффекту Фаулера-Нордгейма. На основании высказанной гипотезы и результатов настоящего исследования можно предположить, что при интенсивном превращении метана образующийся углерод заполняет поры, приводя к снижению пробойных эффектов, га-



Рис. 2. Динамика нагрева реакционного объема реактора с загруженным исходным адсорбентом (кривая *I*), после 15 мин работы в режиме (кривая *2*) и после 30 мин работы в режиме в процессе превращения метана (кривая *3*) и регенерации (кривая *4*).

шению плазмы и снижению уровня поглощения MBИ. Адсорбированная на поверхности сорбента вода при MBИ находится в ионизированном состоянии, что, вероятно, повышает активность в эндотермической реакции газификации:

$$C + H_2O \rightarrow CO + H_2$$
, $\Delta H = +132 \text{ КДж моль}^{-1}$

Другим фактором интенсификации эндотермической реакции газификации может быть размерный фактор частиц образующегося углерода. Как результат, за 4 мин выделяется СО в количестве, эквивалентном отложившемуся на поверхности адсорбента углерода в ходе прямого разложения метана (табл. 2).

После удаления углерода с поверхности адсорбента были зафиксированы быстрый рост температуры при МВИ и генерирование плазмы, в режиме которой протекало интенсивное разложение метана с выделением H₂.

В ранее опубликованных работах также отмечалось, что при инициировании МВИ разрушение связи С–Н в алифатических и ароматических углеводородах было наиболее предпочтительным [17, 23–26]. При этом разрыв связи С–Н наблюдался при видимой в реакционной зоне температуре 250–300°С, но, конечно, температура в центрах пробоя и плазмы на поверхности каталитической системы была существенно выше. Наблюдаемый эффект отражает взаимодействие субстратов с поверхностью катализаторов, обладающих высоким значением диэлектрических потерь.

Разрыв высокопрочной связи С–Н, вероятно, происходит в результате взаимодействия метана с поверхностью каталитической системы, на которой интенсивно протекают эффекты пробоя. Не следует также исключать влияние поляризации и переполяризации органических субстратов в плазменном режиме на ослабление С–Н-связи [31].

Таким образом, полученные результаты демонстрируют возможность интенсификации эндотермических реакций, направленных на прямое получение водорода в кратких циклических режимах прямого разложения метана и регенерации при микроволновом стимулировании.

Высокая селективность и эффективность предложенного способа регенерации предполагают существенное упрощение технологии и снижение тепловых затрат на организацию процесса в целом.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИНХС РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Везироглу Т.Н., Сахин Ш. // Международный научный журнал Альтернативная энергетика и экология. 2014. № 2. С. 12–28.
- 2. Венгеров Ю.Л., Бутылин В.В., Родионов Д.Н. // Интеграл. 2014. № 1. С. 38-41.
- 3. *Голуб Н.Б.* // Международный научный журнал Альтернативная энергетика и экология. 2014. № 19. С. 53–57.
- Sazali N. // Int. J. Hydrogen Energy. 2020. V. 45. № 38. P. 18753–18771. https://doi.org/10.1016/j.ijhvdene.2020.05.021
- Zhang B., Zhang S.-X., Yao R., Wu Y.H., Qiu J.S. // J. Electron. Sci. Technol. 2021. P. 100080. https://doi.org/10.1016/j.jnlest.2021.100080
- Savchenko V.I., Nikitin A.V., Ozerskii A.V., Zimin Y.S., Sedov I.V., Arutyunov V.S. // Pet. Chem. 2020. V. 60. № 7. P. 818–826. https://doi.org/10.1134/S0965544120070130
- 7. *Haghi S.B., Salehi G., Azad M.T., Nichkoohi A.L.* // Pet. Chem. 2020. V. 60. № 11. P. 1251–1259. https://doi.org/10.1134/S0965544120110109
- Energy Technology Perspectives 2020 Special Report on Carbon Capture, Utilisation and Storage. IEA 2020. https://www.researchgate.net/publication/345807050_ETP_2020_Special_Report_on_Car bon_Capture_Utilisation_and_Storage_CCUS_in_cl ean_energy_transitions (Ссылка активна на 16 июня 2021 г.)
- 9. Fan Z., Weng W., Zhou J., Gu D., Xiao W. // J. Energy Chem. 2020. V. 58. № 1. P. 415–430. https://doi.org/10.1016/j.jechem2020.10.049
- 10. *Kudinov I.V., Pimenov A.A., Mikheeva G.V.* // Pet. Chem. 2020. V. 60. № 11. P. 1239–1243. https://doi.org/10.1134/S0965544120110122
- Parfenov V.E., Nikitchenko N.V., Pimenov A.A., Kuz'min A.E., Kulikova M.V., Chupichev O.B., Maksimov A.L. // Russ. J. Appl. Chem. 2020. V. 93. № 5. P. 625–632. https://doi.org/10.1134/S1070427220050018
- Gubanov M.A., Ivantsov M.I., Kulikova M.V., Kryuchkov V.A., Nikitchenko N.V., Knyazeva M.I., Kulikov A.B., Pimenov A.A., Maksimov A.L. // Pet. Chem. 2020. V. 60. № 9. P. 1043–1051. https://doi.org/10.1134/S096554412009011X
- 13. *Deminsky M., Jivotov V., Potapkin B., Rusanov V.//* Pure Appl. Chem. 2002. V. 74. № 3. P. 413–418. https://doi.org/10.1351/pac200274030413
- 14. Slovetskii D.I. // High Energy Chem. 2006. V. 40. № 2.
 P. 86–92.
 https://doi.org/10.1134/S0018143906020044
- Tsodikov M.V., Arapova O.V., Chistyakova A.V., Konstantinov G.I. // Chem. Eng. Transactions. 2017. V. 57. P. 223–228. https://doi.org/10.3303/CET1757038
- Tsodikov M.V., Ellert O.G., Nikolaev S.A., Arapova O.V., Bukhtenko O.V., Maksimov Yu.V., Kirdyankin D.I., Vasil'kov A.Yu. // J. Nanopart. Res. 2018. V. 20. № 3. Article no. 86. https://doi.org/10.1007/s11051-018-4185-7

- 17. Цодиков М.В., Хаджиев С.Н., Передерий М.А., Кадиев Х.М., Чистяков А.В., Мартынов Б.И., Константинов Г.И., Марин В.П. / Патент РФ № 2462500. 2012.
- Стром Дж.Дж., Лайхен Дж.К., Робертс Б.К., Макмейкин Д.Л., Шин Д.М., Гриффин Д.У., Франц Д.А. / Патент РФ № 2636151. 2017.
- Wu Z., Zhao X., Zhang J., Li X., Zhang Y., Wang F. // Bioresour. Technol. 2019. V. 278. P. 187–194. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.01.082
- Wang W., Ma Z., Zhao X., Liu S., Cai L., Shi S.Q., Ni Y. // ACS Sustainable Chem. Eng. 2020. V. 8. № 43. P. 16086–16090. https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.0c04658
- Цодиков М.В., Передерий М.А., Карасева М.С., Максимов Ю.В., Суздалев И.П., Гурко А.А., Жеваго Н.К. // Российские нанотехнологии. 2006. Т. 1. № 1–2. С. 153–161.
- Цодиков М.В., Передерий М.А., Карасева М.С., Гурко А.А., Марин В.П., Жеваго Н.К., Максимов Ю.В., Суздалев И.П. // Наукоемкие технологии. 2007. Т. 8. № 4. С. 58–67.
- 23. Tsodikov M.V., Perederii M.A., Chistyakov A.V., Konstantinov G.I., Kadiev K.M., Khadzhiev S.N. // Solid Fuel Chem. 2012. V. 46. № 2. P. 121–127. https://doi.org/10.3103/S0361521912020115
- Tsodikov M.V., Ellert O.G., Nikolaev S.A., Arapova O.V., Bukhtenko O.V., Maksimov Yu.V., Kirdyankin D.I., Vasil'kov A.Yu. // J. Nanopart. Res.2018. V. 20. № 3.

P. 86–101.

https://doi.org/10.1007/s11051-018-4185-7

- Arapova O.V., Chistyakov A.V., Palankoev T.A., Bondarenko G.N., Tsodikov M.V. // Petr. Chem. 2020. V. 60. № 9. P. 1019–1025. https://doi.org/10.1134/S0965544120090029
- 26. Arapova O.V., Chistyakov A.V., Tsodikov M.V., Moiseev I.I. // Pet. Chem. 2020. V. 60. P. 227–243. https://doi.org/10.1134/S0965544120030044
- Li L., Feng H. // Pet. Sci. Technol. 2020. V. 38. № 8. P. 659–665. https://doi.org/10.1080/10916466.2020.1777161
- Zaker A., Chen Z., Wang X., Zhang Q. // Fuel Process. Technol. 2019. V. 187. P. 84–104. https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2018.12.011
- Передерий М.А., Носкова Ю.А., Карасева М.С., Коновалов П.Н. // Химия твердого топлива. 2009. № 6. С. 36–46.
- Arapova O.V., Bondarenko G.N., Chistyakov A.V., Tsodikov M.V. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2017. V. 91. № 9. P. 1717–1729. https://doi.org/10.1134/S0036024417090059
- Microwave Discharcharges: Fundamental and Applications, X International Workshop, (3–7 September, 2018, Zvenigorod, Russia), Edited by Yu.A. Lebedev, Yanus-K Moscow, 2018, 267 p. http://www.fpl.gpi.ru/md-10/program.html (Ссылка активна на 16 июня 2021 г.)

HIGH-SPEED CONVERSION OF METHANE TO HYDROGEN STIMULATED BY MICROWAVE IRRADIATION ON THE SURFACE OF A CARBON ADSORBENT

A. V. Chistyakov^{*a*,#}, G. I. Konstantinov^{*a*}, M. V. Tsodikov^{*a*}, and Corresponding Member of the RAS A. L. Maximov^{*a*}

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

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

In this paper, the results on the high velocity H_2 production from CH_4 via its direct decomposition in the plasma-catalytic mode using microwave irradiation (MWI) at 600°C are presented. Methane were passed through a layer of iron-containing carbon adsorbent obtained from gas coal which characterized by a large dielectric loss tangent. Intense breakdown effects with plasma generation on the surface of the iron–carbon system during MWI are observed. Methane in the plasma converts into hydrogen and carbon. High-speed catalyst regeneration method by water vapor with the removal of carbon under microwave stimulation has been developed. In short-cycle experiments, the ability of the catalytic system to convert methane with high conversion and almost complete regeneration is shown.

Keywords: methane, hydrogen, carbon adsorbent, plasma

——— ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ —

УДК 546.7; 54.057

МАСШТАБИРОВАНИЕ ПОЛУЧЕНИЯ ОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА В РЕАКЦИЯХ ГОРЕНИЯ ИЗ РАСТВОРОВ С ДОБАВЛЕНИЕМ ИНАКТИВНОГО КОМПОНЕНТА FeO_x

© 2021 г. Ш. М. Халиуллин^{1,*,**}, А. М. Мурзакаев², В. Д. Журавлев^{1,***,***}, О. В. Русских³, член-корреспондент РАН В. Г. Бамбуров¹

> Поступило 30.03.2021 г. После доработки 19.05.2021 г. Принято к публикации 04.06.2021 г.

Исследованы процессы получения оксидов железа горением из нитратных растворов с двойным топливом, состоящим из мочевины и лимонной кислоты, на предварительно приготовленном порошке FeO_{x} . Впервые продемонстрирована возможность синтеза в лабораторных условиях до 100 г целевого продукта в относительно небольшом реакторе объемом 4 дм³. Полученные нанодисперсные материалы представляют собой хорошо закристаллизованную смесь оксидов Fe_3O_4 и α - Fe_2O_3 . Последовательное увеличение массы порошка FeO_x приводит к увеличению массовой доли фазы α - Fe_2O_3 до 91% на заключительной стадии синтеза.

Ключевые слова: FeO_x, Fe₂O₃, Fe₃O₄, SCS с элементами ICS, максимальная температура **DOI:** 10.31857/S2686953521030043

введение

Синтез горением из растворов, который в англоязычной литературе называется SCS (Solution Combustion Synthesis), является простым и доступным методом для получения оксидов и неорганических соединений [1]. Горением из растворов были успешно синтезированы композиты различного состава [2–9]. В работе [3] описано получение катализатора Co₃O₄/ γ -Al₂O₃ методом горения в матрице γ -Al₂O₃, пропитанной раствором Co(NO₃)₂ с мочевиной. Данный вариант получил название синтез горением с пропиткой, или *Impregnation Combustion Synthesis* (ICS) [2]. Оксиды α -Al₂O₃ [4–6, 9] и SiO₂ [6, 8], вследствие их стабильности, часто используются в качестве матриц

Уральского отделения Российской академии наук, 620016 Екатеринбург, Россия для пропитки. Применяются матрицы и из других оксидов, например ZnO [7]. В исследованиях [3, 6] отмечено, что в этом варианте горение является, в основном, беспламенным и распространяется в виде волны. Во фронте горения развиваются относительно невысокие температуры – максимальная температура составляла 573°C [6]. Все это указывает на то, что введение инактивного (инертного) для реакционной среды компонента снижает скорость и увеличивает продолжительность реакций SCS.

Влияние различных способов внесения инертной добавки диоксида циркония, стабилизированного иттрием (YSZ, *yttrium stabilized zirconium*), в реакционный раствор в количестве 0—60 масс. % от массы получаемых нанокомпозитов mAl_2O_3 *n*YSZ исследованы в работе [2]. Было обнаружено, что частицы порошка YSZ покрыты слоем α -Al₂O₃. J. Shin и соавт. [10] изучали низкотемпературную трансформацию гибридного нанокомпозита Fe₂O₃, состоящего из наночастиц и нитроцеллюлозы, в Fe₃O₄@C структуру "ядро—оболочка". Утверждается, что за несколько секунд происходит фазовый переход гематит—магнетит при максимальной температуре 520°C.

С увеличением массы получаемых материалов в процессах SCS возрастают количество и скорость выделения газовых продуктов, температура может повышаться вплоть до 1000°С. Поэтому обычно получают небольшое количество (2–5 г)

¹ Институт химии твердого тела

Уральского отделения Российской академии наук,

⁶²⁰⁹⁹⁰ Екатеринбург, Россия

² Институт электрофизики

³ Уральский федеральный университет

уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина,

имени первого президента госсии Б.н. Ельцина 620002 Екатеринбург, Россия

^{*}E-mail: shamil58@rambler.ru

^{**}E-mail: khaliullin@ihim.uran.ru

^{***}E-mail: zhuravlev47@bk.ru

^{****}E-mail: zhvd@ihim.uran.ru

целевых продуктов. Поскольку добавление инертного компонента в реакционную среду снижает температуру и скорость реакций SCS, то представляют научный интерес фундаментальный и прикладной аспекты реакций горения на предварительно полученном продукте того же состава.

В работе [11] приведены многочисленные области применения наноструктурированных оксидов железа. Одной из наиболее многообещающих является использование как Fe_3O_4 , так и α - Fe_2O_3 в качестве анодов Li-ионных батарей. Из смешанных оксидов железа всегда можно получить монофазные Fe_3O_4 или α - Fe_2O_3 . Поэтому модельной системой выбраны смешанные оксиды железа.

Целью настояшей работы является масштабирование процесса получения целевого продукта смешанного оксида железа FeO_x – с увеличенной до 100 г массой в одном цикле. Тип топлива, соотношение топливо/окислитель оказывают влияние как на максимальную температуру синтеза, так и на фазовый состав оксидов железа, получаемых в реакциях горения из растворов [11]. Непосредственно после синтеза с глицином, мочевиной и лимонной кислотой целевые продукты представляют собой смесь оксидов α-Fe₂O₃ и Fe₃O₄ в различных массовых соотношениях. Поэтому отдельной задачей было исследование фазообразования при ICS в системе Fe(NO₃)₃-топливо (глицин, мочевина, лимонная кислота)- H_2O-FeO_r непосредственно после синтеза.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных материалов использовали нитрат железа девятиводный $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O(x. ч.)$, глицин NH_2CH_2COOH (х. ч.), мочевину $(NH_2)_2CO(x. ч.)$ и моногидрат лимонной кислоты $C_6H_8O_7 \cdot H_2O(x. ч.)$. $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ растворяли в дистиллированной воде. Концентрация раствора в пересчете на $[Fe_2O_3]$ составила 69.4 г л⁻¹.

Для подбора оптимального типа и количества топлива проводили предварительные эксперименты с монотопливом (NH₂CH₂COOH, (NH₂)₂CO и C₆H₈O₇ · H₂O) в алюминиевом цилиндрическом реакторе с диаметром основания 11.5 см и объемом 1 дм³ на получение 5 г Fe₂O₃ в единичном опыте. Для этого в 72 мл раствора Fe(NO₃)₃ · 9H₂O растворяли требуемое количество топлива в соответствии с реакциями (1)–(3) при соотношении топливо/окислитель $\phi = 1.0$. Смесь наливали в реактор, который оставляли открытым и помещали на электрическую нагревательную панель мощностью 1 кВт. Параметр ϕ принимается за единицу, если реакция не сопровождается выделением кислорода и не потребляет его из атмосферы. Ре-

акции (1)-(3), используемые для расчета топлива, приведены на получение Fe₂O₃.

Fe (NO₃)₃ + 1.667
$$\phi$$
NH₂CH₂COOH +
+3.75(ϕ − 1)O₂ → 0.5Fe₂O₃ + (1.5 + 0.833 ϕ)N₂ + (1)
+4.167 ϕ H₂O + 3.333 ϕ CO₂

$$Fe(NO_{3})_{3} + 2.5\varphi(NH_{2})_{2}CO + 3.75(\varphi - 1)O_{2} \rightarrow \rightarrow 0.5Fe_{2}O_{3} + (1.5 + 2.5\varphi)N_{2} + 5\varphi H_{2}O + 2.5\varphi CO_{2}^{(2)}$$

$$Fe(NO_{3})_{3} + 0.833\varphi C_{6}H_{8}O_{7} + 3.75(\varphi - 1)O_{2} \rightarrow \rightarrow 0.5Fe_{2}O_{3} + 1.5N_{2} + 3.333\varphi H_{2}O + 5\varphi CO_{2}^{(3)}$$
(3)

При упаривании воды из реакционного раствора образовывался гель, который затем превращался в ксерогель. В некоторый момент времени при реакции с глицином или мочевиной происходило возгорание, и через несколько секунд на дне реактора оставался ажурный слой порошка красно-коричневого и сиренево-коричневого оттенков соответственно. При нагревании реакционной смеси с лимонной кислотой видимого возгорания не наблюдалось. Окислительно-восстановительная реакция проходила в виде медленно распространяющейся волны обугливания ксерогеля.

Масштабирование процесса SCS оксидов железа проводили в цилиндрическом алюминиевом реакторе с диаметром основания 21 см и объемом 4 дм³. Технологический прием заключался в дозагрузке рабочего раствора в реактор после очередного синтеза порции материала, в результате чего накапливался инертный (готовый) оксид в серии из нескольких опытов.

Температуры горения в реакторе измеряли с помощью трех термопар типа ТПП и фиксировали регистратором видеографическим Ш932.9А 29.015/1 (ООО "Сенсорика", Россия) с периодом измерений 0.3 с. Одна из термопар располагалась на оси реактора около самого дна, не касаясь его. Две другие располагались на расстоянии 20 и 40 мм от дна реактора по обе стороны от оси на расстоянии 20 мм.

Рентгенофазовый анализ (РФА) выполняли на дифрактометре Shimadzu XRD-7000 (Япония) в Cu–K_{α} излучении с длиной волны $\lambda = 1.54056$ нм в диапазоне углов $2\theta = 20-80^{\circ}$, с дискретностью 0.05° и экспозицией 3 с на точку. Фазовый состав образцов идентифицировали с помощью программы PowderCell (Version 2.4) с использованием базы данных PDF2. Определение дисперсности полученных порошков проводили на лазерном анализаторе размеров частиц HORIBA модели Partica LA-950 (Япония). Пробоподготовку проводили путем измельчения порошков в агатовой ступке.

Микроструктуру частиц полученных порошков исследовали в просвечивающем электронном



Рис. 1. (а) Температурные профили горения из растворов $Fe(NO_3)_3$ с органическим топливом: $1 - \varphi_{\Gamma,\Gamma} = 1.0$; $2 - \varphi_{MOY.} = 1.0$; $3 - \varphi_{ЛИМ.} = 1.0$; $4 - (\varphi_{MOY.} = 0.8) + (\varphi_{ЛИМ.} = 0.3)$; $5 - (\varphi_{MOY.} = 0.5) + (\varphi_{ЛИМ.} = 0.5)$; $6 - (\varphi_{MOY.} = 0.3) + (\varphi_{ЛИМ.} = 0.7)$ (кривые I - 6 соответственно); (б) Температурные профили горения из растворов с органическим топливом: I -синтез первых 25 г FeO_x, II – синтез 25 г FeO_x на 25 г предварительно полученного продукта, III – синтез 25 г FeO_x на 50 г предварительно полученного продукта (кривые I - IV соответственно).

микроскопе (ПЭМ) JEM-2100 (Япония) с LaB₆ катодом при ускоряющем напряжении 200 кB с разрешением по точкам 0.19 нм и по линиям 0.14 нм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для получения только стабильных форм оксидов железа α -Fe₂O₃ и Fe₃O₄ и предотвращения образования вюстита Fe_{0.947}O, который при температурах ниже 400°C диспропорционирует с образованием Fe и Fe₃O₄ [12], необходимо, чтобы реакции SCS протекали при температурах ниже точки Шардона (575°C) [12]. При использовании в качестве монотоплива глицина или мочевины максимальные температуры 880 и 612°C соответственно, превышают температуру точки Шардона (рис. 1а). Реакция взаимодействия нитрата железа с лимонной кислотой с максимальной температурой 482°C не относится к типу реакций SCS [11], но лимонная кислота служит ингибитором в реакциях горения из растворов [13].

Окисление поверхности зерен магнетита до маггемита начинается при 200°С и заканчивается при достижении 400°С [14]. Образование упорядоченной структуры гематита начинается с температур выше 550°С [15]. Поэтому для масштабирования процесса получения FeO_x методом SCS с элементами ICS необходимо для каждого конкретного реактора подбирать состав топлива, чтобы температуры горения не превышали 575°С. На основании полученных температурных профилей (рис. 1а) было определено, что для синтеза исходного FeO_x предпочтительным является двойное топливо, состоящее из мочевины и лимонной кислоты в количестве $\phi_{Mov} = 0.3, \phi_{лим} = 0.7$

для первоначального опыта (рис. 1а), так как его фазовый состав представлен оксидами α -Fe₂O₃ и Fe₃O₄ (рис. 2), а максимальная температура горения равна 556°C.

По данным РФА непосредственно после SCS образуется смесь оксидов Fe_3O_4 и α - Fe_2O_3 (рис. 2, табл. 1). Наибольшее содержание Fe_3O_4 зафиксировано при синтезе с мочевиной в образце **2**, а наименьшее – в образце **3** с лимонной кислотой (рис. 2). Использование двойного топлива дает содержание Fe_3O_4 от 33.6 до 42% (табл. 1). Расчеты по формуле Шеррера показывают, что средний размер первичных кристаллитов в образцах **2–6** варьируется от 26 до 35 нм (табл. 1).



Рис. 2. РФА образцов 1–6 (кривые 1–6 соответственно) после SCS: G – рефлексы гематита, М – рефлексы магнетита.

ХАЛИУЛЛИН и др.

		Fe ₃ O ₄		α-Fe ₂ O ₃		
№ образца	φ	Содержание, %	Средний размер кристаллитов, нм	Содержание, %	Средний размер кристаллитов, нм	°C
1	$\phi_{\rm гл.} = 1.0$	25.1	19	74.9	37	880
2	$\phi_{MOY.} = 1.0$	79.4	31	20.6	29	612
3	ф _{лим.} = 1.0	11.7	—	88.3	31	482
4	$\phi_{MOY.} = 0.8$	33.6	26	66.4	27	874
	$\phi_{\pi \mu m.} = 0.3$					
5	$\phi_{MOY.} = 0.5$	42.0	30	58.0	34	639
	$\phi_{\rm лим.} = 0.5$					
6	$\phi_{MOY.} = 0.3$	40.8	30	59.2	35	556
	$\phi_{\pi \mu m.} = 0.7$					

Таблица 1. Содержание фаз оксидов железа после SCS с разными видами топлива

Таблица 2. Характеристики порошков FeO_x, полученных методом SCS с элементами ICS

Образец (масса в г)	Содержание фаз, %		Средний размер кристаллитов непосредственно после синтеза, нм		Средний размер кристаллитов после отжига при 900°С, нм	Средний размер агломератов непосред- ственно после синтеза, мкм	T _{max} , °C
	Fe ₃ O ₄	α -Fe ₂ O ₃	Fe ₃ O ₄	α -Fe ₂ O ₃	α -Fe ₂ O ₃	FeO _x	
I (25)	88	12	73	21	48	7.58	460
II (50)	60	40	30	32	49	5.28	485
III (75)	21	79	24	33	48	4.10	399
IV (100)	9	91	22	33	46	6.59	550

Масштабирование SCS с элементами ICS проводили в реакторе объемом 4 дм³, который накрывали крышкой с отверстиями для термопар и выхода исходящих газов. В реакторе последовательно проводили эксперименты по увеличению массы получаемого продукта: 5, 12.5 и 25 г. Вследствие ограничений по параметрам вытяжной вентиляции максимальная масса получаемого продукта в единичном опыте не должна была превышать 25 г. Это эквивалентно 360 мл раствора Fe(NO₃)₃ · 9H₂O, в котором были растворены соответственно уравнению (4) количества мочевины и лимонной кислоты, $\phi_{моч} = 0.3$ и $\phi_{лим} = 0.7$.

$$Fe(NO_3)_3 + 0.75(NH_2)_2CO + 0.58C_6H_8O_7 \rightarrow \rightarrow 0.5Fe_2O_3 + 2.25N_2 + 4.23CO_2 + 3.82H_2O$$
(4)

Согласно уравнению (4') окислительно-восстановительной реакции по синтезу образца I, записанному согласно полученным массовым долям фаз (табл. 2), выделяется небольшое количество кислорода: $Fe(NO_3)_3 + 0.75(NH_2)_2CO + 0.58C_6H_8O_7 \rightarrow$ $\rightarrow 0.0582Fe_2O_3 + 0.2945Fe_3O_4 + 2.25N_2 + (4')$ $+ 4.23CO_2 + 3.82H_2O + 0.0886O_2$

После достижения температуры примерно 150° С исходящие газы окрасились в бурый цвет, указывающий на присутствие NO₂. Через 2–3 с произошло возгорание. После окончания горения на дне реактора остался слой ажурного порошка сиренево-коричневого оттенка толщиной 1-1.5 см (образец I).

Через небольшой промежуток времени, необходимый для остывания реактора ниже температуры кипения воды, в него помещали следующую порцию реакционного раствора, содержащего 360 мл раствора Fe(NO₃)₃ · 9H₂O, мочевину и лимонную кислоту в соотношениях $\phi_{\text{моч.}} = 0.5$, $\phi_{\text{лим.}} = 0.5$. Раствор полностью пропитывал находящуюся в реакторе массу порошка. Соотношения между мочевиной и лимонной кислотой изменили, чтобы компенсировать снижение максимальной температуры под влиянием инертной


Рис. 3. РФА образцов FeO_x **I**–**IV** (кривые *I*–*IV* соответственно), полученных методом SCS с элементами ICS: G – рефлексы гематита, М – рефлексы магнетита.

добавки. После окончания синтеза в реакторе было накоплено 50 г FeO_x (образец II). Проведя эту процедуру еще 2 раза, получили 100 г продукта.

Количества мочевины и лимонной кислоты составляли: в 3-м синтезе $\phi_{\text{моч.}} = 0.7$, $\phi_{\text{лим.}} = 0.3$ (образец III), в 4-м синтезе $\phi_{\text{моч.}} = 1.0$, $\phi_{\text{лим.}} = 0.0$ (образец IV).

Синтез образцов I, II, III сопровождался возникновением открытого пламени, а синтез образца IV проходил в виде распространяющейся волны без открытого пламени. Во всех опытах перед возгоранием из реактора в течение нескольких секунд выделялся бурый газ. Максимальные температуры горения не превышали 550° C (рис. 16). После окончания горения на дне реактора оставался слой порошка толщиной 1.5-2 см. С каждым последующим опытом происходило его уплотнение. Максимальная плотность сформировавшегося синтезированного продукта в реакторе была меньше 0.15 г см⁻³.

На основании результатов опытов **4–6** (рис. 2, табл. 1) ожидали, что содержание фазы Fe_3O_4 в образцах **I–III** будет составлять 35–42%. Однако изменение условий горения (закрытый реактор большего размера вместо открытого малого реактора) повлияло на фазообразование оксидов железа. Уже при первом акте синтеза ($\phi_{моч.} = 0.3$,



Рис. 4. ПЭМ изображения образцов $FeO_x I-IV$, приготовленных методом SCS с элементами ICS.

 $\phi_{\text{лим.}} = 0.7$) образовалось 88% фазы Fe₃O₄ (рис. 3, табл. 2). Увеличение количества инертной массы FeO_x, пропитываемой реакционным раствором, привело к дальнейшему снижению доли фазы Fe_3O_4 и увеличению доли α - Fe_2O_3 (рис. 3), которая в образце IV достигла 91% (табл. 2). Этот результат невозможно объяснить окислением поверхности зерен магнетита вследствие малой толщины этого слоя [12]. Одной из вероятных причин окисления Fe₃O₄ является присутствие раствора азотнокислого железа с рН 3. Магнетит гораздо легче растворяется в кислотах по сравнению с гематитом [16]. При переходе в раствор ионы Fe²⁺ окисляются до Fe³⁺. В результате уменьшается доля фазы магнетита и увеличивается доля гематита. Другой причиной может быть турбулентный тип горения в реакторе, при котором в некоторых локальных областях реактора создаются разрежения, способствующие затягиванию в реактор воздуха из атмосферы.

Средний размер кристаллитов фазы Fe₃O₄ уменьшался от опыта I к опыту IV с 73 до 22 нм (табл. 2), что указывает на окисление зерен при проведении последовательных синтезов SCS с элементами ICS с увеличением массы пропитываемого порошка. Средний размер кристаллитов фазы α -Fe₂O₃ в опытах II-IV составил 32-33 нм. Исключением является первоначальный синтез, который выполнялся только в режиме SCS. Следовательно, отсутствовал эпитаксиальный рост размера первичных кристаллитов при последовательных синтезах в пропитанном продукте.

После отжига при 900°С во всех образцах осталась только фаза гематита, а средний размер кристаллитов α-Fe₂O₃ выровнялся до 46-49 нм. Уменьшение среднего размера агломератов с 7.58 до 4.10 мкм в опытах I-III (табл. 2) объясняется процессами первичной рекристаллизации, которые запускаются при каждом горении. Более высокая температура в опыте IV (рис. 16) запустила процесс собирательной рекристаллизации, которая привела к росту среднего размера агломератов до 6.59 мкм.

На снимках, сделанных на просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) (рис. 4), видно, что порошок FeO_x состоит из бесформенных наночастиц, объединенных в агломераты. Фазовый состав и межплоскостные расстояния в синтезированных оксидах определили с помощью программной обработки снимков ПЭМ ВР (высокого разрешения) (рис. 4). Расшифровка картины прямого разрешения с помощью функции быстрого преобразования Фурье показала, что частицы имеют структуру достаточно хорошо закристаллизованных Fe₃O₄ и α-Fe₂O₃. Вследствие малой доли фазы Fe₃O₄ в образце IV на снимке выбранного фрагмента порошка она не присутствует.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые продемонстрировано масштабирование получения оксидов железа массой до 100 г реакцией горения из растворов. Процесс масштабирования выполняли путем последовательного добавления новых порций раствора в реактор, содержаший продукт предыдушего сжигания. Получены наноструктурированные прекурсоры смешанных оксидов железа. Выявлено последовательное увеличение доли фазы α -Fe₂O₃ c 12% при первом сжигании порции 25 г до 91% после четвертого сжигания.

Полученные наноструктурированные оксиды железа после отжига на воздухе превращаются в монофазный α-Fe₂O₃, а после прокаливания в атмосфере аргона преобразуются в монофазный Fe₃O₄. Несложная трансформация из одной фазы в другую обеспечивает перспективы их применения как в качестве пигментов, так и основы анодов литий-ионных батарей, а также в медицине и др. областях.

ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена в соответствии с государственным заданием для ИХТТ УрО РАН № АААА-А19-119031890026-6, ИЭФ УрО РАН № АААА-Ф18-118030290007-5, УРФУ им. Б.Н. Ельцина № АААА-A20-120061990010-7.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Varma A., Mukasyan A.S., Rogachev A.S., Manukyan Kh.V. // Chem. Rev. 2016. V. 116. P. 14493-14586. https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00279

2. Khaliullin Sh.M., Nefedova K.V., Zhuravlev V.D. // Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth. 2019. V. 28. № 1. P. 1–9.

https://doi.org/10.3103/S1061386219010072

- 3. Wang Q., Peng Y., Fu J., Kyzas G.Z., Billah S.M.R., An S. // Appl. Catal., B. 2015. V. 168–169. P. 42–50. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.12.016
- 4. *Rezaee L., Haghighi M.* // RSC Adv. 2016. V. 6. № 40. P. 34055-34065. https://doi.org/10.1039/c6ra02973f
- 5. Barros B.S., Melo D.M.A., Libs S., Kiennemann A. // Appl. Catal., A. 2010. V. 378. № 1. P. 69–75. https://doi.org/10.1016/j.apcata.2010.02.001
- 6. Kumar A., Mukasvan A.S., Wolf E.E. // Appl. Catal., A. 2010. V. 372. № 2. P. 175-183. https://doi.org/10.1016/j.apcata.2009.10.032
- 7. Habibi M.H., Karimi B. // J. Ind. Eng. Chem. 2014. V. 20. № 4. P. 1566–1570. https://doi.org/10.1016/j.jiec.2013.07.048

- 8. Shi L., Yang R., Tao K., Yoneyama Y., Tan Y., Tsubaki N. // Catal. Today. 2012. V. 185. № 1. P. 54–60. https://doi.org/10.1016/j.cattod.2011.10.015
- 9. Baneshi J., Haghighi M., Jodeiri N., Abdollahifar M., Ajamein H. // Ceram. Int. 2014. V. 40. № 9. Part A. P. 14177–14184.
 - https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.06.005
- Shin J., Lee K.Y., Yeo T., Choi W. // Sci. Rep. 2016. V. 6. P. 21792. https://doi.org/10.1038/srep21792
- Khaliullin Sh.M., Koshkina A.A. // Ceram. Int. 2021. V. 47. № 9. P. 11942–11950.
- https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.01.035 12. *Рябухин А.Г., Тепляков Ю.Н., Гусева С.В.* // Изв. ЧНЦ УрО РАН. 2003. № 1(18). С. 33–36.
 - https://www.csc.ac.ru/news/2003_1/2003_1_4_2.pdf

- Khaliullin Sh.M., Zhuravlev V.D., Ermakova L.V., Buldakova L.Yu., Yanchenko M.Yu., Porotnikova N.M. // Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth. 2019. V. 28. № 4. P. 226–232. https://doi.org/10.3103/S1061386219040058
- Ламберов А.А., Дементьева Е.В., Кузьмина О.В., Хазеев Б.Р. // Вестн. Казан. технол. ун-та. 2013. Т. 16.
 № 1. С. 37-41. https://elibrary.ru/download/elibrary_18725973_50330483.pdf
- 15. *Юрьев Б.П., Гольцев В.А.* // Изв. вуз. Черная металлургия. 2016. Т. 59. № 10. С. 735–739. https://doi.org/10.17073/0368-0797-2016-10-735-739
- Тодт Ф. Коррозия и защита от коррозии. Коррозия металлов и сплавов. Методы защиты от коррозии. Л.: Химия, 1966. С. 124. 848 с.

SCALING OF THE OBTAINING OF IRON OXIDES IN COMBUSTION REACTIONS FROM SOLUTIONS WITH THE ADDITION OF THE INACTIVE COMPONENT FeO_x

Sh. M. Khaliullin^{*a*,#,##}, A. M. Murzakaev^{*b*}, V. D. Zhuravlev^{*a*,###,####},

O. V. Russkikh^c, and Corresponding Member of the RAS V. G. Bamburov^a

^a Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences,

620990 Yekaterinburg, Russian Federation

^b Institute of Electrophysics of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, 620016 Yekaterinburg, Russian Federation

^c Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin, 620002 Yekaterinburg, Russian Federation

[#]E-mail: shamil58@rambler.ru

##E-mail: khaliullin@ihim.uran.ru

^{###}E-mail: zhuravlev47@bk.ru

####E-mail: zhvd@ihim.uran.ru

The processes of obtaining iron oxides by combustion from nitrate solutions with a dual fuel consisting of urea and citric acid on a preliminarily prepared FeO_x powder have been investigated. The possibility of synthesizing up to 100 g of the target product under laboratory conditions in a relatively small reactor with a volume of 4 dm³ was demonstrated for the first time. The received nanodispersed materials represent a well-crystallized mixture of oxides Fe_3O_4 and α -Fe₂O₃. A consistent increase in the weight of the FeO_x powder leads to an increase in the mass fraction of the α -Fe₂O₃ phase to 91% stage at the final stage of synthesis.

Keywords: FeO_x , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , SCS with ICS elements, maximum temperature

——— ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ——

УДК 544.6

МАСШТАБИРУЕМЫЙ ОДНОСТАДИЙНЫЙ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ГРАФЕНОПОДОБНОГО МАТЕРИАЛА КОНТРОЛИРУЕМОЙ МОРФОЛОГИИ

© 2021 г. А. В. Кирьянова¹, С. Сюй¹, М. О. Галлямов^{1,2}, О. О. Капитанова^{1,3,*}

Представлено академиком РАН А.Р. Хохловым 05.04.2021 г. Поступило 10.04.2021 г. После доработки 08.05.2021 г. Принято к публикации 03.06.2021 г.

В работе впервые показан электрохимический подход к получению графеноподобных частиц с заданной морфологией. Было продемонстрировано, что параметры электрохимического синтеза позволяют контролировать степень окисленности и латеральный размер в синтезируемом графеноподобном материале.

Ключевые слова: электрохимическое расслаивание, влияние рабочего напряжения, графеноподобные материалы

DOI: 10.31857/S2686953521030067

Оксид графена (ОГ) – перспективная производная графена – является материалом нестехиометрического состава с высоким содержанием кислорода (соотношение C/O < 4), содержащегося в функциональных группах (гидроксильных, эпоксидных, карбонильных и карбоксильных) [1]. При этом синтез ОГ с различным содержанием кислорода дает возможность варьировать его физико-химические свойства в широких пределах [2]. Так, химическое или термическое восстановление кислородсодержащих групп позволяет получить восстановленный оксид графена, который обладает высокой электронной проводимостью благодаря системе π -сопряженных связей, в то время как ОГ является диэлектрическим материалом. Варьируемость свойств в широких пределах позволяет рассматривать ОГ и его производные в широком спектре применений: в газоосушительных мембранах [3, 4], мемристорах [5], проводящих добавках в аккумуляторах [6] и др.

В настоящее время наиболее распространенным способом получения оксида графена является химическое окисление графита с использова-

¹ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, 119991 Москва, Россия ² Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук, нием методов Хаммерса (Hummers) и Броди (Brodie) [7], основанное на применении сильных окислителей и концентрированных кислот. При таких условиях синтеза образуются необратимые дефекты в графитовой матрице, что делает невозможным синтез графеноподобных частиц высокого структурного совершенства. Также химические методы окисления и расслаивания графита в производственных масштабах наносят значительный вред окружающей среде ввиду использования большого количества кислот.

В последнее время перспективным широкомасштабным синтетическим подходом к получению графеноподобных материалов является электрохимическое расслаивание графитового прекурсора [8]. При этом свойства получаемых частиц, например, степень окисленности, дефектности и электронная проводимость, значительно отличаются как от свойств химически синтезированного оксида графена, так и от свойств графена. Поэтому получаемый материал далее будем называть электрохимическим оксидом графена (ECGO, electrochemical graphene oxide). Данный способ имеет ряд преимуществ: не требуется дорогостоящее оборудование, есть возможность контроля процесса расслаивания электрическим полем, экологичность и масштабируемость [9]. Первые исследования с использованием электрохимического подхода заключались в окислении и расслаивании графита за счет электролиза электролитов на основе водных растворов кислот, солей и ионных жидкостей [10]. Ключевым недостатком данного способа являлись низкий вы-

¹¹⁹⁹⁹¹ Москва, Россия

³ Московский физико-технический институт, 141701 Долгопрудный, Россия

^{*}E-mail: olesya.kapitanova@gmail.com

ход по тонкослойным частицам (<10 слоев) и их малый латеральный размер. Следующим этапом модификации электрохимического синтеза стал двухстадийный метод, основанный на предварительной электрохимической интеркаляции графита в концентрированной серной кислоте по первой ступени с последующим окислением и расслаиванием в растворах солей [11]. Данный метод позволил значительно повысить выход по тонкослойным частицам ECGO и их латеральный размер. Однако в результате того, что расслаивание и окисление происходят во всем объеме электрода, процесс становится сложно контролируемым на второй стадии ввиду неконтролируемого расширения рабочего электрода и ухудшения его контакта с токосъемником. Это делает невозможным синтез частиц определенной морфологии (толщины, латерального размера). Актуальной разработкой электрохимического синтеза является одностадийное расслаивание графита в электролите на основе фталевой кислоты [12]. В результате механизма, заключающегося в осаждении органической кислоты на графитовом аноде в процессе электролиза, отслаивание и окисление происходят только на поверхности графита, что позволяет получать тонкослойные частицы (<3 слоев) с большим латеральным размером. Важно отметить, что данный метод не требует использования специфического оборудования и дорогостоящих прекурсоров.

В данной работе впервые представлен универсальный способ получения графеноподобных материалов, параметры которого (рабочее напряжение) определяют морфологию (толщину и латеральный размер) и окисленность частиц.

Синтез ECGO проводили в трехэлектродной электрохимической ячейке. В качестве анода использовали графитовую пластину $1.0 \times 0.7 \times 0.15$ см³ качества "х. ч." (Alfa Aesar, Германия), противоэлектрода – платину чистоты 99.99% (2.0 × 2.0 × × 0.05 см³), электрода сравнения – хлорсеребряный электрод ЭСр-10101 (Россия). Расстояние между рабочим и противоэлектродом составляло 2 см. Для приготовления электролита использовали 0.66 г фталевой кислоты в присутствии 1.23 г КОН и полученную смесь растворяли в 80 мл воды. Все реагенты имели качество "х. ч." (Acros). Синтез проводили в потенциостатическом режиме при разности потенциалов в диапазоне от 2 до 10 В до полного расслаивания анода. При 2 В плотность тока составляла 1.1 мА мм⁻², при 4 В – 4 мА мм⁻², при 6 В – 8.4 мА мм⁻², при 8 В – 12.7 мА мм⁻², при 10 В – 17.8 мА мм⁻² соответственно. В процессе синтеза цвет электролита постепенно менялся от прозрачного через светложелтый и коричневый до темно-коричневого. Полученный образец ЕССО подвергали ультразвуковой обработке в течение 30 мин для увеличения выхода по тонкослойным частицам. Затем полученную суспензию центрифугировали со скоростью 3000 об. мин⁻¹ для удаления не полностью расслоившегося продукта. Для отделения частиц ЕСGO по латеральному размеру (нм от мкм) золь подвергали центрифугированию со скоростью 9000 об. мин⁻¹. Завершающим этапом очистки продукта был диализ в воде в течение 10 дней.

Толщину частиц ЕСGO и их латеральный размер определяли методом атомно-силовой микроскопии (ACM) с использованием сканирующего зондового микроскопа MultiMode SPM со сканирующим модулем MMAFM-2 и контроллером NanoScope-IIIa (США) в режиме "tapping mode" с кантилеверами производства NanoWorld (Швейцария).

Определение морфологии и кристаллической структуры графеноподобных частиц проводили методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на приборе JEM-2010 (JEOL, Япония).

Содержание дефектов и степень окисленности образцов изучали методом спектроскопии комбинационного рассеяния (КР). КР-спектры регистрировали с помощью спектрометра Renishaw InVia (Великобритания), используя аргоновый лазер с длиной волны 633 нм и мощностью 20 мВт. Анализ полученных данных проводили при помощи программного обеспечения Wire 3.4 Renishaw (Великобритания). Спектры были обработаны сверткой функций Гаусса и Лоренца для определения интенсивностей пиков G и D.

Для качественного сравнения степени окисленности частиц ЕСGО использовали спектрометр UVmini-1240 (Shimadzu, Япония). Нормировку спектров проводили относительно максимума поглощения в спектре образца.

Элементный состав для образцов ЕСGO, полученных при напряжении 6 В, определяли методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) с использованием спектрометра ESCALAB Xi+ (Thermo Fisher Scientific, США). Пики аппроксимировали сверткой функций Гаусса и Лоренца (pseudo-Voigt) с одновременной оптимизацией параметров фона. Оптимизацию параметров фона осуществляли по алгоритму Ширли.

На основании результатов обработки изображений ACM (рис. 1) можно сделать вывод, что при изменении напряжения от 2 до 6 В латеральный размер частиц значительно возрастает от нанометровых до микрометровых значений, а толщина уменьшается от нескольких до одного нм. При дальнейшем повышении напряжения до 10 В размер частиц снижается до сотен нм, а толщина увеличивается вплоть до десятков нм. Также стоит отметить, что в результате значительного изменения морфологии частиц при различных напряжениях были введены их наименования. Так, при



Рис. 1. Данные АСМ и результаты их обработки по толщине и латеральному размеру на основании анализа многих АСМ изображений для частиц ЕСGO, полученных в электролите на основе фталевой кислоты при напряжениях 2 В (левая колонка), 6 В (центральная колонка) и 10 В (правая колонка).

напряжении 2 В все полученные частицы имеют латеральный размер менее 200 нм, поэтому данный тип ECGO соответствует нанофракции. При 10 В кроме наночастиц также преимущественно образуются материалы с латеральным размером в диапазоне от 200 до 1000 нм, поэтому данная фракция является промежуточной. При 6 В максимален вклад микрофракции. При 4 и 8 В не наблюдалось преобладания фракции частиц определенного размера. Для данных напряжений характерна эквивалентная по массовому содержанию смесь частиц нано- и промежуточной фракций (табл. 1). Таким образом, наиболее информативными в плане распределения частиц по размерам являются результаты при 2, 6 и 10 В, позволяющие получить наибольший по величине выход частиц определенной морфологии.

Данные изменения морфологии с ростом рабочего напряжения можно объяснить накоплением энергии упругой деформации в граничащих с электролитом графитовых слоях в процессе их окисления и, как следствие, изгибания (рис. 2). Таким образом, при подведении избыточной внешней энергии к рабочему электроду при высокой разности потенциалов за счет высокоэффективного электролиза происходит одновременное трещинообразование нескольких графитовых листов с последующей диффузией кислорода и кислородных радикалов в глубь графитового анода и дальнейшим отслаиванием частиц с большим количеством слоев.

Пренебрегая выделением тепла, можно считать, что энергия деформации может расходоваться на увеличение межслоевого расстояния между листами и трещинообразование [13]:

Напряжение, В	Выход ЕССО, масс. %	Содержание нанофракции (<200 нм), мас. %	Содержание промежуточной фракции (200 нм < <i>d</i> < < 1000 нм), мас. %	Содержание микрофракции (>1 мкм), мас. %
2	56	100	_	_
4	58	45	46	9
6	67	20	17	63
8	63	43	45	12
10	64	38	62	—

Таблица 1. Выход частиц ЕССО различной морфологии

$$E_{\rm трещ} + \Delta E_{\rm меж} = E_{\rm деф},$$

где $E_{\text{трещ}}$ – энергия образования трещин (~1.26 × × 10⁻² Дж м⁻²), $\Delta E_{\text{меж}}$ – энергия изменения межслоевого пространства, $E_{\text{деф}}$ – энергия упругой деформации. Значения энергии увеличения расстояния между слоями в литературе оцениваются изменением энергии разрыва ван-дер-ваальсовых связей и составляют $\sim 1 \times 10^{-4}$ Дж м⁻², что значительно ниже энергии образования трещин. Однако слабые органические кислоты, используемые в качестве электролита, препятствуют расширению межслоевого пространства, так как осаждаются на поверхности графитового анода в молекулярной форме [12]. Поэтому диффузия внутрь анода кислорода, выделяющегося в процессе электролиза, затрудняется, о чем свидетельствует отсутствие изменения объема рабочего электрода. Это подтверждает, что процесс увеличения расстояния между графитовыми слоями становится энергетически затруднен, в связи с чем вероятность процесса как образования трещин, так и окисления на поверхности анода существенно возрастает. Так, при 2 В происходит слабое окисление листов, что приводит к их небольшому изгибанию. Поэтому соответствующая энергия деформации способна приводить к образованию

только низкоэнергетических трещин небольшого размера, которые и ограничивают размер получаемых частиц до 200 нм. Данной энергии деформашии листа также недостаточно для значительного увеличения межслоевого пространства, и, как следствие, отслаивания однослойных частиц. Поэтому через образовавшиеся трещины электролит проникает в глубь графита, что способствует расслаиванию электрода с образованием многослойных частиц. Толщина образующихся частиц составила ~5 нм (рис. 1. левая колонка). При 6 В энергии деформации уже достаточно для образования крупных трещин, что способствует получению микрометровых частиц. Данной энергии также достаточно, чтобы повлиять на величину межслоевого пространства, на что указывает уменьшение толщины частиц вплоть до ~1 нм (рис. 1, центральная колонка). При 10 В происхолит высоко интенсивное выделение кислорода и радикалов на его основе ввиду окисления воды, что вызывает значительное накопление энергии деформации и растрескивание графитовых листов на относительно маленькие частицы с латеральным размером до 500 нм. Данная энергия деформации листов настолько велика, что приводит к значительному повышению толщины частиц вплоть до ~20 нм (рис. 1, правая колонка).



Рис. 2. Влияние напряжения на интенсивность трещинообразования и морфологию частиц ECGO.



Рис. 3. ПЭМ-изображения продукта, полученного при 6 В (а), и спектры комбинационного рассеяния частиц ЕСGO различного латерального размера, полученных при напряжениях 2 В (micro 2V PTA) и 6 В (micro 6V PTA и nano 6V PTA) (б).

Таким образом, напряжение 6 В является оптимальным для получения микрочастиц с минимальной толщиной и наибольшим латеральным размером, что актуально для многих технических и научных применений.

После изучения различий в морфологии частиц ЕСGО в зависимости от условий синтеза был определен как общий выход продукта, так и выход по определенным размерам частиц (табл. 1). Как видно из данных АСМ (рис. 1), ЕСGО после синтеза при напряжении в 6 В имеет композитную микроструктуру, содержащую нано-, микрои промежуточную фракции. Для оценки выхода реакции по каждому типу частиц они были разделены центрифугированием. Полученные результаты подтверждают, что использование напряжения 6 В позволяет получить максимальный выход по микрочастицам (63 мас. %). При этом содержание нанофракции ≥20 мас. % характерно для всех образцов.

По результатам ПЭМ (рис. 3а) графеноподобный продукт, полученный электрохимическим расслаиванием при напряжении 6 В, имеет наименьшую толщину частиц, при этом дифракция электронов указывает на характерную для графена гексагональную кристаллическую структуру. Согласно литературным данным [14] для графена наибольшая интенсивность дифракционной картины характеризуется (0 – 1 1 0) плоскостью. Для многослойного графена, наоборот, возрастает интенсивность для (0 – 2 1 0) плоскости. Соотношение данных интенсивностей показывает, что полученные частицы ЕСGO <3 слоев преимущественно, что согласуется с данными АСМ.

Для графита, оксида графита и оксида графена характерны разные спектры комбинационного рассеяния. Так, в спектре графита G-мода (1580 см⁻¹) существенно выше D-моды (1350 см⁻¹), для оксида графита и оксида графена характерны равнозначные по величине моды G (1580 см⁻¹) и D (1350 см^{-1}) , что указывает на разрушение кристаллической структуры графита в процессе окисления (рис. 36). В результате обработки КРспектров (рис. 3б) было установлено, что в процессе получения ECGO с увеличением рабочего напряжения возрастает степень дефектности и окисленности полученного продукта, на что указывает рост соотношения I_D/I_G (табл. 2). Также при одном значении рабочего напряжения (6 В) соотношение $I_{\rm D}/I_{\rm G}$ выше для наночастиц, чем микрочастиц, что свидетельствует о более высокой степени окисленности и большем содержании дефектов для частиц с меньшим латеральным размером.

Согласно полученным данным (рис. 4а), для всех спектров характерен ярко выраженный пик поглощения около 275 нм, типичный для $n-\pi^*$ -перехода в ароматической связи С=С. Вклад ад-

Таблица 2. Соотношения интенсивностей $I_{\rm D}/I_{\rm G}$ спектров комбинационного рассеяния ЕСGO

Электролит	Напряжение, В	<i>I</i> _D / <i>I</i> _G наночастиц	<i>I</i> _D / <i>I</i> _G микрочастиц
РТА	2	1.2	_
	6	1.4	1.2
	10	1.5	_



Рис. 4. Спектры поглощения в УФ-видимой области золей на основе частиц ЕСGO, полученных при напряжениях 2 В и 6 В (а), и РФЭ-спектр C1*s* ECGO, содержащего смесь нано- и микрочастиц ЕСGO, полученных при 6 В (б).

сорбционного пика ~231 нм, который соответствует переходу $\pi - \pi^*$ одинарных связей С-С, падает для нанофракции при переходе от 6 к 2 В, а также при переходе от нано- к микрофракции для 6 В. Это указывает на более высокую окисленность и дефектность наночастиц, что согласуется с результатами КР-спектроскопии. Также отсутствие явно выраженного пика поглощения около 300 нм, характерного для переходов $n - \pi^*$ связей С=О, показывает, что все синтезированные образцы содержат малое количество карбонильных и карбоксильных групп, и, следовательно, характеризуются более низкой степенью окисленности в сравнении с химическим оксидом графена.

В результате разложения РФЭ-спектра на компоненты C1s-спектра (рис. 4б) можно сделать вывод, что образцы ECGO содержат атомы углерода в sp^2 -гибридизации (284.8 эВ), а также в виде эпоксидных/гидроксильных (286.6 эВ) и карбонильных/карбоксильных (288.8 эВ) групп. При этом для смеси микро- и нанофракций соотношение C/O ниже, чем для микрочастиц отдельно (табл. 3), что указывает на более высокую степень окисленности наночастиц. Это согласуется с результатами KP-спектроскопии и спектрофотометрии. Важно отметить, что для ECGO значения C/O значительно выше (>7), чем для оксида графена, синтезированного методом Хаммерса (C/O ~ 2). Это указывает на низкую степень окис-

Таблица 3. Соотношение С/О для ЕССО на основании данных элементного РФЭС-анализа

Электролит	Напряжение, В	Состав частиц	C/0
ΡΤΛ	6	микро- и нано-	7.8
I IA	6	микро-	8.7

ленности продукта, в результате чего данные частицы можно использовать в качестве проводящей добавки без дополнительного восстановления, в отличие от оксида графена, полученного химическим методом.

В результате проделанной работы впервые продемонстрировано влияние параметров одностадийного электрохимического синтеза на состав и морфологию конечного графеноподобного материала. Варьирование рабочего напряжения позволило синтезировать микро- (с латеральным размером >1 мкм), наночастицы (с латеральным размером <200 нм) и композитный материал на их основе, контролировать слойность и степень окисленности полученных углеродных частиц. Оптимальная величина разности потенциалов составила 6 В. При ее приложении удалось достичь максимального выхода продукта (67 мас. %) малой толщины (1-3 нм). Это позволяет относительно недорогим способом получать графеноподобные частицы с контролируемыми физико-химическими свойствами, что значительно расширяет спектр применений ECGO.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность научному сотруднику Катаеву Эльмару из Университета Эрлангена-Нюрберга (Friedrich-Alexander University Erlangen-Nürnberg, Германия) за интерпретацию полученных данных РФЭС.

ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 20-33-70264 и № 18-29-06036), Программы развития Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, Государственного комитета по стипендиям КНР (№ 201908090043).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Park S., Ruoff R.S.* // Nat. Nanotechnol. 2009. V. 4. P. 217–224.
 - https://doi.org/10.1038/nnano.2009.58
- Wang G., Wang B., Park J., Yang J., Shen X., Yao J. // Carbon. 2009. V. 47. № 1. P. 68–72. https://doi.org/10.1016/j.carbon.2008.09.002
- Petukhov D.I., Chernova E.A., Kapitanova O.O., Boytsova O.V., Valeev R.G., Chumakov A.P., Konovalov O.V., Eliseev A.A. // J. Memb. Sci. 2019. V. 577. P. 184–194. https://doi.org/10.1016/j.memsci.2019.01.041
- Petukhov D.I., Kapitanova O.O., Eremina E.A., Goodilin E.A. // Mendeleev Commun. 2021. V. 31. № 2. P. 137–148.
 - https://doi.org/10.1016/j.mencom.2021.03.001
- Kapitanova O.O., Emelin E.V., Dorofeev S.G., Evdokimov P.V., Panin G.N., Lee Y., Lee S. // J. Mater. Sci. Technol. 2020. V. 38. P. 237–243. https://doi.org/10.1016/j.jmst.2019.07.042
- Jiao X., Liu Y., Li T., Zhang C., Xu X., Kapitanova O.O., He C., Li B., Xiong S., Song J. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2019. V. 11. № 34. P. 30858–30864. https://doi.org/10.1021/acsami.9b08915

- Nishina Y., Eigler S. // Nanoscale. 2020. V. 12. № 24. P. 12731–12740. https://doi.org/10.1039/d0nr02164d
- Abdelkader A.M., Cooper A.J., Dryfe R.A.W., Kinloch I.A. // Nanoscale. 2015. V. 7. № 16. P. 6944– 6956. https://doi.org/10.1039/C4NR06942K
- Ambrosi A., Pumera M. // Chem. Eur. J. 2016. V. 22. № 1. P. 153–159. https://doi.org/10.1002/chem.201503110
- Liu J., Yang H., Zhen S.G., Poh C.K., Chaurasia A., Luo J., Wu X., Yeow E.K.L., Sahoo N.G., Lin J., Shen Z. // RSC Adv. 2013. V. 3. № 29. P. 11745–11750. https://doi.org/10.1039/C3RA41366G
- Cao J., He P., Mohammed M.A., Zhao X., Young R.J., Derby B., Kinloch I.A., Dryfe R.A.W. // J. Am. Chem. Soc. 2017. V. 139. № 48. P. 17446–17456. https://doi.org/10.1021/jacs.7b08515
- 12. Wang H.S., Tian S.Y., Yang S.W., Wang G., You X.F., Xu L.X., Li Q.T., He P., Ding G.Q., Liu Z., Xie X.M. // Green Chem. 2018. V. 20. № 6. P. 1306–1315. https://doi.org/10.1039/C7GC03345A
- Pan S., Aksay I.A. // ACS Nano. 2011. V. 5. № 5. P. 4073–4083. https://doi.org/10.1021/nn200666r
- Wang J., Manga K.K., Bao Q., Loh K.P. // J. Am. Chem. Soc. 2011. V. 133. № 23. P. 8888–8891. https://doi.org/10.1021/ja203725d

SCALABLE ONE-STEP ELECTROCHEMICAL SYNTHESIS OF GRAPHENE-BASED MATERIAL WITH CONTROLLED MORPHOLOGY

A. V. Kirianova^{*a*}, X. Xieyu^{*a*}, M. O. Gallyamov^{*a,b*}, and O. O. Kapitanova^{*a,c,#*}

^a Lomonosov Moscow State University, Moscow, 119991 Russian Federation
 ^b Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Moscow, 119991 Russian Federation
 ^c Moscow Institute of Physics and Technology, Dolgoprudny, 141701 Russian Federation
 [#]E-mail: olesya.kapitanova@gmail.com
 Presented by Academician of the RAS A.R. Khokhlov May 05, 2021

For the first time, electrochemical synthesis of graphene-based particles with a specific morphology has been demonstrated. It was revealed that electrochemical synthesis parameters make it possible to control the degree of oxidation and lateral size of graphene-based particles.

Keywords: electrochemical exfoliation, operating potential effect, graphene-like materials