

СОДЕРЖАНИЕ

Том 506, 2022

ХИМИЯ

Одновременная N- и C-функционализация акридина этиловыми эфирами арил-2-оксобут-3-иновых кислот в присутствии воды: синтез N-алкенилакридин-9-онов

Л. П. Никитина, К. В. Беляева, В. С. Гень, А. В. Афонин, Б. А. Трофимов 3

Производные такрина, содержащие антиоксидантный фрагмент

И. В. Серков, А. Н. Прошин, Н. В. Ковалева, Н. П. Болтнева, Е. В. Рудакова, Г. Ф. Махаева, С. О. Бачурин 8

Синтетические подходы к (3-тиенил)-содержащим производным 2,2'-бипиридинов как потенциальным мономерам для электрополимеризации

А. П. Криночкин, М. И. Валиева, Е. С. Старновская, Я. К. Штайц, С. С. Рыбакова, Э. Р. Шарафиева, Д. С. Копчук, Г. В. Зырянов, В. Л. Русинов 14

Синтез 1-замещенных 3H-нафто[1,2,3-de]хинолин-2,7-дионов

С. А. Черненко, А. Л. Шацаускас, А. С. Костюченко, А. С. Фисюк 20

Винилирование бетулина карбидом кальция

Ю. В. Гырдымова, К. С. Родыгин 29

Процессы в системах “ $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – растворитель”.
Часть 2. Метил(винил)силоксановые растворы

Н. В. Климова, А. Г. Иванов, А. В. Лебедев, П. А. Стороженко 35

Особенности синтеза и кристаллизации Mg_3VPO_7

М. Н. Смирнова, М. А. Копьева, Г. Д. Нипан, Г. Е. Никифорова 43

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Новые подходы к синтезу катализаторов с пониженным содержанием палладия для нейтрализации отходящих газов автотранспорта

Т. Н. Ростовщикова, М. И. Шилина, С. А. Гуревич, Д. А. Явсин, Г. Б. Веселов, А. А. Ведягин 48

Иридий-содержащие катализаторы нейтрализации автомобильных выхлопов

А. А. Ведягин, В. О. Стояновский, Р. М. Кенжин, П. Е. Плюснин, Ю. В. Шубин 57

CONTENTS

Tom 506, 2022

CHEMISTRY

Simultaneous N- and C-Functionalization of Acridine with Ethyl Aryl-2-oxobut-3-ynoates in the Presence of Water: Synthesis of *N*-Alkenylacridin-9-ones

L. P. Nikitina, K. V. Belyaeva, V. S. Gen', A. V. Afonin, and B. A. Trofimov 3

Tacrine Derivatives Containing Antioxidant Fragment

I. V. Serkov, A. N. Proshin, N. V. Kovaleva, N. P. Boltneva, E. V. Rudakova, G. F. Makhaeva, and S. O. Bachurin 8

The Synthetic Approaches to (3-Thienyl)-Containing 2,2'-Bipyridines as Potential Monomers for Electropolymerization

A. P. Krinochkin, M. I. Valieva, E. S. Starnovskaya, Ya. K. Shtaitz, S. S. Rybakova, E. R. Sharafieva, D. S. Kopchuk, G. V. Zyryanov, and V. L. Rusinov 14

Synthesis of 1-Substituted 3*H*-Naphtho[1,2,3-*de*]quinoline-2,7-diones

S. A. Chernenko, A. L. Shatsauskas, A. S. Kostyuchenko, and A. S. Fisyyuk 20

Vinylation of Betulin with Calcium Carbide

Y. V. Gyrdaymova and K. S. Rodygin 29

Processes in “H₂PtCl₆ · 6H₂O–solvent” Systems. Part 2. Methyl(vinyl)siloxane Solutions

N. V. Klimova, A. G. Ivanov, A. V. Lebedev, and P. A. Storozhenko 35

Features of the Synthesis and Phase Formation of Mg₃BPO₇

M. N. Smirnova, M. A. Kop'eva, G. D. Nipan, and G. E. Nikiforova 43

PHYSICAL CHEMISTRY

New Approaches to the Synthesis of Catalysts with Reduced Palladium Content for Neutralization of Automobile Exhaust Gases

T. N. Rostovshchikova, M. I. Shilina, S. A. Gurevich, D. A. Yavsin, G. B. Veselov, and A. A. Vedyagin 48

Iridium-Containing Catalysts for Neutralization of Automobile Exhaust Gases

A. A. Vedyagin, V. O. Stoyanovskii, R. M. Kenzhin, P. E. Plyusnin, and Yu. V. Shubin 57

УДК 547.835.1

ОДНОВРЕМЕННАЯ N- И C-ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ АКРИДИНА ЭТИЛОВЫМИ ЭФИРАМИ АРИЛ-2-ОКСОБУТ-3-ИНОВЫХ КИСЛОТ В ПРИСУТСТВИИ ВОДЫ: СИНТЕЗ N-АЛКЕНИЛАКРИДИН-9-ОНОВ[§]

© 2022 г. Л. П. Никитина¹, К. В. Беляева¹, В. С. Гень¹,
А. В. Афонин¹, академик РАН Б. А. Трофимов^{1,*}

Поступило 01.07.2022 г.

После доработки 15.08.2022 г.

Принято к публикации 23.08.2022 г.

Найдено, что акридин легко подвергается одновременной N(1)- и C(9)-функционализации под действием этиловых эфиров арил-2-оксобут-3-иновых кислот и воды. Это приводит к образованию фармакологически перспективным ранее неизвестным N-алкенилакридинонам с выходами 80–84%.

Ключевые слова: акридин, электронодефицитные ацетилены, цвиттер-ионы, функционализация

DOI: 10.31857/S2686953522600404

ВВЕДЕНИЕ

Акридиновые и акридоновые структуры входят в молекулы большого числа биологически активных соединений, в том числе и природного происхождения (алкалоидов), проявляющих широкий спектр различных активностей, таких как противораковая, антилейкемическая, анальгетическая, антиоксидантная, противовоспалительная, противомаларийная, противогрибковая и др. (например, см. обзоры [1–3]). Поэтому разработка синтетических методов к синтезу, функционализации и модификации акридина является актуальным направлением в гетероциклической химии, ориентированной на поиск новых кандидатов в лекарства. Электронодефицитные ацетилены давно зарекомендовали себя как удобные реагенты для модификации азидов [4–7]. Однако для акридинов этот подход до сих пор почти не использовался (исключение – две работы Р.М. Ачесона (R.M. Acheson) и соавт. 1954 г. [8] и 1975 г. [9], где акридины изучались наряду с широким рядом других азидов). Наиболее часто в качестве электронодефицитных ацетиленов для функционализации пиридинов и его бензоаналогов используют алкиловые эфиры ацетиленкарбоновых

кислот и ацилацетилены, при этом функционализация во всех случаях начиналась с образования цвиттер-ионов – 1,3(4)-диполярных комплексов. Алкиловые эфиры 2-оксобут-3-иновых кислот в этом аспекте представляют большой интерес, поскольку комбинация сопряженных карбонильной и сложноэфирной групп должна сильнее активировать тройную связь исходного ацетилена и открывать возможность новых направлений реакций цвиттер-ионов.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В настоящей статье представлены результаты по одновременной двойной N- и C(9)-функционализации акридина этиловыми эфирами арил-2-оксобут-3-иновых кислот и водой.

На примере трехкомпонентной реакции между акридином **1**, этиловым эфиром 4-фенил-2-оксобут-3-иновой кислоты **2a** и водой исследована зависимость выхода продукта реакции N-алкенилакридин-9-она **3a** от условий процесса (схема 1, табл. 1).

Ход реакции контролировали при помощи метода ИК-спектроскопии по исчезновению в спектрах хлороформных экстрактов реакционных смесей полосы поглощения в области 2198 см⁻¹, соответствующей тройной C≡C-связи исходного ацетилена **2a**.

При эквимольном соотношении акридина **1** и ацетилена **2a** через 24 ч (20–25°C) имеет место лишь не полная конверсия **1**, при этом акридон **3a** выделяется с выходом 33% (табл. 1, опыт 1). Увеличение загрузки исходного ацетилена **2a** (1.5 эк-

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

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

*E-mail: boris_trofimov@irioc.irk.ru

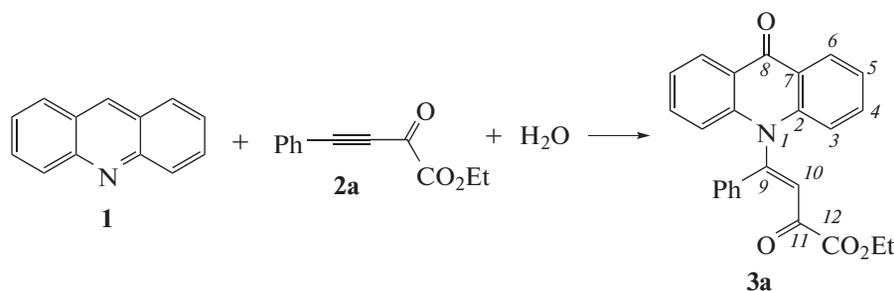
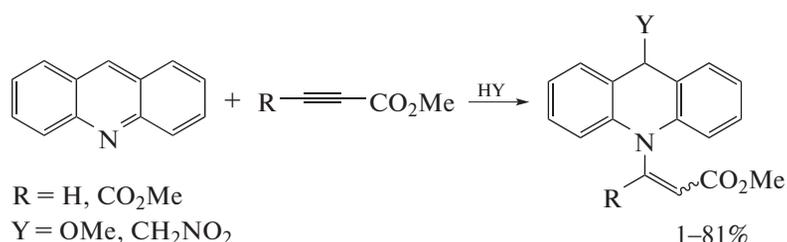
Схема 1. Синтез *N*-алкенилакридона **3а**.

Схема 2. C(9),N(1)-Функционализация акридина эфирами ацетиленкарбоновых кислот и СН-кислотами.

вив.) позволило за 48 ч достичь полной конверсии акридина **1** и способствовало образованию акридона **3а** с выходом 83% (опыт 2). Нагревание (55–60°C) эквимольной реакционной смеси акридина **1** и ацетилена **2а** также привело к высокой конверсии акридина **1** за 8 ч, однако выход продукта **3а** уменьшился до 69% (опыт 3). Замена растворителя ацетонитрила на хлороформ, потенциально способный выступать в качестве третьего электрофильного реагента (вместо воды), аналогично работам Р.М. Аченсона (R.M. Acheson) (схема 2) [8, 9], не изменила направление реакции (опыт 4).

Скромный выход акридона **3а** (19%, опыт 4), который все же образовался, обусловлен присутствием следов влаги в исходных реагентах или поглощением ее из воздуха.

Таким образом, для распространения исследуемой реакции на этиловые эфиры 4-арил-2-оксобут-иновых кислот **2б,в** были выбраны следующие

условия реакции: соотношение исходных реагентов акридин : ацетилен : вода = 1 : 1.5 : 55, растворитель MeCN, температура 20–25°C (схема 3).

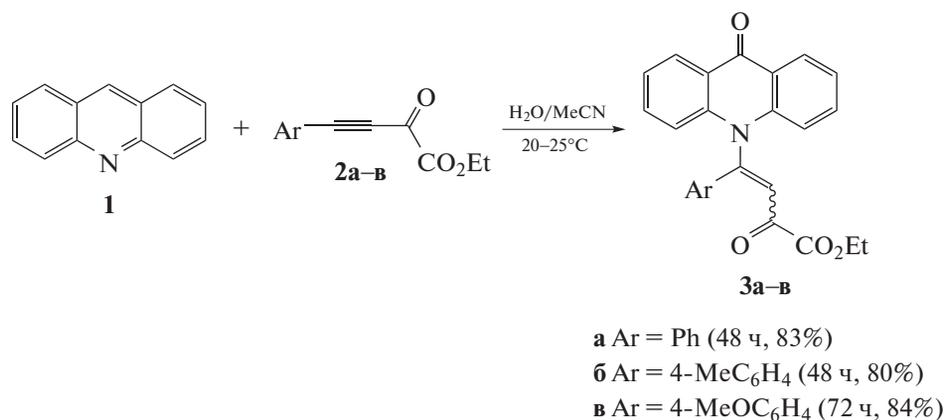
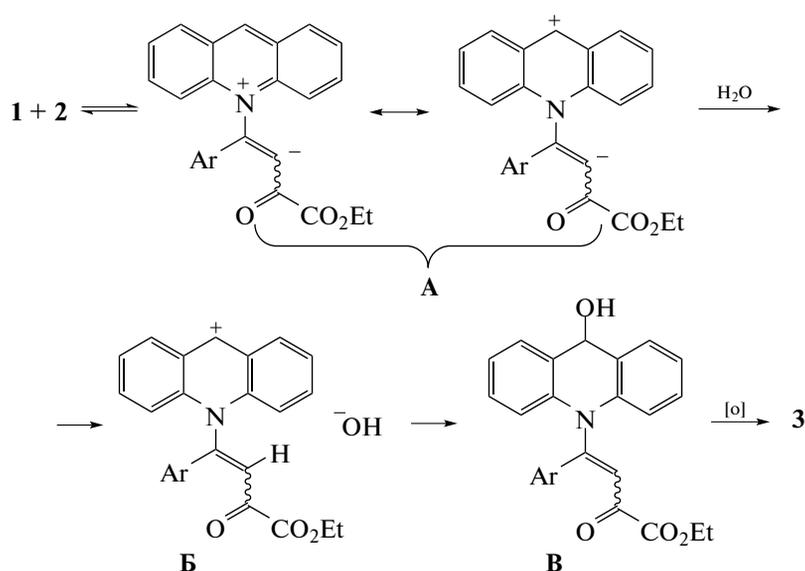
В результате были синтезированы *N*-алкенил-акридин-9-оны **3а–в** с выходами 80–84%. Введение заместителя в фенильное кольцо ацетиленов **2б,в** приводит к нарушению *E*-стереоселективности реакции, которая в случае незамещенного фенила была *E*-стереоселективна. Соотношение *Z* : *E*-изомеров продуктов **3б,в** согласно спектрам ¹H ЯМР, составляет (25–30) : (70–75).

Характерной особенностью *Z*-формы акридонов **3б,в** является слабопольное смещение сигнала C10 на 9 м. д., по сравнению с менее стерически напряженной *E*-формой, отражающее нарушение p–π-сопряжение атома азота с олефиновым фрагментом вследствие, по-видимому, ортогонального расположения олефинового и акридонового

Таблица 1. Зависимость выходов *N*-алкенилакридона **3а** от условий реакции^а

№ опыта	Мольное соотношение 1 : 2а	Растворитель	Температура, °С	Время, ч	Конверсия 1 , %	Выход 3а , %
1	1 : 1	MeCN	20–25	24	76	33
2	1 : 1.5	MeCN	20–25	48	99	83
3	1 : 1	MeCN	55–60	8	99	69
4 ^б	1 : 1	CHCl ₃	20–25	96	61	19

^аАкридин **1** (0.5 ммоль), ацетилен **2а** (0.5–0.75 ммоль), H₂O (27.5 ммоль), растворитель (0.5 мл). ^б Без специальной добавки воды.

Схема 3. Синтез *N*-алкенилакридонов **3а–в**.Схема 4. Схема образования *N*-алкенилакридонов **3а–в**.

фрагментов в этом стерически напряженном изомере.

В случае реакции 9-фенил- и 4,5-бис(бромметил)акридинов с этиловым эфиром 4-фенил-2-оксобут-иновой кислоты **2а**, несмотря на полную конверсию исходных продуктов, ожидаемый продукт не получен.

По-видимому, сборка молекулы продукта **3** — дважды функционализированного акридина — начинается с генерирования цвиттер-иона **А** — аддукта нуклеофильной атаки атома азота акридина **1** на тройную связь ацетилена **2** (схема 4). Карбанионный винильный центр интермедиата **А** нейтрализуется протоном от молекулы воды, приводя к интермедиату **Б**, в котором карбоксатионное положение 9 атакуется высвобождающимся гидроксид-анионом. Образующийся *N*-алкенил-9-гидрокси-дигидроакридин **В** оказывается нестабильным и

подвергается окислению до *N*-алкенилакридин-9-она **3**. Движущей силой окисления в случае акридиновых производных является стабилизация системы за счет ее дополнительного сопряжения с карбонильной группой.

Предлагаемый механизм подтверждается наличием в спектрах ¹H ЯМР реакционных смесей *N*-алкенил-9-гидрокидигидроакридинов **В** характерных сигналов ОН-группы при 4.25–4.27 м. д., Н6 при 6.51–6.52 м. д. и Н4 при 6.90–6.91 м. д. В процессе выделения и хранения *N*-алкенил-9-гидрокидигидроакридины **В** быстро и полностью окисляются до соответствующих акридонов **3а–в**.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, на основе одnoreакторной сборки, протекающей без катализаторов при

комнатной температуре, из акридина, этиловых эфиров арил-2-оксобут-3-иновых кислот и воды разработан прямой подход к дважды функционализированным, фармакологически перспективным *N*-алкенилированным акридонам, содержащим арильные и сложноэфирные группы. Фундаментальной особенностью найденной реакции, обеспечивающей, в перспективе, ее препаративные преимущества, является одновременное образование связей C–N и C–O в одну синтетическую операцию.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ^1H ЯМР (400.13 МГц) и ^{13}C ЯМР (100.62 МГц) получены на спектрометре Bruker Avance-400 (“Bruker”, США) в CDCl_3 , внутренний стандарт – гексаметилдисилоксан (^1H) и остаточный CHCl_3 (^{13}C). ИК-спектры записаны на спектрометре Varian 3100 FT-IR (США) в тонком слое. Элементный анализ выполнен на анализаторе Thermo Flash EA 1112 CHN (Thermo Finnigan, Italy). Масс-спектр для продукта **3a** получен на приборе HR-TOF-ESI-MS Agilent 6210 (США) в режиме регистрации положительных ионов. Растворитель для образцов – ацетонитрил, ионизирующий агент – 0.1%-я перфтормасляная кислота. Исходные ацетилены **2a**–**в** синтезированы по методике [10].

Реакция акридина 1 с этиловыми эфирами арил-2-оксобут-3-иновых кислот 2a–в и водой. К раствору акридина **1** (0.50 ммоль, 89 мг) и ацетилена **2** (0.75 ммоль) в MeCN (0.5 мл), в атмосфере воздуха добавляли H_2O (27.5 ммоль, 495 мг). Полученную смесь перемешивали при 20–25°C в течение 48–72 ч. Растворитель упаривали при пониженном давлении, остаток очищали методом колоночной хроматографии на SiO_2 , элюент – хлороформ : этанол (объемное соотношение 20 : 1). Выделяли вязкий остаток, который сушили при пониженном давлении.

Этиловый эфир (E)-2-оксо-4-(9-оксоакридин-10(9H)-ил)-4-фенилбут-3-еновой кислоты 3a. Выход 164 мг (83%), смолообразный продукт коричневого цвета. ^1H ЯМР (CDCl_3 , δ_{H} , м. д.): 1.12 (т, 3H, CH_3), 4.00 (кв, 2H, CH_2 , $^3J_{\text{HH}}$ 7.2 Гц), 7.10–7.12 (м, 2H, H^{o}), 7.25–7.29 (м, 2H, 2 H^5), 7.37–7.40 (м, 2H, H^{u}), 7.47–7.51 (м, 3H, H^{n} , 2 H^4), 7.58 (д, 2H, 2 H^3 , $^3J_{3,4}$ 7.6 Гц), 8.03 (с, 1H, H^{10}), 8.57 (д, 2H, 2 H^6 , $^3J_{5,6}$ 7.6 Гц). ^{13}C ЯМР (CDCl_3 , δ_{C} , м. д.): 13.8 (CH_3), 62.9 (CH_2), 115.8 (2 C^3), 120.4 (C^{10}), 122.2 (2 C^2 , 2 C^5), 127.5 (C^{o}), 127.7 (2 C^6), 129.9 (C^{u}), 132.8 (C^{n}), 133.5 (C^{u}), 140 (2 C^4), 141.4 (2 C^7), 151.3 (C^9), 161.5 (C^{12}), 178.1 (C^8), 180 (C^{11}). ИК (ν , cm^{-1}): 1604, 1638 (C=C), 1698, 1730 (C=O). ESI-HRMS

(m/z , %): 398.13893. Вычислено для $\text{C}_{25}\text{H}_{20}\text{NO}_4^+$, $[\text{M} + \text{H}]^+$: 398.1392.

*Этиловый эфир (E + Z)-2-оксо-4-[9-оксоакридин-10(9H)-ил]-4-(*n*-толил)бут-3-еновой кислоты 3b.* Выход 164 мг (80%), смолообразный продукт темно-желтого цвета. ИК (ν , cm^{-1}): 1604, 1639 (C=C), 1696, 1730 (C=O). Соотношение изомеров $E : Z = 70 : 30$ (^1H ЯМР). *E*-изомер: ^1H ЯМР (CDCl_3 , δ_{H} , м. д.): 1.12 (т, 3H, CH_3), 2.35 (с, 3H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{—CH}_3$), 4.00 (кв, 2H, CH_2 , $^3J_{\text{HH}}$ 7.2 Гц), 7.10–7.11 (м, 2H, 2 H^2), 7.17–7.20 (м, 2H, 2 H^3), 7.24–7.28 (м, 2H, 2 H^5), 7.44–7.50 (м, 4H, 2 H^3 , 2 H^4), 8.00 (с, 1H, H^{10}), 8.57 (д, 2H, 2 H^6 , $^3J_{5,6}$ 7.6 Гц). ^{13}C ЯМР (CDCl_3 , δ_{C} , м. д.): 13.8 (CH_3), 21.7 ($\text{C}_6\text{H}_4\text{—CH}_3$), 62.8 (CH_2), 115.8 (2 C^3), 119.4 (C^{10}), 122.3 (2 C^2 , 2 C^5), 127.6 (2 C^2), 127.7 (2 C^6), 130.7 ($\text{C}^{1'}$, 2 C^3), 133.9 (2 C^4), 141.5 (2 C^7), 144.0 (C^4), 151.5 (C^9), 161.7 (C^{12}), 178.2 (C^8), 180.0 (C^{11}). *Z*-изомер: ^1H ЯМР (CDCl_3 , δ_{H} , м. д.): 1.18 (т, 3H, CH_3), 2.31 (с, 3H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{—CH}_3$), 4.03 (кв, 2H, CH_2 , $^3J_{\text{HH}}$ 7.2 Гц), 6.72 (с, 1H, H^{10}), 7.11–7.14 (м, 2H, 2 H^2), 7.22–7.30 (м, 4H, 2 H^3 , 2 H^5), 7.54–7.60 (м, 4H, 2 H^3 , 2 H^4), 8.53–8.57 (м, 2H, 2 H^6). ^{13}C ЯМР (CDCl_3 , δ_{C} , м. д.): 13.7 (CH_3), 21.6 ($\text{C}_6\text{H}_4\text{—CH}_3$), 62.9 (CH_2), 116.6 (2 C^3), 122.0 (2 C^2), 122.4 (2 C^5), 127.5 (2 C^6), 128.1 (C^{10}), 129.3 (2 C^2), 130.2 (2 C^3), 132.0 ($\text{C}^{1'}$), 134.1 (2 C^4), 142.0 (2 C^7), 143.1 (C^4), 152.6 (C^9), 161.4 (C^{12}), 177.9 (C^8), 185.3 (C^{11}). Найдено, %: C, 75.90; H, 5.14; N, 3.40. Вычислено для $\text{C}_{26}\text{H}_{21}\text{NO}_4$, %: C, 75.87; H, 5.19; N, 3.35.

Этиловый эфир (E+Z)-4-(4-метоксифенил)-2-оксо-4-[9-оксоакридин-10(9H)-ил]бут-3-еновой кислоты 3в. Выход 180 мг (84%), смолообразный продукт темно-желтого цвета. ИК (ν , cm^{-1}): 1604, 1638 (C=C), 1687, 1731 (C=O). Соотношение изомеров $E : Z = 75 : 25$ (^1H ЯМР). *E*-изомер: ^1H ЯМР (CDCl_3 , δ_{H} , м. д.): 1.13 (т, 3H, CH_3), 3.78 (с, 3H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{—OCH}_3$), 4.01 (кв, 2H, CH_2 , $^3J_{\text{HH}}$ 7.2 Гц), 6.82–6.87 (м, 2H, 2 H^3), 7.09–7.11 (м, 2H, 2 H^2), 7.21–7.32 (м, 2H, 2 H^5), 7.45–7.56 (м, 4H, 2 H^3 , 2 H^4), 7.94–7.97 (м, 1H, H^{10}), 8.52–8.56 (м, 2H, 2 H^6). ^{13}C ЯМР (CDCl_3 , δ_{C} , м. д.): 13.8 (CH_3), 55.7 ($\text{C}_6\text{H}_4\text{—OCH}_3$), 62.7 (CH_2), 115.5 (2 C^3), 115.8 (2 C^3), 117.5 (C^{10}), 122.2 (2 C^5), 122.3 (2 C^2), 125.7 ($\text{C}^{1'}$), 127.7 (2 C^6), 129.6 (2 C^2), 133.9 (2 C^4), 141.4 (2 C^7), 151.3 (C^9), 161.7 (C^4), 163.6 (C^{12}), 178.2 (C^8), 185.0 (C^{11}). *Z*-изомер: ^1H ЯМР (CDCl_3 , δ_{H} , м. д.): 1.22 (т, 3H, CH_3), 3.76 (с, 3H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{—OCH}_3$), 4.09 (кв, 2H, CH_2 , $^3J_{\text{HH}}$ 7.2 Гц), 6.71 (с, 1H, H^{10}), 6.82–6.84 (м, 2H, 2 H^3), 7.27–7.31 (м, 2H, 2 H^2), 7.33–7.35 (м, 2H, 2 H^5), 7.46–7.48 (м, 2H, 2 H^3), 7.57–7.61 (м, 2H, 2 H^4), 8.53–8.55 (м, 2H, 2 H^6). ^{13}C ЯМР (CDCl_3 , δ_{C} , м. д.): 13.9 (CH_3), 55.6 ($\text{C}_6\text{H}_4\text{—OCH}_3$), 63.0 (CH_2), 114.9 (2 C^3), 116.7 (2 C^3), 122 (2 C^2), 122.4 (2 C^5), 126.4 (C^{10}), 127 ($\text{C}^{1'}$), 127.6

(2 C6), 131.5 (2 C2'), 134.1 (2 C4), 142 (2 C7), 152.7 (C9), 161.7 (C4'), 163 (C12), 178 (C11), 179.6 (C8).
Найдено, %: C, 73.60; H, 4.95; N, 3.28. Вычислено для C₂₆H₂₁NO₅, %: C, 73.87; H, 5.13; N, 3.25.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследования проводили с использованием оборудования Байкальского аналитического центра коллективного пользования Сибирского отделения РАН и приборного центра коллективного пользования физико-химического ультрамикрoанализа ЛИИ СО РАН.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при финансировании Министерства науки и образования и Российской академии наук (регистрационный номер № 121021000199-6).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Cholewiński G., Dzierzbicka K., Kołodziejczyk A.M. // *Pharmacol. Rep.* 2011. V. 63. № 2. P. 305–336. [https://doi.org/10.1016/s1734-1140\(11\)70499-6](https://doi.org/10.1016/s1734-1140(11)70499-6)
2. Gensicka-Kowalewska M., Cholewiński G., Dzierzbicka K. // *RSC Adv.* 2017. V. 7. № 26. P. 15776–15804. <https://doi.org/10.1039/c7ra01026e>
3. Chen R., Huo L., Jaiswal Y., Huang J., Zhong Z., Zhong J., Williams L., Xia X., Liang Y., Yan Z. // *Molecules.* 2019. V. 24. 2065. <https://doi.org/10.3390/molecules24112065>
4. Ruijter E., Scheffelaar R., Orru R.V.A. // *Angew. Chem., Int. Ed.* 2011. V. 50. № 28. P.6234–6246. <https://doi.org/10.1002/anie.201006515>
5. Neochoritis C.G., Zarganes-Tzitzikas T., Stephanidou-Stephanatou J. // *Synthesis.* 2014. V. 46. № 5. P. 537–585. <https://doi.org/10.1055/s-0033-1340615>
6. Li Y., Yu J., Bi Y., Yan G., Huang D. // *Adv. Synth. Catal.* 2019. V. 361. № 21. P. 4839–4881. <https://doi.org/10.1002/adsc.201900611>
7. Trofimov B.A., Belyaeva K.V. // *Tetrahedron Lett.* 2020. V. 61. № 24. 151991. <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2020.151991>
8. Acheson R.M., Burstall M.L. // *J. Chem. Soc.* 1954. V. 1954. P. 3240–3245. <https://doi.org/10.1039/jr9540003240>
9. Acheson R.M., Woollard J. // *J.Chem. Soc., Perkin Trans. 1.* 1975. V. 1975. P. 438–446. <https://doi.org/10.1039/P19750000438>
10. Yang J., Wang Z., He Z., Li G., Hong L., Sun W., Wang R. // *Angew. Chem., Int. Ed.* 2020. V. 59. № 2. P. 642–647. <https://doi.org/10.1002/anie.201911420>

SIMULTANEOUS N- AND C-FUNCTIONALIZATION OF ACRIDINE WITH ETHYL ARYL-2-OXOBUT-3-YNOATES IN THE PRESENCE OF WATER: SYNTHESIS OF N-ALKENYLACRIDIN-9-ONES

L. P. Nikitina^a, K. V. Belyaeva^a, V. S. Gen^a, A. V. Afonin^a, and Academician of the RAS B. A. Trofimov^{a, #}

^aA.E. Favorsky Irkutsk Institute of Chemistry, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences, 664033 Irkutsk, Russian Federation

[#] E-mail: boris_trofimov@irioch.irk.ru

It was found that acridine easily undergoes simultaneous N(1)- and C(9)-functionalization under the action of ethyl aryl-2-oxobut-3-ynoates and water to afford pharmacologically promising previously unknown N-alkenylacridones in 80–84% yields.

Keywords: acridine, electron-deficient acetylenes, zwitterions, functionalization

УДК 547.835.3+547.576

ПРОИЗВОДНЫЕ ТАКРИНА, СОДЕРЖАЩИЕ АНТИОКСИДАНТНЫЙ ФРАГМЕНТ[§]

© 2022 г. И. В. Серков^{1,*}, А. Н. Прошин¹, Н. В. Ковалева¹, Н. П. Болтнева¹,
Е. В. Рудакова¹, Г. Ф. Махаева¹, академик РАН С. О. Бачурин¹

Поступило 15.06.2022 г.

После доработки 11.07.2022 г.

Принято к публикации 02.08.2022 г.

Разработан подход к синтезу мультитаргетных соединений на основе молекулы такрина, сопряженной с фрагментом молекулы ванилина, с использованием алкилиминных или алкиламинных линкером с различной длиной алкильной цепи (C2–C4). Синтезированные конъюгаты эффективно ингибируют холинэстеразы, вытесняют пропилий из периферического анионного сайта ацетилхолинэстеразы, т.е. обладают потенциальными антиагрегантными свойствами, и проявляют высокую антиоксидантную активность.

Ключевые слова: такрин, ванилин, холинэстеразы, антиоксиданты

DOI: 10.31857/S2686953522700121

Среди различных нейродегенеративных заболеваний особое место по своему негативному значению для общества играет болезнь Альцгеймера (БА) – прогрессирующее и необратимое заболевание центральной нервной системы, которое характеризуется расстройством памяти, снижением когнитивных функций и изменением поведения вплоть до полного распада личности [1, 2]. В основе БА лежат постепенное разрушение тканей и гибель клеток головного мозга, особенно участков, отвечающих за мышление и память. Применяемые в основном в клинической практике ингибиторы холинэстераз направлены на компенсацию дефицита нейромедиатора ацетилхолина, но не тормозят развитие нейродегенеративного процесса. В патогенез и прогрессию БА вовлечено большое количество биологических процессов и систем (нарушение работы нейромедиаторов, отложение aberrантных белков (бета-амилоида и тау), окислительный стресс, митохондриальная дисфункция, потеря синапсов, гибель нервных клеток и др.). В связи с этим наиболее перспек-

тивный подход к разработке препаратов для лечения и/или профилактики БА – создание мультитаргетных препаратов, способных оказывать комплексное воздействие на несколько биологических мишеней, ответственных за патогенез заболевания [3–5]. Данный подход является одним из наиболее актуальных направлений современной медицинской химии.

Такрин – 2,3-дигидро-1*H*-циклогекса[*b*]хинолин-9-иламин – мощный ингибитор холинэстераз, первый лекарственный препарат, который был разрешен к применению в клинической практике для лечения БА [6, 7]. Однако его применение оказалось ограниченным в связи с обнаруженной гепатотоксичностью, одним из возможных механизмов которой является способность такрина снижать концентрацию глутатиона в клетках печени, что приводит к накоплению токсичных активных форм кислорода и усилению перекисного окисления липидов [8]. Снижение такрин-индуцированной гепатотоксичности может быть достигнуто за счет применения скэвенджеров свободных радикалов [9]. Это послужило основанием для создания и активного развития нового направления по поиску мультифункциональных препаратов терапии БА – разработки производных такрина, наделенных дополнительными антиоксидантными свойствами [10, 11]. Данное направление представляет особый интерес также в связи с тем, что окислительный стресс, который характеризуется дисбалансом между образованием активных форм кислорода и их инактивацией с помощью различных

[§] Работа представлена в тематический выпуск “Гетерогенный катализ и защита окружающей среды”.

¹Институт физиологически активных веществ
Федерального исследовательского центра проблем
химической физики и медицинской химии Российской
академии наук, 142432 Черноголовка Московской обл.,
Россия

*E-mail: serkoviv@mail.ru

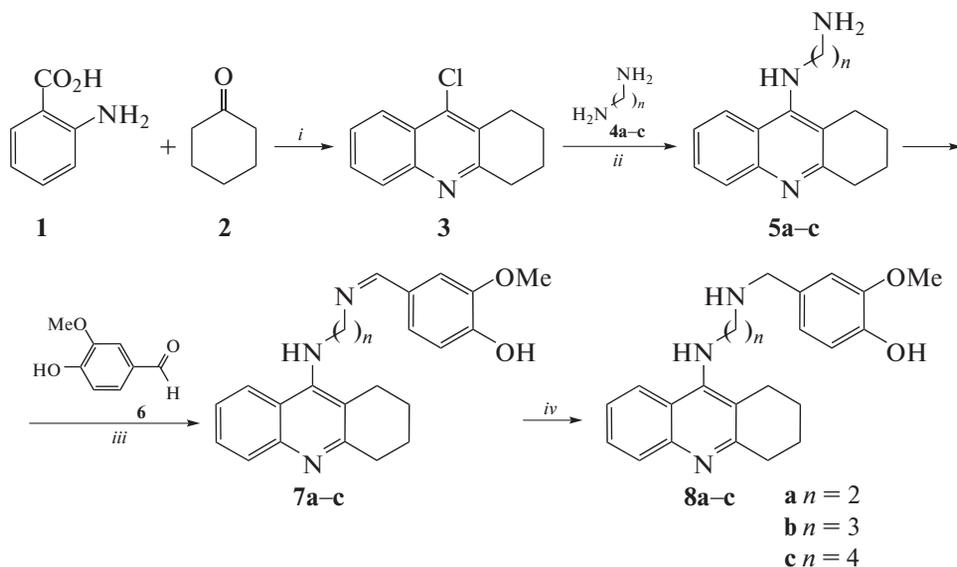


Схема 1. Синтез производных такрина. *i* – POCl_3 , т. кип., 3 ч. *ii* – **4a-c**, NaI, пентанол, 130°C, 15 ч. *iii* – бензол–MeOH (5 : 1), **6**, 80°C, 3 ч. *iv* – NaBH_4 , MeOH, 25°C, 1 ч.

механизмов антиоксидантной системы, является одним из ключевых факторов развития нейродегенеративных заболеваний [12].

Следует отметить, что молекула такрина является чрезвычайно благоприятной для химической модификации и создания мультитаргетных соединений. В частности, высокое сродство такринового фрагмента к каталитическому сайту (КАС) ацетилхолинэстеразы (АХЭ) широко применяется для создания бифункциональных ингибиторов холинэстераз, способных блокировать АХЭ-индуцируемую агрегацию бета-амилоида. С этой целью к молекуле такрина присоединяют разнообразные ароматические фрагменты с использованием спейсера определенной длины, которые обеспечивают взаимодействие молекулы ингибитора как с КАС, так и с периферическим анионным сайтом (ПАС) [13].

В данной работе в качестве такого фрагмента нами был использован ванилин – природный фенольный антиоксидант, основной компонент экстракта бобов ванили [14], который присоединяли к молекуле такрина с помощью иминной или аминной линкеров различной длины. Ранее было показано, что ванилин снижает уровень перекисного окисления липидов, повышает активность антиоксидантных ферментов [15] и снижает нейровоспалительный процесс [16].

В качестве исходного соединения для синтеза целевых гибридных соединений мы использовали 9-хлор-1,2,3,4-тетрагидроакридин **3**, который получен конденсацией *o*-аминобензойной кислоты **1** и циклогексанона **2** в хлорокиси фосфора [17] (схема 1). На второй стадии синтеза к полученному 9-хлоракридину **3** реакцией с диамино-

алканами **4a-c** были присоединены алкильные спейсеры с различной длиной углеродной цепи (C2–C4). Присоединение диаминов **4a-c** проводили нагреванием реакционной смеси при 130°C в пентаноле. В результате были получены аминок-алкильные производные **5a-c** со свободной аминогруппой, необходимой для присоединения антиоксидантного ванилинового фармакофора. Для этого сначала кипячением в смеси бензол–метанол осуществлено присоединение ванилинового фрагмента **6** к аминам **5a-c** с образованием конъюгатов **7a-c**, в которых два фармакофора соединены с помощью иминной связи. Восстановление полученных иминов **7a-c** боргидридом натрия в метаноле приводило к получению аминных производных **8a-c** (схема 1).

Исследование биологической активности синтезированных конъюгатов включало в себя оценку их эстеразного профиля (ингибиторной активности в отношении АХЭ (КФ 3.1.1.7), бутирилхолинэстеразы (БХЭ, КФ 3.1.1.8) и структурно близкого фермента – карбоксилэстеразы (КЭ, 3.1.1.1) [18]), изучение связывания конъюгатов с ПАС АХЭ с целью оценки их способности блокировать АХЭ-индуцируемую агрегацию бета-амилоида [19], а также определение антиоксидантной активности конъюгатов в двух тестах: АБТС – оценка радикал-связывающей способности [20] и FRAP (*Ferric Reducing Antioxidant Power*) – оценка железо-восстанавливающей способности [21]. Результаты представлены в табл. 1.

Как видно из табл. 1, все синтезированные конъюгаты являются эффективными ингибиторами АХЭ и БХЭ с сопоставимой активностью в отношении обоих ферментов в отличие от исход-

Таблица 1. Эстеразный профиль конъюгатов **7a–c** и **8a–c**, их антиоксидантные свойства и способность соединений вытеснить пропидий из ПАС *EeAXЭ* (данные представлены как mean \pm SEM, $n = 3$)

Соединение	IC ₅₀ (мкМ) или % ингибирования активности фермента соединением в концентрации 20 мкМ			Вытеснение пропидия из ПАС <i>EeAXЭ</i> (20 мкМ), %	Радикал-связывающая активность в АБТС-тесте, TEAC ^б (IC ₅₀ , мкМ)	Железо-восстанавливающая активность в тесте FRAP, TE ^б
	АХЭ	БХЭ	КЭ ^а , %			
7a	1.25 \pm 0.04	1.68 \pm 0.04	4.1 \pm 0.8	12.1 \pm 0.9	0.97 \pm 0.05 (21.2 \pm 0.9)	0.47 \pm 0.01
7b	1.71 \pm 0.04	1.40 \pm 0.08	3.6 \pm 0.5	13.1 \pm 1.0	1.0 \pm 0.04 (19.1 \pm 0.8)	0.38 \pm 0.03
7c	0.64 \pm 0.05	0.53 \pm 0.02	4.4 \pm 1.3	13.8 \pm 1.0	1.0 \pm 0.03 (19.3 \pm 0.6)	0.43 \pm 0.01
8a	1.40 \pm 0.10	1.88 \pm 0.07	н.а.	9.6 \pm 0.8	1.5 \pm 0.06 (12.5 \pm 0.4)	0.71 \pm 0.02
8b	0.78 \pm 0.06	0.58 \pm 0.03	н.а.	11.4 \pm 0.9	1.2 \pm 0.05 (15.3 \pm 0.7)	0.74 \pm 0.07
8c	0.26 \pm 0.01	0.57 \pm 0.03	н.а.	13.1 \pm 1.0	1.1 \pm 0.04 (16.6 \pm 0.8)	0.68 \pm 0.01
такрин	0.60 \pm 0.05	0.029 \pm 0.002	н.а.	4.4 \pm 0.6	н.а.	н.а.
донепезил	0.040 \pm 0.004	19.2 \pm 3.0	н.а.	10.1 \pm 0.6	н.о.	н.о.
ванилин	[11.2 \pm 1.5%] ^а	[10.6 \pm 1.0%] ^а	н.а.	н.о.	0.45 \pm 0.04 (44.7 \pm 2.4)	0.46 \pm 0.02
Тролокс	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	1.0 (19.2 \pm 0.7)	1.0

^а % Ингибирования соединением в концентрации 20 мкМ. ^б TEAC (*Trolox Equivalent Antioxidant Capacity*) – антиоксидантная способность, выраженная в тролокс-эквивалентах как отношение тангенсов углов наклона для зависимостей снижения концентрации АБТС^{•+}-радикала от концентрации исследуемого соединения и тролокса. IC₅₀, мкМ – концентрация соединения, при которой происходит снижение концентрации АБТС^{•+} на 50%. ^в TE (*Trolox equivalents*, FRAP) – величины железо-восстанавливающей активности, соответствующие отношению концентраций тролокса и исследуемого соединения, вызывающих одинаковый эффект. н.а. – Нет активности. н.о. – Не определяли.

ного соединения такрина, более эффективно ингибирующего БХЭ. При этом увеличение длины спейсера приводит к более существенному возрастанию анти-АХЭ активности, особенно в случае соединений **8a–c** с алкиламиновым спейсером, где анти-АХЭ активность соединения **8c** превышает активность такрина. Конъюгаты не ингибируют (**8a–c**) или проявляют очень слабую ингибиторную активность (**7a–c**) в отношении КЭ, гидролизующей многочисленные лекарственные препараты со сложноэфирной группой, что позволяет исключить нежелательные лекарственные взаимодействия при их применении.

Установлено, что конъюгаты **7a–c** и **8a–c** в концентрации 20 мкМ вытесняют пропидий на уровне и выше референсного соединения донепезила (10.5 \pm 0.8%), причем активность несколько возрастает с увеличением длины спейсера. Полученные результаты свидетельствуют о способности соединений связываться с периферическим

анионным сайтом АХЭ и указывают на их потенциальную способность блокировать АХЭ-индуцируемую агрегацию бета-амилоида (табл. 1). Это представляется крайне важным, поскольку агрегация белков является ключевым процессом в патогенезе многих нейродегенеративных заболеваний [22].

Результаты исследования антиоксидантной активности показали, что в тесте АБТС большинство конъюгатов проявляет высокую радикал-связывающую активность – на уровне или выше стандартного антиоксиданта тролокса. Соединения также проявляют достаточно высокую железо-восстанавливающую активность в тесте FRAP. При этом в обоих тестах соединения **8a–c** (алкиламиновый спейсер) более активны в сравнении с соединениями **7a–c** (алкилиминовый спейсер). Это различие особенно характерно для конъюгатов с коротким спейсером (табл. 1).

Таким образом, нами были синтезированы гибридные соединения на основе молекулы известного антихолинэстеразного препарата такрина, объединенной с фрагментом молекулы антиоксиданта ванилина, с использованием двух типов спейсеров — алкилиминового и алкиламинового. Полученные конъюгаты эффективно ингибируют холинэстеразы, вытесняют пропилий из периферического анионного сайта АХЭ на уровне и выше референсного соединения донепезила, т.е. обладают потенциальными антиагрегантными свойствами, и проявляют высокую антиоксидантную активность на уровне и выше стандартного антиоксиданта тролокса. Сочетание в одной молекуле антихолинэстеразных, антиагрегантных и антиоксидантных свойств позволяет рассматривать данные соединения как перспективные для дальнейшего исследования и оптимизации в качестве мультитаргетных средств терапии БА.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР регистрировали на приборе Bruker DPX-200 (Германия), химические сдвиги приведены в δ -шкале относительно Me_4Si . Температуры плавления определяли на нагревательном столике Бетиуса без коррекции. Упаривание растворов проводили на ротормном испарителе в вакууме водоструйного насоса.

Синтез конъюгатов 7a–c. Смесь аминопроизводного такрина **5a–c** (1.0 ммоль) и 4-гидрокси-3-метоксибензальдегида (ванилина) **6** (152 мг, 1.0 ммоль) в смеси 10 мл бензола и 2 мл метанола кипятили 3 ч. Растворитель упаривали, остаток промывали эфиром, кристаллизовали из смеси хлористый метилен–эфир (1 : 2) и получали конъюгаты **7a–c**.

2-Метокси-4-{{2-(1,2,3,4-тетрагидро-акридин-9-иламино)-этиламино}-метил}-фенол 7a. Порошок желтого цвета, выход 67%, $T_{\text{пл.}} = 81\text{--}83^\circ\text{C}$. $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , δ , м. д.): 1.61–1.98 (м, 4H, CH_2), 2.57–2.83 (м, 2H, CH_2), 2.92–3.16 (м, 2H, CH_2), 3.62–3.78 (м, 2H, CH_2), 3.79–3.89 (м, 2H, CH_2), 3.93 (с, 3H, OCH_3), 4.55–4.75 (м, 1H, NH), 5.27 (уш. с, 1H, OH), 6.81–7.12 (м, 2H, H^{Ar}), 7.20–7.46 (м, 2H, H^{Ar}), 7.53 (т, 1H, J 7.5 Гц, H^{Ar}), 7.93 (д, 1H, J 8.2 Гц, H^{Ar}), 8.03 (д, 1H, J 8.2 Гц, H^{Ar}), 8.06 (с, 1H, =CH). $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , δ , м. д.): 22.67, 22.99, 24.80, 33.63, 49.59, 55.93, 61.06, 108.36, 114.37, 116.68, 120.52, 122.92, 123.83, 124.03, 128.19, 128.36, 128.46, 147.03, 147.59, 149.38, 150.78, 158.39, 162.71.

2-Метокси-4-{{3-(1,2,3,4-тетрагидро-акридин-9-иламино)-пропиламино}-метил}-фенол 7b. Порошок желтого цвета, выход 67%, $T_{\text{пл.}} = 77\text{--}79^\circ\text{C}$. $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , δ , м. д.): 1.63–1.94 (м, 4H, CH_2), 2.06 (квинтет, 2H, J 5.9 Гц, CH_2), 2.56–2.78 (м, 2H, CH_2), 2.96–3.15 (м, 2H, CH_2), 3.56–3.81 (м, 4H,

CH_2), 3.84 (с, 3H, OCH_3), 4.85 (уш. с, 1H, OH), 6.91 (д, 1H, J 8.0 Гц, H^{Ar}), 7.04 (дд, 1H, J 8.0, 1.6 Гц, H^{Ar}), 7.26 (т, 1H, J 3.6 Гц, H^{Ar}), 7.30–7.46 (м, 1H, H^{Ar}), 7.50 (т, 1H, J 7.6 Гц, H^{Ar}), 7.92 (д, 1H, J 8.2 Гц, H^{Ar}), 8.01 (д, 1H, J 8.2 Гц, H^{Ar}), 8.12 (с, 1H, =CH). $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , δ , м. д.): 22.67, 23.00, 25.26, 32.69, 33.39, 48.40, 55.87, 59.92, 108.76, 114.55, 115.67, 120.02, 123.02, 123.65, 123.88, 127.93, 128.36, 128.52, 146.83, 147.79, 149.67, 151.40, 158.10, 161.78.

2-Метокси-4-{{4-(1,2,3,4-тетрагидро-акридин-9-иламино)-бутилимино}-метил}-фенол 7c. Порошок желтого цвета, выход 61%, $T_{\text{пл.}} = 66\text{--}68^\circ\text{C}$. $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , δ , м. д.): 1.57–2.12 (м, 8H, CH_2), 2.54–2.83 (м, 2H, CH_2), 2.93–3.16 (м, 2H, CH_2), 3.41–3.74 (м, 4H, CH_2), 3.87 (с, 3H, OCH_3), 4.15 (уш. с, 1H, OH), 6.91 (д, 1H, J 8.1 Гц, H^{Ar}), 7.05 (дд, 1H, J 8.0, 1.6 Гц, H^{Ar}), 7.22–7.44 (м, 2H, H^{Ar}), 7.54 (т, 1H, J 7.4 Гц, H^{Ar}), 7.95 (т, 2H, J 8.2 Гц, H^{Ar}), 8.14 (с, 1H, =CH). $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , δ , м. д.): 22.30, 22.67, 24.53, 28.10, 29.24, 32.99, 48.88, 55.44, 60.52, 108.72, 114.64, 115.07, 119.59, 122.74, 123.41, 123.58, 127.19, 127.58, 128.33, 146.44, 148.25, 150.23, 150.92, 157.71, 161.32.

Синтез конъюгатов 8a–c. Имины **7a–c** (1.0 ммоль) растворяли в 5 мл метанола, добавляли боргидрид натрия (50 мг) и перемешивали 1 ч при 25°C . Метанол упаривали, добавляли 20 мл хлористого метилена и промывали водой (2×20 мл). Органический слой сушили над безводным сульфатом натрия. Осушитель отфильтровывали, фильтрат упаривали и получали целевые конъюгаты **8a–c**.

2-Метокси-4-{{2-(1,2,3,4-тетрагидро-акридин-9-иламино)-этиламино}-метил}-фенол 8a. Порошок серого цвета, выход 66%, $T_{\text{пл.}} = 154\text{--}156^\circ\text{C}$. $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , δ , м. д.): 1.73–2.02 (м, 4H, CH_2), 2.57–2.71 (м, 2H, CH_2), 2.90 (т, 2H, J 5.4 Гц, CH_2), 2.98–3.15 (м, 2H, CH_2), 3.58 (т, 2H, J 5.4 Гц, CH_2), 3.5 (с, 2H, CH_2), 3.86 (с, 3H, OCH_3), 5.07 (уш. с, 1H, OH), 6.67–7.03 (м, 3H, H^{Ar}), 7.32 (т, 1H, J 8.3 Гц, H^{Ar}), 7.92 (д, 1H, J 8.3 Гц, H^{Ar}), 8.01 (д, 1H, J 8.3 Гц, H^{Ar}). $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , δ , м. д.): 22.78, 23.09, 24.91, 33.68, 48.27, 49.14, 53.42, 55.86, 111.04, 114.57, 115.98, 120.25, 120.96, 122.93, 123.62, 128.42 (2), 131.64, 145.37, 147.10 (2), 151.26, 158.30.

2-Метокси-4-{{3-(1,2,3,4-тетрагидро-акридин-9-иламино)-пропиламино}-метил}-фенол 8b. Порошок белого цвета, выход 80%, $T_{\text{пл.}} = 65\text{--}67^\circ\text{C}$. $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , δ , м. д.): 1.67–2.08 (м, 6H, $3 \times \text{CH}_2$), 2.66 (т, 2H, J 5.4 Гц, CH_2), 2.84 (т, 2H, J 6.1 Гц, CH_2), 3.05 (т, 2H, J 5.9 Гц, CH_2), 3.64 (т, 2H, J 6.1 Гц, CH_2), 3.74 (с, 2H, CH_2), 3.78 (с, 3H, OCH_3), 5.18 (уш. с, 1H, OH), 6.64–6.97 (м, 3H, H^{Ar}), 7.16–7.35 (м, 1H, H^{Ar}), 7.52 (т, 1H, J 7.8 Гц, H^{Ar}), 7.90 (д, 1H, J 8.2 Гц, H^{Ar}), 7.96 (д, 1H, J 8.2 Гц, H^{Ar}). $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , δ , м. д.): 22.63, 23.01, 25.26,

30.85, 33.37, 48.00, 48.78, 54.25, 55.77, 100.85, 114.37, 115.15, 119.75, 120.98, 122.96, 123.51, 127.92, 128.49, 131.53, 145.07, 146.71, 146.82, 151.37, 157.74.

2-Метокси-4-[[4-(1,2,3,4-тетрагидро-акридин-9-иламино)-бутилимино]-метил]-фенол **8c**. Порошок желтого цвета, выход 61%, $T_{пл.} = 66-68^{\circ}\text{C}$. $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , δ , м. д.): 1.57–2.12 (м, 8H, $4 \times \text{CH}_2$), 2.54–2.83 (м, 2H, CH_2), 2.93–3.16 (м, 2H, CH_2), 3.41–3.74 (м, 4H, CH_2), 3.87 (с, 3H, OCH_3), 4.15 (уш. с, 1H, OH), 6.91 (д, 1H, J 8.1 Гц, H^{Ar}), 7.05 (дд, 1H, J 8.0, 1.6 Гц, H^{Ar}), 7.22–7.44 (м, 2H, H^{Ar}), 7.54 (т, 1H, J 7.4 Гц, H^{Ar}), 7.95 (т, 2H, J 8.2 Гц, 2H^{Ar}), 8.14 (с, 1H, =CH). $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , δ , м. д.): 22.30, 22.67, 24.53, 28.10, 29.24, 32.99, 48.88, 55.44, 60.52, 108.72, 114.64, 115.07, 119.59, 122.74, 123.41, 123.58, 127.19, 127.58, 128.33, 146.44, 148.25, 150.23, 150.92, 157.71, 161.32.

Биологические исследования. Для определения эстеразного профиля соединений исследовали их ингибиторную активность в отношении коммерческих препаратов АХЭ эритроцитов человека, БХЭ сыворотки лошади, а также структурно близкого холинэстеразам фермента КЭ печени свиньи (все ферменты производства “Sigma-Aldrich”, США). Активность АХЭ и БХЭ определяли методом Элмана ($\lambda = 412$ нм) [23] с использованием в качестве субстрата ацетилтиохолина (1 мМ) и бутирилтиохолина (1 мМ) соответственно, как детально описано в работе [24]. Условия определения: 100 мМ фосфатный буфер (рН 7.5), 25°C . Активность КЭ определяли спектрофотометрически ($\lambda = 405$ нм) по выделению 4-нитрофенола, субстрат – 1 мМ 4-нитрофенилацетат, как детально описано в [24]. Условия определения: 100 мМ фосфатный буфер (рН 8.0), 25°C . Измерения проводили на микропланшетном ридере FLUOStar Optima (“LabTech”, Германия). Соединения растворяли в ДМСО, инкубационная смесь содержала 2% растворителя. Вычисление IC_{50} проводили с использованием программы Origin 6.1 для Windows (“OriginLab”, США).

Исследование соединений как потенциальных ингибиторов АХЭ-индуцируемой агрегации бета-амилоида проводили флуоресцентным методом путем определения степени вытеснения селективного лиганда йодида пропидия из ПАС АХЭ [25], ответственного за связывание с бета-амилоидом [26], с небольшими модификациями, как детально описано ранее [23]. В качестве источника фермента использовали АХЭ из *Electrophorus electricus* (ЕеАХЭ). В качестве референсного соединения использовали донепезил, который показал 82%-е снижение АХЭ-индуцируемой агрегации бета-амилоида при концентрации 100 мкМ [26]. Измерения проводили в трипликате на микропланшетном ридере FLUOStar Optima (“LabTech”, Германия).

Антирадикальную активность соединений определяли спектрофотометрически по их способности связывать свободные радикалы в АБТС-тесте в соответствии с методом [20], как детально описано ранее [24].

Железо-восстанавливающую способность соединений (метод FRAP) определяли в соответствии с методом [21], по реакции восстановления комплекса $[\text{Fe}^{3+}-(\text{TPTZ})_2]^{3+}$ до $[\text{Fe}^{2+}-(\text{TPTZ})_2]^{2+}$, который имеет интенсивное синее окрашивание с максимумом поглощения при $\lambda = 593$ нм. Метод в модификации для 96-луночного планшета детально описан в работе [11].

Для обоих тестов соединения растворяли в ДМСО и тестировали в диапазоне концентраций $1 \times 10^{-6} - 1 \times 10^{-4}$ М. В качестве стандарта использовали тролокс. Все измерения проводили в 3-х кратном повторе для трех независимых экспериментов.

Величину антирадикальной активности представляли в единицах ТЕАС (*Trolox Equivalent Antioxidant Capacity*, антиоксидантная способность, выраженная в тролокс-эквивалентах), которые получали как отношение тангенсов углов наклона для зависимостей снижения концентрации АБТС $^{\cdot+}$ -радикала от концентрации исследуемого соединения и тролокса. Для всех соединений также определяли величины IC_{50} (концентрация соединения в мкМ, при которой происходит снижение концентрации АБТС $^{\cdot+}$ на 50%).

Железо-восстанавливающая способность соединений представлена в относительных единицах ТЕ (*Trolox Equivalents*), рассчитанных как отношение концентраций тролокса и исследуемого вещества, вызывающих одинаковый эффект.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Исследование выполнено в рамках Государственного задания ИФАВ FFSN-2021-0005, часть работы поддержана грантом РФФИ (проект № 20-03-00590-а). В работе использовалось оборудование ЦКП ИФАВ РАН (соглашение № 14.621.21.0008, идентификатор работ – RFMEFI62114X0008), финансируемого в рамках Государственного задания (тема № FFSN-2021-0005).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bachurin S.O., Bovina E.V., Ustyugov A.A. // Med. Res. Rev. 2017. V. 37. P. 1186–1225. <https://doi.org/10.1002/med.21434>
2. Carreiras M.C., Mendes E., Perry M.J., Francisco A.P., Marco-Contelles J. // Curr. Top. Med. Chem. 2013. V. 13. P. 1745–1770. <https://doi.org/10.2174/15680266113139990135>
3. Rosini M., Simoni E., Minarini A., Melchiorre C. // Neurochem. Res. 2014. V. 39. P. 1914–1923. <https://doi.org/10.1007/s11064-014-1250-1>

4. Agis-Torres A., Solhuber M., Fernandez M., Sanchez-Montero J.M. // *Curr. Neuropharmacol.* 2014. V. 12. P. 2–36.
<https://doi.org/10.2174/1570159X113116660047>
5. Бачурин С.О. // *Вопр. мед. хим.* 2001. Т. 47. № 2. С. 155–197.
6. Knapp M.J., Knopman D.S., Soloman P.R., Pendlebury W.W., Davis C.S., Gracon S.I. // *J. Am. Med. Assoc.* 1994. V. 271. P. 985–991.
<https://doi.org/10.1001/jama.1994.03510370037029>
7. Crismon M.L. // *Ann. Pharmacother.* 1994. V. 28. P. 744–751.
<https://doi.org/10.1177/106002809402800612>
8. Li S., Tan H.Y., Wang N., Zhang Z.J., Lao L., Wong C.W., Feng Y. // *Int. J. Mol. Sci.* 2015. V. 16. P. 26087–26124.
<https://doi.org/10.3390/ijms161125942>
9. Gao C., Ding Y., Zhong L., Jiang L., Geng C., Yao X., Cao J. // *Toxicol. In Vitro.* 2014. V. 28 № 4. P. 667–674.
<https://doi.org/10.1016/j.tiv.2014.02.001>
10. Xie S., Lan J-S., Wang X-B., Jiang N., Dong G., Li Z-R., Wang K.D.G., Guo P-P., Kong L-Y. // *Eur. J. Med. Chem.* 2015. V. 93. P. 42–50.
<https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2015.01.058>
11. Makhaeva G.F., Kovaleva N.V., Rudakova E.V., Boltneva N.P., Lushchekina S.V., Faingold I.I., Poletaeva D.A., Soldatova Y.V., Kotelnikova R.A., Serkov I.V., Ustinov A.K., Proshin A.N., Radchenko E.V., Palyulin V.A., Richardson R.J. // *Molecules.* 2020. V. 25. P. 5891–5911.
<https://doi.org/10.3390/molecules25245891>
12. Huang W.J., Zhang X., Chen W.W. // *Biomed. Rep.* 2016. V. 4. P. 519–522.
<https://doi.org/10.3892/br.2016.630>
13. Guzior N., Wieckowska A., Panek D., Malawska B. // *Curr. Med. Chem.* 2015. V. 22. № 3. P. 373–404.
<https://doi.org/10.3892/br.2016.630>
14. Tai A., Sawano T., Yazama F., Ito H. // *Biochim. Biophys. Acta.* 2011. V. 1810. P. 170–177.
<https://doi.org/10.1016/j.bbagen.2010.11.004>
15. Saad H.B., Kammoun I., Boudawara T., Hakim A., Amara I.B. // *J. Pharmacogn. Phytochem.* 2017. V. 6. № 4. P. 1379–1383.
16. Singh J.C., Kakalij R.M., Kshirsagar R.P., Kumar B.H., Komakula S.S., Diwan P.V. // *Pharm. Biol.* 2015. V. 53. P. 630–636.
<https://doi.org/10.3109/13880209.2014.935866>
17. Fang L., Appenroth D., Decker M., Kiehntopf M., Roegler C., Deufel T., Fleck C., Peng S., Zhang Y., Lehmann J. // *J. Med. Chem.* 2008. V. 51. P. 713–716.
<https://doi.org/10.1021/jm701491k>
18. Махаева Г.Ф., Рудакова Е.В., Ковалева Н.В., Лушчекина С.В., Болтнева Н.П., Прошин А.Н., Щегольков Е.В., Бургаарт Я.В., Салоутин В.И. // *Известия АН, Сер. хим.* 2019. № 5. С. 967–984.
19. Inestrosa N.C., Dinamarca M.C., Alvarez A. // *FEBS J.* 2008. V. 275. № 4. P. 625–632.
<https://doi.org/10.1111/j.1742-4658.2007.06238.x>
20. Re R., Pellegrini N., Proteggente A., Pannala A., Yang M., Rice-Evans C. // *Free Radic. Biol. Med.* 1999. V. 26. P. 1231–1237.
[https://doi.org/10.1016/S0891-5849\(98\)00315-3](https://doi.org/10.1016/S0891-5849(98)00315-3)
21. Benzie I.F.F., Strain J.J. // *Meth. Enzymol.* 1999. V. 299. P. 15–27.
[https://doi.org/10.1016/S0076-6879\(99\)99005-5](https://doi.org/10.1016/S0076-6879(99)99005-5)
22. Шелковникова Т.А., Куликова А.А., Цветков Ф.О., Peters O., Бачурин С.О., Бухман В.Л., Нинкина Н.Н. // *Молек. биол.* 2012. Т. 46. № 3. С. 402–415.
23. Ellman G.L., Courtney K.D., Andres V.Jr., Feather-Stone R.M. // *Biochem. Pharmacol.* 1961. V. 7. P. 88–95.
[https://doi.org/10.1016/0006-2952\(61\)90145-9](https://doi.org/10.1016/0006-2952(61)90145-9)
24. Makhaeva G.F., Kovaleva N.V., Boltneva N.P., Lushchekina S.V., Rudakova E.V., Stupina T.S., Terentiev A.A., Serkov I.V., Proshin A.N., Radchenko E.V., Palyulin V.A., Bachurin S.O., Richardson R.J. // *Bioorg. Chem.* 2020. V. 94. P. 103387.
<https://doi.org/10.1016/j.bioorg.2019.103387>
25. Taylor P., Lappi S. // *Biochemistry.* 1975. V. 14. P. 1989–1997.
<https://doi.org/10.1021/bi00680a029>
26. Bartolini M., Bertucci C., Cavrini V., Andrisano V. // *Biochem. Pharmacol.* 2003. V. 65. P. 407–416.
[https://doi.org/10.1016/S0006-2952\(02\)01514-9](https://doi.org/10.1016/S0006-2952(02)01514-9)

TACRINE DERIVATIVES CONTAINING ANTIOXIDANT FRAGMENT

I. V. Serkov^{a,*}, A. N. Proshin^a, N. V. Kovaleva^a, N. P. Boltneva^a, E. V. Rudakova^a,
G. F. Makhaeva^a, and Academician of the RAS S. O. Bachurin^a

^a*Institute of Physiologically Active Compounds at Federal Research Center of Problems of Chemical Physics and Medicinal Chemistry, Russian Academy of Sciences, 142432 Chernogolovka, Moscow region, Russian Federation*

*E-mail: serkoviv@mail.ru

An approach has been developed for the synthesis of multitarget compounds based on a tacrine molecule conjugated with a fragment of a vanillin molecule using alkylimine or alkylamine linkers with different alkyl chain lengths (C2–C4). The synthesized conjugates effectively inhibit cholinesterases, displace propidium from the peripheral anionic site of acetylcholinesterase having potential antiaggregant properties, and exhibit high antioxidant activity.

Keywords: tacrine, vanillin, cholinesterases, antioxidants

УДК 547.828.1, 547.732.1

СИНТЕТИЧЕСКИЕ ПОДХОДЫ К (3-ТИЕНИЛ)-СОДЕРЖАЩИМ ПРОИЗВОДНЫМ 2,2'-БИПИРИДИНОВ КАК ПОТЕНЦИАЛЬНЫМ МОНОМЕРАМ ДЛЯ ЭЛЕКТРОПОЛИМЕРИЗАЦИИ

© 2022 г. А. П. Криночкин^{1,2,*}, М. И. Валиева^{1,2}, Е. С. Старновская^{1,2}, Я. К. Штайц¹, С. С. Рыбакова¹, Э. Р. Шарафиева^{1,3}, Д. С. Копчук^{1,2}, Г. В. Зырянов^{1,2}, член-корреспондент РАН В. Л. Русинов^{1,2}

Поступило 31.05.2022 г.

После доработки 18.07.2022 г.

Принято к публикации 15.08.2022 г.

Разработаны эффективные синтетические подходы к новым 2,2'-бипиридиновым лигандам, функционализированным 3-тиенильным фрагментом, которые представляют интерес в качестве мономерных звеньев для электрополимеризации. Синтез выполнен с использованием “1,2,4-триазиновой” методологии.

Ключевые слова: 2,2'-бипиридины, 3-тиенильный заместитель, 1,2,4-триазины, гетероциклизация, реакция аза-Дильса–Альдера, реакция Кневенагеля

DOI: 10.31857/S2686953522700133

ВВЕДЕНИЕ

Олиго- и политиофены, а также их производные являются перспективными материалами для применения в органической электронике и молекулярной сенсорике [1–4] благодаря своим подходящим электрохимическим и механическим свойствам, в том числе высокой устойчивости к воздействию окружающей среды. Отдельный интерес представляют поли/олигомеры, в составе которых содержатся фрагменты олигопиридина [5]. В ряде случаев эти фрагменты могут быть одновременно введены в состав одного полимера [6], например, с целью получения материалов для электрокатализа [7]. Также следует отметить, что рутениевые комплексы лигандов, включающих остатки тиофена и пиридина, перспективны благодаря возможностям связывания теломерных G-квадруплексов ДНК человека [8], а также в качестве материалов для создания покрытий для

формирования нанокомпозитов золота и серебра в различных средах [9].

Однако синтез структур, одновременно включающих фрагменты 2,2'-бипиридина и 3-тиенила, представлен к настоящему времени лишь в ограниченном количестве публикаций [10–13]. В данной статье мы предлагаем удобные синтетические подходы к потенциальным мономерам 2,2'-бипиридинового ряда с 3-тиенильным заместителем.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для синтеза целевых структур мы использовали “1,2,4-триазиновую” методологию [14, 15]. Так, первой стадией синтеза 2,2'-бипиридина **1** с непосредственно связанным с ним 3-тиенильным фрагментом является гетероциклизация 2-бром-1-(тиофен-3-ил)этанона **2** с двумя эквивалентами гидразида пиколиновой кислоты (схема 1). Такой подход к 3,6-дизамещенным 1,2,4-триазинам известен достаточно давно [16]. В данном случае была использована процедура, предполагающая нагрев исходных реагентов в диметилформамиде (ДМФА) в отсутствие дополнительных реагентов [17], что позволяет избежать образования побочных продуктов — дигидразонов арилглиоксаля [18, 19]. Последующая реакция аза-Дильса–Альдера промежуточного триазина **3** с 2,5-норборнадиеном позволила получить C5-тиофензамещенный целевой 2,2'-бипиридин **1**.

¹Уральский федеральный университет, 620002 Екатеринбург, Россия

²Институт органического синтеза, Уральское отделение Российской академии наук, 620219 Екатеринбург, Россия

³Уральский Медицинский университет Министерства здравоохранения Российской Федерации, 620028 Екатеринбург, Россия

*E-mail: a.p.krinochkin@urfu.ru

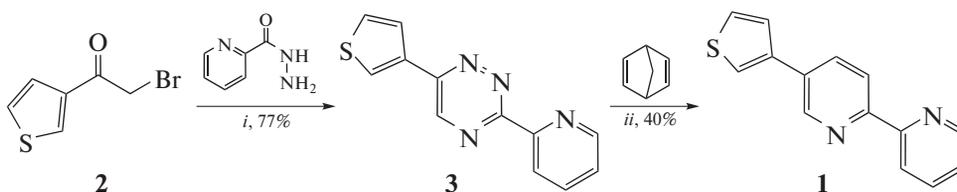


Схема 1. Реагенты и условия: *i* – ДМФА, 120°C, 10 ч; *ii* – 1,2-дихлорбензол, 180°C, 24 ч.

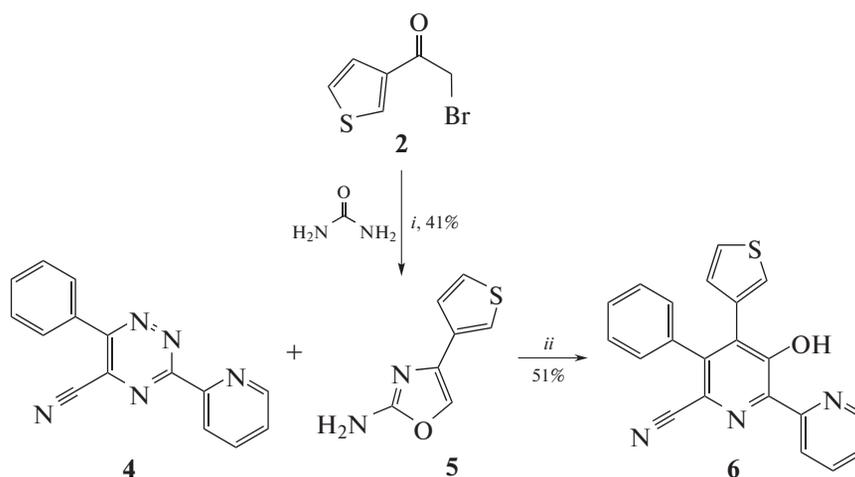


Схема 2. Реагенты и условия: *i* – CH₃CN, 80°C, 16 ч; *ii* – 155°C, без растворителя.

Относительно низкий выход (40%) продукта **1** в данном случае обусловлен необходимостью использования достаточно высококипящего растворителя – 1,2-дихлорбензола вместо *o*-ксилола, часто используемого в подобных случаях [20], ввиду заметного электронодонорного характера фрагмента 3-тиенила.

Также разработан еще один подход, который включает применение недавно обнаруженной нами реакции 1,2,4-триазин-5-карбонитрилов с производными 2-амино-4-арилорксазолов как диенофилами, одностадийно приводящей к 4-арил-3-гидроксипиридинам [21]. В данном случае путем реакции 5-циано-1,2,4-триазина **4** [22] с ранее не описанным 4-(3-тиенил)оксазолом **5** был получен 2,2'-бипиридин **6**, имеющий в положении С4 фрагмент 3-тиенила (схема 2).

Выход продукта **6** составил 51%, что соответствует средним значениям выходов соединений в аналогичных ранее описанных превращениях, когда 2-амино-4-арилорксазолы используются в качестве диенофилов [21].

Наконец, в данной работе предложен третий метод получения тиофен-замещенных 2,2'-бипиридинов, который основан на использовании реакции Кневенагеля [23, 24] между натриевой солью 3-ацетилтиофена, получаемой *in situ*, и производным 2,2'-бипиридин-5-карбальдегида. Для этого в качестве

исходного соединения использовали ранее описанный 3-(5-метоксикарбонилпиридин-2-ил)-1,2,4-триазин **7** [25] (схема 3). Так, реакцией *aza*-Дильса–Альдера между соединением **7** и 1-морфолиноциклопентеном получен 2,2'-бипиридин **8**. Следует отметить необходимость модификации синтетической процедуры в данном случае по сравнению с соединениями, имеющими сложноэфирную группу в положении С6 остатка 2-пиридила [26]. А именно, для ароматизации нового пиридинового кольца требуется кратковременное нагревание в ледяной уксусной кислоте. Ранее такая процедура применялась, например, при использовании 1,2,4-триазин-5-карбонитрилов в качестве исходных соединений в данной реакции [22]. Последующее восстановление сложноэфирной группы, согласно описанной ранее процедуре [27], привело к образованию гидроксиметилбипиридина **9**. Выход продукта, равный 40%, в данном случае обусловлен конкурентной реакцией щелочного гидролиза сложноэфирной группы. Дальнейшее окисление соединения **9** активированным MnO₂ [28] привело к формированию альдегида **10**. На последней стадии по реакции Кневенагеля между альдегидом **10** и 3-ацетилтиофеном был получен целевой 2,2'-бипиридин **11**.

Структура всех полученных соединений была подтверждена на основании данных спектроско-

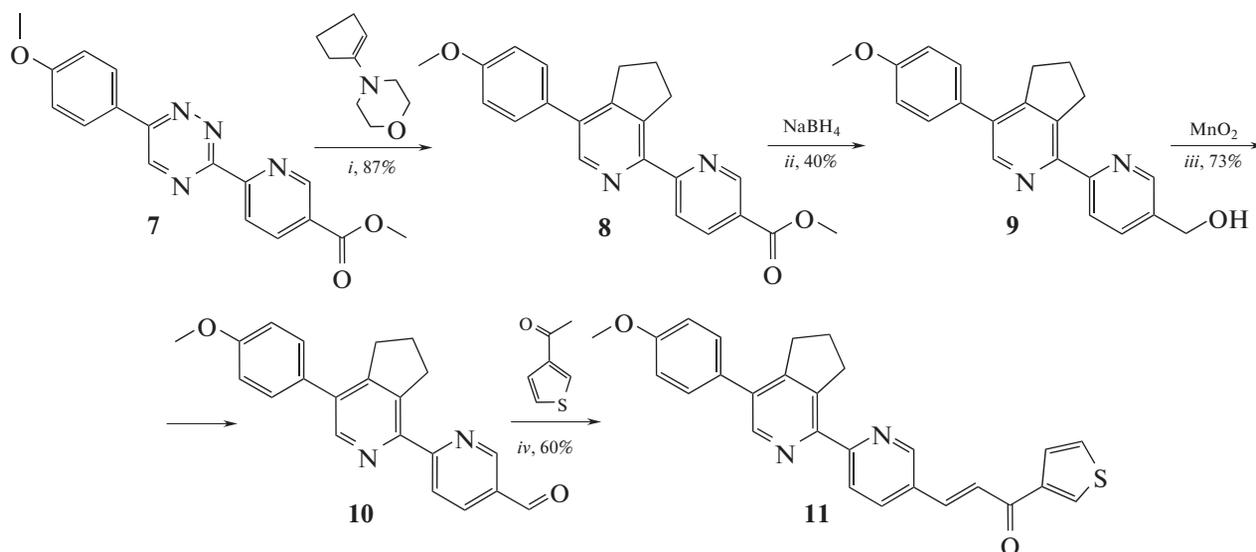


Схема 3. Реагенты и условия: *i* – *o*-ксилол, 143°C, 10 ч, затем AcOH, 118°C, 5–10 мин; *ii* – EtOH + CHCl₃ (8 : 1 (об.)), кипячение, 10 ч, затем EtOH, кипячение, 10 ч; *iii* – 1,2-дихлорэтан, 50°C, 12 ч; *iv* – NaOH/EtOH + H₂O (9 : 1 (об.)), комнатная температура, 24 ч.

пии ¹H, ¹³C ЯМР, масс-спектрометрии и элементного анализа. Так, для бипиридина **1** в спектре ¹H ЯМР могут быть отмечены сигналы протонов остатка 3-тиенила, а также 5-замещенного 2,2'-бипиридина. В случае соединения **6** в спектре ¹H ЯМР присутствуют сигналы протонов остатков 3-тиенила и 2-пиридила, а также фенильного заместителя. Соединение **11** характеризуется наличием в спектре ¹H ЯМР сигналов протонов алкенового фрагмента в области 7.82 и 8.07 м. д., КССВ (константа спин-спинового взаимодействия) между ними составляет 15.6 Гц, что соответствует *транс*-конфигурации данного фрагмента. Кроме этого, в спектре ¹H ЯМР имеются сигналы протонов алифатического карбоцикла в области 2.00–3.47 м. д., остатка 4-метоксифенила, АВХ-системы пиридинового кольца, остатка 3-тиенила, а также синглет протона фрагмента 6,7-дигидро-5*H*-циклопента[с]пиридина.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, продемонстрирована возможность использования “1,2,4-триазиновой” методологии для получения новых 2,2'-бипиридиновых лигандов, содержащих в своей структуре фрагмент 3-тиенила. Синтез осуществлен или в результате использования синтонов, заранее включающих остаток 3-тиенила, или за счет его последующего введения на различных стадиях (реакция *aza*-Дильса–Альдера или модификация альдегидной группы в составе готового бипиридина). Полученные структуры являются перспек-

тивными в качестве мономерных звеньев для электрополимеризации.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ¹H и ¹³C ЯМР записаны на спектрометрах Bruker Avance-400 (400 МГц) и Bruker Avance-500 (500 МГц), внутренний стандарт – SiMe₄. Масс-спектры (тип ионизации – электроспрей) записаны на приборе MicrOTOF-Q II фирмы “Bruker Daltonics” (Бремен, Германия). Элементный анализ выполнен на СНN-анализаторе PE 2400 II фирмы Perkin Elmer (Уолтем, США). Исходные соединения **2** [29], **4** [22] и **7** [25] были синтезированы по описанным методикам. Все остальные реагенты коммерчески доступны. Для очистки соединений колоночной хроматографией была использована смесь хлористый метилен : этилацетат (9 : 1 (об.)).

5-(3-Тиенил)-2,2'-бипиридин 1. 1,2,4-Триазин **3** (303 мг, 1.26 ммоль) суспендировали в 1,2-дихлорбензоле (25 мл). К суспензии добавили 2,5-норборнадиен (6.30 ммоль, 0.64 мл) и полученную смесь кипятили 8 ч. Затем добавили вторую порцию 2,5-норборнадиена (6.30 ммоль, 0.64 мл) и полученную смесь кипятили еще 8 ч. Затем добавили третью порцию 2,5-норборнадиена (6.30 ммоль, 0.64 мл) и полученную смесь кипятили еще 8 ч. Растворитель удаляли при пониженном давлении, продукт очищали методом колоночной хроматографии, *R_f* = 0.7). Аналитический образец был получен перекристаллизацией из ацетонитрила. Выход 120 мг (0.50 ммоль, 40%). ¹H ЯМР (DMCO-*d*₆, δ, м. д.): 7.38–7.40 (м, 1H, H-5'), 7.61–

7.64 (м, 2H, H-5^{тиофен}, H-3), 7.88–7.91 (ддд, 1H, H-4', ³J 8.0 Гц, 8.0 Гц, ⁴J 1.8 Гц), 7.97–7.98 (м, 1H, H-2^{тиофен}), 8.18–8.20 (м, (1H, H-4^{тиофен}), 8.42–8.44 (м, 2H, H-4, H-3'), 8.64–8.65 (м, (H, H-6')), 9.01 (д, 1H, ⁴J 1.8 Гц, H-6). Масс-спектр (m/z , $I_{\text{отн.}}$, %): 239.07 [M + H]⁺. Найдено, %: C, 70.58; H, 4.21; N, 11.74. Вычислено для C₁₄H₁₀N₂S, %: C, 70.56; H, 4.23; N 11.76.

3-(Пиридин-2-ил)-6-(3-тиенил)-1,2,4-триазин 3. Смесь соединения **2** (335 мг, 1.63 ммоль) и гидразида пиридин-2-карбоновой кислоты (448 мг, 3.27 ммоль) в ДМФА перемешивали при 120°C в течение 10 ч в атмосфере аргона. Затем растворитель упарили при пониженном давлении. Продукт был очищен колоночной хроматографией, $R_f = 0.4$. Выход 303 мг (1.26 ммоль, 77%). ¹H ЯМР (DMCO-*d*₆, δ, м. д.): 7.61–7.64 (м, 1H, H-5^{Py}), 7.84–7.87 (м, 1H, H-5^{тиофен}), 8.01–8.05 (м, 1H, H-4^{тиофен}), 8.07 (ддд, 1H, ³J 8.0 Гц, 8.0 Гц, ⁴J 2.0 Гц, H-4^{Py}), 8.48 м (1H, H-3^{Py}), 8.65–8.68 (м, 1H, H-2^{тиофен}), 8.82–8.85 (м, 1H, H-6^{Py}), 9.51 (с, 1H, H-5). Масс-спектр, (m/z , $I_{\text{отн.}}$, %): 241.06 [M + H]⁺.

2-Амино-4-(3-тиенил)оксазол 5 получен по ранее предложенной методике [30] для аналогичных соединений. $T_{\text{пл.}} = 176–178^\circ\text{C}$. Выход 185 мг (1.11 ммоль, 41%). ¹H ЯМР (CDCl₃, δ, м. д.): 4.67–5.00 (уш. с, 2H, NH₂), 7.20–7.25 (м, 1H, H-4^{тиофен}), 7.30–7.36 (м, 2H, H-5^{тиофен}, H-5), 7.49–7.53 (м, 1H, H-2^{тиофен}). ¹³C ЯМР (DMSO-*d*₆, δ, м. д.): 120.5, 125.7, 127.2, 127.3, 134.1, 136.1, 161.9. Масс-спектр, (m/z , $I_{\text{отн.}}$, %): 167.01 [M + H]⁺. Найдено, %: C, 50.47; H, 3.51; N, 16.71. Вычислено для C₇H₆N₂OS, %: C, 50.59; H, 3.64; N, 16.86.

3-Гидрокси-4-(3-тиенил)-5-фенил-2,2'-бипиридин-6-карбонитрил 6. Смесь 5-циано-1,2,4-триазина **4** (100.0 мг, 0.39 ммоль) и 2-аминооксазола **5** (70.5 мг, 0.42 ммоль) перемешивали в атмосфере аргона при 155°C в течение 8 ч в отсутствие растворителя. Продукт был очищен колоночной хроматографией, $R_f = 0.7$. Аналитический образец был получен перекристаллизацией из этанола. $T_{\text{пл.}} = 240–242^\circ\text{C}$. Выход 70 мг (0.20 ммоль, 51%). ¹H ЯМР (CDCl₃, δ, м. д.): 6.89–6.90 (дд, 1H, H-5^{тиофен}), 7.15–7.16 (м, 1H, H-2^{тиофен}), 7.18–7.20 (м, 1H, H-4^{тиофен}), 7.23–7.25 (м, 2H, Ph), 7.34–7.36 (м, 3H, Ph), 7.45–7.48 (м, 1H, H-5'), 8.01–8.04 (м, 1H, H-4'), 8.51–8.52 (м, 1H, H-3'), 8.72–8.74 (д, 1H, ³J 8.5 Гц, H-6'). ¹³C ЯМР (CDCl₃, δ, м. д.): 117.6, 121.7, 123.4, 124.2, 124.3, 127.1, 128.5, 128.8, 129.3, 129.9, 132.2, 133.1, 135.0, 137.3, 138.7, 142.9, 144.9, 156.6, 157.1. Масс-спектр, (m/z , $I_{\text{отн.}}$, %): 356.07 [M + H]⁺. Найдено, %: C, 70.98; H, 3.71; N, 11.84. Вычислено для C₂₁H₁₄N₃OS, %: C, 70.97; H, 3.69; N, 11.82.

Метил 6-{4-(4-метоксифенил)-6,7-дигидро-5H-циклопента[с]пиридин-1-ил}никотинат 8. 1,2,4-

Триазин **7** (663 мг, 2.06 ммоль) суспендировали в *o*-ксилоле (25 мл). К суспензии добавили 1-морфолиноциклопентен (10.3 ммоль, 1.65 мл) и полученную смесь кипятили 10 ч. Растворитель удалили при пониженном давлении, к остатку добавили ледяную уксусную кислоту и полученную смесь кипятили в течение 5–10 мин. Затем растворитель удаляли при пониженном давлении и продукт очищали колоночной хроматографией, $R_f = 0.8$. Выход 645 мг (1.79 ммоль, 87%). ¹H ЯМР (DMCO-*d*₆, δ, м. д.): 2.05–2.14 (м, 2H, CH₂-6), 3.04 (т, 2H, ³J 7.6 Гц, CH₂-7), 3.51 (т, 2H, ³J 7.6 Гц, CH₂-5), 3.85 (с, 3H, OCH₃), 3.95 (с, 3H, OCH₃), 6.98–7.04 (м, 2H, C₆H₄OCH₃), 7.41–7.48 (м, 2H, C₆H₄OCH₃), 8.36 (дд, 1H, ³J 8.4 Гц, ⁴J 2.0 Гц, H-4'), 8.45 (с, 1H, H-6), 8.47 (д, 1H, ³J 8.4 Гц, H-3'), 9.19 (д, 1H, ⁴J 2.0 Гц, H-6'). Масс-спектр, (m/z , $I_{\text{отн.}}$, %): 361.16 [M + H]⁺.

{6-[4-(4-Метоксифенил)-6,7-дигидро-5H-циклопента[с]пиридин-1-ил]пиридин-3-ил}метанол 9. К раствору бипиридина **8** (308 мг, 0.85 ммоль) в 50 мл смеси этилового спирта и хлороформа (8 : 1) добавляли NaBH₄ (162 мг, 4.27 ммоль) и полученную смесь перемешивали при кипячении в течение 8 ч. Растворитель удаляли при пониженном давлении. Остаток суспендировали в 40 мл этилового спирта, к смеси добавили NaBH₄ (81 мг, 2.13 ммоль) и полученную смесь перемешивали при кипячении в течение 8 ч. Растворитель удаляли при пониженном давлении, к осадку добавляли воду и продукт экстрагировали хлористым метиленом. Полученный продукт использовали на следующей стадии без дополнительной очистки. Выход 110 мг (0.33 ммоль, 40%). ¹H ЯМР (CDCl₃, δ, м. д.): 2.02–2.12 (м, 2H, CH₂-6), 3.03 (т, 2H, ³J 7.6 Hz, CH₂-7), 3.38 (м, 2H, ³J 7.6 Гц, CH₂-5), 3.86 (с, 3H, OCH₃), 4.73 (с, 2H, CH₂OH), 6.98–7.03 (м, 2H, C₆H₄OCH₃), 7.40–7.46 (м, 2H, C₆H₄OCH₃), 7.75 (дд, 1H, ³J 8.0 Гц, ⁴J 1.6 Гц, H-4'), 8.07 (д, 1H, ³J 8.0 Гц, H-3'), 8.51 (с, 1H, H-6), 8.62 (д, 1H, ⁴J 1.6 Гц, H-6'). Масс-спектр, (m/z , $I_{\text{отн.}}$, %): 333.15 [M + H]⁺.

6-{4-(4-Метоксифенил)-6,7-дигидро-5H-циклопента[с]пиридин-1-ил}никотинальдегид 1. К раствору гидроксиметилбипиридина **9** (110 мг, 0.33 ммоль) в 40 мл 1,2-дихлорэтана добавили MnO₂ (288 мг, 3.31 ммоль), полученную смесь перемешивали при 50°C в течение 12 ч. Прохождение реакции контролировалось по ТСХ (элюент – смесь хлористый метилен : этилацетат (9 : 1)). Затем реакционную массу отфильтровывали, фильтрат упаривали при пониженном давлении. Полученный продукт использовали на следующей стадии без дополнительной очистки. $T_{\text{пл.}} = 108–110^\circ\text{C}$. Выход 80 мг (0.24 ммоль, 73%). ¹H ЯМР (DMCO-*d*₆, δ, м. д.): 2.05–2.15 (м, 2H, CH₂-6), 3.06 (т, 2H, ³J 7.6 Гц, CH₂-7), 3.53 (т, 2H, ³J 7.6 Гц, CH₂-5), 3.86

(с, 3H, OCH₃), 7.00–7.06 (м, 2H, C₆H₄OCH₃), 7.45–7.51 (м, 2H, C₆H₄OCH₃), 8.33 (дд, 1H, ³J 8.0 Гц, ⁴J 1.2 Гц, Н-4'), 8.49 (с, 1H, Н-6), 8.55 (д, 1H, ³J 8.0 Гц, Н-3'), 9.15 (д, 1H, ⁴J 1.2 Гц, Н-6'), 10.18 (с, 1H, CHO). ¹³С ЯМР (CDCl₃, δ, м. д.): 25.4, 32.7, 33.8, 55.4, 114.2, 123.1, 129.8, 129.8, 130.0, 134.3, 136.1, 140.8, 146.8, 148.8, 151.3, 153.3, 159.5, 163.1, 190.8. Масс-спектр, (*m/z*, *I*_{отн.}, %): 331.13 [M + H]⁺. Найдено, %: С, 76.24; Н, 5.36; N, 8.35. Вычислено для C₂₁H₁₈N₂O₂, %: С, 76.34; Н, 5.49; N, 8.48.

(*E*)-3-{5-[4-(4-метоксифенил)-6,7-дигидро-5H-циклопента[с]пиридин-1-ил]пиридин-2-ил}-1-(3-тиенил)проп-2-ен-1-он **11**. К раствору 3-ацетилтиофена (45 мг, 0.36 ммоль) и альдегида **10** (118 мг, 0.36 ммоль) в этаноле (9 мл) добавляли раствор гидроксида натрия (21 мг, 0.54 ммоль) в воде (1 мл). Полученную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 24 ч. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали этиловым спиртом и высушивали при пониженном давлении. Аналитический образец получен перекристаллизацией из этанола. *T*_{пл.} > 250°C. Выход 94 мг (0.21 ммоль, 60%). ¹H ЯМР (DMCO-*d*₆, δ, м. д.): 2.00–2.08 (м, 2H, CH₂-6), 3.03 (т, 2H, ³J 7.6 Гц, CH₂-7), 3.47 (т, 2H, ³J 7.6 Гц, CH₂-5), 3.83 (с, 3H, OCH₃), 7.06–7.11 (м, 2H, C₆H₄OCH₃), 7.53–7.58 (м, 2H, C₆H₄OCH₃), 7.69–7.74 (м, 2H, Н-4,5^{тиофен}), 7.82 и 8.07 (оба д, 1H, CH=CH, ³J 15.6 Гц), 8.41 (д, 1H, Н-3', ³J 7.2 Гц), 8.49 (дд, 1H, ³J 8.4 Гц, ⁴J 2.0 Гц, Н-4'), 8.54 (с, 1H, Н-6), 8.89–8.91 (м, 1H, Н-2^{тиофен}), 9.13 (д, 1H, ⁴J 2.0 Гц, Н-6'). ¹³С ЯМР (CDCl₃, δ, м. д.): 25.5, 32.7, 33.5, 55.4, 114.2, 122.9, 124.1, 126.7, 127.5, 129.3, 129.7, 130.0, 132.4, 133.8, 134.6, 140.0, 140.4, 142.9, 146.7, 149.3, 149.4, 153.1, 159.4, 159.7, 183.3. Масс-спектр, (*m/z*, *I*_{отн.}, %): 439.15 [M + H]⁺. Найдено, %: С, 73.94; Н, 5.07; N, 6.37. Вычислено для C₁₄H₁₀N₂S, %: С, 73.95; Н, 5.06; N, 6.39.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 20-13-00142).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Sirringhaus H., Tessler N., Friend R.H.* // *Science*. 1998. V. 280. P. 1471–1474. <https://doi.org/10.1126/science.280.5370.1741>
2. *Somani P.R., Radhakrishnan S.* // *Mater. Chem. Phys.* 2003. V. 77. P. 117–133. [https://doi.org/10.1016/S0254-0584\(01\)00575-2](https://doi.org/10.1016/S0254-0584(01)00575-2)
3. *McQuade D.T., Pullen A.E., Swager T.M.* // *Chem. Rev.* 2000. V. 100. № 7. P. 2537–2574. <https://doi.org/10.1021/cr9801014>
4. *Pathiranaage T.M.S.K., Dissanayake D.S., Niermann C.N., Ren Y., Biewer M.C., Stefan M.C.* // *J. Polym. Sci., A*. 2017. V. 55. P. 3327–3346. <https://doi.org/10.1002/pola.28726>
5. *Yamamoto T., Maruyama T., Zhou Z., Ito T., Fukuda T., Yoneda Y., Begum F., Ikeda T., Sasaki S., Takezoe H., Fukuda A., Kubota K.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1994. V. 116. P. 4832–4845. <https://doi.org/10.1021/ja00090a031>
6. *Abd-El-Aziz A.S., Dalgakiran S., Vandell M., Owen E.M., Wagner B.D.* // *J. Electrochem. Soc.* 2013. V. 160. № 3. G61–G67. <https://doi.org/10.1149/2.004304jes>
7. *Wang J., Keene F.R.* // *Electrochim. Acta*. 1996. V. 41. № 16. P. 2563–2569. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(96\)00070-9](https://doi.org/10.1016/0013-4686(96)00070-9)
8. *Wang X., Pei L., Fan X., Shi S.* // *Inorg. Chem. Commun.* 2016. V. 72. P. 7–12. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2016.07.010>
9. *Mayer C.R., Dumas E., Miomandre F., Méallet-Renault R., Warmont F., Vigneron J., Pansu R., Etcheberry A., Sécheresse F.* // *New J. Chem.* 2006. V. 30. P. 1628–1637. <https://doi.org/10.1039/B607889C>
10. *Wang J., Pappalardo M., Keene F.R.* // *Aust. J. Chem.* 1995. V. 48. № 8. P. 1425–1436. <https://doi.org/10.1071/CH9951425>
11. *Prasad K.S., Pillai R.R., Shivamallu C., Prasad S.K., Jain A.S., Pradeep S., Armačić S., Armačić S.J., Srinivasa C., Kallimani S., Amachawadi R.G., Ankegowda V.M., Marraiki N., Elgorban A.M., Syed A.* // *Molecules*. 2020. V. 25. № 12. P. 2865. <https://doi.org/10.3390/molecules25122865>
12. *Zhao K., Xu X.-P., Zhu S.-L., Shi D.-Q., Zhang Y., Ji S.-J.* // *Synthesis*. 2009. V. 16. P. 2697–2708. <https://doi.org/10.1055/s-0029-1216873>
13. *O'Sullivan T.J., Djukic B., Dube P.A., Lemaire M.T.* // *Can. J. Chem.* 2009. V. 87. P. 533–538. <https://doi.org/10.1139/V09-012>
14. *Prokhorov A.M., Kozhevnikov D.N.* // *Chem. Heterocycl. Compd.* 2012. V. 48. P. 1153–1176. <https://doi.org/10.1007/s10593-012-1117-9>
15. *Anderson E.D., Boger D.L.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2011. V. 133. № 31. P. 12285–12292. <https://doi.org/10.1021/ja204856a>
16. *Saraswathi T.V., Srinivasan V.R.* // *Tetrahedron*. 1977. V. 33. P. 1043–1051. [https://doi.org/10.1016/0040-4020\(77\)80223-8](https://doi.org/10.1016/0040-4020(77)80223-8)
17. *Shtaitz Y.K., Savchuk M.I., Kopchuk D.S., Taniya O.S., Santra S., Zyryanov G.V., Suvorova A.I., Rusinov V.L., Chupakhin O.N.* // *Russ. J. Org. Chem.* 2020. V. 56. № 3. P. 548–551. <https://doi.org/10.1134/S1070428020030306>
18. *Kopchuk D.S., Kovalev I.S., Zyryanov G.V., Khasanov A.F., Medvedevskikh A.S., Rusinov V.L., Chupakhin O.N.* // *Chem. Heterocycl. Compd.* 2013. V. 49. P. 500–502. <https://doi.org/10.1007/s10593-013-1275-4>
19. *Korotkikh N.I., Chervinskiy A.Y., Baranov S.N., Kaplan L.M., Shvayka O.P.* // *J. Org. Chem. USSR*. 1979. V. 15. P. 860.
20. *Kozhevnikov V.N., Shabunina O.V., Kopchuk D.S., Ustinova M.M., König B., Kozhevnikov D.N.* // *Tetrahedron*.

2008. V. 64. № 37. P. 8963–8973.
<https://doi.org/10.1016/j.tet.2008.06.040>
21. Krinochkin A.P., Reddy G.M., Kopchuk D.S., Slepukhin P.A., Shtaitz Y.K., Khalymbadzha I.A., Kovalev I.S., Kim G.A., Ganebnykh I.N., Zyryanov G.V., Chupakhin O.N., Charushin V.N. // *Mendeleev Commun.* 2021. V. 31. P. 542–544.
<https://doi.org/10.1016/j.mencom.2021.07.035>
22. Kozhevnikov V.N., Kozhevnikov D.N., Nikitina T.V., Rusinov V.L., Chupakhin O.N., Zabel M., König B. // *J. Org. Chem.* 2003. V. 68. № 7. P. 2882–2888.
<https://doi.org/10.1021/jo0267955>
23. Heravi M.M., Janati F., Zadsirjan V. // *Monatsh. Chem.* 2020. V. 151. P. 439–482.
<https://doi.org/10.1007/s00706-020-02586-6>
24. van Beurden K., de Koning S., Molendijk D., van Schijndel J. // *Green Chem. Lett. Rev.* 2020. V. 13. № 4. P. 349–364.
<https://doi.org/10.1080/17518253.2020.1851398>
25. Kozhevnikov D.N., Shabunina O.V., Kopchuk D.S., Slepukhin P.A., Kozhevnikov V.N. // *Tetrahedron Lett.* 2006. V. 47. № 39. P. 7025–7029.
<https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2006.07.111>
26. Kopchuk D.S., Krinochkin A.P., Kozhevnikov D.N., Slepukhin P.A. // *Polyhedron.* 2016. V. 118. P. 30–36.
<https://doi.org/10.1016/j.poly.2016.07.025>
27. Kopchuk D.S., Pavlyuk D.E., Kovalev I.S., Zyryanov G.V., Rusinov V.L., Chupakhin O.N. // *Can. J. Chem.* 2016. V. 94. № 7. P. 599–603.
<https://doi.org/10.1139/cjc-2015-0576>
28. Kopchuk D.S., Kim G.A., Kovalev I.S., Santra S., Zyryanov G.V., Majee A., Rusinov V.L., Chupakhin O.N. // *Can. J. Chem.* 2018. V. 96. P. 419–424.
<https://doi.org/10.1139/cjc-2017-0485>
29. Deng L., Kleij A.W., Yang W. // *Chem. Eur. J.* 2018. V. 24. Is. 72. P. 19156–19161.
<https://doi.org/10.1002/chem.201805295>
30. Turner W.W., Arnold L.D., Maag H., Zlotnick A. Patent WO 2015138895A. 2015.

THE SYNTHETIC APPROACHES TO (3-THIENYL)-CONTAINING 2,2'-BIPYRIDINES AS POTENTIAL MONOMERS FOR ELECTROPOLYMERIZATION

A. P. Krinochkin^{a,b,#}, M. I. Valieva^{a,b}, E. S. Starnovskaya^{a,b}, Ya. K. Shtaitz^a, S. S. Rybakova^a,
E. R. Sharafieva^{a,c}, D. S. Kopchuk^{a,b}, G. V. Zyryanov^{a,b},
and Corresponding Member of the RAS V. L. Rusinov^{a,b}

^aUral Federal University, 620002 Ekaterinburg, Russian Federation

^bI. Ya. Postovskiy Institute of Organic Synthesis of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences,
620219 Ekaterinburg, Russian Federation

^cUral State Medical University, Ministry of Healthcare of the Russian Federation, 620028 Ekaterinburg, Russian Federation

[#]E-mail: a.p.krinochkin@urfu.ru

The efficient synthetic approaches to new 2,2'-bipyridine ligands functionalized with a 3-thienyl moiety have been developed. These compounds are of interest as monomeric units for electropolymerization. The “1,2,4-triazine” methodology was used for the synthesis.

Keywords: 2,2'-bipyridines, 3-thienyl substituent, 1,2,4-triazine, heterocyclization, *aza*-Diels–Alder reaction, Knoevenagel reaction

УДК 547.831

СИНТЕЗ 1-ЗАМЕЩЕННЫХ 3*H*-НАФТО[1,2,3-*de*]ХИНОЛИН-2,7-ДИОНОВ© 2022 г. С. А. Черненко¹, А. Л. Шацаускас², А. С. Костюченко², А. С. Фисюк^{1,*}

Поступило 30.06.2022 г.

После доработки 19.10.2022 г.

Принято к публикации 27.10.2022 г.

Разработан способ получения 1-тозил-3*H*-нафто[1,2,3-*de*]хинолин-2,7-дионов, основанный на реакции *N*-(9,10-антрахинон-1-ил)хлорацетамида с *p*-толуолсульфинатом натрия. Установлено, что нуклеофильное замещение тозильной группы на азотистые и кислородные нуклеофилы протекает в мягких условиях. Реакцией этих соединений с аминами, фенолом, гидроксидом натрия, азидом натрия получены соответствующие 1-замещенные 3*H*-нафто[1,2,3-*de*]хинолин-2,7-дионы.

Ключевые слова: антрахинон, реакция Кэмпса, внутримолекулярная циклизация, нуклеофильное замещение

DOI: 10.31857/S2686953522700145

Ализарин и его производные являются структурной основой для большого количества красителей, пигментов и аналитических реагентов [1, 2]. К числу таких соединений относятся 1-амино-3*H*-нафто[1,2,3-*de*]хинолин-2,7-дионы, используемые как люминесцентные хемосенсоры для определения фторид- и ацетат-анионов [3], катионов Hg²⁺ [4], Ni²⁺ [5], Cu²⁺ [5, 6], а также флуоресцентных пигментов для окрашивания полимеров [7]. В их ряду найдены вещества, обладающие противовирусной активностью [8], являющиеся ингибиторами киназы 1, регулирующей сигнал апоптоза (ASK1) [9]. В структуру 1-амино-3*H*-нафто[1,2,3-*de*]хинолин-2,7-диона встроен фрагмент 3-аминопиридин-2(1*H*)-она, производные которого используются как красители в иммуноферментном анализе [10], для гистохимического окрашивания тканей [11], в синтезе более сложных соединений [12, 13], проявляют антиоксидантную активность [10].

Для получения 3*H*-нафто[1,2,3-*de*]хинолин-2,7-дионов хорошо зарекомендовали себя два подхода: первый из них (а) основан на реакции Кэмпса [14–19], второй (б) – на нуклеофильном замещении галогена, нитрогруппы или сульфогруппы в положении 1 (схема 1) [3, 20–22]. Как правило, такие реакции протекают при длительном нагревании с невысокими выходами.

Замещение галогена на тозильную группу в соединениях **1a–c** ранее не исследовалось. Мы изучили взаимодействие *N*-(9,10-антрахинон-1-ил)хлорацетамидов **1a–c** с *p*-толуолсульфинатом натрия при нагревании в ДМФА. Оказалось, что промежуточно образующиеся тозилацетамиды **2a–c** в условиях реакции подвергаются циклизации в ранее неизвестные сульфоны – 1-тозил-3*H*-нафто[1,2,3-*de*]хинолин-2,7-дионы **3a–c**, с выходами 80–92% (схема 2). Аналогично протекает взаимодействие *p*-толуолсульфината натрия с *N*-(3-оксоалкенил)хлорацетамидами [23, 24].

Связь С–S в сульфонах, как правило, устойчива к действию нуклеофилов. Однако, в нашем случае, замещение тозильной группы на гидроксил, азидогруппу или амин в соединениях **3a–c** протекает очень легко (схема 3).

Большинство 1-замещенных 3*H*-нафто[1,2,3-*de*]хинолин-2,7-дионов образуются при комнатной температуре. Реакция сульфона **3c** с NaN₃ заканчивается через час при пониженной температуре (0–5°C) с образованием азида **13c**, который при нагревании в толуоле превращается в 9-гексил-1,9-дигидробензо[3, 4]изоиндоло[1,7,6-*cde*]хинолин-5,10-дион **14c** (схема 3). В то время как замещение хлора, нитро- или сульфогруппы, как правило, требует нагревания [20–22, 25] (схема 1). Несколько труднее, при нагревании, протекает реакция соединений **3a–c** с анилином, морфолином и фенолом (схема 3). Строение всех синтезированных соединений подтверждено данными элементного анализа, ИК- и ЯМР-спектроскопии (табл. 2, 3).

¹ФГАОУ ВО «Омский государственный технический университет», 644050 Омск, Россия

²ФГАОУ ВО «Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского», 644077 Омск, Россия

*E-mail: fisjuk@chemotsu.ru

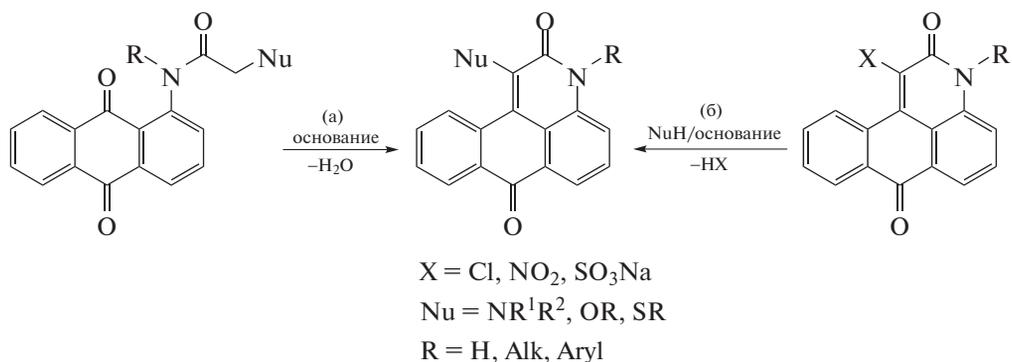


Схема 1. Известные подходы к синтезу 1-замещенных 3*H*-нафто[1,2,3-*de*]хинолин-2,7-дионов.

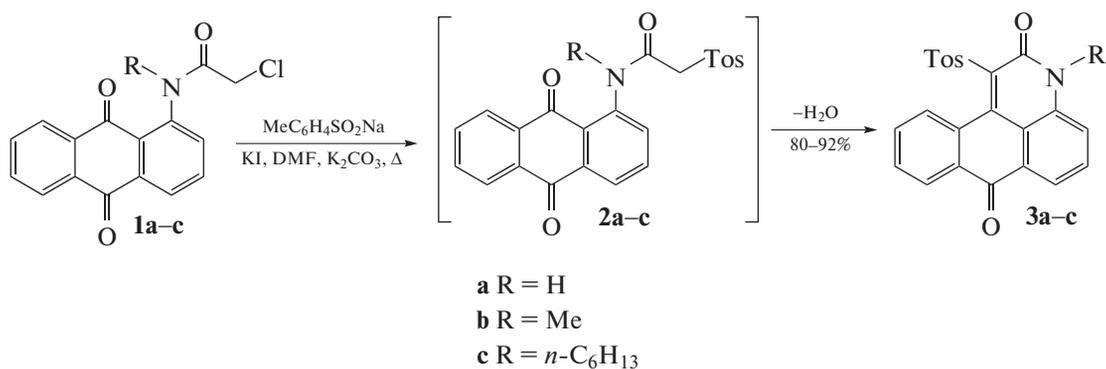


Схема 2. Синтез сульфонов 3а–с.

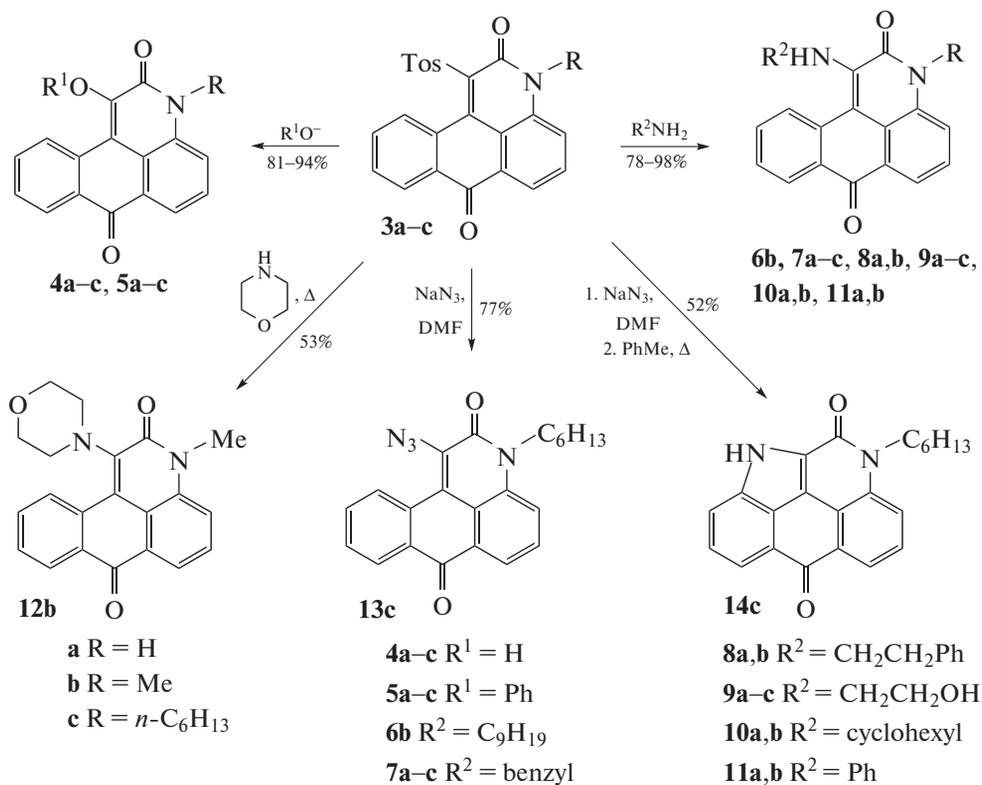


Схема 3. Получение соединений 4–14.

Таблица 1. Условия реакции, температура плавления и выходы соединений 3–14

Продукт	Реагенты	Растворитель, (мл)	T, °C	Время, ч	Выход, %	T _{пл.} , °C	
						Найдено	Литературные данные
3a	MeC ₆ H ₄ SO ₂ Na	DMFA (30)	35	13	80	>250	–
3b		DMFA (15)	120	1	92	>250	–
3c		DMFA (35)	90	2	85	234–236	–
4a	NaOH	DMCO (1.5)	25	16	82	>250	–
4b		DMFA (1.5)		5	81	>250	299–300 [20]
4c		DMCO (1.5)		16	89	184–186	–
5a	C ₆ H ₅ OH, K ₂ CO ₃ (1 : 1)	DMCO (1.5)	60	15	89	>250	196–198 [16]
5b				11	94	>250	–
5c				10	90	>250	–
6b	<i>n</i> -C ₉ H ₁₉ NH ₂		20–25	16	78	87–88	–
7a	BnNH ₂		20–25	16	86	>250	280–283 [15]
7b				16	96	209–211	–
7c				48	97	110–111	–
8a	PhCH ₂ CH ₂ NH ₂		20–25	16	93	225–226	–
8b				16	97	203–205	–
9a	HOCH ₂ CH ₂ NH ₂		20–25	16	79	>250	–
9b				16	94	196–198	–
9c				72	98	109–110	–
10a	C ₆ H ₁₁ NH ₂ · · 0.5H ₂ CO ₃	DMCO (1.5)	20–25	48	74	>250	275–276 [22]
10b				48	83	179–181	176–178 [22]
11a	PhNH ₂		95	20	68	>250	279–280 [22]
11b				13	75	>250	281–281.5 [22]
12b	O(CH ₂ CH ₂) ₂ NH		85	7	53	195–197	–
13c	NaN ₃	DMFA (1.5)	0–5	1	77	118–120	–
14c					52	>250	–

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК-спектры записаны на спектрометре Infracalum FT-801 (Россия) в таблетках KBr.

Спектры ¹H и ¹³C ЯМР записаны на спектрометре Bruker AVANCE Instrument (Германия) на частотах 400 и 100 МГц для ядер ¹H и ¹³C соответственно. Все спектры ¹³C ЯМР записаны в режиме *J*-модуляции.

Элементный анализ проведен на приборе Carlo Erba 1106 CHN (Италия). Температуры плавления всех твердых веществ определены на приборе Reach devices RD-MP (США). Протекающие реакции и чистоту полученных продуктов контролировали при помощи метода тонкослойной хроматографии (ТСХ) на пластинках Sorbfil UV-254, которые проявляли УФ-светом (254, 365 нм). Все реагенты и растворители имеют аналитическую чистоту (Sigma-Aldrich Chemical Co).

N-(9,10-антрахинон-1-ил)хлорацетамиды **1a–c** получены по ранее описанной методике [15].

Общая методика получения соединений 1-тозил-3Н-нафто[1,2,3-*de*]хинолин-2,7-дионов 3a–c. Раствор 13.0 ммоль *N*-(9,10-антрахинон-1-ил)хлорацетамида **1a–c**, 4.633 г (26.0 ммоль) *p*-толуолсульфината натрия, 0.166 г (1 ммоль) KI перемешивали при нагревании в течение времени, указанного в табл. 1, реакционную смесь выливали в воду, осадок отфильтровывали, промывали водой, горячим этилацетатом, а затем сушили. Получены чистые продукты **3a–c**.

Общая методика получения соединений 4a–c, 5a–c, 10a,b, 13c. Раствор 0.25 ммоль сульфена **3a–c** и 0.5 ммоль соответствующего реагента перемешивали в растворителе при указанных в табл. 1 условиях. В случае соединений **5a–c**, в реакционную смесь добавляли 69 мг (0.5 ммоль) поташа. По окончании реакции массу выливали в воду,

Таблица 2. Данные ИК-спектроскопии и элементного анализа соединений **3–14**

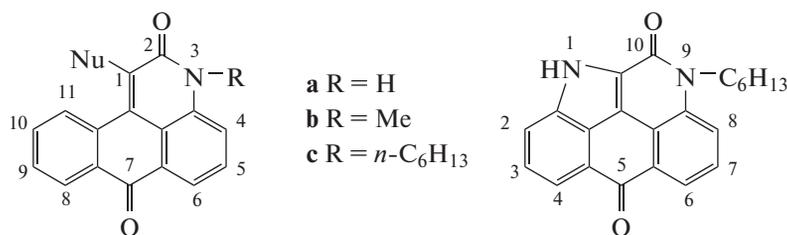
Соединение	Волновое число, см ⁻¹			Элементный анализ						
	C=O	NC=O	OH, (N ₃)	Найдено, %			Брутто- формула	Вычислено, %		
				C	H	N		C	H	N
3a	1648		—	68.88	3.73	3.45	C ₂₃ H ₁₅ NO ₄ S	68.82	3.77	3.49
3b	1640	1662	—	69.45	4.07	3.33	C ₂₄ H ₁₇ NO ₄ S	69.38	4.12	3.37
3c	1643	1673	—	71.66	5.57	2.29	C ₂₉ H ₂₇ NO ₄ S	71.73	5.60	2.28
4a	1646	1666	3290	72.88	3.46	5.35	C ₁₆ H ₉ NO ₃	73.00	3.45	5.32
4b	1624	1655	3294	73.72	3.98	5.02	C ₁₇ H ₁₁ NO ₃	73.64	4.00	5.05
4c	1625	1650	3215	76.14	6.06	4.05	C ₂₂ H ₂₁ NO ₃	76.06	6.09	4.03
5a	1651	1657	—	77.98	3.84	4.15	C ₂₂ H ₁₃ NO ₃	77.87	3.86	4.13
5b	1656		—	78.07	4.31	3.94	C ₂₃ H ₁₅ NO ₃	78.17	4.28	3.96
5c	1644	1657	—	79.50	5.91	3.32	C ₂₈ H ₂₅ NO ₃	79.41	5.95	3.31
6b	1627	1645	—	77.51	7.55	6.93	C ₂₆ H ₃₀ N ₂ O ₂	77.58	7.51	6.96
7a	1648		—	78.29	4.60	7.93	C ₂₃ H ₁₆ N ₂ O ₂	78.38	4.58	7.95
7b	1631	1643	—	78.78	4.94	7.68	C ₂₄ H ₁₈ N ₂ O ₂	78.67	4.95	7.65
7c	1622	1644	—	79.67	6.49	6.39	C ₂₉ H ₂₈ N ₂ O ₂	79.79	6.46	6.42
8a	1649	1655	—	78.80	4.94	7.63	C ₂₄ H ₁₈ N ₂ O ₂	78.67	4.95	7.65
8b	1634	1642	—	79.04	5.32	7.32	C ₂₅ H ₂₀ N ₂ O ₂	78.93	5.30	7.36
9a	1638	1658	3316	70.49	4.59	9.20	C ₁₈ H ₁₄ N ₂ O ₃	70.58	4.61	9.15
9b	1633		3314	71.14	5.05	8.78	C ₁₉ H ₁₆ N ₂ O ₃	71.26	5.00	8.74
9c	1645		3335	73.94	6.74	7.13	C ₂₄ H ₂₆ N ₂ O ₃	73.82	6.71	7.17
10a	1647		—	76.60	5.87	8.16	C ₂₂ H ₂₀ N ₂ O ₂	76.72	5.85	8.13
10b	1632	1646	—	77.19	6.21	7.80	C ₂₃ H ₂₂ N ₂ O ₂	77.07	6.19	7.82
11a	1658		—	78.21	4.18	8.22	C ₂₂ H ₁₄ N ₂ O ₂	78.09	4.17	8.28
11b	1642		—	78.47	4.61	7.90	C ₂₃ H ₁₆ N ₂ O ₂	78.39	4.58	7.95
12b	1644		—	72.69	5.27	8.13	C ₂₁ H ₁₈ N ₂ O ₃	72.82	5.24	8.09
13c	1644	1656	(2114)	71.07	5.39	15.00	C ₂₂ H ₂₀ N ₄ O ₂	70.95	5.41	15.04
14c	1631	1650	—	76.83	5.87	8.08	C ₂₂ H ₂₀ N ₂ O ₂	76.72	5.85	8.13

образующийся осадок отфильтровывали, промывали водой. Полученные соединения очищали колоночной хроматографией на силикагеле **5b,c**, **10b**, **13c** (элюент CHCl₃), **10a** (элюент EtOH : CHCl₃ = 1 : 20), труднорастворимые продукты **4a–c**, **5a** промывали горячим этилацетатом и высушивали.

*Общая методика получения соединений **6b**, **7a–c**, **8a,b**, **9a–c**, **11a,b**, **12b**.* Смесь 0.25 ммоль сульфона **3a–c** и 1.5 мл амина перемешивали при условиях, указанных в табл. 1. По окончании реакции массу выливали в 2М раствор HCl, выпавшие осадки **7–12** отфильтровывали, промывали водой, сушили на фильтре. Соединение **6b** экстрагировали из водного раствора этилацетатом (3 × 10 мл), экстракт промывали раствором соды, а затем водой.

Раствор продукта в этилацетате упаривали досуха. Соединения **6b**, **11b**, **12a,b** дополнительно очищали колоночной хроматографией на силикагеле: **6b** (элюент AcOEt : C₆H₆ = 1 : 8), **11a** (элюент AcOEt : CCl₄ = 1 : 2), **11b** (элюент CHCl₃), **12b** (элюент AcOEt : CHCl₃ = 1 : 10)

*Получение 9-гексил-1,9-дигидробензо[3,4]изоиндол[1,7,6-cde]хинолин-5,10-диона **14c**.* Из 121 мг (0.25 ммоль) соединения **3c** и 17 мг (0.26 ммоль) NaN₃ получали азид **13c**, который без очистки колоночной хроматографией помещали в колбу, содержащую 15 мл толуола и кипятили 1 ч. Осадок отфильтровывали. Получено 45 мг (выход 52%) соединения **14c**.

Таблица 3. Данные ЯМР-спектроскопии соединений **3–14**: химические сдвиги (δ , м. д.) и константы спин-спинового взаимодействия (J , Гц) в растворе CDCl_3 или $\text{DMCO}-d_6$ 

Соед.	¹ H ЯМР	¹³ C ЯМР	Р-ритель
3a	2.35 (с, 3H, CH ₃), 7.28 (д, 2H, ³ J 7.70, MeC ₆ H ₄), 7.56 (д, 1H, ³ J 7.83, H-4), 7.73 (д, 2H, ³ J 7.70, MeC ₆ H ₄), 7.79–7.87 (м, 3H, H-5,10,9), 8.00 (д, 1H, ³ J 7.04, H-6), 8.21 (м, 1H, H-11), 8.41 (м, 1H, H-8), 12.38 (с, 1H, CONH)	21.0, 116.6, 120.9, 122.4, 126.6, 128.3, 128.5, 128.8, 131.2, 131.3, 131.7, 131.8, 132.7, 133.0, 134.8, 137.9, 138.6, 143.7, 144.7, 157.3, 182.7	(CD ₃) ₂ SO
3b	2.37 (с, 3H, CH ₃ C ₆ H ₄ SO ₂), 3.55 (с, 3H, CH ₃), 7.30 (2H, д, ³ J 7.92, MeC ₆ H ₄ SO ₂), 7.77 (д, 2H, ³ J 7.92, MeC ₆ H ₄), 7.82–7.95 (м, 4H, H-5,4,10,9), 8.12 (д, 1H, H-6), 8.24 (м, 1H, H-11), 8.46 (м, 1H, H-8)	21.1, 29.9, 117.8, 120.8, 122.6, 126.5, 128.3, 128.6, 129.0, 131.0, 131.3, 131.6, 131.8, 132.8, 133.1, 134.8, 138.7, 138.8, 143.7, 156.8, 182.4	
3c	0.79 (т, 3H, ³ J 6.46, CH ₃ C ₅ H ₁₀), 1.05–1.13 (м, 6H, CH ₃ C ₅ H ₁₀), 1.35–1.42 (м, 2H, CH ₃ C ₅ H ₁₀), 2.32 (с, 3H, CH ₃), 4.12 (т, 2H, ³ J 6.94, CH ₃ C ₅ H ₁₀), 7.26 (д, 2H, ³ J 8.22, MeC ₆ H ₄ SO ₂), 7.71 (д, 2H, ³ J 8.22, MeC ₆ H ₄ SO ₂), 7.84–7.94 (м, 4H, H-5,4,10,9), 8.06 (д, 1H, ³ J 7.04, H-6), 8.18–8.20 (м, 1H, H-11), 8.37–8.39 (м, 1H, H-8)	13.9, 21.0, 21.8, 25.4, 27.1, 30.9, 41.9, 117.8, 120.5, 122.6, 126.5, 128.3, 128.8, 128.9, 130.8, 131.2, 131.5, 131.9, 132.8, 133.1, 134.8, 137.8, 138.6, 143.3, 143.6, 156.7, 182.2	
4a	3.59 (уш. с, 1H, OH), 7.59–7.68 (м, 3H, H-5,4,9), 7.83–7.87 (м, 1H, H-10), 8.13 (д, 1H, ³ J 7.04, H-6), 8.38 (д, 1H, ³ J 7.43, H-11), 9.22 (д, 1H, ³ J 8.02, H-8), 12.46 (уш. с, 1H, CONH)	109.6, 118.7, 119.9, 121.9, 126.4, 127.0, 126.9, 128.2, 128.9, 130.3, 131.9, 133.2, 133.6, 147.6, 157.9, 181.4	
4b	3.09 (уш. с, 1H, OH), 3.87 (с, 3H, CH ₃), 7.64–7.74 (м, 2H, H-5,4), 7.85–7.92 (м, 2H, H-9,10), 7.80–7.96 (м, 2H, H-10,11), 8.24 (д, 1H, ³ J 7.48, H-6), 8.40 (д, 1H, ³ J 7.70, H-11), 9.22 (д, 1H, ³ J 8.14, H-8)	30.2, 108.7, 119.2, 119.3, 122.2, 126.5, 126.7, 127.21, 128.1, 128.9, 130.0, 133.1, 133.2, 133.3, 146.34, 157.78, 181.8	
4c	0.92 (м, 3H, CH ₃ C ₅ H ₁₀), 1.31–1.43(м, 4H, CH ₃ C ₅ H ₁₀); 1.46–1.53(м, 2H, CH ₃ C ₅ H ₁₀), 1.78–1.86(м, 2H, CH ₃ C ₅ H ₁₀), 4.39 (д, 2H, ³ J 7.73, CH ₃ C ₅ H ₁₀), 7.57–7.64 (м, 3H, H-5,4,9), 7.74–7.78 (м, 1H, H-10), 8.31–8.33 (д. д, 1H, ³ J 5.87, ⁴ J 2.35, H-6), 8.46 (д, 1H, ³ J 7.83, H-14), 8.87 (уш. с, 1H, OH), 9.05 (д, 1H, ³ J 8.22, H-8)	13.9, 22.5, 26.6, 27.7, 31.4, 44.2, 110.1, 118.8, 120.2, 124.0, 127.2, 127.7, 128.8, 128.9, 129.6, 130.8, 132.2, 133.3, 133.6, 144.4, 158.7, 182.4	CDCl ₃
5a	7.07–7.08 (м, 3H, C ₆ H ₅), 7.31–7.34 (м, 2H, C ₆ H ₅), 7.66–7.76 (м, 4H, H-4,5,9,10), 8.08 (д, 1H, ³ J 7.24, H-6), 8.33 (д, 1H, ³ J 7.24, H-11), 8.79(д, 1H, ³ J 8.02, H-8), 12.56 (с, 1H, CONH)	115.6, 117.0, 120.7, 122.08, 122.8, 125.3, 127.7, 127.8, 129.0, 129.6, 129.7, 130.6, 131.3, 132.0, 134.3, 135.5, 143.9, 155.9, 157.0, 181.5	(CD ₃) ₂ SO

Таблица 3. Продолжение

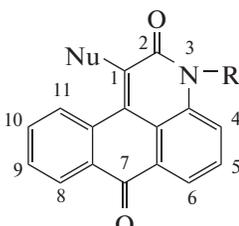
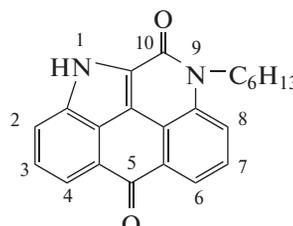
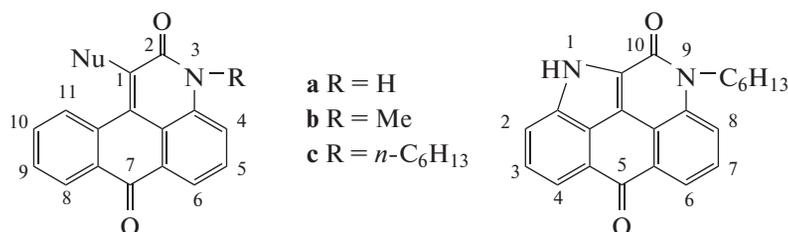
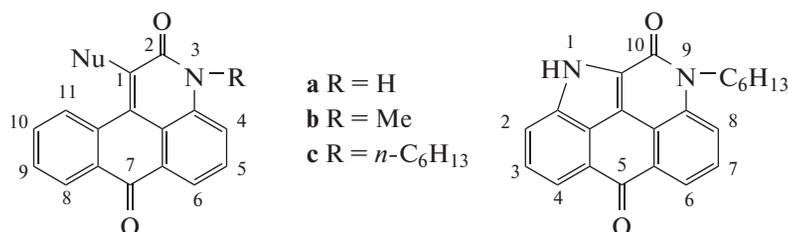
Соед.	¹ H ЯМР	¹³ C ЯМР	Р-ритель
	 a R = H b R = Me c R = <i>n</i> -C ₆ H ₁₃		
5b	3.75 (с, 1H, CH ₃), 7.05–7.10 (м, 3H, C ₆ H ₅), 7.30–7.36 (м, 2H, C ₆ H ₅), 7.67–7.97 (м, 4H, H-4,5,9,10), 8.21–8.24 (м, 1H, H-6), 8.37 (дд, 1H, ³ <i>J</i> 7.83, ⁴ <i>J</i> 1.57, H-11), 8.84 (дд, 1H, ³ <i>J</i> 8.22, ⁴ <i>J</i> 2.93, H-8)	29.9, 115.4, 117.3, 119.6, 121.9, 122.3, 123.8, 127.1, 127.9, 128.7, 129.1, 129.2, 130.0, 130.9, 131.5, 133.6, 136.3, 142.8, 155.7, 156.4, 181.2	
5c	0.89 (т, 3H, ³ <i>J</i> –6.91, CH ₃ C ₅ H ₁₀), 1.27–1.38 (м, 4H, CH ₃ C ₅ H ₁₀), 1.41–1.48 (м, 2H, CH ₃ C ₅ H ₁₀), 1.75–1.83 (м, 2H, CH ₃ C ₅ H ₁₀), 4.37 (т, 2H, ³ <i>J</i> 7.81, CH ₃ C ₅ H ₁₀), 7.06–7.13 (м, 3H, C ₆ H ₅), 7.32–7.36 (м, 2H, C ₆ H ₅), 7.61–7.80 (м, 4H, H-4,5,9,10), 8.39 (д, 1H, ³ <i>J</i> 7.43, H-6), 8.52 (дд, 1H, ³ <i>J</i> 7.53, ⁴ <i>J</i> 1.66, H-11), 8.98 (д, 1H, ³ <i>J</i> 8.02, H-8)	13.9, 22.5, 26.6, 27.7, 31.4, 43.5, 115.9, 118.7, 119.0, 123.3, 125.0, 128.1, 129.4, 129.7, 129.8, 130.3, 131.6, 132.4, 134.2, 135.7, 143.7, 156.2, 157.4, 182.5	CDCl ₃
6b	0.84 (т, 3H, ³ <i>J</i> 6.94, CH ₃ C ₈ H ₁₆), 1.17–1.24 (м, 12H, CH ₃ C ₈ H ₁₆), 1.51–1.58 (м, 2H, CH ₃ C ₈ H ₁₆), 2.96–3.01 (м, 2H, CH ₃ C ₈ H ₁₆), 3.86 (с, 3H, CH ₃), 6.22 (т, 1H, ³ <i>J</i> 5.38, NH), 7.45–7.59 (м, 3H, H-4,5,9), 7.69–7.73 (м, 1H, H-10), 8.03 (д, 1H, ³ <i>J</i> 8.02, H-6), 8.29 (дд, 1H, ³ <i>J</i> 7.24, ⁴ <i>J</i> 1.17, H-11), 8.41 (дд, 1H, ³ <i>J</i> 7.92, ⁴ <i>J</i> 1.08, H-8)	14.0, 22.5, 26.6, 29.1, 29.1, 29.3, 30.6, 30.7, 31.7, 49.4, 107.8, 117.8, 121.6, 123.0, 125.5, 127.3, 127.8, 128.0, 131.5, 132.0, 133.2, 134.5, 139.0, 160.7, 183.2	CDCl ₃
7a	4.28 (д, 2H, ³ <i>J</i> 6.26, CH ₂), 6.99–7.19 (м, 5H, C ₆ H ₅ , NH), 7.08–7.19 (м, 3H, C ₆ H ₅), 7.09 (т, 1H, ³ <i>J</i> 6.36, NH), 7.51–7.62 (м, 3H, H-4,5,9), 7.85–7.89 (м, 1H, H-9), 8.01–8.03 (дд, 1H, ³ <i>J</i> 7.53, ⁴ <i>J</i> 1.27, H-6), 8.15 (д, 1H, ³ <i>J</i> 7.63, H-11), 8.28 (дд, 1H, ³ <i>J</i> 7.92, ⁴ <i>J</i> 1.27, H-8); 12.41 (с, 1H, CONH)	51.3, 108.3, 119.3, 119.9, 121.5, 125.7, 126.7, 126.8, 127.3, 127.4, 127.5, 127.8, 128.3, 130.9, 131.8, 132.5, 134.2, 138.6, 139.0, 160.0, 181.9	(CD ₃) ₂ SO
7b	3.77 (с, 3H, CH ₃), 4.06 (д, 2H, CH ₂), 6.45 (т, 1H, ³ <i>J</i> 5.67, NH), 7.03–7.05 (м, 2H, C ₆ H ₅), 7.10–7.18 (м, 3H, C ₆ H ₅), 7.41–7.49 (м, 3H, H-4,5,9), 7.62–7.66 (м, 1H, H-10), 8.10 (д, 1H, ³ <i>J</i> 8.02, H-6), 8.19 (дд, 1H, ³ <i>J</i> 6.85, ⁴ <i>J</i> 1.96, H-11), 8.33 (дд, 1H, ³ <i>J</i> 8.02, ⁴ <i>J</i> 1.37, H-8)	30.73, 53.10, 109.07, 117.91, 121.32, 123.01, 125.88, 127.44, 127.5, 127.6, 127.7, 127.9, 128.1, 128.3, 128.7, 131.6, 132.3, 133.4, 134.4, 138.07, 138.5, 160.6, 183.1	
7c	0.91 (т, 3H, ³ <i>J</i> 6.65, CH ₃ C ₅ H ₁₀), 1.36–1.37 (м, 4H, CH ₃ C ₅ H ₁₀), 1.47–1.51 (м, 2H, CH ₃ C ₅ H ₁₀), 1.79–1.86 (м, 2H, CH ₃ C ₅ H ₁₀), 4.19 (уш. с, 2H, CH ₂ C ₆ H ₅), 4.43 (т, 2H, ³ <i>J</i> 7.53, CH ₃ C ₅ H ₁₀), 6.58 (уш. с, 1H, NH), 7.15–7.17 (м, 2H, C ₆ H ₅), 7.21–7.29 (м, 3H, C ₆ H ₅), 7.52–7.60 (м, 3H, H-4,5,9), 7.75 (т, 1H, ³ <i>J</i> 7.43, H-10), 8.26 (д, 1H, ³ <i>J</i> 8.02, H-6), 8.32 (д, 1H, ³ <i>J</i> 6.06, H-11), 8.45 (д, 1H, ³ <i>J</i> 7.63, H-8)	14.0, 22.5, 26.7, 27.7, 31.5, 43.7, 53.1, 109.2, 118.0, 121.6, 123.0, 125.9, 127.4, 127.7, 127.7, 128.0, 128.4, 128.7, 131.7, 132.3, 132.5, 134.5, 138.1, 138.6, 160.2, 183.3	CDCl ₃
8a	2.82 (т, 2H, ³ <i>J</i> 6.75, C ₆ H ₅ CH ₂ CH ₂ NH), 3.35 (м, 2H, C ₆ H ₅ CH ₂ CH ₂ NH), 6.17 (т, 1H, ³ <i>J</i> 6.06, NH), 7.10–7.15 (м, 3H, C ₆ H ₅), 7.19–7.22 (м, 2H, C ₆ H ₅), 7.50–7.63 (м, 3H, H-4,5,9), 7.67–7.72 (м, 1H, H-10), 8.08 (д, 1H, ³ <i>J</i> 8.02, H-6), 8.30 (дд, 1H, ³ <i>J</i> 7.34, ⁴ <i>J</i> 1.27, H-11), 8.42 (дд, 1H, ³ <i>J</i> 7.92, ⁴ <i>J</i> 1.27, H-8), 12.42 (с, 1H, CONH)	37.0, 49.8, 111.3, 119.9, 120.6, 123.3, 126.0, 126.5, 127.6, 127.7, 127.8, 127.9, 128.5, 128.8, 131.3, 131.8, 132.3, 134.0, 138.0, 138.6, 161.8, 183.0	

Таблица 3. Продолжение



Соед.	¹ H ЯМР	¹³ C ЯМР	Р-ритель
8b	2.79 (т, 2H, ³ J 6.93, C ₆ H ₅ CH ₂ CH ₂ NH), 3.31–3.36 (м, 2H, C ₆ H ₅ CH ₂ CH ₂ NH), 3.85 (с, 3H, CH ₃), 6.32 (т, 1H, ³ J 5.92, NH), 7.03–7.10 (м, 3H, C ₆ H ₅), 7.15–7.19 (м, 2H, C ₆ H ₅), 7.49–7.53 (м, 1H, H-9), 7.55–7.57 (м, 2H, H-4,5), 7.67–7.71 (м, 1H, H-10), 8.10 (дд, 1H, ³ J 8.12, ⁴ J 0.51, H-6), 8.31 (м, 1H, H-11), 8.42 (дд, 1H, ³ J 7.92, ⁴ J 1.27, H-8)	30.6, 37.1, 50.1, 108.7, 117.8, 121.4, 123.0, 125.7, 126.4, 127.4, 127.5, 127.7, 128.0, 128.4, 128.7, 131.5, 132.2, 133.4, 134.4, 138.0, 138.7, 160.7, 183.2	
9a	3.05–3.06 (м, 2H, NHCH ₂ CH ₂ OH), 3.46–3.47 (м, 2H, NHCH ₂ CH ₂ OH), 4.83 (т, 1H, ³ J 4.60, OH), 6.92 (т, 1H ³ J 5.38, NH), 7.51–7.62 (м, 3H, H-4,9,10), 7.84 (м, 1H, H-5), 8.01 (д, 1H, ³ J 8.02, H-6), 8.05 (д, 1H, ³ J 7.43, H-11), 8.28 (д, 1H, ³ J 7.82, H-8), 12.42 (с, 1H, CONH)	51.2, 60.0, 106.6, 119.2, 120.3, 121.5, 125.4, 126.7, 126.7, 127.1, 127.7, 130.8, 131.7, 132.3, 134.2, 140.3, 159.9, 181.9	
9b	3.02–3.03 (м, 2H, NHCH ₂ CH ₂ OH), 3.43–3.47 (м, 2H, NHCH ₂ CH ₂ OH), 3.81 (с, 3H, CH ₃), 4.80 (т, 1H, ³ J 5.18, OH), 6.99 (т, 1H, ³ J 5.48, NH), 7.53–7.61 (м, 2H, H-9,10), 7.81–7.85 (м, 2H, H-4,5), 7.95 (дд, 1H, ³ J 7.83, H-6), 8.11 (дд, 1H, ³ J 7.63, ⁴ J 0.98, H-11), 8.26 (дд, 1H, ³ J 7.82, ⁴ J 1.17, H-8)	30.5, 51.2, 59.9, 105.4, 118.8, 121.1, 121.9, 125.4, 126.5, 126.7, 127.1, 127.7, 130.5, 132.4, 133.0, 134.1, 139.5, 159.6, 181.9	(CD ₃) ₂ SO
9c	0.84 (т, 3H, ³ J 6.85, CH ₃ C ₅ H ₁₀), 1.24–1.33 (м, 4H, CH ₃ C ₅ H ₁₀), 1.38–1.41 (м, 2H, CH ₃ C ₅ H ₁₀), 1.65–1.72 (м, 2H, CH ₃ C ₅ H ₁₀), 3.02 (уш. с, 2H, NHCH ₂ CH ₂ OH), 3.43–3.47 (м, 2H, NHCH ₂ CH ₂ OH), 4.39 (т, 2H, ³ J 7.53, CH ₃ C ₅ H ₁₀), 4.82 (т, 1H, ³ J 4.70, OH), 7.00 (уш. с, 1H, NH), 7.53–7.57 (м, 1H, H-9), 7.59–7.63 (м, 1H, H-10), 7.81–7.87 (м, 2H, H-4,5), 7.97 (д, 1H, ³ J 8.02, H-6), 8.13 (д, 1H, ³ J 7.63, H-11), 8.26 (д, 1H, ³ J 8.02, H-8)	13.9, 22.0, 26.0, 27.2, 30.9, 42.8, 51.2, 59.9, 105.5, 118.8, 121.3, 121.9, 125.5, 126.5, 127.1, 127.1, 127.7, 130.5, 132.0, 132.4, 134.2, 139.4, 159.3, 182.0	
10a	0.99–1.81 (м, 10H, C ₆ H ₁₁), 3.28 (м, 1H, C ₆ H ₁₁), 5.97 (д, 1H, ³ J 10.55, NH), 7.51–7.60 (м, 2H, H-9,5), 7.68–7.72 (м, 2H, H-4,10), 8.30 (дд, 1H, ³ J 7.63, ⁴ J 0.98, H-6), 8.35 (д, ³ J 8.02, 1H, H-11) 8.40 (дд, 1H, ³ J 8.02, ⁴ J 1.37, H-8), 12.34 (уш. с, 1H, CONH)	24.7, 25.5, 33.5, 55.5, 112.6, 120.0, 120.5, 123.4, 126.2, 127.5, 127.7, 127.9, 128.1, 131.4, 131.8, 132.1, 134.3, 137.6, 162.3, 183.1	CDCl ₃
10b	0.94–1.89 (м, 10H, C ₆ H ₁₁), 3.31–3.40 (м, 1H, C ₆ H ₁₁), 3.86 (с, CH ₃), 6.13 (д, 1H, ³ J 10.17, NH), 7.49–7.60 (м, 3H, H-4,5,9), 7.68 (м, 1H, H-10), 8.30 (д, 1H, ³ J 7.04, H-6), 8.35 (д, 1H, ³ J 8.35, H-11), 8.42 (д, 1H, ³ J 7.82, H-8)	24.6, 25.5, 30.8, 33.3, 55.2, 110.0, 117.9, 121.3, 123.0, 125.8, 127.3, 127.6, 127.7, 128.1, 131.5, 132.0, 133.5, 134.6, 137.5, 161.1, 183.2	
11a	6.75–6.84 (м, 3H, C ₆ H ₅), 7.00 (м, 2H, C ₆ H ₅), 7.28–7.31 (м, 1H, H-9), 7.39–7.42 (м, 1H, H-5), 7.60–7.67 (м, 2H, H-10,4), 7.82 (д, 1H, ³ J 8.22, H-6), 8.06 (д, 1H, ³ J 7.24, H-11), 8.19 (д, 1H, ³ J 7.83, H-8), 8.97 (с, 1H, NH), 12.58 (с, 1H, CONH)	112.9, 118.0, 119.4, 119.8, 121.8, 122.0, 126.5, 126.9, 127.3, 127.8, 128.1, 128.5, 130.6, 131.6, 132.0, 132.8, 132.9, 140.5, 160.1, 182.2	(CD ₃) ₂ SO

Таблица 3. Продолжение



Соед.	¹ H ЯМР	¹³ C ЯМР	Р-ритель
11b	3.88 (с, 3H, CH ₃), 6.77 (т, 1H, ³ J 7.34, C ₆ H ₅), 6.83–6.85 (м, 2H, C ₆ H ₅), 7.01 (м, 2H, C ₆ H ₅), 7.29–7.33 (м, 1H, H-9), 7.39–7.43 (м, 1H, H-10), 7.71–7.75 (м, 1H, H-5), 7.84 (д, 1H, ³ J 8.22, H-4), 7.94 (д, 1H, ³ J 8.02, H-6), 8.15–8.23 (м., 2H, H-8,11), 9.06 (с, 1H, NH)	30.6, 111.5, 118.1, 119.5, 120.1, 122.1, 122.1, 126.3, 126.9, 127.7, 128.1, 128.5, 128.6, 130.2, 131.1, 132.1, 132.7, 134.2, 140.5, 159.9, 182.3	
12b	3.28–3.36 (м, 4H, O(CH ₂ CH ₂) ₂ N), 3.70–3.95 (м, 7H, O(CH ₂ CH ₂) ₂ NH, CH ₃), 7.43–7.67 (м, 3H, H-5,4,9); 7.67–7.87 (м, 2H, H-6,10), 8.19 (дд, 1H, ³ J 5.58, ⁴ J 1.86, H-11), 8.36 (д, 1H, ³ J 7.63, H-8)	30.2, 52.3, 67.4, 117.7, 118.2, 122.1, 122.4, 127.0, 127.2, 127.5, 128.3, 128.5, 131.5, 132.6, 134.1, 135.4, 139.3, 162.4, 183.3	
13c	0.93 (т, 3H, ³ J 6.95, CH ₃ C ₅ H ₁₀), 1.32–1.44 (м, 4H, CH ₃ C ₅ H ₁₀), 1.48–1.56 (м, 2H, CH ₃ C ₅ H ₁₀), 1.78–1.86 (м, 2H, CH ₃ C ₅ H ₁₀), 4.35 (т, ³ J–8.02, 2H, CH ₃ C ₅ H ₁₀), 7.59–7.69 (м, 3H, H-4,5,9), 7.75–7.79 (м, 1H, H-10), 8.28 (дд, 1H, ³ J 7.43, ⁴ J 0.98, H-6), 8.46 (дд, 1H, ³ J 7.83, ⁴ J 1.37, H-11), 9.38 (д, 1H, ³ J 8.22, H-8)	14.0, 22.6, 26.7, 27.6, 31.5, 44.2, 118.9, 119.2, 120.1, 123.6, 128.0, 128.7, 129.0, 129.9, 130.4, 131.3, 132.6, 133.4, 134.5, 158.2, 182.3	CDCl ₃
14c	0.87–0.88 (м, 3H, CH ₃ C ₅ H ₁₀), 1.28–1.45 (м, 6H, CH ₃ C ₅ H ₁₀), 1.72–1.75 (м, 2H, CH ₃ C ₅ H ₁₀), 4.37 (м, 2H, CH ₃ C ₅ H ₁₀), 7.63–7.95 (м, 6H, H-2,3,4,6,7,8)	13.1, 21.4, 25.5, 27.7, 30.5, 41.7, 116.1, 116.2, 118.2, 118.6, 119.5, 121.4, 123.4, 125.2, 126.9, 127.3, 128.2, 130.1, 136.2, 137.8, 155.0, 183.0	(CD ₃) ₂ SO

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, нами разработан способ получения ранее неизвестных 1-тозил-3*H*-нафто[1,2,3-*de*]хинолин-2,7-дионов, основанный на реакции *N*-(9,10-антрахинон-1-ил)хлорацетамида с *p*-толуолсульфинатом натрия. Реакцией этих соединений с аминами, фенолом, гидроксидом натрия, азидом натрия получены 1-замещенные 3*H*-нафто[1,2,3-*de*]хинолин-2,7-дионы в мягких условиях.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 22-13-00356).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bien H.-S., Stawitz J., Wunderlich K.* // Anthraquinone Dyes and Intermediates. Ullmann's Encycl. Ind. Chem. 2000. V. 3. P. 514–578. https://doi.org/10.1002/14356007.a02_355
2. *Venkataraman K., Iyer V.N.* // Chem. Syn. Dyes. 1971. V. 5. P. 131–240. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-717005-3.50010-3>
3. *Kumar S., Luxami V., Kumar A.* // Org. Lett. 2008. V. 10. № 24. P. 5549–5552. <https://doi.org/10.1021/ol802352j>
4. *Kumar A., Kumar S.* // Tetrahedron Lett. 2012 V. 53. № 16. P. 2030–2034. <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2012.01.134>
5. *Kumar A., Chae P.S., Kumar S.A.* // Dyes Pigm. 2020. V. 174. P. 108092. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2019.108092>
6. *Kumar A., Vanita V., Walia A., Kumar S.* // Sens. Actuators, B. 2013. V. 177. P. 904–912. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2012.11.093>
7. *Красовицкий Б.М., Болотин Б.М.* // Органические люминофоры. Л.: Химия, 1976. 344 с.

8. Johnson M.R., Kang M.-C., Nemažany A.G., Rice K.C. // Benzanthrone compounds and antiviral uses thereof. WO1998039287. 1998.
9. Volynets G.P., Chekanov M.O., Synyugin A.R., Golub A.G., Kukhareno O.P., Bdzhola V.G., Yarmoluk S.M. // J. Med. Chem. 2011. V. 54. № 8. P. 2680–2686. <https://doi.org/10.1021/jm200117h>
10. Shatsauskas A., Shatalin Y., Shubina V., Zablodtskii Y., Chernenko S., Samsonenko A., Kostyuchenko A., Fisyuk A. // Dyes Pigm. 2021. V. 187. № 109072. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2020.109072>
11. Shatsauskas A.L., Shatalin Y.V., Shubina V.S., Chernenko S.A., Kostyuchenko A.S., Fisyuk A.S. // Dyes Pigm. 2022. V. 204. P. 110388. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2022.110388>
12. Kulakov I.V., Shatsauskas A.L., Matsukevich M.V., Palamarchuk I.V., Seilkhanov T.M., Gatilov Y.V., Fisyuk A.S. // Synthesis. 2017. V. 49. № 16. P. 3700–3709. <https://doi.org/10.1055/s-0036-1590470>
13. Shatsauskas A.L., Abramov A.A., Chernenko S.A., Kostyuchenko A.S., Fisyuk A.S. // Synthesis. 2020. V. 52. № 2. P. 227–238. <https://doi.org/10.1055/s-0039-1690231>
14. Фисюк А.С., Костюченко А.С., Гончаров Д.С. // ЖОрХ. 2020. V. 56. № 11. P. 1649–1679. <https://doi.org/10.31857/S0514749220110014>
15. Соколова М.С., Лаврикова Т.И., Горностаев Л.М. // ЖОрХ. 2007. Т. 43. № 4. С. 627–628. <https://doi.org/10.1134/S1070428007040252>
16. Etukala J.R., Yadav J.S. // Heteroat. Chem. 2008. V. 19. № 2. P. 221–227. <https://doi.org/10.1002/hc.20399>
17. Фисюк А.С., Кулаков И.В., Гончаров Д.С., Никитина О.С., Богза Ю.П., Шацаускас А.Л. // ХГС. 2014. № 2. С. 241–249. <https://doi.org/10.1007/s10593-014-1464-9>
18. Fisyuk A.S., Vorontsova M.A., Temnikov D.V. // Tetrahedron Lett. 1996. V. 37. P. 5203–5206. [https://doi.org/10.1016/0040-4039\(96\)01051-9](https://doi.org/10.1016/0040-4039(96)01051-9)
19. Fisyuk A.S., Poendaev N.V. // Molecules. 2002. V. 7. № 2. P. 124–128. <https://doi.org/10.3390/70200124>
20. Казанков М.В., Уфимцев В.Н. // ХГС. 1966. № 2. С. 315–316. <https://doi.org/10.1021/jo01182a016>
21. Allen F.H., Wilson C.V. // J. Org. Chem. 1945. V. 10. № 6. P. 594–602. <https://doi.org/10.1021/jo01182a016>
22. Садченко Л.С., Гудзенко В.И. // ЖОрХ. 1976 Т. 7. № 5. С. 1106–1109.
23. Гончаров Д.С., Костюченко А.С., Фисюк А.С. // ХГС. 2009. Т. 45. № 7. С. 1005–1007. <https://doi.org/10.1007/s10593-009-0358-8>
24. Гончаров Д.С., Кулаков И.В., Фисюк А.С. // ХГС. 2017. Т. 53. № 12. С. 1335–1339. <https://doi.org/10.1007/s10593-018-2215-0>
25. Красовицкий Б.М., Афанасиади Л.М. // Препаративная химия органических люминофоров. Х.: Фолио, 1997. 205 с.

SYNTHESIS OF 1-SUBSTITUTED 3H-NAPHTHO[1,2,3-*de*]QUINOLINE-2,7-DIONES

S. A. Chernenko^a, A. L. Shatsauskas^b, A. S. Kostyuchenko^b, and A. S. Fisyuk^{a, #}

^aOmsk State Technical University, 644050, Omsk, Russian Federation

^bDostoevsky Omsk State University, 644077, Omsk, Russian Federation

[#]E-mail: fisyuk@chemomsu.ru

A method for the preparation of 1-tosyl-3H-naphtho[1,2,3-*de*]quinoline-2,7-diones based on the reaction of *N*-(9,10-anthraquinon-1-yl)chloroacetamide with sodium *p*-toluenesulfinate has been developed. It has been established that the nucleophilic substitution of the tosyl group for nitrogenous and oxygen nucleophiles proceeds under mild conditions.

Keywords: anthraquinone, Camps reaction, intramolecular cyclization, nucleophilic substitution

УДК 547.91: 547-31/-39: 547.314.2: 547.371

ВИНИЛИРОВАНИЕ БЕТУЛИНА КАРБИДОМ КАЛЬЦИЯ

© 2022 г. Ю. В. Гырдымова^{1,*}, К. С. Родыгин¹

Поступило 24.05.2022 г.

После доработки 02.08.2022 г.

Принято к публикации 16.08.2022 г.

Предложен способ синтеза виниловых эфиров бетулина с использованием карбида кальция как источника ацетилен. Подобраны оптимальные условия для получения моно- и дивинилового эфиров бетулина. Установлено, что введение добавок фторидов щелочных металлов в избытке карбида кальция промотирует образование дивинилированного продукта. Методом двумерной спектроскопии ЯМР доказано образование моновинилового эфира по первичной спиртовой группе.

Ключевые слова: бетулин, винилирование, карбид кальция, виниловые эфиры

DOI: 10.31857/S2686953522600210

Бетулин (бетулинол) – широко распространенный природный тритерпеновый диол, содержащийся в коре и листьях березы *Betula* [1–3] и имеющий важное фармакологическое значение. Способность бетулина проникать через клеточные мембраны [4] во многом обуславливает разнообразие его биологических свойств и позволяет использовать его в качестве удобного субстрата для дизайна и синтеза биологически активных веществ с низкой цитотоксичностью [5–9]. Структура бетулина позволяет рассматривать его как перспективный субстрат для реакций полимеризации: наличие в его структуре двух гидроксильных групп обеспечивает протекание реакций конденсации с образованием алифатических или кросс-сшитых гомо- и сополимеров с ценными свойствами [10–14]. Импринтированные полимеры метакриловой кислоты или акриламида и бетулина в качестве полимерной матрицы успешно использованы в твердофазной экстракции бетулина из березовой коры и для восстановления бетулина до бетулиновой кислоты [15]. Сополимеры бетулина с анионными полиэлектролитами – поли(*N*-изопропилакриламидом), поли(*N*-винилпирролидон-сополимером акриловой кислоты) и альбумином способствовали выработке бетулин-специфических антител при иммунизации мышей [16]. Также описаны биосополимеры бетулина с *N*-винилпирролидоном и акрилонитрилом и их композиты с наночастицами серебра, обладающие высокой цитотоксичностью к раковым

клеткам [17]. Монометакрилат- и диметакрилат бетулина служат перспективными сомономерами для разработки новых составов антибактериальных стоматологических смол в качестве частичной или полной замены традиционно используемым глицеролата бисфенола А и диметакрилата (бис-ГМА) без потери механических свойств [18]. Интересной особенностью полибетулиндисукцината [19] и блок-сополимеров бетулина с галактозой [20] является склонность к самосборке в мицеллы в виде микро- или наносфер, что позволяет использовать их в качестве биосовместимых материалов для направленного транспорта лекарственных субстанций [19]. Композиты бетулина и диацетата бетулина с поливинилпирролидоном, полиэтиленгликолем [21] и арабиногалактаном [22, 23], полученные механохимической активацией, обладают повышенной водорастворимостью по сравнению с исходными соединениями, что может быть полезным при приготовлении субстанций биомедицинского назначения.

Гидроксильные функции в бетулине можно конвертировать в винильные, что открывает ряд дополнительных возможностей в получении полимеров. Прямое винилирование тритерпеноидов лупанового типа возможно газообразным ацетиленом в суперосновных условиях [24–26]. В случае бетулина образуется смесь моно- и дивинилового эфиров [26]. Основным недостатком этого метода является использование газообразного ацетилена, работа с которым небезопасна, а течение реакции практически неконтролируемо, поскольку проходит при многократном избытке ацетилена. Альтернативный способ синтеза дивинилового эфира бетулина с хорошим выходом (61%) основан на перекрестном Ir-катализируе-

¹Санкт-Петербургский государственный университет, 199034 Санкт-Петербург, Россия

*E-mail: y.gyrdymova@spbu.ru

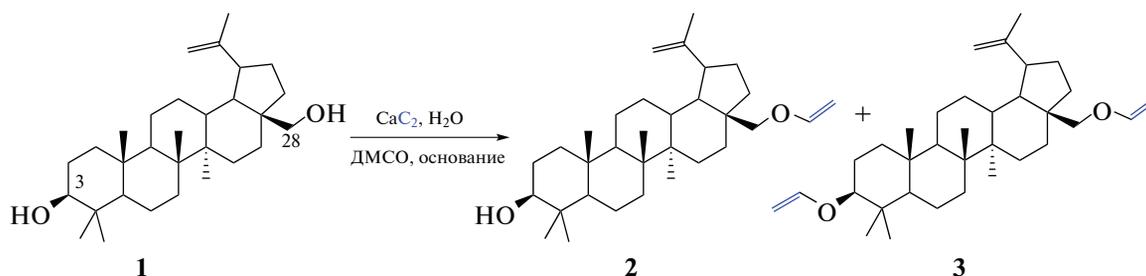


Схема 1. Винилирование бетулина.

мом винилировании с винилацетатом [27]. Однако стоимость иридиевых катализаторов довольно велика.

Альтернативным источником ацетиленя является карбид кальция [28], который успешно был использован в реакциях винилирования [29–31], при получении промышленно значимых реагентов [32], катализе [33], а также в ряде других приложений [34–37]. Преимуществом карбида является возможность брать его в недостатке, что трудно достижимо в реакциях с газообразным ацетиленом при повышенном давлении.

В данной работе мы предлагаем альтернативный способ синтеза моно- (2) и дивинилового (3) эфиров бетулина с использованием карбида кальция как источника ацетиленя (схема 1). В качестве субстрата был выбран именно бетулин 1, поскольку он является важным соединением с большими практически полезными перспективами (в частности, для получения биополимеров).

Для повышения хемоселективности реакции и выхода продуктов была проведена серия экспериментов по варьированию условий реакций (табл. 1).

Молекула бетулина содержит две гидроксильные группы, которые могут быть модифицированы. Конечно, идеальным вариантом могло бы быть получение моновиниловых эфиров (обоих

и дивинилового эфира. Однако на практике такую реакцию осуществить не удалось, т.к. оба гидроксильных являются весьма активными в подобных процессах (первичный и вторичный). Так, винилирование бетулина 1 в стандартных условиях (табл. 1, опыт 1) с использованием CaC_2 как источника ацетиленя оказалось безуспешным, поскольку реакция не протекала. Введение в реакционную массу добавки KF позволило получить продукты 2 и 3 с небольшим преобладанием моновинилированного производного 2 (опыт 2). Чтобы достичь полной конверсии субстрата 1 и получить только дивинилированный продукт 3, количество CaC_2 было увеличено до 5 ммоль (опыт 6). Однако и в этом случае образуются оба эфира 2 и 3 с преобладанием последнего. Обратный эффект наблюдался при использовании менее сильного основания – NaOH с добавлением CsF (опыт 3). Следующим шагом по оптимизации было варьирование количества вводимого в реакцию CaC_2 , т.е. фактически менялось количество ацетиленя, образующегося *in situ*. Предполагалось, что при недостатке образующего *in situ* ацетиленя (опыт 4) будет формироваться преимущественно моновинилированное производное 2, а в избытке ацетиленя в сильно основных условиях будет образовываться продукт двойного присоединения ацетиленя – 3 (опыты 5 и 7). Так, при ис-

Таблица 1. Оптимизация условий реакции винилирования спирта 1^a

№ опыта	KOH, ммоль	Добавка, ммоль	CaC ₂ , ммоль	T, °C	Конверсия ^b , %	Выход ^b , %	
						2	3
1	1.1	–	3	130	реакция не идет	–	–
2	1.1	2 KF	3	130	76	42	34
3	5 ^c	4CsF	3	130 ^c	100	66	34
4	1.1	–	1.1	130	60	56	–
5	1.1	–	5	100	30	17	–
6	1.1	2 KF	5	130	100	33	67
7	3	–	6	130 ^c	100	77	12

^a Условия реакции: бетулин (1 ммоль), ДМСО (6 мл), KOH, мольное соотношение $\text{CaC}_2 : \text{H}_2\text{O} = 1 : 2$, время реакции 3 ч.

^b Конверсия и выход рассчитаны по данным ГХ-МС. ^c В качестве основания использовали NaOH. ^d Время реакции 5 ч.

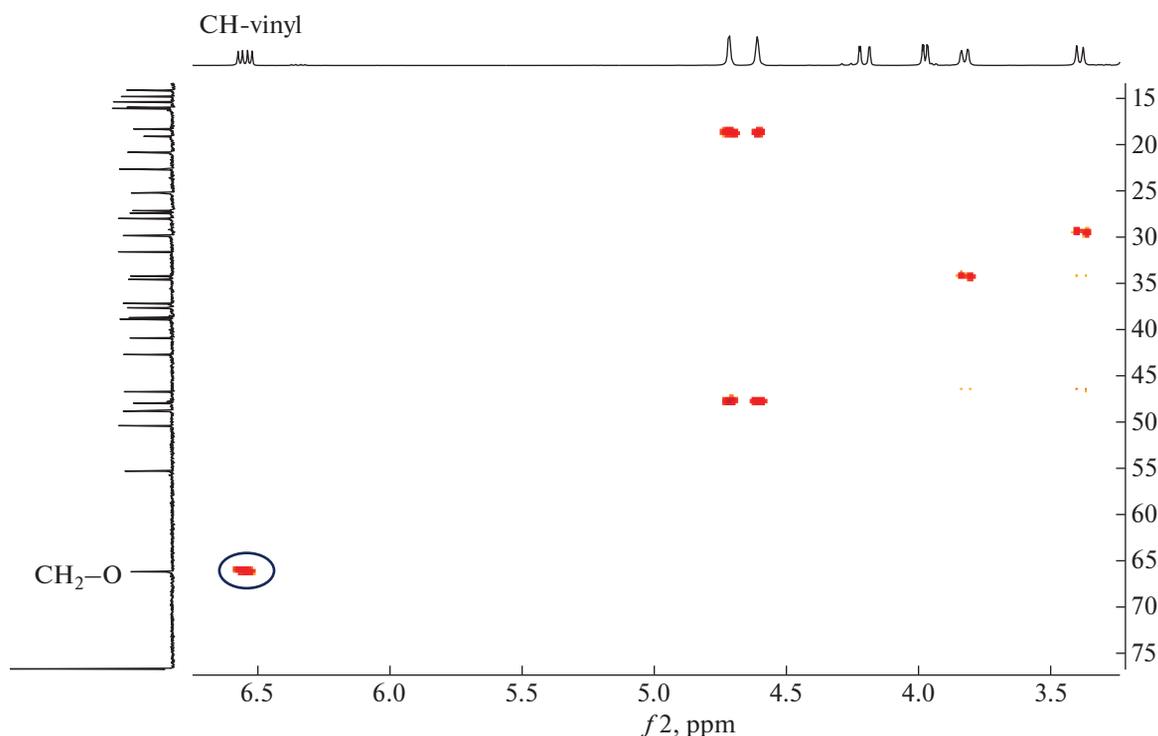


Рис. 1. Фрагмент спектра НМВС винилового эфира 2.

пользовании 1.1 ммоль CaC_2 единственным продуктом реакции был эфир 2 с выходом 56%. Однако в этом случае конверсия субстрата 1 была неполной. При использовании 5 экв. CaC_2 (опыт 5) вместо ожидаемого эфира 3 так же получали моновинилированный продукт 2, а увеличение основности среды (опыт 7) приводило к продуктам 2 и 3 с преимущественным преобладанием первого.

Как следует из таблицы, значительный избыток щелочи способствует увеличению выхода моновинилового эфира 2, добавка KF промотирует присоединение ацетилена по вторичной OH -группе, чем и обусловлено накопление дивинильного производного 3 в реакционных смесях, особенно в избытке CaC_2 . Таким образом, оптимальным условием для образования моновинилового эфира 2 является мольное соотношение субстрат 1 : KOH : CaC_2 : H_2O = 1 : 3 : 6 : 12 $T = 130^\circ\text{C}$ (табл. 1, опыт 7). При этом дивинильный эфир 3 все равно образуется, хотя и в небольшом количестве (около 12%). Получить моновинильный эфир по вторичной OH -группе селективно, к сожалению, не удалось, поскольку винилирование по первичной группе идет явно быстрее. Дивинильный эфир 3 удалось успешно выделить из продуктов реакции методом колоночной хроматографии.

Строение синтезированных эфиров 2 и 3 подтверждено спектральными данными ЯМР и газовой хроматомакс-спектрометрии (ГХ-МС). Образование моновинилового эфира по первичной

OH -группе подтверждено корреляционным взаимодействием протона $\text{CH}=\text{CH}_2$ винильной группы с атомом углерода C28 в спектре НМВС (гетероядерной многосвязной корреляционной спектроскопии, *Heteronuclear Multiple Bond Correlation*) продукта 2 (рис. 1). Наличие характерного кросс-пика (рис. 1, левый нижний угол, сигнал обведен) однозначно указывает, что функционализируется именно первичная OH -группа, т.к. подобное взаимодействие невозможно для моновинилового эфира по вторичному гидроксилу.

Таким образом, в работе предложен способ синтеза моно- и дивиниловых эфиров бетулина с использованием карбида кальция в качестве источника ацетилена. Подобраны оптимальные условия для получения и моно-, и дивиниловых эфиров с максимальным выходом. Показано, что добавление в реакцию фторидов щелочных металлов способствует росту выхода дивинилового эфира бетулина 3. Полученные нами результаты могут быть использованы в дальнейшем как эффективная и простая процедура для получения виниловых эфиров бетулина с целью синтеза го- и сополимеров на основе бетулина.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР регистрировали на спектрометре Bruker Avance 400 (400 МГц для ядер ^1H и 101 МГц для ядер ^{13}C). Химические сдвиги δ указаны в м. д.

с использованием в качестве внутреннего стандарта остаточных протонов дейтерохлороформа CDCl_3 (^1H , $\delta = 7.26$ м. д.; ^{13}C , $\delta = 77.00$ м. д.). Анализ реакционных смесей проводили с использованием хромато-масс-спектрометра Shimadzu GCMS QP-2010 SE, оснащенного колонкой Rtx-5MS 30 м \times 0.32 мм \times 0.25 мкм в диапазоне масс $m/z = 1.5\text{--}1000$ (скорость газа-носителя 4 мл мин $^{-1}$). Масс-спектры высокого разрешения записывали на масс-спектрометре Shimadzu Nexera X2 LCMS-9030 (скорость газа-носителя 10 л мин $^{-1}$, 120°C) с помощью ионизации электрораспылением (ESI).

В реакции использовали коммерческий бетулин (чистота 95%), гранулированный CaC_2 ($\geq 75\%$, Sigma Aldrich). Для колоночной хроматографии использовали силикагель Merck silica gel 60 (60–200 Mesh), предварительно нейтрализованный Et_3N . Для тонкослойной хроматографии использовали пластины Merck silica gel 60 UV-254, в качестве проявителя использовали 5%-й водный раствор KMnO_4 .

Общая методика винилирования бетулина.

1 ммоль бетулина **1**, рассчитанные количества основания, добавки (при необходимости) и CaC_2 (см. табл. 1) помещали в ампулу с завинчивающейся крышкой, добавляли 6 мл ДМСО и перемешивали при комнатной температуре около 10 мин. К образовавшейся суспензии добавляли двукратное количество (в расчете на CaC_2) дистиллированной воды, немедленно закрывали ампулу крышкой и перемешивали при заданной температуре (табл. 1) в течение 3–5 ч. По завершении реакции смесь охлаждали до комнатной температуры, продукты реакции экстрагировали EtOAc (2 \times 30 мл). Органический экстракт промывали насыщенным раствором NaCl (2 \times 20 мл), осушали над Na_2SO_4 , растворитель удаляли при пониженном давлении. Остаток хроматографировали на силикагеле при элюировании смесью растворителей гексан : $\text{EtOAc} = 50 : 1$ (об.). Спектральные данные продуктов **2** и **3** соответствуют литературным [25, 28].

28-Винилоксибетулин 2. ^1H ЯМР (400 МГц, δ , м. д., J , Гц): 6.53 (д.д., J 14.3, 6.8 Гц, 1H), 4.69 (с, 1H), 4.59 (с, 1H), 4.18 (д.д., J 1.73, 14.34 Гц, 1H), 3.95 (д.д., J 6.8, 1.8 Гц, 1H), 3.80 (д, J 9.5 Гц, 1H), 3.37 (д, J 9.6 Гц, 1H), 3.19 (д.т., J 11.0, 5.5 Гц, 1H), 2.42 (т.д., J 10.8, 5.7 Гц, 1H), 1.92 (д.т., J 13.5, 8.8 Гц, 3H), 1.69 (с, 4H), 1.67–1.56 (м, 5H), 1.48–1.34 (м, 5H), 1.25 (д.д., J 11.8, 5.2 Гц, 5H), 1.09 (д.д., J 16.8, 7.9 Гц, 2H), 1.03 (с, 3H), 0.98 (с, 3H), 0.97 (с, 3H), 0.89 (д.д., J 12.1, 5.4 Гц, 3H), 0.83 (с, 3H), 0.76 (с, 3H), 0.69 (д, J 9.4 Гц, 1H). ^{13}C ЯМР (101 МГц, δ , м. д.) δ 152.73, 150.39, 109.69, 85.53, 78.95, 66.18, 55.29, 50.38, 48.80, 47.93, 46.71, 42.68, 40.89, 38.85, 38.70, 37.62, 37.15, 34.57, 34.19, 31.57, 29.83, 27.97,

27.39, 27.12, 25.21, 22.63, 20.81, 19.09, 18.29, 16.08, 15.95, 15.35, 14.79, 14.09. Масс-спектр (ESI, m/z): 469.4036. Вычислено для $\text{C}_{32}\text{H}_{52}\text{O}_2$, $[\text{M} + \text{H}]^+$: 469.4040.

3,28-Дивинилоксибетулин 3. ^1H ЯМР (400 МГц, δ , м. д., J , Гц): 6.53 (д.д., J 14.3, 6.8 Гц, 1H), 6.33 (д.д., J 14.1, 6.5 Гц, 1H), 4.70 (д, J 1.6 Гц, 1H), 4.59 (с, 1H), 4.28–4.13 (м, 2H), 3.94 (д.д.д., J 7.7, 6.6, 1.5 Гц, 2H), 3.80 (д, J 9.5 Гц, 1H), 3.37 (д, J 9.7 Гц, 1H), 3.28 (д.д., J 11.7, 4.3 Гц, 1H), 2.43 (т.д., J 10.8, 5.7 Гц, 1H), 1.69 (с, 3H), 1.72–1.66 (м, 2H), 1.76–1.48 (м, 10H), 1.48–1.34 (м, 5H), 1.34–1.16 (м, 3H), 1.07 (с, 3H), 1.03 (м, 3H), 0.98 (с, 3H), 0.92 (с, 3H), 0.84 (с, 3H), 0.82 (с, 3H), 0.70 (т, J 12.8 Гц, 1H). ^{13}C ЯМР (101 МГц, δ , м. д.): 152.82, 152.30, 150.41, 109.71, 87.38, 87.14, 85.55, 66.18, 55.72, 50.38, 48.82, 47.93, 46.72, 42.69, 40.94, 38.64, 38.48, 37.61, 37.16, 34.58, 34.18, 29.84, 29.79, 27.96, 27.12, 25.21, 23.58, 20.85, 19.11, 18.14, 16.31, 16.10, 15.97, 14.77. Масс-спектр (ESI, m/z): 495.4195. Вычислено для $\text{C}_{32}\text{H}_{52}\text{O}_2$, $[\text{M} + \text{H}]^+$: 495.4197.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят РЦ СПбГУ “Магнитно-резонансные методы исследования” и “Методы анализа состава вещества” СПбГУ.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Исследование проведено при финансовой поддержке СПбГУ (Pure ID: 92285019).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Green B., Bentley M.D., Chung B.Y., Lynch N.G., Jensen B.L. // J. Chem. Educ. 2007. V. 84. № 12. P. 1985. <https://doi.org/10.1021/ed084p1985>
- Iguchi T., Kuroda M., Akiyama N., Hashimoto M., Mimitaki Y. // Nat. Prod. Res. 2022. V. 36. № 4. P. 1004–1008. <https://doi.org/10.1080/14786419.2020.1839455>
- Pakdel H., Népo Murwanashyaka J., Roy C. // J. Wood Chem. Technol. 2002. V. 22. № 2–3. P. 147–155. <https://doi.org/10.1081/WCT-120013359>
- Günther A., Makuch E., Nowak A., Duchnik W., Kucharski Ł., Pelech R., Klimowicz A. // Molecules. 2021. V. 26. № 11. P. 3435. <https://www.mdpi.com/1420-3049/26/11/3435>
- Dehelean C.A., Feflea S., Molnár J., Zupko I., Soica C. // Nat. Prod. Commun. 2012. V. 7. № 8. P. 981–985. <https://doi.org/10.1177/1934578X1200700805>
- Grymel M., Zawojak M., Adamek J. // J. Nat. Prod. 2019. V. 82. № 6. P. 1719–1730. <https://doi.org/10.1021/acs.jnatprod.8b00830>
- Kruszniewska-Rajs C., Strzałka-Mrozik B., Kimsa-Dudek M., Synowiec-Wojtarowicz A., Chrobak E., Bębenek E., Boryczka S., Głuszek S., Gola J.M. // Int. J. Mol. Sci. 2022. V. 23. № 5. P. 2524. <https://www.mdpi.com/1422-0067/23/5/2524>

8. Tuli H.S., Sak K., Gupta D.S., Kaur G., Aggarwal D., Chaturvedi Parashar N., Choudhary R., Yerer M.B., Kaur J., Kumar M., Garg V.K., Sethi G. // *Plants*. 2021. V. 10. № 12. P. 2663.
<https://www.mdpi.com/2223-7747/10/12/2663>
9. Zhang W., Jiang H., Yang J., Jin M., Du Y., Sun Q., Cao L., Xu H. // *Anal. Biochem.* 2019. V. 587. P. 113460.
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0003269719305366>
10. Auclair N., Kaboorani A., Riedl B., Landry V. // *Ind. Crops Prod.* 2015. V. 76. P. 530–537.
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926669015302442>
11. Auclair N., Kaboorani A., Riedl B., Landry V. // *Ind. Crops Prod.* 2016. V. 82. P. 118–126.
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926669015305859>
12. Chuang L., Wen C.-H., Lee Y.-R., Lin Y.-L., Hsu L.-R., Wang S.-Y., Chu F.-H. // *J. Nat. Prod.* 2018. V. 81. № 5. P. 1162–1172.
<https://doi.org/10.1021/acs.jnatprod.7b00773>
13. Curia S., Dautle S., Satterfield B., Yorke K., Cranley C.E., Dobson B.E., La Scala J.J., Soh L., Gordon M.B., Stanzione J.F. // *ACS Sust. Chem. Eng.* 2019. V. 7. № 19. P. 16371–16381.
<https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b03471>
14. Okada M., Suzuki K., Mawatari Y., Tabata M. // *Eur. Polym. J.* 2019. V. 113. P. 12–17. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0014305718319773>
15. Claude B., Viron-Lamy C., Haupt K., Morin P. // *Phytochem. Anal.* 2010. V. 21. № 2. P. 180–185.
<https://doi.org/10.1002/pca.1175>
16. Mustafaev M., Mustafaeva Z., Ergen E., Uraki Y., Sano Y. // *Journal of Bioactive and Compatible Polymers*. 2002. V. 17. № 4. P. 251–269.
<https://doi.org/10.1106/088391102027122>
17. Gorbunova M.N., Krainova G.F., Nebogatikov V.O. // *Int. J. Polymer. Mater. Polymer. Biomater.* 2018. V. 67. № 7. P. 445–453.
<https://doi.org/10.1080/00914037.2017.1342251>
18. Zhang W., Huang B., Wang K., Yang W., Lv F., Li N., Chao Y., Zhou P., Yang Y., Li Y., Zhou J., Zhang W., Du Y., Su D., Guo S. // *Adv. Energy. Mater.* 2021. V. 11. № 3. P. 2003192.
<https://doi.org/10.1002/aenm.202003192>
19. Niewolik D., Krukiewicz K., Bednarczyk-Cwynar B., Ruszkowski P., Jaszcz K. // *RSC Advances*. 2019. V. 9. № 36. P. 20892–20900.
<https://doi.org/10.1039/C9RA03326B>
20. Ma Z., Jia Y.-G., Zhu X.X. // *Biomacromolecules*. 2017. V. 18. № 11. P. 3812–3818.
<https://doi.org/10.1021/acs.biomac.7b01106>
21. Mikhailenko M.A., Shakhshneider T.P., Drebuschak V.A., Kuznetsova S.A., Skvortsova G.P., Boldyrev V.V. // *Chem. Nat. Compd.* 2011. V. 47. № 2. P. 229–233.
<https://doi.org/10.1007/s10600-011-9889-1>
22. Mikhailenko M.A., Shakhshneider T.P., Eltsov I.V., Kozlov A.S., Kuznetsova S.A., Karacharov A.A., Boldyrev V.V. // *Carbohydr. Polym.* 2016. V. 138. P. 1–7.
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0144861715011376>
23. Shakhshneider T.P., Kuznetsova S.A., Zamay A.S., Zamay T.N., Spivak E.A., Mikhailenko M.A., Malyar Y.N., Kuznetsov B.N., Chesnokov N.V., Boldyrev V.V. // *Nat. Prod. Res.* 2016. V. 30. № 12. P. 1382–1387.
<https://doi.org/10.1080/14786419.2015.1060591>
24. Komissarova N.G., Dubovitskii S.N., Orlov A.V., Shitikova O.V. // *Chem. Nat. Compd.* 2019. V. 55. № 2. P. 300–304.
https://doi.org/10.1007/s10600_019_02672-0
25. Komissarova N.G., Orlov A.V., Shitikova O.V. // *Chem. Nat. Compd.* 2020. V. 56. № 3. P. 481–486.
<https://doi.org/10.1007/s10600-020-03067-2>
26. Orlov A.V., Komissarova N.G., Shitikova O.V. // *Chem. Sust. Dev.* 2011. V. 19. P. 213–216.
27. Spiegelberg B., Jiao H., Grauke R., Kubis C., Spannberg A., Brandt A., Taden A., Beck H., Tin S., de Vries J.G. // *Adv. Synth. Catal.* 2022. V. 364. № 7. P. 1211–1211.
<https://doi.org/10.1002/adsc.202200201>
28. Rodygin K.S., Ledovskaya M.S., Voronin V.V., Lotsman K.A., Ananikov V.P. // *Eur. J. Org. Chem.* 2021. V. № 1. P. 43–52.
<https://doi.org/10.1002/ejoc.202001098>
29. Rodygin K.S., Bogachenkov A.S., Ananikov V.P. // *Molecules*. 2018. V. 23. № 3. P. 648.
<https://www.mdpi.com/1420-3049/23/3/648>
30. Zhang Z., Wen F., Liu H., Li Z. // *ChemistrySelect*. 2022. V. 7. № 26. P. e202201463.
<https://doi.org/10.1002/slct.202201463>
31. Parshina L.N., Oparina L.A., Gusarova N.K., Trofimov B.A. // *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 2019. V. 94. № 6. P. 1945–1950.
<https://doi.org/10.1002/jctb.5976>
32. Rodygin K.S., Lotsman K.A., Ananikov V.P. // *ChemSusChem*. 2020. V. 13. № 14. P. 3679–3685.
<https://doi.org/10.1002/cssc.202000760>
33. Lebedev A.N., Rodygin K.S., Mironenko R.M., Saybulina E.R., Ananikov V.P. // *J. Catal.* 2022. V. 407. P. 281–289.
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021951722000343>
34. Voronin V.V., Ledovskaya M.S., Rodygin K.S., Ananikov V.P. // *Org. Chem. Front.* 2020. V. 7. № 11. P. 1334–1342.
<https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2020/qo/d0qo00202j>
35. Rodygin K.S., Samoylenko D.E., Seitkalieva M.M., Lotsman K.A., Metlyaeva S.A., Ananikov V.P. // *Green Chem.* 2022. V. 24. № P. 1132–1140.
<https://doi.org/10.1039/D1GC03975J>
36. Metlyaeva S.A., Rodygin K.S., Lotsman K.A., Samoylenko D.E., Ananikov V.P. // *Green Chem.* 2021. V. 23. № 6. P. 2487–2495.
<https://doi.org/10.1039/D0GC04170J>
37. Erokhin K.S., Gordeev E.G., Samoylenko D.E., Rodygin K.S., Ananikov V.P. // *Int. J. Mol. Sci.* 2021. V. 22. № 18. P. 9919.
<https://www.mdpi.com/1422-0067/22/18/9919>

VINYLATION OF BETULIN WITH CALCIUM CARBIDE**Y. V. Gyrdaymova^{a,#} and K. S. Rodygin^a**^a*Saint Petersburg State University, 199034 Saint Petersburg, Russian Federation*[#]*E-mail: y.gyrdaymova@spbu.ru*

A method for the synthesis of betulin vinyl ethers using calcium carbide as a source of acetylene is proposed. Optimum conditions for obtaining mono- and divinyl ethers of betulin are selected. It has been found that the addition of alkali metal fluorides in excess of calcium carbide promotes the formation of a divinylated product. Two-dimensional NMR spectroscopy proved the formation of monovinyl ether at the primary alcohol group.

Keywords: betulin, vinylation, calcium carbide, vinyl ethers

УДК 547.245

ПРОЦЕССЫ В СИСТЕМАХ “ $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – РАСТВОРИТЕЛЬ”. ЧАСТЬ 2. МЕТИЛ(ВИНИЛ)СИЛОКСАНОВЫЕ РАСТВОРЫ

© 2022 г. Н. В. Климова^{1,*}, А. Г. Иванов¹, А. В. Лебедев¹, академик РАН П. А. Стороженко¹

Поступило 22.06.2022 г.

После доработки 02.08.2022 г.

Принято к публикации 24.08.2022 г.

Изучены окислительно-восстановительные процессы в системе $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ –1,1,3,3-тетраметил-1,3-дивинилдисиоксан, как в присутствии этанола и триметилхлорсилана, так и без них методами спектроскопии ^1H , ^{13}C и ^{29}Si ЯМР и ГЖХ. Установлено, что хлориды Pt(IV) и Pt(II) катализируют реакции гидрохлорирования винильных групп с превращением их в β -хлорэтильные и элиминирование последних с образованием этилена и диметилхлорсиланов. На основании проведенных исследований предположена возможная координация Pt(0) с силоксановой группой. Предложен способ получения высокотемпературного катализатора гидросилилирования, состоящего из наноразмерной Pt(0) и триметилсиллилсилката, который успешно апробирован на практике для отверждения компаундов типа СИЭЛ.

Ключевые слова: платинохлористоводородная кислота, коллоидная платина, винилсилоксаны, комплексы с силоксанами, катализатор Карstedта, β -элиминирование, триметилсиллилсилкат, высокотемпературное гидросилилирование

DOI: 10.31857/S2686953522600337

ВВЕДЕНИЕ

В результате анализа литературных данных установлено, что комплексы Pt(0) проявляют большую стабильность, чем комплексы Pt(II) [1]. Устойчивость координации, например, олефинов определяется σ -акцепторными и π -донорными свойствами металла [2]. Высокое сродство к электрону металла должно приводить к увеличению вклада σ -компоненты металл–олефин в химическую связь, тогда как низкое значение энергии возбуждения (фотовозбуждение) увеличивает вклад π -компоненты металл–олефин. Так, например, Pt(0) является одновременно хорошим σ -акцептором (2.40 эВ) и хорошим π -донором (3.28 эВ), а Pt(II) – только хорошим π -донором (3.39 эВ) и плохим σ -акцептором (19.42 эВ). Из этого можно констатировать, что Pt(0) образует более прочную связь с олефином, чем Pt(II). К такому же выводу пришли Кларк и соавт. [3], изучая рентгеноэлектронные спектры комплексов Pt(II) и Pt(0).

На практике применение комплексов Pt(0), модифицированных кремнийорганическими соединениями, содержащими винильную группу, такими как $[\text{Vi}(\text{CH}_3)_2\text{Si}]_2\text{O}$, $\text{Vi}(\text{CH}_3)_2\text{SiO}[\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_{11})\text{SiO}]_4\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Vi}$ (здесь и далее $\text{Vi} = \text{CH}=\text{CH}_2$) или $(\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ [4], либо одним из силанов $\text{R}_a\text{R}'_b\text{SiX}_{4-a-b}$ или силоксанов $\text{R}_c\text{R}'_d\text{SiO}_{(4-c-d)/2}$, или циклосилоксанов $[\text{RR}'\text{SiO}]_4$ (где R – насыщенный углеводородный заместитель, R' – ненасыщенный углеводородный заместитель, X – гидролизующийся заместитель, $a = 0-2$, $b = 1-4$, $c = 0-2$, $d = 0.0002-3$, $c + d = 1-3$) [5, 6] является приоритетным для проведения реакций гидросилилирования.

Непредельные олигосилоксаны, образующиеся при приготовлении, например, катализатора Карstedта (КК), помимо винильных имеют в своем составе небольшое количество хлорэтильных заместителей ($\text{R} = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$), а газообразные продукты состоят в основном из этилена и бутадиена [7].

Установлено, что хлориды платины могут выступать как кислоты Льюиса в перераспределении силокси-звеньев в олигосилоксанах [8].

Несмотря на уже опубликованные работы по получению β -хлорэтилсилана в присутствии кислоты Льюиса (AlCl_3) [9] и по β -элиминированию

¹Государственный научный центр РФ
Акционерное Общество “Государственный ордена
Трудового Красного Знамени научно-исследовательский
институт химии и технологии элементоорганических
соединений”, 105118 Москва, Россия

*E-mail: nk20160412@gmail.com

β -хлорэтильных групп в силанах под действием температуры [10], Льюис и соавт. предположили, что $\equiv\text{Si}-\text{CH}_2=\text{CH}_2$ и $\equiv\text{Pt}-\text{Cl}$ обменивались группами с образованием $\equiv\text{Si}-\text{Cl}$ и $\equiv\text{Pt}-\text{CH}_2=\text{CH}_2$ [7].

Также отмечено [11], что в КК платина находится в основном в виде Pt(0) и частично – в виде Pt(II). Высказано предположение, что Pt(II) образуется в результате взаимодействия Pt(0) с HCl, выделяющейся в результате гидролиза разновидностей силилхлорида. Это вызывает некоторые сомнения, т.к. хлориды платины, как известно, получают действием на металлическую платину “царской водки” [12].

Коллоидная Pt(0) значительно более активна, чем Pt(II). При использовании codPtCl_2 (cod = циклооктадиен) в реакции гидросилилирования наблюдается индукционный период, а при использовании коллоида Pt(0) в качестве катализатора он отсутствует [13]. Причем продолжительность периода индукции соответствует времени, необходимому для образования коллоида Pt(0) из codPtCl_2 .

В работе [14] показано, что коллоидная платина в виде кристаллитов платины диаметром 1–5 нм образуется в результате реакций КК с группами $\equiv\text{SiH}$ в реакции гидросилилирования, при этом стадия восстановления Pt(II) до Pt(0) является обычно периодом индукции.

Марко и соавт. [15] отметили, что гидросилилирование на КК имеет ряд недостатков, например таких, как образование изомерных олефинов (от 20 до 40%), восстановленного алкена и продуктов дегидроконденсации.

Более позднее исследование [16] показало, что наночастицы Pt(0) столь же эффективны, как и КК. Образование коллоидов Pt(0) во время реакций гидросилилирования не обязательно приводило к его дезактивации. Было обнаружено, что коллоиды Pt(0), используемые в тех же концентрациях, что и КК, столь же эффективны и селективны, и также способствовали только антитарковниковскому присоединению группы $\equiv\text{SiH}$ к связи $\text{C}=\text{C}$ (как и большинство платиновых катализаторов). В первые минуты реакции и КК, и $\text{Pt}(\text{dba})_2$ (dba = дибензилиденацетон) более активны, чем наночастицы Pt(0). Но все катализаторы проявляли одинаковую активность на поздней стадии реакции. Отмечено, что если коллоиды не были хорошо стабилизированы, то они начинали агломерироваться и их каталитическая активность снижалась.

КК – часто применяемый катализатор гидросилилирования в промышленности, но его нельзя использовать повторно. Поэтому последующие исследования были направлены на использование коллоидной платины на твердых носителях с возможностью удаления ее из зоны реакции.

Так, например, в работе [17] сообщалось о получении, свойствах, кинетике и использовании в качестве гетерогенного катализатора гидросилилирования типа КК, нанесенного на носитель из диоксида кремния. Винилсилоксановые группы были связаны с поверхностью кремнезема путем взаимодействия с винилтриэтоксисиланом. Дальнейшая обработка этого материала водным раствором платинохлористоводородной кислоты приводила к образованию гетерогенного карстедтоподобного катализатора. Такой тип катализатора обладал высокой каталитической активностью при комнатной температуре и атмосферном давлении и возможностью пятикратного использования без заметной потери эффективности.

В работе [18] удалось впервые доказать участие каталитической системы типа “коктейль” в реакции гидросилилирования алкинов и алкенов в присутствии платины на углеродном носителе. Катализаторы типа “коктейль” – это динамические системы, в которых устанавливается равновесие между комплексами металлов, а также их наночастицами и кластерами. Как правило, этот тип каталитической системы реализуется в случае катализаторов, генерируемых *in situ* или при использовании наночастиц как предшественников катализатора. В зависимости от используемых реагентов и условий каждый из активных центров вносит больший или меньший вклад в катализ реакции. Поэтому, при выполнении определенных условий, предложено рассматривать “коктейль” катализаторов как самонастраивающуюся систему для конкретной системы.

Таким образом, на основании литературных данных, была поставлена задача уточнения процессов, протекающих в системах, содержащих $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и винилсилоксаны, а также создания новых эффективных каталитических систем на основе четких представлений о механизме их трансформаций.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР регистрировали на спектрометрах Bruker AM-360 (Германия) и AVANCE 600 (Германия) на ядрах ^1H , ^{13}C и ^{29}Si в растворе CDCl_3 . Все значения химических сдвигов представлены в м. д. относительно ТМС (тетраметилсилан).

Анализ методом газожидкостной хроматографии (ГЖХ) осуществляли на хроматографе “Кристалл 2000” (Россия), колонка 1 м × 3 мм, заполненная неподвижной фазой 5% SE-30 на Chromaton N-AW HMDS, газ-носитель – гелий, детектор – катарометр.

Размер частиц определяли на анализаторах Microtrac Nanotracer Ultra (США) и CIS-100 Ankersmid (Израиль).

Взаимодействие гексагидрата платинохлористоводородной кислоты с 1,1,3,3-тетраметил-1,3-дивинилдисилоксаном в избытке спирта. $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1 г, 0.0019 моль) растворяли в этаноле (7.1 г, 0.1544 моль) и добавляли $[(\text{CH}_3)_4(\text{CH}_2=\text{CH}_2)_2\text{Si}]_2\text{O}$ (1.08 г, 0.0058 моль). Перемешивали 12 ч при 75°C и 7 ч при 85°C в реакционной колбе с ловушкой для газообразных продуктов, охлаждаемой жидким азотом. Далее реакционную массу упаривали при 5 мм рт. ст., постепенно увеличивая температуру до 100°C . По окончании отгонки низкокипящих компонентов в колбе выпадал черный осадок Pt(0), который декантировали, промывали 3 раза уксусом и прокаляли при 250°C в течение 1 ч. Выделено 0.33 г (0.0017 моль) сухой платины Pt(0) с выходом 89.5%.

Взаимодействие гексагидрата платинохлористоводородной кислоты с 1,1,3,3-тетраметил-1,3-дивинилдисилоксаном. $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.5 г, 0.00095 моль) смешивали с $[(\text{CH}_3)_4(\text{CH}_2=\text{CH}_2)_2\text{Si}]_2\text{O}$ (0.18 г, 0.00095 моль). Через 30 мин перемешивания при 50°C цвет осадка поменялся с красного на желтый, а еще через 4 ч стал черным.

Получение H_2PtCl_4 и ее взаимодействие с 1,1,3,3-тетраметил-1,3-дивинилдисилоксаном. $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1 г, 0.0019 моль) смешивали с изопропиловым спиртом (0.11 г, 0.0019 моль) и перемешивали в течение 12 ч при 50°C . Затем к полученному темно-красному раствору добавляли $[(\text{CH}_3)_4(\text{CH}_2=\text{CH}_2)_2\text{Si}]_2\text{O}$ (1.06 г, 0.0057 моль), нагревали до 75°C и перемешивали в течение 5 ч до образования черной вязкой жидкости.

Гидрохлорирование 1,1,3,3-тетраметил-1,3-дивинилдисилоксана в присутствии гексагидрата хлорида алюминия. Смесь $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ (5 г, 0.0461 моль) и $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.17 г, 0.0007 моль) перемешивали в течение 6 ч при комнатной температуре. Далее в реакционную массу добавляли $[(\text{CH}_3)_4(\text{CH}_2=\text{CH}_2)_2\text{Si}]_2\text{O}$ (2.15 г, 0.0115 моль) и перемешивали в течение 8 ч при 75°C и затем в течение 7 ч при 90°C .

Гидрохлорирование 1,1,3,3-тетраметил-1,3-дивинилдисилоксана в присутствии платинохлористоводородной кислоты. Смесь $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ (5 г, 0.0461 моль) и $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (2 г, 0.0038 моль) перемешивали в течение 6 ч при комнатной температуре. В результате образовалась реакционная масса с желтым осадком, в которую добавили $[(\text{CH}_3)_4(\text{CH}_2=\text{CH}_2)_2\text{Si}]_2\text{O}$ (2.15 г, 0.0115 моль). Реакционную смесь перемешивали в течение 7 ч при комнатной температуре и в течение 6 ч при 75°C до образования черной вязкой жидкости.

Получение частично обезвоженной платинохлористоводородной кислоты, ее взаимодействие с 1,1,3,3-тетраметил-1,3-дивинилдисилоксаном и этанолом. Смесь $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (3 г, 0.0058 моль) и $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ (7.55 г, 0.0695 моль) перемешивали в

течение 6 ч при комнатной температуре. Затем добавили $[(\text{CH}_3)_4(\text{CH}_2=\text{CH}_2)_2\text{Si}]_2\text{O}$ (1.08 г, 0.0058 моль) и этанол (0.27 г, 0.0058 моль). Полученную смесь перемешивали при 50°C в течение 12 ч.

Взаимодействие гексахлорплатината (IV) натрия с 1,1,3,3-тетраметил-1,3-дивинилдисилоксаном. Смесь Na_2PtCl_6 (0.5 г, 0.0011 моль) и $[(\text{CH}_3)_4(\text{CH}_2=\text{CH}_2)_2\text{Si}]_2\text{O}$ (0.21 г, 0.0011 моль) перемешивали при 50°C в течение 7 ч; видимых изменений не происходило. Далее к реакционной массе добавили 1 каплю концентрированной соляной кислоты, через 30 мин цвет смеси изменился с ярко-оранжевого на белый, а через 6 ч выпал осадок черного цвета.

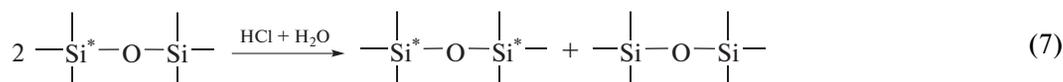
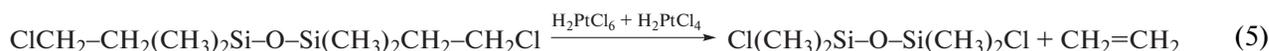
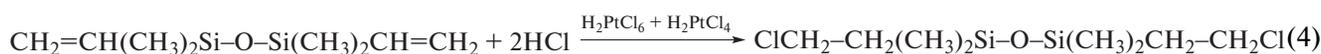
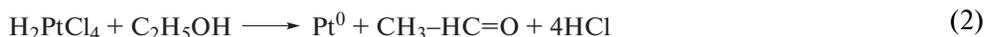
Получение наноразмерных частиц платины и катализатора гидросилилирования на ее основе. В трехгорлую круглодонную колбу, снабженную мешалкой, термометром и обратным холодильником, загружали $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1 г, 0.00193 моль) и абсолютированный этиловый спирт (23.04 г, 0.5 моль). Реакционную смесь перемешивали при температуре 65°C в течение 7 ч до образования частиц Pt(0) черного цвета. Затем из реакционной массы на роторном испарителе отгоняли кислый водно-спиртовой азеотроп при 5 мм рт. ст. и 40°C . Полученный остаток дважды промывали 10 мл свежего этанола, который затем отгоняли под вакуумом. Выделенный продукт сушили под вакуумом 5 мм рт. ст. при комнатной температуре. Получено 0.37 г (98.4 мас. %) черного мелкодисперсного порошка Pt(0) с размером частиц 50 нм–15 мкм. Затем к сухой наноразмерной Pt(0) (0.37 г, 0.0019 моль) добавили триметилсилилсиликат $[(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{0.5}][\text{SiO}_2]$ (336.36 г, 2.3856 моль) и абсолютированный этиловый спирт (30 г, 0.6522 моль). Реакционную смесь перемешивали в течение 30 мин при комнатной температуре. Этанол удаляли на роторном испарителе при температуре 60°C под вакуумом 5 мм рт. ст. Выделено 332.35 г (98.7 мас. %) вязкого продукта черного цвета, представляющего собой триметилсилилсиликат с равномерно распределенными в нем наноразмерными частицами платины (0.111 мас. %). pH водной вытяжки продукта равен 6.5. Количество летучих соединений при выдержке при 200°C в течение 2 ч составило не более 0.05 мас. %.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В работе [1] показано, что октен-1 под действием $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ гидрохлорируется с образованием 2-хлороктана. С учетом этих и других данных [19, 20] мы приняли за основу, что в ходе получения КК [5, 6] из гексагидрата платинохлористоводородной кислоты и тетраметилдивинилдисилоксана в избытке этанола в присутствии гидрокарбоната натрия возможны следующие процессы: восстановление Pt(IV) \rightarrow Pt(II) \rightarrow Pt(0) (реакции (1), (2))

[1], гидрохлорирование винильных групп (реакция (4)) [9], элиминирование образовавшихся хлорпроизводных $\text{ClCH}_2\text{-CH}_2\text{-Si}\equiv$ с выделением этилена и $\text{ClSi}\equiv$ (реакция 5) [2], гидролиз-конденсация последних (реакция (6)) и перераспреде-

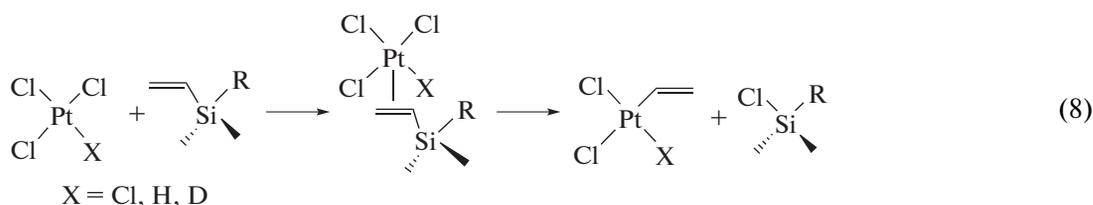
ние силокси-звеньев (реакция (7)) [21]. Гидрокарбонат натрия нейтрализует хлористый водород (реакция (3)), тем самым стимулируя восстановление Pt(IV) до Pt(0), сдвигая равновесие реакций (1) и (2) вправо.

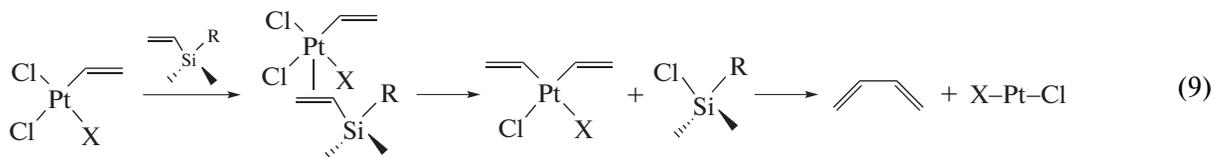


Для подтверждения или опровержения наших предположений мы смешивали $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $[(\text{CH}_3)_4(\text{CH}_2=\text{CH}_2)_2\text{Si}]_2\text{O}$ и $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ в мольном соотношении 1 : 3 : 80 соответственно. При комнатной температуре реакционная масса оставалась неизменной, что было установлено методами спектроскопии ^1H и ^{13}C ЯМР. После трехчасовой выдержки при 75°C в спектрах ^1H ЯМР наблюдались расширение и снижение интенсивности резонансных сигналов, соответствующих винильным группам, в интервале 3.73–2.62 м. д. На спектре ^{13}C ЯМР появился резонанс со значением $\delta = 60.5$ м. д., что соответствует химическому сдвигу для группы $\text{H}_2\text{C}\text{-Cl}$ [22]. По истечении 9 ч содержание винильных групп в составе реакционной массы практически свелось к нулю, согласно данным спектроскопии ^1H ЯМР. Этим же методом установлено, что низкокипящая фракция реакционной массы состояла преимущественно из этанола и следовых количеств ацетальдегида (резонанс протона группы HC=O при $\delta = 9.7$ м. д.). При помощи метода ГЖХ определили, что в состав жидкой части оставшейся реакционной массы в основном входят диметилцик-

лосилоксаны состава $[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_x$, где $x = 3$ (3.08%), 4 (80.5%), 5 (2.3%), 6 (4.65%), 7 (4.47%). На спектре ^{29}Si ЯМР зафиксированы сигналы резонансов при $\delta = -8.5$ м. д. ($x = 3$), -19.3 м. д. ($x = 4$), -21.7 м. д. ($x = 5$), -22.6 м. д. ($x = 6$). Это данные подтвердили наше предположение, что соединения платины H_2PtCl_6 и H_2PtCl_4 катализируют реакции (4) и (5). Образование диметилцикло-силоксанов с нечетным количеством силокси-звеньев ($x = 3, 5, 7$) из дисилоксана $[\text{Cl}(\text{CH}_3)_2\text{Si}]_2\text{O}$ возможно только перестраиванием силоксановой цепи по реакции (7).

В результате взаимодействия $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ с тетраметилдивинилдисилоксаном в мольном соотношении 1 : 1 в течение 4.5 ч образуются диметилцикло-силоксаны (^{29}Si ЯМР $\delta = -19\text{...}-22$ м. д.) и выпадает осадок. По данным спектроскопии ^1H ЯМР интенсивность сигналов резонансов групп $\text{CH}=\text{CH}_2$ ($\delta = 5.9$ м. д.) в 13 раз ниже, по сравнению с данными для исходного $[(\text{CH}_3)_4(\text{CH}_2=\text{CH}_2)_2\text{Si}]_2\text{O}$. Убывание количества винильных групп возможно по реакциям (4) и (5) либо в результате реакций обмена (8) и (9) [7]:





При этом кристаллогидратная вода в платино-хлористоводородной кислоте расходуется на гидролиз H₂PtCl₆ по уравнению (10) и гидролитическую поликонденсацию дихлордисилоксанов по схемам (6) и (7).



Хлористый водород, образующийся в результате гидролиза H₂PtCl₆, гидрохлорирует винильные группы в дисилоксане с образованием хлорэтильных групп по уравнению (4), которые в свою очередь в данных условиях реакции разлагаются с образованием этилена и 1,3-дихлортетраметилдисилоксана по схеме (5). Поучаствовав в ряде вышеуказанных процессов, HCl выделяется по уравнению (6) и делает возможной реакцию, обратную гидролизу H₂PtCl₆ по схеме (10).

С целью подтверждения протекания реакции (4) нами проведено гидрохлорирование тетраметилдивинилдисилоксана в присутствии классической кислоты Льюиса AlCl₃·nH₂O по реакции Вагнера [9] лишь с той разницей, что хлористый водород генерировался за счет гидролиза триметилхлорсилана гидратированной хлоридом алюминия водой. Наблюдение за изменением состава реакционной массы методом спектроскопии ²⁹Si ЯМР позволило выяснить, что в ней, наряду с триметилхлорсиланом (δ = 29.9 м. д.), гексаметилдисилоксаном (δ = 6.9 м. д.), тетраметилдивинилдисилоксаном (δ = -3.4 м. д.) и циклосилоксанами (δ = -20.8...-21.3 м. д.), образуется новый кремнийорганический фрагмент ClCH₂CH₂(CH₃)₂Si- с химическим сдвигом δ = 11.7 м. д., согласно исследованиям [9].

Сравнение спектров ²⁹Si ЯМР реакционной массы аналогичного эксперимента, где вместо AlCl₃·nH₂O использовали H₂PtCl₆·6H₂O, с вышеуказанными спектрами показало, что они аналогичны. Отличаются только интегральные интенсивности соответствующих резонансов: при использовании AlCl₃·nH₂O они менее интенсивны. Во втором случае гораздо раньше появляется сигнал со значением δ = 11.4 м. д., обусловленный резонансом атомов кремния групп ClCH₂CH₂(CH₃)₂Si-. Винильные группы в дисилоксане гидрохлорируются практически полностью в течение одного часа, что подтверждается отсутствием сигналов резонансов в спектре ¹H ЯМР в виде триплета квартетов со значением δ = 6.2, 6.0 и 5.8 м. д. По истечении 6 ч в реакционной массе обнаруживали только гексаметилдисилок-

сан, диметилциклосилоксаны и следы триметилхлорсилана. Следовательно, образование диметилциклосилоксанов протекает через стадии гидрохлорирования группы CH₂=CHSi≡ с образованием соединения, содержащего группу ClCH₂-CH₂Si≡, по схеме (4), β-элиминированием последних с выделением этилена и Cl(CH₃)₂SiOSi(CH₃)₂Cl по схеме (5) и поликонденсацией хлорсиланов согласно уравнениям (6) и (7).

Чтобы убедиться в том, что соединения Pt(II) также могут катализировать реакции гидрохлорирования (4) и элиминирования (5), мы восстановили H₂PtCl₆·6H₂O до H₂PtCl₄ изопропиловым спиртом в мольном соотношении 1 : 1, как описано в [1]. Затем добавили 3 моля тетраметилдивинилдисилоксана к 1 молю соединения Pt(II) и нагревали полученную реакционную массу в течение 5 ч. На спектре ¹H ЯМР полученного продукта наблюдали уменьшение интенсивности сигналов резонансов при значениях δ = 4.83–6.35 м. д. (-CH=CH₂), что свидетельствовало о протекании реакции гидрохлорирования исходного винилсиланов. H₂PtCl₄, полученный восстановлением H₂PtCl₆·6H₂O этанолом и частичным обезвоживанием триметилхлорсиланом, действует на тетраметилдивинилдисилоксан аналогично.

Тетраметилдивинилдисилоксан под действием гексахлорплатината натрия при нагревании в течение 7 ч не претерпевал никаких изменений. Однако при добавлении капли концентрированной соляной кислоты через 6 ч сигналы резонансов протонов групп -CH=CH₂ полностью исчезают и появляются сигналы резонансов группы (CH₃)₂SiO-. Из этого следует, что Na₂PtCl₆ катализирует реакции гидрохлорирования (реакция (4)) и последующее элиминирование (реакция (5)) только в присутствии соляной кислоты.

При нагревании тетраметилдивинилдисилоксана в присутствии концентрированной соляной кислоты и платиновой черни в течение 5 ч никаких изменений не наблюдалось. Это подтверждается сохранением количественного соотношения протонов CH₃- и CH₂=CH-групп, равного 2 : 1, рассчитанного по интегральным интенсивностям соответствующих сигналов резонансов в спектре ¹H ЯМР в течение всего процесса.

Результаты наших исследований продемонстрировали, что применение комплексов Pt(IV) и Pt(II) в реакции гидросилилирования действительно запускает протекание таких процессов,

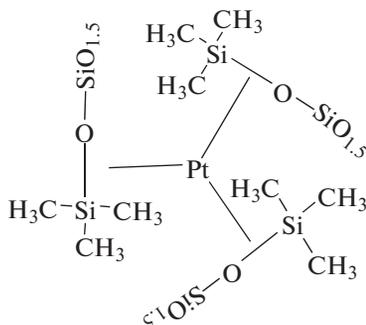


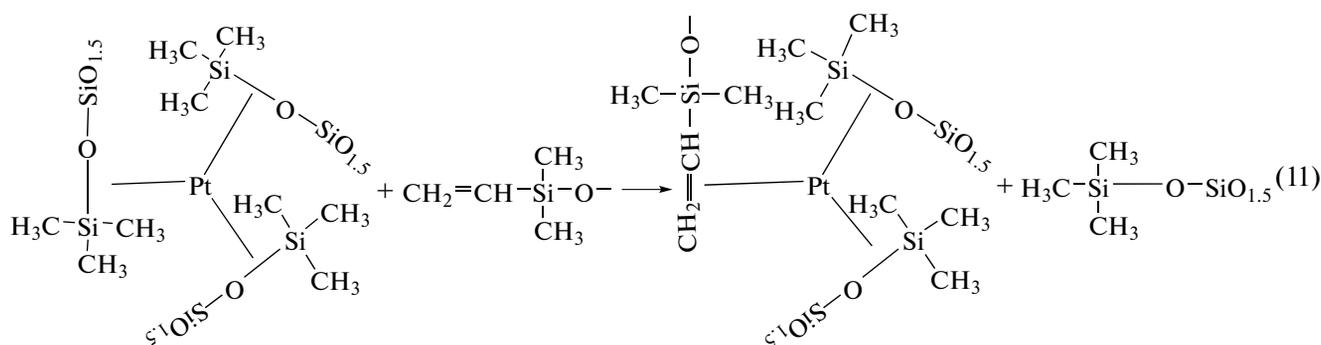
Рис. 1. Комплекс Pt(0) с силоксанами с концевыми триметилсилокси-группами.

как восстановление $\text{Pt(IV)} \rightarrow \text{Pt(II)} \rightarrow \text{Pt(0)}$ с выделением HCl (уравнения (1) и (2)), участие последнего в гидрохлорировании группы $\equiv\text{SiCH}=\text{CH}_2$ (уравнение (4)) с последующим β -элиминированием β -хлорэтильных заместителей (уравнение (5)), дегидроконденсация $\equiv\text{SiH}$ -групп с выделением водорода и образованием $[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_x$ [23], перераспределение силокси-звеньев в силоксановой цепи по схеме (7). Чтобы исключить вышеперечисленные реакции, в ходе которых выделяются газообразные продукты, целесообразным становится применение комплексов Pt(0) и наноразмерной платины. В наиболее выигрышном положении для практического применения в реакции гидросилилирования в этой паре находится наноразмерная платина, поскольку метод ее получения позволяет полностью исключить использование минеральных и органических кислот, воды, спиртов и образование ряда нежелательных примесей. Мы предполагаем, что Pt(0) вполне может образовывать комплексы с силоксанами через их $d_\pi-p_\pi$ -связи, как и с кратными связями органических соединений. Частичная двоевязанность силоксановой связи за счет свободной пары электронов атома кислорода и свободных d -орбита-

лей атома кремния хорошо известна [24]. Причем в силоксанах с концевыми триметилсилокси-группами, например, в триметилсиллилсиликате, координация платины может осуществляться как по трем разным молекулам триметилсиллилсилката, так и по двум молекулам [20, 25]. Очевидно, что трехкоординационные молекулы должны быть более устойчивыми (рис. 1).

С целью подтверждения гипотезы о высокой эффективности и практической значимости комплексов наноразмерной Pt(0) в реакции гидросилилирования платину, полученную восстановлением гексагидрата платинохлористоводородной кислоты этанолом, смешивали с триметилсиллилсиликатом с таким расчетом, чтобы содержание Pt(0) составляло 0.0011 моль на 100 г силиката. Такой катализатор испытывали в реакции гидросилилирования на смеси винилсодержащих полисилоксанов с гидридсилоксанами без наполнителя (компаунд СИЭЛ 159-230) и с наполнителем (компаунд СИЭЛ 159-191). В отличие от катализаторов Спайера и Карстедта, отверждение вышеуказанных смесей происходит при более высоких температурах, например, 180°C . Предложенный нами катализатор дает возможность внести его в систему на стадии подготовки композиции, тем самым сделать эти композиции однокомпонентными вплоть до окончательного отверждения, что очень удобно для их дальнейшего использования.

Следует отметить, что свежеприготовленная композиция, в отличие от выдержанной в течение недели, отверждается не полностью при 180°C за 30 мин. Возможно, с течением времени происходит частичная переориентация Pt(0) от силоксановых групп на $\text{CH}_2=\text{CH}$ -группы, находящиеся в составе силиконовых каучуков по реакции (11). Образующийся смешанный комплекс и участвует в дальнейшем в реакции гидросилилирования с $\equiv\text{SiH}$ -группой гидридсодержащих силиконов.



Такую же высокую активность проявлял катализатор, приготовленный из триметилсилилсиликата и Pt(0), выделенной после дегидроконденсации фенил(метил)силанов катализатором Спайера [26].

ВЫВОДЫ

1. Методами спектроскопии ¹H, ¹³C, ²⁹Si ЯМР и ГЖХ установлено, что в системе H₂PtCl₆·6H₂O–1,1,3,3-тетраметил-1,3-дивинилдисилоксан в присутствии этанола протекают следующие взаимосвязанные процессы:

– восстановление H₂PtCl₆·6H₂O этанолом: Pt(IV) → Pt(II) → Pt(0) с выделением HCl, как показано в работе [1];

– гидрохлорирование винильных групп в 1,1,3,3-тетраметил-1,3-дивинилдисилоксане с превращением их в β-хлорэтильные;

– элиминирование β-хлорэтильных групп с образованием этилена и диметилхлорсиланов;

– гидролитическая поликонденсация диметилхлорсиланов до диметилциклоксиланов;

– перестраивание силоксановой цепи в диметилсилоксанах.

2. Подтверждено, что комплексы Pt(0) являются наиболее перспективными катализаторами гидросилилирования, отличающимися высокой стабильностью.

3. Предположено, что наноразмерная Pt(0), полученная восстановлением H₂PtCl₆·6H₂O этанолом, образует с триметилсилилсиликатом устойчивый комплекс, являющийся эффективным катализатором гидросилилирования при высоких температурах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Климova Н.В., Иванов А.Г., Лебедев А.В., Стороженко П.А. // Докл. РАН. 2022. Т. 504. № 1. С. 29–33. <https://doi.org/10.31857/S2686953522100041>
2. Nyholm R.S. // Proc. Chem. Soc. 1961. P. 273–320. <https://doi.org/10.1039/PS9610000273>
3. Clark D.T., Adams D.B. // Chem. Commun. 1971. P. 602–604. <https://doi.org/10.1039/c29710000602>
4. Willing D.N. Catalysts for the Reaction of ≡SiH with Organic Compounds Containing Aliphatic Unsaturation. Patent USA № 3419593. 1968.
5. Karstedt B.D. Platinum Complexes of Unsaturated Siloxanes and Platinum Containing Organopolysiloxanes. Patent USA № 3775452. 1973.
6. Karstedt B.D. Platinum Complexes of Unsaturated Siloxanes and Platinum Containing Organopolysiloxanes. Patent USA № 3814730. 1974.
7. Lewis L.N., Colborn R.E., Grade H., Bryant G.L., Sumper C.A., Scott R.A. // Organometallics. 1995. V. 14. P. 2202–2213. <https://doi.org/10.1021/om00005a021>
8. Odian G. Principles of Polymerization. Wiley: New York, 1981. P. 549.
9. Wagner G.H., Bailey D.L., Pines A.N., Dunham M.L., McIntira D.B. // Ind. Eng. Chem. 1953. V. 45. № 2. P. 367–374. <https://doi.org/10.1021/ie50518a036>
10. Sommer L.H., Bailey D.L., Whitmore F.C. // J. Am. Chem. Soc. V. 76. P. 1613–1618. <https://doi.org/10.1021/ja01635a044>
11. Lewis L.N., Stein J., Gao Y., Colborn R.E., Hutchins G. // Platinum Metals Rev. 1997. V. 41. P. 66–75.
12. Глинка Н.Л. Общая химия. Л.: Химия, 1976. С. 690.
13. Lewis L.N., Lewis N., Uriarte R.J. // Adv. Chem. 1992. P. 541–549. <https://doi.org/10.102/ba-1992-0230.ch037>
14. Lewis L.N., Lewis N. // Chem. Mater. 1989. V. 1. P. 106–114. <https://doi.org/10.1021/cm00001a021>
15. Marko I.E., Sterin S., Buisine O., Mignani G., Branlard P., Tinant B., Declercq J.P. // Science. 2002. V. 298. P. 204–206. <https://doi.org/10.1126/science.1073338>
16. Galeandro-Diamant T., Zanota M.L., Sayah R., Veyre L., Nikitine C., De Bellefon C., Marrot S., Meille V., Thieuleux C. // Chem. Commun. 2015. V. 51. P. 16194–16196. <https://doi.org/10.1039/C5CC05675F>
17. Miao Q.J., Fang Z.P., Cai G.P. // Catal. Commun. 2003. V. 4. № 12. P. 637–639. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2003.10.006>
18. Ondar E.E., Burykina J.V., Ananikov V.P. // Catal. Sci. Technol. 2022. 12. P. 1173–1186. <https://doi.org/10.1039/D1CY02006D>
19. Chandra G., Lo P.Y., Hitchcock P.B., Lappert M.F. // Organomet. 1987. V. 6. P. 191–192. <https://doi.org/10.1021/om00144a036>
20. Hitchcock P.B., Lappert M.F., Warhurst N.J.W. // Angew. Chem., Int. Ed. 1991. V. 30. № 4. P. 438–440. <https://doi.org/anie.199104381>
21. Копылов В.М., Хананашвили Л.М., Школьник О.В., Иванов А.Г. // ВМС. Сер. А. 1995. Т. 37. № 3. С. 394–416.
22. Спектральная база данных органических соединений SDBS. // <https://sdb.sdb.aist.go.jp/sdb>. (ссылка активна на 20.06.2022)
23. Воронков М.Г., Пухнаревич В.Б. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1982. № 5. С. 1056–1076.
24. Соммер Л. Стереохимия и механизмы реакций кремнийорганических соединений. Пер. с англ. под ред. В.М. Потапова. М.: Мир, 1966. 190 с.
25. Howard I.A.K. // Acta Cryst. 1982. V. 38. P. 2896–2898. <https://doi.org/S0567740882010255>
26. Климova Н.В., Иванов А.Г., Лебедев А.В., Грачёв А.А., Кузнецова М.Г., Стороженко П.А. // Химия и технология органических веществ. 2020. Т. 16. № 4. С. 4–14. https://doi.org/10.54468/25876724_2020_4_4

PROCESSES IN “ $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ –SOLVENT” SYSTEMS. PART 2. METHYL(VINYL)SILOXANE SOLUTIONS

N. V. Klimova^{a,#}, A. G. Ivanov^a, A. V. Lebedev^a, and Academician of the RAS P. A. Storozhenko^a

^a State Scientific Center of the Russian Federation JSC “State Research Institute for Chemistry and Technology of Organoelement Compounds”, 105118 Moscow, Russian Federation

[#] E-mail: nk20160412@gmail.com

Redox processes in $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ –1,1,3,3-tetramethyl-1,3-divinyl-disiloxane system both in the presence of ethanol and trimethylchlorosilane and without them were studied by ^1H , ^{13}C and ^{29}Si NMR spectroscopy and GLC. It was found for the first time that Pt(IV) and Pt(II) chlorides catalyze the reactions of hydrochlorination of vinyl groups with their transformation into β -chloroethyl groups and elimination of the latter with the formation of ethylene and dimethylchlorosilanes. Based on the studies carried out, a possible coordination of Pt(0) with the siloxane group was suggested. A method for preparing a high-temperature hydrosilylation catalyst consisting of colloidal Pt(0) and trimethylsilylsilicate has been proposed and successfully tested in practice for curing SIEL-type compounds.

Keywords: chloroplatinic acid, colloidal platinum, vinyl siloxanes, siloxane complexes, Karstedt’s catalyst, β -elimination, trimethylsilylsilicate, high-temperature hydrosilylation

УДК 544.344.01; 546.273; 661.635

ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА И КРИСТАЛЛИЗАЦИИ Mg_3VPO_7 © 2022 г. М. Н. Смирнова^{1,*}, М. А. Копьева¹, Г. Д. Нипан¹, Г. Е. Никифорова¹

Представлено академиком РАН И.Л. Еременко 11.05.2022 г.

Поступило 13.05.2022 г.

После доработки 17.08.2022 г.

Принято к публикации 26.08.2022 г.

Методами сжигания геля и твердофазного синтеза, при оптимизации температур отжига получена кристаллическая фаза Mg_3VPO_7 . С помощью рентгенофазового анализа и инфракрасной спектроскопии проанализировано влияние прекурсоров и условий синтеза на образование Mg_3VPO_7 . Показано, что образование смеси котоит $Mg_3V_2O_6$ – фаррингтонит $Mg_3P_2O_8$ препятствует формированию Mg_3VPO_7 , в то время как значительный избыток периклаза MgO способствует получению Mg_3VPO_7 .

Ключевые слова: многокомпонентные оксидные системы, фазовые состояния, фосфаты магния, бораты магния

DOI: 10.31857/S2686953522600167

Тройной оксид Mg_3VPO_7 представляет интерес в качестве матрицы для введения люминесцентных катионов [1]. Однако получение магниевых борфосфатов представляет значительные сложности [1–3]. Использование в качестве прекурсоров $MgHPO_4 \cdot H_2O$, $MgCO_3$ и H_3VO_3 (в мольном соотношении 1 : 2 : 1) для осуществления твердофазного синтеза Mg_3VPO_7 при температурах вплоть до 1200°C сопровождается образованием бората $Mg_3V_2O_6$ и фосфата магния $Mg_3P_2O_8$ [3].

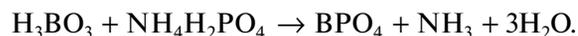
К такому же результату приводит использование смесей $Mg_3V_2O_6$, $MgCO_3$, $(NH_4)_2HPO_4$ (1 : 3 : 2, 1100°C) и MgO , V_2O_3 , P_2O_5 (6 : 1 : 1, 1100°C) [3]. Остается нерешенным вопрос о стабильном существовании тройного оксида Mg_3VPO_7 в системе $MgO-V_2O_3-P_2O_5$.

В настоящей работе для выявления оптимальных условий получения тройного оксида Mg_3VPO_7 и установления фазовых равновесий с участием Mg_3VPO_7 экспериментально исследованы разрезы $MgO-VPO_4$ и $Mg_3V_2O_6-Mg_3P_2O_8$ квазитройной системы $MgO-V_2O_3-P_2O_5$.

ЭКСПЕРИМЕНТ
И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Образцы, принадлежащие разрезу $MgO-VPO_4$, получали твердофазным методом при температу-

рах спекания 1000–1200°C. В качестве прекурсоров использовали MgO и предварительно синтезированный VPO_4 . При синтезе VPO_4 эквимолярные количества борной кислоты H_3VO_3 (х. ч.) и дигидрофосфата аммония $NH_4H_2PO_4$ (х. ч.) смешивали с водой, в результате чего протекала следующая реакция:



Смесь нагревали на водяной бане в течение 1 ч, затем переносили в керамический тигель и прокаливали при 600°C (до 10 ч).

Образцы для разреза $Mg_3V_2O_6-Mg_3P_2O_8$ синтезировали твердофазным методом; исходными реагентами служили MgO (х. ч.), H_3VO_3 (х. ч.) и $NH_4H_2PO_4$ (х. ч.). Рассчитанные количества реагентов перемешивали, перетирали и прокаливали при различных температурах в интервале 1000–1200°C.

Фазу Mg_3VPO_7 получали двумя описанными выше способами.

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

Микроструктуру образцов исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на установке Carl Zeiss NVision 40 Cross-Beam с использованием внутрилинзового детектора вторичных электронов.

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

*E-mail: smirnova_macha1989@mail.ru

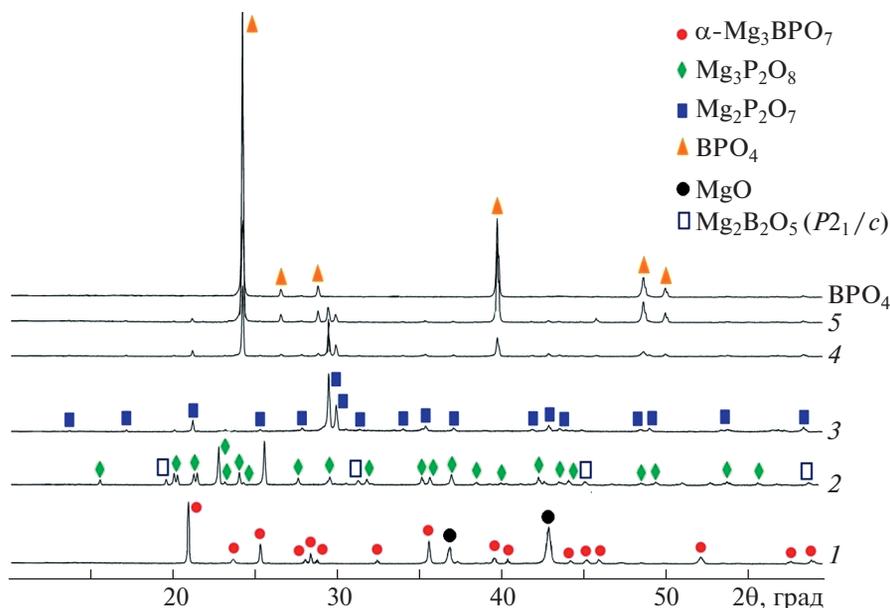


Рис. 1. РФА образцов, принадлежащих разрезу $\text{MgO}-\text{BPO}_4$. $\text{Mg}_{1-x}(\text{BP})_{x/2}\text{O}_{1+x}$: $x = 0.1$ (1), 0.3 (2), 0.5 (3), 0.7 (4), 0.9 (5).

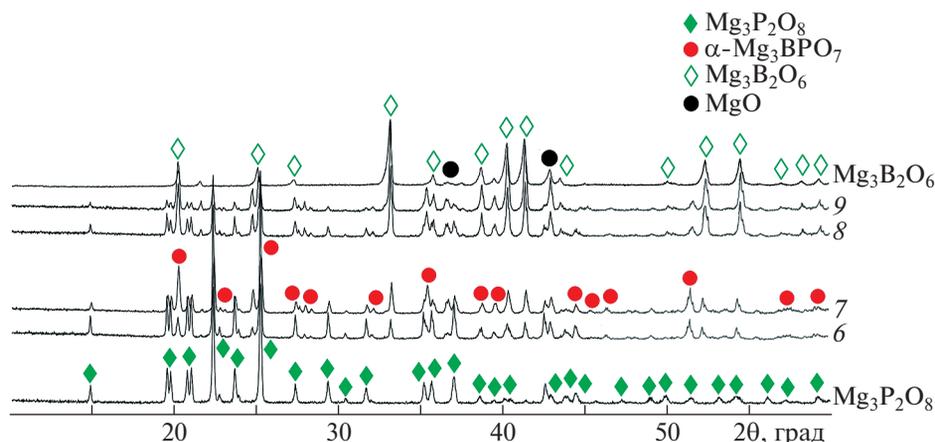


Рис. 2. РФА образцов, принадлежащих разрезу $\text{Mg}_3\text{B}_2\text{O}_6-\text{Mg}_3\text{P}_2\text{O}_8$ после отжига при 1100°C . $\text{Mg}_3\text{B}_{2-2x}\text{P}_{2x}\text{O}_{6+2x}$: $x = 0.2$ (9), 0.4 (8), 0.6 (7), 0.8 (6).

ИК-спектры регистрировали на спектрометре Perkin Elmer Spectrum 65 FT-IR в области $4000-400\text{ см}^{-1}$ с разрешением 2 см^{-1} .

Синтез образцов $\text{Mg}_{1-x}(\text{BP})_{x/2}\text{O}_{1+x}$ из MgO и BPO_4 . На рис. 1 приведены дифрактограммы образцов $\text{Mg}_{1-x}(\text{BP})_{x/2}\text{O}_{1+x}$. Для состава $\text{Mg}_{0.9}\text{B}_{0.05}\text{P}_{0.05}\text{O}_{1.1}$ (рис. 1, 1) реализуется стабильное равновесие $\text{MgO} + \alpha\text{-Mg}_3\text{BPO}_7$ (пр. гр. $C11$) [2]. Однако при составе $\text{Mg}_{0.7}\text{B}_{0.15}\text{P}_{0.15}\text{O}_{1.3}$ тройной оксид Mg_3BPO_7 не образуется и возникает метастабильное состояние $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$ (пр. гр. $P2_1/c$) + $\text{Mg}_3\text{P}_2\text{O}_8$ (пр. гр. $P2_1/b$) (рис. 1, 2). Дальнейшее снижение содержания магния приводило к образованию магний-боратного стекла в сочетании с

кристаллическими магний-фосфатами, и для $\text{Mg}_{0.5}\text{B}_{0.25}\text{P}_{0.25}\text{O}_{1.5}$ это $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (пр. гр. $P2_1/c$) (рис. 1, 3). Начиная с состава $\text{Mg}_{0.3}\text{B}_{0.35}\text{P}_{0.35}\text{O}_{1.6}$ до $\text{Mg}_{0.1}\text{B}_{0.45}\text{P}_{0.45}\text{O}_{1.9}$, наряду с $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ кристаллизуется BPO_4 (пр. гр. 1-4) (рис. 1, 5 и 4).

Синтез образцов $\text{Mg}_3\text{B}_{2-2x}\text{P}_{2x}\text{O}_{6+2x}$ из $\text{Mg}_3\text{B}_2\text{O}_6-\text{Mg}_3\text{P}_2\text{O}_8$. Для образцов $\text{Mg}_3\text{B}_{2-2x}\text{P}_{2x}\text{O}_{6+2x}$, отожженных при 1000°C , за исключением крайних составов $\text{Mg}_3\text{B}_2\text{O}_6$ и $\text{Mg}_3\text{P}_2\text{O}_8$, идентифицируется двухфазная смесь котоит $\text{Mg}_3\text{B}_2\text{O}_6$ (пр. гр. $Pnmm$)–фаррингтонит $\text{Mg}_3\text{P}_2\text{O}_8$ (пр. гр. $P2_1/b$).

На рис. 2 приведены дифрактограммы образцов $\text{Mg}_3\text{B}_{2-2x}\text{P}_{2x}\text{O}_{6+2x}$, отожженных при 1100°C . При данной температуре отжига появляется фаза

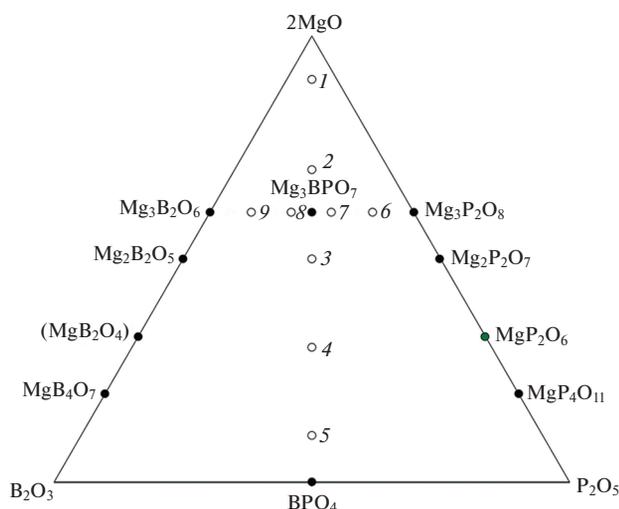


Рис. 3. Концентрационный треугольник квазитройной системы $2MgO-B_2O_3-P_2O_5$ (номера 1–9 соотношены с дифрактограммами исследованных составов, представленными на рис. 1 и 2).

Mg_3BPO_7 [3], существующая в интервале $0.1 \leq x \leq 0.4$ совместно с $Mg_3B_2O_6$, а в интервале $0.6 \leq x \leq 0.9$ – совместно с $Mg_3P_2O_8$ ($x = 1$). При отжиге в течение 24 ч ($1100^\circ C$) поликристаллов Mg_3BPO_7 содержание примесей снижается по сравнению с начальным отжигом в течение 12 ч ($1100^\circ C$).

Для наглядности составы исследованных $Mg_{1-x}(BP)_{x/2}O_{1+x}$ и $Mg_3B_{2-2x}P_{2x}O_{6+2x}$ представлены в виде концентрационного треугольника $2MgO-B_2O_3-P_2O_5$ (рис. 3).

Влияние прекурсоров, температуры и времени отжига на образование фазы Mg_3BPO_7 . Согласно рис. 4, наиболее интенсивные рефлексы борфосфата магния Mg_3BPO_7 наблюдаются на дифрактограмме образца, при синтезе которого в качестве прекурсоров использовали MgO , H_3BO_3 и $NH_4H_2PO_4$ (рис. 4, 3). Экспериментально было выявлено, что в этом случае эффективна длительная термическая обработка при $1180^\circ C$. Увеличение температуры отжига до $1200^\circ C$ приводило к плавлению конечного продукта синтеза.

Инфракрасная спектроскопия. На рис. 5 представлены ИК-спектры $Mg_3B_2O_6$, Mg_3BPO_7 и $Mg_3P_2O_8$. На ИК-спектре котоита $Mg_3B_2O_6$ полосы поглощения при 1280 см^{-1} и 1190 см^{-1} соответствуют асимметричным, а при 910 см^{-1} симметричным валентным колебаниям связи В–О в треугольниках BO_3 [4]. Деформационным колебаниям группы BO_3 отвечают пики 730 , 650 , 610 , 500 , 450 и 420 см^{-1} [4, 5]. В случае ортофосфата $Mg_3P_2O_8$ асимметричные и симметричные валентные колебания связи Р–О наблюдаются при $1070/1040\text{ см}^{-1}$ и 980 см^{-1} , а деформационные колебания в тетраэдре PO_4 при 630 , 590 и 500 см^{-1} [6–8].

ИК-спектр Mg_3BPO_7 аналогичен спектру, опубликованному в работе [3]. Зарегистрированы валентные асимметричные/симметричные колебания связи В–О при $1230/1050\text{ см}^{-1}$ и связи Р–О при $1050/990\text{ см}^{-1}$, а также деформационные колебания BO_3 при 790 , 750 и 660 см^{-1} совместно с тетраэдрами PO_4 при 560 и 420 см^{-1} .

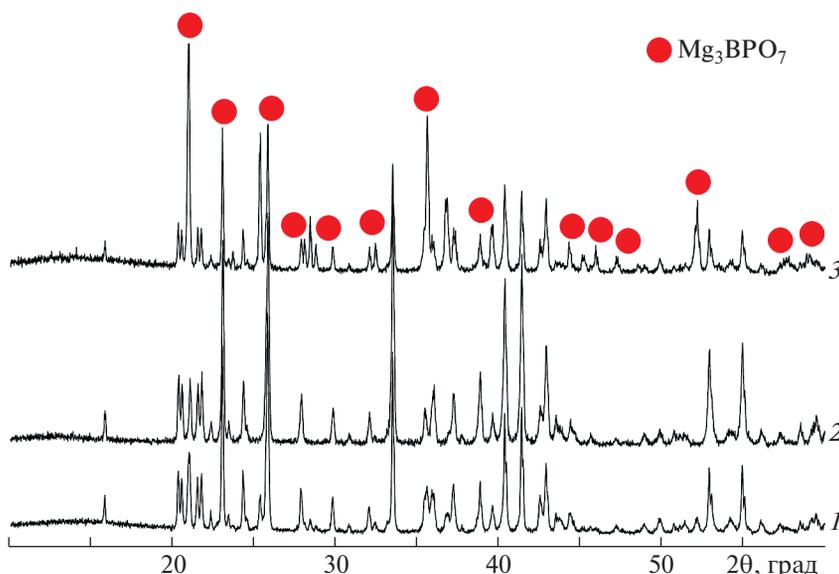


Рис. 4. РФА образцов номинального состава Mg_3BPO_7 , синтезированных различными путями: 1 и 2 – твердофазный синтез из $MgO + BPO_4$, отжиг при 1000 и $1180^\circ C$ соответственно; 3 – твердофазный синтез из $MgO + H_3BO_3 + NH_4H_2PO_4$, отжиг при $1180^\circ C$.

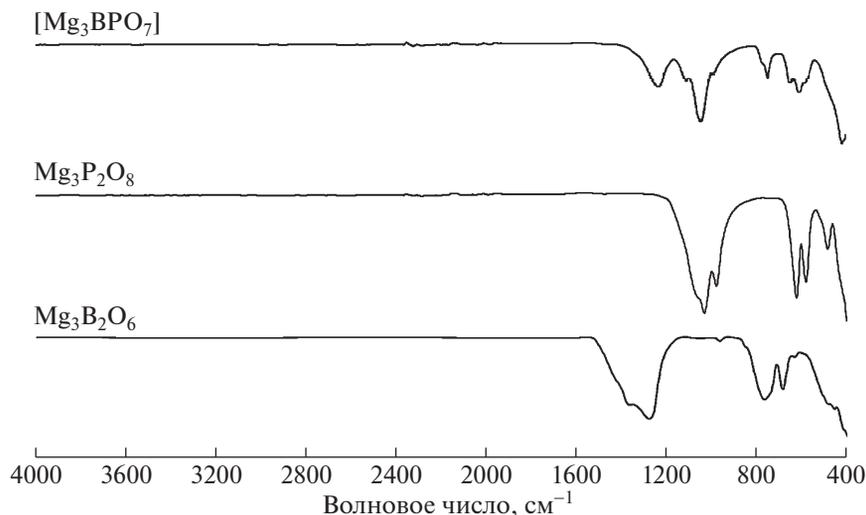


Рис. 5. ИК-спектры $\text{Mg}_3\text{B}_2\text{O}_6$, $\text{Mg}_3\text{P}_2\text{O}_8$ и образца, в котором доминирует фаза Mg_3BPO_7 .

На рис. 6 представлена морфология образца, в котором доминирует фаза Mg_3BPO_7 . Согласно данным СЭМ, порошок имеет “рыхлую” структуру, частицы неоднородны по размеру (от 300 до 800 нм), склонны к агрегации.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Образцы $\text{Mg}_{1-x}(\text{BP})_{x/2}\text{O}_{1+x}$ и $\text{Mg}_3\text{B}_{2-2x}\text{P}_{2x}\text{O}_{6+2x}$ ($0 \leq x \leq 1$, шаг $x = 0.1$), полученные методами сжигания геля или твердофазного спекания и отожженные при температурах 1000–1200°C, исследованы методом рентгенофазового анализа. Синтезирована и исследована методами инфракрасной спектроскопии, растровой электронной микроскопии кристаллическая фаза Mg_3BPO_7 , и показано влияние прекурсоров и способа синтеза на образова-

ние Mg_3BPO_7 . Для поликристаллов Mg_3BPO_7 исследованы оптические свойства в ИК-диапазоне и морфология поверхности. Экспериментально было определено, что оптимальными условиями получения Mg_3BPO_7 являются использование прекурсоров MgO , H_3BO_3 и $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, температура отжига синтезированных поликристаллов 1180°C и время отжига не менее 24 ч. Полученные сведения способствуют развитию исследований, направленных на синтез стабильных кристаллических фаз в системах, содержащих одновременно V_2O_3 и P_2O_5 [9–14], что предусматривает, наряду с контролем баротермических условий, выбор оптимальных прекурсоров для синтеза однофазных кристаллов.

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

1. Aziz S.M., Umar R., Yusoff N.B.M., Rosid S.J.M., Mohd S.N.S., Amin M. // *Malaysian J. Fundam. Appl. Sci.* 2020. V. 16. № 4. P. 524–529.
2. Liebertz J., Stähr S. // *Z. Kristallogr.* 1982. V. 160. P. 135–137.
<https://doi.org/10.1524/zkri.1982.160.1-2.135>
3. Gözel G., Baykal A., Kızılyalli M., Kniep R. // *J. Eur. Ceram Soc.* 1998. V. 18. № 14. P. 2241–2246.
[https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(98\)00152-6](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(98)00152-6)

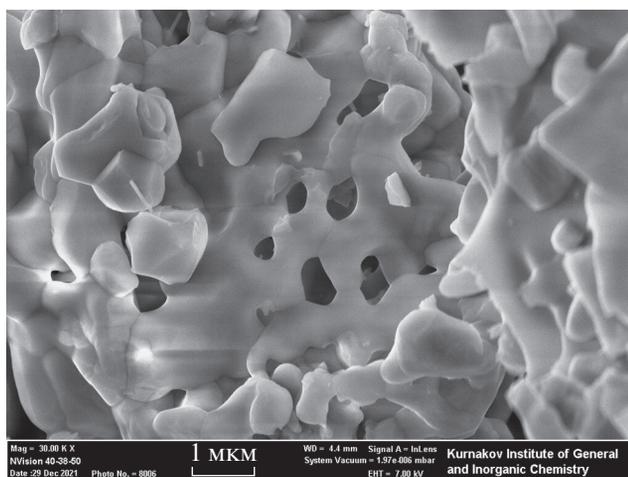


Рис. 6. СЭМ образца, в котором доминирует фаза Mg_3BPO_7 .

4. Morkan A., Gul E., Morkan I., Kahveci G. // Int J. Appl. Ceram. Technol. 2018. V.15. № 6. P. 1584–1593. <https://doi.org/10.1111/ijac.13024>
5. Üçyıldız A., Girgin İ. // Cent. Eur. J. Chem. 2010. V. 8. № 4. P. 758–765. <https://doi.org/10.2478/s11532-010-0039-6>
6. Kelder E.M., Jak M.J.G., de Lange F., Schoonman J. // Solid State Ionics. 1996. V. 85. № 1–4. P. 285–291. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(96\)00072-0](https://doi.org/10.1016/0167-2738(96)00072-0)
7. Manajan R., Prakash R. // Mater. Chem. Phys. 2020. V. 246. Art. 122826. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.122826>
8. Смирнова М.Е., Копьева М.А., Никифорова Г.Е., Япрынцева А.Д., Нипан Г.Д. // Журн. неорган. хим. 2021. Т. 66. № 12. С. 1672–1678. <https://doi.org/10.31857/S0044457X21120187>
9. Pan S., Wu Y., Fu P., Zhang G., Li Z., Du C., Chen C. // Chem. Mater. 2003. V. 15. P. 2218–2221. <https://doi.org/10.1021/CM020878K>
10. Duan C.-J., Li W.-F., Wu X.-Y., Chen H.-H., Yang X.-X., Zhao J.-T. // J. Lumin. 2006. V. 117 P. 83–89. <https://doi.org/10.1016/J.JLUMIN.2005.03.016>
11. Komatsu Y., Komeno A., Toda K., Uematsu K., Sato M. // J. Alloys. Compd. 2006. V. 408. P. 903–906. <https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2005.01.098>
12. Huang Y., Zhao W., Shi L., Seo H.J. // J. Alloys Compd. 2009. V. 477. P. 936–940. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.11.016>
13. Kim H., Park K. // J. Ceram. Proc. Res. 2014. V. 15. № 3. P. 162–166. <https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2008.11.016>
14. Wei Z., Lu Y., Li X., Dong Y., Jiao D., Dong G., Teng F. // Appl. Biomater. Funct. Mater. 2016. V. 14. P. S83–S88. <https://doi.org/10.5301/jabfm.5000320>

FEATURES OF THE SYNTHESIS AND PHASE FORMATION OF Mg₃BPO₇

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

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

*E-mail: smirnova_macha1989@mail.ru

Presented by Academician of the RAS I.L. Eremenko 11.05.2022

The crystalline phase of Mg₃BPO₇ was obtained by the methods of gel combustion and solid-phase sintering, while optimizing the annealing temperatures. Using X-ray phase analysis and infrared spectroscopy, the effect of precursors and synthesis conditions on the formation of Mg₃BPO₇ was analyzed. It has been shown that the formation of a mixture of kotoite Mg₃B₂O₆ and farringtonite Mg₃P₂O₈ prevents the formation of Mg₃BPO₇, while a significant excess of MgO periclase promotes the production of Mg₃BPO₇.

Keywords: multicomponent oxide systems, phase states, magnesium phosphates, magnesium borates

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 546.98; 621.375.826; 544.473-039.63

НОВЫЕ ПОДХОДЫ К СИНТЕЗУ КАТАЛИЗАТОРОВ С ПОНИЖЕННЫМ СОДЕРЖАНИЕМ ПАЛЛАДИЯ ДЛЯ НЕЙТРАЛИЗАЦИИ ОТХОДЯЩИХ ГАЗОВ АВТОТРАНСПОРТА[§]© 2022 г. Т. Н. Ростовщикова^{1,*}, М. И. Шилина¹, С. А. Гуревич²,
Д. А. Явсин², Г. Б. Веселов³, А. А. Ведягин³

Поступило 14.06.2022 г.

После доработки 20.07.2022 г.

Принято к публикации 03.08.2022 г.

Лазерное электродиспергирование использовано в качестве альтернативы химическому синтезу палладий-содержащих катализаторов. Полученные катализаторы на основе оксида алюминия и цеолита HZSM-5 проявляют высокую каталитическую активность и стабильность при сверхнизких содержаниях палладия (0.03 мас. %) в модельной реакции окисления CO в условиях форсированного термического старения. По данным РФЭС и ПЭМ, палладий в образцах преимущественно находится в состоянии Pd⁰ в составе высокодисперсных частиц размером около 2.0 нм, практически полностью заполняющих поверхность носителей. Текстуальные характеристики обоих носителей при нанесении палладия сохраняются. Модификация цеолита палладием увеличивает адсорбционную емкость по отношению к углеводородам, что приводит к появлению сорбционного эффекта на температурных зависимостях конверсии CO. Палладий-содержащий катализатор на оксиде алюминия продемонстрировал наилучшую стабильность при термообработке до 1000°C.

Ключевые слова: синтез катализаторов, наночастицы палладия, оксид алюминия, цеолит HZSM-5, окисление монооксида углерода, термическая стабильность

DOI: 10.31857/S2686953522600313

ВВЕДЕНИЕ

В современной химии и химической технологии палладий широко используется в процессах гомогенного и гетерогенного катализа [1–4]. В природоохранных технологиях палладий привлекает внимание благодаря своей высокой активности в окислении CO, углеводородов и целого ряда опасных загрязнителей окружающей среды [5–15]. Основная особенность трехмаршрутных катализаторов нейтрализации выхлопных газов автомобильных двигателей, в составе которых используется

палладий, заключается в том, чтобы обеспечивать одновременно как окисление несгоревших углеводородов и CO, так и восстановление оксидов азота [16–18]. С целью повышения эффективности катализаторов для обеспечения существующих жестких экологических требований каталитические композиции содержат благородные металлы на уровне нескольких процентов, что обуславливает их высокую стоимость. Снижение себестоимости таких катализаторов возможно при переходе к сверхнизким нагрузкам активных компонентов, что затруднено при использовании стандартных химических методов их введения. Химический синтез является сложным многостадийным процессом, включающим последовательность реакций с использованием химических реагентов, восстановителей и растворителей, что не всегда позволяет на требуемом уровне контролировать форму, размер частиц и распределение активных компонентов [19–21]. При низких содержаниях активных металлов проблема усложняется возможной неоднородностью образцов и отсутствием надежных методов контроля таких материалов. Кроме того, такие катализаторы оказываются неустойчивыми в условиях длительного высокотемпературного воздействия [22]. Та-

[§] Работа представлена в тематический выпуск “Гетерогенный катализ и защита окружающей среды”.

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

²Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, 194021 Санкт-Петербург, Россия

³ФГБУН “Федеральный исследовательский центр “Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук”, 630090 Новосибирск, Россия

*E-mail: t.rost50@mail.ru

ким образом, задача разработки новых подходов к синтезу высокоэффективных катализаторов с пониженным содержанием металлов сохраняет свою актуальность.

В качестве альтернативы химическому синтезу применяют лазерную абляцию металлов в жидкость как одностадийный контролируемый метод получения “чистых” наночастиц [23, 24]. В этом процессе вода играет ключевую роль, поскольку формирование наночастиц происходит в плотном слое вспененного металла на границе “расплавленный металл–жидкость” [25]. В отличие от этого лазерное электродиспергирование (ЛЭД) металлов в вакууме предполагает формирование и каскадное деление заряженных металлических наночастиц в плазме лазерного факела [26, 27]. Покрытия, получаемые при осаждении частиц на носители, отличаются от традиционных катализаторов высокой степенью заполнения внешней поверхности носителя однородными по размеру и форме высокодисперсными частицами металла [28]. При этом особенности поведения индивидуальных наночастиц сохраняются даже в многослойных покрытиях, что труднодостижимо при использовании стандартных методов химического синтеза. Активность катализаторов, полученных методом ЛЭД, даже при низком содержании металла в ряде окислительно-восстановительных процессов многократно превышает значения, достигаемые для известных катализаторов с высоким содержанием металлов [29–31]. Зачастую также отмечается повышенная устойчивость наночастиц к агрегации и отравлению [32]. Катализаторы на основе наночастиц Pt или Pd с содержанием металла $\leq 1 \times 10^{-2}$ мас. % активны в реакции окисления CO при достаточно низких температурах (110–190°C) [33, 34]. Использование в качестве носителя цеолита ZSM-5 позволило снизить область температур окисления CO на 40–60°C по сравнению со значениями, необходимыми для катализаторов на основе Al_2O_3 [27]. Полное окисление CH_4 на приготовленных ЛЭД-катализаторах Pd/ZSM-5 с отношением Si/Al = 15 протекает при температурах <400°C. Такие катализаторы превосходят по активности образцы на ZSM-5 с большим силикатным модулем и цеолитах структурного типа BEA [34]. Однако вопрос устойчивости катализаторов с пониженным содержанием металла при длительных испытаниях в условиях высоких температур остается открытым. Представляет интерес проанализировать возможность использования таких катализаторов в реальных условиях нейтрализации отходящих газов, используя разработанный авторами метод форсированного термического старения (ФТС) [18, 22, 35–38]. Метод ФТС основан на высокотемпературных испытаниях образцов в каталитических циклах нагрева/охлаждения в атмосфере, одновременно содержащей несколько компонен-

тов реального автомобильного выхлопа (CO, NO, углеводороды). Отличительной особенностью метода является то, что конечная температура циклов повышается после каждого второго цикла. Это позволяет, отслеживая текущую концентрацию основного превращаемого компонента (например, CO), наблюдать за поверхностными структурно-фазовыми изменениями, происходящими при определенных температурах и приводящими к изменению каталитической активности.

В настоящей работе проведен сравнительный анализ особенностей строения и поведения в условиях ФТС катализаторов на основе наночастиц Pd, осажденных методом ЛЭД на Al_2O_3 и HZSM-5. В качестве образца сравнения использован катализатор Pd/ Al_2O_3 , полученный пропиткой носителя по влагоемкости водным раствором нитрата палладия.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез катализаторов. В качестве носителей в работе использовали $\gamma-Al_2O_3$ (180 м² г⁻¹, АОК-63-11В, размер гранул 0.4–1.0 мм; ОАО “Ангарский завод катализаторов и органического синтеза”, Россия), прокаленный при 350°C в течение 3 ч и цеолит ZSM-5 (Si/Al = 15, размер гранул 0.4–0.8 мм; “Zeolyst”), водородную форму (HZSM-5) которого получали прокаливанием в токе воздуха при 550°C. Наночастицы палладия наносили методом лазерного электродиспергирования путем воздействия на металлическую мишень излучения импульсного YAG:Nd-лазера (длина волны 1.06 мкм, длительность импульса 30 нс, энергия в импульсе 120 мДж) в вакууме при давлении остаточных газов 1×10^{-4} Па, как описано ранее [30, 32, 34]. Использовали 0.5 г носителя, время нанесения палладия составляло 4 мин. По данным метода атомно-абсорбционной спектроскопии (спектрометр Thermo iCE 3000, Thermo Fisher Scientific Inc., США) содержание Pd на двух использованных носителях составило 0.03 мас. %. Согласно оценкам, сделанным в работе [30], это соответствует 2–3-слойному заполнению поверхности носителя наночастицами палладия. Образцы на оксиде алюминия и цеолите, обозначенные как Pd/A и Pd/Z соответственно, хранили на воздухе и использовали без дополнительной подготовки.

Образец сравнения Pd/ Al_2O_3 с содержанием палладия 0.21 мас. % (обозначен как Pd/A*) синтезировали по методике [39] пропиткой по влагоемкости носителя Al_2O_3 водным раствором нитрата палладия и прокаливали при температуре 600°C в течение 12 ч.

Методы исследования катализаторов. Микрофотографии просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) получали на электронном микроскопе JEM 2010 (JEOL, Япония) с ускоряющим

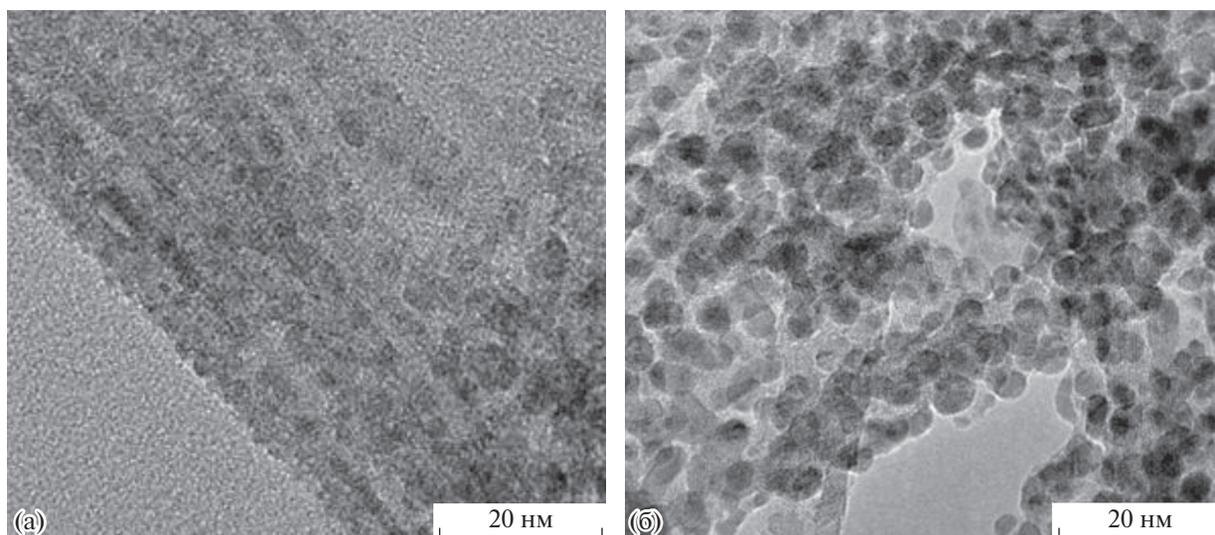


Рис. 1. Микрофотографии образцов Pd/A (а) и Pd/Z (б).

напряжением 200 кВ и предельным разрешением по решетке 0.14 нм. Прибор оснащен энергодисперсионным спектрометром рентгеновского характеристического излучения (EDX) Phoenix (EDAX, США).

Текстурные характеристики исходных носителей и Pd-содержащих катализаторов, предварительно прогретых в вакууме при 300°C в течение 3 ч, определяли методом низкотемпературной адсорбции азота на анализаторе Autosorb-1 sorption analyzer (Quantachrome, США). Удельный объем образцов определяли при относительном давлении $P/P_0 = 0.995$. Значения удельной площади поверхности и объема пор рассчитывали с помощью встроенного программного обеспечения с использованием методов BET и V-t.

Рентгеновские фотоэлектронные (РФЭ) спектры Pd3d неизмельченных гранул образцов регистрировали при энергии пропускания 160 и 40 эВ на спектрометре Axis Ultra DLD (Kratos Analytical, Великобритания). Калибровку спектров с целью устранения зарядки образцов проводили по энергиям связи спектров Al2p 74.2 эВ и Si2p 103.6 эВ, характерным для оксидов алюминия и кремния.

Каталитическую активность синтезированных образцов исследовали в окислении СО в условиях ФТС. Использовали 300 мг (1 см³) катализатора при объемной скорости потока 20000 ч⁻¹. Реакционная смесь содержала 0.15 об. % СО (контролируемый компонент), 14 об. % O₂, 0.015 об. % NO, 0.003 об. % метана, 0.004 об. % пропилена, 0.0011 об. % толуола и азот (баланс). Концентрацию СО определяли с использованием проточного газового анализатора ULTRAMAT 6 (Siemens, Германия). Температуру повышали с постоянной скоростью 10°C мин⁻¹. Максимальная температу-

ра первого и второго циклов составляла 320°C, третьего и четвертого – 600°C, пятого и шестого – 800°C, седьмого и восьмого – 900°C, девятого и десятого – 1000°C, одиннадцатого – 500°C. Таким образом, кривая конверсии СО в первом цикле характеризует состояние исходного катализатора, во втором и третьем циклах – взаимодействие катализатора с реакционной средой при 320°C, в последующих циклах – влияние термообработки при 600, 800, 900 и 1000°C соответственно.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Типичные микрофотографии ПЭМ-образцов Pd/A и Pd/Z приведены на рис. 1. На сером фоне видны более темные области – это наночастицы, которые, согласно ЭДА, можно отнести к Pd-содержащим частицам. Представленные изображения свидетельствуют о равномерном и практически полном заполнении поверхности носителя наночастицами палладия размером около 2 нм. Средний размер частиц Pd в аналогичных образцах Pd/ZSM-5, по данным [34], равен 1.7 нм. Высокая дисперсность частиц, их узкое распределение по размерам и гранулированный характер покрытий, формируемых ЛЭД, являются характерными особенностями метода независимо от металла, носителя и степени заполнения его поверхности [27].

Текстурные характеристики катализаторов в сравнении с данными для исходных носителей приведены в табл. 1. Видно, что эти характеристики близки, это связано с низким содержанием и высокой дисперсностью палладия. В данном случае не наблюдается блокировка пор носителя частицами металла, как это часто происходит в случае пропиточных катализаторов, что также

Таблица 1. Текстуальные характеристики катализаторов Pd/A, Pd/A* и Pd/Z и исходных носителей

Образец	Удельная поверхность, м ² г ⁻¹	Внешняя площадь поверхности, м ² г ⁻¹	Внутренняя площадь поверхности, м ² г ⁻¹	Объем пор, см ³ г ⁻¹
γ-Al ₂ O ₃	167	160	7	0.55
Pd/A	184	161	23	0.53
Pd/A*	137	133	4	0.41
HZSM-5	417	19	398	0.18
Pd/Z	427	20	407	0.17

можно отнести к преимуществам рассматриваемого метода.

В обзорных РФЭ-спектрах образцов Pd/A и Pd/Z наблюдали линии кислорода, палладия, алюминия, кремния (для цеолита) и углерода. На рис. 2 приведены соответствующие Pd3d-спектры и показано разложение спектров Pd3d_{5/2} на три компонента, выполненное, как описано в работе [34], с использованием данных [40]. Доли атомов Pd в различных электронных состояниях — Pd⁰, PdO и Pd²⁺ — в составе Pd(OH)₂ или в форме катионов, связанных с кислородом носителя, приведены в табл. 2 вместе с энергиями связи соответствующих компонент. Из сравнения этих данных для образца Pd/Z с полученными ранее результатами для Pd-модифицированных цеолитов ZSM-5 с отношением Si/Al, равным 15 (как в настоящей работе) и 27.5, также синтезированных методом ЛЭД, можно сделать следующий важный вывод: повышение содержания Pd от 0.02 до 0.03 мас. % мало отражается на параметрах спектра и, соответственно, на состоянии палладия на поверхности цеолита при соотношении Si/Al = 15. В то же время повышение силикатного модуля цеолита в образ-

це с аналогичным данной работе содержанием Pd 0.03 мас. % резко увеличивает долю Pd⁰ до 95%.

Как видно из табл. 2, для двух исследованных образцов характерно высокое содержание палладия на поверхности. Разница в атомных отношениях Pd/Al и Pd/(Si + Al) в образцах Pd/A и Pd/Z связана с большей площадью удельной поверхности цеолита, кроме того, возможно, что Pd в разной степени проникает в приповерхностный слой носителя. Электронное состояние палладия на поверхности двух носителей различается: на цеолите уменьшается доля металлического палладия и дополнительно появляется оксид палладия PdO. Его формирование обусловлено взаимодействием с кислотными центрами цеолита [34]. Разное соотношение металлического и окисленного палладия на поверхности Al₂O₃ и HZSM-5 обуславливает их разное поведение в каталитическом окислении. Окисление на цеолите начинается при более низкой температуре и характеризуется относительно плавной температурной зависимостью конверсии CO, по сравнению с катализаторами на оксиде алюминия, поскольку оксидная оболочка на поверхности наночастиц палладия ослабляет сильную адсорбцию CO, препятствующую адсорбции кислорода [27]. На основании данных работы [39] можно предположить, что в катализаторе сравнения Pd/A* палладий присутствует преимущественно в виде кластеров Pd²⁺.

Результаты испытания образцов на основе оксида алюминия в режиме ФТС представлены на рис. 3. В случае образца Pd/A можно наблюдать достаточно стабильную работу катализатора (рис. 3а, табл. 3). Небольшая дезактивация катализатора Pd/A наблюдается после нагрева до 600°C: экспериментальные кривые для циклов 4–5 лишь немного смещены в сторону более высоких температур. Нагрев до 800°C (циклы 6–7) приводит ко второму этапу дезактивации, столь же незначительному. Дальнейший нагрев образца в реакционной смеси до 900 и 1000°C не приводит к изменениям его каталитической активности. Высокая устойчивость образцов Pd/A к агрегации обусловлена, вероятно, сильным взаимодей-

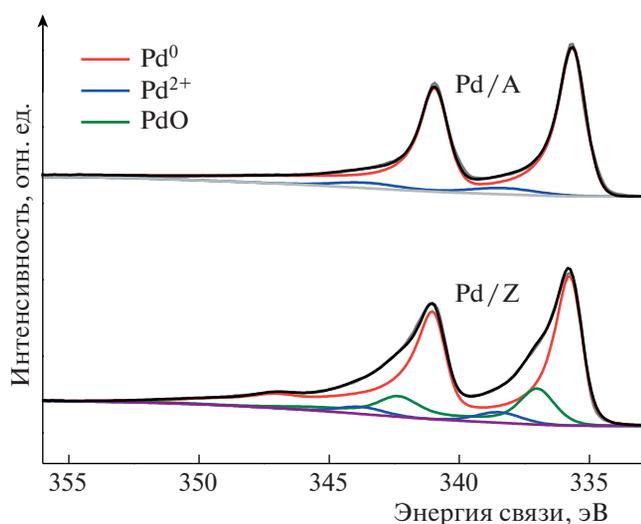


Рис. 2. РФЭ-спектры (регион Pd 3d_{5/2}) образцов Pd/A и Pd/Z.

ствием с носителем высокодисперсных частиц палладия, формируемых методом ЛЭД [27, 32, 33].

По данным [39], выбранное в работе содержание палладия 0.21 мас. % в образце сравнения Pd/A* должно обеспечивать высокую конверсию CO. Как видно из рис. 3б, начальная активность на нем действительно выше, чем для образца Pd/A. Однако уже во втором цикле при температуре 320°C температурная зависимость смещается примерно на 80°C в высокотемпературную область. Температуры 50% конверсии (см. табл. 3) становятся сопоставимы со значениями, полученными для образца Pd/A со значительно меньшим содержанием палладия. Следующие стадии дезактивации катализатора Pd/A* наблюдаются после нагрева образца до 600 и 800°C соответственно. Суммарное смещение температурной зависимости между первым и одиннадцатым циклами составило 118°C, что значительно больше значения для образца Pd/A и обусловлено более сильной дезактивацией пропиточного катализатора при взаимодействии с реакционной смесью. Быстрая дезактивация высокодисперсных палладиевых катализаторов на основе оксида алюминия, приготовленных традиционными методами, происходит в результате миграции кластеров и наночастиц палладия и их последующего спекания при повышении температуры свыше 600°C [39].

Катализатор Pd/Z демонстрирует более высокую начальную активность, по сравнению с образцом Pd/A (табл. 3). Однако в последующих циклах наблюдается интенсивная дезактивация катализатора, а начиная с четвертого цикла, окислению CO предшествует увеличение его концентрации (рис. 4а). Аналогичную картину ранее

Таблица 2. Энергии связи Pd3d_{5/2} компоненты РФЭ-спектра, доля атомов палладия в различных степенях окисления и относительное содержание Pd на поверхности образцов

$E_{св}, \text{эВ}$	335.7	336.9	338.3	Атомное отношение	
	Pd ⁰	PdO	Pd ²⁺	Pd/Al	Pd/(Si + Al)
Доля Pd в образце, ат. %					
Pd/A	95	—	5	7	—
Pd/Z	76	14	10	—	2

Таблица 3. Сопоставление температур 50% превращения CO в режиме ФТС для образцов Pd/A, Pd/Z и образца сравнения Pd/A* (°C)

Образец	Номер каталитического цикла										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Pd/A	252	249	250	257	260	265	267	267	269	268	269
Pd/Z	240	275	276	301	303	316	318	332	342	374	404
Pd/A*	160	236	238	254	258	263	268	268	269	273	278

наблюдали в условиях ФТС для цеолитов, модифицированных железом и серебром [41, 42]. Цеолиты, как известно, способны выступать в качестве ловушек для углеводородов, причем их адсорбционная емкость может быть существенно увеличена за счет модифицирования сорбционных центров ионами или наночастицами металлов. Наблюдаемое ухудшение активности во втором и третьем циклах указывает на миграцию частиц палладия по поверхности цеолита и частичный их уход внутрь порового простран-

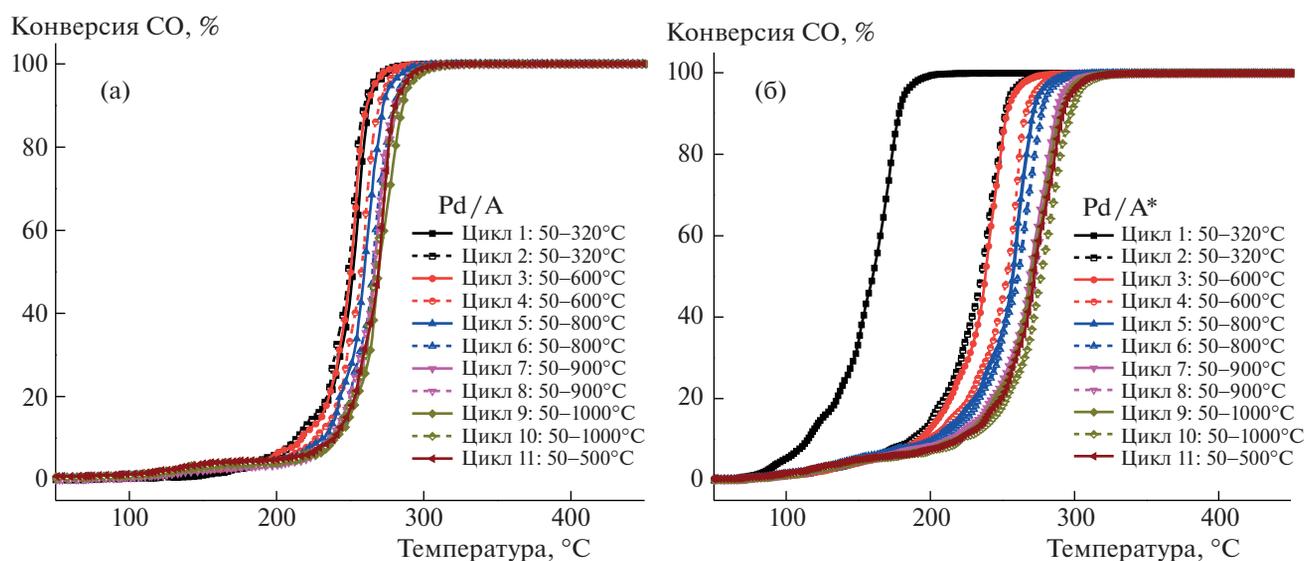


Рис. 3. Температурные зависимости конверсии CO в режиме ФТС для образцов Pd/A (а) и Pd/A* (б).

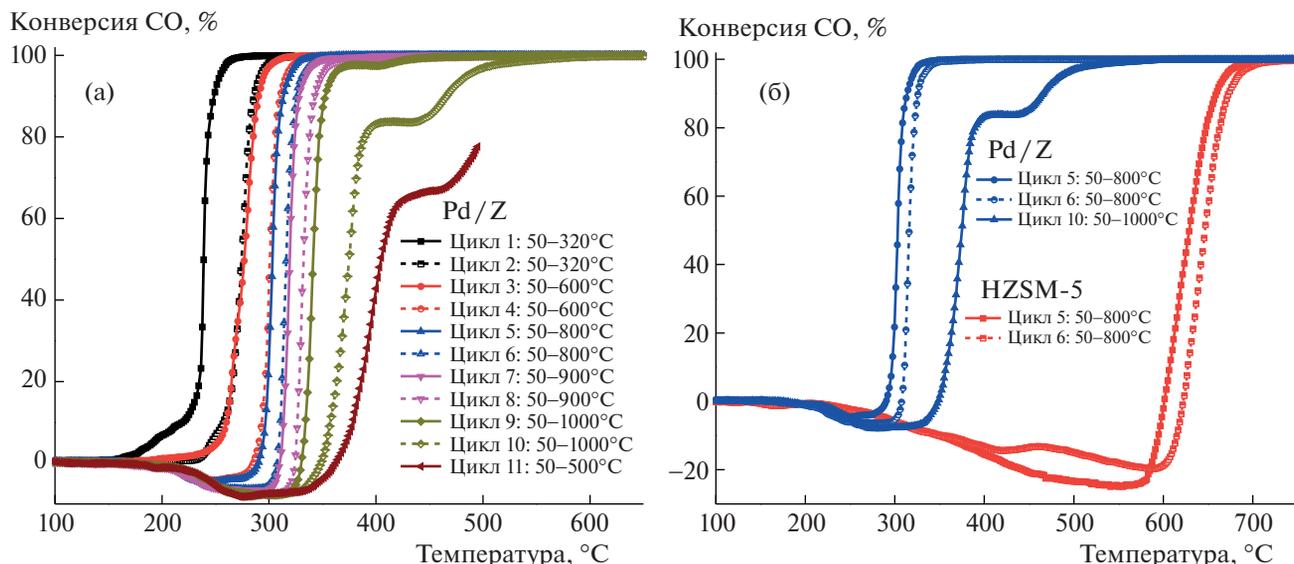


Рис. 4. Температурные зависимости конверсии СО в режиме ФТС для образца Pd/Z (а) и сопоставление активности образца Pd/Z и исходного цеолита (б).

ства. Палладий в каналах цеолита локализуется вблизи кислотных центров и модифицирует их, тем самым повышая сорбционную емкость по отношению к углеводородам. Этим объясняются появление сорбционного эффекта в последующих циклах и снижение активности в окислении СО, поскольку концентрация палладия на внешней поверхности цеолита уменьшилась. Нагрев образца до 600°C в конце третьего цикла приводит к отклонению кривой четвертого цикла в область отрицательных значений конверсии, что свидетельствует о выделении СО. Источником СО служат углеводороды (пропилен, толуол), адсорбированные на цеолите и претерпевающие неполное окисление при температурах 250–350°C. Данный факт указывает на то, что уже при 600°C начинается взаимодействие нанесенного палладия с цеолитом, приводящее к модификации сорбционных центров. Для подтверждения данного заключения на рис. 4б сопоставлены температурные зависимости конверсии СО на катализаторе Pd/Z и исходном цеолите. Видно, что в отсутствие палладия количество выделяемого СО в интервале 250–350°C за счет неполного окисления адсорбированных углеводородов значительно ниже. Сорбционный эффект для чистого цеолита существенно смещен в область более высоких температур.

Дальнейшее повышение температуры реакционной среды вплоть до 900°C усиливает данный сорбционный эффект на катализаторе Pd/Z — продолжается падение активности, свидетельствующее об уменьшении доли палладия в активной форме, и расширение области выделения дополнительного количества СО, указывающее на

повышение концентрации и силы сорбционных центров, модифицированных палладием. В конечном итоге, нагрев до 1000°C, судя по формам экспериментальных кривых, инициирует процессы, приводящие к разрушению структуры цеолита и частичной блокировке активных форм палладия (циклы 10–11).

Следует отметить, что цеолитсодержащие материалы в составе каталитических блоков нейтрализации отходящих газов автомобильных двигателей, как правило, применяют для решения так называемой проблемы холодного старта [41, 43–45]. Суть проблемы заключается в проскоке несгоревших углеводородов через катализатор без превращения при запуске двигателя, когда температура отходящих газов ниже температуры работы катализатора [46, 47]. Таким образом, миграция палладия, приводящая к усилению адсорбционной функции и ухудшению окислительной активности, не является негативным явлением для данного типа материалов.

ВЫВОДЫ

Новые подходы к синтезу гетерогенных катализаторов открывают возможности создания низкопроцентных катализаторов нейтрализации отходящих газов автомобильных двигателей с заданными свойствами. В настоящей работе продемонстрированы преимущества метода лазерного электродиспергирования для приготовления палладий-содержащих катализаторов на основе оксида алюминия и цеолита HZSM-5. Образцы проявляют высокую каталитическую активность в окислении СО. Причины повышенной актив-

ности – высокая дисперсность и доступность активных компонентов (наночастиц палладия) для реагентов. Устойчивость к агрегации наблюдается для катализатора на основе оксида алюминия, что существенно отличает его от аналога, приготовленного традиционным методом пропитки носителя по влагеомкости. Для палладий-содержащего образца на основе цеолита в условиях форсированного термического старения происходит миграция наночастиц палладия с внешней поверхности носителя внутрь каналов и локализация вблизи кислотных центров. Модификация этих центров палладием увеличивает их сорбционные свойства по отношению к углеводородам, что приводит к появлению сорбционного эффекта на температурных зависимостях конверсии CO. В работе продемонстрирована перспективность применения метода ЛЭД для синтеза эффективных катализаторов со сверхнизким содержанием палладия. При подборе оптимального носителя необходимо учитывать реакционные условия при дальнейшей эксплуатации катализаторов. Эффекты, обнаруженные для катализатора Pd/HZSM-5, представляют интерес с фундаментальной точки зрения в части разработки углеводородных ловушек для решения проблемы холодного старта.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена с использованием оборудования, приобретенного по Программе развития МГУ имени М.В. Ломоносова.

ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственных заданий ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН (тема № 0040-2019-0010), ИК им. Г.К. Борескова СО РАН (тема № АААА-А21-121011390054-1) и МГУ имени М.В. Ломоносова (тема № АААА-А21-121011590090-7).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Chinchilla R., Nájera C.* // *Chem. Rev.* 2013. V. 114. № 3. P. 1783–1826.
<https://doi.org/10.1021/cr400133p>
2. *McCarthy S., Braddock D.C., Wilton-Ely J.D.E.T.* // *Coord. Chem. Rev.* 2021. V. 442. P. 213925
<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2021.213925>
3. *Mondal S., Ballav T., Biswas K., Ghosh S., Ganesh V.* // *Eur. J. Org. Chem.* 2021. V. 2021. № 33. P. 4566–4602.
<https://doi.org/10.1002/ejoc.202100312>
4. *Chernyshev V.M., Ananikov V.P.* // *ACS Catal.* 2022. V. 12. № 2. P. 1180–1200.
<https://doi.org/10.1021/acscatal.1c04705>
5. *Datye A.K., Bravo J., Nelson T.R., Atanasova P., Lyubovskiy M., Pfeifferle L.* // *Appl. Catal., A.* 2000. V. 198. № 1–2. P. 179–196.
[https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(99\)00512-8](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(99)00512-8)
6. *Monteiro R.S., Dieguez L.C., Schmal M.* // *Catal. Today.* 2001. V. 65. № 1. P. 77–89.
[https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(00\)00547-2](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(00)00547-2)
7. *Chen M.S., Cal Y., Yan Z., Gath K.K., Axnanda S., Goodman D.W.* // *Surf. Sci.* 2007. V. 601. № 23. P. 5326–5331.
<https://doi.org/10.1016/j.susc.2007.08.019>
8. *Iglesias-Juez A., Hungría A.B., Martínez-Arias A., Anderson J.A., Fernández-García M.* // *Catal. Today.* 2009. V. 143. № 3–4. P. 195–202.
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2008.12.013>
9. *Martín J.C., Suarez S., Yates M., Ávila P.* // *Chem. Eng. J.* 2009. V. 150. № 1. P. 8–14.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2008.11.050>
10. *Vedyagin A.A., Volodin A.M., Stoyanovskii V.O., Mishakov I.V., Medvedev D.A., Noskov A.S.* // *Appl. Catal., B.* 2011. V. 103. № 3–4. P. 397–403.
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2011.02.002>
11. *Ziaei-Azad H., Khodadadi A., Esmaeilnejad-Ahranjani P., Mortazavi Y.* // *Appl. Catal., B.* 2011. V. 102. № 1–2. P. 62–70.
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2010.11.025>
12. *Shen M., Wei G., Yang H., Wang J., Wang X.* // *Fuel.* 2013. V. 103. P. 869–875.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.09.040>
13. *Say Z., Dogac M., Vovk E.I., Kalay Y.E., Kim C.H., Li W., Ozensoy E.* // *Appl. Catal., B.* 2014. V. 154–155. P. 51–61.
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.01.038>
14. *Onn T.M., Monai M., Dai S., Fonda E., Montini T., Pan X.Q., Graham G.W., Fornasiero P., Gorte R.J.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2018. V. 140. № 14. P. 4841–4848.
<https://doi.org/10.1021/jacs.7b12900>
15. *Spezzati G., Benavidez A.D., DeLaRiva A.T., Su Y., Hofmann J.P., Asahina S., Olivier E.J., Neethling J.H., Miller J.T., Datye A.K., Hensen E.J.M.* // *Appl. Catal., B.* 2019. V. 243. P. 36–46.
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.10.015>
16. *Lin S., Yang X., Yang L., Zhou R.* // *RSC Adv.* 2015. V. 5. № 47. P. 37353–37359.
<https://doi.org/10.1039/c5ra02797g>
17. *Li L., Zhang N., Huang X., Liu Y., Li Y., Zhang G., Song L., He H.* // *ACS Catal.* 2018. V. 8. № 4. P. 3222–3231.
<https://doi.org/10.1021/acscatal.8b00358>
18. *Vedyagin A.A., Shubin Y.V., Kenzhin R.M., Plyusnin P.E., Stoyanovskii V.O., Volodin A.M.* // *Top. Catal.* 2018. V. 62. № 1–4. P. 305–314.
<https://doi.org/10.1007/s11244-018-1093-0>
19. *Cai L., Wang K.-C., Zhao M., Gong M.-C., Chen Y.-Q.* // *Acta Phys.-Chim. Sin.* 2009. V. 25. № 5. P. 859–863.
<https://doi.org/10.3866/PKU.WHXB20090506>
20. *Tzimpilis E., Moschoudis N., Stoukides M., Bekiaroglou P.* // *Appl. Catal., B.* 2008. V. 84. № 3–4. P. 607–615.
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2008.05.016>
21. *Gopinath R., Seshu Babu N., Vinod Kumar J., Lingaiah N., Sai Prasad P.S.* // *Catal. Lett.* 2007. V. 120. № 3–4.

- P. 312–319.
<https://doi.org/10.1007/s10562-007-9287-2>
22. Vedyagin A.A., Volodin A.M., Stoyanovskii V.O., Kenzhin R.M., Plyusnin P.E., Shubin Y.V., Mishakov I.V. // *Top. Catal.* 2017. V. 60. № 1–2. P. 152–161.
<https://doi.org/10.1007/s11244-016-0726-4>
23. Forsythe R.C., Cox C.P., Wilsey M.K., Müller A.M. // *Chem. Rev.* 2021. V. 121. № 13. P. 7568–7637.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.0c01069>
24. Zhang J., Chaker M., Ma D. // *J. Colloid Interface Sci.* 2017. V. 489. P. 138–149.
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2016.07.050>
25. Иногамов Н.А., Петров Ю.В., Хохлов В.А., Жаховский В.В. // *ТВТ.* 2020. V. 58. № 4. P. 689–706.
<https://doi.org/10.31857/s0040364420040043>
26. Lokteva E.S., Peristy A.A., Kavalerskaya N.E., Golubina E.V., Yashina L.V., Rostovshchikova T.N., Gurevich S.A., Kozhevnikov V.M., Yavsin D.A., Lunin V.V. // *Pure Appl. Chem.* 2012. V. 84. № 3. P. 495–508.
<https://doi.org/10.1351/pac-con-11-07-12>
27. Ростовщикова Т.Н., Локтева Е.С., Шилина М.И., Голубина Е.В., Маслаков К.И., Кротова И.Н., Брыжин А.А., Тарханова И.Г., Удалова О.В., Кожевин В.М., Явсин Д.А., Гуревич С.А. // *Журн. физ. химии.* 2021. V. 95. № 3. P. 348–373.
<https://doi.org/10.31857/s0044453721030183>
28. Кожевин В.М., Ростовщикова Т.Н., Явсин Д.А., Забелин М.А., Смирнов В.В., Гуревич С.А., Ясиевич И.Н. // *ДАН.* 2002. V. 387. № 6. P. 785–788.
29. Golubina E.V., Rostovshchikova T.N., Lokteva E.S., Maslakov K.I., Nikolaev S.A., Egorova T.B., Gurevich S.A., Kozhevnikov V.M., Yavsin D.A., Yermakov A.Y. // *Pure Appl. Chem.* 2018. V. 90. № 11. P. 1685–1701.
<https://doi.org/10.1515/pac-2018-0207>
30. Bryzhin A.A., Golubina E.V., Maslakov K.I., Lokteva E.S., Tarkhanova I.G., Gurevich S.A., Yavsin D.A., Rostovshchikova T.N. // *ChemCatChem.* 2020. V. 12. № 17. P. 4396–4405.
<https://doi.org/10.1002/cctc.202000501>
31. Rostovshchikova T.N., Shilina M.I., Golubina E.V., Lokteva E.S., Krotova I.N., Nikolaev S.A., Maslakov K.I., Yavsin D.A. // *Russ. Chem. Bull.* 2015. V. 64. № 4. P. 812–818.
<https://doi.org/10.1007/s11172-015-0938-y>
32. Lokteva E.S., Rostovshchikova T.N., Kachevskii S.A., Golubina E.V., Smirnov V.V., Stakheev A.Y., Telegina N.S., Gurevich S.A., Kozhevnikov V.M., Yavsin D.A. // *Kinet. Catal.* 2008. V. 49. № 5. P. 748–755.
<https://doi.org/10.1134/s0023158408050212>
33. Golubina E.V., Rostovshchikova T.N., Lokteva E.S., Maslakov K.I., Nikolaev S.A., Shilina M.I., Gurevich S.A., Kozhevnikov V.M., Yavsin D.A., Slavinskaya E.M. // *Appl. Surf. Sci.* 2021. V. 536. P. 147656
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.147656>
34. Ростовщикова Т.Н., Николаев С.А., Кротова И.Н., Маслаков К.И., Удалова О.В., Гуревич С.А., Явсин Д.А., Шилина М.И. // *Изв. АН. Сер. хим.* 2022. V. № 6. P. 1179–1193.
35. Vedyagin A.A., Volodin A.M., Kenzhin R.M., Stoyanovskii V.O., Shubin Y.V., Plyusnin P.E., Mishakov I.V. // *Catal. Today.* 2017. V. 293–294. P. 73–81.
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2016.10.010>
36. Vedyagin A.A., Plyusnin P.E., Rybinskaya A.A., Shubin Y.V., Mishakov I.V., Korenev S.V. // *Mater. Res. Bull.* 2018. V. 102. P. 196–202.
<https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2018.02.038>
37. Vedyagin A.A., Kenzhin R.M., Tashlanov M.Y., Stoyanovskii V.O., Plyusnin P.E., Shubin Y.V., Mishakov I.V., Kalinkin A.V., Smirnov M.Y., Bukhtiyarov V.I. // *Emiss. Control Sci. Technol.* 2019. V. 5. № 4. P. 363–377.
<https://doi.org/10.1007/s40825-019-00133-2>
38. Vedyagin A.A., Stoyanovskii V.O., Kenzhin R.M., Plyusnin P.E., Shubin Y.V., Volodin A.M. // *Mater. Sci. Forum.* 2019. V. 950. P. 185–189.
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.950.185>
39. Vedyagin A.A., Volodin A.M., Kenzhin R.M., Stoyanovskii V.O., Rogov V.A., Medvedev D.A., Mishakov I.V. // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2017. V. 130. № 3. P. 1865–1874.
<https://doi.org/10.1007/s10973-017-6530-y>
40. Pillo T., Zimmermann R., Steiner P., Hüfner S. // *J. Phys.: Condens. Matter.* 1997. V. 9. № 19. P. 3987–3999.
<https://doi.org/10.1088/0953-8984/9/19/018>
41. Temerev V.L., Vedyagin A.A., Iost K.N., Pirutko L.V., Cherepanova S.V., Kenzhin R.M., Stoyanovskii V.O., Trenikhin M.V., Shlyapin D.A. // *React. Kinet. Catal. Lett.* 2019. V. 127. № 2. P. 945–959.
<https://doi.org/10.1007/s11144-019-01588-8>
42. Starokon E.V., Vedyagin A.A., Pirutko L.V., Mishakov I.V. // *J. Porous Mater.* 2015. V. 22. № 2. P. 521–527.
<https://doi.org/10.1007/s10934-015-9922-z>
43. Temerev V.L., Vedyagin A.A., Afonassenko T.N., Iost K.N., Kotolevich Y.S., Baltakhinov V.P., Tsyrunnikov P.G. // *React. Kinet. Catal. Lett.* 2016. V. 119. № 2. P. 629–640.
<https://doi.org/10.1007/s11144-016-1060-3>
44. Kustov L., Golubeva V., Korableva A., Anischenko O., Yegorushina N., Kapustin G. // *Microporous Mesoporous Mater.* 2018. V. 260. P. 54–58.
<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2017.06.050>
45. Kim H., Jang E., Jeong Y., Kim J., Kang C.Y., Kim C.H., Baik H., Lee K.-Y., Choi J. // *Catal. Today.* 2018. V. 314. P. 78–93.
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.02.008>
46. Yusuf A.A., Inambao F.L. // *Case Stud. Therm. Eng.* 2019. V. 14. P. 100417.
<https://doi.org/10.1016/j.csite.2019.100417>
47. Reiter M.S., Kockelman K.M. // *Transportation Research Part D.* 2016. V. 43. P. 123–132.
<https://doi.org/10.1016/j.trd.2015.12.012>

NEW APPROACHES TO THE SYNTHESIS OF CATALYSTS WITH REDUCED PALLADIUM CONTENT FOR NEUTRALIZATION OF AUTOMOBILE EXHAUST GASES

**T. N. Rostovshchikova^{a,#}, M. I. Shilina^a, S. A. Gurevich^b, D. A. Yavsin^b,
G. B. Veselov^c, and A. A. Vedyagin^c**

^aLomonosov Moscow State University, 119991 Moscow, Russian Federation

^bIoffe Physico-Technical Institute, Russian Academy of Sciences, 194021 Saint Petersburg, Russian Federation

^cBoriskov Institute of Catalysis, Siberian Branch of the Russian Academy of Science, 630090 Novosibirsk, Russian Federation

[#]E-mail: t.rost50@mail.ru

Method of laser electrodispersion was used as an alternative approach to the chemical synthesis of palladium-containing catalysts. The catalysts based on alumina and HZSM-5 zeolite prepared in this way exhibit high catalytic activity and stability at ultralow palladium content (0.03 wt. %) in a model reaction of CO oxidation under conditions of prompt thermal aging. According to XPS and TEM data, palladium is predominantly stated as Pd⁰, and it almost completely fills the support surface in the form of highly dispersed particles about 2.0 nm in size. The deposition of palladium does not worsen the textural characteristics of both supports. The modification of zeolite with palladium increases sorption properties with respect to hydrocarbons, which leads to the appearance of a sorption effect on the temperature dependences of CO conversion. The palladium-containing alumina-based catalyst showed the best thermal treatment stability up to 1000°C.

Keywords: synthesis of the catalysts, palladium nanoparticles, aluminum oxide, zeolite HZSM-5, carbon monoxide oxidation, thermal stability

УДК 546.9; 544.473-039.63; 66.097

ИРИДИЙ-СОДЕРЖАЩИЕ КАТАЛИЗАТОРЫ НЕЙТРАЛИЗАЦИИ АВТОМОБИЛЬНЫХ ВЫХЛОПОВ[§]

© 2022 г. А. А. Ведягин^{1,*}, В. О. Стояновский¹, Р. М. Кенжин¹, П. Е. Плюснин², Ю. В. Шубин²

Поступило 06.07.2022 г.

После доработки 26.07.2022 г.

Принято к публикации 25.08.2022 г.

Изучена возможность частичной замены родия в составе биметаллических палладий-родиевых наночастиц, выступающих в роли активных центров трехмаршрутных катализаторов, на иридий. Триметаллические сплавные частицы Pd–Ir–Rh получены термоллизом твердого раствора двойных комплексных солей, содержащих палладий и второй металл (иридий или родий), в восстановительных условиях. Установлено, что все три металла равномерно распределены по объему образцов катализатора в местах локализации сплавных наночастиц. Полученные образцы триметаллического катализатора по термической стабильности не уступают биметаллическому катализатору Pd–Rh/ γ -Al₂O₃ при условии вхождения иридия в состав активного кластера в виде ионов Ir³⁺. Частичная замена родия на иридий предполагает снижение стоимости нового материала.

Ключевые слова: сплавы, иридий, палладий, родий, трехмаршрутные катализаторы, оксид алюминия, окисление CO

DOI: 10.31857/S2686953522600477

ВВЕДЕНИЕ

Глобальная автомобилизация населения стран мира привела к существенному росту количества автомобилей. Так, только за последние 50 лет годовой объем производства легковых автомобилей с двигателями внутреннего сгорания увеличился более чем на 70 млн единиц [1]. Столь бурное развитие автомобильной отрасли обеспечило автотранспорту лидирующие позиции по объемам эмиссии загрязняющих веществ в атмосферу, превышающим объемы отходящих газов химических производств и предприятий топливно-энергетического комплекса [2]. С целью предотвращения глобальной экологической катастрофы в начале 90-х годов прошлого века страны Евросоюза ввели систему нормирования отходящих газов автотранспорта, определяющую предельно допустимое содержание в них токсичных ве-

ществ. В связи с этим для снижения концентрации таких веществ и удовлетворения регламентированных норм в выхлопную систему автомобилей начали устанавливать каталитические нейтрализаторы.

Катализаторы, используемые в случае бензиновых двигателей внутреннего сгорания, получили название трехмаршрутных катализаторов, основная задача которых заключается в превращении основных токсичных компонентов выхлопа – монооксида углерода и несгоревших углеводородов (окисление) и оксидов азота (восстановление) [3–6]. Трехмаршрутные катализаторы традиционно содержат в своем составе металлы платиновой группы [7–9], нанесенные на вторичный носитель (оксидная композиция на основе оксидов церия, циркония и алюминия), который, в свою очередь, закреплен на монолитном блоке сотовой структуры. Платина и палладий, благодаря их высокой активности в окислительных и восстановительных реакциях, используются в качестве основных активных компонентов. Следует отметить, что предпочтение в пользу того или иного металла при массовом производстве автомобильных конвертеров отдается исходя из их текущей стоимости и мирового спроса на эти металлы. Поскольку в течение длительного времени стоимость платины существенно превосходила стоимость палладия, многие исследовательские коллективы и промышленные производители

[§] Работа представлена в тематический выпуск “Гетерогенный катализ и защита окружающей среды”.

¹ФГБУН “Федеральный исследовательский центр “Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук”, 630090 Новосибирск, Россия

²ФГБУН Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук, 630090 Новосибирск, Россия

*E-mail: vedyagin@catalysis.ru

сконцентрировались на разработке каталитических композиций, содержащих только палладий [10–13]. Как оказалось, палладий, обладая высокой начальной активностью, склонен к быстрой дезактивации в жестких условиях работы каталитического конвертера [14–16]. Среди множества подходов, предлагаемых для решения данной проблемы, можно выделить два основных: модификация оксидной композиции с целью улучшения ее стабилизирующей функции и допирование палладия другим металлом для предотвращения дезактивационных процессов. По второму направлению многообещающие результаты получены при использовании родия – сплавные Pd–Rh-частицы демонстрируют высокую активность и термическую стабильность [17, 18]. Следует также отметить, что основная функция родия в составе трехмаршрутных катализаторов заключается в восстановлении оксидов азота [19]. К настоящему моменту, по причине ценовых колебаний на рынке благородных металлов, стоимость родия почти в 8 раз превышает стоимость палладия. В связи с этим особую актуальность приобретает поиск альтернативных металлов, способных полностью или частично заменить родий в составе биметаллических Pd–Rh трехмаршрутных катализаторов.

В настоящей работе рассмотрены перспективы полной или частичной замены родия иридием, стоимость которого почти в 4 раза ниже стоимости родия. Несмотря на то что исследования каталитической активности иридия в окислении CO начаты более 30 лет назад [20], к настоящему моменту в открытой печати опубликовано лишь несколько работ, посвященных использованию иридия в составе трехмаршрутных катализаторов [21, 22].

В данном исследовании би- и триметаллические системы синтезировали пропиткой носителя растворами соответствующих комплексных солей, содержащих палладий, иридий и родий в требуемом соотношении. Приготовленные образцы исследовали методами сканирующей и просвечивающей микроскопии, а также методом электронной спектроскопии диффузного отражения. Каталитические свойства образцов тестировали в условиях форсированного термического старения. Для оценки стабильности работы образцов в каталитических циклах контролировали концентрацию монооксида углерода.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных материалов для синтеза образцов катализаторов в работе использовали оксид алюминия γ -Al₂O₃ (Sasol, Германия), металлический палладий (ОАО “Красцветмет”, Россия), хлориды иридия и родия (IrCl₃·nH₂O,

RhCl₃·nH₂O, ОАО “Красцветмет”, Россия), NaNO₂ (ч. д. а.), ацетон (ос. ч.), этанол (ректификат), аммиак водный (ос. ч.), азотную кислоту (ос. ч.) и дистиллированную воду.

Методики синтезов двойных комплексных солей [Pd(NH₃)₄]₃[Rh(NO₂)₆]₂ и [Pd(NH₃)₄]₃[Ir(NO₂)₆]₂ детально описаны в работах [23, 24]. Суть методики состоит в следующем. К водному раствору [Pd(NH₃)₄](NO₃)₂ при тщательном перемешивании добавляли водный раствор Na₃[Ir(NO₂)₆] или Na₃[Rh(NO₂)₆]. Охлаждение раствора на ледяной бане до 10°C приводило к выпадению светло-желтого осадка, который отфильтровывали, промывали ацетоном и высушивали на воздухе.

Для синтеза твердых растворов [Pd(NH₃)₄]₃[Ir(NO₂)₆]_{2x}[Rh(NO₂)₆]_{2–2x} водный раствор [Pd(NH₃)₄](NO₃)₂ смешивали с водным раствором смеси Na₃[Ir(NO₂)₆] и Na₃[Rh(NO₂)₆] с заданным мольным соотношением.

Образцы биметаллических катализаторов Pd–Ir/ γ -Al₂O₃ готовили пропиткой носителя водным раствором [Pd(NH₃)₄]₃[Ir(NO₂)₆]₂ с последующей сушкой в сушильном шкафу в течение 12 ч при 105°C и прокаливанием в течение 1 ч в потоке 10 об. % H₂ в аргоне (скорость потока – 30 мл мин⁻¹) при 550°C. Образцы триметаллических катализаторов Pd–Rh–Ir/ γ -Al₂O₃ готовили аналогично пропиткой носителя водным раствором [Pd(NH₃)₄]₃[Ir(NO₂)₆]_{2x}[Rh(NO₂)₆]_{2–2x}. Монометаллический образец сравнения синтезировали пропиткой носителя водным раствором Na₃[Ir(NO₂)₆]. Суммарное содержание благородных металлов во всех образцах составляло 0.2 мас. %. Химический состав синтезированных образцов анализировали атомно-эмиссионным методом на спектрометре iCAP-6500 (Thermo Scientific, США).

Массивные биметаллические и триметаллические частицы наносплавов изучали при помощи аналитического комплекса сканирующей электронной двухлучевой микроскопии TESCAN SOLARIS S9251G (TESCAN, Чехия). Съемку микроснимков проводили при энергии электронного пучка 20 кэВ.

Структуру образцов катализаторов исследовали методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМВР) на двухкорректорном просвечивающем электронном микроскопе ThemisZ (Thermo Fisher Scientific, США) с ускоряющим напряжением 200 кВ. Прибор оснащен энергодисперсионным спектрометром рентгеновского характеристического излучения (EDX) SuperX (Thermo Fisher Scientific, США) с полупроводниковым Si-детектором с разрешением по энергии 128 эВ.

Электронные спектры диффузного отражения снимали в диапазоне длин волн 190–850 нм на спектрофотометре UV-VIS 2501 PC (Shimadzu,

Таблица 1. Состав реакционной смеси, используемой в каталитических тестах

Компонент	CO	NO	CH ₄	C ₃ H ₆	C ₇ H ₈	O ₂	N ₂
Концентрация, об. %	0.15	0.015	0.0036	0.0050	0.0014	14.0	Баланс

Япония) с приставкой диффузного отражения IRS-250A. Съемку спектров проводили в условиях атмосферы воздуха и естественной влажности образцов при 20°C относительно исходного носителя γ -Al₂O₃, прокаленного при тех же условиях, что и исследуемый образец. Для представления спектров использовали функцию Кубелки–Мунка $F(R)$ [25].

Каталитические испытания образцов проводили на установке проточного типа. Навеску катализатора (300 мг) помещали в кварцевый реактор. В реактор подавали реакционную смесь, состав которой представлен в табл. 1. Скорость потока составляла 334 мл мин⁻¹. Каждый образец подвергали семи циклам нагрева/охлаждения в режиме форсированного термического старения [26]. Для этого температуру реактора повышали со скоростью 10°C мин⁻¹ от 50 до 320°C (циклы I–II), 600°C (циклы III–IV) и 800°C (циклы V–VII). Как показано ранее, при таких реакционных условиях не происходят фазовые переходы носителя γ -Al₂O₃ [18, 26]. Повышение конечной температуры каталитического цикла позволяло фиксировать изменения каталитической активности образцов в результате высокотемпературного воздействия. В качестве меры активности использовали температуру пятидесятипроцентного превращения монооксида углерода (T_{50}). Концентрацию CO на выходе из реактора контролировали при помощи газового анализатора ULTRAMAT 6 (Siemens, Германия).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как показано в ранее опубликованных работах [26, 27], каталитическая активность и термическая стабильность биметаллических Pd–Rh-образцов существенно зависят от соотношения металлов, характера их взаимодействия между собой и с носителем. В случае низкопроцентных образцов (0.2 мас. %), оптимальным соотношением металлов Pd : Rh является 3 : 2, причем наночастицы должны быть сплавного типа. Раздельное нанесение металлов в таком же соотношении не приводит к повышению термической стабильности катализаторов: палладий мигрирует по поверхности носителя и агломерируется в крупные частицы, а родий диффундирует в объем носителя, где необратимо инкапсулируется. Чтобы сформировать на поверхности носителя стабильные сплавные наночастицы заданного состава необходимо на стадии пропитки носителя

обеспечить нахождение в локализованном месте нужного количества атомов металлов в требуемом соотношении. Выполнить такое условие можно при использовании комплексных соединений в качестве солей-предшественников. Поэтому на первом этапе исследования были определены оптимальные условия синтеза сплавных биметаллических Pd–Ir- и триметаллических Pd–Ir–Rh-наночастиц. Ввиду относительно легкой окисляемости исследуемых металлов, получить металлические наносплавы можно только при термоллизе комплексных соединений в восстановительной среде [24]. В этом случае формирование сплавов подтверждается рентгенофазовым анализом. Синтезируемые по данной методике массивные сплавные частицы являются пористыми материалами, причем их текстура и морфология зависят от химического состава (рис. 1).

Отдельная задача состоит в формировании сплавных наночастиц на поверхности носителя. Как продемонстрировано ранее, сорбция комплексных солей и последующее образование наночастиц сплава происходит преимущественно на дефектах носителя – электрон-донорных центрах [26, 28, 29]. Ввиду низкого содержания нанесенных металлов морфология катализаторов представлена морфологией исходного носителя γ -Al₂O₃ (рис. 2). Согласно результатам элементного картирования, представленным на рис. 3, палладий, родий и иридий распределены равномерно в местах локализации наночастиц, что позволяет сделать предположение об их нахождении в форме сплава. Подтвердить данное предположение рентгенофазовыми методами не представляется возможным по причине низкой концентрации металлов.

На рис. 4 сопоставлены температурные зависимости конверсии CO в третьем и седьмом каталитических циклах для исследуемых образцов. Цикл III соответствует состоянию катализаторов, подвергнутых низкотемпературному (320°C) воздействию реакционной среды (рис. 4а). Видно, что монометаллический образец сравнения Ir/ γ -Al₂O₃ проявляет значительно более низкую активность при данных реакционных условиях – параметр T_{50} составляет 370°C. Активность би- и триметаллических образцов различается не столь существенно – значения T_{50} укладываются в интервал 260–272°C. По данному параметру образцы можно расположить в следующий ряд: Ir/ γ -Al₂O₃ (T_{50} = 370°C) \gg Pd₃Ir₂/ γ -Al₂O₃ (T_{50} = 273°C) > Pd₃(Ir₈Rh₂)₂/ γ -Al₂O₃ (T_{50} = 270°C) \approx

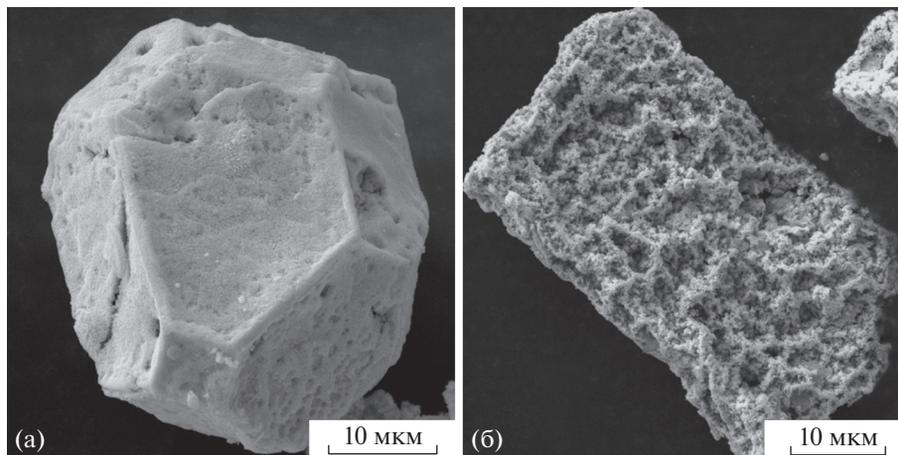


Рис. 1. Морфология сплавных наночастиц Pd_3Ir_2 (а) и $\text{Pd}_3(\text{Ir}_6\text{Rh}_4)_2$ (б). Данные сканирующей электронной микроскопии.

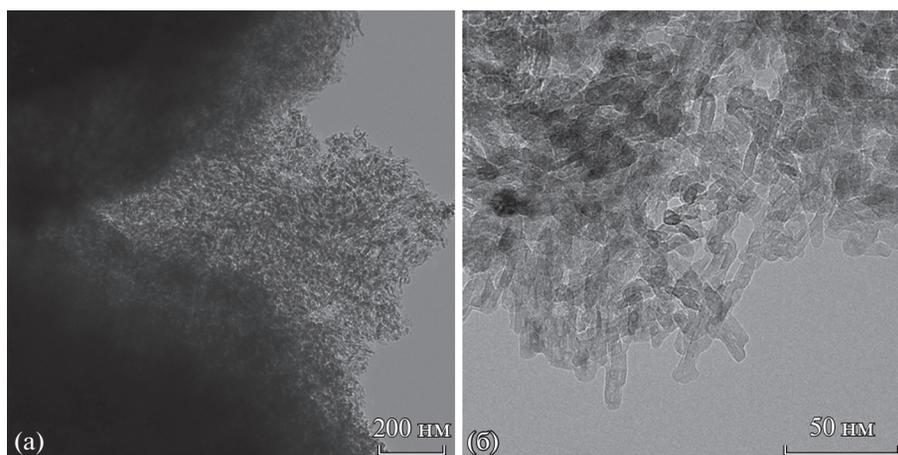


Рис. 2. Морфология катализатора $\text{Pd}_3(\text{Ir}_6\text{Rh}_4)_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Данные просвечивающей электронной микроскопии.

$\approx \text{Pd}_3(\text{Ir}_6\text{Rh}_4)_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($T_{50} = 270^\circ\text{C}$) >
 > $\text{Pd}_3(\text{Ir}_4\text{Rh}_6)_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($T_{50} = 263^\circ\text{C}$) >
 > $\text{Pd}_3(\text{Ir}_2\text{Rh}_8)_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($T_{50} = 260^\circ\text{C}$). Таким образом, наблюдается тенденция снижения каталитической активности по мере увеличения доли иридия в составе катализатора.

Следует отметить, что наибольший интерес представляет поведение каталитической системы после высокотемпературных обработок. На рис. 4б показаны аналогичные зависимости для образцов после их контакта с реакционной средой при 800°C . Для всех образцов наблюдается снижение активности в результате термического старения. При этом экспериментальные кривые би- и триметаллических образцов сгруппировались, сформировав следующий ряд активности катализаторов: $\text{Ir}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($T_{50} = 397^\circ\text{C}$) \gg $\text{Pd}_3\text{Ir}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($T_{50} = 287^\circ\text{C}$) \approx $\text{Pd}_3(\text{Ir}_8\text{Rh}_2)_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($T_{50} = 286^\circ\text{C}$) \approx $\text{Pd}_3(\text{Ir}_6\text{Rh}_4)_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($T_{50} = 286^\circ\text{C}$) >

> $\text{Pd}_3(\text{Ir}_4\text{Rh}_6)_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($T_{50} = 277^\circ\text{C}$) \approx
 $\approx \text{Pd}_3(\text{Ir}_2\text{Rh}_8)_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($T_{50} = 277^\circ\text{C}$). На основании данного ряда можно сделать вывод о том, что порядка 40% родия в составе катализатора $\text{Pd}_3\text{Rh}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ можно заменить на более дешевый иридий без существенной потери активности и стабильности.

Одними из наиболее информативных методов оценки состояния металлов в составе низкопроцентных трехмаршрутных катализаторов и их термической стабильности являются оптические методы [30]. В частности, метод электронной спектроскопии диффузного отражения позволяет оценить дисперсность металлов и их зарядовое состояние. На рис. 5а представлены спектры монометаллического образца сравнения $\text{Ir}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ после прокаливании на воздухе в интервале температур $550\text{--}1200^\circ\text{C}$. Спектры соответствуют оксидным частицам IrO_2 с поглощением на свобод-

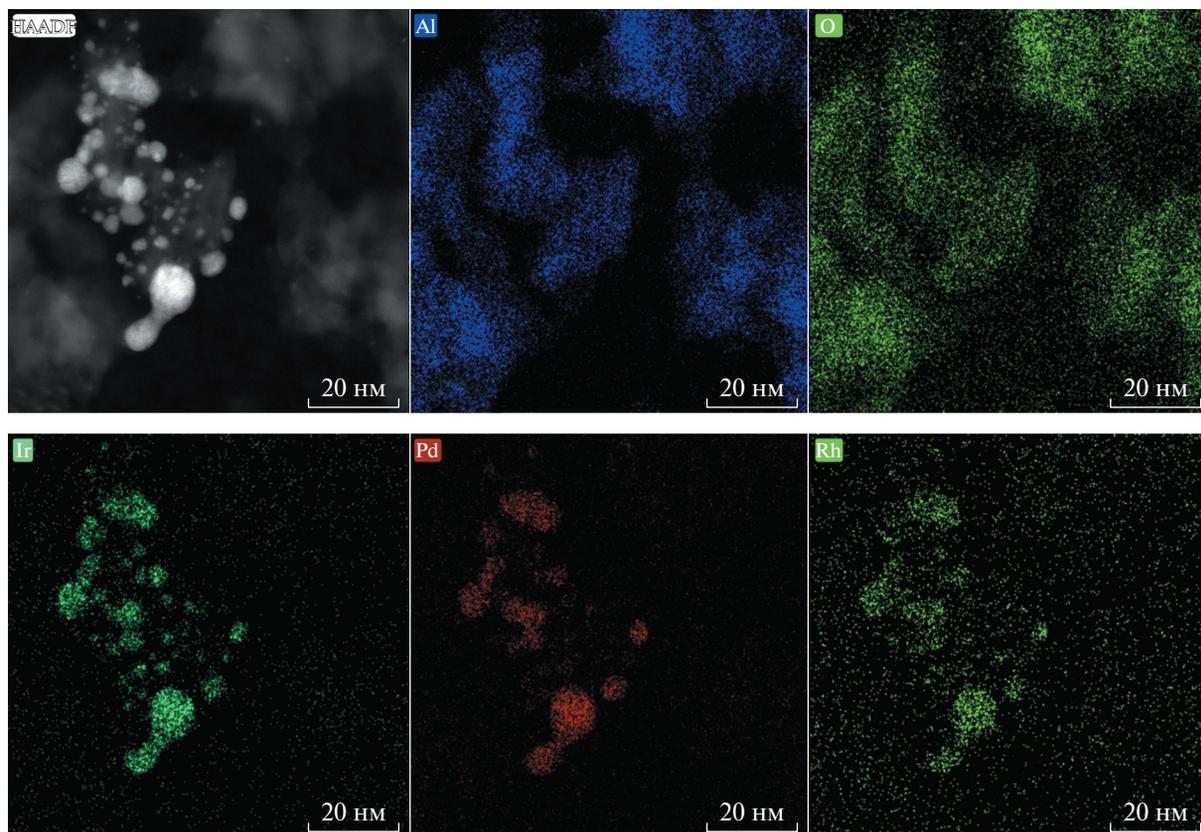


Рис. 3. Элементное картирование катализатора $\text{Pd}_3(\text{Ir}_6\text{Rh}_4)_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Данные просвечивающей электронной микроскопии.

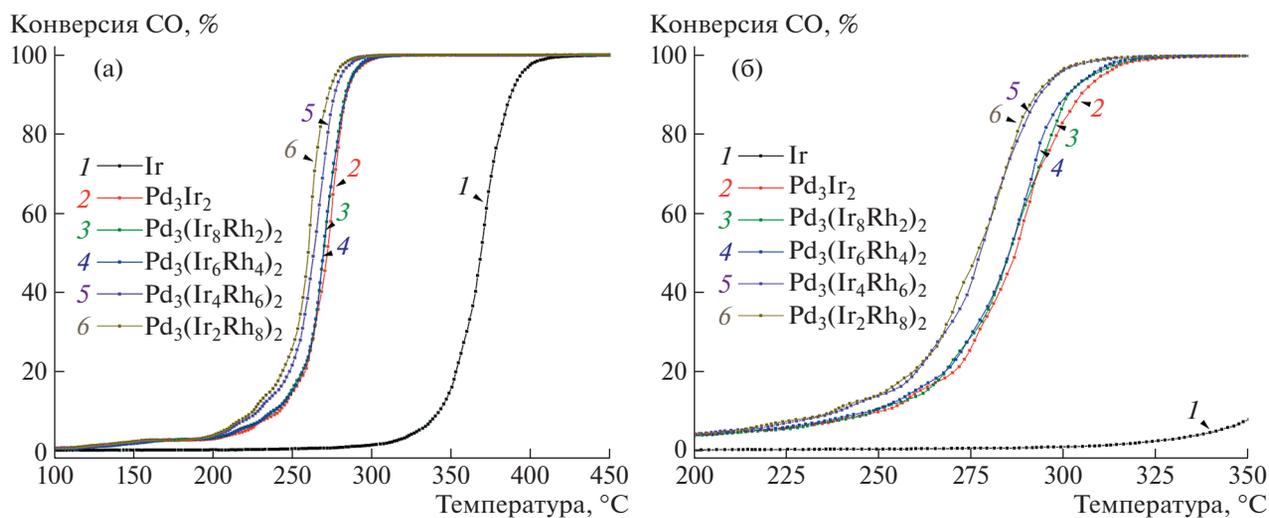


Рис. 4. Температурные зависимости конверсии CO для серии $\text{Pd-Ir-Rh}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ катализаторов и образцов сравнения $\text{Pd-Ir}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Ir}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$: (а) каталитический цикл III (температурный интервал 50–600°C); (б) каталитический цикл VII (температурный интервал 50–800°C).

ных носителях и внутризонными $d-d$ -переходами при длинах волн более 500 нм и межзонными $p-d$ -переходами с уровней p кислорода на d уровни металла при длинах волн короче 413 нм. Эво-

люция спектров поглощения при увеличении температуры прокаливания, сопровождающаяся быстрым уменьшением интенсивности поглощения IrO_2 при температуре 1000°C и выше, указы-

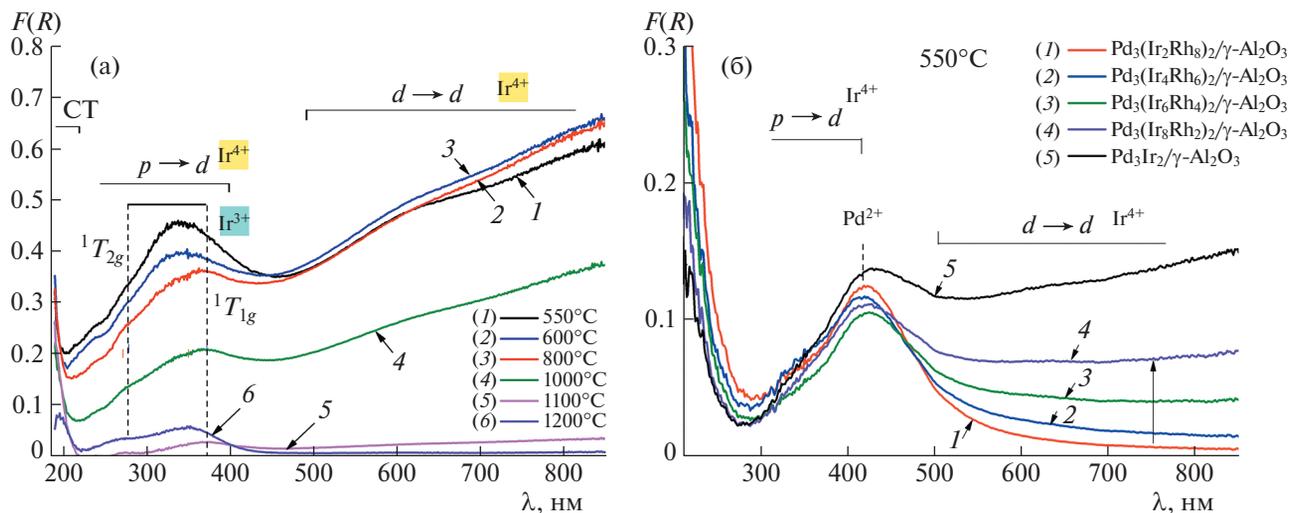


Рис. 5. Электронные спектры диффузного отражения для монометаллического образца сравнения Ir/ γ -Al₂O₃ после прокаливания на воздухе при различных температурах (а) и серии би-/триметаллических образцов, прокаленных при 550°C (б).

вадет на диффузию иридия в объем носителя в виде ионов Ir³⁺. Об этом свидетельствует наблюдаемый спектр поглощения, характерный для ионов Ir³⁺ (5d⁶), занимающих низкоспиновые октаэдрические позиции в Al₂O₃, с полосами $d-d$ -переходов $^1A_{1g} \rightarrow ^1T_{1g}$, $^1T_{2g}$ при 372 и 279 нм. Следует отметить, что при 200 нм можно наблюдать только край полосы переноса заряда. При температуре прокаливания 1200°C в α -Al₂O₃ происходит небольшое смещение полос $d-d$ -переходов $^1T_{1g}$, $^1T_{2g}$ в область коротких длин волн, что характерно и для ионов Rh³⁺ при переходе от низкотемпературных фаз Al₂O₃ к корунду. По перестройке полосы поглощения в области 250–400 нм можно предположить, что начало процесса диффузии происходит при температуре 800°C. Еще одним отличием от сходных процессов диффузии Rh³⁺ в объем Al₂O₃ [30], помимо более высокой температуры начала диффузии, является укрупнение частиц IrO₂ при температуре 800°C.

Электронные спектры диффузного отражения для серии би-/триметаллических образцов в исходном состоянии (температура прокаливания) представлены на рис. 5б. Спектр биметаллического образца Pd–Ir/ γ -Al₂O₃ качественно описывается суммой реперных спектров поглощения монометаллических образцов Pd/ γ -Al₂O₃ и Ir/ γ -Al₂O₃. Для образца Pd₃(Ir₂Rh₈)₂/ γ -Al₂O₃, содержащего максимальное количество родия, спектр в точности повторяет ранее наблюдаемый спектр для Pd₃Rh₂/ γ -Al₂O₃, характеризующийся полосами поглощения $d-d$ -переходов Pd²⁺ примерно при 420 нм и $d-d$ -переходов ионов Rh³⁺ примерно при 418 и 345 нм. Все это дает основание предпо-

ложить, что в случае триметаллического образца Pd₃(Ir₂Rh₈)₂/ γ -Al₂O₃ иридий находится в состоянии Ir³⁺, а в случае биметаллического образца Pd₃Ir₂/ γ -Al₂O₃ – в виде Ir⁴⁺, аналогично монометаллическому образцу Ir/ γ -Al₂O₃ (рис. 5а). Таким образом, взаимодействие ионов триметаллического кластера и носителя приводит к смене зарядового состояния одного из ионов. По мере увеличения содержания иридия в образце данный эффект ослабляется и триметаллическая система по состоянию металлов стремится к Pd₃Ir₂/ γ -Al₂O₃. Нахождение иридия в виде ионов Ir³⁺ в образцах Pd₃(Ir₄Rh₆)₂/ γ -Al₂O₃ и Pd₃(Ir₂Rh₈)₂/ γ -Al₂O₃, по всей видимости, определяет высокую активность и стабильность этих катализаторов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Применение сплавных наночастиц на основе благородных металлов в качестве активных центров в составе трехмаршрутных катализаторов позволяет существенно повысить их термическую стабильность и продлить срок эксплуатации каталитических конвертеров, ответственных за нейтрализацию отходящих газов двигателей внутреннего сгорания. Показана возможность полной или частичной замены родия в составе зарекомендовавших себя низкопроцентных катализаторов Pd–Rh/ γ -Al₂O₃ на иридий, стоимость которого практически в 4 раза ниже стоимости родия. Для приготовления триметаллических сплавных наночастиц был использован метод термолиза солей-предшественников в восстановительной атмосфере. Найдены оптимальные соотношения неорганических комплексных соеди-

нений палладия, иридия и родия, входящих в состав солей-предшественников. Установлено, что в результате пропитки носителя ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) водным раствором соли-предшественника на его поверхности формируются частицы нанометрового размера, содержащие все три металла.

Показано, что монометаллический иридиевый катализатор проявляет существенно более низкую активность в реакции окисления СО, по сравнению с палладий-содержащими композициями. Увеличение содержания иридия в составе триметаллического катализатора Pd–Ir–Rh/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ либо полная замена родия на иридий также снижает активность образцов. Эффект повышения термической стабильности наблюдался только для образцов с соотношениями Ir : Rh, равными 1 : 4 и 2 : 3, что соответствует содержанию иридия в катализаторе 0.016 и 0.032 мас. %. По данным электронной спектроскопии диффузного отражения, повышение стабильности и более высокая активность этих образцов связаны с нахождением части иридия в виде ионов Ir^{3+} , тогда как для монометаллического образца сравнения Ir/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ основным состоянием иридия являются ионы Ir^{4+} . Таким образом, полученные результаты демонстрируют перспективность применения иридия в составе трехмаршрутных катализаторов с целью снижения их себестоимости.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования “Национальный центр исследования катализаторов”.

ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственных заданий Института катализа СО РАН (тема № АААА-А21-121011390054-1). Синтез пористых наносплавов и их характеризацию проводили в рамках гранта Российского научного фонда (проект № 21-13-00414).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Матушевич О.В., Фадейкина Н.В. // Экономические исследования и разработки. 2019. № 4. С. 45–62.
2. Popa M.E., Vollmer M.K., Jordan A., Brand W.A., Pathirana S.L., Rothe M., Röckmann T. // Atmospheric Chem. Phys. 2014. V. 14. № 4. P. 2105–2123. <https://doi.org/10.5194/acp-14-2105-2014>
3. Taylor K.C. Automobile Catalytic Converters. In: Anderson J.R., Boudart M. (eds). Catalysis. Springer, Berlin, Heidelberg, 1984. V. 5. P. 119–170. https://doi.org/10.1007/978-3-642-93247-2_2
4. Shelef M., McCabe R.W. // Catal. Today. 2000. V. 62. № 1. P. 35–50. [https://doi.org/10.1016/s0920-5861\(00\)00407-7](https://doi.org/10.1016/s0920-5861(00)00407-7)
5. Kašpar J., Fornasiero P., Hickey N. // Catal. Today. 2003. V. 77. № 4. P. 419–449. [https://doi.org/10.1016/s0920-5861\(02\)00384-x](https://doi.org/10.1016/s0920-5861(02)00384-x)
6. Twigg M.V. // Philos. Trans. Royal Soc. A. 2005. V. 363. № 1829. P. 1013–1033. <https://doi.org/10.1098/rsta.2005.1547>
7. Zheng T., He J., Zhao Y., Xia W., He J. // J. Rare Earths. 2014. V. 32. № 2. P. 97–107. [https://doi.org/10.1016/s1002-0721\(14\)60038-7](https://doi.org/10.1016/s1002-0721(14)60038-7)
8. Burch R., Breen J.P., Meunier F.C. // Appl. Catal. B. 2002. V. 39. № 4. P. 283–303. [https://doi.org/10.1016/s0926-3373\(02\)00118-2](https://doi.org/10.1016/s0926-3373(02)00118-2)
9. Seriani N., Mittendorfer F. // J. Phys. Condens. Matter. 2008. V. 20. № 18. P. 184023. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/20/18/184023>
10. Han Z., Wang J., Yan H., Shen M., Wang J., Wang W., Yang M. // Catal. Today. 2010. V. 158. № 3–4. P. 481–489. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2010.07.020>
11. Li G., Wang Q., Zhao B., Zhou R. // Fuel. 2012. V. 92. № 1. P. 360–368. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2011.07.028>
12. Lan L., Chen S., Cao Y., Gong M., Chen Y. // Catal. Sci. Technol. 2015. V. 5. № 9. P. 4488–4500. <https://doi.org/10.1039/c5cy00612k>
13. Lan L., Chen S., Li H., Wang J., Li D., Chen Y. // Mater. Des. 2018. V. 147. P. 191–199. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2018.03.041>
14. Vedyagin A.A., Volodin A.M., Stoyanovskii V.O., Mishakov I.V., Medvedev D.A., Noskov A.S. // Appl. Catal. B. 2011. V. 103. № 3–4. P. 397–403. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2011.02.002>
15. Birgersson H., Boutonnet M., Jaras S., Eriksson L. // Top. Catal. 2004. V. 30–1. № 1–4. P. 433–437. <https://doi.org/10.1023/B:TOCA.0000029786.49989.aa>
16. Zheng Q., Farrauto R., Deeba M. // Catalysts. 2015. V. 5. № 4. P. 1797–1814. <https://doi.org/10.3390/catal5041797>
17. Vedyagin A.A., Gavrilov M.S., Volodin A.M., Stoyanovskii V.O., Slavinskaya E.M., Mishakov I.V., Shubin Y.V. // Top. Catal. 2013. V. 56. № 11. P. 1008–1014. <https://doi.org/10.1007/s11244-013-0064-8>
18. Vedyagin A.A., Volodin A.M., Stoyanovskii V.O., Kenzhin R.M., Slavinskaya E.M., Mishakov I.V., Plyusnin P.E., Shubin Y.V. // Catal. Today. 2014. V. 238. P. 80–86. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2014.02.056>
19. Shelef M., Graham G.W. // Catal. Rev. 1994. V. 36. № 3. P. 433–457. <https://doi.org/10.1080/01614949408009468>
20. Berlowitz P.J., Peden C.H.F., Goodman D.W. // J. Phys. Chem. 1988. V. 92. № 18. P. 5213–5221. <https://doi.org/10.1021/j100329a030>

21. Haneda M., Kaneko T., Kamiuchi N., Ozawa M. // Catal. Sci. Technol. 2015. V. 5. № 3. P. 1792–1800. <https://doi.org/10.1039/c4cy01502a>
22. Rood S., Eslava S., Manigrasso A., Bannister C. // Proc IMechE Part D: J. Automobile Engineering. 2020. V. 234. № 4. P. 936–949. <https://doi.org/10.1177/0954407019859822>
23. Rybinskaya A.A., Plyusnin P.E., Bykova E.A., Gromilov S.A., Shubin Y.V., Korenev S.V. // J. Struct. Chem. 2012. V. 53. № 3. P. 527–533. <https://doi.org/10.1134/s002247661203016x>
24. Гладышева М.В., Плюснин П.Е., Шубин Ю.В., Ведягин А.А., Корнев С.В. // Журн. неорг. химии. 2022. Т. 67. С. 1041–1049. <https://doi.org/10.31857/S0044457X2208013X>
25. Boehm H.P., Knözinger H. In: Anderson J.R., Boudart M. (eds.) Catalysis-Science and Technology. Berlin: Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1983. pp. 39–209.
26. Vedyagin A.A., Volodin A.M., Kenzhin R.M., Stoyanovskii V.O., Shubin Y.V., Plyusnin P.E., Mishakov I.V. // Catal. Today. 2017. V. 293–294. P. 73–81. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2016.10.010>
27. Vedyagin A.A., Stoyanovskii V.O., Plyusnin P.E., Shubin Y.V., Slavinskaya E.M., Mishakov I.V. // J. Alloys Compd. 2018. V. 749. P. 155–162. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.03.250>
28. Vedyagin A.A., Plyusnin P.E., Rybinskaya A.A., Shubin Y.V., Mishakov I.V., Korenev S.V. // Mater. Res. Bull. 2018. V. 102. P. 196–202. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2018.02.038>
29. Vedyagin A.A., Shubin Y.V., Kenzhin R.M., Plyusnin P.E., Stoyanovskii V.O., Volodin A.M. // Top. Catal. 2018. V. 62. № 1–4. P. 305–314. <https://doi.org/10.1007/s11244-018-1093-0>
30. Stoyanovskii V.O., Vedyagin A.A., Volodin A.M., Kenzhin R.M., Slavinskaya E.M., Plyusnin P.E., Shubin Y.V. // Top. Catal. 2018. V. 62. № 1–4. P. 296–304. <https://doi.org/10.1007/s11244-018-1112-1>

IRIDIUM-CONTAINING CATALYSTS FOR NEUTRALIZATION OF AUTOMOBILE EXHAUST GASES

A. A. Vedyagin^{a,#}, V. O. Stoyanovskii^a, R. M. Kenzhin^a, P. E. Plyusnin^b, and Yu. V. Shubin^b

^a*Boreskov Institute of Catalysis, 630090 Novosibirsk, Russian Federation*

^b*Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry, 630090 Novosibirsk, Russian Federation*

[#]*E-mail: vedyagin@catalysis.ru*

The possibility of a partial replace of rhodium within the composition of bimetallic palladium-rhodium nanoparticles, playing the role of active sites of three-way catalysts, with iridium has been studied. The trimetallic alloyed particles Pd–Ir–Rh are prepared by thermolysis of a solid solution of double complex salts containing palladium and second metal (iridium or rhodium) under reductive conditions. It is found that all the three metals are evenly distributed within the bulk of the catalysts in the localization of alloyed nanoparticles. The prepared samples of the trimetallic catalyst exhibit the thermal stability not worse than that for bimetallic catalyst Pd–Rh/ γ -Al₂O₃ if iridium is introduced into the composition of the active cluster as Ir³⁺ ions. The partial exchange of rhodium with palladium considers reducing the cost of new material.

Keywords: alloys, iridium, palladium, rhodium, three-way catalysts, aluminum oxide, CO oxidation