# СОДЕРЖАНИЕ

Том 91, номер 2, 2021	
2(5 <i>H</i> )-Фуранон и 5-гидрокси-2(5 <i>H</i> )-фуранон: реакции и синтезы на их основе Л. А. Бадовская, В. В. Посконин, З. И. Тюхтенева, Н. Д. Кожина	167
Синтез и анальгетическая активность новых гетероциклических производных цианотиоацетамида И. В. Бибик, Е. Ю. Бибик, В. В. Доценко, К. А. Фролов, С. Г. Кривоколыско, Н. А. Аксенов, И. В. Аксенова, С. В. Щербаков, С. Н. Овчаров	190
Оптимизация синтеза бензо $[b]$ фуран-3-карбоксилатов на основе алкил-3-бром-3-нитроакрилатов В. В. Пелипко, Р. И. Байчурин, Е. В. Кондрашов, С. В. Макаренко	205
Аминометансульфокислоты — продукты взаимодействия в системах $SO_2$ — $NH_2Alk$ — $CH_2O$ — $H_2O$ : синтез и строение $P.\ E.\ Xома,\ B.\ O.\ Гельмбольдт,\ B.\ H.\ Баумер,\ A.\ A.\ Эннан,\ C.\ B.\ Водзинский, O. В. Ишков, И. М. Ракипов$	212
Новые бис[N-алкил-N-(2-дифенилфосфинилэтил)]амиды дигликолевой кислоты: синтез и данные спектроскопии ЯМР <sup>1</sup> H, <sup>13</sup> C, <sup>31</sup> P Н. А. Бондаренко, К. В. Царькова, С. К. Белусь, О. И. Артюшин, А. С. Перегудов	221
Синтез и свойства пентацен-2,3-дикарбоновых кислот и металлопорфиразинов на их основе С. А. Знойко, Т. В. Кустова, Е. И. Павлова, Е. А. Данилова, А. В. Борисов	231
Синтез и строение $o$ -метилбензоатов европия(III) И. В. Калиновская, А. Н. Задорожная, Ю. О. Привар	238
Комплексообразование скандия с оксабис(этиленнитрило)тетраметиленфосфоновой кислотой. Первичная оценка комплекса [44Sc]Sc—ОБЭФ в качестве остеотропного радиофармацевтического препарата	245
Ю. А. Митрофанов, А. А. Ларенков, Г. Е. Кодина  Синтез гликонаночастиц золота на основе 3-меркаптопропионилгидразонов 6-дезокси- и 2-(ацетиламино)альдоз А. Ю. Ершов, А. А. Мартыненков, И. В. Лагода, Е. А. Якунчикова, М. А. Копаница, И. В. Черных, А. В. Якиманский	260
Электрохимический синтез полимерных комплексов некоторых металлов на основе 1-винил-1,2,4-триазола С. А. Саргисян, Т. С. Саргсян, И. Г. Агаджанян, К. М. Хизанцян, А. С. Саркисян, К. С. Маргарян	269
Синтез, строение метакрилата и кротоната тетрафенилсурьмы, использование их для получения сурьмасодержащего полистирола А. В. Гущин, А. И. Малеева, Е. В. Кипелкин, А. С. Туманян, П. В. Андреев, Т. И. Овсецина, Н. В. Сомов	274
Квантово-химический расчет геометрии алкокси(гидрокси)(этилацетоацетат)алюмоксана Г. И. Щербакова, М. К. Шаухин, А. Д. Кирилин, П. А. Стороженко, А. С. Похоренко	283
Квантово-химическое исследование кластеров $X@Bi_kPb_m$ , $Bi_kPb_m$ ·X, $X@Sb_kSn_m$ и $Sb_kSn_m$ ·X $C.\ \varGamma.\ Семенов,\ M.\ Е.\ Бедрина,\ B.\ A.\ Клемешев,\ A.\ B.\ Tumoв$	290
Электрохимический синтез интерметаллических и тугоплавких соединений на основе редкоземельных металлов в ионных расплавах: достижения и перспективы <i>Х. Б. Кушхов, М. Р. Тленкопачев</i>	301
КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ	
Синтез наночастиц диборида ниобия при взаимодействии аморфного бора с ниобием в ионных расплавах КСІ И ${\rm Na_2B_4O_7}$ С. Е. Кравченко, А. А. Винокуров, Н. Н. Дремова, С. Е. Надхина, С. П. Шилкин	326

# ОБЗОРНАЯ СТАТЬЯ

УДК 547.72

# 2(5*H*)-ФУРАНОН И 5-ГИДРОКСИ-2(5*H*)-ФУРАНОН: РЕАКЦИИ И СИНТЕЗЫ НА ИХ ОСНОВЕ

© 2021 г. Л. А. Бадовская, В. В. Посконин\*, З. И. Тюхтенева, Н. Д. Кожина

Кубанский государственный технологический университет, ул. Московская 2, Краснодар, 350072 Россия \*e-mail: vposkonin@mail.ru

Поступило в Редакцию 4 октября 2020 г. После доработки 3 декабря 2020 г. Принято к печати 10 декабря 2020 г.

В обзоре приведены результаты исследований малоизученных или не изученных реакций 2(5H)-фуранона, 5-гидрокси-2(5H)-фуранона, некоторых других замещенных гидрофуранонов и условия синтезов на их основе функционально-замещенных гидрофуранонов, перспективных для химии реактивов и биологически активных веществ.

**Ключевые слова:** окисление, комплексообразование, присоединение, изомеризация, енамины, замещение

**DOI:** 10.31857/S0044460X21020013

1. Введение	167
2. Реакции 2(5H)-фуранона и синтез функционально-замещенных гидрофуранонов	168
3. Реакции 5-гидрокси-2(5H)-фуранона и синтезы на их основе	181
4. Заключение	185

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Химия 2(5*H*)-фуранона и 5-гидрокси-2(5*H*)-фуранона на протяжении многих лет привлекает к себе внимание исследователей. Это связано с высокой реакционной способностью гидрофуранонов, что позволяет синтезировать на их основе перспективные реагенты для органического синтеза, в том числе для получения биологически активных веществ. Известен ряд обзоров, посвященных синтезу и свойствам указанных гидрофуранонов и их производных [1–6]. В большинстве случаев в синтезах используется конденсация функциональных групп производных алифатических и циклических соединений, которые нельзя назвать достаточно доступными. Наиболее перспективными и экологичными являются способы получения 2(5*H*)-фу-

ранона и 5-гидрокси-2(5H)-фуранона на основе реакций промышленно доступного фурфурола с пероксидом водорода, проводимых в различных условиях [7-13]. В обзорах и статьях, посвященных химии фуранонов, широко рассматривается ряд реакций нуклеофильного и сопряженного присоединения, Дильса-Альдера, альдольной конденсации с карбонильными соединениями, гидрирования, отдельные реакции Михаэля и фотохимии, некоторые другие. В то же время ряд реакций оказался не описанным или недостаточно рассмотренным. Для 2(5H)-фуранона это окисление и 1,3-диполярное циклоприсоединение, прямое арилирование, реакции с енаминами, СН-кислотами, аминами. Для 5-гидрокси-2(5H)-фуранона это конденсация и олигомеризация, таутомеризация,

электрохимические реакции. Именно этим не изученным или малоизученным реакциям 2(5H)-фуранона и 5-гидрокси-2(5H)-фуранона, а также изучению некоторых свойств продуктов их реакций посвящен настоящий обзор.

# 2. РЕАКЦИИ 2(5*H*)-ФУРАНОНА И СИНТЕЗ ФУНКЦИОНАЛЬНО-ЗАМЕЩЕННЫХ ГИДРОФУРАНОНОВ

2.1. Реакции окисления. В работе [14] сообщается, что взаимодействие 2(5H)-фуранона 1 с атомарным хлором в присутствии О2 сопровождается образованием смеси продуктов – муравьиной кислоты и ее хлорангидрида, малеиновой кислоты, фосгена и нескольких неидентифицированных продуктов. Предполагается, что окисление фуранона 1, образующегося в реакции фурфурола с Н<sub>2</sub>О<sub>2</sub>, в присутствии гетерогенного катализатора - сульфоновой кислоты на полимерной основе (SMOPEX-101) – приводит к его частичному превращению в малеиновую кислоту [12]. При изучении реакции фуранона 1 с H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> установлено [9], что он не окисляется водным пероксидом водорода в сильнокислых средах (рН 1-2) в исследованном диапазоне температур (от 25 до 100°С). Даже при совместном присутствии Н<sub>2</sub>О<sub>2</sub> и соединений d-металлов(V)/(VI) в кислых средах его конверсия за 50 ч при 60 0С не превышает 50%. В то же время в нейтральной и слабощелочной средах (рН 7-8) 2(5H)-фуранон под действием водного раствора пероксида водорода при мольном соотношении лактон 1– $H_2O_2$ , равном 1:1.5, при 25°C за 5 ч превращается в янтарную кислоту с выходом 60% [15] (схема 1). Эти факты согласуются с тем, что в реакции фурфурола с  $H_2O_2$  наибольшие выходы фуранона 1 достигаются при проведении процесса в сильнокислых средах [16], в которых он устойчив.

Отмеченные факты можно объяснить с учетом таутомерных и гидролитических превращений 2(5*H*)-фуранона. Как установлено ранее [11, 17], между формами гидрофуранона 1–3 существует таутомерно-изомерное равновесие (схема 1), на которое влияет рН среды. В нейтральной и слабощелочной средах изомер 1 частично переходит в изомер 3, который легко гидролизуется до альдегидокислоты 4, окисляющейся пероксидом водорода в янтарную кислоту 5. Это приводит к дополнительному смещению равновесия в сторону изомера 3 и последующему образованию кислоты 5 в процессе окисления 2(5*H*)-фуранона водным пероксидом водорода при рН 7–8.

Окислительные превращения 2(5H)-фуранона под действием перманганата калия отличаются от его химического поведения в рассмотренной выше системе  $H_2O_2$ – $H_2O$ . В кислых и нейтральных водных растворах фуранон  $\mathbf{1}$  не претерпевает каких-либо превращений под действием  $KMnO_4$ . В то же время в щелочной среде при высоких значениях pH (~12) проходит его интенсивное окис-

1 + 
$$M^{2+}X$$
  $\longrightarrow$   $\delta^{-}$   $M^{2+}X$   
8.9

 $M^{2+}X = [Cu(H_2O)_3 \cdot C_4H_4O_2](CH_3COO^-)_2 \ (\textbf{8}), \ [Co(H_2O)_2 \cdot C_4H_4O_2](CH_3COO^-)_2 \ (\textbf{9}).$ 

ление избытком перманганата калия до оксалата натрия 7 (схема 2), который образуется с количественным выходом [9]. По всей вероятности, окислению подвергается не фуранон 1, а гидроксикислота 6, которая легко образуется [9] в результате его гидролиза в сильнощелочной среде, и далее процесс проходит по схеме 2.

Установлено, что в щелочных растворах степень гидролиза фуранона **1** достигает 100% [9], в то время как его гидролиз в кислых и нейтральной средах не происходит, и в этом случае гидролизуется его изомер – 2(3H)-фуранон **3** (схема 1).

Сам фуранон **1** в растворах с рН < 7 не подвергается электрофильному окислению ни пероксидом водорода, ни перманганатом калия. По всей вероятности, это происходит из-за низкой электронодонорности его кратной связи, сопряженной с электроноакцепторной сложноэфирной группой.

Как видно, в рассмотренных выше реакциях окислению подвергаются не 2(5H)-фуранон 1 или изомерный ему 2(3H)-фуранон 3, а продукты их гидролиза 4 и 6 (схемы 1, 2).

2.2. Комплексообразование с солями *d*-металлов. В работе [9] рассмотрены реакции комплексообразования 2(5*H*)-фуранона 1 с ацетатом меди(II) и ацетатом кобальта(II), которые, как известно, образуют достаточно термодинамически устойчивые комплексы с кислород- и азотсодержащими лигандами. Комплексные соединения 8 и 9 (схема 3) получены при добавлении к растворам указанных солей в этаноле спиртового раствора фуранона 1 при их мольном соотношении 1:4 с последующим кипячением этой смеси в течение 1 ч до образования кристаллов.

Строение комплексных соединений **8** и **9** подтверждено данными ИК спектроскопии, дериватографии в интервале температур 20–500°С и атомно-адсорбционной спектроскопии [9].

**2.3.** Свободнорадикальное присоединение простых эфиров и спиртов. О реакциях 2(5*H*)-фуранона **1**, протекающих по радикальному механизму, мало известно. Возможно, радикалы образуются в реакциях его фотолиза в газовой фазе [18] и при фотооблучении [19]. В то же время довольно подробно изучены реакции радикального присоединения к фуранону **1** спиртов и простых эфиров.

В работах [20, 21] впервые описаны свободнорадикальные реакции 2(5*H*)-фуранона с циклическими простыми эфирами и алифатическими, алициклическими и ароматическими спиртами различного строения, проводимые в присутствии ди-*трет*-бутилпероксида (DTBP).

Реакции с циклическими простыми эфирами и спиртами, имеющими температуру кипения ниже  $150^{\circ}$ С, проводят в автоклаве при давлении до 15 атм. Взаимодействие с простыми эфирами проходит при  $145-150^{\circ}$ С и мольном соотношении фуранон 1:эфир:DTBP = 1:20:0.2, а взаимодействие со спиртами – при  $150-160^{\circ}$ С и мольном соотношении 1:15:0.2 [14-17]. В обоих случаях происходит присоединение простых эфиров и спиртов по кратной связи 2(5H)-фуранона с образованием смеси изомерных аддуктов типа  $\mathbf{A}$  и  $\mathbf{B}$  (схема 4), среди которых преобладает (55-95 %) продукт присоединения по атому  $\mathbf{C}^4$  фуранона  $\mathbf{1}$  (аддукт  $\mathbf{A}$ ). Аналогично происходит присоединение к фуранону  $\mathbf{1}$  простых циклических эфиров (схема 5).

Преобладающее образование изомера типа **A** (схема 4) объясняется наиболее пониженной электронной плотностью в положении C<sup>4</sup> молекулы фуранона **1** и нуклеофильностью свободных радикалов, образующихся из спиртов и простых эфиров, а также стабилизацией образующегося в этом случае промежуточного радикала вследствие сопряжения в нем неспаренного электрона со сложноэфирной группой.

Побочное образование изомера типа  $\mathbf{b}$ , очевидно, обусловлено его стабилизацией за счет обра-

#### Схема 4.

$$(CH_3)_3COOC(CH_3)_3 \xrightarrow{T} 2 (CH_3)_3CO$$

$$RCH_2OH + (CH_3)_3CO \rightarrow RCHOH + (CH_3)_3COH$$

 $RCH = X: X = CH_2 (10), CH_3CH (11), (CH_3)_2C (12), C_4H_8CH(C_2H_5)CH (13), C_5H_{11}CH (14), C_6H_5CH (15), C_7H_{15}CH (16), C_6H_{13}CCH_3 (17), cyclo-C_6H_{10} (18), C_6H_{13}CH (19), cyclo-C_4H_7CH_2 (20).$ 

зования внутримолекулярной водородной связи между спиртовой и сложноэфирной группами, существование которой доказано спектральными методами [20]. Это подтверждается и тем, что в реакциях фуранона 1 с простыми эфирами аддукт **Б**, в котором внутримолекулярная водородная связь отсутствует, образуется в незначительном количестве.

На основе рассмотренных выше реакций синтезирован широкий ряд ранее не описанных гидроксиметилтетрагидрофуранонов **10–20** и оксаметилтетрагидрофуранонов **21–23** [20, 21]. При этом образуется смесь изомеров **A** и **Б** (схема 4), с преобладанием изомера **A**. Разделение изомеров проводят на колонке с силикагелем марки КСМ при элюировании смесью толуол—этанол (20:3), их строение подтверждено данными ИК и ЯМР <sup>13</sup>С спектроскопии [14].

Суммарный выход продуктов рассмотренных свободнорадикальных реакций зависит от строения спиртов и простых эфиров, а также от условий проведения реакций, и составляет 40–97%. Наименьшие выходы продуктов присоединения отмечаются в реакциях с низкомолекулярными спиртами и простыми эфирами, которые проводят под давлением. Это, очевидно, связано с гибелью радикалов на стенках автоклава и протеканием их побочных реакций. К снижению выходов приводит также наличие объемных заместителей в гидроксиметильной группе.

Синтезированные гидроксиметилзамещенные тетрагидрофураноны представляют интерес как реагенты для получения соединений разных классов. Их дегидратацией получен ряд 4-алкенилпроизводных тетрагидрофуранонов (схема 6) [20, 22]. Процесс проводят при 100–150°C без растворите-

RCH=CH = X:  $X = C_4H_9CH=CH$  (24),  $C_5H_{11}CH=CCH_3$  (25), cyclo- $C_6H_{10}$  (26),  $C_5H_{11}CH=CH$  (27).

#### Схема 7.

 $R = H (10, 28), C_6H_5 (15, 29).$ 

ля в присутствии гидросульфата натрия с отводом образующейся воды. Используется массовое соотношение дегидратируемого вещества и гидросульфата в пределах (20–40):1.

Из соединений 14, 17–19 (схема 4) получены соответствующие продукты их дегидратации 24–27 (схема 6), их строение подтверждено методами ИК и ЯМР <sup>1</sup>Н спектроскопии [20, 22]. При этом из смеси изомерных гидроксиметилзамещенных тетрагидрофуранонов **A** и **Б** в реакцию дегидратации вступают только 4-замещенные тетрагидрофураноны (изомеры **A**). В изомерных им 3-замещенных соединениях **Б** внутримолекулярная водородная связь между гидрокси- и сложноэфирной группами препятствует этой реакции.

Особый случай представляют собой реакции дегидратации аддуктов фуранона 1 с метанолом и бензиловым спиртом (соединения 10 и 15, схема 4), продуктами которых являются 4-метил-2(5H)-фуранон 28 и 4-бензил-2(5H)-фуранон 29 соответственно [23] (схема 7). Эти реакции проводят в вакууме при 160–180°С и 40–60 мм. рт. ст. до прекращения выделения образующейся воды. Образование в данном случае не алкенилзамещенных тетрагидрофуранонов, а 4-замещенных 2(5H)-фуранонов можно объяснить следующими превращениями (схема 7).

При протонировании гидроксигруппы образуется карбкатион, который может стабилизировать-

ся отщеплением протона из положения 4 цикла фуранона с образованием алкенилпроизводных типа В. По всей вероятности, эти соединения изомеризуются в значительно энергетически более устойчивые изомеры 28 и 29, так как в молекулах последних существует сопряжение между кратной связью и сложноэфирной группой.

Синтезированные соединения 10–29 являются не только высокоактивными реагентами для получения новых производных гидрофуранонов, но и высокоэффективными биологически активными веществами. Среди них выявлены регуляторы роста растений, пестициды, антисептики древесины, соединения с фармакологической активностью, стимуляторы роста прудовых рыб и др.

2.4. Арилирование в условиях реакции Меервейна. Арилирование 2(5*H*)-фуранона (1) солями диазония в присутствии катализатора CuCl<sub>2</sub> впервые описано в работах [24, 25]. Оптимальные условия арилирования фуранона 1 определены на примере его реакции с хлор- и бромфенилдиазонием. Лучшие результаты получены при мольном соотношении фуранона, соли диазония и катализатора, равном 1:2:0.2, проведении процесса в водно-ацетоновой среде (объемное соотношение 5:1), рН 3–5 и 20–25°С. Продуктами реакции являются 3-хлор-4-*n*-бромфенилтетрагидрофуранон 30 и 3-*n*-бромфенил-2(5*H*)-фуранон 31. При на-

гревании в вакууме соединение **30** превращается в 4-n-бромфенил-2(5H)-фуранон **32** (схема 8).

В соответствии с существующими представлениями о механизме реакции Меервейна, в реакционной системе фуранон 1—ArN $_2$ Cl—CuCl $_2$ , по всей вероятности, образуется комплекс, включающий все эти соединения. Способность 2(5H)-фуранона образовывать комплекс с солями d-металлов была показана в разделе 2.2.

Образующееся в процессе арилирования комплексное соединение превращается в радикалы  $\Gamma$  и  $\mathcal{J}$  в результате присоединения бромфенильного радикала по кратной связи фуранона 1 (схема 8). Радикал  $\Gamma$  относительно устойчив вследствие наличия в нем, в отличие от радикала  $\mathcal{J}$ , системы сопряжения. Последний быстро стабилизируется отщеплением водорода и переходом в 3-арил-2(5H)-фуранон 31. В качестве побочных продуктов в рассматриваемой реакции арилирования образуются в незначительных количествах бромбензол и бромхлорбензол.

Соединение 32 в реакции арилирования не образуется и выделено только при нагревании в вакууме продуктов этой реакции или индивидуального соединения 30 в результате его дегидрохлорирования. Соединения 30 и 31 выделены при пропускании смеси продуктов реакции, растворенной в хлороформе, через колонку с силикагелем и подвижной фазой бензол—хлороформ в соотношении 1:1. Другим вариантом выделения этих соединений является перегонка с водяным паром эфирных экстрактов продуктов арилирования. Соединение 32 получают перегонкой в вакууме при 180—190°С

(10 мм. рт. ст.) концентрированных эфирных экстрактов продуктов арилирования 2(5*H*)-фуранона.

В условиях реакций получения соединений 30-32 синтезирован широкий ряд арилзамещенных гидрофуранонов 30-47 (см. таблицу), строение которых подтверждено методами ИК и ЯМР  $^{1}$ Н спектроскопии. Суммарный выход гидрофуранонов 30-42, одновременно образующихся в реакциях арилирования 2(5H)-фуранона, в расчете на фуранон составляет 45-80 % (см. таблицу) и зависит от характера заместителя в бензольном ядре исходного диазосоединения. Как видно, наибольший выход достигается в тех случаях, когда заместитель образует с бензольным ядром сопряженную систему. Это обеспечивает относительную устойчивость арильного радикала и приводит к увеличению выхода продуктов арилирования и уменьшению выхода образующихся побочных замещенных бензолов.

4-Арил-2(5*H*)-фураноны **32**, **43**—**47** (см. таблицу) образуются в результате реакций дегидрохлорирования арилхлорфуранонов **30**, **33**—**37**. Их получают при нагревании в вакууме (180–190°С, 10 мм. рт. ст.) либо индивидуальных соединений **30**, **33**—**37**, либо сконцентрированных продуктов, образующихся при арилировании 2(5*H*)-фуранона.

Для получения различных арилгидрофуранонов ранее не использовалась реакция Меервейна. Их получали каталитической конденсацией функциональных производных ацетилена, либо из функционально-замещенных фуранонов [2], либо по многостадийной реакции Реформатского с не-

№	Xa	Выход, %	No	Xa	Выход, %	No	Xa	Выход, %б
30	4-Br	36	31	4-Br	37	32	4-Br	86
33	4-CH <sub>3</sub>	23	38	4-CH <sub>3</sub>	17	43	4-CH <sub>3</sub>	78
34	Н	22	39	Н	23	44	Н	86
35	4-C1	39	40	4-C1	36	45	4-C1	89
36	4-NO <sub>2</sub>	41	41	4-NO <sub>2</sub>	39	46	4-NO <sub>2</sub>	82
37	$3-NO_2$	28	42	$3-NO_2$	31	47	$3-NO_2$	82

Арилзамещенные гидрофураноны, полученные в результате арилирования 2(5H)-фуранона (схема 8)

высокими выходами из малодоступных метоксиили ацетоксиарилфенолов [26].

Описанные арил-2(5*H*)-фураноны (схема 8, см. таблицу) представляют интерес как химические реагенты и нетоксичные биологически активные вещества. Среди них выявлены соединения с фармакологической и рострегулирующей активностью.

2.5. Реакции с СН кислотами. Ранее описаны реакции различных 5-замещенных 2(5H)-фуранонов с тиофенолами, проходящие в присутствии триэтиламина при комнатной температуре [5], реакции силилирования 2(5H)-фуранона 1 [27, 28], сопряженного присоединения к нему пирролидона в присутствии производных мочевины в качестве катализатора [29], а также реакции этого фуранона с некоторыми другими соединениями с активной метиленовой группировкой [30], которые не рассматриваются в настоящем обзоре. Во всех этих случаях имеет место стереоселективное присоединение по связи С=С фуранонов по типу реакции Михаэля. Аналогично проходит присоединение литийтиодифенилфосфида [5]. В то же время СН-кислотами являются и сами фураноны. В случаях образования анионов по положению С5 из молекул 2(5H)-фуранонов эти анионы присоединяются к кратным связям молекул непредельных соединений с образованием аддуктов Михаэля [5, 31, 32].

В настоящем разделе обзора рассматриваются реакции незамещенного 2(5*H*)-фуранона **1** с ацетоуксусным и малоновым эфирами, ацетилацетоном и нитроциклогексаном [33, 34]. Авторами исследованы два варианта условий проведения реакции: в присутствии алкоголятов натрия в среде абсолютного спирта и в присутствии металлического на-

трия в растворе избытка СН-кислоты, служившей одновременно растворителем. Взаимодействие 2(5H)-фуранона с нитроалканами удалось осуществить только в условиях межфазного катализа.

При проведении процесса в присутствии алкоголятов лучшие результаты получены при мольном соотношении 2(5*H*)-фуранона, СН-кислоты и алкоголята натрия, равном 1:2:0.5, и 30°С. Продукты выделены их экстрагированием хлороформом из нейтрализованной реакционной среды с последующей перегонкой экстрактов в вакууме [33]. В этих случаях получали смеси соответствующих гидроксибутановых кислот 48–50 и 4-замещенных тетрагидрофуранонов 51, 52 (схема 9), которые разделяли на колонке с силикагелем при элюировании смесью хлороформ—ацетон в объемном соотношении 30:1.

Образование гидроксибутановых кислот является результатом одновременной нуклеофильной атаки сложноэфирного фрагмента 2(5H)-фуранона анионом алкоголята и атома  $C^4$  по связи C=C более объемным анионом СН-кислоты. Это приводит к образованию эфиров этих кислот 48a, 49a и 50a (схема 9), которые при подкислении реакционной среды и вакуумной перегонке превращаются в кислоты 48-50. Последние в условиях выделения продуктов реакции частично превращаются в гидрофураноны 51, 52 (схема 9). При этом, наряду с циклизацией гидроксикислот, происходит расщепление дикарбонильной группировки в радикалах присоединенных СН-кислот.

Для полного перевода гидроксибутановых кислот **48–50** в гидрофураноны **51**, **52** подкисленную реакционную среду перед перегонкой кипятят 10–

<sup>&</sup>lt;sup>а</sup> X – заместитель в фенильном кольце соответствующего арилзамещенного гидрофуранона (схема 8): соединения **33–37** – аналоги соединения **30**; соединения **38–42** – аналоги соединения **31**; соединения **43–47** – аналоги соединения **32**.

<sup>&</sup>lt;sup>6</sup> Выход соединений **32–47** дан в расчете на соответствующие 3-хлор-4-арилтригидрофураноны (соединения **30–37**), из которых они образуются, выходы остальных соединений даны в расчете на 2(*5H*)-фуранон.

# Схема 9. $R^{1}ONa + R^{2}OC-CH_{2}-COR^{3} \longrightarrow R^{1}OH + R^{2}OC-CHNa-COR^{3}$

$$R^{1} = C_{2}H_{5}$$
,  $C_{3}H_{7}$ ;  $R^{2} = R^{3} = CH_{3}$  (48);  $R^{2} = OC_{2}H_{5}$ ,  $R^{3} = CH_{3}$  (49);  $R^{2} = R^{3} = OC_{2}H_{5}$  (50);  $R^{3} = CH_{3}$  (51),  $R^{3} = OC_{2}H_{5}$  (52).

12 ч [26]. Выходы гидрофуранонов **51**, **52** достигают 60–90%.

Исключить раскрытие лактонного цикла в реакции 2(5H)-фуранона с малоновым эфиром удалось в случае ее проведения в присутствии металлического натрия при 0-5°C. Оптимальное мольное соотношение СН-кислоты, металлического натрия и 2(5H)-фуранона составляет 2:(0.1-0.2):1. В этом случае образуется соединение 53 – аддукт эфира с фураноном 1, в котором сохраняются лактонный цикл и эфирные группы малонового эфира с выходом 90%. Реакция ацетоуксусного эфира и ацетилацетона с фураноном 1 в присутствии металлического натрия оказалась малоэффективной из-за самоконденсации. Примечательно, что в указанных условиях обнаружено проявление фураноном свойств СН-кислоты, вследствие чего побочно образуется димер 2(5H)-фуранона (схема 10). Очевидно, в результате реакции аниона малоновой кислоты 54 с фураноном 1 образуется сопряженный анион 1a, взаимодействие которого с соединением 1 приводит к димеру 55 (схема 10). По всей видимости, образование из 2(5H)-фуранона аниона обусловлено возможностью его существования в виде сопряженного аниона 1a (схема 10).

Образованию димера **55** способствует использование в реакции алкилзамещенных малоновых эфиров ( $R = CH_3$ ,  $C_3H_7$ ), а также уменьшение мольного соотношения алкилмалонового эфира и 2(5H)-фуранона до 1:1 и повышение температуры до  $25^{\circ}$ С. Именно из-за конкурентной реакции димеризации фуранона **1** не проходит присоединение к нему изопропилмалонового эфира в присутствии металлического натрия.

#### Схема 11.

Особый случай представляют реакции присоединения к 2(5H)-фуранону таких СН-кислот, как нитроалканы. Реализовать эти реакции в рассмотренных выше условиях не удалось. Вероятно, это связано с устойчивостью анионов аци-формы нитроалканов. Присоединение к 2(5H)-фуранону нитроциклогексана оказалось возможным в условиях межфазного катализа, при этом получен аддукт 56 (схема 11). Процесс проводили в системе твердая фаза—жидкость (карбонат калия—толуол) в присутствии в качестве катализатора межфазного переноса хлорида триэтилбензиламмония (TEBAC) при мольном соотношении  $K_2CO_3$ :TEBAC:нитрогексан:2(5H)-фуранон = 1:0.01:1:1.

Как видно из вышеприведенных данных, реакции 2(5H)-фуранона с СН-кислотами имеют ряд специфических особенностей, связанных с наличием в его молекуле лабильного лактонного цикла, электрофильной связи С=С, возможностью образования сопряженного промежуточного аниона и проявлением свойств СН-кислоты самим фураноном 1. Рассмотренные реакции (схемы 9–11) позволяют получать ряд функционально-замещенных тетрагидрофуранонов и продуктов на их основе, перспективных для химии реактивов и биологически активных веществ.

2.6. Реакции с циклическими третичными енаминами. В работе [35] рассматривается впервые установленное необычное протекание реакции 2(5*H*)-фуранона с циклическими третичными енаминами. В качестве енаминов были использованы 1-пиперидиноциклогексен 57, 1-морфолиноциклопентен 58 и 1-морфолиноциклогексен 59. В соответствии с известными данными о реакции циклических енаминов с различными α,β-непредельными карбонильными соединениями [36], ожидалось образование аддуктов енаминов с фу-

раноном 1 в результате их нуклеофильного присоединения к атому  $C^4$  кратной связи фуранона 1.

Осуществить реакцию в традиционных для подобных процессов условиях [29] с использованием в качестве растворителя толуола или этанола не удалось из-за осмоления. Проведение процесса в растворе ДМФА или ДМСО при мольном соотношении 2(5*H*)-фуранона и третичного енамина, равном 1:2, позволило получить ранее не описанные соединения **60** и **61** с выходами 78 и 60% (схема 12). Их строение доказано методами ИК, ЯМР <sup>1</sup>Н и ЯМР <sup>13</sup>С спектроскопии, рентгеноструктурным анализом и масс-спектрометрически [28]. При этом в реакции и с пиперидинилциклогексеном, и с морфолинилциклогексеном получено одно и то же вещество **60** (схема 12).

Объяснить образование соединений **60** и **61** вместо ожидаемых продуктов присоединения енаминов к фуранону **1** можно, исходя из обнаруженных у 2(5*H*)-фуранона свойств СН-кислоты. Как было показано в разделе 2.5, СН-кислотность проявляет метиленовая группировка у атома С<sup>5</sup> фуранона **1**. Образующийся из него в присутствии веществ с основными свойствами сопряженный анион может существовать в виде относительно стабильного аниона гидроксифурана **1a** (схема 12).

Реакция фуранона 1 с енаминами, как мы полагаем [35], проходит через такой анион, первоначально образующийся при действии на соединение 1 нуклеофильного енамина, последний превращается в соответствующий иминиевый катион 57а–59а (схема 12). Последующая атака аниона 1а сильным электрофилом — иминиевым катионом приводит к замещению атома водорода в положениях 3 и 5 цикла этого аниона с образованием веществ 60 или 61, стабилизированных наличием в их молекулах высокоразвитой систе-

n = 1, X = N (57, 60); n = 0, X = O (58, 60); n = 1, X = O (59).

мы сопряжения. Предполагается, что этот процесс проходит через предварительное присоединение иминиевого катиона в указанные положения аниона 1а с образованием промежуточного аддукта [35]. Последний при отщеплении циклического амина в результате аллильной перегруппировки превращается в соединение 60 или 61. На этой стадии существенную роль играет растворитель. Используемые в реакции ДМФА и ДМСО, являясь слабыми СН-кислотами, образуют достаточно сильные сопряженные им основания, которые способствуют отщеплению амина в промежуточных интермедиатах.

Предполагаемый механизм образования в рассматриваемой реакции 3-циклогексенил-5-гексилиденфуран-2(5H)-фуранонов 60 и 61 согласуется с тем установленным фактом, что 5-замещенные 2(5H)-фураноны в реакцию с енаминами не вступают. Это, по-видимому, связано с пространственным экранированием этими заместителями у атома С<sup>5</sup> цикла фуранона. В то же время образование соединений 60 и 61 согласуется с обнаруженным нами фактом образования 5-илиден-2(5H)-фуранонов в реакциях 2(5H)-фуранона с фурановыми и ароматическими альдегидами в присутствии

пиперидина [30, 31]. В этих реакциях также проявляется СН-кислотность 2(5H)-фуранона и предполагаемое образование промежуточного аниона гидроксифурана 1a.

В пользу предполагаемого механизма (схема 12) образования в рассматриваемой реакции соединений **60** и **61** говорит изменение окраски реакционной смеси в ходе реакции от желтой через красную до зеленой, а в конце реакции — до светло-желтой. Это может быть связано с последовательным образованием в реакции ряда соединений с изменяющейся системой сопряжения в их молекулах, что отражает схема 12. Такое явление наблюдается и в реакциях фуранона **1** с ароматическими альдегидами [37].

Реакция 2(5*H*)-фуранона с циклическими енаминами представляет интерес для получения биологически активных веществ. Как установлено, ее продукты **60** и **61** проявляют антимикробную, противовоспалительную, анальгетическую, противогрибковую активности на уровне, равном или превышающем активность эталонов.

**2.7. Реакции с аминами.** Описаны реакции 2(5*H*)-фуранона с аминами различного строения

Схема 13. 
$$C_6H_5NH$$
  $C_6H_5NH_2$ ,  $T$   $C_6H_5NH_2$ ,  $T$   $C_6H_5$   $C_6H_5$ 

 $R=C_{2}H_{5}\left(\textbf{62}\right),C_{4}H_{9}\left(\textbf{63}\right),C_{8}H_{17}\left(\textbf{64}\right),C_{10}H_{21}\left(\textbf{65}\right),C_{6}H_{5}CH_{2}\left(\textbf{66}\right),C_{2}H_{4}OH\left(\textbf{67}\right),C_{3}H_{6}OH(\textbf{68}),$  фурфурил (69).

[38]. Взаимодействие фуранона 1 с первичными алифатическими аминами, а также с бензиламином и фурфуриламином проходит легко при избытке амина, их мольном соотношении 1:(2–5) при комнатной температуре. В ряде случаев реакция сопровождается выделением тепла. Продуктами реакции являются соответствующие амиды 3-N-алкил(бензил)амино-4-гидроксибутановых кислот 62–69 (схема 13).

Соединения **62–66**, **69** образуются с выходами 90–96 %, а соединения **67** и **68** – с выходами 23 и 50% соответственно. Их образование является результатом присоединения аминов по атому С<sup>4</sup> фуранона **1** и одновременного аминолиза его сложноэфирной группы. По всей видимости, процесс проходит через предварительное нуклеофильное присоединение амина по кратной связи фуранона с образованием промежуточного 4-аминотетрагидрофуранона (схема 13). Это согласуется с известными данными о более высокой электрофильности кратной связи в молекуле **2**(5*H*)-фуранона по сравнению с углеродом сложноэфирной группы.

Реакция 2(5*H*)-фуранона с анилином в течение 6 ч в указанных выше условиях не проходит, что связано с пониженной нуклеофильностью аминогруппы в его молекуле. Эту реакцию удалось осуществить только при нагревании до 170–180°С смеси фуранона 1 с 5-кратным избытком анилина. Продуктом реакции является 1-фенил-4-фениламино-2-пирролидон 70. Строение соединений 62–70 подтверждено методами ИК и ЯМР <sup>1</sup>Н спектроскопии.

Ранее не описанные замещенные амиды бутановой кислоты 62-69 и пирролидон 70, полученные в реакциях 2(5H)-фуранона с аминами, проявляют разнообразную биологическую активность. Кроме того, как установлено [38–40], амиды 62-69

являются уникальными реактивами для синтеза другим путем труднодоступных гетероциклических соединений: 2-оксазолидонов, иминооксазолидинов, иминотиазолидинов, морфолин-2,3-дионов и их производных.

2.8. Реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения и синтезы на основе их аддуктов функционально-замещенных тетрагидрофуранонов. Широко описаны реакции циклоприсоединения к функциональным производным 2(5H)-фуранона [5]. Это реакции Дильса-Альдера и 1,3-диполярного циклоприсоединения, позволяющие получать циклоаддукты, обладающие биологической активностью. Относительно 2(5H)-фуранона данные об этих реакциях немногочисленны и в основном касаются стереохимии этих реакций. Сообщалось о реакции Дильса-Альдера с циклопентадиеном [41], о циклопропанировании фуранона 1 с помощью комплексов гликоновых карбенов [42]. Описаны реакции 1,3-диполярного присоединения нитрилоксидов к 2(5H)-фуранонам, имеющим в положении  $C^5$  различные заместители [5].

Об использовании самого 2(5*H*)-фуранона в качестве диполярофила ранее имелись немногочисленные сообщения лишь о его реакциях с некоторыми нитронами [43–44], 3,4,5,6-тетрагидропиридин-1-оксидом [45], диазоалканами, диазоэфирами, диазокетонами [47].

В наших работах [21, 47–51] приведены результаты всесторонних исследований ранее не описанных реакций 2(5*H*)-фуранона с нитронами, диазометаном и нитрилоксидами, рассмотрены их стереохимия и направления использования образующихся продуктов в органическом синтезе.

В реакции 2(5*H*)-фуранона с нитронами [47] использованы ароматические нитроны различного строения (схема 14). Процесс проводили при кипячении в растворе бензола фуранона **1** и соот-

## Схема 14.

$$\begin{split} R^1 &= C_6H_5, R^2 = C_6H_5 \ (\textbf{71}); \ R^1 = 4\text{-NO}_2C_6H_4, \ R^2 = C_6H_5 \ (\textbf{72}); \ R^1 = 3\text{-NO}_2C_6H_4, \ R^2 = C_6H_5 \ (\textbf{73}); \ R^1 = 4\text{-CH}_3OC_6H_4, \ R^2 = C_6H_5 \ (\textbf{74}); \ R^1 = 4\text{-CH}_3OC_6H_4, \ R^2 = C_6H_5 \ (\textbf{75}); \ R^1 = \text{фурил-CH=CH}, \ R^2 = C_6H_5 \ (\textbf{76}); \ R^1 = C_6H_5CH=CH, \ R^2 = C_6H_5 \ (\textbf{77}); \ R^1 = 3\text{-NO}_2C_6H_4, \ R^2 = 4\text{-CH}_3C_6H_4 \ (\textbf{78}); \ R^1 = C_6H_5CH=CH, \ R^2 = 4\text{-CIC}_6H_4 \ (\textbf{79}); \ R^1 = 4\text{-HOC}_6H_4, \ R^2 = C_6H_5 \ (\textbf{80}); \ R^1 = 4\text{-NO}_2C_6H_4, \ R^1 = 4\text{-CIC}_6H_4 \ (\textbf{81}); \ R^1 = 3\text{-NO}_2C_6H_4, \ R^2 = 4\text{-CIC}_6H_4 \ (\textbf{82}); \ R^1 = 3\text{-NO}_2C_6H_3, \ R^2 = 4\text{-CH}_3C_6H_4 \ (\textbf{83}); \ R^1 = 4\text{-NO}_2C_6H_4, \ R^2 = 4\text{-CH}_3C_6H_4 \ (\textbf{84}); \ R^1 = \text{фурил-CH=CH}, \ R^2 = 4\text{-CH}_3C_6H_4 \ (\textbf{85}). \end{split}$$

## Схема 15.

ветствующего нитрона, взятых в мольном соотношении 2:1. Строение аддуктов **71–85** нитронов с фураноном установлено методами УФ, ИК, ЯМР <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C спектроскопии и масс-спектрометрии [47].

Механизм этой реакции изучен на примере взаимодействия фуранона с С,N-дифенилнитроном. При избытке лактона реакция имеет первый порядок по нитрону и псевдонулевой по 2(5H)-фуранону, характеризуется низкими значениями энергии активации (71.4 кДж/моль), предэкспоненциального множителя ( $1.4 \times 10^6$  с<sup>-1</sup>) и значительным отрицательным значением энтропии активации (—32.8 э. е.). Эти данные указывают на синхронный многоцентровый механизм 1,3-диполярного циклоприсоединения нитронов к 2(5*H*)-фуранону, который характерен и для других реакций циклоприсоединения [5]. На основании анализа спектров ЯМР <sup>1</sup>Н и <sup>13</sup>С синтезированных аддуктов 71—85, в молекулах которых изоксазолидиновый цикл аннелирован с циклом тетрагидрофуранона, установлено [47], что исследуемая реакция проходит *цис*-стереоспецифично с образованием единственного изомера (схема 14). При этом имеет место экзо-подход *транс*-нитрона к молекуле

#### Схема 16.

R = H(88), 4-OCH<sub>3</sub>(89), 4-Cl(90), 4-CH<sub>3</sub>(91), 4-Br(92), 4-NO<sub>2</sub>(93), 3-NO<sub>2</sub>(94), 3-OCH<sub>3</sub>(95), 2-F(96), 4-F(97).

#### Схема 17.

$$R^1$$
 $R^2$ 
 $N_2H_2$  или  $H_2$ 
 $N_1/Re$ 
 $R^2$ 
 $N_2H_2$  или  $H_2$ 
 $N_1/Re$ 
 $R^2$ 
 $N_1/Re$ 
 $N_1/Re$ 
 $N_2/R_2$ 
 $N_1/Re$ 
 $N_2/R_2$ 
 $N_1/Re$ 
 $N_1/Re$ 
 $N_2/R_2$ 
 $N_1/Re$ 
 $N_1/Re$ 
 $N_2/R_2$ 
 $N_1/Re$ 

$$R^{1} = R^{2} = C_{6}H_{5} (98); R^{1} = C_{6}H_{5}, R^{2} = 4-NH_{2}-C_{6}H_{4} (99); R^{1} = C_{6}H_{5}, R^{2} = C_{6}H_{5}CH_{2}CH_{2} (100); R^{1} = 4-Cl-C_{6}H_{4}, R^{2} = 4-NH_{2}-C_{6}H_{4} (101); R^{1} = 4-Cl-C_{6}H_{4}, R^{2} = 3-NH_{2}-C_{6}H_{4} (102).$$

2(5*H*)-фуранона. Физико-химические характеристики аддуктов 71–85 и результаты их спектрального исследования приведены в работе [47].

Реакция 2(5*H*)-фуранона с диазометаном ранее была использована только для алкилирования гидрофуранонов [5]. Однако проведение этой реакции в эфирном растворе при комнатной температуре позволяет остановить его на стадии образования соединения **86** (схема 15), в котором пиразолиновый цикл аннелирован с циклом тетрагидрофуранона [48].

Доказано, что при этом образуется только один изомер **86**, имеющий структуру  $\Delta^1$ -пиразолина, который превращен в изомерный  $\Delta^2$ -пиразолин **87** нагреванием раствора соединения **86** в хлороформе в присутствии триэтиламина. Строение соединений **86** и **87** изучено методами спектроскопии УФ, ИК, ЯМР и масс-спектрометрии [48]. Для соединения **86** наблюдается *цис*-сочленение циклов.

В работе [40] рассматривается 1,3-диполярное циклоприсоединение к 2(5H)-фуранону широкого ряда бензонитрилоксидов. Установлено, что эти реакции также проходят исключительно региоселективно и приводят к образованию аддуктов

**88–97**, в молекулах которых аннелированы циклы тетрагидрофуранона и изоксазола (схема 16).

Таким образом, реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения к 2(5*H*)-фуранону позволяют получить другим путем труднодоступные бициклические соединения 71–97 (схемы 14–16), перспективные в качестве биологически активных веществ и химических реактивов.

Полученные циклоаддукты 2(5*H*)-фуранона с нитронами, диазометаном и нитрилоксидами использованы для синтеза ранее не описанных функционально-замещенных тетрагидрофуранонов. Так, восстановлением циклоаддуктов **71**, **72**, **77**, **81** и **82** 2(5*H*)-фуранона с нитронами (схема 14) водородом или гидразингидратом в присутствии никеля Ренея получены соответствующие замещенные тетрагидрофураноны — 4-гидрокси-3-ариланилинометилтетрагидрофураноны **98–102** (схема 17).

Процесс восстановления проводят в спирте при 30–40°С и мольном соотношении исходного аддукта и восстановителя, равном 1:(2–2.5). В данных условиях проходит восстановление не только изоксазолидинового цикла, но и нитрогрупп или

 $R = 4\text{-OCH}_3$  (104, 106), 4-CH<sub>3</sub> (105, 107).

89, 91

## Схема 20.

HO 
$$R_1$$
  $R_2$   $CH_3CO)_2O$   $R_1$   $R_2$   $CH_3CO)_2O$   $R_1$   $R_2$   $CH_3CO)_2O$   $R_1$   $R_2$   $R_2$   $R_3$   $R_4$   $R_5$   $R_5$   $R_5$   $R_7$   $R_8$   $R_9$   $R_9$ 

 $R^1 = R^2 = C_6H_5 \text{ (98, 108, 110, 112)}; \ R^1 = C_6H_5, \ R^2 = CH_2CH_2C_6H_5 \text{ (100, 109, 111, 113)}.$ 

непредельных фрагментов, находящихся в фенильном заместителе  $R^2$  исходных соединений **72**, **77**, **81**, **82**.

104, 105

Восстановление циклоаддуктов 2(5*H*)-фуранона с нитрилоксидами позволяет получать различные продукты в зависимости от типа восстановителя и условий процесса [51]. Так, при гидрировании изоксазолинтетрагидрофуранона **91** в присутствии катализатора Pd/C получен 3,4-замещенный тетрагидрофуранон **103** (схема 18). Вероятно, в этом случае реакция проходит через восстановительное дезаминирование промежуточно образующегося соединения **103**а.

Процесс восстановления аддуктов **89** и **91** алюмогидридом лития затрагивает только фрагмент тетрагидрофуранона [51]. При мольном соотношении аддуктов **89**, **91** и LiAlH<sub>4</sub>, равном 1:0.5, образуются соединения **104** и **105** с выходом до 68%, а при увеличении мольного соотношения реагентов до 1:1 образуются соединения **106** и **107** (схема 19).

106, 107

Таким образом, аддукты 2(5*H*)-фуранона с бензонитрилоксидами открывают синтетический путь к ранее труднодоступным аннелированным гидрокситетрагидрофуранизоксазолинам **104**, **105** и замещенным изоксазолинам **106**, **107**.

Hlg = Cl (115), Br (116).

4-Гидрокси-3-анилинотетрагидрофураноны 98 и 100, полученные восстановлением циклоаддуктов 2(5*H*)-фуранона с нитронами (схема 17), использованы также для синтеза ряда ранее не описанных функциональных производных тетрагидрофуранона и бициклических гетеросоединений [41] (схема 20).

При взаимодействии 4-гидрокси-3-анилинометилтетрагидрофуранонов 98 и 100 с эквивалентным количеством хлорной кислоты в избытке уксусного ангидрида при 0°C в течение 0.5 ч получены перхлораты 1,3-оксазиния 108, 109, в молекулах которых оксазиниевый цикл аннелирован с циклом тетрагидрофуранона (схема 20). Их характеристики, интерпретация результатов спектрального изучения их строения и механизм образования приведены в работе [50]. Изучено поведение полученных солей оксазиния в присутствии таких нуклеофилов, как вода и аммиак [50]. Нагревание соединений 108, 109 в смеси воды и хлороформа (1:5) приводит к раскрытию оксазиниевого цикла с образованием продуктов О-ацилирования 110, 111 (схема 20). При пропускании сухого аммиака через суспензию этих солей оксазиния в хлороформе также происходит раскрытие их оксазиниевого цикла, но с образованием продуктов N-ацилирования - ранее не известных амидозамещенных тетрагидрофуранонов 112, 113 (схема 20).

На основе аддукта 2(5*H*)-фуранона с диазометаном (соединение **86**) получено [52] соединение **114** с аннелированными циклами пиразола и тетрагидрофуранона, а также его соли **115**, **116** (схема 21).

При окислении 1-пиразолина **86** сухим хлором в растворе хлороформа в течение 30 мин получен пиразол **114**, а при кипячении соединения **86** в растворе этанола с концентрированной HCl в течение

10 мин образуется гидрохлорид **115** этого пиразола. Гидробромид **116** пиразола **114** синтезирован дробным добавлением брома в хлороформе к раствору 1-пиразолина **86**.

Спектрально установлено, что рассмотренные процессы в указанных условиях проходят через изомерное превращение 1-пиразолина **86** в более термодинамически устойчивый 2-пиразолин **87** [52]. Превращение соединения **86** в изомерный 2-пиразолин **87** (схема 15) происходит в кислых и основных средах.

# 3. РЕАКЦИИ 5-ГИДРОКСИ-2(5*H*)-ФУРАНОНА И СИНТЕЗЫ НА ИХ ОСНОВЕ

Функционально-замещенные 2(5H)-фураноны привлекают к себе внимание возможностью получать на их основе, за счет реакций их функциональных групп, различные производные с сохранением цикла 2(5H)-фуранона. Многие из таких соединений имеют структуру природных фрагментов, несущих разнообразную (противораковую, инсектицидную, широкую антибиотическую) активность. Сообщается о антивоспалительной и антимикробной активности (5S)-ментилокси- и 5-(-)-борнилокси-2(5H)-фуранонов соответственно [53, 54]. Сульфаниловые прозводные 5-гидрокси-2(5H)-фуранона известны своим противораковым действием [55]. 4-Амино-5-гидрокси-2(5H)-фураноны перспективны как антибиотики широкого действия [56, 57]. Установлена инсектицидная активность новых 5-алкокси-2(5H)-фуранонов [58]. В работах [59, 60] сообщается о синтезе биологически активных природных соединений - клевиолида и (+)-мускарина, исходя из 5-замещенных 2(5H)-фуранонов в качестве базовых реагентов.

Важное место в синтетической и теоретической химии занимает 3,4-дигалоген-5-гидроксипроизводные 2(5H)-фуранонов, в частности, 5-гидрок-

#### Схема 22.

OHC COOH 
$$pH > 0.5 < 7$$
 HO O  $pH < 0.5$  OHC COOH  $H_3O$   $H_3O$ 

си-3,4-дихлор-2(5H)-фуранон и его алкоксипроизводные, а также тиопроизводные 2(5H)-фуранона [61].

В связи с большим практическим значением 5-замещенных 2(5H)-фуранонов разработаны и продолжают разрабатываться разнообразные подходы к синтезу родоначальников этого класса соединений -5-гидрокси- и 5-алкокси-2(5H)-фуранонов. Большинство методов посвящено получению более устойчивых алкоксизамещенных гидрофуранонов. В обзоре [62] рассматриваются методы синтеза производных 5-гидрокси-2(5H)-фуранона 117, основанные на реакциях 2-оксокарбоновых кислот, формилировании или карбоксилировании функционально-замещенных ароматических или гетероциклических соединений, превращениях производных фурана. Реакции окисления последних до 5-гидрокси- и 5-алкокси-2(5H)-фуранонов получили широкое распространение. Сообщается о фотоинициированном окислении фурфурола, фурана, фуран-2-карбоновой кислоты до 5-гидрокси- и 5-алкокси-2(5H)-фуранонов кислородом либо  $H_2O_2$  в метаноле или этаноле [63–65], об окислении замещенного 2-этоксифурана в системе MnO-HCl до производного указанного гидроксифуранона [66], об анодном окислении фурфурола и фуран-2-карбоновой кислоты водой до фуранона 117 в присутствии галогенидов переходных металлов или на Pb- и PbO<sub>2</sub>-электродах в разбавленных растворах Н<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> [67, 68]. Наиболее удобный путь к синтезу 5-гидрокси-2(5H)-фуранона 117 и его важнейших производных - 5-этокси-, 5-ацетокси-, 5-ацетамидо-2(5H)-фуранонов основывается на каталитических и электрохимических реакциях фурфурола с пероксидом водорода [10-12, 69]. Эти методы позволяют более широко использовать указанные фураноны в органическом синтезе.

Сообщается о использовании гидроксифуранона **117** и его производных в реакциях различного типа. Наиболее часто эти соединения использованы в реакциях присоединения. Гидроксифуранон 117, 5-алкокси- и 5-ацилокси-2(5*H*)-фураноны регио- и стереоселективно вступают в реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения с участием нитрилоксидов, нитронов, этилдиазоацетата и азометина, азидов и тиоэфиров [5, 70–76]. Указанные 5-замещенные гидрофураноны использованы также в реакциях 1,4-присоединения по типу Михаэля [5], Дильса–Альдера [5, 77], присоединения хиральных аминоспиртов или борной кислоты по связи C=C [78, 79].

Для 5-гидрокси-(25H)-фуранонов характерны также и другие реакции: замещение гидроксильной группы на алкокси- [69, 80], ацилоксигруппу [69, 81] или третичную аминогруппу [81], каталитическое присоединение борной кислоты по связи С=С [82], каталитическое окисление кислородом до малеатов [83], взаимодействие с аминами [84], этантиолом [85, 86] и металлоорганическими соединениями, приводящее к получению 5-N-, 5-S- или 5-С-замещенных 2(5*H*)-фуранонов [87], каталитическое взаимодействие с некоторыми шиклическими и ациклическими винилогичными амидами и 1,3-дикарбонильными соединениями, приводящее к образованию производных пиррола, фурана, тетрагидроиндола и тетрагидробензофурана [88]. Оптические изомеры 5-ментилокси-2(5H)-фуранона используются в синтезе хиральных продуктов, в частности, циклопропановых производных бутиролактона [89]. Интересным представляется сообщение о переэтерификации некоторых 5-ацилокси-2(5H)-фуранонов с высокой энантиоселективностью в присутствии липазных катализаторов [90]. Аллильное замещение энантиомерно чистого 5-ацетокси-2(5H)-фуранона на палладиевом катализаторе приводит к почти полному сохранению конфигурации в образующемся 5-этокси-2(5*H*)-фураноне [91].

В то же время некоторые реакции замещения и конденсации указанных 5-замещенных фуранонов, а также их таутомерные превращения, олигомеризация и анодное окисление пероксидом водорода в

#### Схема 23.

#### Схема 24.

перечисленных работах не рассматриваются, хотя эти реакции и их продукты представляют очевидный интерес. Данные превращения обсуждаются в настоящем обзоре.

3.1. Таутомерные превращения. Ранее было установлено, что 5-гидрокси-2(5*H*)-фуранон 117 представляет собой циклическую таутомерную форму *цис*-β-формилакриловой кислоты 118 [92, 93]. Полярографическим методом установлено, что в водных растворах между таутомерами 117 и 118 существует подвижное равновесие, контролируемое величиной рН среды (схема 22) [11, 94].

В нейтральной среде фуранон 117 почти полностью находится в виде таутомера 118, который по мере подкисления раствора до рН не ниже 0.5 превращается в лактол 117 на 30-60%. При рН < 0.5 цикл таутомера 117 раскрывается с образованием

протонированных форм кислоты 118 предполагаемого строения 119 и 120.

Детальное исследование поведения 5-гидрокси-2(5H)-фуранона 117 в водных средах позволило установить факт его превращения в янтарную кислоту 5 [11, 95]. Нагревание нейтрального водного раствора гидроксифуранона 117 при 60°С в течение 3 ч приводит к его превращению в кислоту 5 всего на 3%. После 24 ч нагрева выход кислоты 5 увеличивается до 13%. При снижении рН раствора до значений 1–3 внесением хлорной кислоты это превращение резко замедляется. Напротив, в растворах NaOH с рН 9–10 в течение нескольких минут происходит практически полное превращение соединения 117 в кислоту 5, которая выделена препаративно, ее характеристики соответствуют литературным данным [95]. Обнаруженное пре-

#### Схема 25.

X = AcO,  $R = CH_3$ ,  $Y = COOCH_3$  (133); X = AcO, R = H, Y = Ph (134); X = AcO, R = H,  $Y = OCOCH_3$  (135); X = EtO,  $R = CH_3$ ,  $Y = COOCH_3$  (136); X = EtO, R = H, Y = Ph (137); X = EtO, R = H,  $Y = OCOCH_3$  (138); X = n-ButO,  $R = CH_3$ ,  $Y = COOCH_3$  (139); X = n-ButO, R = H, Y = Ph (140); X = n-ButO, R = H,  $Y = OCOCH_3$  (141); X = 5-[2(5H)-фуранонил]окси,  $R = CH_3$ ,  $Y = COOCH_3$  (142); X = 5-[2(5H)-фуранонил]окси,  $X = COOCH_3$  (144).

вращение гидроксифуранона 117 в кислоту 5 можно объяснить схемой 23.

Очевидно, что при pH > 7 фуранон 117 находится в равновесии с неустойчивыми таутомерными формами 121 и 122, которые превращаются в янтарный ангидрид 123. Последний гидролизуется до кислоты 5, в сторону которой смещается подвижное равновесие в рассматриваемой системе.

- **3.2.** Замещение и конденсация. На основе реакций замешения и конденсации с участием гидрофуранона **117** (без его выделения из реакционной среды, полученной каталитическим окислением фурфурола  $H_2O_2$  [69]) получены 5-замещенные 2(5H)-фураноны и 2-бутеновые кислоты **124–128** [96] (схема 24).
- 5,5'-Оксади-2(5*H*)-фуранон (**124**) ранее обнаруживали в составе продуктов реакции фуранона **117** с тионилхлоридом [97] и фотосенсибилизированного окисления 2-фурфурилового спирта в ацетоне [98]. Препаративный синтез димера **124** осуществлен нами [96] при кипячении раствора фуранона **117** в хлороформе в присутствии кислотных катализаторов (муравьиной или малеиновой кислот, катионита в H<sup>+</sup>-форме) с азеотропной отгонкой выделяющейся воды, выход вещества **124** составил **40**%.

5-Хлор-2(5*H*)-фуранон **125**, известный как противомикробное средство, ранее получали взаимодействием фуранона **117** с тионилхлоридом с выходом около 30% [99]. Значительное повышение

его выхода (до 72%) достигнуто взаимодействием соединения **117** (без его выделения из смеси продуктов окисления фурфурола [10, 11, 69]) с пентахлоридом фосфора при комнатной температуре [96].

5-Ацетамидо-2(5H)-фуранон **126** с выходом не более 20–40% получают взаимодействием ацетамида с лактолом **20**, либо с 5-этокси-2(5H)-фураноном, либо с 5-бромфураноном [100–103]. Синтез амидофуранона **126** и 5-бензоиламидо-2(5H)-фуранона **127** с выходами 48 и 55% соответственно осуществлен нагреванием смеси гидроксифуранона **117** и амида фуран-2-карбоновой или бензойной кислот (мольное соотношение 1:1) при 70°С в течение 4–7 ч [96].

Реакция фуранона **117** с 2-метилфураном (мольное соотношение 1:2.2) в растворе серного эфира при комнатной температуре в присутствии каталитических количеств хлорной кислоты в течение 5 ч привела к образованию *гем*-бис-4,4-(5-метил-2-фурил)-2-бутеновой кислоты **128** с выходом 13% [96]. Методом спектроскопии ЯМР <sup>1</sup>Н установлено, что остаток акриловой кислоты в молекуле продукта **128** имеет *цис*-конфигурацию протонов при связи C=C.

**3.3.** Олигомеризация. Нами впервые изучена возможность использования соединения **117** и его производных — 5-ацетокси-, 5-этокси-, 5-бутокси-2(5H)-фуранонов **129**—**131**, а также 5,5'-оксади-2(5H)-фуранона **124** в качестве мономеров.

#### Схема 26.

$$HO \longrightarrow O + H_2O_2 \longrightarrow HOOC \longrightarrow COOH$$

Катионная или свободнорадикальная полимеризация фуранона 117 оказалась неэффективной вследствие сильного осмоления мономера. В то же время использование фуранонов 124, 129–131 с защищенной гидроксильной группой в условиях свободнорадикальной сополимеризации привело к образованию высокомолекулярных продуктов. В качестве сомономеров использованы виниловые соединения — метилметакрилат, стирол и винилацетат. Реакции проводили в отсутствие растворителя при 80–85°С при мольном соотношении фуранонов 124, 129–131, винилового соединения и пероксида бензоила в качестве инициатора, равном (1–3):1:(0.01–0.03) до максимального превращения реагентов [104, 105] (схема 25).

Соединения **132**—**144** представляют собой бесцветные порошкообразные вещества с нечеткой температурой плавления в диапазоне от 115 до 200°С, их выходы составляют 28–75%. Молекулярные массы соединений **133**—**144**, определенные криоскопическим методом в бензоле или 1,4-диоксане, находятся в пределах 1860—6460 у. е., и только в случае вещества **132** она значительно меньше (594 у. е.). Количество элементарных звеньев в молекулах этих продуктов находится в диапазоне от 7 до 42, что указывает на их олигомерную природу.

Примечательно, что молекулярная масса соединений **132**—**144** растет с уменьшением используемых в реакции количеств фуранона и инициатора, и их наибольший выход достигается при мольном соотношении исходных компонентов, равном 1:1:0.03.

Как оказалось, при использовании стирола и метилметакрилата в качестве сомономеров содержание мономерного звена фуранона в макромолекулах полученных олигомеров незначительно (4–5%), тогда как в случае сополимеризации с винилацетатом оно достигает 33–60%.

**3.4. Анодное окисление.** Нами впервые осуществлено анодное окисление 5-гидрокси-2(5*H*)-фуранона **117** пероксидом водорода. Установлено, что в данных условиях (мольное

соотношение реагентов 1:5, графитовые электроды,  $LiClO_4$  в качестве фонового электролита, 50°C, 0.03 A) основным продуктом этой реакции является малеиновая кислота **145** с выходом 63% (схема 26) [69, 106].

## 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Особенность строения молекулы 2(5H)-фуранона придает ему специфические свойства. Наличие сопряжения между связью С=С и сложноэфирной группой, возможность образовывать сравнительно стабильные сопряженные промежуточные радикалы и ионы, пространственная доступность атома  $C^5$  в цикле обусловливают его способность выступать в роли СН-кислоты, специфичность его реакций с енаминами и определенную направленность реакций присоединения по кратной связи. Как показано в обзоре, 2(5H)-фуранон обладает высокой активностью в реакциях комплексообразования, арилирования, радикального, нуклеофильного и диполярного присоединения нитронов, нитрилоксидов и диазометана по кратной связи.

Одновременное наличие в молекуле 2(5H)-фуранона сопряженных кратной и сложноэфирной связей обусловливает, в зависимости от условий и строения реагентов, несколько направлений в реакциях с аминами: присоединение, аминолиз, трансформация лактонного цикла в пирролидоновый. Это позволяет получать на основе указанных реакций различные полифункциональные азотсодержащие соединения, обладающие биологической активностью и являющиеся основой для синтеза гетероциклов.

2(5*H*)-Фуранон является синтоном для получения ранее не описанных или труднодоступных функционально-замещенных тетрагидрофуранонов, перспективных для химии реактивов и биологически активных веществ. Специфической особенностью 5-гидрокси-2(5*H*)-фуранона является его способность участвовать в кольчато-цепных и кето-енольных таутомерных превращениях. С одной стороны, это расширяет возможности его использования в качестве реагента по сравнению

с 2(5H)-фураноном, но с другой стороны, требует тщательного подбора условий для направленного синтеза целевых продуктов. Синтезы функционально-замещенных гидрофуранонов на основе 2(5H)-фуранона и 5-гидрокси-2(5H)-фуранона открывают путь к широкой доступности этих соединений и их использованию в органическом синтезе, в том числе при получении олигомерных веществ.

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Knight D.W. // Contemp. Org. Synth. 1994. Vol. 1. N 4. P. 287. doi 10.1039/co9940100287
- Villamizar-Mogotocoro A.-F., León-Rojas A.-F., Urbina-González J.-M. // Mini-Rev. Org. Chem. 2020. Vol. 17. P. 1. doi 10.2174/1570193X17666200220130735
- 3. *Rao V.S.* // Chem. Rev. 1976. Vol. 76. P. 625. doi 10.1021/cr60303a004
- 4. Аветисян А.А., Дангян М.Т. // Усп. хим. 1977. Т. 46. С. 1250; Avetisyan A.A., Dangyan M.T. // Russ. Chem. Rev. 1977. Vol. 46. P. 643. doi 10.1070/RC1977v046n07ABEH002162
- Hashem A., Kleinpeter E. // Adv. Heterocycl. Chem. 2001. Vol. 81. P. 107. doi 10.1016/S0065-2725(01)81011-4
- 6. Kumar *S., Garg R., Kabra A.* // WJPRT Chandigarh Univ. 2013. Vol. 1. P. 83.
- 7. Кульневич В.Г., Бадовская Л.А., Латашко В.М., Музыченко Г.Ф., Абрамянц С.В. А. с. 470516 СССР (1975) // Б. И. 1975. № 18.
- 8. Ruzhen C., Chong L., Lunzu L. // Prep. Proced. Int. 1996. N 2. P. 215. doi 10.1080/00304949609356524
- 9. Бадовская Л.А., Латашко В.М., Посконин В.В., Грунская Е.П., Тюхтенева З.И., Рудакова С.П., Пестунова С.А., Саркисян А.В. // ХГС. 2002. С. 1194; Badovskaya L.A., Latashko V.M., Poskonin V.V., Grunskaya E.P., Tyukhteneva Z.I., Rudakova S.P., Pestunova S.A., Sarkisyan A.V. // Chem. Heterocycl. Compd. 2002. Vol. 38. P. 1040. doi 10.1023/A:1021288711593
- Бадовская Л.А., Посконин В.В., Поварова Л.А. // Изв. АН. Сер. хим. 2017. Р. 593; Badovskaya L.A., Poskonin V.V., Povarova L.A. // Russ. Chem. Bull. 2017. Vol. 66. P. 593. doi 10.1007/s11172-017-1778-8
- 11. Бадовская Л.А., Посконин В.В. Каталитические гомогенные реакции фурановых альдегидов с пероксидом водорода и синтезы функциональных производных фурана на их основе. Краснодар: КубГТУ, 2019. 127 с.

- 12. Murzin D.Yu., Bertrand E., Tolvanen P., Devyatkov S., Wärnå J.J., Salmi T. // Ind. Eng. Chem. Res. 2020. Vol. 59. P. 13516. doi 10.1007/978-3-642-28418-2 6
- 13. Zvarych V., Nakonechna A., Marchenko M., Khudyi O., Lubenets V., Khuda L., Kushniryk O., Novikov V. // J. Agric. Food Chem. 2019. Vol. 67. P. 3114. doi 10.1021/acs.jafc.8b06284
- 14. Ausmeel S., Andersen C., Nielsen O.J. // J. Phys. Chem. (A). 2017. Vol. 121. P. 4123. doi 10.1021/acs. jpca.7b02325
- 15. Пономаренко Р.И., Бадовская Л.А., Латашко В.М. // XГС. 2002. Т. 28. С. 1204; Ponomarenko R.I., Badovskaya L.A., Latashko V.M. // Chem. Heterocycl. Compd. 2002. Vol. 38. P. 1049. doi 10.1023/A:1021240828432
- 16. Бадовская Л.А., Посконин В.В., Пономаренко Р.И. // ЖОХ. 2014. Т. 84. С. 952; Badovskaya L.A., Poskonin V.V., Ponomarenko R.I. // Russ. J. Gen. Chem. 2014. Vol. 84. P. 1133. doi 10.1134/S1070363214060140
- 17. Бадовская Л.А., Посконин В.В. // ЖОХ. 2018. Т. 88. C. 1245; Badovskaya L.A., Poskonin V.V. // Russ. J. Gen. Chem. 2018. Vol. 88. P. 1568. doi 10.1134/ S1070363218080030
- 18. *Krull I.S., Arnold D.R.* // Tetrahedron Lett. 1969. Vol. 10. N 16. P. 1247. doi 10.1016/S0040-4039(01)87854-0
- Miranda M.A., Fillol L., Morera I.M., Sheikh H. // Heterocycles. 1990. Vol. 31. P. 751. doi 10.3987/REV-89-411
- 20. Музыченко Г.Ф., Глуховцев В.Г., Бадовская Л.А., Кожина Н.Д., Игнатенко А.В., Кульневич В.Г., Кравченко О.Б., Никишин Г.И. // ЖОрХ. 1981. Т. 17. С. 481.
- 21. Бадовская Л.А., Посконин В.В., Тюхтенева З.И., Сороцкая Л.Н., Кожина Н.Д. // Тезисы докл. III Междунар. научн. конф. «Новые направления в химии гетероциклических соединений», Пятигорск, 2013. С. 100.
- Музыченко Г.Ф., Кожина Н.Д., Глуховцев В.Г., Кульневич В.Г., Никишин Г.И., Игнатенко А.В., Бадовская Л.А. А. с. 806683 СССР (1981) // Б. И. 1981. № 7.
- 23. Музыченко Г.Ф., Бадовская Л.А., Кожина Н.Д., Глуховцев В.Г., Игнатенко А.В. А. с. 929640 СССР (1982) // Б. И. 1982. № 19.
- 24. *Бадовская Л.А.*, *Челлар Н.С*. А. с. 924042 СССР (1982) // Б. И. 1982. № 16.
- 25. Челлар Н.С., Бадовская Л.А., Игнатенко А.В. // ЖОрХ. 1984. Т. 20. С. 1944.
- 26. *Rathke M.W.* In: Organic reactions / Ed.: R. Adams. New York; London: J. Wiley & Sons, 1975. Vol. 22. P. 458.
- 27. Nguen B.N., Hii K.K., Shimanski W., Janssen D.B. // Science of Synthesis: Stereoselective Synthesis. 2011. Vol. 1. P. 679.
- 28. *Delvos L.B, Oestreich M.* // Science of Synthesis: Stereoselective Synthesis. 2017. Vol. 1. P. 122.

- Sohtome Y., Tanatani A., Hashimoto Y., Nagasawa K. // Chem. Pharm. Bull. 2004. Vol. 52. P. 477. doi 10.1002/ chin.200437109
- 30. *Inokuma T., Takemoto Y. //* Science of Synthesis: Asymmetric Organocatalysis. 2012. Vol. 2. P. 451.
- 31. *Trost B.M., Hitce J.* // Synfacts. 2009. Vol. 7. P. 0747. doi 10.1055/s-00000131
- 32. Lopes D.T., Hoye T.R., Alvarenga E.S. // Magn. Reson. Chem. 2020. Vol. 310. P. 655. doi 10.1002/mrc.5073
- 33. Найденов Ю.В., Бадовская Л.А., Игнатенко А.В. // ЖОрХ. 1982. Т. 18. С. 1200.
- 34. *Найденов Ю.В., Бадовская Л.А., Дедова М.А.* А. с. 1077890 СССР (1984) // Б. И. 1984. № 9.
- 35. Найденов Ю.В., Бадовская Л.А., Беленький Л.И., Стручков Ю.Т., Лозовский Л.А., Чернега А.Н., Антипин М.Ю. // ЖОрХ. 1991. Т. 27. С. 1715.
- Stork G., Brizzolara A., Landesman H., Smuskowicz J. // J. Am. Chem. Soc. 1963. Vol. 85. P. 207. doi 10.1021/ ja077679s
- Сороцкая Л.Н., Бадовская Л.А., Каклюгина Т.Я., Беленький Л.И., Игнатенко А.В., Крутошихова А.В., Паниева Л.А. // ЖОрХ. 1989. Т. 25. С. 175.
- Тюхтенева З.И., Бадовская Л.А., Козловская И.Н., Музыченко Г.Ф. // ХГС. 1985. С. 1629; Tyukhteneva Z.I., Badovskaya L.A., Kozlovskaya I.N., Muzichenko G.F. // Chem. Heterocycl. Compd. 1985. Vol. 21. P. 1339. doi 10.1007/BF00842956
- 39. Тлехусеж М.А., Бадовская Л.А., Тюхтенева З.И. // XГС. 1996. С. 711; Tlekhusezh M.A., Badovskaya L.A., Tyukhteneva Z.I. // Chem. Heterocycl. Compd. 1996. Vol. 32. P. 613. doi 10.1007/BF01164796
- Посконин В.В., Бадовская Л.А., Сороцкая Л.Н., Поварова Л.В., Дедикова Т.Г., Тлехусеж М.А., Кожина Н.Д., Митрофанова С.П. // Тезисы докл. Междунар. конгр. по химии гетероцикл. соед., посвящ. 100-летию проф. А. Коста, МГУ, 2015. С. 162.
- 41. *Sbai A., Branchadell V., Oliva A.* // J. Org. Chem. 1996. Vol. 61. P. 421. doi 10.1021/jo950541k
- 42. *Otto F., Dötz K.H.* // Synthesis. 2008. Vol. 14. P. 2183. doi 10.1055/s-2008-1067151
- Tufariello J.J., Tette J.P. // J. Org. Chem. 1975. Vol. 40.
   P. 3866. doi 10.1021/acs.joc.0c00510
- Benz A., Cardona F., Goti A. // Synlett. 2011. Vol. 2.
   P. 231. doi 10.1055/s-0040-1706475
- 45. Cid P., de March P., Figueredo M., Font J., Milan S. // Tetrahedron Lett. 1992. Vol. 33. P. 667. doi 10.1016/ S0040-4039(00)92338-4
- Pelletier S.W., Djarmati Z., Lajsic S.D., Yang D.T.C. // Tetrahedron. 1975. Vol. 31. P. 1659. doi 10.1016/0040-4020(75)85083-6
- 47. Павленко З.И., Бадовская Л.А., Торочешников В.Н., Кульневич В.Г. // ЖОрХ. 1981. Т. 17. С. 1093.
- 48. Павленко З.И., Бадовская Л.А., Кульневич В.Г. // XГС. 1977. С. 1610; Pavlenko Z.I., Badovskaya L.A.,

- *Kulnevich V.G.* // Chem. Heterocycl. Compd. 1977. Vol. 13. P. 1283. doi 10.1007/BF00469882
- 49. *Fisera L., Kozhina N.D., Badovskaya L.A., Stibranyi L. //* Chem. Pap. 1986. Vol. 40. P. 685.
- 50. Тюхтенева З.И., Бадовская Л.А., Косулина Т.П., Кульневич В.Г. // ЖОрХ. 1991. Т. 27. С. 1709.
- 51. Кожина Н.Д., Бадовская Л.А., Фишера Л., Штибрани Л. // ЖОрХ. 1994. Т. 30. С. 1006.
- 52. Тюхтенева З.И., Бадовская Л.А. // ЖОрХ. 2002. T. 38. C. 1085; *Tyukhteneva Z.I., Badovskaya L.A.* // Russ. J. Org. Chem. 2002. Vol. 38. P. 1042. doi 10.1023/A:1020818116077
- 53. Конг Х.Х., Сибгатуллина Р.Р., Хабибрахманова А. М., Зиганшина Л.Е. // Казан. мед. ж. 2017. Т. 98. С. 211. doi 10.17750/KMJ2017-211
- Sharafutdinov I., Pavlova A., Khabibrakhmanova A.M., Kayumov A.R. // Abstr. 42nd FEBS Congress, Jerusalem, Israel, 2017. Vol. 284. S. 1.
- Ordonez M., Borikar S.P., Paul V., Rivera S.L. // Synthesis. 2011. Vol. 10. P. 1595. doi 10.1055/s-0030-1260004
- Lattmann E., Dunn S., Niamsanit S., Sattayasai N. // ChemInform. 2005. Vol. 36. P. 25. doi 10.1002/ chin.200525106
- 57. Козьминых В.А., Буканова Е.В., Беляев Е.В., Козьминых Е.Н. // ХГС. Т. 39. 2003. С. 1255; Когтіпукh V., Викапоча Е.V., Веlyaev А.О., Когтіпукh Е.N. // Chem. Heterocycl. Compd. 2003. Vol. 39. P. 1255. doi 10.1023/B:COHC.0000008276.09983.6d.
- WangX., Li J., Wang G., Tian Z. // Chem. Res. Chin. Univ. 2019. Vol. 35. P. 5. doi 10.1007/s40242-019-9122-5
- 59. Голованов А.А., Один И.С., Злотский С.С. // Усп. хим. 2019. С. 280; Golovanov A.A., Odin I.S., Zlots-kiy S.S. // Russ. Chem. Rev. 2019. Vol. 88. P. 280. doi 10.1070/RCR4808
- 60. Kang K.H., Cha M.Y., Pae A.N., Chung B.Y. // Tetrahedron Lett. 2000. Vol. 41. P. 8137. doi 10.1016/ S0040-4039(00)01435-0
- 61. Латыпова Л.З., Чмутова Г.А., Курбангалиева А.Р., Янилкин В.В. // Изв. АН. Сер. хим. 2019. С. 313; Latypova L.Z., Chmutova G.A., Kurbangalieva A.R., Yanilkin V.V. // Russ. Chem. Bull. 2019. Vol. 68. P. 313. doi 10.1007/s11172-019-2387-5
- 62. Федосеев С.В., Беликов М.И. // ХГС. 2018. С. 759; Fedoseev S.V., Belikov M.Y. // Chem. Heterocycl. Compd. 2018. Vol. 54. P. 8. doi 10.1007/s10593-018-2345-4
- 63. *Tu Y., Frohn M., Wang Z.-X., Shi Y. //* Org. Synth. 2003. Vol. 80. P. 1. doi 10.15227/orgsyn.080.0001.
- Gollnick K., Griesbeck A. // Tetrahedron. 1985. Vol. 41.
   P. 2057. doi 10.1007/978-1-4613-0709-9\_9
- 65. Кисленко В.Н., Берлин А.А. // Усп. хим. 1991. T. 60. C. 949; Kislenko V.N., Berlin A.A. // Russ.

- Chem. Rev. 1991. Vol. 60. P. 470. doi 10.1070/ RC1991v060n05ABEH001089
- Yadav J.S., Valluri M., Rama Rao A.V. // Tetrahedron Lett. 1994. Vol. 35. P. 3609. doi 10.1016/S0040-4039(00)73254-0
- 67. Wu H., Song J., Liu H., Han B. // Chem. Sci. 2019. Vol. 10. P. 4692. doi 10.1039/c9sc00322c
- 68. *Tanaka H., Kobayasi Y., Torii S.* // J. Org. Chem. 1976. Vol. 41. P. 3482. doi 10.1021/jo00883a039
- Badovskaya L.A., Poskonin V.V., Povarova L.V. In: Furan: Chemistry, Synthesis and Safety / Ed. I. Bailey. New York: Nova Science Publishers, 2019. P. 1.
- 70. *Oravec P., Fišera L., Gažo R.* // Monatsh. Chem. 1991. Vol. 122. P. 165. doi 10.1007/BF00809361
- Keller E., de Feringa B. // Tetrahedron. 1993. Vol. 49.
   P. 39. doi 10.1016/S0040-4020(01)81909-8
- 72. Farina F., Martin M.R., Martin M.V., de Guerenu A.M. // Heterocycles. 1994. Vol. 38. P. 1307. doi 10.3987/com-19-s(f)26
- Fišera L., Oravec P. // Collect. Czechoslovak Chem. Commun. 1987. Vol. 52. P. 1315. doi 10.1135/ cccc19871315
- 74. *de Lange B., Feringa B.L.* // Tetrahedron Lett. 1988. Vol. 29. P. 5317. doi 10.1016/S0040-4039(00)80747-9
- Bertrand S., Hoffmann N., Pete J.-P. // Tetrahedron. 1997. Vol. 54. P. 4873. doi 10.1016/S0040-4020(98)00171-9
- Keller E., de Lange B., Rispens M.T., Feringa B.L. // ChemInform. 2010. Vol. 25. P. 2. doi 10.1002/ chin.199402068
- 77. *de Jong J.C.*, *van Bolhuis F., Feringa B.L.* // Tetrahedron Asym. 1991. Vol. 2. P. 247. doi 10.1016/S0957-4166(00)80024-5
- 78. Feringa L.B., de Lange B., Kok J., Faber W.S. // Tetrahedron. 1994. Vol. 50. P. 4775. doi 10.1016/S0040-4020(03)00461-7
- 79. *Bos M., Buttard F., Valee A., Riquet E. //* Synthesis. 2019. Vol. 51. P. 3151. doi 10.1055/s-00000084
- 80. *Doerr I.L., Willete R.E.* // J. Org. Chem. 1973. Vol. 38. P. 3878. doi 10.1021/jo00962a014
- 81. Gassama A., Ernenwein C., Hoffmann N. // ChemSusChem. 2009. Vol. 2. P. 1130. doi 10.1002/ cssc.201300378
- 82. *Smith L.H.S., Coote S.C., Procter D.J.* // Science of Synthesis Knowledge Updates. 2010. Vol. 3. P. 490.
- 83. Van Heck R., Crockatt M., Urbanus J., Latsuzbaia R. Pat. WO 2020/130832 A1 (2020).
- Yamamoto M., Izukawa H., Saiki M., Yamada K. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1988. P. 560. doi 10.1039/ C39880000560
- 85. Farina F., Parellada M.D. // J. Org. Chem. 1988. Vol. 53. P. 3330. doi 10.1021/jo00249a037
- 86. Farina F., Martin M.V., Martin-Aranda R.M., de Guerenu A.M. // Synth. Commun. 1993. Vol. 23. P. 459. doi 10.1002/chin.199414155

- Wiesner K., Tsai Y.R., Kumar R., Sivaramakrishnan H. // Helv. Chem. Acta. 1984. Vol. 67. P. 1128. doi 10.1002/ hlca.19840670427
- 88. *Yuste F., Sanchez-Obregón R.* // J. Org. Chem. 1982. Vol. 47. N 19. doi 10.1021/jo00140a015
- Kang H., Bai J., Xi Z., Zou D. // Chinese J. Org. Chem. 2016. Vol. 36. P. 1915. doi 10.6023/cjoc201601040
- 90. *Van der Deen A. H., Robert P., Kellogg R.M.* // Tetrahedron Lett. 1998. Vol. 35. doi 10.1016/S0040-4039(00)74428-5
- Van der Deen A. H., Van Oeveren A., Kellogg R.M., Feringa B.L. // Tetrahedron Lett. 1999. Vol. 40. P. 1755. doi 10.1016/S0040-4039(98)02683-5
- 92. Андреев В.М., Кугатова-Шемякина Г.П., Казарян С.А. // Усп. хим. 1968. Т. 37. С. 559; Andreev V.M., Kugatova-Shemyakina G.P., Kazaryan S.A. // Russ. Chem. Rev. 1968. Vol. 37. P. 254. doi 10.1070/ RC1968v037n04ABEH001632.
- 93. *Baлmep P.*Э. // Усп. хим. 1973. T. 42. C. 1060; *Valter R.E.* // Russ. Chem. Rev. 1973. Vol. 42. P. 464. doi 10.1070/RC1973v042n06ABEH002641
- 94. Стрижов Н.К., Посконин В.В., Бадовская Л.А., Купина Е.П. // ЖОрХ. 2002. Т. 38. С. 273; Strizhov N.K., Poskonin V.V., Badovskaya L.A., Kupina E.P. // Russ. J. Org. Chem. 2002. Vol. 38. P. 251. doi 10.1023/A:1015578003374
- 95. Посконин В.В., Бадовская Л.А. // ХГС. 2003. С. 688; Poskonin V.V., Badovskaya L.A. // Chem. Heterocycl. Compd. 2003. Vol. 39. P. 594. doi 10.1023/ A:1025137914137
- 96. Посконин В.В., Бадовская Л.А., Бутин А.В. // ЖОрХ. 1997. Т. 33. С. 574.
- 97. Schroeter S., Appel R., Brammer R., Schenk G.O. // Lieb. Ann. Chem. 1966. Vol. 697. P. 42. doi 10.1002/ jlac.19666970104
- 98. *Kuo Y.-H., Kuo P.-C.* // Chem. Express. 1987. Vol. 2. P. 471.
- 99. Заявка 2538771 ФРГ (1978) // РЖХим. 1978. 5 О 392П.
- 100. Kubota Y., Tatsuro T. // Chem. Pharm. Bull. 1971. Vol. 19.
   P. 1226. doi 10.1248/cpb.19.1226
- 101. White E.P. // J. Chem. Soc. 1967. P. 346.
- Gratz J.A., Cook C.E., Wall M.E. // Org. Prep. Proc. Int. 1970. Vol. 2. P. 51. doi 10.1080/00304947009458418
- Burkhardt H.J., Lundin R.E., McFadden W.H. // Tetrahedron. 1968. Vol. 24. P. 1225. doi 10.1016/0040-4020(68)88071-8
- 104. Посконин В.В., Бадовская Л.А., Серединов М.В., Ковардаков В.А. // ЖОрХ. 1997. Т. 33. С. 579.
- Посконин В.В., Яковлев Д.Н., Ковардаков В.А., Бадовская Л.А. // ЖОрХ. 1999. Т. 35. С. 744.
- 106. *Посконин В.В., Яковлев М.М.* // Бутлеровск. сообщ. 2018. Т. 54. С. 56.

# 2(5*H*)-Furanone and 5-Hydroxy-2(5*H*)-furanone: Reactions and Syntheses Based on Them

L. A. Badovskaya, V. V. Poskonin\*, Z. I. Tyukhteneva, and N. D. Kozhina

Kuban State Technological University, Krasnodar, 350072 Russia \*e-mail: vposkonin@mail.ru

Received October 4, 2020; revised December 3, 2020; accepted December 10, 2020

The review presents the results of studies of poorly studied or unexplored reactions of 2(5*H*)-furanone, 5-hydroxy-2(5*H*)-furanone, some other substituted hydrofuranones and the conditions for synthesizing functionally substituted hydrofuranones on their basis, promising for organic synthesis and chemistry of biologically active compounds.

**Keywords:** oxidation, complexation, addition, isomerization, enamines, substitution

УДК 547.461.3:547.824:547.825:547.831.3:547.876

# СИНТЕЗ И АНАЛЬГЕТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ НОВЫХ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДНЫХ ЦИАНОТИОАЦЕТАМИДА

© 2021 г. И. В. Бибик<sup>а</sup>, Е. Ю. Бибик<sup>b</sup>, В. В. Доценко<sup>b,c,\*</sup>, К. А. Фролов<sup>b</sup>, С. Г. Кривоколыско<sup>b</sup>, Н. А. Аксенов<sup>c</sup>, И. В. Аксенова<sup>c</sup>, С. В. Щербаков<sup>c</sup>, С. Н. Овчаров<sup>c</sup>

<sup>a</sup> Белгородский государственный национальный исследовательский университет, Белгород, 308015 Россия <sup>b</sup> Кубанский государственный университет, ул. Ставропольская 149, Краснодар, 350040 Россия <sup>c</sup> Северо-Кавказский федеральный университет, Ставрополь, 355009 Россия \*e-mail: victor dotsenko @mail.ru

> Поступило в Редакцию 16 декабря 2020 г. После доработки 16 декабря 2020 г. Принято к печати 28 декабря 2020 г.

Взаимодействием цианотиоацетамида с ароматическими альдегидами и 1,3-дикарбонильными соединениями с последующим аминометилированием либо S-алкилированием получена серия гетероциклических производных производных с фрагментом 1,2,3,4-тетрагидропиридина или 1,4,5,6,7,8-гексагидрохинолина. Полученные соединения были исследованы на наличие анальгетической активности *in vivo*. Обнаружены соединения, показавшие антиноцицептивное действие, превосходящее таковое для кеторолака в динамике.

**Ключевые слова**: цианотиоацетамид, реакция Манниха, пиридо[2,1-b][1,3,5]тиадиазины, 2-оксо-3-циано-1,4,5,6-тетрагидропиридин-2-тиолаты, анальгетики

**DOI:** 10.31857/S0044460X21020025

Цианотиоацетамид 1 является легкодоступным и полифункциональным реагентом, широко используемым в синтетической органической химии [1–4]. Одним из основных направлений использования тиоамида 1 является получение широкого круга S.N-гетероциклических соединений, к важнейшим из которых следует отнести 3-цианопиридин-2(1*H*)-тионы **2** [5–11] (схема 1). Соединения 2 являются удобной платформой для получения широкого круга соединений ряда тиено[2,3-b]пиридина [12–20], тиазоло[3,2-а]пиридина [21–29], пиридо[2,1-b][1,3,5]тиадиазина [30-34], дипиридо[1,2-a:1'2'-e][1,3,5,7]тетразоцина [35], пиридо[1,2-a][1,3,5]триазина [36], изотиазоло[5,4-b]пиридина [37-40] и других би- и полициклических структур.

Многие из полученных таким образом соединений обнаруживают практически важные свой-

ства. В частности, производные пиридо[2,1-*b*]-[1,3,5]тиадиазина с общей структурой **3** (схема 2) обладают высокой активностью в отношении вируса клещевого энцефалита и вируса Повассан [41], обнаруживают выраженный противовоспалительный эффект [42], аналептический эффект [43], адаптогенное действие [44]. Дисульфиды **4** (Hlg = F, Br) обладают умеренной анти-ВИЧ-активностью [45], соединения **5** и **6** являются ингибиторами аутотаксина [46], гексагидрохинолин **7** обнаруживает свойства ингибитора образования бета-амилоидного пептида [47], считающегося одним из основных факторов развития болезни Альцгеймера.

Широкий спектр биологической активности, обнаруживаемый частично насыщенными производными никотинонитрила, легко доступными из  $\alpha$ -цианотиоацетамида, стимулирует дальнейшие

CXEMA 1.

$$R^2$$
 $R^3$ 
 $NH_2$ 
 $R^3$ 
 $R^3$ 

исследования в области поиска новых биологически активных субстанций в данном ряду.

6

Целью данной работы являлся синтез новых структурных аналогов соединений 3–7 и изучение их анальгетической активности *in vivo* (крысы).

Выбор производных цианотиоацетамида для исследований осуществлялся путем оценки *in silico* параметров биодоступности и потенциальных мишеней с использованием открытых программных пакетов OSIRIS Property Explorer [48], SwissAD-

7

МЕ [49], SwissTargetPrediction [50], Molinspiration Property Calculation Service [51] и admetSAR [52]. Так, из небольшой (250+ соединений) библиотеки структурных аналогов соединений **3**–7 нами было отобрано 6 новых соединений – пиридо[2,1-b]-[1,3,5]тиадиазины **8а**–**в**, α-(гетарилтио)ацетанилиды **9** и **10**, гексагидрохинолин **11** (схема 3).

Синтез соединений 8–11 представлен на схемах 4–6. Так, структурные аналоги соединений 3, пиридо[2,1-b][1,3,5]тиадиазины 8а–в (схема 4) были синтезированы в 4 стадии, исходя из цианотиоацетамида 1. Реакцией тиоамида 1 с 3-метокси-4-этоксибензальдегидом был получен тиоакриламид 12, который без выделения вводили в реакцию с кислотой Мельдрума 13. Образующийся аддукт Михаэля 14 при кипячении в этаноле циклизовался с отщеплением ацетона и CO<sub>2</sub> и образованием тетрагидропиридин-2-тиолата 15. Обработка последнего первичными аминами в присутствии избытка НСНО в мягких условиях приводит с вы-

сокими выходами к целевым пиридо[2,1-b][1,3,5]-тиадиазинам **8а**–в.

Соединение 9 было синтезировано из цианотиоацетамида 1, циклогексан-1,3-диона и ванилина в три стадии по аналогии с известной методикой, с промежуточным выделением меркаптохинолина 16 [53] (схема 5). Гексагидрохинолин 11 был получен по модифицированному способу, описанному в работе [54]. Наконец, тетрагидропиридин 10 был синтезирован по аналогии с методом, представленным в работах [55, 56] (схема 6).

Соединения **8а**–**в**, **9**–**11** представляют собой мелкокристаллические вещества белого или бежевого цвета, плохо растворимые в ЕtOH и эфире, растворимые в ацетоне и ДМСО. Их строение подтверждено комплексом спектральных данных ЯМР <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C DEPTQ, ИК спектроскопии, а также масс-спектрометрии высокого разрешения (HRMS). Строение соединений **8в** и **9** также дополнительно изучено с помощью комплекса ме-

NMM = N-метилморфолин; **8** R = 4-EtC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (**a**); 3,4-Me<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub> (**б**); 2,4-(MeO)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub> (**B**).

тодов двумерной спектроскопии ЯМР ( $^{1}H^{-13}C$  HSQC,  $^{1}H^{-13}C$  HMBC) (табл. 1, 2). Полный набор наблюдаемых корреляций и отнесение сигналов представлены в Дополнительных материалах.

Анальгетическую активность соединений **8–11** изучали *in vivo* по известной методике тепловой иммерсии хвоста [57–60], а также в классическом тесте формалин-индуцированной орофациальной тригеминальной боли [61–65]. Средние численные значения времени отдергивания хвоста из сосуда с горячей водой у крыс без фармакокоррекции, приведенные в табл. 3, составляют 3.57 с. Предварительное введение кеторолака крысам референтной группы достоверно более чем троекратно увеличивает его до 10.92 с.

Результаты исследований по определению анальгетической активности показали, что наиболее выраженную болеутоляющую активность проявляют гексагидрохинолины **9** (10.15 c) и **11** (10.90 c). Умеренной анальгетической активностью обладают все три пиридо[2,1-b][1,3,5]тиадиазина **8а**—в, которые более чем в два раза увеличивают время отдергивания хвоста в тесте тепловой иммерсии. Производное пиридина **10** анальгетических свойств не обнаруживает.

Результаты исследования анальгетической активности в тесте орофациальной тригеминальной боли представлены в табл. 4. Так, за 10 мин нами зарегистрировано в среднем 173 чесательных движения орофациальной области у крыс контроль-

#### Схема 5.

Рір = пиперидин.

ной группы. За 15 мин этот показатель составил 250, а за 20 мин – 294 движения. У крыс референтной группы, получавших анальгетик кеторолак, за 10 мин наблюдения выявлено снижение частоты чесательных движений на 41.04% в сравнении с контролем (табл. 4). 15-минутный промежуток времени после введения альгогена в область вибрисс у крыс этой группы обнаружил уменьшение этого показателя на 46.6%. За 20 мин частота чесательных движений снизилась на 43.23% по сравнению с показателем, зарегистрированным у лабораторных животных контрольной группы.

Наиболее высокую анальгетическую активность в тесте орофациальной тригеминальной боли уже за первые 10 мин наблюдения показа-

ли соединения 9 и 11, а сравнимую с эффектом от применения препарата-референта (кеторолака) проявили соединения 8а, б. В течение 15-минутного интервала после введения альгогена лидером по анальгетической активности оказалось соединение 11, которое на 19.3% был эффективнее кеторолака. Производное гексагидрохинолина 9 за этот промежуток времени показало активность, превосходящую таковую для кеторолака на 14.66%. Активность на уровне кеторолака найдена для соединения 8б. Наконец, за 20-минутный интервал после введения раствора формалина в область вибрисс максимальная анальгетическая активность установлена для гексагидрохинолинов 9 и 11. Последние превосходят по анальгетической

**Таблица 1.** Корреляции в спектрах ЯМР  $^{1}H-^{13}C$  HSQC и  $^{1}H-^{13}C$  HMBC соединения **8**в

•		δ <sub>C</sub> , м. д.					
δ <sub>H</sub> , м. д.	<sup>1</sup> H– <sup>13</sup> C HSQC	<sup>1</sup> H– <sup>13</sup> C HMBC					
1.30 т (3H, OCH <sub>2</sub> C <u>H</u> <sub>3</sub> )	14.8* ( <u>C</u> H <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> O)	63.6 (CH <sub>3</sub> <u>C</u> H <sub>2</sub> O)					
2.69 д. д (1H, <i>цис</i> -C <sup>7</sup> H)	$38.2 (C^7 H_2)$	37.3* (C <sup>8</sup> H), 88.7 (C <sup>9</sup> ), 132.1 (C <sup>1</sup> C-Ar), 167.3 (C=O)					
3.02 д. д (1H, <i>транс</i> -С <sup>7</sup> H)	$38.2 (C^7 H_2)$	37.3* (C <sup>8</sup> H), 88.7 (C <sup>9</sup> ), 132.1 (C <sup>1</sup> C-Ar), 167.3 (C=O)					
3.71 c (3H, MeO)	55.3* (CH <sub>3</sub> O C-Ar)	149.0 (C <sup>3</sup> –OMe C-Ar)					
3.74 c (3H, MeO)	55.4* (4-CH <sub>3</sub> O N-Ar)	157.1 (C <sup>4</sup> –OMe N-Ar)					
3.79 c (3H, MeO)	55.7* (2-CH <sub>3</sub> O N-Ar)	152.8 (C <sup>2</sup> –OMe N-Ar)					
3.83–3.85 м (1H, С <sup>8</sup> H)	$37.3* (C^8H)$	$38.2 (C^7H_2), 88.7 (C^9), 111.0* (C^2H C-Ar), 117.9 (C = N), 132.1$					
		$(C^1 C-Ar)$ , 149.3 $(C^{9a})$ , 167.3 $(C=O)$ .					
3.96 к (ОС <u>Н</u> <sub>2</sub> СН <sub>3</sub> )	63.6 (CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> O)	14.8* ( <u>C</u> H <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> O), 147.3 (C <sup>4</sup> -OEt C-Ar)					
5.10-5.28 м (4Н,	$54.7 (C^2H_2), 60.4 (C^4H_2)$	54.7 (C <sup>2</sup> H <sub>2</sub> ), 60.4 (C <sup>4</sup> H <sub>2</sub> ), 127.3 (C <sup>1</sup> N-Ar), 149.3 (C <sup>9a</sup> ), 167.3					
NCH <sub>2</sub> NCH <sub>2</sub> S)		(C=O)					
6.42–6.48 м (2H, H <sup>5</sup> N-Ar,	104.2* (C <sup>5</sup> H N-Ar, 118.2*	37.3* (C <sup>8</sup> H), 100.0* (C <sup>3</sup> H N-Ar), 111.0* (C <sup>2</sup> H C-Ar), 127.3					
H <sup>6</sup> C-Ar)	(C <sup>6</sup> H C-Ar)	(C <sup>1</sup> N-Ar), 147.3 (C <sup>4</sup> -OEt C-Ar), 157.1 (C <sup>4</sup> -OMe N-Ar)					
6.60 д (1H, H <sup>3</sup> N-Ar)	$100.0* (C^3H N-Ar)$	104.2* (C <sup>5</sup> H N-Ar), 127.3 (C <sup>1</sup> N-Ar), 152.8 (C <sup>2</sup> –OMe N-Ar),					
		157.1 (C <sup>4</sup> –OMe N-Ar)					
6.75 д (1H, H <sup>5</sup> C-Ar)	112.6* (C <sup>5</sup> H C-Ar)	132.1 (C <sup>1</sup> C-Ar), 149.0 (C <sup>3</sup> –OMe C-Ar)					
6.79 д (1H, H <sup>2</sup> C-Ar)	$111.0* (C^2H C-Ar)$	37.3* (C <sup>8</sup> H), 118.2* (C <sup>6</sup> H C-Ar), 147.3 (C <sup>4</sup> -OEt C-Ar), 149.0					
		$(C^3$ –OMe C-Ar)					
7.01 д (1H, H <sup>6</sup> N-Ar)	121.0* (C <sup>6</sup> H N-Ar)	127.3 (C <sup>1</sup> N-Ar), 152.8 (C <sup>2</sup> –OMe N-Ar), 157.1 (C <sup>4</sup> –OMe					
		N-Ar)					

# Схема 6.

196 БИБИК и др.

**Таблица 2**. Корреляции в спектрах ЯМР  $^{1}H-^{13}C$  HSQC и  $^{1}H-^{13}C$  HMBC соединения **9** 

2 2	δ <sub>C</sub> , м. д.						
δ <sub>H</sub> , м. д.	<sup>1</sup> H– <sup>13</sup> C HSQC	<sup>1</sup> H– <sup>13</sup> C HMBC					
1.75–1.93 м (2H, C <sup>7</sup> H <sub>2</sub> )	$20.7 (C^7H_2)$	151.3 (C <sup>8a</sup> ), 194.9 (C=O)					
2.21–2.25 м (2H, C <sup>6</sup> H <sub>2</sub> )	$36.7 (C^6H_2)$	$20.7 (C^7H_2), 26.3 (C^8H_2), 194.9 (C=O)$					
2.49–2.59 м (2H, C <sup>8</sup> H <sub>2</sub> )	$26.3 (C^8H_2)$	$20.7 (C^7H_2), 109.2 (C^{4a}), 151.3 (C^{8a})$					
3.70 c (3H, MeO)	55.5* (OMe)	147.4 (C <sup>5</sup> –OMe Ar)					
3.90 к (2H, SCH <sub>2</sub> )	36.8 (SCH <sub>2</sub> )	142.1 (C <sup>2</sup> ), 166.6 (C(O)NH)					
4.40 c (1H, H <sup>4</sup> )	38.6* (C <sup>4</sup> H)	$92.0 (C^3)$ , $109.2 (C^{4a})$ , $111.5* (C^2H Ar)$ , $119.4* (C^6H Ar)$ ,					
		$136.1 (C^1 Ar), 142.1 (C^2), 151.3 (C^{8a}), 194.9 (C=O)$					
6.53 д. д (1H, H <sup>6</sup> Ar)	119.4* (C <sup>6</sup> H Ar)	$38.6* (C^4H), 111.5* (C^2H Ar), 145.5 (C^4-OH Ar)$					
6.64 д (1H, H <sup>5</sup> Ar)	115.4* (C <sup>5</sup> H Ar)	136.1 (C <sup>1</sup> Ar), 145.5 (C <sup>4</sup> –OH Ar), 147.4 (C <sup>5</sup> –OMe Ar)					
6.70 д (1H, H <sup>2</sup> Ar)	$111.5* (C^2H Ar)$	38.6* (C <sup>4</sup> H), 119.4* (C <sup>6</sup> H Ar), 136.1 (C <sup>1</sup> Ar), 145.5 (C <sup>4</sup> –					
		OH Ar), 147.4 (C <sup>5</sup> –OMe Ar)					
7.14–7.18 м (2H, H <sup>3</sup> , H <sup>5</sup>	115.5* д (С <sup>3</sup> H, С <sup>5</sup> H 4-FC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )	115.5* д (C <sup>3</sup> H, C <sup>5</sup> H 4-FC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ), 134.8 д (C <sup>1</sup> 4-FC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ),					
$4-FC_6H_4$ )		158.3 д (С <sup>4</sup> 4-FC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )					
7.52–7.56 м (2H, H <sup>2</sup> , H <sup>6</sup>	121.4* д ( $C^2$ H, $C^6$ H 4- $FC_6$ H <sub>4</sub> )	$121.4*$ д ( $C^2$ H, $C^6$ H 4- $FC_6$ H <sub>4</sub> ), $134.8$ д ( $C^1$ 4- $FC_6$ H <sub>4</sub> ),					
$4-FC_6H_4$ )		158.3 д (С <sup>4</sup> 4-FC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )					
8.86 c (1H, OH)	-	115.4* (C <sup>5</sup> H Ar), 145.5 (C <sup>4</sup> –OH Ar), 147.4 (C <sup>5</sup> –OMe Ar)					
9.99 c (1H, N <sup>1</sup> H)	_	$26.3 (C^8H_2), 92.0 (C^3), 109.2 (C^{4a}), 151.3 (C^{8a})$					
10.39 c [1H, C(O)NH]	_	$121.4*$ д ( $C^2$ H, $C^6$ H 4- $FC_6$ H <sub>4</sub> ), $134.8$ д ( $C^1$ 4- $FC_6$ H <sub>4</sub> ),					
		166.6 [C(O)NH]					

активности препарат сравнения на 24.4 и 16.5%, соответственно. Анальгетическая активность соединения **86** также несколько превышает таковую у кеторолака.

Производное пиридотиадиазина **8в** в тесте орофациальной тригеминальной боли показало низкую анальгетическую активность, достоверных отличий в сравнении с показателями у контрольной группы животных нами выявлено не было. Соединение **10** в аналогичной дозе анальгетического действия не обнаружило, так как ни в один из указанных временных промежутков соединение не снижало число чесательных движений, которое оставалось на уровне зафиксированных в контрольной группе. Полные данные по биологическому действию соединений **8–11** представлены в Дополнительных материалах.

Таким образом, реакцией α-цианотиоацетамида с альдегидами и 1,3-дикарбонильными соединениями с последующей функционализацией (аминометилирование либо S-алкилирование интермедиатов) нами были получены новые гетероциклические соединения, содержащие тетрагидропиридиновый или гексагидрохинолиновый фрагменты, и изучено их анальгетическое действие. Проведенный скрининг показал наличие максимально выраженной анальгетической активности, в дозе 5 мг/кг превосходящую таковую у кеторолака, у двух соединений: 2-{[4-(4-гидрокси-3-метоксифенил)-5-оксо-3-циано-1,4,5,6,7,8-гексагидрохинолин-2-ил]тио}-N-(4-фторфенил)ацетамида и 7,7-диметил-2-метилтио-4-(3,4-диметоксифенил)-5-оксо-1,4,5,6,7,8-гексагидрохинолин-3-карбонитрила. Также болеутоляющую

Результаты измерения времени отдергивания хвоста, сек Соединение стандартное среднее  $p^{a}$ медиана отклонение Контроль 3.57 1.16 3.85 Кеторолак 10.92 2.36 10.10 0.03 8a 8.68 2.79 8.45 0.03 86 9.20 4.74 10.00 0.03 8в 7.60 2.65 7.50 0.03 9 10.15 2.67 10.75 0.03 10 3.52 1.61 3.40 0.92 10.90 3.96 8.95 0.03 11

Таблица 3. Результаты исследования соединений 8-11 в тесте тепловой иммерсии хвоста у крыс

Таблица 4. Результаты исследования соединений 8–11 в тесте орофациальной тригеминальной боли

Соодинонно		10 мин			15 мин			20 мин				
Соединение	среднее	COa	медиана	$p^{6}$	среднее	COa	медиана	$p^{6}$	среднее	COa	медиана	$p^{6}$
Контроль	173.50	35.77	183.00	_	250.83	40.89	243.50	_	294.33	61.78	296.50	_
Кеторолак	102.33	20.78	98.50	0.03	133.50	34.05	124.50	0.03	166.33	45.31	167.00	0.03
8a	121.00	40.77	102.00	0.17	156.00	55.43	131.50	0.04	199.50	59.78	184.00	0.03
86	103.17	24.60	99.50	0.03	133.83	26.92	135.00	0.03	161.67	30.50	161.00	0.03
8в	152.67	33.24	151.50	0.46	219.67	84.08	196.00	0.46	276.33	106.59	262.00	0.60
9	84.00	24.71	87.00	0.03	113.50	30.68	120.50	0.03	138.67	23.69	144.50	0.03
10	173.67	26.25	172.00	0.75	240.67	32.57	239.50	0.69	287.50	31.69	290.00	0.83
11	87.50	27.04	89.00	0.03	107.33	23.63	104.50	0.03	125.50	28.59	116.50	0.03

<sup>&</sup>lt;sup>а</sup> СО – стандартное отклонение.

активность, сравнимую с таковой после применения кеторолака, проявили производные пири-go[2,1-b][1,3,5]тиадиазина.

# ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры получали на спектрофотометре Bruker Vertex 70 с приставкой НПВО методом нарушенного полного внутреннего отражения на кристалле алмаза, погрешность  $\pm 4$  см<sup>-1</sup>. Спектры ЯМР регистрировали на приборе Bruker Avance III HD 400MHz [400.17 (<sup>1</sup>H), 100.63 МГц (<sup>13</sup>C)] в растворе ДМСО- $d_6$ , в качестве стандарта использовали остаточные сигналы растворителя. Масс-спектры высокого разрешения (HRMS) записывали на приборе Bruker maXis Impact quadrupole TOF mass spectrometer в системе MeCN-вода, калибровка по HCO<sub>2</sub>Na-HCO<sub>2</sub>H, метод ионизации – ESI-TOF. Индивидуальность полученных образцов контролировали методом TCX на пластинах Silufol UV-254, элюент – ацетон-гексан (1:1), проявитель – пары иода, УФ детектор.

Цианотиоацетамид **1** [72] и кислоту Мельдрума **13** [73] получали по известным методикам, остальные реагенты – коммерчески доступны.

Общаяметодикасинтеза3-арил-8-(3-метокси-4-этоксифенил)-6-оксо-2,3,4,6,7,8-гексагидропиридо[2,1-b][1,3,5]тиадиазин-9-карбонитрилов 8а-в. К смеси 3-метокси-4-этоксибензальдегида (1.8 г, 10 ммоль) и цианотиоацетамида 1 (1.0, 10 ммоль) в 15 мл этанола при перемешивании добавляли 2 капли N-метилморфолина. Смесь перемешивали до полной конверсии, при этом наблюдалось образование желто-оранжевого осадка продукта конденсации по Кнёвенагелю – 3-(3-метокси-4-этоксифенил)-2-цианотиоакриламида 12. К суспензии тиоакриламида 12 добавляли 1.50 г (10.4 ммоль) кислоты Мельдрума 13, еще 10 мл этанола и 1.65 мл (15 ммоль) N-метилморфолина. Суспензию перемешивали до полного превращения тиоакриламида 12 в аддукт Михаэля 14 (контроль по ТСХ, изменение окраски суспензии с

 $<sup>^{</sup>a}$  p –достоверность результатов в сравнении с контрольной группой животных.

 $<sup>^{6}</sup>$  p — достоверность результатов в сравнении с контрольной группой животных.

198 БИБИК и др.

оранжевой на белую). Суспензию аддукта Михаэля 14 при интенсивном перемешивании кипятили до образования прозрачного желто-оранжевого раствора и далее еще 30 мин до завершения реакции. Горячую реакционную массу упаривали до 1/3 объема в вакууме, при этом кристаллизуется 4-(3-метокси-4-этоксифенил)-6-оксо-3-циано-1,4,5,6-тетрагидропиридин-2-тиолат **N-метилморфолиния** 15 в виде светло-желтого мелкокристаллического порошка. Выход 2.8 г (69%). Тиолат 15 вводили далее в реакцию без дополнительной очистки. Спектр ЯМР  $^{1}$ Н,  $\delta$ , м. д.: 1.29 т (3H, ОСН<sub>2</sub>СН<sub>3</sub>, <sup>3</sup>*J* 7.0 Гц), 2.35 д. д (1H, иис- $C^5$ H,  $^2J$  16.1,  $^3J$  4.4 Гц), 2.66 д. д (1H, *mpaнc*- $C^5$ H,  $^2J$ 16.1,  ${}^{3}J$  6.9 ΓII), 2.78 c (3H, NCH<sub>3</sub>), 3.13–3.22 м (4H,  $CH_2NCH_2$ ), 3.56 д. д (1H,  $C^4H$ ,  $^3J$  6.9,  $^3J$  4.4  $\Gamma$ ц), 3.71 c (3H, MeO), 3.71–3.80 м (4H, CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>), 3.95 к (ОС<u>Н</u><sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, <sup>3</sup>*J* 7.0 Гц), 6.64 д. д (1H, H-Ar, <sup>3</sup>*J* 8.1,  $^{4}J$  1.6 Гц), 6.78 д (1H, H-Ar,  $^{4}J$  1.6 Гц), 6.83 д (1H, H-Ar,  ${}^{3}J$  8.1 Гц), 8.55 уш. с (1H, NH), 9.61 очень уш. c (1H, NH<sup>+</sup>).

Тиолат **15** (0.5 г, 1.2 ммоль) растворяли при нагревании в 10 мл 70%-ного этанола и фильтровали через бумажный фильтр для получения прозрачного раствора. К полученному раствору добавляли соответствующий замещенный анилин в количестве 1.2 ммоль и избыток 37%-ного водного НСНО (1 мл, 13.3 ммоль). Смесь кипятили при интенсивном перемешивании 2—3 минуты до начала кристаллизации продукта реакции, затем охлаждали до комнатной температуры и выдерживали 6 ч. Осадок фильтровали, промывали водой, охлажденным этанолом и диэтиловым эфиром. При необходимости очищали перекристаллизацией из ацетона.

8-(3-Метокси-4-этоксифенил)-3-(4-этилфенил)-6-оксо-2,3,4,6,7,8-гексагидропиридо[2,1-b]-[1,3,5]тиадиазин-9-карбонитрил (8а). Выход 87%, бесцветные кристаллы. ИК спектр, v, см $^{-1}$ : 2193 с (С $\equiv$ N), 1691 с (С $\equiv$ O). Спектр ЯМР  $^{1}$ Н,  $\delta$ , м. д.: 1.16 т (3H, ArCH $_2$ C $_{13}$ ,  $^3$ J 7.6  $\Gamma$ u), 1.30 т (3H, OCH $_2$ C $_{13}$ ,  $^3$ J 7.0  $\Gamma$ u), 2.55 к (ArC $_{12}$ CCH $_3$ ,  $^3$ J 7.6  $\Gamma$ u), 2.70 д. д (1H,  $_{13}$ 4  $_{14}$ 5  $_{15}$ 7  $_{16}$ 7  $_{16}$ 9,  $^3$ 3  $_{15}$ 1  $_{15}$ 1  $_{10}$ 1, 3.00 д. д (1H,  $_{15}$ 1  $_{15}$ 2  $_{16}$ 1  $_{15}$ 3  $_{15}$ 1  $_{15}$ 1  $_{15}$ 3  $_{15}$ 3  $_{15}$ 1  $_{15}$ 3  $_{15}$ 3  $_{15}$ 4  $_{15}$ 4  $_{15}$ 5  $_{15}$ 7  $_{15}$ 5  $_{15}$ 7  $_{15}$ 7  $_{15}$ 7  $_{15}$ 7  $_{15}$ 7  $_{15}$ 7  $_{15}$ 7  $_{15}$ 7  $_{15}$ 7  $_{15}$ 8  $_{15}$ 9  $_{$ 

8.3 Гц), 6.78 д (1H, H-Ar,  $^4J$  2.0 Гц), 7.00 д (2H, H-Ar,  $^3J$  8.6 Гц), 7.16 д (2H, H-Ar,  $^3J$  8.6 Гц). Спектр ЯМР  $^{13}$ С DEPTQ,  $\delta_{\rm C}$ , м. д.: 14.8\* ( $\underline{\rm CH_3CH_2O}$ ), 15.6\* ( $\underline{\rm CH_3CH_2Ar}$ ), 27.2 ( $\underline{\rm CH_3\underline{\rm CH_2Ar}}$ ), 37.4\* ( $\underline{\rm C^8H}$ ), 38.1 ( $\underline{\rm C^7H_2}$ ), 52.6 ( $\underline{\rm C^2H_2}$ ), 55.4\* ( $\underline{\rm CH_3O}$ ), 57.8 ( $\underline{\rm C^4H_2}$ ), 63.6 ( $\underline{\rm CH_3\underline{\rm CH_2O}}$ ), 89.3 ( $\underline{\rm C^9}$ ), 111.1\* ( $\underline{\rm CH}$  Ar), 112.7\* ( $\underline{\rm CH}$  Ar), 116.5\* (2C,  $\underline{\rm C^2}$ ,  $\underline{\rm C^6}$  4-EtC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 131.9 ( $\underline{\rm C}$  Ar), 136.8 ( $\underline{\rm C}$  Ar), 141.5 ( $\underline{\rm C}$  Ar), 147.3 ( $\underline{\rm C^4}$ -OEt C-Ar), 148.8 ( $\underline{\rm C^3}$ -ОМе C-Ar), 149.1 ( $\underline{\rm C^{9a}}$ ), 167.3 ( $\underline{\rm C=O}$ ). Здесь и далее звездочкой обозначены сигналы в противофазе. Масс-спектр (HRMS ESI-TOF), m/z: 472.1663 [M + Na]<sup>+</sup> (вычислено для  $\underline{\rm C_{25}H_{27}N_3NaO_3S}$ : 472.1665), 540.1553 [M + HCOONa + Na]<sup>+</sup> (вычислено для  $\underline{\rm C_{26}H_{28}N_3Na_2O_5S}$ : 540.1545).

3-(3,4-Диметилфенил)-8-(3-метокси-4-этоксифенил)-6-оксо-2,3,4,6,7,8-гексагидропиридо[2,1-b][1,3,5]тиадиазин-9-карбонитрил Выход 87%, бесцветные кристаллы. ИК спектр, ν, см<sup>-1</sup>: 2191 с (С≡N), 1689 с (С=О). Спектр ЯМР  $^{1}$ Н,  $\delta$ , м. д.: 1.30 т (3H, OCH<sub>2</sub>C<u>H</u><sub>3</sub>,  $^{3}$ *J* 7.0 Гц), 2.16 с (3H, Me-Ar), 2.17 с (3H, Me-Ar), 2.70 д. д (1H, иис-С<sup>7</sup>H, <sup>2</sup>J 16.1, <sup>3</sup>J 5.0 Гц), 2.99 д. д (1H, транс- $C^7$ H,  $^2J$  16.1,  $^3J$  7.1 Гц), 3.68 с (3H, MeO), 3.79 д. д  $(1H, C^8H, {}^3J 7.1, {}^3J 5.0 \Gamma \mu), 3.96 к (2H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>),$  $^{3}J$  7.0 Гц), 5.29–5.44 м (4H, NCH<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>S), 6.43 д. д  $(1H, H-Ar, {}^{3}J8.1, {}^{4}J2.0 \Gamma \mu), 6.76-6.79 м (2H, H-Ar),$ 6.91 д (1H, H-Ar,  ${}^4J$  2.5 Гц), 7.06 д (1H, H-Ar,  ${}^3J$ 8.3 Гц). Спектр ЯМР  $^{13}$ С DEPTQ,  $\delta_{\rm C}$ , м. д.: 14.8\* (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>O), 18.4\* (CH<sub>3</sub>Ar), 19.9\* (CH<sub>3</sub>Ar), 37.4\*  $(C^8H)$ , 38.1  $(C^7H_2)$ , 52.6  $(C^2H_2)$ , 55.4\*  $(CH_3O)$ , 57.9  $(C^4H_2)$ , 63.6  $(CH_3CH_2O)$ , 89.1  $(C^9)$ , 111.1\* (CHAr), 112.7\* (CH Ar), 113.9\* (CH Ar), 117.6 (C≡N), 117.8\* (CH Ar), 118.3\* (CH Ar), 129.2 (C Ar), 130.4\* (CH Ar), 132.0 (C Ar), 137.2 (C Ar), 141.6 (C Ar), 147.3  $(C^4\text{-OEt C-Ar})$ , 148.9  $(C^3\text{-OMe C-Ar})$ , 149.1  $(C^{9a})$ , 167.3 (C=O). Macc-спектр (HRMS ESI-TOF), m/z: 472.1656  $[M + Na]^+$  (вычислено для  $C_{25}H_{27}N_3Na$ - $O_3S: 472.1665$ ), 540.1520 [M + HCOONa + Na]<sup>+</sup> (вычислено для  $C_{26}H_{28}N_3Na_2O_5S$ : 540.1545).

3-(2,4-Диметоксифенил)-8-(3-метокси-4-этоксифенил)-6-оксо-2,3,4,6,7,8-гексагидропиридо[2,1-b][1,3,5]тиадиазин-9-карбонитрил (8в). Выход 91%, бежевый мелкокристаллический порошок. ИК спектр, v, см<sup>-1</sup>: 2201 с (С $\equiv$ N), 1684 с (С $\equiv$ O). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м. д.: 1.30 т (3H, ОСН<sub>2</sub>С $\equiv$ L<sub>3</sub>, <sup>3</sup>J 7.0  $\Gamma$ U), 2.69 д. д (1H,  $\mu$ uc-C<sup>7</sup>H, <sup>2</sup>J16.1, <sup>3</sup>J4.8  $\Gamma$ U), 3.02 д. д (1H,  $\mu$ pahc-C<sup>7</sup>H, <sup>2</sup>J16.1, <sup>3</sup>J

7.1  $\Gamma$ II), 3.71 c (3H, MeO), 3.74 c (3H, MeO), 3.79 c (3H, MeO), 3.83–3.85 m  $(1H, C^8H)$ , 3.96 k (2H, OCH-<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, <sup>3</sup>J 7.0 Гц), 5.10–5.28 м (4H, NCH<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>S), 6.45-6.48 м (2H,  $H^4$  N-Ar +  $H^6$  C-Ar), 6.60 д (1H,  $H^3$ N-Ar,  ${}^4J$  2.3 Гц), 6.75 д (1H,  $H^5$  C-Ar,  ${}^3J$ 8.3  $\Gamma$ ц), 6.79 д (1H, H<sup>2</sup> C-Ar, <sup>4</sup>J 1.4  $\Gamma$ ц), 7.01 д (1H,  $H^6$ N-Ar,  $^3J$  8.7 Гц). Спектр ЯМР  $^{13}$ С DEPTQ,  $\delta_C$ , м. д.: 14.8\* (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>O), 37.3\* (С<sup>8</sup>H), 38.2 (С<sup>7</sup>H<sub>2</sub>), 54.7 (C<sup>2</sup>H<sub>2</sub>), 55.3\* (CH<sub>3</sub>O C-Ar), 55.4\* (4-CH<sub>3</sub>O N-Ar), 55.7\* (2-CH<sub>3</sub>O N-Ar), 60.4 (C<sup>4</sup>H<sub>2</sub>), 63.6 $(CH_3CH_2O)$ , 88.7  $(C^9)$ , 100.0\*  $(C^3H N-Ar)$ , 104.2\*  $(C^5HN-Ar)$ , 111.0\*  $(C^2H C-Ar)$ , 112.6\*  $(C^5H C-Ar)$ ,  $117.9 (C \equiv N)$ ,  $118.2* (C^6H C-Ar)$ ,  $121.0* (C^6H N-Ar)$ , 127.3 (C<sup>1</sup> N-Ar), 132.1 (C<sup>1</sup> C-Ar), 147.3 (C<sup>4</sup>-OEt C-Ar), 149.0 ( $C^3$ -OMe C-Ar), 149.3 ( $C^{9a}$ ), 152.8 ( $C^2$ -OMe N-Ar), 157.1 (C<sup>4</sup>-OMe N-Ar), 167.3 (C=O). Macc-спектр (HRMS ESI-TOF), m/z: 504.1552  $[M + Na]^+$  (вычислено для  $C_{25}H_{27}N_3NaO_5S$ : 504.1564), 572.1417 [M + HCOONa + Na]<sup>+</sup> (вычислено для  $C_{26}H_{28}N_3Na_2O_7S$ : 572.1444).

2-{[4-(4-Гидрокси-3-метоксифенил)-5-оксо-3-циано-1,4,5,6,7,8-гексагидрохинолин-2-ил]тио}-N-(4-фторфенил)ацетамид (9). Цианотиоацетамид 1 (2.0 г, 20 ммоль) и ванилин (3.04 г, 20 ммоль) перемешивали в 25 мл этанола в присутствии 3 капель пиперидина до полной конверсии исходных реагентов и образования оранжевого продукта конденсации Кнёвенагеля. К полученной суспензии добавляли 1,3-циклогександион (2.24 г, 20 ммоль) и пиперидин (2.5 мл, 25 ммоль). Смесь перемешивали 8 ч, после чего подкисляли 10%-ной НСІ в этаноле до рН 5. Через 12 ч осадок отфильтровывали и промывали охлажденным спиртом. Получали 4-(4-гидрокси-3-метоксифенил)-2-меркапто-5-оксо-1,4,5,6,7,8-гексагидрохинолин-3-карбонитрил 16 (выход 67%), который использовали на следующей стадии без дополнительной очистки.

2-Меркаптохинолин **16** (660 мг, 2 ммоль) суспендировали в 15 мл 85%-ного этанола, последовательно добавляли водный 10%-ный раствор КОН (1.05 мл, 2 ммоль) и N-(4-фторфенил)-α-хлорацетамид (375 мг, 2 ммоль). Смесь перемешивали 12 ч при 25°С, осадок соединения **9** отфильтровывали, для аналитических целей перекристаллизовывали из смеси ацетон—этанол. Выход 86%, бежевый порошок. ИК спектр, v, см<sup>-1</sup>: 3433 с, 3309 с, 3282 сл, 3221 сл, 3095 (О–H, N–H),

2189 c (C≡N), 1672 c (C=O), 1651 c [C(O)NH]. Спектр ЯМР  $^{1}$ Н,  $\delta$ , м. д.: 1.75–1.93 м (2H,  $C^{7}$ Н<sub>2</sub>), 2.21-2.25 m (2H, C<sup>6</sup>H<sub>2</sub>), 2.49-2.59 m (2H, C<sup>8</sup>H<sub>2</sub>), 3.70 с (3H, MeO), 3.90 к (2H, SCH<sub>2</sub>,  ${}^2J$  14.7 Гц), 4.40с (1H, H<sup>4</sup>), 6.53 д. д (1H, H<sup>6</sup> Ar, <sup>3</sup>J 8.1, <sup>4</sup>J 1.7 Гц), 6.64 д (1H, H<sup>5</sup> Ar,  $^{3}J$  8.1 Гц), 6.70 д (1H, H<sup>2</sup> Ar,  $^{4}J$ 1.7  $\Gamma_{\text{II}}$ ), 7.14–7.18 M (2H, H<sup>3</sup>, H<sup>5</sup> 4-FC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 7.52–  $7.56 \text{ m} (2H, H^2, H^6 4-FC_6H_4), 8.86 \text{ c} (1H, OH), 9.99 \text{ c}$ (1H, N<sup>1</sup>H), 10.39 с [1H, C(O)NH]. Спектр ЯМР <sup>13</sup>С DEPTQ,  $\delta_C$ , M. A.: 20.7 (C<sup>7</sup>H<sub>2</sub>), 26.3 (C<sup>8</sup>H<sub>2</sub>), 36.7  $(C^6H_2)$ , 36.8 (SCH<sub>2</sub>), 38.6\* (C<sup>4</sup>H), 55.5\* (OMe), 92.0 ( $C^3$ ), 109.2 ( $C^{4a}$ ), 111.5\* ( $C^2H$  Ar), 115.4\* ( $C^5H$ Ar), 115.5\*  $\mu$  (C<sup>3</sup>H, C<sup>5</sup>H 4-FC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>,  $^2J_{CF}$  22.4  $\mu$  (Li), 119.1 (C≡N), 119.4\* (С<sup>6</sup>H Ar), 121.4\* д (С<sup>2</sup>H, С<sup>6</sup>H 4-FC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>,  ${}^{3}J_{CF}$  8.1 Гц), 134.8 д (С<sup>1</sup> 4-FC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>,  ${}^{4}J_{CF}$  $2.4 \Gamma \text{H}$ , 136.1 (C<sup>1</sup> Ar), 142.1 (C<sup>2</sup>), 145.5 (C<sup>4</sup>-OH Ar), 147.4 ( $C^5$ -OMe Ar), 151.3 ( $C^{8a}$ ), 158.3  $\pi$  ( $C^4$  4-FC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>,  $^{1}J_{CF}$  240.6 Гц), 166.6 [C(O)NH], 194.9 (C=O). Maccспектр (HRMS ESI-TOF), m/z: 502.1201 [M + Na]<sup>+</sup> (вычислено для  $C_{25}H_{22}FN_3NaO_4S$ : 502.1207).

Этиловый эфир 2-оксо-4-(2-фторфенил)-5-циано-6-[(2-{(2-этилфенил)амино}-2-оксо-этил)тио]-1,2,3,4-тетрагидропиридин-3-карбоновой кислоты (10). Смесь цианотиоацетамида 1 (2.0 г, 20 ммоль), 2-фторбензальдегида (2.1 мл, 20 ммоль) и диэтилмалоната (3.05 мл, 20 ммоль) перемешивали в 25 мл этанола в присутствии избытка N-метилморфолина (25 ммоль) 7 сут. Осадок тетрагидропиридин-2-тиолата 17 отфильтровывали, промывали ацетоном и сушили на воздухе. Выход 44%, порошок белого цвета. Тиолат 17 использовали в дальнейших превращениях без дополнительной очистки.

Смесь тиолата **17** (2 ммоль) и  $\alpha$ -хлор-N-(2-этилфенил)ацетамида (2 ммоль) нагревали в 15 мл 85%-ного этанола до полного растворения исходных реагентов и образования прозрачного раствора. Через 24 ч выкристаллизовавшийся продукт **10** отфильтровывали, промывали этанолом и петролейным эфиром. Выход 83%, бежевый порошок. ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 3325 с (N–H), 2208 с (С $\equiv$ N), 1732 с (С $\equiv$ O), 1693 с [С(O)NH], 1655 с [С(O)NH]. Спектр ЯМР  $^1$ H,  $\delta$ , м. д.: 0.97 т (3H, ArCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>,  $^3$ J 7.8  $\Gamma$ u), 1.12 т (3H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>,  $^3$ J 7.1  $\Gamma$ u), 2.59 к (2H, ArCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>,  $^3$ J 7.8  $\Gamma$ u), 3.97–4.04 м (5H, SCH<sub>2</sub>, H<sup>4</sup>, OCH<sub>2</sub>), 4.55 д (1H, H<sup>3</sup>,  $^3$ J 10.8  $\Gamma$ u), 7.18–7.22 м (3H, H-Ar), 7.24–7.27 м (2H, H-Ar), 7.31–7.42 м (3H, H-Ar), 9.79 с (1H, NHAr), 11.28 с

200 БИБИК и др.

(1H, NH). Спектр ЯМР  $^{13}$ С DEPTQ,  $\delta_{\rm C}$ , м. д.: 13.7\* ( $\underline{\rm CH_3CH_2Ar}$ ), 14.83\* ( $\underline{\rm CH_3CH_2O}$ ), 23.6 ( $\underline{\rm CH_3\underline{\rm CH_2Ar}}$ ), 35.3 (SCH<sub>2</sub>), 36.8\* д (С<sup>4</sup>H,  $^3J_{\rm CF}$  1.7 Гц), 52.1\* (С<sup>3</sup>), 61.2 (СН<sub>3</sub> $\underline{\rm CH_2O}$ ), 91.2 (С<sup>5</sup>), 115.9\* д (С<sup>3</sup>H 2-FC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>,  $^2J_{\rm CF}$  21.5 Гц), 116.7 (С $\equiv$ N), 123.7 д (С<sup>1</sup> 2-FC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>,  $^2J_{\rm CF}$  13.4 Гц), 124.9\* д (С<sup>5</sup>H 2-FC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>,  $^4J_{\rm CF}$  3.1 Гц), 126.01\* (СН N-Ar), 126.04\* (СН N-Ar), 126.3\* (СН N-Ar), 128.6\* (СН N-Ar), 129.6\* д (С<sup>6</sup>H 2-FC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>,  $^3J_{\rm CF}$  3.3 Гц), 130.5\* д (С<sup>4</sup>H 2-FC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>,  $^3J_{\rm CF}$  8.4 Гц), 134.8 (С<sup>2</sup> N-Ar), 138.2 (С<sup>1</sup> N-Ar), 147.2 (С<sup>6</sup>), 160.2 д (С<sup>2</sup> 2-FC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>,  $^1J_{\rm CF}$  246.3 Гц), 165.2 [С(О) NH], 166.8 [С(О)NH], 167.3 (СО<sub>2</sub>Et). Масс-спектр (НRMS ESI-TOF), m/z: 504.1354 [M + Na]<sup>+</sup> (вычислено для С<sub>25</sub>H<sub>24</sub>FN<sub>3</sub>NaO<sub>4</sub>S: 504.1364).

7,7-Диметил-2-метилтио-4-(3,4-диметоксифенил)-5-оксо-1,4,5,6,7,8-гексагидрохинолин-3-карбонитрил (11). Смесь цианотиоацетамида 1 (200 мг, 2 ммоль), вератрового альдегида (333 мг, 2 ммоль) и пиперидина (1 капля) перемешивали 5 мин в 5 мл этанола до образования оранжевого осадка продукта конденсации Кнёвенагеля. К полученной суспензии добавляли при интенсивном перемешивании димедон (5,5-диметилциклогексан-1.3-дион) (280 мг. 2 ммоль) и пиперидин (0.25 мл. 2.5 ммоль). Смесь перемешивали до растворения, фильтровали через бумажный фильтр и оставляли на 24 ч; при этом может наблюдаться образование белого мелкокристаллического осадка аддукта Михаэля. К реакционной смеси добавляли иодметан (0.15 мл, 2.4 ммоль) и 4 мл 70%-ного этанола. Смесь медленно нагревали до кипения при перемешивании, кипятили 10 мин, затем фильтровали через бумажный фильтр и оставляли для кристаллизации. Осадок хинолина 11 отфильтровывали, промывали этанолом, петролейным эфиром и сушили на воздухе. Выход 74%, порошок бежевого цвета. ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 3252, 3173 сл (N–H), 2195 с (С $\equiv$ N), 1606 уш. с (C=O, C=C). Спектр ЯМР <sup>1</sup>Н, б, м. д.: 0.91 с  $(3H, C^7CH_3), 1.02$  с  $(3H, C^7CH_3), 2.02$  д  $(1H, C^6H_2)$  $^{2}J$  16.4 Гц, часть AB-системы), 2.21 д (1H, C<sup>6</sup>H<sub>2</sub>,  $^{2}J$ 16.4 Гц, часть AB-системы), 2.43 к (2H,  $C^8H_2$ ,  $^2J$ 17.6 Гц), 2.48 с (3H, SCH<sub>3</sub>), 3.67 с (3H, OCH<sub>3</sub>), 3.69 с (3H, OCH<sub>3</sub>), 4.38 с (1H, H<sup>4</sup>), 6.63 д. д (1H, H<sup>6</sup> Ar,  $^{3}J$  8.3,  $^{4}J$  2.0 Гц), 6.69 д (1H, H<sup>2</sup> Ar,  $^{4}J$  2.0 Гц), 6.86 д (1H, H<sup>5</sup> Ar, <sup>3</sup>J 8.3 Гц), 9.61 с (1H, NH). Спектр ЯМР <sup>13</sup>С DEPTQ,  $\delta_{\rm C}$ , м. д.: 15.8\* (SCH<sub>3</sub>), 26.3\* (С<sup>7</sup>СH<sub>3</sub>),  $29.1* (C^7CH_3), 32.0 (C^7), 38.6* (C^4H), 39.3 (C^8H_2),$  50.1 (С<sup>6</sup>H<sub>2</sub>), 55.4\* (ОМе), 55.5\* (ОМе), 90.3 (С<sup>3</sup>), 108.2 (С<sup>4а</sup>), 110.8\* (С<sup>2</sup>H C-Ar), 111.8\* (С<sup>5</sup>H C-Ar), 118.95\* (С<sup>6</sup>H C-Ar), 118.99 (С $\equiv$ N), 137.7 (С<sup>1</sup> C-Ar), 144.5 (С<sup>8а</sup>), 147.7 (СОМе), 148.6 (СОМе), 149.6 (С<sup>2</sup>), 194.6 (С $\equiv$ O). Масс-спектр (HRMS ESI-TOF), m/z: 407.1393 [M + Na] $^+$  (вычислено для С $_{21}$ H $_{24}$ N- $_{2}$ NaO $_{3}$ S: 407.1400).

Исследование анальгетической активности проводили на 56 белых беспородных половозрелых крысах обоего пола массой 160-200 г в осенне-зимний период. На протяжении всего эксперимента животные находились в условиях вивария, рацион питания был стандартным, в клетке находилось не более 6 особей, что соответствует правилами и требованиям, содержащимся в методических рекомендациях по этической экспертизе биомедицинских исследований [74, 75]. В предэкспериментальный период был проведен тщательный осмотр животных, особое внимание уделялось их весу, возрасту, двигательной активности и состоянию шерстяного покрова. На основании этих данных лабораторные крысы были равномерно распределены на группы: интактную, контрольную (с моделируемой орофациальной тригеминальной болью и тепловой иммерсией хвоста), референтную (кеторолак) и 6 опытных групп по количеству исследуемых оригинальных производных α-цианотиоацетамида.

Исходя из принципов гуманности, эксперимент проводили с минимально допустимым для статистической обработки и получения достоверных результатов количеством животных (по 6 в группе), а также минимальным для достижения поставленных целей и задач количеством экспериментальных групп. Определение анальгетической активности проводили в тесте орофациальной тригеминальной боли, которую моделировали подкожным введением 0.1 мл 5%-ного раствора формалина в область вибрисс у лабораторных крыс [75]. В течение 20 мин (за 10-, 15- и 20-минутный срок) после введения альгогена подсчитывали количество чесательных движений передними лапами орофациальной области. В качестве препарата сравнения для референтной группы крыс использовали кеторолак в дозе 0.1 мг/кг; 6 образцов оригинальных производных пиридина вводили внутрижелудочно в дозе 5 мг/кг за 1.5 часа до введения используемого альгогена (формалина).

Для оценки термической боли нами была выбрана методика тепловой иммерсии хвоста, основанная на спинальном флексорном рефлексе в ответ на погружение хвоста в горячую воду. Болевое раздражение моделировали при погружении хвоста в сосуд с водой, нагретой до 50–54°С, измеряя при этом величину латентного периода реакции. Анальгетическую активность оценивали по удлинению времени реакции отдергивания хвоста.

Статистическую обработку полученных результатов проводили в среде обработки данных Statistica 10.0. Поскольку исследование было проведено на возможно минимальном количестве лабораторных животных, при анализе численных результатов экспериментальной части работы были использованы непараметрические методики. С целью определения достоверности отличий при статистической обработке данных применяли непараметрический тест согласованных пар Уилкоксона с предварительным определением валидных интервалов значений по каждому из исследуемых показателей. При этом выборки оценивались как непрерывные, достаточные по вариативности признака [76]. Достоверность отличий между значениями контрольной и опытных групп вычисляли на основании полученных данных (медианные, квартильные, средние значения, стандартное отклонение).

Работа выполнена с соблюдением всех применимых международных, национальных и институциональных руководящих принципов по уходу и использованию животных.

#### ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке Кубанского научного фонда в рамках научного проекта МФИ-20.1-26/20 (заявка № МФИ-20.1/45), а также Министерства образования и науки Российской Федерации (тема 0795-2020-0031).

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

#### ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Дополнительные материалы для этой статьи доступны по doi 10.31857/S0044460X21020025 для авторизованных пользователей.

ЖУРНАЛ ОБЩЕЙ ХИМИИ том 91 № 2 2021

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Abdel-Galil F.M., Sherif S.M., Elnagdi M.H. // Heterocycles. 1986. Vol. 24. N 7. P. 2023. doi 10.3987/ R-1986-07-2023
- 2. *Литвинов В.П.* // Усп. хим. 1999. Т. 68. № 9. С. 817; *Litvinov V.P.* // Russ. Chem. Rev. 1999. Vol. 68. N 9. P. 737. doi 10.1070/RC1999v068n09ABEH000533
- 3. Дяченко В.Д., Дяченко И.В., Ненайденко В.Г. // Усп. хим. 2018. Т. 87. № 9. С. 1. doi 10.1070/RCR4760?locatt=label:RUSSIAN; *Dyachenko V.D., Dyachenko I.V., Nenajdenko V.G.* // Russ. Chem. Rev. 2018. Vol. 87. N 1. P. 1. doi: 10.1070/RCR4760
- Магеррамов А.М., Шихалиев Н.Г., Дяченко В.Д., Дяченко И.В., Ненайденко В.Г. α-Цианотиоацетамид. М.: Техносфера, 2018. 224 с.
- Litvinov V.P., Rodinovskaya L.A., Sharanin Yu.A., Shestopalov A.M., Senning A. // J. Sulfur Chem. 1992. Vol. 13. N 1. P. 1. doi 10.1080/01961779208048951.
- Litvinov V.P. // Phosphorus, Sulfur, Silicon Relat. Elem. 1993. Vol. 74. N 1. P. 139. doi 10.1080/10426509308038105
- 7. *Литвинов В.П.* // Изв. АН. Сер. хим. 1998. № 11. C. 2123; *Litvinov V.P.* // Russ. Chem. Bull. 1998. Vol. 47. N 11. P. 2053. doi 10.1007/BF02494257
- 8. *Литвинов В.П.* // Усп. хим. 2006. Т. 75. № 7. С. 645; *Litvinov V.P.* // Russ. Chem. Rev. 2006. Vol. 75. N 7. P. 577. doi 10.1070/RC2006v075n07ABEH003619
- 9. Литвинов В.П., Промоненков В.К., Шаранин Ю.А., Шестопалов А.М.. // Итоги науки и техники. Серия Органическая химия. М.: ВИНИТИ, 1989. Т. 17. С. 72.
- El-Sayed H.A., Moustafa A.H., Said S.A., Assy M.G., Amr A.E.-G.E. // Synth. Commun. 2018. Vol. 48. N 20. P. 2615. doi 10.1080/00397911.2018.1496262
- Salem M.A., Helel M.H., Gouda M.A., Ammar Y.A., El-Gaby M.S.A. // Synth. Commun. 2018. Vol. 48. N 4. P. 345. doi 10.1080/00397911.2017.1394468
- 12. Доценко В.В., Бурый Д.С., Лукина Д.Ю., Кривоколыско С.Г. // Изв. АН. Сер. хим. 2020. № 10. С. 1829; Dotsenko V.V., Buryi D.S., Lukina D.Yu., Krivokolysko S.G. // Russ. Chem. Bull. 2020. Vol. 69. N 10. P. 1829. doi 10.1007/s11172-020-2969-2
- 13. Доценко В.В., Кривоколыско С.Г., Кривоколыско Б.С., Фролов К.А. // ЖОХ. 2018. Т. 88. № 4. С. 599; Dotsen-ko V.V., Krivokolysko S.G., Krivokolysko B.S., Frolov K.A. // Russ. J. Gen. Chem. 2018. Vol. 88. N 4. P. 682. doi 10.1134/S1070363218040114
- 14. Бурый Д.С., Доценко В.В., Аксенов Н.А., Аксенова И.В. // ЖОХ. 2019. Т. 89. № 9. С. 1327; Buryi D.S., Dotsenko V.V., Aksenov N.A., Aksenova I.V. // Russ. J. Gen. Chem. 2019. Vol. 89. № 9. Р. 1744. doi 10.1134/ S1070363219090032

202 БИБИК и др.

15. Бурый Д.С., Доценко В.В., Аксенов Н.А., Аксенова И.В., Кривоколыско С.Г., Дядюченко Л.В. // ЖОХ. 2019. Т. 89. № 8. С. 1182; Buryi D.S., Dotsenko V.V., Aksenov N.A., Aksenova I.V., Krivokolysko S.G., Dyadyuchenko L.V. // Russ. J. Gen. Chem. 2019. Vol. 89. N 8. P. 1575. doi 10.1134/S1070363219080061

- 16. Чигорина Е.А., Беспалов А.В., Доценко В.В. // ЖОХ. 2019. Т. 89. № 10. С. 1520; Chigorina E.A., Bespalov A.V., Dotsenko V.V. // Russ. J. Gen. Chem. 2019. Vol. 89. N 10. P. 2018. doi 10.1134/S1070363219100062
- 17. Бурый Д.С., Доценко В.В., Левашов А.С., Лукина Д.Ю., Стрелков В.Д., Аксенов Н.А., Аксенова И.В., Нетреба Е.Е. // ЖОХ. 2019. Т. 89. № 5. С. 690; Buryi D.S., Dotsenko V.V., Levashov A.S., Lukina D.Yu., Strelkov V.D., Aksenov N.A., Aksenova I.V., Netreba E.E. // Russ. J. Gen. Chem. 2019. Vol. 89. № 5. Р. 886. doi 10.1134/S1070363219050050
- Dotsenko V.V., Buryi D.S., Lukina D.Yu., Stolyarova A.N., Aksenov N.A., Aksenova I.V., Strelkov V.D., Dyadyuchenko L.V. // Monatsh. Chem. 2019. Vol. 150. N 11. P. 1973. doi 10.1007/s00706-019-02505-4
- Stroganova T.A., Vasilin V.K., Dotsenko V.V., Aksenov N.A., Krapivin G.D. // Tetrahedron Lett. 2019. Vol. 60. P. 997. doi 10.1016/j.tetlet.2019.03.012
- 20. Доценко В.В., Муравьев В.С., Лукина Д.Ю., Стрелков В.Д., Аксенов Н.А., Аксенова И.В., Крапивин Г.Д., Дядюченко Л.В. // ЖОХ. 2020. Т. 90. № 6. С. 843; Dotsenko V.V., Muraviev V.S., Lukina D.Yu., Strelkov V.D., Aksenov N.A., Aksenova I.V., Krapivin G.D., Dyadyuchenko L.V. // Russ. J. Gen. Chem. 2020. Vol. 90. № 6. P. 948. doi 10.1134/S1070363220060043
- 21. Кажока X., Краузе А., Вилюмс М., Чернова Л., Силе Л., Дубурс Г. // ХГС. 2007. Т. 43. № 1. С. 59; Kažoka H., Krauze A., Viļums M., Černova L., Sīle L., Duburs G. // Chem. Heterocycl. Compd. 2007. Vol. 43. N 1. P. 50. doi 10.1007/s10593-007-0007-z
- 22. Калашник И.Н., Дяченко В.Д. // ЖОХ. 2020. Т. 90. № 3. С. 371; Kalashnik I.N., Dyachenko V.D. // Russ. J. Gen. Chem. 2020. Vol. 90. N 3. P. 357. doi 10.1134/ S1070363220030068
- 23. Дяченко В.Д., Матусов И.О., Дяченко И.В., Ненайденко В.Г. // ЖОрХ. 2018. Т. 54. № 12. С. 1763; Dyachenko V.D., Matusov I.O., Dyachenko I.V., Nenajdenko V.G. // Russ. J. Org. Chem. 2018. Vol. 54. N 12. P. 1777. doi 10.1134/S1070428018120060
- 24. Доценко В.В., Кривоколыско С.Г., Литвинов В.П., Чернега А.Н. // ХГС. 2007. № 5. С. 716; Dotsenko V.V., Krivokolysko S.G., Litvinov V.P., Chernega A.N. // Chem. Heterocycl. Compd. 2007. Vol. 43. N 5. P. 599. doi 10.1007/s10593-007-0094-x

- 25. *Краузе А., Дубурс Г.* // ХГС. 1996. № 8. С. 1134; *Krauze A., Duburs G.* // Chem. Heterocycl. Compd. 1996. Vol. 32. N 8. P. 986. doi 10.1007/BF01176979
- 26. Дяченко В.Д. // ЖОрХ. 2007. Т. 43. № 2. С. 278; *Dyachenko V.D.* // Russ. J. Org. Chem. 2007. Vol. 43. N 2. P. 271. doi 10.1134/S1070428007020194
- 27. Шестопалов А.М., Родиновская Л.А., Шаранин Ю.А., Литвинов В.П. // ЖОХ. 1988. Т. 58. № 4. С. 840; Shestopalov A.M., Rodinovskaya L.A., Sharanin Yu.A., Litvinov V.P. // J. Gen. Chem. USSR. 1988. Vol. 58. N 4. P. 745.
- 28. Родиновская Л.А., Белухина Е.В., Шестопалов А.М., Литвинов В.П. // Изв. АН. Сер. Хим. 1994. № 3. С. 489; Rodinovskaya L.A., Belukhina E.V., Shestopalov A.M., Litvinov V.P. // Russ. Chem. Bull. 1994. Vol. 43. N 3. P. 449. doi 10.1007/BF01169725
- 29. Шаранин Ю.А., Гончаренко М.П., Шестопалов А.М., Литвинов В.П., Туров А.В. // ЖОрХ. 1991. Т. 27. № 9. С. 1996; Sharanin Yu.A., Goncharenko M.P., Shestopalov A.M., Litvinov V.P., Turov A.V. // J. Org. Chem. USSR. 1991. Vol. 27. N 9.2. P. 1767.
- 30. Доценко В.В., Кривоколыско С.Г., Литвинов В.П. // Изв. АН Сер. Хим. 2012. № 1. С. 129; Dotsenko V.V., Krivokolysko S.G., Litvinov V.P. // Russ. Chem. Bull. 2012. Vol. 61. N 1. P. 131. doi 10.1007/s11172-012-0018-5
- 31. Фролов К.А., Доценко В.В., Кривоколыско С.Г., Литвинов В.П. // ХГС. 2012. № 7. С. 1197; Frolov K.A., Dotsenko V.V., Krivokolysko S.G., Litvinov V.P. // Chem. Heterocycl. Compd. 2012. Vol. 48. N 7. P. 1117. doi 10.1007/s10593-012-1109-9
- 32. Доценко В.В., Фролов К.А., Кривоколыско С.Г. // XГС. 2015. Т. 51. № 2. С. 109; Dotsenko V.V., Frolov K.A., Krivokolysko S.G. // Chem. Heterocycl. Compd. 2015. Vol. 51. N 2. P. 109. doi 10.1007/s10593-015-1668-7
- 33. Доценко В.В., Фролов К.А., Чигорина Е.А., Хрусталева А.Н., Бибик Е.Ю., Кривоколыско С.Г. // Изв. АН. Сер. хим. 2019. № 4. С. 691; Dotsenko V.V., Frolov K.A., Chigorina E.A., Khrustaleva A.N., Bibik E.Yu., Krivokolysko S.G. // Russ. Chem. Bull. 2019. Vol. 68. N 4. P. 691. doi 10.1007/s11172-019-2476-5
- 34. Dotsenko V.V., Chigorina E.A., Papaianina E.S., Frolov K.A., Krivokolysko S.G. // Macroheterocycles. 2015. Vol. 8. N 3. P. 310. doi 10.6060/mhc150870d
- 35. Доценко В.В., Суйков С.Ю., Пехтерева Т.М., Кривоколыско С.Г. // ХГС. 2013. № 7. С. 1082; Dotsenko V.V., Suikov S.Yu., Pekhtereva T.M., Krivokolysko S.G. // Chem. Heterocycl. Compd. 2013. Vol. 49. N 7. P. 1009. doi 10.1007/s10593-013-1339-5
- 36. Доценко В.В., Суйков С.Ю., Пехтерева Т.М., Кривоколыско С.Г. // ХГС. 2013. № 7. С. 1082; Do-

- *tsenko V.V., Suikov S.Yu., Pekhtereva T.M., Krivokolys-ko S.G.* // Chem. Heterocycl. Compds. 2013. Vol. 49. N 7. P. 1009. doi 10.1007/s10593-013-1339-5
- Gewald K., Schäfer H., Schlegel U. // J. Prakt. Chem. 1976. Vol. 318. N 5. P. 779. doi 10.1002/ prac.19763180509
- 38. Краузе А.А., Бомика З.А., Пелчер Ю.Э., Мажейка И.Б., Дубур Г.Я. // ХГС. 1982. Т. 18. № 4. С. 508; Krauze A.A., Bomika Z.A., Pelcher Y.É., Mazheika I.B., Dubur G. Ya. // Chem. Heterocycl. Compd. 1982. Vol. 18. N 4. P. 385. doi 10.1007/BF00503559
- 39. Пароникян Е.Г., Норавян А.С., Джагацпанян И.А., Назарян И.М., Пароникян Р.Г. // Хим.-фарм. ж. 2002. Т. 36. № 9. С. 8; Paronikyan E.G., Noravyan A.S., Dzhagatspanyan I.A., Nazaryan I.M., Paronikyan R.G. // Pharm. Chem. J. 2002. Vol. 36. № 9. Р. 465. doi 10.1023/A:1021836504036
- 40. Моряшова С.И., Саламандра Л.К., Федоров А.Е., Родиновская Л.А., Шестопалов А.М., Семенов В.В. // Изв. АН. Сер. хим. 1998. № 2. С. 365; Moryashova S.I, Salamandra L.K., Fedorov A.E., Rodinovskaya L.A., Shestopalov A.M., Semenov V.V. // Russ. Chem. Bull. 1998. Vol. 47. N 2. P. 357. doi 10.1007/BF02498968
- Osolodkin D.I., Kozlovskaya L.I., Dueva E.V., Dotsenko V.V., Rogova Y.V., Frolov K.A., Krivokolysko S.G., Romanova E.G., Morozov A.S., Karganova G.G., Palyulin V.A., Pentkovski V.M., Zefirov N.S. // ACS Med. Chem. Lett. 2013. Vol. 4. N 9. P. 869. doi 10.1021/ ml400226s
- 42. Бибик Е.Ю., Ярошевская О.Г., Девдера А.В., Деменко А.В., Захаров В.В., Фролов К.А., Доценко В.В., Кривоколыско С.Г. // Хим.-фарм. ж. 2017. Т. 51. № 8. С. 16; Bibik E.Yu., Yaroshevskaya O.G., Devdera A.V., Demenko A.V., Zakharov V.V., Frolov K.A., Dotsenko V.V., Krivokolysko S.G. // Pharm. Chem. J. 2017. Vol. 51. N 8. P. 648. doi 10.1007/s11094-017-1669-1
- 43. Bibik E.Yu., Saphonova A.A., Yeryomin A.V., Frolov K.A., Dotsenko V.V., Krivokolysko S.G. // Res. Results Pharmacol. 2017. Vol. 3. N 4. P. 20. doi 10.18413/2313-8971-2017-3-4-20-25
- 44. Бибик Е.Ю., Некраса И.А., Деменко А.В., Фролов К.А., Доценко В.В., Кривоколыско С.Г. // Бюлл. Сиб. Мед. 2019. Т. 18. № 3. С. 21. doi 10.20538/1682-0363-2019-3-21-28; Bibik E.Yu., Nekrasa I.A., Demenko A.V., Frolov K.A., Dotsenko V.V., Krivokolysko S.G. // Bull. Sib. Med. 2019. Vol. 18. N 3. P. 21. doi 10.20538/1682-0363-2019-3-21-28
- 45. Rice W.G., Turpin J.A., Schaeffer C.A., Graham L., Clanton D., Buckheit R.W., Zaharevitz D., Summers M.F., Wallqvist A., Covell D.G. // J. Med. Chem. 1996. Vol. 39. N 19. P. 3606. doi 10.1021/jm9603750

- Norman D.D., Ibezim A., Scott W.E., White S., Par-rill A.L., Baker D.L. // Bioorg. Med. Chem. 2013.
   Vol. 21. N 17. P. 5548. doi 10.1016/j.bmc.2013.05.061
- 47. Mullan M. J., Paris D., Bakshi P. Pat. WO 2008070875 (2008).
- 48. Sander T. OSIRIS Property Explorer. http://www.organic-chemistry.org/prog/peo/. Idorsia Pharmaceuticals Ltd, Switzerland.
- 49. *Daina A., Michielin O., Zoete V. //* Sci. Rep. 2017. Vol. 7. Article N 42717. doi 10.1038/srep42717
- Gfeller D., Grosdidier A., Wirth M., Daina A., Michielin O., Zoete V. // Nucl. acids Res. 2014. Vol. 42. N W1.
   P. W32. doi 10.1093/nar/gku293
- 51. Molinspiration Property Calculation Service. www. molinspiration.com. Molinspiration Cheminformatics, Slovak Republic, 2002.
- Cheng F., Li W., Zhou Y., Shen J., Wu Z., Liu G., Lee P.W., Tang Y. // J. Chem. Inf. Model. 2012. Vol. 52. N 11. P. 3099. doi 10.1021/ci300367a
- 53. Литвинов В.П., Кривоколыско С.Г., Русанов Э.Б. // Докл. АН. 2001. Т. 377. № 4. С. 493; Litvinov V.P., Krivokolysko S.G., Rusanov E.B. // Doklady Chem. 2001. Vol. 377. N 4–6. P. 94. doi 10.1023/A:1019205013304.
- 54. Кривоколыско С.Г., Дяченко В.Д., Чернега А.Н., Литвинов В.П. // Изв. АН. Сер. Хим. 2000. № 4. С. 733; Krivokolysko S.G., Dyachenko V.D., Chernega A.N., Litvinov V.P. // Russ. Chem. Bull. 2000. Vol. 49. N 4. P. 736. doi 10.1007/BF02495493
- 55. Кривоколыско С.Г., Дяченко В.Д., Нестеров В.Н., Шаранин Ю.А., Стручков Ю.Т. // ЖОрХ. 1999. Т.35. № 6. С. 966; Krivokolysko S.G., Dyachenko V.D., Nesterov V.N., Sharanin Yu.A., Struchkov Yu.T. // Russ. J. Org. Chem. 1999. Vol. 35. N 6. P. 942.
- 56. Кривоколыско С.Г., Дяченко В.Д., Литвинов В.П. // Изв. АН. Сер. хим. 2000. № 3. С. 485; Krivokolysko S.G., Dyachenko V.D., Litvinov V.P. // Russ. Chem. Bull. 2000. Vol. 49. N 3. P. 487. doi 10.1007/ BF02494780
- Ramabadran K., Bansinath M., Turndorf H., Puig M.M.
   J. Pharm. Methods. 1989, Vol. 21. N 1. P. 21. doi 10.1016/0160-5402(89)90019-3
- 58. Sewell R.D.E., Spencer P.S.J. // Neuropharmacology. 1976. Vol. 15. N 11. P. 683. doi 10.1016/0028-3908(76)90037-X
- Kotlinska J.H., Gibula-Bruzda E., Witkowska E., Chung N.N., Schiller P.W., Izdebski J. // Peptides. 2013.
   Vol. 39. P. 103. doi 10.1016/j.peptides.2012.11.008
- 60. Hamura H., Yoshida M., Shimizu K., Matsukura T., Suzuki H., Narita M., Suzuki T. // Jap. J. Pharmacol. 2000. Vol. 83. N 4. P. 286. doi 10.1254/jjp.83.286

204 БИБИК и др.

- 61. *Raboisson P., Dallel R.* // Neurosci. Biobehav. Rev. 2004. Vol. 28. N 2. P. 219. doi 10.1016/j. neubiorev.2003.12.003
- 62. Pereira P.J.S., Dornelles F.N., Santos D.S., Calixto J.B., Morrone F.B., Campos M.M. // Int. Immunopharmacol. 2009. Vol. 9. N 1. P. 80. doi 10.1016/j.intimp.2008.10.001
- 63. *Le Bars D., Gozariu M., Cadden S.W.* // Ann. Fr. Anesth. Reanim. 2001. Vol. 20. N 4. P. 347. doi 10.1016/S0750-7658(01)00381-1
- 64. *Krzyzanowska A., Avendaño C.* // Brain Behav. 2012. Vol. 2. N 5. P. 678. doi 10.1002/brb3.85
- Clavelou P., Dallel R., Orliaguet T., Woda A., Raboisson P. // Pain. 1995. Vol. 62. N 3. P. 295. doi 10.1016/0304-3959(94)00273-H
- Brunskill J.S.A., De A., Ewing D.F. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1. 1978. N 6. P. 629. doi 10.1039/ P19780000629

- 67. Нестерова И.Н., Шахназаров А.К., Позняк А.М., Лакоза М.И., Шемерянкин Б.В., Граник В.Г. // Хим.-фарм. ж. 1994. Т. 28. № 8. С. 41; Nesterova I.N., Shanazarov A.K., Poznyak A.M., Lakoza M.I., Shemeryankin B.V., Granik V.G. // Pharm. Chem. J. 1994. Vol. 28. № 8. P. 583. doi 10.1007/BF02219035
- 68. *Каркищенко Н.Н., Грачев С.В.* Альтернативы биомедицины. Руководство по лабораторным животным и альтернативным моделям в биомедицинских технологиях М.: Профиль, 2010, С. 26.
- 69. *Хабриев Р.У.* Руководство по экспериментальному (доклиническому) изучению новых фармакологических средств. М.: Медицина, 2005. С. 338.
- 70. *Кобзарь А.И.* Прикладная математическая статистика. М.: Физматлит, 2006. С. 454.

# Synthesis and Analgesic Activity of New Heterocyclic Cyanothioacetamide Derivatives

I. V. Bibik<sup>a</sup>, E. Yu. Bibik<sup>b</sup>, V. V. Dotsenko<sup>b,c,\*</sup>, K. A. Frolov<sup>b</sup>, S. G. Krivokolysko<sup>b</sup>, N. A. Aksenov<sup>c</sup>, I. V. Aksenova<sup>c</sup>, S. V. Shcherbakov<sup>c</sup>, and S. N. Ovcharov<sup>c</sup>

<sup>a</sup> Belgorod State National Research University, Belgorod, 308015 Russia
 <sup>b</sup> Kuban State University, Krasnodar, 350040 Russia
 <sup>c</sup> North Caucasus Federal University, Stavropol, 355009 Russia
 \*e-mail: victor dotsenko @mail.ru

Received December 16, 2020; revised December 16, 2020; accepted December 28, 2020

The reaction of cyanothioacetamide with aromatic aldehydes and 1,3-dicarbonyl compounds followed by aminomethylation or *S*-alkylation gave a series of heterocyclic derivatives with a 1,2,3,4-tetrahydropyridine or 1,4,5,6,7,8-hexahydroquinoline fragment. The resulting compounds were tested for analgesic activity *in vivo*. Some of the prepared compounds showed an antinociceptive effect superior to that of ketorolac in dynamics.

**Keywords:** cyanothioacetamide, Mannich reaction, pyrido[2,1-*b*][1,3,5]thiadiazines, 2-oxo-3-cyano-1,4,5,6-tetrahydropyridine-2-thiolates, analgesics

УДК 547.391.1;547.414.8;547.442;547.72

### ОПТИМИЗАЦИЯ СИНТЕЗА БЕНЗО[*b*]ФУРАН-3-КАРБОКСИЛАТОВ НА ОСНОВЕ АЛКИЛ-3-БРОМ-3-НИТРОАКРИЛАТОВ

© 2021 г. В. В. Пелипко<sup>a</sup>, Р. И. Байчурин<sup>a</sup>, Е. В. Кондрашов<sup>b</sup>, С. В. Макаренко<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup> Российский государственный педагогический университет имени А. И. Герцена, наб. р. Мойки 48, Санкт-Петербург, 191186 Россия
<sup>b</sup> Иркутский институт химии имени А. Е. Фаворского Сибирского отделения Российской академии наук, Иркутск, 664033 Россия
\*e-mail: kohrgpu@yandex.ru

Поступило в Редакцию 5 ноября 2020 г. После доработки 5 ноября 2020 г. Принято к печати 20 ноября 2020 г.

Оптимизированы условия синтеза 4-оксо-4,5,6,7-тетрагидро-1-бензофуран-3-карбоксилатов на основе реакций алкил-3-бром-3-нитроакрилатов с представителями циклических СН-кислот — циклогексан-1,3-дионом, 5,5-диметилциклогексан-1,3-дионом. Проведена оценка возможных направлений взаимодействия с использованием квантово-химических расчетов [ВЗLYP/6-311+G(d,p) с учетом эффектов растворителя].

**Ключевые слова:** нитроакрилат, 3-бром-3-нитроакрилат, тандемный процесс, циклогексан-1,3-дионы, бензо[b]фуран-3-карбоксилаты

**DOI:** 10.31857/S0044460X21020037

Конденсированные производные фурана привлекают к себе большое внимание благодаря широкому распространению в природе и возможности их практического использования. Так, производные бензо[b]фурана встречаются в каменноугольной смоле, нефти, продуктах их переработки [1]. Большое содержание производных бензо[b]фурана обнаруживается у высших растений, например, сложноцветных [2]. Вместе с тем, среди соединений, содержащих в своей структуре бензофурановый фрагмент, найдены представители, оказывающие противовоспалительное и противоопухолевое действие, проявляющие цитотоксическую, антибактериальную, антиоксидантную, противопаразитарную, противовоспалительную активность, кроме того, известны соединения обладающие действием против вируса гепатита С и ВИЧ [3, 4].

Бензо[b]фуран-3-карбоксилаты [5] получаются преимущественно путем гетероциклизации бен-

золсодержащих субстратов [6-12], формирования бензольного кольца при фурановом цикле [13, 14], введением сложноэфирной функции в бензофурановую структуру [15-17] и некоторыми другими путями [18, 19]. В свою очередь, 4,5,6,7-тетрагидробензофуранкарбоксилаты [20-22] и их 4-оксопроизводные [23–28] получаются путем циклизации неароматических субстратов или ароматизации 2,3,4,5,6,7-гексагидроформ. следнее направление реализуется и при взаимодействии представителя гем-галогеннитроалкенов -2-(5-нитрофуран-2-ил)-1-бром-1-нитроэтена с циклогексан-1,3-дионом (дигидрорезорцином) и 5,5-диметилциклогексан-1,3-дионом (димедоном), и завершается получением 4-оксо-4,5,6,7-тетрагидробензофуранов [29].

Использование представителя функционализированных *гем*-галогеннитроалкенов — метил-3-бром-3-нитроакрилата **1a** — в реакции с дигидрорезорцином и димедоном позволило по-

лучить метил-4-оксо-4,5,6,7-тетрагидро-1-бензофуран-3-карбоксилаты с выходом 60 и 84% соответственно при кипячении в безводном метаноле в течение 6 ч в присутствии ацетата калия (эквимольное соотношение реагентов) [30]. Вовлечение этил-3-бром-3-нитроакрилата **16** в реакцию с димедоном в вышеуказанных условиях привело к получению смеси двух продуктов, согласно данным ЯМР <sup>1</sup>H, разделить которую не удалось (схема 1).

Теоретически, данное взаимодействие могло привести к образованию тетрагидробензофуранкарбоксилатов  $\bf B$  по аналогии с работой [29], их гексагидронитропредшественников  $\bf G$  в соответствии с работами [31–35] или спироциклопропанкарбоксилатов  $\bf \Gamma$  подобно описанным в работе [36].

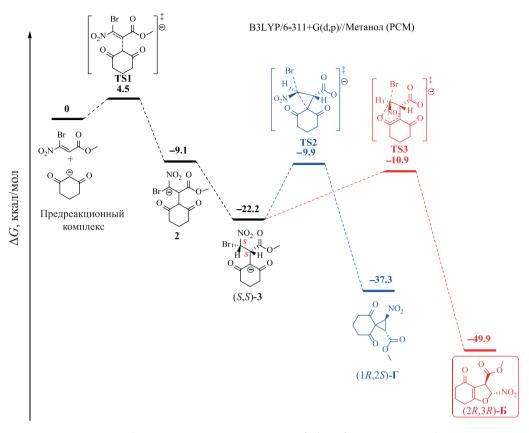
Анализ спектра ЯМР <sup>1</sup>Н полученной смеси позволил выделить сигналы этил-6,6-диметил-4-оксо-4,5,6,7-тетрагидробензофуран-3-карбоксилата (структура В, синглет при 7.88 м. д.) и, вероятно, этил-6,6-диметил-2-нитро-4-оксо-2,3,4,5,6,7-гексагидробензофуранкарбоксилата (структура **Б**, два дублета при 4.29 и 6.29 м. д.,  ${}^{3}J$  2.1 Гц). Действительно, в спектрах ЯМР <sup>1</sup>Н близких по 3-арил-6,6-диметил-2-нитро-4-оксо-2,3,4,5,6,7-гексагидробензофуранов, получаемых при взаимодействии гем-галогеннитростиролов с циклогексан-1,3-дионами, присутствуют два дублета метиновых протонов дигидрофуранового цикла в областях 4.5-4.7 и 5.9-6.2 м. д. ( $^3J$  1.7-2.1 Гц) [31–35].

Для предсказания регионаправленности внутримолекулярной циклизации нами проведена

оценка барьеров образования и термодинамической устойчивости возможных конфигурационных изомеров промежуточных гексагидробензофурановых ( $\mathbf{F}$ ) и циклопропановых ( $\mathbf{\Gamma}$ ) структур на примере взаимодействия метил-3-бром-3-нитроакрилата  $\mathbf{1a}$  с дигидрорезорцином. Квантово-химические расчеты проводили методом функционала плотности B3LYP в базисе 6-311+ $\mathbf{G}(\mathbf{d},\mathbf{p})$  с учетом эффектов растворителя в приближении поляризационного континуума ( $\mathbf{PCM}$ ) с использованием программного пакета Gaussian 09.

В результате проведенных исследований оказалось, что направление реакции контролируется термодинамической устойчивостью гексагидронитробензофуранкарбоксилатов **Б**. Так, циклизация промежуточного аниона (аддукт **3** *S*,*S*- или *S*,*R*-конфигурации) может протекать через стадию образования близких по энергии переходных состояний TS2, TS3 (12.3, 11.3 ккал/моль) или TS4, TS5 (15.3, 15.8 ккал/моль) (рис. 1, 2). Однако формирование гексагидробензофурановых продуктов (2R,3R)-**Б** и (2S,3R)-**Б** энергетически более предпочтительно на 12.6 и 13.5 ккал/моль соответственно по сравнению с циклопропанами (1R,2S)-**Г** и (1S,2S)-**Г**.

При этом, как и следовало ожидать, энергии переходных состояний TS4 и TS5, приводящих к продуктам с *цис*-расположением заместителей, оказались на 3–4.5 ккал/моль выше соответствующих барьеров (TS2 и TS3) образования *транс* продуктов вследствие стерического влияния заместителей. По этой же причине относительные энергии *цис*-продуктов (1S,2S)- $\Gamma$  и (2S,3R)- $\Gamma$  выше на 2.6–



**Рис. 1.** Диаграмма изменения свободной энергии в реакции метил-3-бром-3-нитроакрилата **1a** с дигидрорезорцином на примере циклизации (S,S)-диастереомера аддукта **3** по данным B3LYP/6-311+G(d,p) в метаноле в приближении PCM.

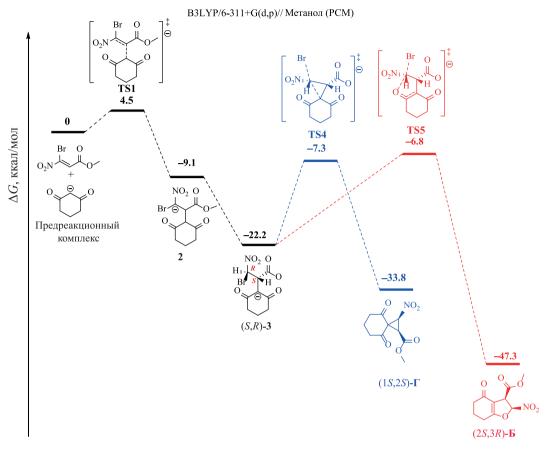
# 3.5 ккал/моль по сравнению с *транс*-продуктами (1R,2S)- $\Gamma$ и (2R,3R)- $\mathbf{b}$ .

Таким образом, литературные данные результаты квантово-химических расче-И подтверждают получения возможность *транс*-2-нитро-4-оксо-6,6-диметил-2,3,4,5,6,7-гексагидробензофуранкарбоксилата И этил-4-оксо-6,6-диметил-4,5,6,7-тетрагидробензофуран-3карбоксилата (соотношение 4:1, по данным ЯМР <sup>1</sup>H) в реакции этил-3-бром-3-нитроакрилата **16** с дигидрорезорцином при использовании эквимольного соотношения реагентов (схема 1).

Вместе с тем, увеличение количества используемого плавленого ацетата калия (бромнитроакрилат:СН-кислота:АсОК = 1:1:1.5) позволило получить индивидуальные тетрагидробензофуранкарбоксилаты **4а**–в с высокими выходами (69–95%), при этом время реакции удалось сократить до 1 ч (схема 2).

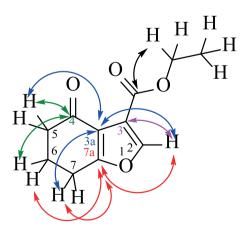
Отметим, что соединения **46**, **в** ранее были получены другими методами с выходами от 10 до 96% [23–26]. Физико-химические характеристики полученных нами образцов **4а**–**в** согласуются с литературными данными [23, 26, 30], при этом

Alk = Me (1a, 4a), Et (16, 46, B); R = H (4a, 6), Me (4B).



**Рис. 2.** Диаграмма изменения свободной энергии в реакции метил-3-бром-3-нитроакрилата **1a** с дигидрорезорцином на примере циклизации (S,R)-диастереомера аддукта **3** по данным B3LYP/6-311+G(d,p) в метаноле в приближении PCM.

отнесение сигналов в спектрах ЯМР  $^1$ Н и  $^{13}$ С выполнено нами на основании результатов экспериментов  $^1$ Н— $^{13}$ С НМQС и НМВС. Так, для соединения **46** сигналы протона  $C^2$ Н и атомов  $C^2$ ,  $C^3$ ,  $C^{3a}$ 



**Рис. 3.** Основные корреляции с непротонированными атомами углерода в спектре <sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C HMBC соединения **46** 

и  $C^{7a}$  фуранового цикла образуют кросс-пики  $C^2H$ /  $C^2$  (7.86 м. д./147.92 м. д.) в спектре  $^1H$ – $^{13}C$  HMQC, С<sup>2</sup>H/С<sup>3</sup> (7.86 м. д./117.52 м. д.), С<sup>2</sup>H/С<sup>3a</sup> (7.86 м. д./ 118.80 м. д.) и  $C^2H/C^{7a}$  (7.86 м. д./168.49 м. д.) в спектре  ${}^{1}H-{}^{13}C$  HMBC (рис. 3). Мультиплетный сильнопольный сигнал протонов С<sup>6</sup>Н<sub>2</sub> шестичленного цикла, закономерно, дает кросс-пики с сигналами атомов  $C^5$ ,  $C^7$ ,  $C^{7a}$  и  $C^4$  (2.13–2.19 м. д./38.79, 23.70, 168.49 и 192.21 м. д.), слабопольный триплет протонов С<sup>7</sup>Н<sub>2</sub> имеет кросс-пики с атомами  $C^5$ ,  $C^6$ ,  $C^{3a}$ ,  $C^{7a}$  (2.89 м. д./38.79, 22.25, 118.80, 168.49 м. д.), а мультиплетный сигнал протонов С<sup>5</sup>Н<sub>2</sub> образует ожидаемые кросс-пики с сигналами атомов  $C^6$ ,  $C^7$ ,  $C^{3a}$  и  $C^4$  (2.50–2.56 м. д./22.25, 23.70, 118.80 и 192.21 м. д.) в спектре <sup>1</sup>H–<sup>13</sup>С HMBC; при этом такие сочетания кросс-пиков дополнительно подтверждают принятое нами отнесение протонов метиленовых групп кольца циклогексенона. Также следует отметить наблюдаемый в спектре <sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C НМВС кросс-пик протонов ОСН2 и карбонильного

атома углерода сложноэфирной группы (4.31 м. д./ 162.01 м. д.). Аналогичные закономерности наблюдаются и в спектрах  $^{1}H^{-13}C$  HMQC и HMBC экспериментов для соединений 4a, в.

Полученные нами данные УФ спектроскопии для этилфуранкарбоксилатов **46**, **в**, закономерно, оказались близки таковым для известных метиловых эфиров [30].

Таким образом, нами разработаны оптимальные условия получения тетрагидробензофуран-3-карбоксилатов на основе взаимодействия алкил-3-бром-3-нитроакрилатов с циклогексан-1,3-дионами. Маршрут образования фурановых структур и альтернативных продуктов обоснован квантово-химическими расчетами.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>С{<sup>1</sup>H}, <sup>1</sup>H–<sup>13</sup>С HMQC, <sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C HMBC зарегистрированы в CDCl<sub>3</sub> на спектрометре Jeol ECX400A с рабочими частотами 399.78 ( $^{1}$ H) и 100.53 ( $^{13}$ C) МГц. В качестве стандарта использованы остаточные сигналы недейтерированного растворителя. Колебательные спектры записаны на ИК Фурье-спектрометре Shimadzu IRPrestige-21 в CHCl<sub>3</sub> (с 20 мг/мл). Электронные спектры поглощения записаны на спектрофотометре Shimadzu UV2401PC в неразборных кварцевых кюветах (1 0.101 см) в этаноле. Элементный анализ проведен на анализаторе EuroVector EA3000 (CHN Dual). Соединения 46, в выделены методом колоночной хроматографии на силикагеле MN Kieselgel 60 (140-270 меш) с использованием смеси растворителей n-C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>-EtOAc. Контроль за ходом реакций и чистотой полученных соединений осуществлен методом TCX на пластинах Silufol UV-254 в системе n-C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>-EtOAc (2:1), проявление в УФ свете ( $\lambda$  254 нм).

Квантово-химические расчеты проведены с использованием программного комплекса Gaussian 09 [37].

Алкил-3-бром-3-нитроакрилаты **1а**, **б** получали по модифицированной нами методике [38].

**Метил-4-оксо-4,5,6,7-тетрагидро-1-бензо- фуран-3-карбоксилат (4а).** К раствору 0.107 г (0.95 ммоль) циклогексан-1,3-диона и 0.140 г (1.43 ммоль) плавленого ацетата калия в 5 мл безводного метанола добавляли раствор 0.200 г

(0.95 ммоль) бромнитроакрилата **1а** в 5 мл безводного метанола. Полученную смесь кипятили в течение 1 ч, затем выливали на измельченный лед и экстрагировали хлороформом (3×20 мл). Экстракт сушили сульфатом магния. После удаления растворителя получали кристаллический продукт. Выход 0.176 г (95%), т. пл. 93–94°C (n-C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>) (т. пл. 93–94°C [30]).

Этил-4-оксо-4,5,6,7-тетрагидро-1-бензофуран-3-карбоксилат (4б) получали аналогично из 0.150 г (1.34 ммоль) циклогексан-1,3-диона, 0.197 г (2.01 ммоль) плавленого ацетата калия и 0.300 г (1.34 ммоль) бромнитроакрилата 16. Растворитель упаривали при пониженном давлении, получали 0.248 г (89%) сырого масла, которое хроматографировали (n-C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>:EtOAc = 2:1). Выход 0.190 г (69%), т. пл. 41–44°С (*n*-С<sub>6</sub>H<sub>14</sub>) (т. пл. 58°С [26]). ИК спектр, v, см<sup>-1</sup>: 1687 пл, 1693 с, 1735 с (C=O). УФ спектр (EtOH),  $\lambda_{max}$ , нм [ $\epsilon$ ,  $\pi/(моль \cdot cm)$ ]: 257 [6300]. Cπектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>), δ, м. д.: 1.34 т (3H, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>O, <sup>3</sup>J 7.1 Гц), 2.13–2.19 м (2H, H<sup>6</sup>),2.50-2.56 м (2H, H<sup>5</sup>), 2.89 т (2H, H<sup>7</sup>,  ${}^{3}J$  6.3 Гц), 4.31к (2H, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>O, <sup>3</sup>J 7.1 Гц), 7.86 с (1H, H<sup>2</sup>). Спектр ЯМР  $^{13}$ С (CDCl<sub>3</sub>),  $\delta_{\rm C}$ , м. д.: 14.29 (<u>C</u>H<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>O),  $22.25 (C^6)$ ,  $23.70 (C^7)$ ,  $38.79 (C^5)$ ,  $61.06 (CH_3CH_2O)$ ,  $117.52 (C^3)$ ,  $118.80 (C^{3a})$ ,  $147.92 (C^2)$ , 162.01 (C=O), 168.49 (С<sup>7а</sup>), 192.21 (С<sup>4</sup>=О). Найдено, %: С 63.02; H 5.71. C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>. Вычислено, %: С 63.45; H 5.81.

Этил-6,6-диметил-4-оксо-4,5,6,7-тетрагидро-1-бензофуран-3-карбоксилат (4в) получали аналогично из 0.187 г (1.34 ммоль) 5,5-диметилциклогексан-1,3-диона, 0.197 г (2.01 ммоль) плавленого ацетата калия и 0.300 г (1.34 ммоль) бромнитроакрилата 16. Растворитель упаривали при пониженном давлении, получали 0.284 г (90%) сырого масла, которое хроматографировали  $(n-C_6H_{14}:EtOAc = 3:1)$ . Выход 0.240 г (84%),  $R_f$  0.67  $(n-C_6H_{14}:EtOAc = 3:1)$ . ИК спектр, v, см<sup>-1</sup>: 1687 с, 1734 с (C=O). УФ спектр (EtOH),  $\lambda_{max}$ , нм [ $\epsilon$ , л/(моль·см)]: 258 [5600]. Спектр ЯМР <sup>1</sup>Н (CDCl<sub>3</sub>), δ, м. д.: 1.11 c (6H, CH<sub>3</sub>), 1.33 т (3H, <u>CH</u><sub>3</sub>CH<sub>2</sub>O,  $^{3}J$  7.1 Гц), 2.41 с (2H, H<sup>5</sup>), 2.74 с (2H, H<sup>7</sup>), 4.30 к (2H, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>O, <sup>3</sup>J 7.1 Гц), 7.88 с (1H, H<sup>2</sup>). Спектр ЯМР <sup>13</sup>С (CDCl<sub>3</sub>), δ<sub>C</sub>, м. д.: 14.30 (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>O), 28.46  $(2CH_3)$ , 35.02  $(C^6)$ , 37.58  $(C^7)$ , 53.19  $(C^5)$ , 61.03  $(CH_3CH_2O)$ , 117.38  $(C^3)$ , 117.71  $(C^{3a})$ , 148.45  $(C^2)$ , 161.99 (C=O), 167.64 (С<sup>7а</sup>), 191.75 (С<sup>4</sup>=O). Найдено, %: С 66.31; Н 6.81.  $C_{13}H_{16}O_4$ . Вычислено, %: С 66.09; Н 6.83.

#### БЛАГОДАРНОСТЬ

Физико-химические исследования выполнены с использованием оборудования Центра коллективного пользования факультета химии Российского государственного педагогического университета им. А. И. Герцена.

#### ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства просвещения России (проект № FSZN-2020-0026).

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

#### ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Дополнительные материалы для этой статьи доступны по doi 10.31857/S0044460X21020037 для авторизованных пользователей.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Cagniant P., Cagniant D. // Adv. Heterocycl. Chem. 1975. Vol. 18. P. 337. doi 10.1016/S0065-2725(08)60132-4
- Miao Y.-h., Hu Y.-h., Yang J., Liu T., Sun J., Wang X.-j. // RSC Adv. 2019. Vol. 9. N 47. P. 27510. doi 10.1039/ C9RA04917G
- 3. *Shamsuzzaman H.K.* // Eur. J. Med. Chem. 2015. Vol. 97. P. 483. doi 10.1016/j.ejmech.2014.11.039
- Dawood K.M. // Expert Opinion on Therapeutic Patents 2019. Vol. 29. N 11. P. 841. doi 10.1080/13543776.2019.1673727
- 5. *Литвинова В.А., Тихомиров А.С.* // ХГС. 2019. Т. 55. № 8. С. 689; *Litvinova V.A., Tikhomirov A.S.* // Chem. Heterocycl. Compd. 2019. Vol. 55. N 8. P. 689. doi 10.1007/s10593-019-02520-7
- Melkonyan F.S., Golantsov N.E., Karchava A.V. // Heterocycles. 2008. Vol. 75. N 12. P. 2973. doi 10.3987/ COM-08-11458
- Kusakabe T., Sekiyama E., Ishino Y., Motodate S., Kato S., Mochida T., Kato K. // Synthesis. 2012. Vol. 44. N 12. P. 1825. doi 10.1055/s-0031-1290805
- 8. *Liu Y., Wang H., Wan J.-P.* // J. Org. Chem. 2014. Vol. 79. N 21. P.10599. doi 10.1021/jo5017508
- Sun P., Gao S., Yang C., Guo S., Lin A., Yao H. // Org. Lett. 2016. Vol. 18. N 24. P. 6464. doi 10.1021/acs. orglett.6b03355

- 10. Сахабутдинова Г.Н., Раскильдина Г.З., Злотский С.С., Султанова Р.М. // ЖОрХ. 2018. Т. 54. № 12. С. 1758; Sakhabutdinova G.N., Raskil'dina G.Z., Zlotskii S S., Sultanova R.M. // Russ. J. Org. Chem. 2018. Vol. 54. N 12. P. 1772. doi 10.1134/S1070428018120059
- 11. *Zhou L., Shi Y., Zhu X., Zhang P.* // Tetrahedron Lett. 2019. Vol. 60. N 30. P. 2005. doi 10.1016/j. tetlet.2019.06.054
- Khan F., Fatima M., Shirzaei M., Vo Y., Amarasiri M., Banwell M.G., Ma C., Ward J.S., Gardiner M.G. // Org. Lett. 2019. Vol. 21. N 16. P. 6342. doi 10.1021/acs. orglett.9b02235
- 13. Rosa C.D., Kneeteman M.N., Mancini P.M.E. // Tetrahedron Lett. 2005. Vol. 46. N 50. P. 8711. doi 10.1016/j.tetlet.2005.10.042
- Huang W., Xu J., Liu C., Chen Z., Gu Y. // J. Org. Chem. 2019. Vol. 84. N 5. P. 2941. doi 10.1021/acs. joc.9b00270
- Cao Y.-F., Li L.-J., Liu M., Xu H., Dai H.-X. // J. Org. Chem. 2020. Vol. 85. N 6. P. 4475. doi 10.1021/acs. joc.0c00198
- He W., Zhang Y., Bao J., Deng X., Batara J., Casey S., Guo Q., Jiang F., Fu L. // Bioorg. Med. Chem. 2017. Vol. 25. N 4. P. 1341. doi 10.1016/j.bmc.2016.12.030
- 17. *Shigeno M., Sasaki K., Nozawa-Kumada K., Kondo Y.*// Org. Lett. 2019. Vol. 21. N 12. P. 4515. doi 10.1021/acs.orglett.9b01386
- Sha Q., Liu H. // Org. Biomol. Chem. 2019. Vol. 17.
   P. 7547. doi 10.1039/c9ob01422e
- Huang W., Xu J., Liu C., Chen Z., Gu Y. // J. Org. Chem. 2019. Vol. 84. N 5. P. 2941. doi 10.1021/acs. joc.9b00270
- 20. *Gabriele B., Mancuso R., Maltese V., Veltri L., Salerno G.* // J. Org. Chem. 2012. Vol. 77. N 19. P. 8657. doi 10.1021/jo301628n
- 21. Zhou Z., Walleser P.M., Tius M.A. // Chem. Comm. 2015. Vol. 51. P. 10858. doi 10.1039/C5CC04051E
- 22. *Bakshi D., Singh A.* // Org. Biomol. Chem. 2017. Vol. 15. N 15. P. 3175. doi 10.1039/C7OB00248C
- 23. Lee Y.R., Yoon S.H. // Synth. Commun. 2006. Vol. 36. N 14. P. 1941. doi 10.1080/00397910600631957
- 24. 24 Ranu B.C., Adak L., Banerjee S. // Tetrahedron Lett. 2008. Vol. 49. N 31. P. 4613. doi 10.1016/j. tetlet.2008.05.083
- Ghazvini M., Shahvelayati A.S., Sabri A., Nasrabadi F.Z. // Chem. Heterocycl. Compd. 2016. Vol. 52.
   N 3. P. 161. doi 10.1007/s10593-016-1854-2
- Peng Y., Luo J., Feng Q., Tang Q. // Eur. J. Org. Chem. 2016. N 30. P. 5169. doi 10.1002/ejoc.201600975
- 27. Ballini R., Gabrielli S., Palmieri A. // Synlett. 2010. N 16. P. 2468. doi 10.1055/s-0030-1258031

- 28. Vojacek S., Schulig L., Wössner N., Geist N., Langel W., Jung M., Schade D., Link A. // ChemMedChem 2019. Vol. 14. N 8. P. 853. doi 10.1002/cmdc.201900054
- 29. Берестовицкая В.М., Макаренко С.В., Лысенко К.А., Елисеенко С.С., Байчурин Р.И. // ЖОрХ. 2015. Т. 51. Вып. 9. С. 1312; Berestovitskaya V.M., Makarenko S.V., Lyssenko K.A., Eliseenko S.S., Baichurin R.I. // Russ. J. Org. Chem. 2015. Vol. 51. N 9. P. 1286. doi 10.1134/ S1070428015090134
- 30. Пекки А.И., Макаренко С.В., Алтухов К.В., Берестовицкая В.М. // ЖОХ. 2010. Т. 80. Вып. 5. С. 877; Pekki A.I., Makarenko S.V., Altukhov K.V., Berestovitskaya V.M. // Russ. J. Gen. Chem. 2010. Vol. 80 N 5. P. 1048. doi 10.1134/S1070363210050361
- 31. *Dauzonne D., Demerseman P.J.* // Heterocycl. Chem. 1990. Vol. 27. N 6. P. 1581. doi 10.1002/jhet.5570270611
- 32. Трухин Е.В., Макаренко С.В., Берестовицкая В.М. // ЖОрХ. 1998. Т. 34. Вып. 1. С. 72; Trukhin E.V., Makarenko S.V., Berestovitskaya V.M. // Russ. J. Org. Chem. 1998. Vol. 34. P. 59.
- 33. Трухин Е.В., Шеремет Е.А., Берестовицкая В.М. // Изв. АН. Сер. хим. 2009. № 10. С. 1973; Trukhin E.V., Sheremet E.A., Berestovitskaya V.M. // Russ. Chem. Bull. 2009. Vol. 58. N 10. P. 2035. doi 10.1007/s11172-009-0278-x
- 34. Fan L.-P., Li P., Li X.-S., Xu D.-C., Ge M.-M., Zhu W.-D., Xie J.-W. // J. Org. Chem. 2010. Vol. 75. N 24. P. 8716. doi 10.1021/jo101935k
- 35. *Xie J.-W., Li P., Wang T., Zhou F.-T.* // Tetrahedron Lett. 2011. Vol. 52. N 18. P. 2379. doi 10.1016/j. tetlet.2011.02.093

- Barkov A.Y., Korotaev V.Y., Sosnovskikh V.Y. // Tetrahedron Lett. 2013. Vol. 54. N 32. P. 4181. doi 10.1016/j.tetlet.2013.05.129
- 37. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Scalmani G., Barone V., Mennucci B., Petersson G.A., Nakatsuji H., Caricato M., Li X., Hratchian H.P., Izmaylov A.F., Bloino J., Zheng G., Sonnenberg J.L., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Montgomery J.A. Jr., Peralta J.E., Ogliaro F., Bearpark M., Heyd J.J., Brothers E., Kudin K.N., Staroverov V.N., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A., Burant J.C., Iyengar S.S., Tomasi J., Cossi M., Rega N., Millam J.M., Klene M., Knox J.E., Cross J.B., Bakken V., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R.E., Yazyev O., Austin A.J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J.W., Martin R.L., Morokuma K., Zakrzewski V.G., Voth G.A., Salvador P., Dannenberg J.J., Dapprich S., Daniels A.D., Farkas Ö., Foresman J.B., Ortiz J.V., Cioslowski J., Fox D.J. Gaussian 09, Revision C.01, 2010, Gaussian, Inc., Wallingford, CT.
- 38. Саркисян З.М., Садиков К.Д., Смирнов А.С., Кужаева А.А., Макаренко С.В., Анисимова Н.А., Дейко Л.И., Берестовицкая В.М. // ЖОрХ. 2004. Т. 40. Вып. 6. С. 944; Sarkisyan Z.M., Sadikov К.D., Smirnov A.S., Kuzhaeva A.A., Makarenko S.V., Anisimova N.A., Deiko L.I., Berestovitskaya V.M. // Russ. J. Org. Chem. 2004. Vol. 40. N 6. P. 908. doi 10.1023/B;RUJO.0000044559.83690.b4

### Optimization of the Synthesis of Benzo[b] furan-3-carboxylates Based on Alkyl 3-Bromo-3-nitroacrylates

V. V. Pelipko<sup>a</sup>, R. I. Baichurin<sup>a</sup>, E. V. Kondrashov<sup>b</sup>, and S. V. Makarenko<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup> Herzen State Pedagogical University of Russia, St. Petersburg, 191186 Russia <sup>b</sup>A. E. Favorsky Irkutsk Institute of Chemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Irkutsk, 664033 Russia \*e-mail: kohrgpu@yandex.ru

Received November 5, 2020; revised November 5, 2020; accepted November 20, 2020

The conditions were optimized for the synthesis of 4-oxo-4,5,6,7-tetrahydro-1-benzofuran-3-carboxylates based on the reactions of alkyl 3-bromo-3-nitroacrylates with cyclic CH-acids such as cyclohexane-1,3-dione and 5,5-dimethylcyclohexane-1,3-dione. Possible reaction pathways were estimated using quantum chemical calculations [B3LYP/6-311+G(d,p) taking into account solvent effects].

**Keywords**: nitroacrylate, 3-bromo-3-nitroacrylate, tandem process, cyclohexane-1,3-diones, benzo[*b*] furan-3-carboxylates

УДК 546.224-31:547.388.2:547.281.1

# АМИНОМЕТАНСУЛЬФОКИСЛОТЫ – ПРОДУКТЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМАХ SO<sub>2</sub>–NH<sub>2</sub>Alk–CH<sub>2</sub>O–H<sub>2</sub>O: СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ

© 2021 г. Р. Е. Хома $^{a,b,*}$ , В. О. Гельмбольдт $^c$ , В. Н. Баумер $^d$ , А. А. Эннан $^a$ , С. В. Водзинский $^{a,b}$ , Ю. В. Ишков $^b$ , И. М. Ракипов $^e$ 

<sup>а</sup> Физико-химический институт защиты окружающей среды и человека Национальной академии наук Украины, ул. Преображенская 3, Одесса, 65082 Украина

<sup>b</sup> Одесский национальный университет имени И. И. Мечникова, Одесса, 65082 Украина
 <sup>c</sup> Одесский национальный медицинский университет, Одесса, 65082 Украина
 <sup>d</sup> Научно-технический комплекс «Институт монокристаллов Национальной академии наук Украины»,
 Харьков, 61001 Украина

<sup>е</sup> Физико-химический институт имени А. В. Богатского Национальной академии наук Украины, Одесса, 65080 Украина \*e-mail: rek@onu.edu.ua

Поступило в Редакцию 13 ноября 2020 г. После доработки 13 ноября 2020 г. Принято к печати 22 ноября 2020 г.

Предложена оригинальная методика синтеза ряда аминометансульфокислот  $AlkNHCH_2SO_3$  (Alk = n-Bu, n-Hept, n-Oct, Bn) и N-трис(гидроксиметил)метиламмония гидроксиметансульфоната. Строение полученных соединений изучено методами элементного анализа, рентгеноструктурного анализа, UK спектроскопии и масс-спектрометрии.

Ключевые слова: аминоалкансульфокислоты, оксид серы(IV), параформ, алкиламин, конденсация

**DOI:** 10.31857/S0044460X21020049

Аминоалкансульфокислоты, в том числе аминометансульфокислота (AMSA) и ее N-алкилированные производные (YAMSA) обладают специфическими физико-химическими свойствами, широким спектром биологической активности [1–4] и низкой токсичностью [5], что позволяет рассматривать эти соединения в качестве перспективных кандидатов в лекарственные препараты и компонентов буферных систем для медико-биологических исследований [6–11].

Ранее с использованием оригинальной методики нами был синтезирован и спектрально охарактеризован ряд новых производных аминометансульфокислоты [5, 12–14] (схема 1). N-Метил- [15], N-2-гидроксиэтил- [13], N-*н*-пропил- [5] и N-*трет*-бутильные [14] производные AMSA

были охарактеризованы структурно в отличие от N-бензильного аналога [12].

Настоящая работа является продолжением исследований, начатых в работах [5, 12–14], и посвящена синтезу, изучению строения и спектральных характеристик N-(бутил)- (1), N-(гептил)- (2), N-(октил)- (3), N-бензиламинометансульфокислот (4) и N-трис(гидроксиметил)метиламмония гидроксиметансульфоната (5) — продуктов взаимодействия в системах оксид серы(IV)—первичный алкиламин—формальдегид—вода.

Строение соединений **1–5** доказано методом рентгеноструктурного анализа. Основные кристаллографические данные и результаты уточнения структур соединений **1–5** представлены в табл. 1, 2. Координаты атомов, структурные фак-

CXEMA 1.

$$3m \text{YNH}_2 + 3(\text{CH}_2\text{O})_m \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} m \xrightarrow{\text{N}} \text{N} + 3m \text{H}_2\text{O}$$

$$Y \xrightarrow{\text{N}} \text{N} Y$$

Y = CH<sub>2</sub> (MeAMSA), HOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> (HEAMSA), n-Pr (n-PrAMSA), t-Bu (t-BuAMSA) и Bn (BnAMSA).

торы и все результаты уточнения депонированы в Кембриджском банке структурных данных.

Базисной единицей соединений 1—4 является цвиттер-ион (Alk)N<sup>+</sup>H<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>. В независимой части ячейки соединений 1 и 4 находятся два цвиттер-иона, в молекулах соединений 2 и 3 — один. Общим для структуры аминометансульфокислот 1—4 является как характер водородных связей (они образуются между атомами азота и кислородными атомами сульфогрупп соседних молекул), так и способ упаковки: полярные части молекул образуют слои, снаружи которых находятся неполярные части молекул, хотя расположение водородных связей в слоях несколько различается.

Строение аминометансульфокислоты **1** показано на рис. 1. Для обеих базисных молекул наблюдается разупорядочение концевых атомов в неполярной части, тогда как полярные части молекул связаны между собой H-связями и плотно упакованы. Цепочечный каркас каждой молекулы (атомы серы, азота и углерода) имеет строение, близкое к плоскому. Эти цепочки расположены в плоскостях y = 0 и y = 0.5 и образуют слои, которые связаны друг с другом двухмерной сеткой H-связей (рис. 2), вытянутых вдоль оси b, из которых связи  $N^1$ – $H^{1B}$ ····O<sup>1</sup>,  $N^1$ – $H^{1B}$ ····O<sup>5</sup>,  $N^2$ – $H^{2C}$ ····O<sup>4</sup>,  $N^2$ – $H^{2C}$ ····O<sup>2</sup> являются вилочковыми.

Строение базисной единицы в структуре соединения **2** n- $C_7H_{15}N^+H_2CH_2SO_3^-$  показано на рис. 3. Атомы  $N^1$ ,  $C^1$ – $C^8$  лежат в одной плоскости с точностью 0.018 Å, отклонение атомов сульфогруппы от этой плоскости составляет -0.223(2), 1.050(2), -1.252(3) и -0.650(2) Å для атомов  $S^1$ ,  $O^1$ ,  $O^2$  и  $O^3$  соответственно. В кристалле молекулы, связанные

Н-связями (табл. 2), упакованы в слои в плоскостях (101). Водородные связи сшивают как молекулы в слое, так и слои друг с другом. Аналогично соединению 1, связи  $N^1$ – $H^{1B}$ ····O¹ и  $N^1$ – $H^{1B}$ ····О² являются вилочковыми. Таким образом, в данной структуре образуется двухмерная сетка H-связей в плоскости z = 0.25 (рис. 4).

В структуре соединения **3** (рис. 5, 6) плоским с точностью 0.046 Å является только углеродный остов алкильного фрагмента, аммониометансульфонильный (AMS) фрагмент повернут вокруг связи  $C^2$ – $C^3$  и значительно отклоняется от плоскости остова [торсионный угол  $N^1C^2C^3C^4$  равен  $-65.3(5)^\circ$  против 179.61(12)° в молекуле **2**]. AMS-Фрагменты в кристалле упакованы в плоскости x=0.5 (рис. 6) и связаны друг с другом зигзагообразными цепочками H-связей, вытянутыми вдоль оси [010].

В структуре соединения **4** (рис. 7, 8) два базисных цвиттер-иона n- $C_6H_5CH_2N^+H_2CH_2SO_3^-$  за счет H-связей являются парой, с которой соседние

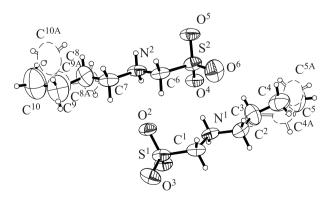
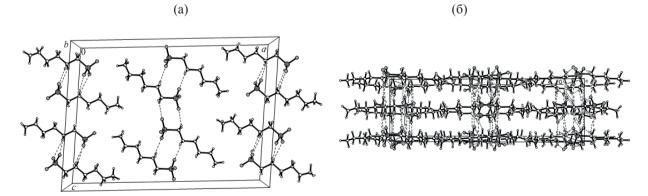


Рис. 1. Общий вид молекулы соединения 1 в кристалле.

214 ХОМА и др.

Таблица 1. Кристаллографические данные и результаты уточнения структур соединений 1-5

Параметр	1	2	3	4	5
CCDC	2040821	2040822	2040824	2040837	2040838
Формула	C <sub>5</sub> H <sub>13</sub> NO <sub>3</sub> S	C <sub>8</sub> H <sub>19</sub> NO <sub>3</sub> S	C <sub>9</sub> H <sub>21</sub> NO <sub>3</sub> S	C <sub>8</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>3</sub> S	C <sub>5</sub> H <sub>15</sub> NO <sub>7</sub> S
$M_r$	167.22	209.30	223.33	201,24	233,24
T, K	293(2)	293(2)	293(2)	293(2)	293(2)
Сингония	Моноклинная	Моноклинная	Моноклинная	Моноклинная	Моноклинная
Пространственная группа	C2/c	$P2_1/n$	$P2_1/c$	$P2_1$	$P2_1/c$
a, Å	24.608(13)	5.4164(3)	17.748(4)	5.2699(5)	8.1634(6)
b, Å	7.9776(19)	30.8675(15)	5.4192(7)	28.105(3)	6.3494(4)
c, Å	17.811(7)	6.5500(4)	12.9508(16)	6.4061(8)	18.4863(12)
β, град	94.63(4)	98.850(7)	93.355(15)	93.606(10)	96.132(5)
V, Å <sup>3</sup>	3485(2)	1082.06(11)	1243.5(4)	946.93(17)	952.71(11)
Z	16	4	4	4	4
$d_{\rm BbIq}$ , $\Gamma/{\rm cm}^3$	1.275	1.285	1.193	1.412	1.626
$\mu(\text{Mo}K_{\alpha}), \text{ mm}^{-1}$	0.328	0.278	0.246	0.316	0.355
Интервал θ, град	3.49-26.00	3.22-26.00	3.42-25.99	3.50-26.00	3.17-29.00
Размеры кристалла, мм	0.60×0.02×0.015	$0.60 \times 0.03 \times 0.02$	$0.50 \times 0.20 \times 0.03$	$0.25 \times 0.20 \times 0.03$	$0.45 \times 0.25 \times 0.20$
$F_{000}$	1440	456	455	424	496
Коэффициент пропускания	0.827/0.995	0.851/0.995	0.887/0.993	0.925/0.991	0.857/0.932
$T_{\min}/T_{\max}$					
Число отражений					
измеренных	8838	6662	5395	5908	6560
независимых	3696	2092	2323	3135	2174
наблюдаемых с $I_{hkl} > 2\sigma(I)$	801	1612	1461	2388	1815
$R_{\rm int}$	0.2553	0.0552	0.0746	0.0564	0.0250
Полнота охвата, %	95.6	98.3	95.1	98.4	98.9
Число уточняемых параме-	202	126	135	237	151
тров					
$R_{\rm F}/wR^2$ по наблюдаемым от-	0.0769/0.1162	0.0373/0.0865	0.0685/0.1557	0.0504/0.0646	0.0324/0.0880
ражениям					
$R_{\rm F}/wR^2$ по независимым от-	0.3365/0.2035	0.0563/0.0940	0.1060/0.1782	0.0799/0.0714	0.0414/0.0940
ражениям					
S	0.950	0.943	0.981	0.987	0.979
$\Delta \rho_{\min} / \Delta \rho_{\max}, e / \mathring{A}^3$	-0.218/0.239	-0.262/0.304	-0.216/0.051	-0.251/0.437	-0.351/0.314



**Рис. 2.** Кристаллическая упаковка соединения **1**: (a) – расположение молекул в слое; (б) – взаимное расположение слоев и система водородных связей. Водородные связи изображены *штриховыми линиями*. Разупорядочение концевых атомов не показано.

**Таблица 2.** Характеристики водородных связей D–H··· A в соединениях 1–5

<b>Таолица 2.</b> Лара	<b>Гаюлица 2.</b> Аарактеристики водородных связеи <i>D</i> -п··· А в соединениях 1–5						
D–H···A		Расстояние, Å		Угол DHA, град	Преобразование атома А		
	<i>d</i> (D−H), Å	<i>d</i> (H···A), Å	<i>d</i> (D···A), Å	этом Бтит, град	Tipecopusobumie uromu 11		
1							
$N^1$ – $H^{1A}$ $O^4$	0.90	1.90	2.762(7)	159.5			
$N^1$ – $H^{1B}$ ···O <sup>1</sup>	0.90	2.14	2.957(8)	150.5	-x+1, y, -z+1/2		
$N^1$ – $H^{1B}$ ···O <sup>5</sup>	0.90	2.34	2.932(7)	123.2	x, y+1, z		
$N^2$ – $H^{2C}$ ···O <sup>4</sup>	0.90	2.14	2.933(8)	147.2	-x+1, y, -z+1/2		
$N^2$ – $H^{2C}$ ···O <sup>2</sup>	0.90	2.42	2.957(7)	118.8			
$N^2$ – $H^{2D}$ ···O <sup>1</sup>	0.90	2.02	2.840(7)	150.7	x, y-1, z		
			2				
$N^1$ – $H^{1A}$ ···O <sup>2</sup>	0.844(16)	2.018(16)	2.8252(15)	159.8(15)	x+1/2, -y+1/2, z+1/2		
$N^1$ – $H^{1B}$ ···O <sup>1</sup>	0.823(15)	2.329(15)	2.8971(15)	126.7(14)	x-1/2, -y+1/2, z-1/2		
$N^1$ – $H^{1B}$ ···O <sup>2</sup>	0.823(15)	2.487(14)	2.9222(15)	114.1(12)			
			3				
$N^1$ – $H^{1N}$ ···O <sup>2</sup>	0.839(5)	2.046(7)	2.881(3)	173(3)	-x+1, $y+1/2$ , $-z+3/2$		
$N^1$ – $H^{2N}$ ···O <sup>1</sup>	0.840(5)	2.075(15)	2.838(3)	151(2)	-x+1, y-1/2, -z+3/2		
			4				
$N^1$ – $H^{1A}$ ···O <sup>4</sup>	0.89	2.57	3.141(4)	122.6			
$N^1$ – $H^{1A}$ ···O <sup>5</sup>	0.89	2.53	3.165(4)	129.3	x, y, z-1		
$N^1$ – $H^{1B}$ ···O <sup>4</sup>	0.89	2.59	3.033(4)	111.5	x+1, y, z		
$N^1$ – $H^{1B}$ ···O <sup>6</sup>	0.89	2.04	2.847(4)	150.8			
$N^2$ – $H^{2A}$ ···O <sup>1</sup>	0.89	2.04	2.848(4)	149.5			
$N^2$ – $H^{2A}$ ···O <sup>2</sup>	0.89	2.59	3.038(4)	111.8	x-1, y, z		
$N^2$ – $H^{2B}$ ···O <sup>2</sup>	0.89	2.52	3.106(4)	123.6			
$N^2$ – $H^{2B}$ ···O <sup>3</sup>	0.89	2.55	3.175(4)	127.8	x, y, z+1		
			5				
$O^1$ – $H^1$ ··· $O^6$	0.818(17)	1.913(17)	2.7219(12)	169.4(17)	x+1, y, z		
$O^2$ – $H^2$ ··· $O^3$	0.821(19)	1.882(19)	2.6945(13)	170.1(18)	x, y-1, z		
$O^3$ – $H^3$ ··· $O^5$	0.81(2)	1.94(2)	2.7491(14)	170.8(18)			
$O^7$ – $H^7$ ··· $O^5$	0.886(19)	2.020(19)	2.8517(16)	155.8(17)	-x+1, -y+1, -z+1		
$N^1$ – $H^{1A}$ ···O <sup>6</sup>	0.886(15)	1.994(15)	2.8781(14)	174.7(14)	-x+1, y-1/2, -z+1/2		
$N^1$ – $H^{1B}$ ···O <sup>2</sup>	0.856(16)	1.976(16)	2.8208(13)	168.9(14)	-x+1, y+1/2, -z+1/2		
$N^1$ – $H^{1C}$ $O^1$	0.852(16)	2.108(16)	2.9415(13)	165.8(14)	-x+2, $y+1/2$ , $-z+1/2$		

пары также связаны водородными связями, образуя, таким образом, одномерные зигзагообразные цепочки вдоль оси [010], подобные наблюдаемым в молекуле соединения 3.

В отличие от аминометансульфокислот 1–4 базисными единицами в структуре соединения 5 являются N-трис(гидроксиметил)метиламмоний-ион  $[(HOCH_2)_3CNH_3]^+$  и гидроксиметансульфонат-ион  $HOCH_2SO_3^-$ , строение которых показано на рис. 9. В образовании H-связей (табл. 2) участвуют не только аммонийная группа и кислородные атомы сульфогруппы, но и все гидроксо груп-

пы, поэтому наблюдаемая здесь система Н-связей является трехмерной (рис. 10).

В результате термической деструкции аминометансульфокислот 1—4 в условиях регистрации масс-спектров (EI FAB) происходит разложение

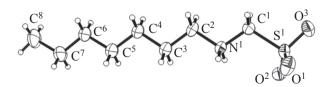
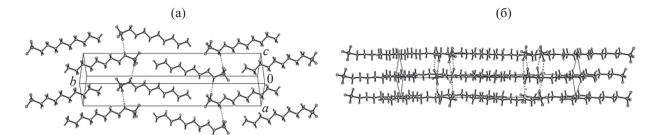


Рис. 3. Общий вид молекулы соединения 2 в кристалле.



**Рис. 4.** Кристаллическая упаковка соединения 2: (а) – расположение молекул в слое; (б) – взаимное расположение слоев и система водородных связей. Водородные связи изображены *штриховыми линиями*.

продуктов, что сопровождается выбросом SO<sub>3</sub> (1–3, аналогично MeAMSA, HEAMSA и *t*-BuAMSA [12–14]). Разложение соединения 1, подобно *n*-PrAMSA и *t*-BuAMSA [5, 14], сопровождается элиминированием NH<sub>3</sub>.

В масс-спектре соли **5** наблюдается пик иона  $[M_{\rm TRIS}-{\rm CH_2OH}]^{+}$  с максимальной интенсивностью — характерного продукта фрагментации этаноламинов [16].

Результаты анализа ИК спектров соединений **1–5** приведены в табл. 3. Отнесение колебаний проведено с использованием данных [17, 18]. Валентные колебания ОН-групп в ИК спектре соединения

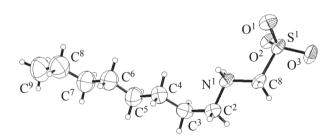


Рис. 5. Общий вид молекулы соединения 3 в кристалле.

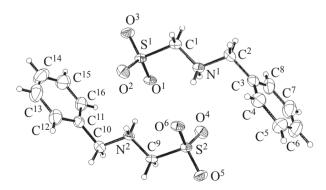
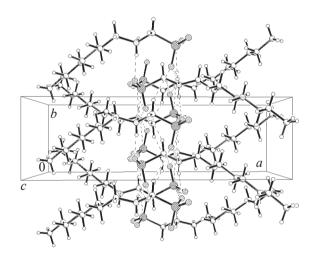
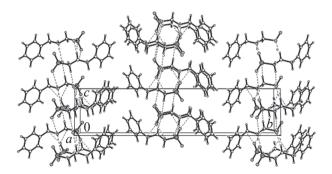


Рис. 7. Общий вид молекулы соединения 4 в кристалле.

5 проявляются в виде дублета с максимумами при 3440 и 3230 см $^{-1}$ . Колебания  $\nu(NH)$  аминогрупп, включенных в систему H-связей, зафиксированы для всех синтезированных соединений в области  $3470{-}3020$  см $^{-1}$ . В ИК спектрах N-производных AMSA  $1{-}4$  и соли 5 колебания  $\nu_{as}(SO_2)$  проявля-



**Рис. 6.** Кристаллическая упаковка соединения **3**. Водородные связи изображены *штриховыми линиями*.



**Рис. 8.** Кристаллическая упаковка и система водородных связей в соединении **4**. Водородные связи изображены *штриховыми линиями*.

Соединение	ν(OH)	ν(1	NH <sup>+</sup> ), v(CH)	ν(NH <sup>+</sup> )	$\delta_{s}(NH_{3}^{+}),$ $\delta_{s}(NH_{2}^{+})$	$v_{as}(SO_2)$	$v_s(SO_2)$	ν(S–O)
1		3320 ср,	2963 пл, 2953 с,	2427 сл,	1679 пл, 1601	1235 пл,	1081 д.	557 cp
		3123 пл,	2922 o. c, 2870 c	2352 сл	пл, 1592 с, 1501	1206 д. с	сл, 1051 с,	
		3083 c,			c, 1493 c		1046 c	
		3032 c						
2		3322 c,	3025 с, 2965 пл,	2352 сл	1625 cp, 1542	1241 д. с	1090 сл,	551 cp
		3205 c	2957 o. c,		сл, 1504 ш. сл,		1080 сл,	
			2942 o. c, 2926		1491 ш. сл,		1076 пл,	
			o. c, 2872 c,		1469 c		1054 c	
			2855 с					
3		3470	3013 ш. о. с,	2570 ср,	1626 c, 1565 c,	1244 cp.	1079 пл,	580 сл
		ш. о. с,	2950 ш. о. с,	2492 пл	1542 пл, 1538	1203 c,	1056 c	
		3412 ш.	2878 ш. о. с,		ср, 1506 пл,			
		0. c	2837 ш. о. с,		1498 ш. ср			
			2816 ш. о. с					
4		3044 c,	2780 пл, 2605	1555 c	1237 c,	1056 c,	589 с	
		2940 пл,	ср, 2316 сл		1217 c	1032 сл,		
		2847 cp,				1016 cp		
		2819 ср						
5	3440 cp.	3039 пл,	2748 cp, 2694	1631 c,	1133 пл	1035 c	526 c	
	ш,	2991	ср, 2601 ср,	1552 c,				
	3230 c	пл, 2942	2468 cp, 2382	1516 сл				
		пл,	сл, 2296 сл					
		2891 пл,						
		2835 on						

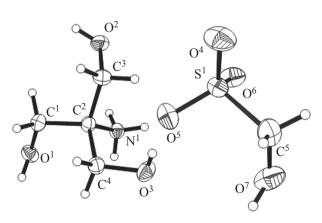
**Таблица 3.** Волновые числа (см<sup>-1</sup>) максимумов полос поглощения в ИК спектрах соединений 1–5

ются в области  $1270-1130~{\rm cm}^{-1}$ ,  $v_s({\rm SO}_2)$  – в области  $1183-1023~{\rm cm}^{-1}$ ,  $v({\rm S-O})$  – в виде полос сильной (4 и **5**), средней (**1** и **2**) и слабой (**3**) интенсивности в области  $590-525~{\rm cm}^{-1}$ .

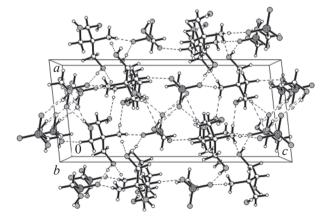
Отметим, что, как и в случае ранее изученных AMSA [19] и ее производных [5, 12–14], положения полосы колебания v(NH) в ИК спектрах

соединений 1-4 не подвержены существенному смещению, что указывает на сохранение их цвиттер-ионного строения.

Можно констатировать, что взаимодействие в системах  $SO_2$ – $YNH_2$ – $CH_2O$ – $H_2O$  [где Y = Alk, кроме (HOCH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>C] включает процесс конденсации, сопровождаемой окислением  $S(IV) \rightarrow S(VI)$ ,



**Рис. 9.** Общий вид молекулы соединения **5** в кристалле. ЖУРНАЛ ОБЩЕЙ ХИМИИ том 91 № 2 2021



**Рис. 10.** Кристаллическая упаковка и система водородных связей в соединении **5**. Водородные связи изображены *штриховыми линиями*.

218 ХОМА и др.

с образованием N-алкилированных производных AMSA. Причем, выход целевого продукта существенно зависит от строения N-заместителя. В ряду N-заместителей  $CH_3$  (~ 100% [12]) –  $HOCH_2CH_2$  (~ 100% [13]) – n- $C_3H_7$  (~100% [5]) – n- $C_4H_9$  (~ 92.3%) – n- $C_7H_{15}$  (~ 67.3%) – n- $C_8H_{17}$  (~ 56.2%) с увеличением углеводородного заместителя, начиная с  $C_4$ , выход (указан в скобках) целевого продукта уменьшается, что, вероятно, обусловлено развитием побочных процессов гидролиза производных AMSA [20]. В частности, в случае системы с участием TRIS выделен продукт гидролиза целевого соединения – N-трис(гидроксиметил)метиламмонийгидроксиметансульфонат, как и в ранее описанном примере (схема 2) [8].

В заключение отметим, что, с учетом ранее полученных результатов [5, 12], охарактеризованные в настоящей работе производные аминометансульфокислоты могут представлять интерес в качестве объектов дальнейших фармакологических исследований как потенциальные противовирусные и антибактериальные агенты.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Анализ содержания углерода, водорода и азота проводили с использованием элементного СНN-анализатора, серы — по Шенигеру. ИК спектры регистрировали на спектрометре Spectrum BX II FT-IR System (PerkinElmer) в области 4000—350 см<sup>-1</sup>, образцы готовили в виде таблеток с КВг. Масс-спектры (ЕІ) регистрировали на приборе МХ-1321 (прямой ввод образца в источник, энергия ионизирующих электронов — 70 эВ). Масс-спектры (FAB) снимали на приборе VG 7070, десорбцию ионов из жидкой матрицы осуществляли пучком атомов аргона с энергией 8 кэВ, в качестве матрицы использовали м-нитробензиловый спирт.

Рентгеноструктурный анализ выполнен на дифрактометре Xcalibur-3 (Oxford Diffraction Ltd.), (Мо $K_{\alpha}$ -излучение, графитовый монохроматор, ССD-детектор Sapphire-3). Расшифровка, уточнение и анализ структуры выполнены с использова-

нием программ SHELXT, SHELXL-16 и WinGX [21–23]. Атомы водорода найдены из разностного синтеза и уточнены по модели *наездника*. Водородные атомы, участвующие в образовании водородных связей в структурах 2, 3 и 5 уточнены в изотропном приближении.

В работе использовали коммерческий оксид серы(IV) после предварительной очистки и осушки согласно методике [24]. *n*-BuA, *n*-HpA, *n*-OcA и TRIS, бензиламин и параформ классификации Ч являлись коммерческими реактивами и использовались без предварительной очистки.

N-(Бутил)аминометансульфокислота (1). К 25 мл водной эмульсии, содержащей 0.10 моль н-бутиламина, прибавляли эквимолярное количество параформа при охлаждении (≤ 10°C) и оставляли на 24 ч, затем через полученный раствор барботировали SO<sub>2</sub> до рН ≤ 1.0 с последующей выдержкой реакционной смеси при комнатной температуре до полного испарения воды. Выход 15.43 г (выход  $\sim 92.3\%$ ), кристаллы белого цвета, т. пл. 136-139°С (т. пл. 135-137°С [20]). Массспектр (FAB), m/z ( $I_{\text{отн}}$ , %): 168 (8) [ $M - \text{NH}_3 + \text{H}]^+$ ,  $166 (7) [M - NH_3 - H]^+, 138 (14), 137 (43), 136 (55),$ 89 (12), 86 (23)  $[M - NH_3 - SO_3 - H]^+$ , 77 (8), 57 (7), 55 (7), 43 (11), 42 (9), 41 (7). Найдено, %: С 35.25; H 8.26; N 8.62; S 19.57. С<sub>5</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>3</sub>S. Вычислено, %: C 35.91; H 7.84; N 8.38; S 19.17. M 167.23.

**N-(Гептил)аминометансульфокислота** (2) получена аналогично 0.10 моль *н*-гептиламина. Полученную белую пенообразную массу отфильтровывали, полученный фильтрат выдерживали на воздухе до полного испарения воды и образования белых кристаллов. Выход 14.09 г ( $\sim$  67.3%). Массспектр (FAB), m/z ( $I_{\text{отн}}$ , %): 128 (6) [ $M - \text{SO}_3 - \text{H}]^+$ , 117 (5), 116 (100) [ $M - \text{SO}_3 - \text{CH}_2 - \text{H}]^+$ , 57 (6), 40 (9). Найдено, %: С 45.63; H 8.83; N 6.43; S 15.67.  $C_8H_{19}\text{NO}_3\text{S}$ . Вычислено, %: С 45.91; H 9.15; N 6.69; S 15.32. M 209.31.

**N-(Октил)аминометансульфокислота** (3) получена аналогично из 0.10 моль *н*-октиламина.

Выход 13.11 г (~ 56.2%). Масс-спектр (FAB), m/z ( $I_{\text{отн}}$ , %): 142 (30) [ $M - \text{SO}_3 - \text{H}$ ]<sup>+</sup>, 137 (6), 136 (8), 131 (22), 130 (100) [ $M - \text{SO}_3 - \text{CH}_2 - \text{H}$ ]<sup>+</sup>, 128 (6), 71 (6), 57 (7), 42 (6), 40 (5). Найдено, %: С 48.11; H 9.11; N 6.49; S 14.02.  $\text{C}_9\text{H}_{21}\text{NO}_3\text{S}$ . Вычислено, %: С 48.40; H 9.48; N 6.27; S 14.36. M 233.34.

**N-Бензиламинометансульфокислота** (4) синтезирована по методике [5] с использованием 0.05 моль бензиламина. Выход 10.00 г (~ 100%), кристаллы белого цвета, т. пл. 144–145°С. Массспектр (EI), m/z ( $I_{\text{отн}}$ , %): 91 (100)  $[C_7H_7]^+$ , 77 (15)  $[C_6H_5]^+$ , 64 (50)  $[SO_2]^+$ , 48 (21)  $[SO]^+$ . Найдено, %: С 45.90; Н 5.95; N 7.20; S 15.55.  $C_8H_{11}NO_3S$ . Вычислено, %: С 47.75; Н 5.51; N 6.96; S 15.93. M 201.25.

**N-Трис**(гидроксиметил)метиламмония гидроксиметансульфонат (5) получен аналогично соединению 1 с использованием 0.05 моль TRIS. Выход 11.66 г (~ 100%), кристаллы белого цвета, т. пл. 82–83°С. Масс-спектр (ЕІ), m/z ( $I_{\rm отн}$ , %): 118 (12), 114 (10), 104 (14), 102 (29), 100 (36), 90 (100) [ $M_{\rm TRIS}$  – CH<sub>2</sub>OH]<sup>+</sup>, 83 (21), 73 (11), 72 (11), 71 (31), 70 (35), 64 (31) [SO<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 60 (60), 56 (15), 54 (13), 48 (13) [SO]<sup>+</sup>, 43 (12), 42 (70), 41 (20), 30 (54), 29 (20). Найдено, %: C 32.58; H 8.29; N 7.42; S 17.89.  $C_5H_{15}NO_7S$ . Вычислено, %: C 32.42; H 8.16; N 7.56; S 17.31. M 185.07.

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Grygorenko O.O.*, *Biitseva A.V.*, *Zhersh S. //* Tetrahedron. 2018. Vol. 74. N 13. P. 1355. doi 10.1016/j. tet.2018.01.033
- Benoit R.L., Boulet D., Frechette M. // Can. J. Chem. 1988. Vol. 66. P. 3038. doi 10.1139/v88-470
- Bickerton J., MacNab J.I., Skinner H.A., Pilcher G. // Thermochimica Acta. 1993. Vol. 222. N 1. P. 69. doi 10.1016/0040-6031(93)80540-Q
- 4. Badeev Yu.V., Korobkova V.D., Ivanov V.B., Pozde-ev O.K., Gil'manova G.Kh., Batyeva É.S., Andre-ev S.V. // Pharm. Chem. J. 1991. Vol. 25. N 4. P. 272. doi 10.1007/bf00772113
- 5. Khoma R.E., Baumer V.N., Antonenko P.B., Snihach A.O., Godovan V.V., Ennan A.A., Dlubovskii R.M., Gelmboldt V.O. // Вопросы химии и химической тех-

- нологии. 2019. № 6. С. 255. doi 10.32434/0321-4095-2019-127-6-255-262
- Yu Q., Kandegedara A., Xu Y., Rorabacher D.B. // Analyt. Biochem. 1997. Vol. 253. N 1. P. 50. doi 10.1006/abio.1997.2349
- Goldberg R.N., Kishore N., Lennen R.M. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 2002. Vol. 31. N 2. P. 231. http:// dx.doi.org/10.1063/1.1416902
- 8. Long R.D., Hilliard N.P., Chhatre S.A. Timofeeva T.V., Yakovenko A.A., Dei D.K., Mensah E.A. // Beilstein J. Org. Chem. 2010. Vol. 6. N. 31. doi 10.3762/bjoc.6.31
- Khali M.M., Mahmoud R.K., Babiker S.E. // J. Chem. Sci. Techn. 2014. Vol. 3. N 2. P. 49. doi 10.1002/ adic.200490119
- Ferreira C.M.H., Pinto I.S.S., Soares E.V., Soares H.M.V.M. // RSC Adv. 2015. Vol. 5. N 39. P. 30989. doi 10.1039/c4ra15453c
- 11. *Хома Р.Е.* // ЖФХ. 2017. Т. 91. № 1. С. 79; *Кho-ma R.E.* // Russ. J. Phys. Chem. 2017. Vol. 91. N 1. P. 76. doi 10.1134/S0036024417010125
- 12. Хома Р.Е., Гельмбольдт В.О., Эннан А.А., Гридина Т.Л., Федчук А.С., Лозицкий В.П., Ракипов И.М., Владыка А.С. // Хим.-фарм. ж. 2019. Т. 53. № 5. С. 28; Khoma R.E., Gelmboldt V.O., Ennan A.A., Gridina T.L., Fedchuk A.S., Lozitskiy V.P., Rakipov I.M., Vladika A.S. // Pharm. Chem. J. 2019. Vol. 53. N 5. P. 436. doi 10.1007/s11094-019-02016-w
- 13. Хома Р.Е., Гельмбольдт В.О., Шишкин О.В., Баумер В.Н., Короева Л.В. // ЖОХ. 2013. Т. 83. № 5. С. 834; Кhoma R.E., Gelmboldt V.O., Shishkin O.V., Baumer V.N., Koroeva L.V. // Russ. J. Gen. Chem. 2013. Vol. 83. N 5. P. 969. doi 10.1134/S1070363213050149
- 14. Хома Р.Е., Гельмбольдт В.О., Эннан А.А., Баумер В.Н., Пузан А.Н. // ЖОХ. 2015. Т. 85. № 10. С. 1650; Khoma R.E., Gelmboldt V.O., Ennan A.A., Baumer V.N., Puzan A.N. // Russ. J. Gen. Chem. 2015. Vol. 85. N 10. P. 2282. doi 10.1134/S1070363215100102
- 15. *Cameron T.S., Chute W.J., Knop O.* // Canadian J. Chem. 1984. Vol. 62. N 3. P. 540. doi:10.1139/v84-090
- 16. Вульфсон Н.С., Заикин В.Г., Микая А.И. Масс-спектрометрия органических соединений. М.: Химия, 1986. 312 с.
- 17. *Socrates G*. Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies. Tables and Charts. New York: John Wiley & Sons, 2001. 347 p.
- 18. *Larkin P.J.* Infrared and Raman Spectroscopy: Principles and Spectral Interpretation. New York: Elsevier, 2011. 228 p.
- 19. Хома Р.Е., Шестака А.А., Шишкин О.В., Баумер В.Н., Брусиловский Ю.Э., Короева Л.В.,

220 ХОМА и др.

- Эннан А.А., Гельмбольдт В.О. // ЖОХ. 2011. Т. 81. № 3. С. 525; Khoma R.E., Shestaka A.A., Shishkin O.V., Baumer V.N., Brusilovskii Yu.E., Koroeva L.V., Ennan A.A., Gelmboldt V.O. // Rus. J. Gen. Chem. 2011. Vol. 81. N 3. P. 620. doi 10.1134/S1070363211030352
- McMillan F.H., Pattison I.C. // J. Pharm. Sci. 1969.
   Vol. 58. N 6. P. 730. doi 10.1002/jps.2600580618
- 21. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. (A). 2015. Vol. 71. N 1. P. 3. doi 10.1107/s2053273314026370
- 22. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr. (C). 2015. Vol. 71. P. 3. doi 10.1107/S2053229614024218
- 23. Farrugia L.J. // J. Appl. Cryst. 1999. Vol. 32. N 4. P. 837. doi 10.1107/s0021889899006020
- 24. *Гордон А., Форд Р.* Спутник химика. М.: Мир, 1976. С. 438.

# Aminomethanesulfonic Acids as Reaction Products in SO<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub>Alk-CH<sub>2</sub>O-H<sub>2</sub>O Systems: Synthesis and Structure

R. E. Khoma $^{a,b,*}$ , V. O. Gelmboldt $^c$ , V. N. Baumer $^d$ , A. A. Ennan $^a$ , S. V. Vodzinskii $^{a,b}$ , Yu. V. Ishkov $^b$ , and I. M. Rakipov $^e$ 

<sup>a</sup> Physico-Chemical Institute of Environment and Human Protection, Odessa, 65082 Ukraine

<sup>b</sup> Odessa I.I. Mechnikov National University, Odessa, 65082 Ukraine

<sup>c</sup> Odessa National Medical University, Odessa, 65082 Ukraine

<sup>d</sup> Institute of Single Crystals of the National Academy of Sciences of Ukraine, Kharkov, 61001 Ukraine

<sup>e</sup> A.V. Bogatsky Physico-Chemical Institute of National Academy of Science of Ukraine, Odessa, 65080 Ukraine

\*e-mail: rek@onu.edu.ua

Received November 13, 2020; revised November 13, 2020; accepted November 22, 2020

An original procedure for the synthesis of a series of aminomethanesulfonic acids  $AlkNHCH_2SO_3$  (Alk = n-Bu, n-Hept, n-Oct, Bn) and N-tris(hydroxymethyl)methylammonium hydroxymethanesulfonate was proposed. Structure of the obtained compounds was studied by the methods of elemental analysis, X-ray structural analysis, IR spectroscopy and mass spectrometry.

**Keywords:** aminoalkanesulfonic acids, sulfur(IV) oxide, paraform, alkylamine, condensation

УДК 547.26'118

## НОВЫЕ БИС[N-АЛКИЛ-N-(2-ДИФЕНИЛФОСФИНИЛЭТИЛ)]АМИДЫ ДИГЛИКОЛЕВОЙ КИСЛОТЫ: СИНТЕЗ И ДАННЫЕ СПЕКТРОСКОПИИ ЯМР <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, <sup>31</sup>P

© 2021 г. Н. А. Бондаренко $^{a,b,*}$ , К. В. Царькова $^{a,b}$ , С. К. Белусь $^{b}$ , О. И. Артюшин $^{c}$ , А. С. Перегудов $^{c}$ 

<sup>а</sup> Институт химических реактивов и особо чистых химических веществ Национального исследовательского центра «Курчатовский институт», ул. Богородский вал 3, Москва, 3107076 Россия
 <sup>b</sup> Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», Москва, 123182 Россия
 <sup>c</sup> Институт элементоорганических соединений имени А. Н. Несмеянова Российской академии наук, Москва, 119991 Россия
 \*e-mail: bond039@mail.ru

Поступило в Редакцию 2 ноября 2020 г. После доработки 2 ноября 2020 г. Принято к печати 22 ноября 2020 г.

Синтезированы пентадентатные бис[N-алкил-N-(2-дифенилфосфинилэтил)]амиды дигликолевой кислоты [ $Ph_2P(O)CH_2CH_2N(R)C(O)CH_2$ ] $_2O$ , где R=Me, Bu, Oct реакцией хлорангидрида дигликолевой кислоты с N-алкил-N-(2-дифенилфосфинилэтил)аминами, полученными взаимодействием дифенил-(2-феноксиэтил)фосфиноксида с первичными алкиламинами в ДМСО в присутствии водной щелочи. Строение полученных соединений изучено с помощью спектроскопии ЯМР  $^1H$ ,  $^{13}C$  и  $^{31}P$ .

**Ключевые слова**: дигликольамиды, амидирование, О-триметилсилилдифенилфосфинит, дифенил(2-феноксиэтил)фосфиноксид, N-алкил-N-(2-дифенилфосфинилэтил)амины, пентадентатные бис[N-алкил-N-(2-дифенилфосфинилэтил)]амиды дигликолевой кислоты, спектроскопия ЯМР

**DOI:** 10.31857/S0044460X21020050

В настоящее время одним из самых перспективных классов экстрагентов для переработки рудных тел лантаноидов, а также для выделения минорных актинидов из высокоактивных отходов, являются диамиды дигликолевой кислоты. Связано это с тем, что они обладают комплексом ценных в научном и практическом плане свойств: они высокоэффективны, хорошо растворимы в органических разбавителях, относительно дешевы и, главное, их экстракционная способность зависит от степени окисления экстрагируемого металла, что уникально для нейтральных молекул [1]. Впервые предложенные в 1991 году [2], эти соединения за прошедшие годы интенсивно исследовались, и в результате на основе одного из самых активных тетраоктилдиамида дигликолевой кислоты (TODGA) были разработаны несколько инновационных методов переработки высокоактивных отходов (ARTIST, SANEX и т. д.) [3, 4].

Вместе с тем, TODGA и другие диамиды дигликолевой кислоты обладают весьма существенным недостатком — низкой экстракционной емкостью, что приводит к образованию третьей фазы уже при экстракции лишь 10% от теоретического количества ионов металла. В этом случае необходимо использование фосфорорганических солюбилизаторов, например, трибутилфосфата [4]. Различные модификации молекулы TODGA алкильными заместителями, триподальными структурами и даже каликс[4]ареновыми платформами не дали желаемых результатов [5–7].

Ранее нами были синтезированы модифицированные бидентатные аналоги тетрабутилдигликольамида, в молекуле которого одна из двух

Схема 1.

CIC O CCI + HN PPh<sub>2</sub>

R

$$A-6$$
 $C_{13}N, CHCl_{3}$ 
 $-Et_{3}NH CI$ 
 $C_{14}N, CHCl_{3}$ 
 $-Et_{3}NH CI$ 
 $C_{15}NH CI$ 
 $C_{15}NH$ 

$$Ph_{2}P \longrightarrow OPh + H_{2}NR \xrightarrow{40\% \text{ KOH/ZMCO}} Ph_{2}P \longrightarrow NHR$$

$$7 \longrightarrow 4-6$$

 $Bu_2NC(O)$ -групп заменена на  $R_2P(O)$ -группу (R=Bu, Ph), показавшие заметно более высокую экстракционную способность по отношению к ионам лантанидов при использовании синергетической смеси с 4-бензоил-3-метил-1-фенил-5-пиразолоном по сравнению как с TODGA, так и с карбамоилметилфосфиноксидами [8]. При аналогичной замене второй  $Bu_2NC(O)$ -группы этот эффект возрастает [8].

Нами использован другой способ модификации диамидов дигликолевой кислоты путем введения диарил(алкил)фосфорильных фрагментов в один из алкильных заместителей при атоме азота с сохранением скелетной структуры молекулы диамида дигликолевой кислоты, что позволяет не только увеличить дентатность диамидов дигликолевой кислоты с трех до пяти, но и повысить его экстракционную емкость и растворимость образующихся комплексов.

В настоящем исследовании синтезированы фосфорилзамещенные модифицированные пентадентатные диамиды дигликолевой кислоты 1–3, содержащие 2-дифенилфосфинилэтильные группы в амидной части молекулы. Синтез этих соединений был осуществлен амидированием коммерчески доступного дихлорангидрида дигликолевой кислоты вторичными N-алкил-N-(2-дифенилфосфинилэтил)аминами 4–6 в присутствии Et<sub>3</sub>N в хлороформе (схема 1).

Следует отметить, что для амидирования дихлорангидрида дигликолевой кислоты обычно используют 1.5–2-кратный избыток вторичного

амина [9–11]. Однако в нашем случае оказалось, что избыток фосфорилсодержащих аминов **4–6** невозможно удалить из реакционной смеси ни отогонкой в вакууме, ни экстракцией разбавленной HCl. Кроме того, их присутствие осложняет очистку диамидов на колонке с  $SiO_2$ , существенно снижая их выход. Напротив, использование небольшого избытка дихлорангидрида (~6–7%) позволяет легко очистить целевые продукты от примеси моноамида промывкой раствором  $KHCO_3$  или  $K_2CO_3$ .

Попытка провести амидирование дигликолевой кислоты триамидофосфитом, полученным из аминов 4–6 и PCl<sub>3</sub> в присутствии триэтиламина в сухом толуоле по описанному методу [12] без его выделения, оказалась неудачной из-за плохой растворимости как триамидофосфита, так и образующегося диамида 1–3 даже при температуре 100–110°C.

Исходные вторичные амины **4**–**6** были получены взаимодействием первичных алкиламинов с дифенил(2-феноксиэтил)фосфиноксидом **7** в ДМСО в присутствии водного КОН [13] (схема 2) аналогично реакциям нуклеофильных реагентов с более трудно доступными 2-гидрокси- и 2-этоксиэтилдифенилфосфиноксидами [14, 15]. Следует отметить, что синтезированные амины **4** и **6** имеют температуры плавления на **33** и **45°C** выше таковых у полученных ранее другими способами. Их строение подтверждено данными ЯМР <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C и <sup>31</sup>P (табл. 1).

		δ, м. д.	(Ј, Гц)	
$N_{\overline{0}}$	R	<sup>1</sup> H (300.28 МГц)	<sup>13</sup> С{ <sup>1</sup> H} (75.51 МГц)	<sup>31</sup> Р{ <sup>1</sup> H} (121.56 МГц)
4	Me	1.68 уш. с (1H, NH), 2.36 с (3H, CH <sub>3</sub> ), 2.48 д. т (2H, PCH <sub>2</sub> , ${}^3J_{\rm HH}$ 7.4, ${}^2J_{\rm HP}$ 11.3), 2.89 д. т (2H, CH <sub>2</sub> N, ${}^3J_{\rm HH}$ 7.4, ${}^3J_{\rm HP}$ 11.4), 7.41–7.54 м (6H, мета-CH + пара-CH), 7.72 д. д. д. (4H, орто-CH, ${}^3J_{\rm HH}$ 7.9, ${}^4J_{\rm HH}$ 1.6, ${}^3J_{\rm HP}$ 11.5)	(CH <sub>3</sub> ), 45.12 д (CH <sub>2</sub> N, <sup>2</sup> J <sub>CP</sub> 2.0), 128.86 д (мета-СН, <sup>3</sup> J <sub>CP</sub> 11.6),	31.4
5	Bu	0.84 т (3H, CH <sub>3</sub> , ${}^3J_{\rm HH}$ 7.2), 1.25 секстет (2H, CH <sub>2</sub> Me, ${}^3J_{\rm HH}$ 7.3), 1.37 квинтет (2H, CH <sub>2</sub> Et, ${}^3J_{\rm HH}$ 7.2), 1.73 с (1H, NH), 2.49 д. т (2H, PCH <sub>2</sub> , ${}^3J_{\rm HH}$ 7.5, ${}^2J_{\rm HP}$ 11.2), 2.52° т (2H, CH <sub>2</sub> Pr, ${}^3J_{\rm HH}$ 7.0), 2.92° д. т (2H, CH <sub>2</sub> N, ${}^3J_{\rm HH}$ 7.4, ${}^3J_{\rm HP}$ 11.3), 7.40–7.53 м (6H, мета-CH + пара-CH), 7.72 д. д. д. (4H, орто-CH, ${}^3J_{\rm HH}$ 7.8, ${}^4J_{\rm HH}$	$         д (unco-C, {}^{1}J_{CP} 98.6)     $ $         14.09 (CH3), 20.52 (CH2Me), 30.50         д (PCH2, {}^{1}J_{CP} 71.0), 32.19 (CH2Et),     43.05 д (CH2N, {}^{2}J_{CP} 2.1), 49.54     (CH2Pr), 128.82 д (мета-СН, {}^{3}J_{CP} 11.7), 130.84 д (орто-СН, {}^{2}J_{CP} 9.4),     131.92 д (пара-СН, {}^{4}J_{CP} 2.8), 133.15 д$	31.6
6	Oct	1.7, ${}^3J_{\rm HP}$ 11.5) 0.86 т (3H, CH <sub>3</sub> , ${}^3J_{\rm HH}$ 6.5), 1.17-1.35 м (10H, (CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> Me), 1.41 квинтет (2H, CH <sub>2</sub> Hex, ${}^3J_{\rm HH}$ 6.7), 2.51 д. т (2H, PCH <sub>2</sub> , ${}^3J_{\rm HH}$ 7.2, ${}^2J_{\rm HP}$ 11.2), 2.55 <sup>a</sup> т (2H, CH <sub>2</sub> Hept, ${}^3J_{\rm HH}$ 7.1), 2.95 <sup>a</sup> д. т (2H, CH <sub>2</sub> N, ${}^3J_{\rm HH}$ 7.4, ${}^3J_{\rm HP}$ 11.0), 7.41–7.55 м (6H, мета-CH + пара-CH), 7.73 д. д. д. (4H, орто-CH, ${}^3J_{\rm HH}$ 7.9, ${}^4J_{\rm HH}$ 1.7, ${}^3J_{\rm HP}$ 11.5)	(CH <sub>2</sub> Pent), 29.22 с (CH <sub>2</sub> Pr), 29.48 (CH <sub>2</sub> Bu), 30.01 (CH <sub>2</sub> Hex), 30.43 д (PCH <sub>2</sub> , <sup>1</sup> J <sub>CP</sub> 71.0), 31.81 (CH <sub>2</sub> Et), 42.89 д (CH <sub>2</sub> N, <sup>2</sup> J <sub>CP</sub> 1.4), 49.78	31.2

**Таблица 1.** Данные спектроскопии ЯМР  $^{1}$ H,  $^{13}$ C $^{1}$ H $^{1}$  и  $^{31}$ P $^{1}$ H $^{1}$  растворов вторичных аминов **4–6** в CDCl<sub>3</sub>

Исходный феноксиэтильный фосфиноксид 7 синтезирован реакцией 2-феноксиэтилхлорида с О-триметилсилилдифенилфосфинитом 8, который был получен взаимодействием дифенилфосфинистой кислоты с гексаметилдисилазаном [16] и использован без выделения (схема 3). Ранее аналогичная реакция была успешно проведена с этилхлорацетатом [15], а также дигалогенпроизводными и дитозилатами олигоэтиленгликолей [17].

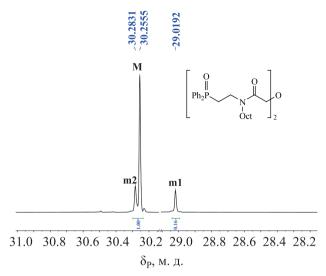
Следует отметить, что в реакции, по данным ЯМР  $^{1}$ Н и  $^{31}$ Р, в качестве побочного продукта образуется тетрафенилэтилендифосфиндиоксид **9** (6–8%).

Для подтверждения строения полученных соединений **1–7**, **9** были использованы данные спектроскопии ЯМР <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C и <sup>31</sup>P растворов этих

соединений в CDCl<sub>3</sub>, для отнесения сигналов в которых были применены двумерные гомо- (1H-1H, COSY) и гетероядерные ( ${}^{1}H-{}^{13}C$ , HSQC и HMBC) корреляционные методики. Полученные результаты позволяют предположить, что в растворах в CDCl<sub>3</sub> молекулы амидов 1–3 представлены в двух конформерных формах (М и т), отличающихся пространственным расположением атомов скелета молекулы (1-3), алкильных заместителей при атоме азота (4–11) и двух Рh<sub>2</sub>P(O)-групп. В молекуле минорного конформера протоны, ядра <sup>13</sup>С и <sup>31</sup>Р являются магнитно неэквивалентными (m1 и m2). Так, в спектрах ЯМР <sup>31</sup>Р амидов **1–3** наблюдаются три сигнала: синглет атома фосфора М-конформера и пара синглетных сигналов m1 и m2 одинаковой интенсивности магнитно неэквивалентных

$$Ph_{2}PHO \xrightarrow{(Me_{3}Si)_{2}NH} [Ph_{2}POSiMe_{3}] \xrightarrow{Cl} OPh - Ph_{2}POSiMe_{3}] \xrightarrow{Ph_{2}POSiMe_{3}} Ph_{2}POPh + Ph_{2}POPh - Ph_{2}PO$$

<sup>&</sup>lt;sup>а</sup> Перекрывающиеся сигналы.

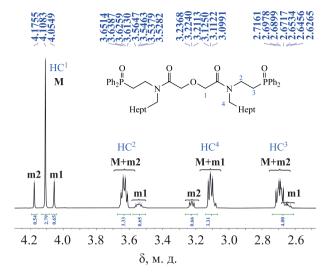


**Рис. 1.** Спектр  ${}^{31}P\{{}^{1}H\}$  раствора диамида **3** в CDCl<sub>3</sub>.

атомов фосфора m-конформера (рис. 1, табл. 2). Соотношение интегральных интенсивностей сигналов M и m1+m2 составляет примерно 1.8:1 (R = Me) и 2.6:1 (R = Bu, Oct). Следует отметить, что соотношение конформеров не зависит от способа получения амидов 1–3, а нагревание их растворов в ДМФА- $d_6$  до 70°C и охлаждение до –30°C не приводит к каким-либо изменениям в соотношении наблюдаемых сигналов.

В спектрах ЯМР  $^1$ Н растворов амидов **1–3** в CDCl<sub>3</sub> количество сигналов соответствует числу неэквивалентных протонов, а положение сигналов протонов N-метильного (4), N-бутильного (4–7) и N-октильного (4–11) фрагментов в области 0.50–3.25 м. д. являются характерными для их структуры. Наличие двух конформеров в растворах подтверждается существованием двух или трех протонных сигналов  $CH_3$ ,  $CH_2$ , и  $CH_{Ph}$  групп скелета молекул и заместителей при атоме азота диамидов **1–3**.

Протонам  $H_2C^1$ Р-группы диамидов **1–3**, а также  $H_3C^4$ N-группы диамида **1**, принадлежат по три синглетных сигнала в области 3.90–4.20 и 2.82–



**Рис. 2.** Фрагмент спектра  $^1$ Н раствора диамида **3** в CDCl $_3$ .

2.87 м. д. соответственно М и m конформеров. Последние содержат магнитно неэквивалентные протоны m1 и m2. Протоны остальных метиленовых групп  $\rm H_2C^4N$  и  $\rm H_2C^3P$  всех трех амидов в спектрах ЯМР  $^1\rm H$  представлены только мультиплетными сигналами (рис. 2, табл. 3).

Следует отметить, что данные спектров ЯМР  $^1$ Н, зарегистрированных в режиме полной шумовой развязки от  $^{31}$ Р, подтверждают наличие спин-спинового взаимодействия протонов  $^{12}$ С и  $^{12}$ С с атомом фосфора. Такое отнесение подтверждают данные гомоядерных спектров COSY  $^{11}$ Н $^{11}$ Н амидов  $^{11}$ 3, по которым были установлены спиново-связанные протоны соседних метиленовых групп  $^{11}$ 2 и  $^{11}$ 3 между атомами  $^{11}$ 4 в октильном заместителях при атоме азота, а также группы  $^{11}$ 4 между атомами  $^{11}$ 5 между атомами  $^{11}$ 6 между атомами  $^{11}$ 7 и  $^{11}$ 8 октильном заместителях при атоме азота, а также группы  $^{11}$ 4 между атомами  $^{11}$ 8 и  $^{11}$ 8 между атомами  $^{11}$ 8 октильном  $^{11}$ 8 между атомами  $^{11}$ 9 между атомами

Кроме того, подтверждением отнесения сигналов  $^{1}$ H (М и m) групп  $H_{2}C^{2}$ N и  $H_{2}C^{4}$ N является наличие их кросс-пиков с  $^{13}$ C сигналом C=O группы, а также  $^{1}$ H сигналов  $H_{2}C^{3}$ P-групп с сигналами ядер unco- $^{13}$ C фенильного фрагмента в спектрах

**Таблица 2.** Данные спектроскопии ЯМР  $^{31}$ Р  $^{1}$ Н $^{1}$ Н $^{202.47}$  МГц $^{1}$ растворов диамидов 1–3 в CDCl $^{3}$ 

$N_{\underline{0}}$	K	δ <sub>Р</sub> , м. д.	Соотношение интенсивностей сигналов <sup>31</sup> Р М и m форм
1	Me	29.0 (m1), 30.1 (M), 30.2 (m2)	1.8:1
2	Bu	29.1 (m1), 30.2 (M + m2)	2.6:1
3	Oct	29.0 (m1), 30.28 (M), 30.26 (m2)	2.6:1

R	R	N PPh <sub>2</sub>	O CN	o I P P Ph
Me	Мажорн	ый конформер (М) 66.7% + мин	норный конформер	(m) 33.3%
	$2.82 c [3H, H_3C^4N (m1)],$	2.60–2.67 м [8H, H <sub>2</sub> C <sup>3</sup> P	$3.97 \text{ c} [2\text{H}, \text{H}_2\text{C}^1]$	7.40–7.56 м [8Н, мета-СН
	$2.86 c [3H, H_3C^4N (m2)],$	(M+m1+m2)], 3.52–3.62 M	(m1)], 4.02 c [4H,	(M) + 8H, <i>mema</i> -CH $(m) +$
	$2.87 c [6H, H_3C^4N (M)]$	$[2H, H_2C^2N (m1)], 3.62-3.69$	$H_2C^1$ (M)], 4.18 c	4H, napa-CH (M) + 4H,
		м (6H, $H_2C^2N$ (M+m2)]	$[2H, H_2C^1 (m2)]$	<i>пара</i> -СН (m)], 7.70–7.82 м
				[8H, <i>opmo</i> -CH (M) + 8H,
				opmo-CH (m)]
Bu		ый конформер (М) 72.2% + мин		
	0.81–0.92 м [12H, H <sub>3</sub> C <sup>7</sup>	2.60–2.75 м [8H, H <sub>2</sub> C <sup>3</sup> P	$4.04 \text{ c } 2\text{H}, \text{H}_2\text{C}^1$	7.38–7.67 м [8Н, мета-СН
	(M+m)], 1.18–1.28 м [8H,	(M+m1+m2)], 3.04–3.17 м	(m1)], 4.09 c [4H,	(M) + 8H, <i>mema</i> -CH $(m) +$
	$H_2C^6(M+m)$ ], 1.38–1.50 м	[6H, H <sub>2</sub> C <sup>4</sup> N (M+m1)], 3.17–	$H_2C^1$ (M)], 4.16 c	4H, napa-CH(M) + 4H,
	$[8H, H_2C^5 (M+m)]$	3.26 м [2H, H <sub>2</sub> C <sup>4</sup> N (m2)],	$[2H, H_2C^1 (m2)]$	<i>пара</i> -СН (m)], 7.67–7.92 м
		3.46–3.56 м [2H, H <sub>2</sub> C <sup>2</sup> N		[8H, <i>opmo</i> -CH (M) + 8H,
		(m1)], 3.56–3.68 м [6H,		opmo-CH (m)]
		$\left[ H_2C^2N \left( M+m2\right) \right]$		
Oct		ый конформер (M) 72.2% + мин		î î
	0.84–0.90 м [12H, H <sub>3</sub> C <sup>11</sup>	2.61–2.74 м [8H, H <sub>2</sub> C <sup>3</sup> P	$4.05 \text{ c} [2\text{H}, \text{H}_2\text{C}^1]$	7.42–7.56 м [8Н, мета-СН
	(M+m)], 1.28–1.31 м [40H,	(M+m1+m2)], 3.08–3.14 м	(m1)], 4.11 c [4H,	(M) + 8H, <i>mema</i> -CH $(m) +$
	$H_2C^6-H_2C^{10}$ (M+m)], 1.40–	[6H, H <sub>2</sub> C <sup>4</sup> N (M+m1)], 3.20–	$H_2C^1$ (M)], 4.18 c	4H, $napa$ -CH $(M)$ + $4H$ ,
	1.51 м [8H, H <sub>2</sub> C <sup>5</sup> (M+m)]	3.25 м [2H, H <sub>2</sub> C <sup>4</sup> N (m2)],	$[2H, H_2C^1 (m2)]$	<i>пара-</i> СН (m)], 7.76–7.85 м
		3.49–3.58 м [2H, H <sub>2</sub> C <sup>2</sup> N		[16H, <i>opmo</i> -CH (M + m)]
		(m1)], 3.60–3.68 м [6Н,		

**Таблица 3.** Данные спектроскопии ЯМР  $^{1}$ Н (600.22 МГц,  $\delta$ , м. д,) растворов диамидов **1–3** в CDCl<sub>3</sub>

НМВС, отражающих вицинальное и геминальное взаимодействие ядер. Для сигналов протонов (M, m1 и m2)  $\rm H_2C^1O$  групп найдены все три кросс-пика с соответствующими сигналами ядер  $\rm ^{13}C$ .

 $H_2C^2N (M+m2)$ 

Соотношение интегральных интенсивностей индикаторных сигналов  $^1$ H и  $^{13}$ C в группах  $^{12}$ P,  $^{12}$ C,  $^{12}$ N,  $^{13}$ C в группах  $^{12}$ P,  $^{13}$ C в группах  $^{13}$ P. Следует отметить, что N,N,N',N'-тетрабутилдиамид дигликолевой кислоты, не содержащий фосфорильной группы в амидной части молекулы, по данным ЯМР  $^{12}$ H, существует в виде двух конформеров, соотношение которых составляет  $^{12}$ 1 [18].

В спектрах ЯМР  $^{1}$ Н амидов **1–3** в области 7.34–7.90 м. д. наблюдаются два мультиплетных сигнала, первый из которых принадлежит *мета-* и *пара-*протонам фенильных заместителей при атоме фосфора обоих конформеров (M+m). Второй

мультиплетный сигнал относится к  $opmo^{-1}H$  фенильных заместителей (M + m) (табл. 3).

На основании данных HSQC  $^{1}$ H $^{-13}$ C эксперимента было сделано отнесение сигналов в спектрах ЯМР  $^{13}$ C амидов **1**–**3** и определены значения химических сдвигов для ядер  $^{13}$ C всех групп в скелете молекулы, в алкильных заместителях при атоме азота и фенильных радикалах при атоме фосфора (табл. 4).

В спектрах  $^{13}$ С $\{^{1}$ H $\}$ , снятых в режиме ЈМОДЕСНО, углеродные ядра всех групп СН $_2$  и С=О амидов **1–3** представлены тремя сигналами конформеров М и m, за исключением групп H $_2$ С $^3$ P в амидах **1–3** и H $_2$ С $^4$ N в амиде **3**, в которых ядрам  $^{13}$ С принадлежат два синглета (табл. 4). Следует отметить, что в спектрах амидов **2**, **3** абсолютное значение разницы химических сдвигов для сигналов ядер  $^{13}$ С углеводородных заместителей при

**Таблица 4.** Данные спектроскопии ЯМР  $^{13}$ С (150.925 МГц,  $\delta_{\rm C}$ , м. д., J, Гц) растворов диамидов**1–3** в CDCl<sub>3</sub>

R	R	$O \xrightarrow{\begin{array}{c} 1 & O & 2 & 3 & O \\ CN & & \parallel & \parallel \\ CN & & \parallel & \parallel \\ R & & & \end{array}} PPh_2$	$ \begin{array}{c} O \\ \parallel \\ P \\ \downarrow \\ Ph \end{array} $	C=O
Me	32.97 [C <sup>4</sup> (m1)], 35.15 [C <sup>4</sup> (m2)], 35.20 [C <sup>4</sup> (M)]		$^{+}$ минорный конформер (m) 33.3% 128.76 д [мета-СН (М+т1), $^{3}J_{\rm CP}$ 11.7], 128.86 д [мета-СН (т2), $^{3}J_{\rm CP}$ 11.6], 130.52 д [орто-СН (М+т1), $^{2}J_{\rm CP}$ 9.4], 130.60 д [орто-СН (т2), $^{2}J_{\rm CP}$ 10.9], 131.90 д [пара-СН (М+т1), $^{4}J_{\rm CP}$ 2.7], 132.12 д [пара-СН (т2), $^{4}J_{\rm CP}$ 2.8], 132.20 д [ипсо-С (т1), $^{1}J_{\rm CP}$ 94.0], 132.68 д [ипсо-С (М+т2), $^{1}J_{\rm CP}$ 99.4]	168.42 (m1), 68.65 (m2), 69.02 (M)
Bu	Ma 13.77 [C <sup>7</sup> (M+m)], 19.89 [C <sup>6</sup> (M+m1)], 20.07 [C <sup>6</sup> (m2)], 31.12 [C <sup>5</sup> (M+m)]	ржорный конформер (М) 72.2% $[C^3, (M+m1), {}^1J_{CP}]$ 69.0], 29.66 д, $[C^3, (M+m1), {}^1J_{CP}]$ 68.2], 40.64 $[C^2, (m1)]$ , 41.20 $[C^2, (m2)]$ , 41.27 $[C^2, (m1)]$ , 45.13 $[C^4, (m2)]$ , 45.19 $[C^4, (m1)]$ , 47.79 $[C^4, (M)]$ , 68.80 $[C^1, (m1)]$ , 68.90 $[C^1, (m1)]$ , 68.90 $[C^1, (m2)]$	1 + минорный конформер (m) 27.8% 128.74 д [мета-СН (М+т1), $^3J_{\rm CP}$ 11.7], 128.86 д [мета-СН (т2), $^3J_{\rm CP}$ 11.9], 130.57 д [орто-СН (М+т1), $^2J_{\rm CP}$ 9.5], 130.63 д [орто-СН (т2), $^2J_{\rm CP}$ 9.8], 131.86 д [пара-СН (М+т1), $^4J_{\rm CP}$ 2.7], 132.11 д [пара-СН (т2), $^4J_{\rm CP}$ 2.6], 132.20 д [ипсо-С (т1), $^1J_{\rm CP}$ 99.3], 132.74 д [ипсо-С (М+т2), $^1J_{\rm CP}$ 99.5]	168.13 (m1), 168.56 (m2), 168.88 (M)
Oct	Ma 14.10 [C <sup>11</sup> (M+ m)], 22.60 [C <sup>10</sup> (M+m1)], 22.64 [C <sup>10</sup> (m2)], 26.70 [C <sup>7</sup> (M+m1)], 26.72 [C <sup>7</sup> (m2)], 29.12 [C <sup>5</sup> (M+m1)], 29.22 [C <sup>5</sup> (m2)], 29.19 [C <sup>8</sup> (M+m)], 29.29 [C <sup>9</sup> (M+m)], 31.70 [C <sup>6</sup> (M+m1), 31.77 [C <sup>6</sup> (m2)]	ажорный конформер (М) 72.2% [27.14 [С <sup>3</sup> (m1), <sup>1</sup> J <sub>CP</sub> 74.7], 27.80 д [С <sup>3</sup> (M+m2), <sup>1</sup> J <sub>CP</sub> 69.1], 40.67 [С <sup>2</sup> (m1)], 41.23 [С <sup>2</sup> (m2)], 41.28 [С <sup>2</sup> (M)], 45.52 [С <sup>4</sup> (m1)], 48.04 [С <sup>4</sup> (M+m2)], 68.80 [С <sup>1</sup> (m1)], 68.92 [С <sup>1</sup> (M)], 69.78 [С <sup>1</sup> (m2)]	+ минорный конформер (m) 27.8% 128.76 д [мета-СН (М+т1), <sup>3</sup> J <sub>CP</sub> 11.3], 128.88 д [мета-СН (т2), <sup>3</sup> J <sub>CP</sub> 11.8], 130.58 д [орто-СН (М+т1), <sup>2</sup> J <sub>CP</sub> 9.6], 130.65 д [орто-СН (т2), <sup>2</sup> J <sub>CP</sub> 10.3], 131.88 д [пара-СН (М+т1), <sup>4</sup> J <sub>CP</sub> 2.7], 132.15 д [пара-СН (т2), <sup>4</sup> J <sub>CP</sub> 2.6], 132.18 д [ипсо-С (т1), <sup>1</sup> J <sub>CP</sub> 99.6], 132.71 д [ипсо-С (М+т2), <sup>1</sup> J <sub>CP</sub> 99.4]	168.12 (m1), 168.57 (m2), 168.93 (M)

атоме азота конформеров M и m  $\Delta\delta_C = \delta_C$  (M) –  $\delta_C$  (m) последовательно уменьшается при переходе от NC<sup>4</sup>H<sub>2</sub>-группы к конечной группе CH<sub>3</sub>. Это позволило сделать отнесение сигналов метиленовых групп 9 и 10 в спектрах ЯМР <sup>13</sup>С амида **3** (табл. 4) [19]. Кроме того, у сигналов <sup>13</sup>С ядер  $\beta$ -C<sup>2</sup>H<sub>2</sub>-групп отсутствует расщепление на атоме фосфора, в от-

личие от дублетных сигналов этих ядер, наблюдаемых в спектрах вторичных аминов (табл. 1) [20, 21], а также N-алкил-N-(2-дифенилфосфинилэтил)-амидах дифенилфосфинилуксусной кислоты [19].

В области 128–133 м. д. наблюдаются по две пары дублетных сигналов (M + m1, m2) ядер  $^{13}$ С фенильных заместителей при атоме фосфора с

КССВ для *орто*- ( $^3J_{\rm CP}$  9.4–10.9 Гц), *мета*- ( $^2J_{\rm CP}$  11.3–11.9 Гц), *пара*- ( $^4J_{\rm CP}$  2.6–2.8 Гц) и (т1, М + т2) для *ипсо*- $^{13}$ С ( $^1J_{\rm CP}$  99.0–99.6 Гц) (рис. 3, табл. 4).

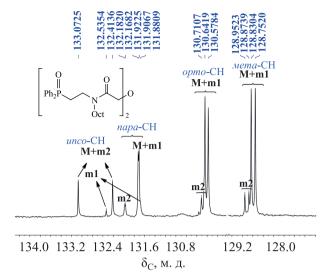
Углеродным ядрам С=О групп амидов **1–3** принадлежат три синглетных сигнала (М, m1и m2) в области 168.40–169.00 м. д. (табл. 4). Сделанное отнесение сигналов <sup>1</sup>Н и <sup>13</sup>С, значения химических сдвигов которых приведены в табл. 3 и 4, подтверждаются наличием соответствующих кросс-пиков в корреляционных спектрах НМВС.

Таким образом, реакцией хлорангидрида дигликолевой кислоты со вторичными N-алкил-N-(2-дифенил-фосфинилэтил)аминами синтезированы пентадентатные диамиды дигликолевой кислоты  $[Ph_2P(O)CH_2CH_2N(R)C(O)CH_2]_2O$ , где R=Me, Bu, Oct. По данным  $SMP^{-1}H$ ,  $^{13}C$  и  $^{31}P$ , в растворах  $CDCl_3$  полученные соединения находятся в виде двух конформеров в соотношении ~1.8:1 (R=Me) и 2.6: 1 (R=Bu, Oct). В молекуле минорного конформера протоны, ядра  $^{13}C$  и  $^{31}P$  являются магнитно неэквивалентными.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР  ${}^{1}$ H,  ${}^{13}$ C  $\{{}^{1}$ H $\}$  и  ${}^{31}$ P  $\{{}^{1}$ H $\}$  растворов реакционных смесей и исследованных соединений в CDCl<sub>3</sub> зарегистрированы на спектрометрах Advance III NanoBay и Bruker Avance<sup>TM</sup> 500 и 600. Рабочая частота составляет 300.28, 500.13 600.22 МГц (<sup>1</sup>H), 75.51, 125.77 и 150.925 МГц (<sup>13</sup>C) и 121.495, 202.46 и 242.974 МГц ( $^{31}$ P) соответственно. Для отнесения сигналов в спектрах ЯМР <sup>1</sup>Н и  $^{13}$ С были применены двумерные гомо-  $(^{1}H^{-1}H)$ и гетеро-  $(^{1}H-^{13}C)$  корреляционные методики из стандартной библиотеки программ Bruker, использующие импульсные полевые градиенты gs-COSY, gs-HSQC и gs-HMBC. Масс-спектры растворов полученных соединений в метаноле зарегистрированы на масс-спектрометре AmaZon Bruker Daltonik GmbH, режим сканирования Ultra-Scan положительной ионизации, диапазон регистрируемых элементов *m/z* 70–2200. Температуры плавления измерены укороченными термометрами Аншютца в специальном блоке с использованием капилляров.

Дихлорангидрид дигликолевой кислоты (Aldrich) был использован без дополнительной очистки. Органические растворители высушены известными методами [22].



**Рис. 3.** Фрагмент спектра  ${}^{13}\text{C}\{{}^{1}\text{H}\}$  раствора диамида **3** в CDCl<sub>3</sub>.

**2-Феноксиэтанол.** К нагретому до 80°C раствору фенолята натрия, приготовленному из 19.9 г (212 ммоль) фенола и 11.0 г (275 ммоль) NaOH в 17 мл Н<sub>2</sub>О, прибавили по каплям при перемешивании 17.9 г (15 мл, 223 ммоля) этиленхлоргидрина в течение 30 мин. Гетерогенную смесь нагревали при 90-95°C в течение 20 мин, затем охлаждали. Маслянистую жидкость темно-вишневого цвета декантировали и промывали водой (2×10 мл). Осадок растворяли в 15 мл воды, раствор экстрагировали СНСІ<sub>3</sub> (3×10 мл). Экстракт, объединенный с маслянистой жидкостью, сушили Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и упаривали в вакууме, остаток 24.6 г (84%) перегоняли. Выход 20.0 г (68%), т. кип. 134–136°C (18 мм рт. ст.) {т. кип. 128–130°С (20 мм рт. ст.) [23]}. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (300.28 МГц, CDCl<sub>3</sub>), δ, м. д. (*J*, Гц): 2.57 уш. с (1H, OH), 3.98 м (2H, CH<sub>2</sub>OH), 4.10 м (2H, CH<sub>2</sub>OPh), 6.95 д (2H, *opmo*-CH,  ${}^{3}J_{HH}$ 7.6), 7.00 т (1H, *napa*-CH,  ${}^{3}J_{HH}$  7.4), 7.32 д. д (2H, мета-СН,  ${}^{3}J_{\rm HH}$  7.2,  ${}^{3}J_{\rm HH}$  7.4 Гц). Спектр ЯМР  $^{13}$ С{ $^{1}$ H} (75.50 МГц, CDCl<sub>3</sub>),  $\delta_{C}$ , м. д.: 61.59 (CH<sub>2</sub>OH), 69.29 (CH<sub>2</sub>OPh), 114.76 (opmo-CH), 121.34 (пара-СН), 129.74 (мета-СН), 158.78 (ипсо-С).

**2-Феноксиэтилдифенилфосфиноксид** (7). Смесь 30.0 г (148 ммоль) дифенилфосфинистой кислоты [24] и 48 мл (37.1 г, 230 ммоль) гексаметилдисилазана перемешивали при 120°С в течение 1 ч, а затем при той же температуре в токе аргона прибавляли по каплям 19.7 г (126 ммоль) 2-феноксиэтилхлорида [23] в течение 30 мин. Смесь

нагревали при 180-200°C в течение 3 ч. отгоняя триметилхлорсилан (т. паров 57-97°С). После охлаждения смесь разбавляли CCl<sub>4</sub> (70 мл) и CHCl<sub>2</sub> (30 мл) и перемешивали при 40-50°C в течение 3 ч. К смеси добавляли 50 мл воды, органический слой отделяли, промывали последовательно насыщенным раствором  $K_2CO_3$  (5×10 мл)<sup>1</sup>,  $H_2O$  (2× 10 мл), 5%-ным раствором HCl (10 мл),  $H_2O$  (2× 10 мл), сушили Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и упаривали в вакууме. К остатку (39.2 г. масло желтого цвета) добавляли 50 мл Et<sub>2</sub>O, кристаллы отфильтровывали (38 г). По данным ЯМР  $^{31}$ Р{ $^{1}$ H}, продукт содержит 94% фосфиноксида 7 и 6% диоксида 9. Кристаллический продукт смешивали с EtOAc (100 мл), гетерогенничю смесь пропускали через колонку с 30 г SiO<sub>2</sub> и промывали EtOAc (10×50 мл). Элюат упаривали в вакууме. Остаток 35.5 г (88%) с т. пл. 103-105°С перекристаллизовали из EtOAc. Выход 34.9 г (86%), т. пл.105–106°С (т. пл. 105–106°С [25]). Спектр ЯМР <sup>1</sup>Н (300.28 МГц, CDCl<sub>3</sub>), δ, м. д.  $(J, \Gamma_{\rm H})$ : 2.86 д. т (2H, PCH<sub>2</sub>,  ${}^3J_{\rm HH}$  7.4,  ${}^2J_{\rm HP}$  11.7), 4.34 д. т (2H, CH<sub>2</sub>O,  ${}^{3}J_{HH}$  7.4,  ${}^{3}J_{HP}$  9.3), 6.73 д (2H, *opmo*- $CH_{OPh}$ ,  ${}^{3}J_{HH}$  8.6), 6.91 T (1H, napa- $CH_{OPh}$ ,  ${}^{3}J_{HH}$  7.4), 7.21 д. д (2H, мета-CH<sub>OPh</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> 7.3 Гц), 7.44–7.58 м (6H, мета-СН<sub>РРh</sub> + пара-СН<sub>РРh</sub>), 7.78 д. д. д (4H, opmo-CH<sub>PPh</sub>,  $^3J_{\rm HH}$  7.9,  $^4J_{\rm HH}$  1.6,  $^3J_{\rm HP}$  11.7). Спектр ЯМР  $^{13}$ С{ $^{1}$ H} (75.50 МГц, CDCl<sub>3</sub>),  $\delta_{\text{C}}$ , м. д. (J, Гц): 30.56 д (РСН<sub>2</sub>, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> 70.7), 61.58 (СН<sub>2</sub>О), 114.65 (орто-С<sub>ОРь</sub>), 121.28 (пара-С<sub>ОРь</sub>), 128.96 д (мета- $C_{PPh}$ ,  ${}^3J_{CP}$  12.0), 129.64 (мета- $C_{OPh}$ ), 130.99 д (орто- $C_{\text{PPh}}$ ,  ${}^2J_{\text{CP}}$  9.6), 132.25 д (*napa*- $C_{\text{PPh}}$ ,  ${}^4J_{\text{CP}}$  3.1) 132.63 д  $(unco-C_{PPh}, {}^{1}J_{CP} 100.6), 158.18 (unco-C_{OPh}).$  Спектр ЯМР  $^{31}$ Р{ $^{1}$ H} (121.56 МГц, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta_{P}$  29.9 м. д. Масс-спектр, m/z ( $I_{\text{отн}}$ , %): 323 (23) [M + H]<sup>+</sup>, 345  $(95) [M + Na]^+, 667 (34) [2M + Na]^+.$ 

Оставшееся на колонке вещество элюировали метанолом, элюат упаривали в вакууме, остаток 2.1 г (6%) с т. пл. 265–268°С перекристаллизовали из этанола. Получено 1.4 г (4%) диокиси 9 с т. пл. 268–269°С (т. пл. 269–279°С [14]). Спектр ЯМР  $^{1}$ Н (CDCl<sub>3</sub>, 600.22 МГц),  $\delta$ , м. д. (J, Гц): 2.49 с и 2.50 с (4H, CH<sub>2</sub>P, два конформера), 7.42 д. д (8H, мета-СH,  $^{3}J_{\rm HH} = ^{4}J_{\rm HP} = 7.5$ ), 7.47 д. д (4H, пара-СH,  $^{3}J_{\rm HH} = ^{5}J_{\rm HP} = 7.4$ ), 7.68 д. т (8H, орто-СН,  $^{3}J_{\rm HH} = ^{4}J_{\rm HP} = 6.9$ ,  $^{3}J_{\rm HP}$  5.2). Спектр ЯМР  $^{13}$ С ( $^{1}$ Н) (150.925 МГц, CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ <sub>С</sub>, м. д. (J, Гц): 21.44 д. д

и 21.88 д. д (СН<sub>2</sub>P,  ${}^{1}J_{\text{CP}} = {}^{2}J_{\text{CP}} = 31.4$ , два конформера), 128.86 два перекрывающихся дублета (*мета*-СН,  ${}^{3}J_{\text{CP}}$  5.9), 130.77 два перекрывающихся дублета (*орто*-СН,  ${}^{2}J_{\text{CP}}$  4.8), 131.89 д (*ипсо*-С,  ${}^{1}J_{\text{CP}}$  100.2), 132.09 с (*пара*-СН). Спектр  ${}^{31}\text{P}\{{}^{1}\text{H}\}$  (121.56 МГц, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta_{\text{P}}$  32.8 м. д. Масс-спектр, m/z ( $I_{\text{OTH}}$ , %): 431 (20) [ $M+\text{H}]^{+}$ , 453 (100) [ $M+\text{Na}]^{+}$ .

N-Метил-N-(2-дифенилфосфинилэтил)амин (4). Смесь 4.00 г (12.4 ммоль) дифенил-(2-феноксиэтил)фосфиноксида 7, 4.3 мл 40%-ного раствора (3.86 г, 124.0 ммоль) метиламина и 50%-ного водного раствора 1.1 г (18 6 ммоль) КОН в 10 мл ДМСО перемешивали в течение 1 ч при 70°С. Степень превращения исходного оксида 7 контролировали методом ЯМР <sup>31</sup>Р. Смесь разбавляли 10 мл воды, экстрагировали СНСІ<sub>3</sub> (3×15 мл), экстракт тщательно промывали 30%-ным раствором КОН (3×10 мл), сушили Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и упаривали в вакууме. Остаток выдерживали $^2$  при  $50^{\circ}$ С (1 мм рт. ст.) в течение 1 ч и растворяли в 16 мл 5%-ного раствора HCl. Раствор промывали бензолом (3×10), подщелачивали насыщенным раствором К<sub>2</sub>СО<sub>3</sub> до рН 12 и экстрагировали СНСІ<sub>3</sub> (3×10 мл). Экстракт промывали насыщенным раствором К<sub>2</sub>СО<sub>3</sub> (10 мл), сушили Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и упаривали в вакууме. Остаток очищали на колонке с SiO<sub>2</sub> марки Fluka (70-230 меш, 60 Å) в системе СНСl<sub>3</sub>-СH<sub>3</sub>OH, 20:2. Выход 2.80 г (87%), т. пл. 61-63°С (т. пл. 28-30°С [26]). Данные ЯМР  $^{1}$ H,  $^{13}$ С и  $^{31}$ Р приведены в табл. 1. Масс-спектр, m/z ( $I_{\text{отн}}$ , %): 260 (100) [M + H]<sup>+</sup>, 282  $(12) [M + Na]^+, 519 (94) [2M + H]^+, 541 (80) [2M +$ Na]<sup>+</sup>. Найдено, %: С 69.29; Н 7.11; N 5.42; Р 12.00. С<sub>15</sub>H<sub>18</sub>NOP. Вычислено, %: С 69.48; Н 7.00; N 5.40; P 11.95.

**N-Бутил-N-(2-дифенилфосфинилэтил)-амин (5)** получали аналогично из 6.0 г 18.6 ммоль) фосфиноксида 7 и 13.6 г (18 мл, 186.0 ммоль) *н*-бутиламина, 50%-ного водного раствора 1.6 г (27.9 ммоль) КОН и 15 мл ДМСО. Выход 5.0 г (89%), т. пл. 67–68°С (т. пл. 64–65°С [27]). Данные ЯМР  $^{1}$ H,  $^{13}$ C и  $^{31}$ P приведены в табл. 1. Массспектр, m/z ( $I_{\text{отн}}$ , %): 302 (100) [M + H] $^{+}$ , 324 (33) [M + Na] $^{+}$ , 340 (9) [M + K] $^{+}$ , 603 (18) [2M + H] $^{+}$ , 625 (11) [2M + Na] $^{+}$ .

N-Октил-N-(2-дифенилфосфинилэтил)амин (6) получали аналогично из 6.2 г (19.1 ммоль)

Органический слой промывали до тех пор, пока при подкислении промывных вод не перестала выпадать Рh, Р(O)ОН.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Для удаления остатков ДМСО в ловушку, охлаждаемую жидким азотом.

фосфиноксида 7 и 14.8 г (19 мл, 114.6 ммоль) H-октиламина, 50%-ного водного раствора 1.6 г (28.6 ммоль) КОН и 15 мл ДМСО (70°С, 3 ч). После очистки на колонке амин **6** (5.6 г, 82%) перекристаллизовывали из EtOAc. Выход 5.0 г (74%), т. пл. 79.5–80.5°С (т. пл. 35°С [21]). Данные ЯМР  $^{1}$ H,  $^{13}$ C и  $^{31}$ P приведены в табл. 1. Масс-спектр, m/z ( $I_{\text{отн}}$ , %): 358 (99) [M + H] $^{+}$ , 380 (40) [M + Na] $^{+}$ , 715 (12) [2M + H] $^{+}$ , 737 (13) [2M + Na] $^{+}$ . Найдено, %: С 73.99; H 8.99; N 4.01; P 8.47.  $C_{22}$ H $_{32}$ NOP. Вычислено, %: С 73.92; H 9.02; N 4.00; P 8.66.

Бис[N-метил-N-(2-дифенилфосфинилэтил)]амид дигликолевой кислоты (1). К раствору 2.90 г (11.2 ммоль) N-метил-N-(2-дифенилфосфинилэтил)амина 4 и 1.81 г (2.5 мл, 17.8 ммоль) Et<sub>3</sub>N в 20 мл безводного CHCl<sub>3</sub> при -10-0°C очень медленно прибавляли по каплям при перемешивании в токе аргона 1.02 г (6.0 ммоль) дихлорангидрида дигликолевой кислоты в 4 мл безводного СНСІ<sub>3</sub>. Смеси дали нагреться до комнатной температуры (1.5 ч), а затем нагревали при 40-50°C в течение 4 ч и оставляли на ночь. Смесь разбавляли 20 мл воды и 10 мл СНСІ3, слои разделяли. Водный слой экстрагировали хлороформом (2×10 мл), объединенный экстракт промывали 2%-ной соляной кислотой (2×15мл), затем насыщенным раствором  $K_2CO_3$  (2×15мл), сушили  $Na_2SO_4$  и упаривали в вакууме. Остаток 3.50 г (101%), масло желтого цвета, очищали методом колоночной хроматографии на силикагеле марки (Aldrich, 13–270 меш, 60 Å) в системе CHCl<sub>3</sub>-MeOH, 20:1-20:2. Получено 3.00 г (89%) диамида 1 в виде густого бесцветного масла. Данные спектров ЯМР <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>С и <sup>31</sup>Р приведены в табл. 2 и 3. Найдено, %: C 63.82; H 6.82; N 4.29; P 9.91.  $C_{34}H_{38}N_2O_5P_2 \times 1.3H_2O$ . Вычислено, %: C63.81; H 6.40; N 4.38; P 9.68.

**Бис**[N-бутил-N-(2-дифенилфосфинилэтил)]-амид дигликолевой кислоты (2) получали аналогично из  $1.70 \, \Gamma$  ( $5.6 \, \text{ммоль}$ ) амина  $5, 0.86 \, \Gamma$  ( $1.18 \, \text{мл}$ ,  $8.5 \, \text{ммоль}$ )  $Et_3N$  и  $0.51 \, \Gamma$  ( $3.0 \, \text{ммоль}$ ) дихлорангидрида дигликолевой кислоты. Выделено  $2.40 \, \Gamma$  густого масла желтого цвета, после очистки которого на колонке с  $SiO_2$  получено  $1.52 \, \Gamma$  (77%) диамида  $2 \, \text{в}$  виде густого бесцветного масла. Данные спектров ЯМР  $^1$ H,  $^{13}$ C и  $^{31}$ P приведены в табл.  $2 \, \text{и}$  3. Найдено, %: С 66.73; H 7.64; N 4.02; P 8.98.  $C_{40}H_{50}N_2O_5P_2 \times H_2O$ . Вычислено, %: С 66.84; H 7.29; N 3.90; P 8.62.

**Бис**[N-октил-N-(2-дифенилфосфинилэтил)]- амид дигликолевой кислоты (3) получали аналогично из 2.11 г (5.9 ммоль) амина 6, 0.91 г (1.3 мл, 9.0 ммоль)  $Et_3$ N и 0.54 г (0.4 мл, 3.2 ммоль) дихлорангидрида дигликолевой кислоты. Выделено 2.40 г масла желтого цвета, после очистки которого на колонке с  $SiO_2$  в системе CHCl<sub>3</sub>—MeOH 40:0.2—40:2 получено 1.95 г (85%) диамида 3 в виде густого бесцветного масла. Данные спектров ЯМР  $^1$ H,  $^{13}$ C и  $^{31}$ P приведены в табл. 2 и 3. Найдено, 9: C 68.66; H 8.34; N 3.15; P 7.49.  $C_{48}H_{66}N_2O_5P_2 \times 1.5H_2O$ . Вычислено, 9: C 68.66; H 8.28; N 3.34; P 7.38.

#### ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации с использованием научного оборудования Центра коллективного пользования Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» и Центра исследования строения молекул Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН.

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Ansari S.A., Pathak P., Mohapatra P.K., Manchanda V.K. // Chem. Rev. 2012. Vol. 112. N 3. P.1751. doi 10.1021/cr200002f
- Stephan H., Gloe K., Beger J., Muhl P. // Solv. Extr. Ion Exch. 1991. Vol. 9. N 3. P. 459. doi 10.1080/07366299108918064
- 3. *Sasaki Y., Suzuki S., Tachimori S., Kimura T.* // Proc. Int. Conf. Global. New Orlean, 2003. Vol. 2. P. 1266.
- 4. *Sypula M., Wildem A., Schreinemachers C., Modolo G. //*Proc. First ACSEPT Int. Workshop, Lisbon, 2010. http://
  www.acsept.org.
- 5. Leoncini A., Mohapatra P.K., Bhattacharyya A., Raut D.R., Senqupta A., Verma P.K., Tiwari N., Bhattacharyya D., Jha S., Wonda A.M., Huskens J., Verboom W. // Dalton Trans. 2016. Vol. 45. N 6. P. 2476. doi 10.1039/C5DT04729C
- Mohapatra P.K., Senqupta A., Iqbal M., Huskens J., Verboom W. // Inorg. Chem. 2013. Vol. 52. N 5. P. 2533. doi 10.1021/ic302497k
- Iqbal M., Huskens J., Verboom W., Sypula M., Modolo G. // Supramol. Chem. 2010. Vol. 22. N 11–12. P. 827. doi 10.1080/10610278.2010.506553

- Turanov A.N., Karandashev V.K., Kharlamov A.V., Bondarenko N.A. // Solv. Extr. Ion Exch. 2014. Vol. 32. N 5. P. 492. doi 10.1080/07366299.2014.908584
- 9. *Skinner W.A., Rosentreter U., Elward T. //* J. Pharm. Sci. 1982. Vol. 71. N 7. P. 837. doi 10.1002/jps.2600710735
- Narita H., Yaita T., Tamura K., Tachimori S. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 1999. Vol. 239. N 2. P. 381. doi 10.1007/BF02349516
- 11. *Liu J.-F., Yang H.-J., Wang W., Li Zh.* // J. Chem. Eng. Data. 2008. Vol. 53. N 9. P. 2189. doi 10.1021/je800434j
- 12. Швецов И.К., Трухляев П.С., Калистратов В.А., Кулажко В.Г., Харитонов А.В., Антошин А.Э., Цветков Е.Н. // Радиохимия. 1989. Т. 3. № 2. С. 63.
- 13. Бондаренко Н.А., Царькова К.В., Белусь С.К., Артюшин О.И. // Тезисы докл. научн. конф., посвященной 115-летию со дня рождения академика Б.А. Арбузова. Казань, 2018. С. 72.
- 14. Бондаренко Н.А., Рудомино М.В., Цветков Е.Н. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1990. № 9. С. 2180; Bondarenko N.A., Rudomino M.V., Tsvetkov E.N. // Russ. Chem. Bull. 1990. Vol. 39. N 9. P. 1989. doi 10.1007/BF00958287
- 15. Бондаренко Н.А. // ЖОХ. 1999. Т. 69. Вып. 7. С. 1058; Bondarenko N.A. // Russ. J. Gen. Chem. 1999. Vol. 69. N 7. C. 1016.
- 16. *Бондаренко Н.А., Цветков Е.Н.* // ЖОХ. 1989. Т. 59. Вып. 7. С. 1533.
- 17. Евреинов В.И., Баулин В.Е., Вострокнутова З.Н., Цветков Е.Н. // Изв. АН. Сер. хим. 1993. № 3. С. 518; Evreinov V.I., Baulin V.E., Vostroknutova Z.N., Tsvetkov E.N. // Russ. Chem. Bull. 1993. Vol. 42. N 3. P. 472. doi 10.1007/BF00 698434
- 18. Turanov A.N., Karandashev V.K., Kharlamov A.N., Bondarenko N.A., Khvostikov V.A. // Solv. Extr.

- Ion Exch. 2019. Vol. 37. N 1. P. 65. doi 10.1080/07366299.2019.1592923
- 19. Бондаренко Н.А., Белусь С.К., Артюшин О.И., Перегудов А.С. // ЖОХ. 2020. Т. 90. Вып. 12. С. 1867; Bondarenko N.A., Belus' S.K., Artyushin O.I., Peregudov A.S. // Russ. J. Gen. Chem. 2020. Vol. 90. N 12. P. 2273. doi 10.1134/S1070363220120099
- Rahman M.S., Steed J.W., Hii R.R. // Synthesis. 2000.
   N 9. P. 1320. doi 10.1055/s-2000-6422
- 21. *Matveeva E.V., Petrovskii P.V., Klemenkova Z.S., Bondarenko N.A., Odinets I.L.* // Comptes Rendus Chimie. 2010. Vol. 13. N 8–9. P. 964. doi 10.1016/j. crci.2010.03.005
- 22. Гордон А.Д., Форд Р.А. Спутник химика. М.: Мир, 1976. 541 с.; Gordon A.J., Ford R.A. The Chemists Companion: A Handbook of Practical Date, Techniques and References. Wiley. New York. 1972.
- 23. Földeák S., Czombos J., Matkovics B., Pórszász J. // Acta Phys. Chem. Szeged. 1963. Vol. 9. N 3–4. P. 134.
- 24. Бондаренко Н.А., Харламов А.В., Вендило А.Г. // Изв. AH. Сер. хим. 2009. № 9. С. 1814; Bondarenko N.A., Kharlamov A.V., Vendilo A.G. // Russ. Chem. Bull. 2009. Vol. 58. N 9. P. 1872. doi 10.1007/s11172-009-0256-3
- Shutt J.R., Trippett S. // J. Chem. Soc. (C). 1969. N 15.
   P. 2038. doi 10.1039/J39690002038
- 26. Туранов А.Н., Карандашев В.К., Бондаренко Н.А., Уринович Е.М., Цветков Е.Н. // ЖНХ. 1996. Т. 41. № 10. С. 1742; Turanov A.N., Karandashev V.K., Bondarenko N.A., Urinovich E.M., Tsevtkov E.N. // Russ. J. Inorg. Chem. 1996. Vol. 41. N 10. P. 1658.
- Horner L., Lindel H. // Phosphorus, Sulfur, Silicon, Relat. Elem. 1984. Vol. 20. N 2. P. 161. doi 10.1080/03086648408077624

# Novel Bis[N-Alkyl-N-(2-diphenylphosphinylethyl)]diglycolamides: Syntheses and NMR Spectroscopy Studies

N. A. Bondarenko<sup>a,b,\*</sup>, K. V. Tcarkova<sup>a,b</sup>, S. K. Belys<sup>b</sup>, O. I. Artyushin<sup>c</sup>, and A. S. Peregudov<sup>c</sup>

<sup>a</sup> Institute of Chemical Reagents and High Purity Chemical Substances of National Research Centre "Kurchatov Institute", Moscow, 107076 Russia

<sup>b</sup> National Research Centre "Kurchatov Institute", Moscow, 123182 Russia
<sup>c</sup> A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of Russian Academy of Sciences, 119991 Moscow, Russia
\*e-mail: bond039@mail.ru

Received November 2, 2020; revised November 2, 2020; accepted November 22, 2020

Pentadentate bis[*N*-alkyl-*N*-(2-diphenylphosphinylethyl)]diglycolamides [Ph<sub>2</sub>P(O)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N(R)C(O)CH<sub>2</sub>]<sub>2</sub>O, where R Me, Bu, Oct, were synthesized by reaction of diglycolyl chloride with *N*-alkyl-*N*-(2-diphenylphosphinylethyl)amines Ph<sub>2</sub>P(O)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NHR obtained by reacting diphenyl(2-phenoxyethyl)phosphine oxide with primary alkylamines in DMSO in the presence of an aqueous alkali. Structure of the prepared compounds was studied by <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C and <sup>31</sup>P NMR spectroscopy.

**Keywords**: diglycolamides, amidation, *O*-trimethylsilyldiphenylphosphinite, diphenyl(2-phenoxyethyl)phosphine oxide, *N*-alkyl-*N*-(2-diphenylphosphinylethyl)amines, pentadentate bis-[*N*-alkyl-*N*-(2-diphenylphosphinylethyl)]diglycol-amides, NMR spectroscopy

УДК 547.979.057:661.7.091

### СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПЕНТАЦЕН-2,3-ДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ И МЕТАЛЛОПОРФИРАЗИНОВ НА ИХ ОСНОВЕ

© 2021 г. С. А. Знойко\*, Т. В. Кустова, Е. И. Павлова, Е. А. Данилова, А. В. Борисов

Научно-исследовательский институт химии макрогетероциклических соединений Ивановского государственного химико-технологического университета, пр. Шереметевский 7, Иваново, 153000 Россия \*e-mail: znoykosa@yandex.ru

Поступило в Редакцию 21 октября 2020 г. После доработки 21 октября 2020 г. Принято к печати 10 ноября 2020 г.

Впервые синтезированы 6,13-диметокси-5,7,12,14-тетраоксо-5,7,12,14-тетрагидропентацен-2,3-дикарбоновая кислота и ее 1,4-дихлорпроизводное. При нагревании этих соединений с ацетатами никеля или кобальта в присутствии мочевины получены соответствующие порфиразины никеля и кобальта. Обсуждаются спектральные свойства новых соединений.

**Ключевые слова**: пентацен-2,3-дикарбоновые кислоты, порфиразины, тетраантрахинонпорфиразины, электронные спектры поглощения

DOI: 10.31857/S0044460X21020062

Аннелированные фталоцианины с расширенной сопряженной  $\pi$ -электронной системой обладают уникальными электронооптическими свойствами [1, 2], в частности, поглощением в ближней ИК области [3], химической и термической стойкостью, что позволяет рассматривать эти соединения в качестве новых материалов для нанотехнологии и других областей [4, 5]. Ранее были получены 9,10-диоксо-9,10-дигидроантрацен-2,3-дикарбоновые кислоты с различными заместителями в антрахиноновом ядре и тетраантрахинонпорфиразины на их основе, которые проявляют свойства кубовых, прямых красителей [6], жидкокристаллических материалов [7–9].

Информация о тетраантрахинонпорфиразинах, аннелированных с ароматическими хинонами, отсутствует. В связи с этим нами проведен синтез и исследованы физико-химические свойства металлопорфиразинов на основе 6,13-диметокси-5,7,12,14-тетраоксо-5,7,12,14-тетрагидропентацен-2,3-дикарбоновой кислоты и ее 1,4-дихлорпроизводного. В основу синтеза положена методика [6], включающая стадии ацилиро-

вания 1,4-диметоксиантрахинона пиромеллитовым диангидридом 1 и его дихлорпроизводным 2 с последующей внутримолекулярной циклизацией интермедиатов — 5-(антраценилкарбонил)бензол-1,2,4-трикарбоновых кислот 3, 4 — в 6,13-диметокси-5,7,12,14-тетрагидропентацен-2,3-дикарбоновую кислоту 5 и ее 1,4-дихлорпроизводное 6 (схема 1).

Реакцию 1,4-диметоксиантрахинона с пиромеллитовым диангидридом 1 или с его дихлорпроизводным 2 проводили в присутствии катализатора — безводного хлорида алюминия — в среде гептана при комнатной температуре. Соединения 3, 4 подвергали внутримолекулярной циклизации при 120°С в течение 8 ч в присутствии моногидрата  $H_2SO_4$ . Кислоты 3—6 охарактеризованы на основании данных элементного анализа, электронной, ИК и ЯМР  $^1$ Н спектроскопии, хромато-масс-спектрометрии.

По данным элементного анализа, кислоты **3–6** существуют в форме гидратов, на каждую карбоксигруппу приходится по 3 молекулы воды. В ИК

спектрах трикарбоновых кислот 3, 4 обнаружены характерные для всех замещенных тримеллитовых кислот полосы, соответствующие колебаниям связей O—H в области 3450—3550 см $^{-1}$ , а также связей C=O при 1700—1710 см $^{-1}$  [6, 10]. Кроме того, присутствуют полосы поглощения, соответствующие колебаниям связей C—H метильных групп в области 2850—2930 см $^{-1}$ . В спектре соединения 4 наблюдается полоса валентных колебаний связи C—Cl при 767 см $^{-1}$ .

ИК спектры пентацен-2,3-дикарбоновых кислот **5**, **6** подобны ИК спектрам трикарбоновых кислот **3** и **4**, однако полоса поглощения связи О–Н менее интенсивна. В спектре 1,4-дихлорпроизводного **6** присутствует полоса валентных колебаний связи С–СІ при 777 см<sup>-1</sup>, смещенная в область бо́льших длин волн по сравнению с исходным соединением **4**. В ИК спектрах соединений **5** и **6** сохраняются полосы валентных колебаний С–Н связей метильных групп (2800–2900 см<sup>-1</sup>) и связей С=О (1700–1720 см<sup>-1</sup>).

В спектрах ЯМР <sup>1</sup>Н кислот **3–6** в области наиболее слабого поля обнаружены сигналы протонов карбоксигрупп, введение атомов хлора (соединения **4**, **6**) приводит к сдвигу этих сигналов в область более слабого поля (12–13 м. д.) по сравнению с соединениями **3**, **5** (10.6–10.8 м. д.). В спектрах соединений **3–6** в области сильного поля (2.00–2.50 м. д.) находятся сигналы протонов метоксигрупп 1,4-диметоксиантрахинонового фрагмента.

Сигнал протона  $H^{3'}$  диметоксиантрахинонового фрагмента в соединениях **3** и **4** находится при 8.36 м. д. Сигналы протонов  $H^{6',9'}$  незамещенного бензольного кольца 1,4-диметоксиантрахинонового фрагмента фиксируются в области 8.18–8.21 м. д. в виде дублета, а протонов  $H^{7',8'}$  – при 7.70–7.40 м. д. в виде мультиплета.

В спектрах ЯМР  $^{1}$ Н дикарбоновых кислот **5**, **6** отсутствует сигнал протона  $H^{3'}$  диметоксиантрахинонового фрагмента, что свидетельствует об успешном протекании реакции внутримолекулярной циклизации. Сигналы протонов  $H^{8,11}$  и  $H^{9,10}$  ( $H^{6',9'}$  и  $H^{7',8'}$  в спектре соединений **3**, **4**) фиксируются в области 8.18-8.21 и 8.60-8.36 м. д. соответственно.

На хроматограмме соединения **5** наблюдается один пик, что указывает на индивидуальность соединения. Судя по масс-спектру, соединение **5** в ходе эксперимента подверглось деструкции, поскольку пик молекулярного иона с m/z 486, отсутствует. Наблюдаются пики продуктов его фрагментации: пик с m/z 446 соответствует продукту декарбоксилирования пентацен-2,3-дикарбоновой кислоты (удаление одной карбоксигруппы); пик с m/z 426 принадлежит пентацен-2,3-дикарбальдегиду с одной метоксигруппой; наиболее интенсивный пик с m/z 355 принадлежит осколочному иону 2-метил-5,7,12,14-тетрагидропентацен-5,7,12,14-тетраона.

№	М	λ, hm (lgε)				
λıΩ	M	CHCl <sub>3</sub>	ДМФА	NaOH	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	
3	_	442 (5.06)	438 (4.88)	_	509, 551	
4	_	437 (5.02)	434 (4.90)	_	509, 551	
5	_	440 (5.02)	436 (4.89)	541, 571	510, 550	
6	_	437 (5.00)	433 (4.90)	543, 570	509, 550	
7a	Со	_	562, 681	_	762	
7b	Ni	_	562, 683	_	767	
8a	Co	_	560, 679	_	760	

Положения полос поглощения в электронных спектрах поглощения соединений 3-8

Благодаря растворимости соединений **3**–6 в ДМФА, хлороформе и в концентрированной серной кислоте были получены их электронные спектры поглощения (ЭСП) (см. таблицу). Светопоглощение синтезированных соединений обусловлено наличием фрагмента 1,4-диметоксиантрахинона. Ацилирование 1,4-диметоксиантрахинона пиромеллитовым диангидридом и его дихлопроизводным, как и аннелирование остатком с нафтохинондикарбоновой кислоты, приводят к батохромному смещению полосы поглощения на 3–5 нм.

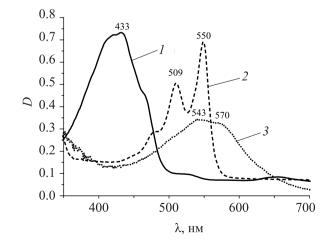
В ЭСП соединений **3**, **4** в ДМФА присутствует полоса поглощения в видимой области при 483—488 нм (см. таблицу, рис. 1). Положение полос поглощения в ЭСП трикарбоновых кислот **3**, **4** и пентацен-2,3-дикарбоновых кислот **5**, **6** практически идентично.

В концентрированной серной кислоте происходит значительный батохромный сдвиг основной полосы поглощения, связанный с протонированием пентаценового фрагмента по атомам кислорода [11], появляются две интенсивные разрешенные полосы поглощения при 509 и 550 нм с колебательным спутником при 462 нм (рис. 1). Известно, что в спектре хинизарина в конц. Н<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> также присутствуют три полосы при 485, 522 и 565 нм [11], т. е. аннелирование этого соединения с фрагментами 5,6-диоксо-5,6-дигидронафталин-2,3-дикарбоновой кислоты или ее 1,4-дихлорпроизводного сопровождается гипсохромным сдвигом длинноволновых полос поглощения.

Таким образом, в ЭСП синтезированных соединений в видимой области наблюдается уширенная полоса поглощения, претерпевающая батохромный сдвиг в зависимости от природы растворителя в ряду ДМФА <  $H_2SO_4$  <  $NH_4OH$ . Спектраль-

ные характеристики соединений **3**, **4** аналогичны. Следовательно, введение атомов хлора и переход от 5-(антраценилкарбонил)бензол-1,2,4-трикарбоновых кислот к полученным на их основе пентацен-2,3-дикарбоновым кислотам **5**, **6** не оказывает влияния на положение полос в ЭСП. Соединения **3**, **4** способны окрашивать полимерные материалы в оранжевый цвет, придавая образцам полистирола равномерную яркую окраску.

Синтез металлопорфиразинов **7a**, **6**, **8a** из 6,13-диметокси- или из 6,13-диметокси- 5,7,12,14-тетраоксо-1,4-дихлор-5,7,12,14-тетрагидропентацен-2,3-дикарбоновых кислот **5**, **6** проводили «мочевинным» методом (схема 2). Соединения **5** или **6** сплавляли с ацетатом кобальта или никеля в присутствии мочевины, хлорида и молибдата аммония, используемых в качестве катализаторов, при 195°С в течение 2 ч. Получить соединение **86**, также как и подобные комплексы с медью, не удалось.

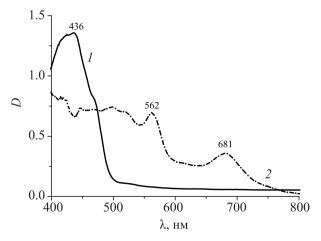


**Рис. 1**. ЭСП соединения **6** в различных растворителях: I-ДМФА, 2-конц.  $\mathrm{H_2SO_4}, 3-10\%$ -ный  $\mathrm{NH_4OH}.$ 

#### Схема 2.

M = Co(a), Ni(6); X = H(5, 7), Cl(6, 8).

Комплексы **7a**, **б**, **8a** — темно-фиолетовые порошки, нерастворимые в воде, хлороформе и ацетоне, ограниченно растворимые в ДМСО и ДМФА, хорошо растворимые в конц.  $H_2SO_4$ . По данным элементного анализа, они представляют собой кристаллогидраты, содержащие до 8 молекул воды на каждую молекулу металлопорфиразина.



**Рис. 2**. ЭСП соединений **5** (1) и **7a** (2) в ДМФА.

ИК спектры металлопорфиразинов **7a**, **6**, **8a** аналогичны спектрам соответствующих дикарбоновых кислот **5**, **6**, но в них появляются полосы валентных колебаний фталоцианинового скелета [12]. В спектре ЯМР <sup>1</sup>Н соединения **76** в дейтерированном диметилсульфоксиде отсутствует сигнал в области наиболее слабого поля (10–13 м. д.), зафиксированный в спектре исходной пентацен-2,3-дикарбоновой кислоты **5** и принадлежащий протонам карбоксигрупп, что указывает на отсутствие в исследуемом образце примеси исходного соединения **5**. Сигналы протонов H<sup>8,11</sup> и H<sup>9,10</sup> незамещенных бензольных циклов наблюдаются при 8.20–8.03 и 7.90–7.58 м. д. соответственно.

В ЭСП металлопорфиразинов **7a**, **6**, **8a** в длинноволновой области (680–682 нм) появляется полоса Q, а в коротковолновой области — полоса, вызванная электронными переходами в хромофорной системе пентацена (рис. 2). Поглощение соединения **7a** в области 400–500 нм заметно отличается от ЭСП исходной кислоты **5**, появляется новая полоса при 562 нм. В ЭСП в конц. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

батохромный сдвиг полосы Q на ~80 нм связан с протонированием *мезо*-атомов азота порфиразинового макрокольца (см. таблицу). Его глубина несколько меньше, чем для незамещенного фталоцианина, но заметно превышает величину сдвига, зафиксированную для тетраантрахинонопорфиразинов [6–9]. Положение полосы поглощения пентаценовых фрагментов практически не изменяется по сравнению с исходным соединением 5.

Таким образом, на основе двух новых пентацен-2,3-дикарбоновых кислот получены 3 металлокомплекса пентаценаннелированных порфиразинов с кобальтом и никелем. Обнаружен небольшой батохромный сдвиг длинноволновых полос поглощения пентацендикарбоновых кислот по сравнению со спектром 1,4-диметоксиантрахинона в органических растворителях и гипсохромный сдвиг в конц.  $H_2SO_4$ . В ЭСП металлопорфиразинов наблюдается поглощение как четырех аннелированных фрагментов 1,4-диметоксиантрахинона, так и полосы Q порфиразинового хромофора.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Электронные спектры поглощения в органических растворителях регистрировали на спектрофотометре Hitachi U-2001 при комнатной температуре в диапазоне длин волн 400–900 нм. ИК спектры записывали на спектрофотометре Avatar 360 FT-IR в области 4000–400 см $^{-1}$  в таблетках с бромидом калия. Спектры ЯМР  $^{1}$ Н растворов соединений в ДМСО- $d_{6}$  и в CDCl $_{3}$  сниамли на приборе Bruker DRX-500, внутренний стандарт – ТМС. Данные элементного анализа регистрировали на элементном анализаторе FlashEA $^{TM}$  1112. Хромато-масс-спектр регистрировали на хромато-масс-спектрометре Saturn 2000К.

Общая методика синтеза соединений 3, 4. Смесь 0.046 моль пиромеллитового диангидрида 1 или его дихлорпроизводного 2 и 0.051 моль (13.7 г) 1,4-диметоксиантрахинона растворяли в 25 мл гептана, затем прибавляли 0.12 моль (16.12 г) безводного хлорида алюминия и выдерживали 2 ч при комнатной температуре, интенсивно перемешивая до появления ярко-оранжевой окраски. Реакционную массу нагревали 8 ч при 80°С, затем кипятили 4 ч. После охлажде-

ния и отгонки растворителя смесь обрабатывали 200 мл насыщенного раствора соды для разложения комплексов кислот 3 и 4 с хлористым алюминием. Осадок отфильтровывали и промывали конц. НСІ до появления бесцветных фильтратов, сушили при 60°С на воздухе. Продукт реакции экстрагировали ацетоном, после чего растворитель удаляли. Соединения 3, 4 представляли собой темно-красные порошки, не растворимые в соляной кислоте, воде и в водно-щелочных средах, хорошо растворимые в ацетоне, хлороформе и ДМФА.

**5-[(1,4-Диметокси-9,10-диоксо-9,10-дигидроантрацен-2-ил)карбонил]бензол-1,2,4-трикар-боновая кислота (3)** получена с использованием 10 г пиромеллитового диангидрида **1**. Выход 25.0 г (83%), т. разл. 251–253°С. ИК спектр, v, см<sup>-1</sup>: 3299 (О–Н), 2985, 2867 (СН<sub>3</sub>), 1712 (С=О). Спектр ЯМР  $^{1}$ Н,  $\delta$ , м. д.: 2.46 с (6H, CH<sub>3</sub>), 7.74–7.46 м (2H, H<sup>7′,8′</sup>), 8.14–8.12 м (2H, H<sup>6′,9′</sup>), 8.28–8.24 м (2H, H<sup>3,6</sup>), 9.71 с (1H, H<sup>3′</sup>), 10.21 с (3H, COOH). Найдено, %: С 47.87; H 5.23.  $C_{26}H_{16}O_{11}$ .9H<sub>2</sub>O. Вычислено, %: С 46.85; H 5.14. (вычислено для  $C_{26}H_{16}O_{11}$ , %: С 62.03; H 2.98).

**5-[(1,4-Диметокси-9,10-диоксо-9,10-дигидро-антрацен-2-ил)карбонил]-3,6-дихлорбензол-1,2,4-трикарбоновая кислота (4)** синтезирована с использованием 13 г дихлорпиромеллитового диангидрида **2**. Выход 28.7 г (79%), т. разл. 286–288°С. ИК спектр, v, см $^{-1}$ : 3520 (О–Н), 2929, 2850 (СН<sub>3</sub>), 1707 (С=О), 767 (С–Сl). Спектр ЯМР  $^{1}$ Н,  $\delta$ , м. д.: 2.44 с (6H, CH<sub>3</sub>), 7.74–7.55 м (2H, H $^{7',8'}$ ), 8.16–8.14 м (2H, H $^{6',9'}$ ), 8.26 с (1H, H $^{3'}$ ), 12.74 с (3H, COOH). Найдено, %: С 40.78; H 4.40. С $_{26}$ Н $_{14}$ Сl $_{2}$ О $_{11}$ ·9Н $_{2}$ О. Вычислено, %: С 42.46; H 4.39 (вычислено для С $_{26}$ Н $_{14}$ Сl $_{2}$ О $_{11}$ , %: С 54.47: Н 2.46).

Общая методика синтеза соединений 5, 6. 50 мл моногидрата  $H_2SO_4$  нагревали до 130°С, после чего вносили при интенсивном перемешивании в течение 15 мин 5 г соединения 3 или 4. Полученную смесь выдерживали 5 ч при 150°С, после чего реакционную массу охлаждали. Осадок растворяли при нагревании в 100 мл концентрированного раствора соды, фильтрат подкисляли HCl. Осадок отфильтровывали, промывали водой до нейтральной среды и отсутствия сульфат-анионов. Соединения 5, 6 экстрагировали ДМФА, растворитель отгоняли, остаток сушили при 80–90°С.

**6,13-Диметокси-5,7,12,14-тетраоксо- 5,7,12,14-тетрагидропентацен-2,3-дикарбоновая кислота (5).** Выход 4.51 г (93 %), т. разл. 225–228°С. ИК спектр, v, см $^{-1}$ : 3351 (О–Н), 2990, 2875 (СН $_3$ ), 1710 (С=О). Спектр ЯМР  $^1$ Н,  $\delta$ , м. д.: 1.48 с (6H, СН $_3$ ), 7.78–7.60 м (2H, H $^{9,10}$ ), 8.12 с (2H, H $^{8,11}$ ), 8.24–8.18 м (H $^{1,4}$ ), 10.45 с (2H, COOH). Найдено, %: С 52.35; H 4.55. С $_{26}$ Н $_{14}$ О $_{10}$ ·4Н $_{2}$ О. Вычислено, %: С 55.92; Н 3.97.

6,13-Диметокси-5,7,12,14-тетраоксо-1,4-дихлор-5,7,12,14-тетрагидропентацен-2,3-дикарбоновая кислота (6). Выход 4.40 г (90 %), т.разл. 300–302 °С. ИК спектр, v, см<sup>-1</sup>: 3527 (О–Н), 2957, 2920, 2866 (СН<sub>3</sub>), 1702 (С=О), 777 (С–СІ). Спектр ЯМР  $^{1}$ Н,  $\delta$ , м.д.: 1.43 с (6H, СН<sub>3</sub>), 8.08–8.00 м (2H, H<sup>9,10</sup>), 8.18 с (2H, H<sup>8,11</sup>), 12.82 с (2H, СООН). Найдено: С 47.55; H 4.35. С<sub>26</sub>H<sub>12</sub>Cl<sub>2</sub>O<sub>10</sub>·4H<sub>2</sub>O. Вычислено, %: С 49.78; Н 3.21 (вычислено для С<sub>26</sub>H<sub>12</sub>Cl<sub>2</sub>O<sub>10</sub>, %: С 56.26; H 2.18).

Металлопорфиразины 7а, б, 8а получали сплавлением 0.2 ммоль соединения 5, 6 с 0.4 ммоль ацетата кобальта или никеля в присутствии 300 мг (0.5 ммоль) мочевины и 0.4 ммоль (0.02 г) хлорида и 0.01 ммоль (0.02 г) молибдата аммония. Реакционную смесь нагревали 2 ч при 195°C до полного затвердевания реакционной массы, после охлаждения промывали 10%-ным раствором соляной кислоты, затем водой до исчезновения положительной реакции на хлорид-ионы. Фталоцианины экстрагировали ДМФА и хроматографировали на колонке с силикагелем М 60, элюент – ДМФА. После удаления растворителя получили темно-фиолетовые порошки, не растворимые в воде, хлороформе и ацетоне, ограниченно растворимые в ДМСО и ДМФА, хорошо растворимые в конц. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

**Тетра**[4,5](6,13-диметокси-5,7,12,14-тетраоксо-5,7,12,14-тетрагидропентацен)порфиразин кобальта (7а) получен из 0.098 г соединения 5 и 0.026 г ацетата кобальта гексагидрата. Выход 0.092 г (93%). ИК спектр, v, см $^{-1}$ : 2984, 2875 (CH<sub>3</sub>), 1707 (C=O). Найдено, %: С 67.30; Н 3.26; N 5.85. С<sub>104</sub>Н<sub>48</sub>СоN<sub>8</sub>О<sub>24</sub>·8H<sub>2</sub>О. Вычислено, %: С 67.43; Н 3.62; N 6.05.

Тетра[4,5](6,13-диметокси-5,7,12,14-тетраоксо-5,7,12,14-тетрагидропентацен)порфиразин никеля (76) получен из 0.098 г соединения 5 и 0.009 г ацетата никеля дигидрата. Выход 0.072 г (73%). ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 2984, 2875 (СН<sub>3</sub>), 1707 (С=О). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м. д.: 2.00 с (24H, СН<sub>3</sub>), 7.90–7.58 м (8H, H<sup>9,10</sup>), 8.20–8.03 м (8H, H<sup>8,11</sup>), 9.43 с (8H, H<sup>1,4</sup>). Найдено, %: С 67.36; Н 3.65; N 5.87. С<sub>104</sub>H<sub>48</sub>N<sub>8</sub>NiO<sub>24</sub>·8H<sub>2</sub>O. Вычислено, %: С 67.44; Н 3.61; N 6.05.

**Тетра[4,5](6,13-диметокси-5,7,12,14-тетраок-со-1,4-хлор-5,7,12,14-тетрагидропентацен)порфиразин кобальта (8а)** получен из 0.111 г соединения **6** и 0.026 г ацетата кобальта гексагидрата. Выход 0.064 г (58%). ИК спектр, v, см $^{-1}$ : 2945, 2820 (CH $_3$ ), 1700 (C=O), 776 (C–Cl). Найдено, %: C 55.30; H 3.28; N 5.19.  $C_{104}H_{40}Cl_8CoN_8O_{24}\cdot 8H_2O$ . Вычислено, %: C 55.07; H 3.19; N 5.27.

#### ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках государственного задания (тема № FZZW-2020-0008) с использованием оборудования Центра коллективного пользования Ивановского государственного химико-технологического университета.

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Donders C. A., Shi-Xia Liu, Loosli C., Sanguinet L., Neels A., Decurtins S. // Tetrahedron. 2006. Vol. 62. N 15. P. 3543. doi 10.1016/j.tet.2006.01.098
- Ikeue T., Sawada N., Matsumoto N., Miyazaki A., Sugimori T., Koikawa M., Hiromitsu I., Yoshino K., Mikuriya M., Kataoka Y., Handa M. // J. Porph. Phthal. 2014. Vol. 18. N. 8–9. P. 708. doi 10.1142/ S1088424614500485
- 3. *de la Torre G., Bottari G., Hahn U., Torres T.* In: Functional Phthalocyanine Molecular Materials / Ed. J. Jiang. Berlin: Springer, 2010. p. 1.
- de Souza F.M., Torres F. C., Homem-de-Mello A.P., Ribeiro A.O. // Dyes Pigments. 2020. Vol. 172. 107824. doi 10.1016/j.dyepig.2019.107824
- Freyer W., Stiel H., Leupold D. J. // Inform. Record. 2000. Vol. 25. N 1–2. P. 95.
- 6. Борисов А.В., Майзлиш В.Е., Шапошников Г.П. // ЖОХ. 2005. Т. 75. Вып. 10. С. 1656; Borisov A.V., Maizlish V.E., Shaposhnikov G.P. // Russ. J. Gen. Chem. 2003. Vol. 75. N 10. P. 1579. doi 10.1007/s11176-005-0470-0

- 7. *Криушкина М.А., Борисов А.В., Шапошников Г.П.* // Изв. вузов. Сер. хим. и хим. технол. 2009. Т. 52. Вып. 7. С. 21.
- 8. Жарникова М.А., Быкова В.В., Ананьева Г.А., Усольцева Н.В., Борисов А.В., Майзлиш В.Е., Шапошников Г.П. // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2004. Вып. 1. С. 18.
- 9. Борисов А.В., Майзлиш В.Е., Шапошников Г.П., Корженевский А.Б., Шикова Т.Г., Соколова В.В., Койфман О.И. // ЖОХ. 2012. Т. 82. Вып. 10. C. 1742; Borisov A.V., Maizlish V.E., Shaposhnikov G.P.,
- Korzhenevskii A.B., Shikova T.G., Sokolova V.V., Koifman O.I. // Russ. J. Gen. Chem. 2012. Vol. 82. N 10. P. 1740. doi 10.1134/S1070363212100180
- 10. Pretsch E., Bullmann F., Affolter C. Structural Determination of Organic Compounds. Tables of Spectral Data. Dordrecht: Springer, 2006. 438 p.
- 11. *Корнев М. С.* Дисс... канд. хим. н. Кемерово. 2003. 165 с.
- 12. *Сидоров А.Н., Котляр, И.П.* // Оптика и спектр. 1961. Т. 11. № 2. С. 175.

# Synthesis and Some Properties of Pentacene-2,3-dicarboxylic Acids and Metal Porphyrazins Based on Them

S. A. Znoiko\*, T. V. Kustova, E. I. Pavlova, and E. A. Danilova, and A.V. Borisov

Research Institute of Chemistry of Macroheterocyclic Compounds, Ivanovo State University of Chemical Technology,
Ivanovo, 153000 Russia
\*e-mail: znoykosa@yandex.ru

Received October 21, 2020; revised October 21, 2020; accepted November 10, 2020

For the first time 6,13-dimethoxy-5,7,12,14-tetraoxo-5,7,12,14-tetrahydropentacene-2,3-dicarboxylic acid and its 1,4-dichloro derivative were synthesized. Heating these compounds with nickel or cobalt acetates in the presence of urea gave the corresponding nickel and cobalt porphyrazines. The spectral properties of new compounds are discussed.

**Keywords:** pentacene-2,3-dicarboxylic acids, porphyrazines, tetranthraquinone porphyrazines, electronic absorption spectra

УДК 546.661:535.37

## СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ *о*-МЕТИЛБЕНЗОАТОВ ЕВРОПИЯ(III)

© 2021 г. И. В. Калиновская $^{a,*}$ , А. Н. Задорожная $^{b}$ , Ю. О. Привар $^{a}$ 

<sup>а</sup> Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук, пр. 100-летия Владивостока 159, Владивосток, 690022 Россия <sup>b</sup> Тихоокеанский государственный медицинский университет Министерства здравоохранения России, Владивосток, 690002 Россия \*e-mail: kalinovskaya@ich.dvo.ru

Поступило в Редакцию 20 октября 2020 г. После доработки 8 декабря 2020 г. Принято к печати 15 декабря 2020 г.

Получены разнолигандные комплексные соединения европия(III) с *о*-метилбензойной кислотой и нейтральными N- и P-органическими соединениями, охарактеризованные методами химического анализа, термогравиметрии и ИК спектроскопии. При термолизе комплексных соединений отрыв молекулы нейтрального лиганда происходит в одну стадию с эндотермическим эффектом, соединения устойчивы до 240°. По данным ИК спектроскопии, в разнолигандных *о*-метилбензоатах европия(III) реализуется бидентатно-мостиковая координация аниона кислоты к центральному иону европия(III).

**Ключевые слова:** метилбензоаты европия(III), термическая устойчивость, *о*-метилбензойная кислота

**DOI:** 10.31857/S0044460X21020074

Координационные соединения лантанидов с карбоновыми кислотами, обладающие интенсивной люминесценцией и высокой фотоустойчивостью, привлекают внимание исследователей в научном и практическом плане. К люминесцирующим карбоксилатам редкоземельных элементов относятся координационные соединения с метилбензойными кислотами. Возможность различной координации кислотного остатка к редкоземельному иону позволяет получить ряд координационных соединений, существенно различающихся по физико-химическим и спектрально-люминесцентным свойствам.

Для интенсификации люминесценции редкоземельного иона используются нейтральные азот- и фосфорорганические соединения (антенный эффект) [1]. Благодаря их высоким донорным свойствам, комплексообразующей способности и протяженной сопряженной системе увеличивается термо- и фотостабильность разнолигандных комплексных соединений и существенно повышается квантовый выход люминесценции [2]. Комплексные соединения лантанидов с карбоновыми кислотами успешно используются для получения функциональных оптических материалов для оптоэлектроники, сенсорики, медицины, сельского хозяйства [1–9].

Сведения о синтезе и физико-химических свойствах разнолигандных соединений редкоземельных элементов с o-метилбензойной кислотой ограничены. Описан синтез разнолигандных комплексных соединения европия(III) и тербия(III) с o-метилбензойной кислотой и 1,10-фенантролином [3, 10], приведен механизм термического разложения комплексного соединения [Eu<sub>2</sub>(o-mba)<sub>6</sub>· (phen)<sub>2</sub>]·2H<sub>2</sub>O [3]. Большинство известных разнолигандных комплексных соединений редкоземельных элементов — димеры, в которых реализуется как бидентатная, так и мостиковая координация кислотных остатков [10–12], гидрат метилбензоата европия(III) представлен бесконечной полимерной цепью [Eu(mba)<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O]<sub>n</sub> [13].

Co. o		Найде	ено, %		<b>.</b>	Вычислено, %			
Соединение	С	Н	N	Eu	Формула	С	Н	N	Eu
$[\mathrm{Eu}(o\text{-mba})_3 \cdot 2\mathrm{H}_2\mathrm{O}]_n$	48.65	4.38	_	25.34	C <sub>24</sub> H <sub>25</sub> EuO <sub>8</sub>	48.57	4.22	_	25.63
$[Eu(o-mba)_3 \cdot phen]_2$	58.37	4.02	3.76	20.83	$C_{72}H_{58}Eu_2N_4O_{12}$	58.62	3.93	3.80	20.62
$[Eu(o-mba)_3 \cdot dipy]_2$	57.47	4.26	3.74	21.47	$C_{68}H_{58}Eu_2N_4O_{12}$	57.22	4.07	3.93	21.32
$[Eu(o-mba)_3 \cdot bt]_2 \cdot 2H_2O$	53.47	3.57	6.05	22.73	$C_{60}H_{50}Eu_2N_6O_{12}$	53.33	3.70	6.22	22.52
$[Eu(o-mba)_3 \cdot dmfa]_2$	51.54	4.61	2.51	24.18	C <sub>54</sub> H <sub>56</sub> Eu <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>14</sub>	51.43	4.44	2.22	24.13
$[Eu(o-mba)_3 \cdot tppo]_2$	60.41	4.54	_	18.38	$C_{84}H_{72}Eu_{2}O_{14}P_{2}$	60.36	4.31	_	18.20
$[Eu(o-mba)_3 \cdot hmpa]_2 \cdot H_2O$	48.62	5.57	5.86	20.74	$C_{60}H_{80}Eu_2N_6O_{15}P_2$	48.32	5.37	5.64	20.40
$[Eu(o-mba)_3 \cdot dphg]_2$	57.64	4.71	5.83	20.18	$C_{62}H_{54}Eu_{2}N_{6}O_{12}$	57.80	4.40	5.50	19.80

**Таблица 1.** Данные элементного анализа комплексных соединений европия(III)

Нами получены разнолигандные комплексные соединения европия(III) с o-метилбензойной кислотой [Eu(o-mba) $_3$ ·D] $_2$ ·х $H_2$ O и [Eu(o-mba) $_3$ ·2 $H_2$ O] $_n$ , где o-mba — анион o- метилбензойной кислоты, D — 1,10-фенантролин (phen), 2,2'-дипиридил (dipy), диметилформамид (dmfa), дифенилгуанидин (dphg), трифенилфосфиноксид (tppo) (x = 0); гексаметилфосфотриамид (hmpa) (x = 1), бензотриазол (bt) (x = 2), изучены их термические свойства и строение на основании данных ИК спектроскопии. Сведения об элементном составе полученных соединений представлены в табл. 1.

Полученные разнолигандные комплексные соединения европия(III) не разлагаются при длительном хранении. Дифрактометрическим порошковым методом определены их кристаллографические параметры. Рентгенографическое исследование разнолигандных комплексных соединений европия(III) подтвердило их индивидуальность (табл. 2). Фазовый анализ свидетельствует об отсутствии линий исходных веществ и примесей, соединения  $[Eu(o\text{-mba})_3\cdot bt]_2\cdot 2H_2O$  и  $[Eu(o\text{-mba})_3\cdot dmf]_2$  — рентгеноаморфные.

Для получения функциональных оптических материалов, применяемых в медицине, сельском хозяйстве, необходимо использовать термоустойчивые комплексы редкоземельных элементов. В связи с этим нами исследован термолиз полученных разнолигандных комплексных соединений европия(III) в интервале температур 25–700°С (табл. 3). Характер термического разложения полу-

ченных соединений не однотипен, их термическое разложение происходит сложно и сопровождается рядом эндо- и экзотермических эффектов (см. рисунок).

При термическом разложении соединений  $[Eu(o-mba)_3 \cdot 2H_2O]_n$  $[Eu(o-mba)_3 \cdot bt]_2 \cdot 2H_2O$  $[Eu(o-mba)_3 \cdot hmpa]_2 \cdot H_2O$  в интервале температур 90-221°C происходит отщепление связанных молекул воды. Этому процессу на кривых ДТГ и ДТА соответствует эндотермический эффект. В диапазоне 150-250°C происходит отрыв молекул нейтральных лигандов (табл. 3). В интервале температур 150-245°C на термограмме комплексного соединения [Eu(o-mba)<sub>3</sub>·dphg]<sub>2</sub> наблюдается отщепление дифенилгуанидина. При термолизе комплекса  $[Eu(o-mba)_3 \cdot dipy]_2$  отрыв 2,2'-дипиридила наблюдается при 150-220°C. При 200°C начинается декарбоксилирование соединений [3]. Соединение  $[Eu(o-mba)_3 \cdot dphg]_2$  в ряду исследуемых соединений с о-метилбензойной кислотой термически наиболее устойчиво.

При термолизе полученных нами комплексных соединений европия(III) окончание отщепления нейтрального лиганда совпадает с разложением органической части молекулы, поэтому невозможно получить безводное димерное комплексное соединение  $[Eu(o-mba)_3]_2$ . Интенсивная деструкция синтезированных разнолигандных метилбензоатов европия(III), сопровождающаяся образованием оксида европия(III), происходит в интервале температур 360–500°С с экзотермическим эффектом.

**Таблица 2**. Рентгенометрические данные соединений европия(III) с *о*-метилбензойной кислотой и азотсодержащими нейтральными лигандами

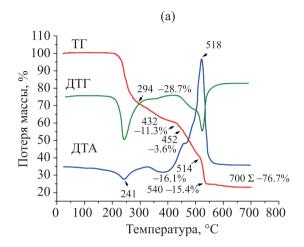
нейтрал	нейтральными лигандами												
	[Eu( <i>o</i> -mba) <sub>3</sub> ·2H <sub>2</sub> U] <sub>n</sub>	[	$\lfloor \operatorname{Eu}(o\operatorname{-mba})_3 \cdot \operatorname{pnen} \rfloor_2$		$[\mathrm{Eu}(o ext{-mba})_3\cdot\mathrm{dipy}]_2$ $[\mathrm{Eu}(o ext{-mba})_3\cdot\mathrm{hmpa}]_2\cdot\mathrm{H}_2\mathrm{O}$		Eu(o-mba) <sub>3</sub> ·hmpa] <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O		[Eu(0-m0a)3·01 <u>]</u> 2·2H <sub>2</sub> O	$[\mathrm{Eu}(o ext{-mba})_3\cdot\mathrm{tppo}]_2$		$[\mathrm{Eu}(o ext{-mba})_3 ext{-dphg}]_2$	
d, Å	$I/I_0$	d, Å	$I/I_0$	d, Å	$I/I_0$	d, Å	$I/I_0$	d, Å	$I/I_0$	d, Å	$I/I_0$	d, Å	$I/I_0$
11.7	98.0	12.8	9.8	11.8	100	11.6	79.6	11.42	7.9	13.7	46.0	12.6	100.0
11.3	100	10.9	100	10.4	6.6	10.9	100.0	10.52	6.6	12.9	59.8	10.40	20.84
8.3	2.7	10.1	6.1	9.7	9.9	8.8	6.8	8.26	3.3	11.7	10.7	9.62	13.54
7.5	2.5	9.2	6.2	8.8	4.2	8.3	7.8	6.51	25.0	9.0	5.9	8.56	20.7
6.7	20.4	8.2	6.1	7.9	19.8	8.1	6.9	6.31	23.7	7.3	14.7	8.31	17.3
6.5	7.1	7.8	6.1	7.6	4.6	7.5	4.9	5.9	32.9	7.0	10.7	6.32	17.3
5.9	23.0	7.4	9.6	6.7	2.5	7.2	3.9	5.74	5.9	6.4	12.7	5.74	24.6
5.7	17.4	7.1	8.7	6.0	6.6	5.8	4.9	5.40	16.4	5.1	23.5	5.54	18.7
5.2	6.2	6.4	5.2	5.5	29.8	5.4	7.8	5.24	22.4	4.7	26.5	5.27	15.1
4.9	4.4	5.9	14.8	5.1	4.1	5.3	6.9	5.03	23.0	4.6	13.7	5.22	13.6
4.7	4.4	5.4	6.1	5.0	4.1	4.8	4.9	4.81	49.3	4.3	26.5	4.92	32.4
4.6	4.4	5.1	4.3	4.8	6.6	4.4	3.9	4.52	19.7	4.2	13.7	4.53	15.1
4.4	16.8	4.8	3.5	4.3	5.0	4.1	4.9	4.38	22.4	4.1	20.6 40.2	3.95	13.2
4.2 4.1	11.5 4.4	4.4 4.2	3.5 3.5	4.1 3.7	4.1 8.3	4.0 3.8	5.9 7.8	4.06 3.95	4.6 14.5	4.0 3.8	13.7	3.72 3.26	15.6 13.7
3.9	4.4	4.2	3.5	3.6	3.5	3.6	6.9	3.86	7.9	3.8	13.7	3.20	13.7
3.8	4.4	3.6	5.2	3.5	3.5	3.7	5.9	3.76	100.0	3.6	12.4		
3.7	4.4	3.5	3.5	3.4	9.0	3.3	3.7	3.64	7.9	3.5	15.7		
3.5	4.4	3.3	3.5	3.3	10.0			3.56	25.7	3.3	19.6		
3.2	5.3	3.2	3.5	3.2	2.5			3.46	16.4	3.2	14.7		
2.9	2.7	3.1	3.5	2.8	2.5			3.41	21.7	2.8	100.0		
2.4	3.5	2.6	2.6	2.7	2.5			3.30	5.3	2.6	7.8		
2.3	3.5	2.5	2.6	2.6	2.5			3.18	25.7	2.3	9.8		
2.1	4.4	2.3	3.5	2.5	2.5			3.08	10.5	1.4	53.4		
				2.4	5.0			2.88	8.6				
				2.3	4.1			2.65	3.9				
								2.57	14.5				
								2.46	9.2				
								2.40	32.9				
								2.29	21.1				
								2.21	5.9				
								2.13	13.2				
								1.94	8.6				
								1.77	3.9				
								1.51	4.6				
								1.29	3.9				

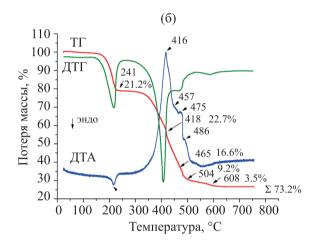
Способ координации аниона о-метилбензойной кислоты к иону европия(III) установлен методом ИК спектроскопии. Отнесение важнейших полос в ИК спектрах *о*-метилбензоатов европия(III) (табл. 4) сделано на основании литературных данных [14, 15]. Интенсивные полосы в области 1580-1630, 1490-1550 см<sup>-1</sup> можно отнести к валентным колебаниям  $v_{as}(COO^-)$  аниона и v(C=C)бензольного кольца. Поглощение v<sub>s</sub>(COO<sup>-</sup>) находится в области 1400–1410 см<sup>-1</sup> [15, 16]. Разность частот  $\Delta v = v_{as}(COO^{-}) - v_{s}(COO^{-}) = 180 \text{ cm}^{-1} \text{ co-}$ ответствует бидентатно-мостиковой координации карбоксильной группы к редкоземельному иону [14]. Поглощение меньшей интенсивности при  $1602, 1556 \text{ см}^{-1} \text{ в ИК спектрах комплексных сое-}$ динений обусловлено валентными колебаниями связей C=C и C=N азотсодержащего нейтрального лиганда. В области 3100-3500 см<sup>-1</sup> в спектрах соединений наблюдается размытая полоса, обусловленная валентными колебаниями воды [16]. Колебания Ln-N, Ln-O в о-метилбензоатах европия лежат ниже  $400 \text{ см}^{-1}$  [7, 16].

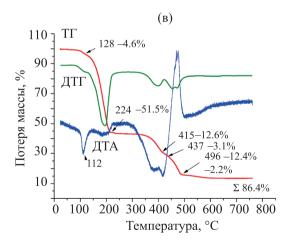
Полоса при  $3380 \text{ см}^{-1}$  в ИК спектре индивидуального дифенилгуанидина отнесена к валентным колебаниям групп NH [14]. При комплексообразовании происходит понижение волнового числа колебаний на  $5 \text{ см}^{-1}$ , что указывает на координацию дифенилгуанидина к атому европия через группы NH.

На координацию 1,10-фенантролина, 2,2'-дипиридила с атомом европия в комплексных соединениях указывает смещение полос поглощения лигандов в сторону больших волновых чисел. В ИК спектре  $[Eu(o-mba)_3\cdot 2phen]_2\cdot H_2O$  полосы поглощения 1,10-фенантролина (400, 620, 1560 и 1590 см<sup>-1</sup>) смещаются в сторону больших волновых чисел на 7–11 см<sup>-1</sup>, а полосы внеплоскостных деформационных колебаний кольцевых атомов водорода индивидуального 1,10-фенантролина (735 и 855 см<sup>-1</sup>) заметно расщепляются [16].

Для комплексных соединений европия(III) с нейтральными фосфорорганическими соединениями в ИК спектрах наблюдаются существенные отличия. О координации фосфорорганического лиганда свидетельствует появление характеристических полос поглощения v(P=O) в области 1160 см<sup>-1</sup>, отсутствующих в ИК спектре гидрата







Термограммы o-метилбензоатов европия(III) [Eu(o-mba $)_3$ ·dphg] (a), [Eu(o-mba $)_3$ ·dipy] $_2$  (б), [Eu(o-mba $)_3$ ·2H $_2$ O] $_n$ (в).

Таблица 3. Данные термогравиметрического	анализа	комплексных	соединений	европия(Ш) с	о-метилбензойной
кислотой и нейтральными лигандами					

Соединение	Параметр	1-я стадия	2-я стадия	3-я стадия
[Eu(o-mba) <sub>3</sub> ·dphg] <sub>2</sub>	<i>T</i> ,°C	241	432–452	514–550
	$\Delta m$ , %	27.6	15.0	31.1
$[Eu(o-mba)_3 \cdot 2H_2O]_n$	<i>T</i> ,°C	112	224–232	415–437
	$\Delta m$ , %	6.00	51.5	15.8
[Eu(o-mba) <sub>3</sub> ·dipy] <sub>2</sub>	<i>T</i> ,°C	214–241	416–420	465–475
	$\Delta m$ , %	21.8	22.7	16.6
$[Eu(o-mba)_3 \cdot bt]_2 \cdot 2H_2O$	<i>T</i> ,°C	90–154	230–310	_
	$\Delta m$ , %	5.9	74.52	
[Eu(o-mba)₃·dmfa]	<i>T</i> ,°C	230	380–455	_
	$\Delta m$ , %	10.9	60.0	
$[Eu(o-mba)_3 \cdot hmpa]_2 \cdot H_2O$	<i>T</i> ,°C	221	315	430–472
	$\Delta m$ , %	3.0	16.1	54.6
$[Eu(o-mba)_3 \cdot tppo]_2$	<i>T</i> ,°C	234	430–447	482–505
	$\Delta m$ , %	33.9	16.7	33.9
$[Eu(o-mba)_3 \cdot phen]_2$	<i>T</i> ,°C	220	421–425	470–476
	$\Delta m$ , %	25.4	20.1	37.5

европия(III) с *о*-метилбензойной кислотой. Полосы  $\nu(P=O)$  смещены в сторону меньших волновых чисел на 35 см $^{-1}$  по сравнению с их положением в спектрах несвязанных фосфорорганических соединений [ $\nu(P=O)$  1195-1210 см $^{-1}$ ], что свидетельствует о координации фосфорорганических лигандов через атом\_фосфорильного кислорода [16].

Таким образом, нами синтезированы разнолигандные термоустойчивые (до 250°С) комплексы европия(III) с *о*-метилбензойной кислотой, азот- и фосфорорганическими нейтральными соединениями, в которых реализуется бидентатно-мостиковая координация аниона *о*-метилбензойной кислоты При термолизе комплексов отрыв молекулы нейтрального лиганда происходит в одну стадию с эндотермическим эффектом.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза разнолигандных комплексных соединений европия(III)  $[Eu(o-mba)_3 \cdot D]_2 \cdot xH_2O$  и

 $[\mathrm{Eu}(o\text{-mba})_3\cdot 2\mathrm{H}_2\mathrm{O}]_n$  использовали шестиводный нитрат европия(III), o-метилбензойную кислоту, азот- и фосфорорганические нейтральные соединения (D) [1,10-фенантролин (phen), 2,2'-дипиридил (dipy), диметилформамид (dmfa), дифенилгуанидин (dphg), трифенилфосфиноксид (tppo), гексаметилфосфотриамид (hmpa), бензотриазол (bt)] марки Ч.

Элементный анализ выполняли на анализаторе Euro EA 3000. Воду определяли титрованием по Фишеру. Количество европия устанавливали весовым методом, прокаливая навеску вещества до постоянной массы оксида европия. Термогравиметрическое исследование проводили с использованием дериватографа Q-1000 в открытом платиновом тигле на воздухе. Вещество сравнения прокаленный оксид алюминия, скорость нагревания 5 град/мин. ИК спектры регистрировали на приборе TENSOR-27 BRUKER в области 4000—350 см<sup>-1</sup> в таблетках с КВг.

ЖУРНАЛ ОБШЕЙ ХИМИИ том 91 № 2 2021

**Таблица 4.** Важнейшие колебательные частоты (см $^{-1}$ ) в ИК спектрах o-метилбензоатов европия(III)

o-mba	[Eu(o-mba) <sub>3</sub> ·2H <sub>2</sub> O] <sub>n</sub>	[Eu(o-mba) <sub>3</sub> ·phen] <sub>2</sub>	$[\mathrm{Eu}(o ext{-mba})_3 ext{-dipy}]_2$	[Eu(o-mba)3·dphg]2	$[\mathrm{Eu}(o ext{-mba})_3 ext{-tppo}]_2$	Отнесение
	3300	_	_	_	_	v(H <sub>2</sub> O)
2984	2995	_	3305	_	3060	ν(CH)
2968	2950	2953	_	2980	2950	$v_{as}(CH_3)$
2930	2900	2924	_	_	_	$v_{s}(CH_{3})$
1670	_	_	_	_	1680	ν(C=O)
1590	1575	1591	1625	1630	1580	$v_{as}(COO)$
			1580	1590		
1560	1485	1546	1550	1530	1475	v(C=C)
1490			1496	1490		
1455	1425	1463	1462	_	1460	$\delta_{as}(CH_3)$
	1450		1436		1440	
1400	1410	1402	1400	_	1410	$v_{\rm s}({\rm COO})$
1325	_	1377	1377	1380	1375	$\delta_{\rm s}({ m CH_3})$
1315	1300	1178	1292	1230	1260	$\delta(CH)_{\Pi\Pi}$
1273	1150	1141	1242	1150	1150	
1215	1100	1003	1178	1040	1070	
1173	1050		1149			
1075			1099			
_	_	1590	1556	_	_	$\nu(C=C) + \nu(C=N)$
		1602	1604			
910	_	_	_	_	_	δ(OH)
740	750	855	840	740	767	δ(СН) <sub>непл</sub>
650	660	767	761	690	745	
		639	738	650	650	
_	_	_	_	_	1160	ν(P=O)
	_	_	_	3380	_	ν(NH)

**Общая методика синтеза разнолигандных комплексов.** К раствору 3 ммоль NaOH в минимальном количестве воды добавляли 3 ммоль о-метилбензойной кислоты. К полученной смеси добавляли 1 ммоль  $Eu(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ , растворенного в 10-15 мл  $H_2O$  и раствор 2 ммоль нейтрального лиганда в 15-20 мл 96%-ного этилового спирта. pH реакционной смеси доводили до 6-7 10%-ным раствором аммиака. Смесь выдерживали при комнатной температуре до образования осадка. Осадок отфильтровывали, промывали водой и сушили

на воздухе. Выход 75–83%. Полученные комплексные соединения европия(III) мало растворимы в полярных растворителях, нерастворимы в воде.

### ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки в рамках государственного задания (тема № 0265-2014-0001).

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ЖУРНАЛ ОБШЕЙ ХИМИИ том 91 № 2 2021

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Binnemans K.* // Rare-earth beta-diketonates. Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths. 2005. Vol. 35. P. 107. doi 10.1016/S0168-1273(05)35003-3
- Bunzli J.-C.G., Eliseeva S.V. // Chem. Sci. 2013. Vol. 4. N 5. P. 1913. doi 10.1039/C3SC22126A
- 3. *Zhang J., Wang R., Yang H., Zhang X., Bai J.* // Chin. J. Anal. Chem. 2003. Vol. 31. N 4. P. 472.
- Hasegawa Y., Nakanishi T. // RSC. Adv. 2015. Vol. 5.
   P. 338. doi 10.1039/C4RA09255D
- 5. *Kataoka H., Kitano T., Takizawa T., Hirai Y., Nakanishi T., Hasegawa Y. //* J. Alloys Compd. 2014. Vol. 601. P. 293. doi 10.1016/j.jallcom.2014.01.165
- 6. *Zhang J., Wang R., Bai J., and Wang S.* // J. Rare Earths. 2002. Vol. 20. N 5. P. 449.
- 7. Utochnikova V., Kovalenko A., Burlov A., Marciniak L., Ananyev I., Kalyakina A., Kurchavov N., Kuzmina N. // Dalton Trans. 2015. Vol. 44. P. 12660. doi 10.1039/C5DT01161B
- 8. *Калиновская И.В., Задорожная А.Н., Карасев В.Е.* // Тихоокеанский мед. ж. 2012. Т. 47. № 1. С. 114.
- 9. Калиновская И.В., Карасев В.Е., Пяткина А.Н. // ЖНХ. 1999. Т. 44. № 3. С. 432; Kalinovskaya I.V.,

- *Karasev V.E., Pyatkina A.N.* // Russ. J. Inorg. Chem. 1999. Vol. 44. N 3. P.380.
- Zhang J., Wang R., Liu H.-M. // J. Therm. Anal. Cal. 2001. Vol. 66. P. 431. doi 10.1023/A:1013186600293
- 11. *Jin L.-P., Wang R.-F., Wang M.-Z.* // Chem. J. Chin. Univ. 1993. Vol. 14. N 9. P. 1195.
- 12. Калиновская И.В., Задорожная А.Н., Карасев В.Е. // ЖФХ. 2008. Т. 82. № 12. С. 2392; Kalinovskaya I.V., Zadorozhnaya A.N., Karasev V.E. // Russ. J. Phys. Chem. 2008. Vol. 82. N 12. P. 2156. doi 10.1134/ S0036024408120327
- 13. Lam A.W.H., Wong W.T., Gao S., Wen G.H., Zhang X.X. // Eur. J. Inorg. Chem. 2003. N 1. P. 149. doi 10.1002/ejic.200390021
- 14. *Накамото К*. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1966 412c
- Zolin V., Puntus L., Kudryashova V.V., Tsaryuk V., Legendziewicz J., Gawryszewska P., Szostak R. // J. Alloys Compd. 2002. Vol. 341. P. 376. doi 10.1016/ S0925-8388(02)00041-5
- Zolin V.F. // J. Alloys Compd. 2004. Vol. 380. N 1–2.
   P. 101. doi 10.1016/j.jallcom.2004.03.006

### Synthesis and Structure of Europium(III) o-Methylbenzoates

I. V. Kalinovskaya<sup>a,\*</sup>, A. N. Zadorozhnaya<sup>b</sup>, and Yu. O. Privar<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Institute of Chemistry, Far Eastern Branch of the Russian Academy of Science, Vladivostok, 690022 Russia
 <sup>b</sup> Pacific State Medical University of the Ministry of Health of Russia, Vladivostok, 690002 Russia
 \*e-mail: kalinovskaya@ich.dvo.ru

Received October 20, 2020; revised December 8, 2020; accepted December 15, 2020

Complexes of europium(III) *o*-methylbenzoate with neutral ligands were obtained. The obtained complexes were characterized by chemical analysis, thermogravimetry, and IR spectroscopy. It was shown that during the thermolysis of complex compounds, the detachment of the neutral ligand molecule occurred in one stage with endothermic effect, the complex compounds were stable up to 240°C. By IR spectroscopy it was found that bidentate-bridging coordination of the acid anion to the central europium(III) ion occurred in mixed-ligand *o*-methylbenzoates.

**Keywords**: europium(III) methylbenzoates, thermal stability, o-methylbenzoic acid

УДК 621.039.85;546.185;546.681

# КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ СКАНДИЯ С ОКСАБИС(ЭТИЛЕННИТРИЛО)-ТЕТРАМЕТИЛЕНФОСФОНОВОЙ КИСЛОТОЙ. ПЕРВИЧНАЯ ОЦЕНКА КОМПЛЕКСА [44Sc]Sc-ОБЭФ В КАЧЕСТВЕ ОСТЕОТРОПНОГО РАДИОФАРМАЦЕВТИЧЕСКОГО ПРЕПАРАТА

© 2021 г. Ю. А. Митрофанов<sup>а</sup>, А. А. Ларенков<sup>а,b,\*</sup>, Г. Е. Кодина<sup>а</sup>

<sup>а</sup> Государственный научный центр Российской Федерации «Федеральный медицинский биофизический центр имени А. И. Бурназяна» Федерального медико-биологического агентства России, Живописная ул. 46, Москва, 123182 Россия

<sup>b</sup> Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, Москва, 119991 Россия \*e-mail: anton.larenkov@gmail.com

Поступило в Редакцию 12 ноября 2020 г. После доработки 12 ноября 2020 г. Принято к печати 22 ноября 2020 г.

Методами потенциометрического титрования и спектроскопии ЯМР изучены закономерности комплексообразования скандия с оксабис(этиленнитрило)тетра(метиленфосфоновой кислотой) (ОБЭФ), активно применяемой в клинической практике для синтеза остеотропных радиофармацевтических препаратов. Константа устойчивости полностью депротонированного комплекса (20.25±0.74 в 0.1 М. растворе NaClO<sub>4</sub>, 25°C) и диапазон рН эффективного связывания скандия с ОБЭФ (от 3 до 9) сравнимы с таковыми характеристиками аналогичных комплексов лантаноидов. Показана возможность эффективного синтеза комплекса [44Sc]Sc—ОБЭФ без носителя с радиохимической чистотой не менее 98%. Проведена первичная оценка функциональной пригодности комплекса [44Sc]Sc—ОБЭФ в качестве остеотропного радиофармацевтического препарата для ПЭТ-диагностики метаболических поражений скелета. Накопление [44Sc]Sc—ОБЭФ в очаге метаболичекого поражения скелета в 3.0—3.5 раза больше, чем в интактной кости.

**Ключевые слова:** скандий-44, оксабис(этиленнитрило)тетра(метиленфосфоновая кислота), остеотропные радиофармпрепараты, полифосфоновые кислоты, Оксабифор, комплексообразование

**DOI:** 10.31857/S0044460X21020086

Ремоделирование костной ткани — результат активности остеокластов и остеобластов, ответственных за резорбцию и формирование костной ткани соответственно. Равновесие между этими процессами регулируется системой местных и системных факторов. У пациентов с различными доброкачественными и злокачественными заболеваниями костей (остеопороз, болезнь Паджета, остеолиз и ассоциированная с опухолью гиперкальциемия и др.) данное равновесие нарушено.

Остеопороз – заболевание, приводящее к слабости и хрупкости костей за счет уменьшения плотности костной ткани, – в настоящее время признается одной из основных проблем для миллионов людей во всем мире. Костная ткань часто подвергается метастатическому поражению практически при всех видах раковых заболеваний, причем в 65–75% случаев это метастазы опухолей молочной и предстательной желез [1–5]. Метастатические злокачественные поражения костей оказывают

**Таблица 1.** Принятые обозначения индексов констант (стехиометрическая матрица) и соответствующие равновесные реакции

Оборнация	100	1	10	n	74	Равновесие
Ооозначение	m	ι	n	p	r	$mM + lL + n, p, -rH \leftrightarrow M_m L_l H_{n,p,-r}$
$\beta_{011}$	0	1	1	_	_	$L^{8-} + H^+ \stackrel{\longrightarrow}{\leftarrow} LH^{7-}$
$\beta_{012}$	0	1	2	_	_	$L^{8-} + 2H^+ \stackrel{\longrightarrow}{\leftarrow} LH_2^{6-}$
$\beta_{013}$	0	1	3	_	_	$L^{8-} + 3H^+ \rightleftharpoons LH_3^{5-}$
$\beta_{014}$	0	1	4	_	_	$L^{8-} + 4H^+ \stackrel{\longrightarrow}{\leftarrow} LH_4^{4-}$
	0	1	5	_	_	$L^{8-} + 5H^+ \stackrel{\longrightarrow}{\leftarrow} LH_5^{3-}$
	0	1	6	_	_	$L^{8-} + 6H^+ \stackrel{\longrightarrow}{\leftarrow} LH_6^{2-}$
	0	1	7	_	_	$L^{8-} + 7H^+ \stackrel{\longrightarrow}{\leftarrow} LH_7^-$
	0	1	8 = N	_	_	$L^{8-} + 8H^+ \stackrel{\longrightarrow}{\leftarrow} LH_8$
						$LH^{7-} \stackrel{\longrightarrow}{\leftarrow} L^{8-} + H^{+}$
$Ka_7$						$LH_2^{6-} \stackrel{\longrightarrow}{\leftarrow} LH^{7-} + H^+$
$Ka_6$						$LH_3^{5-}  LH_2^{6-} + H^+$
$Ka_5$						$LH_4^{4-} \stackrel{\longrightarrow}{\leftarrow} LH_2^{5-} + H^+$
•						$LH_4^{5-} \stackrel{\longrightarrow}{\leftarrow} LH_2^{4-} + H^+$
						$LH_6^{2-} \rightleftharpoons LH_2^{3-} + H^+$
$Ka_2$						$LH_7^- \stackrel{\longrightarrow}{\rightleftharpoons} LH_6^{2-} + H^+$
$Ka_1$						$LH_8 \rightleftharpoons LH_7^- + H^+$
$\beta_{101}$	1	0	_	_	1	$M^{3+} + H_2O \xrightarrow{\longrightarrow} MOH^{2+} + H^+$
	1	0	_	_	2	$M^{3+} + 2H_2O \rightleftharpoons M(OH)_2^+ + 2H^+$
	1	0	_	_	3	$M^{3+} + 3H_2O \rightleftharpoons M(OH)_3 + 3H^+$
	1	0	_	_	4	$M^{3+} + 4H_2O \rightleftharpoons M(OH)_4^- + 4H^+$
	2	0	_	_	2	$2M^{3+} + 2H_2O \stackrel{\longrightarrow}{\leftarrow} M_2(OH)_2^+ + 2H^+$
	3	0	_	_	5 = R	$3M^{3+} + 5H_2O \rightleftharpoons M_3(OH)_5^+ + 5H^+$
	1	1	_	0	_	$M^{3+} + L^{8-} \xrightarrow{\longleftarrow} ML^{5-}$
	1	1	_	1	_	$M^{3+} + L^{8-} + H^+ \rightleftharpoons MLH^{4-}$
	1	1	_	2	_	$M^{3+} + L^{8-} + 2H^+ \rightleftharpoons MLH^{3-}$
	1	1	_	3	_	$M^{3+} + L^{8-} + 3H^+ \stackrel{\longleftarrow}{\leftarrow} MLH^{2-}$
	1	1	_	4	_	$M^{3+} + L^{8-} + 4H^+ \stackrel{\longrightarrow}{\leftarrow} MLH^-$
	1	1	_	5	_	$M^{3+} + L^{8-} + 5H^+ \stackrel{\longrightarrow}{\leftarrow} MLH$
	1	1		6 = P	_	$M^{3+} + L^{8-} + 6H^+ \stackrel{\longrightarrow}{\leftarrow} MLH^+$
	Обозначение         β <sub>011</sub> β <sub>012</sub> β <sub>013</sub> β <sub>014</sub> β <sub>015</sub> β <sub>016</sub> β <sub>017</sub> β <sub>018</sub> Ka <sub>8</sub> Ka <sub>7</sub> Ka <sub>6</sub> Ka <sub>5</sub> Ka <sub>4</sub> Ka <sub>3</sub>	Обозначение         m           β <sub>011</sub> 0           β <sub>012</sub> 0           β <sub>013</sub> 0           β <sub>014</sub> 0           β <sub>015</sub> 0           β <sub>016</sub> 0           β <sub>017</sub> 0           β <sub>018</sub> 0           Ka <sub>8</sub> Ka <sub>7</sub> Ka <sub>6</sub> Ka <sub>8</sub> Ka <sub>7</sub> Ka <sub>1</sub> 1           β <sub>1018</sub> 1           β <sub>102</sub> 1           β <sub>103</sub> 1           β <sub>104</sub> 1           β <sub>202</sub> 2           β <sub>305</sub> 3           β <sub>111</sub> 1           β <sub>112</sub> 1           β <sub>113</sub> 1           β <sub>114</sub> 1           β <sub>115</sub> 1	Обозначение $m$ $l$ $\beta_{011}$ 0         1 $\beta_{012}$ 0         1 $\beta_{013}$ 0         1 $\beta_{014}$ 0         1 $\beta_{015}$ 0         1 $\beta_{016}$ 0         1 $\beta_{016}$ 0         1 $\beta_{018}$ 0         1 $Ka_8$ 0         1 $Ka_8$ 0         1 $Ka_6$ 0         1 $Ka_8$ 0         1 $Ka_8$ 0         1 $Ka_1$ 0         0 $Ka_2$ 0         0 $Ka_1$ 0         0 $\beta_{101}$ 1         0 $\beta_{102}$ 1         0 $\beta_{103}$ 1         0 $\beta_{104}$ 1         0 $\beta_{202}$ 2         0 $\beta_{305}$ 3         0 $\beta_{111}$ 1         1 $\beta_{111}$	Обозначение $m$ $l$ $n$ $\beta_{011}$ 0         1         1 $\beta_{012}$ 0         1         2 $\beta_{013}$ 0         1         3 $\beta_{014}$ 0         1         4 $\beta_{015}$ 0         1         5 $\beta_{016}$ 0         1         6 $\beta_{017}$ 0         1         7 $\beta_{018}$ 0         1         8 = N $Ka_8$ $Ka_8$ $Ka_6$ $Ka_6$ $Ka_6$ $Ka_6$ $Ka_3$ $Ka_4$ $Ka_4$ $Ka_4$ $Ka_6$	Обозначение         m         l         n         p           β <sub>011</sub> 0         1         1         -           β <sub>012</sub> 0         1         2         -           β <sub>013</sub> 0         1         3         -           β <sub>014</sub> 0         1         4         -           β <sub>015</sub> 0         1         5         -           β <sub>016</sub> 0         1         6         -           β <sub>017</sub> 0         1         7         -           β <sub>018</sub> 0         1         8 = N         -           Ka <sub>8</sub> Ka <sub>7</sub> Ka <sub>8</sub> Ka <sub>8</sub> Ka <sub>7</sub> Ka <sub>8</sub> Ka <sub>8</sub> Ka <sub>1</sub> -         <	Обозначение         m         l         n         p         r           Во11         0         1         1         -

негативное влияние на качество жизни пациента, вызывая болевой синдром, повышая вероятность патологических переломов, гиперкальциемии и компрессии спинного мозга.

Для радионуклидной диагностики и терапии метастатических поражений скелета в 1970-е годы было предложено использование комплексов радионуклидов металлов с полифосфоновыми кислотами (полифосфонатами). Самая известная из них — этилендиаминтетра(метиленфосфоновая кислота) (ЭДТФ, схема 1). На основе комплекса ЭДТФ с самарием-153 [6] препарат с коммерческим названием Quadramet (IBA, Бельгия) применяется для паллиативной терапии [7–11]. В ряде исследований сообщается о перспективности комплекса

лютеция-177 с ЭДТФ в качестве терапевтического радиофармацевтического препарата [12–15].

Полифосфоновые кислоты образуют прочные комплексы с поливалентными металлами. Логарифмическая константа устойчивости  $\lg \beta_{110}^{-1}$  комплекса Sm—ЭДТФ при 25°C в среде 0.1 М. раствора KCl составляет 22.4, в среде 0.15 М. раствора NaCl—20.7 [16], для 1 М. раствора NaClO<sub>4</sub> приведено значение 18.1, а для комплекса индия эта величина составляет 22.9 [17]. Образование прочного комплекса необходимо для предотвращения обмена лигандами радионуклида с белками плазмы крови (альбумин, трансферрин и т. п.). В большей степени

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Обозначения констант, принятые в данной работе, приведены в табл. 1.

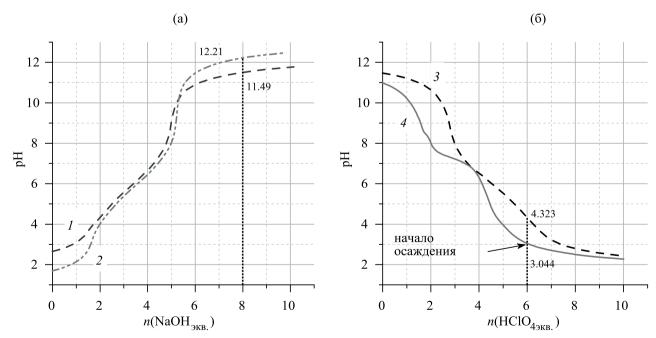
$$(HO)_2OP$$
  $PO(OH)_2$   $PO(OH)_2$ 

это касается «легких» элементов (Sc, Ga, In), которые по сравнению с лантаноидами проявляют высокое сродство к металл-связывающим белкам плазмы крови [18–20]. Поиск новых лигандов привел к синтезу аналога ЭДТФ — оксабис(этиленнитрило)тетра(метиленфосфоновой кислоты) (ОБЭФ, коммерческое название Оксабифор).

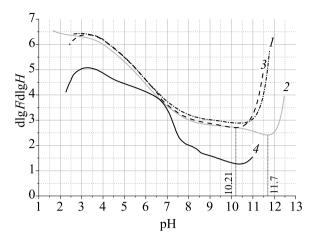
Константы комплексообразования, полученные при ионной силе I 1 М. раствора NaClO<sub>4</sub>, свидетельствуют о более эффективном связывании оксабис(этиленнитрило)тетра(метиленфосфоновой кислоты) с Ga, In и Sm ( $\lg \beta_{110} = 22.5, 25.8$  и 19.9 соответственно) по сравнению с ЭДТФ ( $\lg \beta_{110} = 21.3, 22.9$  и 18.1 соответственно) [17]. При исследовании комплексообразования индия с ОБЭФ найдено, что увеличение конформационной гибкости лиганда (по сравнению с ЭДТФ) приводит

к уменьшению количества форм комплекса, одновременно существующих в растворе и к возрастанию устойчивости комплекса [21]. Оксабис(этиленнитрило)тетра(метиленфосфоновая кислота) используется в качестве исходного соединения в производстве лиофилизата для приготовления радиофармацевтического препарата Технефор, <sup>99m</sup>Тс, применяемого в диагностике поражений скелета, а также в составе радиофармацевтического препарата Самарий-Оксабифор, <sup>153</sup>Sm [22–23] для радионуклидной терапии костных метастазов и ревматоидных артритов. Оба препарата успешно применяются в отечественной ядерной медицине уже более 30 лет [24–29].

С развитием ПЭТ-технологий и методик производства позитрон-излучающих радионуклидов, таких как  $^{68}$ Ga и  $^{44}$ Sc, возросла актуальность ис-



**Рис. 1**. Экспериментальные зависимости рН от количества эквивалентов NaOH (a) и HClO<sub>4</sub> (б). Прямое титрование оксабис(этиленнитрило)тетра(метиленфосфоновой кислоты) (ОБЭФ),  $c_{\rm L}$  1.4 (I) и 14.0 ммоль/л (2); обратное титрование ОБЭФ (3) и комплекса Sc–ОБЭФ (4),  $c_{\rm L}$  =  $c_{\rm Sc}$  = 1.0 ммоль/л.



**Рис. 2**. Экспериментальные кривые функции протонирования ОБЭФ и комплекса Sc—ОБЭФ. I — прямое титрование лиганда ( $c_{\rm L}$  1.4 ммоль/л); 2 — прямое титрование лиганда ( $c_{\rm L}$  14.0 ммоль/л); 3 — обратное титрование лиганда ( $c_{\rm L}$  1.0 ммоль/л); 4 — обратное титрование комплекса Sc—ОБЭФ ( $c_{\rm Sc}=c_{\rm L}=1.0$  ммоль/л).

следований комплексов с этими элементами [30]. Радионуклид скандий-44 находится в зоне повышенного интереса среди специалистов, занятых разработкой радиофармацевтических препаратов: удобные для ПЭТ-исследований ядерно-физические характеристики скандия-44 ( $T_{\frac{1}{2}}$  3.97 ч;  $<\!E_{\beta^+}\!>$  632 кэВ (94%);  $E_{\gamma}$  1157 кэВ [31]), возможность эффективной наработки как на циклотроне [32–34], так и получения из радионуклидного генератора [35, 36] на основе пары  $^{44}$ Ti/ $^{44}$ Sc (а также наличие терапевтического радионуклида  $^{47}$ Sc) усиливают интерес к созданию радиофармацевтических препаратов  $^{44}$ Sc [33, 37, 38].

Нами исследовано комплексообразование скандия с оксабис(этиленнитрило)тетра(метиленфосфоновой кислотой) и проведена первичная оценка функциональной пригодности комплекса [44Sc]Sc—ОБЭФ как остеотропного радиофармацевтического препарата для ПЭТ-диагностики.

Диссоциация лиганда. Достоверность полученных констант устойчивости в значительной мере зависит от выбора констант диссоциации (протонирования) лиганда. Сведения о константах протонирования оксабис(этиленнитрило)тетра-(метиленфосфоновой кислоты) мало доступны [39, 40]. За много лет метод ее синтеза, а также предприятие-производитель изменились. С целью уточнения констант протонирования нами вновь выполнено потенциометрическое титрование растворов оксабис(этиленнитрило)тетра(метиленфосфоновой кислоты).

Для обработки результатов титрования растворов оксабис(этиленнитрило)тетра(метиленфосфоновой кислоты) (с 1.0–14.0 ммоль/л) 0.1 М. растворами NaOH и HClO<sub>4</sub> (рис. 1) использованы графический метод [39] и программа ChemEqui для моделирования равновесий в растворах [41, 42]. Была проведена серия прямых и обратных титрований. Последние были необходимы, так как в области низких значений рН в смеси ОБЭФ с хлоридом скандия выпадал осадок, медленно растворяющийся при повышении рН даже до 9. При обратном титровании осадок образуется при рН 3.0–3.3.

**Графическое интегрирование.** Суть графического метода состоит в нахождении параметров  $\eta$  и b уравнения (1), где  $\lg \beta_{01n}$  – логарифм условной константы протонирования, n – ступень протонирования лиганда, N – число диссоциирующих протонов. Для этого необходимо построение и последующее интегрирование функции протонирования (функции Бьеррума) [43, 44], которую можно вывести из материального баланса ионов водорода (2).

$$\lg \beta_{01n} = \sum_{i=N}^{N-n+1} p \tilde{K}_{a_i} = nb(N-n)n \lg \eta,$$
 (1)

$$\bar{n} = \frac{d \lg F}{d \lg h} = \frac{\sum_{0}^{N} n \beta_{01n} h^{n}}{\sum_{0}^{N} \beta_{01n} h^{n}} = N - \left(\frac{\nu_{H^{+}} + \nu_{III} - \nu_{OH^{-}}}{\nu_{L}}\right). (2)$$

Здесь  $v_L$  – количество титруемой кислоты (лиганда),  $v_H$  – наблюдаемое (измеренное) количество ионов водорода в растворе,  $v_{OH}$  – наблюдаемое количество гидроксид-анионов в растворе,  $v_{III}$  – количество добавленной щелочи.

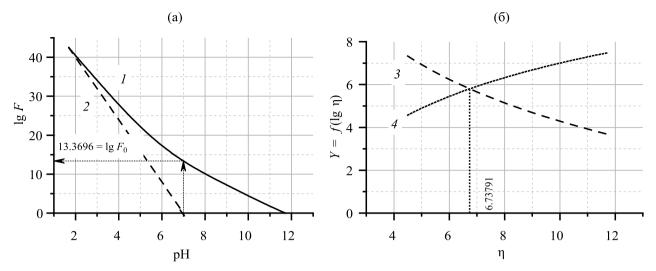
При титровании из щелочной области в кислую выражение (2), согласно материальному балансу, принимает вид (3).

$$\bar{n} = N + \left( \frac{v_{K} - v_{H^{+}} - v_{III} + v_{OH^{-}}}{v_{L}} \right).$$
 (3)

Здесь  $v_{\text{щ}} = \text{const} = N \cdot v_{\text{L}}$ , для нахождения количества  $v_{\text{OH}}$  в расчетах рKw было принято равным 13.79.

Полученные зависимости  $\bar{n} = f(pH)$  представлены на рис. 2. В конце титрования (pH > 10) функции протонирования имеют минимум, соот-

ЖУРНАЛ ОБЩЕЙ ХИМИИ том 91 № 2 2021



**Рис. 3.** Нахождение параметров b и  $\eta$  уравнения (1) через интегральную кривую  $\lg F = f(pH)$  (а) и дополнительную функцию  $Y = f(\eta)$  (б). I – зависимость  $\lg F$  от pH, полученная для титрования ОБЭФ (14.0 ммоль/л); 2 – прямая  $\lg F_{lin}$ ; 3 и 4 – функции от параметра  $\eta$  (см. текст).

ветствующий теоретической точке эквивалентности. Например, при n(NaOH)/n(L) = 8 для прямого титрования оксабис(этиленнитрило)тетра(метиленфосфоновой кислоты) (c = 14.0 ммоль/л) рН = 12.21 (рис. 1, 2), а минимум  $\bar{n}$  наблюдается при рН 11.7 (рис. 2, 2). Так как разность –  $(v_{\text{III}} - v_{\text{OH}})/v_{\text{L}}$  показывает количество эквивалентов прореагировавших гидроксид-ионов, то возрастание функции протонирования объясняется тем, что вблизи точки эквивалентности прекращается расход гидроксид-анионов, и при дальнейшем добавлении щелочи последнее слагаемое в уравнении (2) вносит существенный вклад в общую величину.

Интегрирование проводили до минимального значения функции протонирования, которое указывает на достижение точки эквивалентности. На рис. 3 показана интегральная кривая титрования раствора ОБЭФ (c 14.0 ммоль/л).

По «методу двух параметров» получаем выражение (4).

$$F = \sum_{0}^{N} 10^{n \lg F} \! \ln \eta^{n(N-n)}. \tag{4}$$

На кривой  $\lg F$ –рН необходимо найти  $\lg F_0$  ( $\lg F_{\rm lin}=0$ ) из значения рН ( $\lg F=0$ ), при котором прямая с наклоном –N будет проходить через интегральное значение  $\lg F_{\rm max}$  ( $\lg F_{\rm lin}=-8\cdot {\rm pH}+d$ , рис. 3, 2). Найденное значение рН численно равно параметру b, необходимому для уравнения (1). Из значения  $\lg F_0$  (при  $\lg F_{\rm lin}=0$ ) по уравнению (4) графи-

чески находим параметр  $\eta$  – абсциссу пересечения двух зависимостей, полученных при разложении суммы (4) (рис. 3, 3 и 4).

Таким образом, из проведенных экспериментов была вычислена серия пар параметров, с помощью которых найдены  $lg\beta_{01n}$ , а затем  $pKa_i$  (например, при титровании раствора ОБЭФ с концентрацией 1.0 ммоль/л b=6.74025, а  $\eta=4.45189$ ).

Для проверки правильности полученного набора констант диссоциации использовали фактор  $S^2$  (5).

$$S^{2} = \frac{\sum_{i} \left( \frac{v_{\text{III},i} - v_{\text{III},i}^{\text{pacq}}}{v_{\text{III},i}} \right)^{2}}{M - N} . \tag{5}$$

Здесь  $v_{\text{ш},i} - v^{\text{расч}}_{\text{ш},i}$  — разность между экспериментальным и расчетным количеством щелочи, затраченным к *i*-му шагу титрования. Расчетное количество щелочи можно найти из уравнений (2) и (3), подставляя  $10^{-\text{pH}}$  в качестве активности ионов водорода h. Полученные таким образом константы и значения  $S^2$  представлены в табл. 2. Для сравнения также приведены значения, полученные ранее.

Полученные константы протонирования оксабис (этиленнитрило) тетра (метиленфосфоновой кислоты) подтверждают известные результаты, полученные в среде 1 М. NaClO<sub>4</sub>, несмотря на разницу в величине ионной силы раствора. Из данных, представленных в табл. 2, видно, что новые

	4/) · I	- 7 1	, - ,		I L,	1 (4 4 1	- F		,
$c_{ m L},$ ммоль/л	$pK_{a_8}$	pK <sub>a7</sub>	$pK_{a_6}$	$pK_{a_5}$	$pK_{a_4}$	$pK_{a_3}$	$pK_{a_2}$	$pK_{a_1}$	$S^2$
1.0	11.46	10.17	8.87	7.57	6.28	4.98	3.68	2.39	18.34
1.4	11.59	10.26	8.92	7.59	6.26	4.92	3.59	2.26	5.18
14.0	12.38	10.81	9.23	7.65	6.07	4.49	2.91	1.33	270.4
$< pK_{a_i} >$	11.81	10.41	9.02	7.63	6.23	4.84	3.45	2.05	
[39]	11.31	10.02	8.74	7.45	6.14	4.87	3.58	2.30	0.025
[40]	10.7	10.1	7.5	6.1	5.7	17	2.7	1.5	0.03

**Таблица 2.** Константы диссоциации ОБЭФ, рассчитанные методом графического интегрирования (для растворов в 0.1 M. NaClO<sub>4</sub>), в сравнении с данными, опубликованными ранее [39, 40] (для растворов в 1.0 M. NaClO4)

**Таблица 3.** Константы диссоциации ОБЭФ, рассчитанные методом компьютерного моделирования в программе ChemEqui

$pV = \log 1$		$\langle n \tilde{V} \rangle \perp CD$		
$pK_{a_i} = \lg \beta_{01(N-i+1)} - \lg \beta_{01(N-i)}$	1.00	1.4	14.0	$\langle p\tilde{K}_{a_i} \rangle \pm SD$
$pK_{ag}$	4.03	2.47	4.01	$3.99 \pm 0.75$
${ m p}K_{ m a_8} \ { m p}K_{ m a_7}$	17.82	19.03	19.81	$18.32 \pm 2.64$
$pK_{a_6}^{'}$	10.26	10.37	9.08	$10.01 \pm 0.47$
$pK_{ m a_6} \ pK_{ m a_5}$	7.03	7.14	6.62	$7.00 \pm 0.34$
$pK_{a_4}^{\ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ $	6.08	6.00	5.92	$5.98 \pm 0.13$
$pK_{ m a_4} \ pK_{ m a_3}$	5.14	4.91	4.69	$4.94 \pm 0.15$
$pK_{a2}$	3.24	3.36	2.39	$3.09 \pm 0.94$
$pK_{\mathrm{a_1}}^{2}$ $S^{2}$	-20.23	-9.87	-9.78	$-8.72 \pm 4.19$
$S^{2^{-1}}$	9.41	1.44	253.85	

значения критерия  $S^2$  значительно превосходят величину, представленную ранее [39]. Это может быть связано с большим вкладом относительной ошибки расчетного количества щелочи на начальном этапе титрования. При отбрасывании первых точек при расчете критерия  $S^2$  его значение уменьшается на 2—4 порядка.

**Компьютерное моделирование.** На первом этапе оценки констант диссоциации с помощью программы ChemEqui подбираются значения  $\lg \beta_{01n_j}$  ( $n=\overline{1,N}$ ;  $j=\overline{1,k\cdot m}$ ) для получения минимальной разности между экспериментальными и расчетными величинами рН (при рН-метрии). Для k титрований возможно нахождение  $k\cdot m$  наборов констант и столько же значений R-факторов Гамильтона (6).

$$R_{j} = \sqrt{\frac{\sum_{i}^{M} (pH_{i} - pH_{i}^{pacu})^{2}}{\sum_{i}^{M} (pH_{i})^{2}}}.$$
 (6)

Здесь  $j = \overline{1, k \cdot m}, m$  – количество использованных алгоритмов (градиентный, симплекс, Монте-Карло, генетический) или количество успешных расче-

тов, в которых была использована одна и та же модель равновесий, но входные данные изменялись различными способами для ускорения расчетов (например, изменялись последовательность расчета констант или количество одновременно рассчитываемых констант).

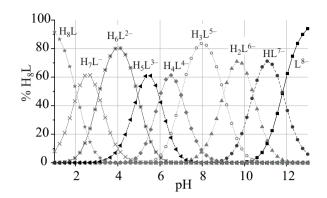
Средние значения констант находим по формуле (7).

$$\left\langle \lg \beta_{01n} \right\rangle = \frac{\sum_{j}^{k \cdot m} \frac{\lg \beta_{01nj}}{R_{j}}}{\sum_{i}^{k \cdot m} \frac{1}{R_{i}}}.$$
 (7)

Ошибку определения констант диссоциации находим как стандартное отклонение по выборке из  $k \cdot m$  значений i-й константы. Так были получены 15 наборов констант по трем проведенным экспериментам, из которых вычислены средние значения и стандартные отклонения, а также критерий  $S^2$  для каждого опыта (табл. 3).

Из представленных данных видно, что константы, полученные методом графического интегрирования и компьютерного моделирования, сходятся

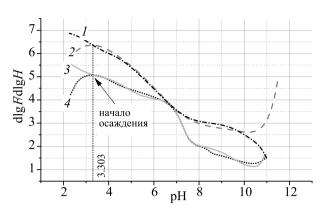
ЖУРНАЛ ОБЩЕЙ ХИМИИ том 91 № 2 2021



**Рис. 4**. Диаграмма распределения химических форм ОБЭФ, построенная с использованием смешанного набора констант диссоциации (25°C,  $c_{\rm L}$  1.4 ммоль/л, ионная сила 0.1 М. раствора NaClO<sub>4</sub>).

только при р $K_{a_2}$ –р $K_{a_5}$ , а крайние значения кажутся сомнительными. Следует подчеркнуть, что крайние значения  $\lg \beta_{01nj}(n=\overline{1,N};j=\overline{1,k\cdot m})$ 2 и 8) недостоверны вследствие относительно низких концентраций образующихся депротонированных и полностью протонированной формы ОБЭФ. При подборе значений констант диссоциации по методу наименьших квадратов критерий  $S^2$  уменьшается с возрастанием  $pK_{a_6}$  и  $pK_{a_7}$  и с уменьшением р $K_{\rm ag}$ , однако, с химической точки зрения, это не имеет смысла ввиду нарушения второго правила Полинга. При использовании «химически верных» первой и трех последних констант диссоциации, найденных графическим методом, а остальных с помощью компьютерного моделирования, можно получить диаграмму распределения (рис. 4) с последовательностью депротонирования, которую можно интерпретировать следующим образом: малое количество LH<sup>-</sup> по сравнению со смежными формами объясняется, вероятно, легкостью отрыва первых двух (наиболее удаленных друг от друга) протонов от молекулы оксабис(этиленнитрило)тетра(метиленфосфоновой кислоты) с последующим полным депротонированием фосфоновых групп и атомов азота [21].

Изучение комплексообразования скандия с ОБЭФ. Программы для моделирования равновесий реакций комплексообразования чувствительны к начальным приближениям констант, и при большом отклонении начальных приближений констант от «истинных» расчет не удается. Для поиска начального приближения можно



**Рис. 5**. Функции протонирования ОБЭФ: теоретическая (1) и экспериментальная (2) в отсутствие скандия; теоретическая (3) и экспериментальная (4) в присутствии  $1.0 \text{ ммоль/л ScCl}_3$ .

воспользоваться методом наименьших квадратов относительно функции протонирования и ее теоретического аналога для данного набора экспериментальных точек. Для нахождения теоретической кривой функции протонирования, которая зависит от значений рН, констант устойчивости депротонированного комплекса  $\beta_{110}$  и комплексов с различной степенью протонирования  $\beta_{11p}$  ( $p=\overline{1,P}$ ), протонирования лиганда  $\beta_{01n}$  ( $p=\overline{1,N}$ ) и гидролиза металла  $\beta_{m0r}$  ( $m=\overline{1,M}$ ,  $r=\overline{1,R_{\rm m}}$ ) обозначим следующим образом:

$$\mathbf{B}_{n} = \sum_{n}^{N} n \beta_{01n} h^{n}; \mathbf{B}_{n}^{'} = \sum_{n}^{N} \beta_{01n} h^{n}$$
для  $n \mathbf{H} + \mathbf{L} \leftrightarrow \mathbf{H}_{n} \mathbf{L},$  (8, 8.1)

$$\mathbf{B}_{p} = \sum_{p}^{N} p \beta_{11p} h^{p}; \mathbf{B}_{p}^{'} = \sum_{p}^{p} \beta_{11p} h^{p}$$
 для  $p\mathbf{H} + \mathbf{ML} \leftrightarrow \mathbf{MLH}_{p}$ . (9, 9.1)

Гидролиз  $mM + rH_2O \leftrightarrow M_m(OH)_r + rH$  с константой  $\beta_{m0r}$  представим в виде

$$M + r/mH_2O \leftrightarrow M(OH)_{r/m} + r/mH\left(\beta_{10\frac{r}{m}} = \sqrt[m]{\beta_{m0r}}\right).$$

Тогда:

$$\mathbf{B}_{r} = \sum_{m=r}^{M} \sum_{r}^{R_{m}} \frac{r_{m}}{m} \sqrt[m]{\frac{\beta_{m0r}}{h^{r}}}; \mathbf{B}_{r}' = \sum_{m=m}^{M} \sum_{m}^{R_{m}} \sqrt[m]{\frac{\beta_{m0r}}{h^{r}}}.$$
 (10, 10.1)

Константы гидролиза скандия  $\beta_{m0r}$  взяты из работы [45]. Пусть h, ОН, L и M – равновесные концентрации ионов водорода, гидроксид-ионов,

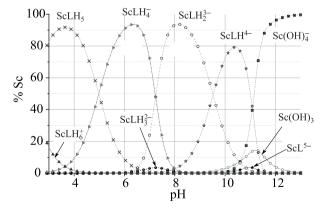
**Таблица 4.** Константы комплексообразования и протонирования комплекса Sc-OБЭФ для различных набоБ ров констант протонирования ОБЭФ (при ионной силе 0.1 M. раствора NaClO<sub>4</sub>)

$\lg \beta_{11p}$	$pK_{a_i}^{rpa\phi}$	р $K_{\mathrm{a}_{i}}^{\mathrm{комп}}$	$pK_{a_i}^{\text{смеш}}$
$\frac{1g\beta_{11p}}{\lg\beta_{110}}$	$19.41 \pm 0.75$	$20.25 \pm 0.74$	$20.00 \pm 0.41$
$\lg \beta_{111}$	$32.42 \pm 0.15$	$32.40 \pm 0.04$	$32.37 \pm 0.11$
$lg\beta_{112}$	$41.99 \pm 0.01$	$41.93 \pm 0.07$	$41.93 \pm 0.07$
$\lg \beta_{113}$	$47.92 \pm 0.14$	$48.03 \pm 0.21$	$47.94 \pm 0.08$
$lg\beta_{114}$	$56.45 \pm 0.11$	$56.41 \pm 0.17$	$56.39 \pm 0.17$
$lg\beta_{115}$	$61.40 \pm 0.36$	$61.40 \pm 0.44$	$61.34 \pm 0.42$
$lg\beta_{116}$	$63.95 \pm 0.70$	$63.99 \pm 0.76$	$63.90 \pm 0.76$
$\mathbf{\nabla}^{1}$	37.86	66.10	37.88
$\sum_{j} \overline{R_{j}}$			

депротонированного лиганда и металла;  $c_{\rm H}$ ,  $c_{\rm OH}$ ,  $c_{\rm L}$  полные концентрации ионов водорода, гидроксидионов и лиганда. Тогда, выражая равновесную концентрацию металла через концентрацию связанных гидроксид-ионов в системе уравнений материального баланса, получаем (11).

$$\frac{c_{\rm H} - h}{c_{\rm L}} = \overline{n}^{\rm reop} = \frac{B_n + \frac{c_{\rm OH} - \rm OH}{B_r} B_p}{1 + B'_n + \frac{c_{\rm OH} - \rm OH}{B_r} (\beta_{110} + B'_p)}.$$
 (11)

Экспериментальная зависимость  $\bar{n}^{\text{эксп}}$  строится по уравнению (3). На рис. 5 приведены зависимости функции протонирования оксабис(этиленнитрило)тетра(метиленфосфоновой кислоты) как в отсутствие, так и в присутствии 1.0 ммоль/л хлорида скандия.



**Рис. 6**. Диаграмма распределения Sc—ОБЭФ в зависимости от рH ( $c_{\rm Sc}=c_{\rm L}=1.0$  ммоль/л, ионная сила 0.1 M. раствора NaClO<sub>4</sub>, 25°C).

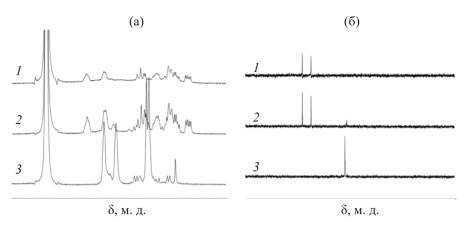
Для построения теоретических кривых и вычисления констант устойчивости комплексов с различной степенью протонирования использованы три набора полных констант протонирования лиганда (табл. 4), а именно: полученных методом графического интегрирования  $\lg \beta_{01n}^{\ \ rpaф}$ , компьютерного моделирования  $\lg \beta_{01n}^{\ \ \ komn}$  и смешанный набор  $\lg \beta_{01n}^{\ \ \ \ cmem}$ , в котором первые три и последняя найдены графическим методом, а средние константы – с помощью ChemEqui.

Функции протонирования при pH ниже 3.0–3.3 недостоверны из-за выпадения осадка. По этой же причине критерии достоверности были рассчитаны для значений функций Бьеррума, начиная с pH, соответствующего выпадению осадка.

Найденные значения пересекаются в пределах стандартных отклонений, однако для набора констант, полученных через  $\lg \beta_{01n}^{\text{комп}}$ , характерна наибольшая сумма обратных R-факторов, что свидетельствует о наибольшей сходимости модели с экспериментальными данными. Разность  $lg\beta_{113} - lg\beta_{112}$  существенно ниже  $lg\beta_{114} - lg\beta_{113}$ (6.10 и 8.38 соответственно), что свидетельствует о недостоверности третьей константы, несмотря на низкую разность между экспериментальными и теоретическими значениями. При подборе этих констант с целью сохранения второго правила Полинга критерии  $S^2$  и R возрастают в десятки раз, а теоретическая кривая  $\bar{n}$  приобретает прямолинейный характер и пересекает экспериментальную в точке перегиба (pH  $\sim$ 7.25).

По константам  $\lg \beta_{11p} (\lg \beta_{01n}^{\text{комп}})$  построена диаграмма распределения химических форм скандия в зависимости от pH раствора (рис. 6). При pH 10 скандий подвергается гидролизу и при pH 11.5 более 80% процентов скандия находится в форме  $\operatorname{Sc}(OH)_4^{-}$ . Форма  $\operatorname{ScLH}_3^{2-}$  образуется в незначительном количестве, что соответствует быстрому присоединению двух протонов к  $\operatorname{ScLH}_2^{3-}$  с понижением pH и скачку функции Бьеррума (рис. 5, pH 6.5–8.0).

Полученные константы комплексообразования согласуются с известными для комплексов с полиаминокарбоновыми кислотами. Среди комплексов трехвалентных элементов наибольшие величины  $lg\beta_{110}$  наблюдаются для комплексов индия [46–49], а величины  $lg\beta_{110}$  комплексов скандия



**Рис. 7.** Спектры ЯМР  $^{1}$ Н (а) и  $^{31}$ Р (б) образцов при рН 9:  $I - c_{Sc}$ : $c_{L} = 1:1$ ;  $2 - c_{Sc}$ : $c_{L} = 1:2$ ; 3 - спектры лиганда,  $c_{L}$  10 ммоль/л.

занимают промежуточное положение между соответствующими значениями для комплексов индия и лантаноидов. Для комплексов индия и самария с оксабис(этиленнитрило)тетра(метиленфосфоновой кислотой)  $lg\beta_{ML}$  составляет 25.8 и 19.9 соответственно [17], а для карбоксилатного аналога — оксабис(этиленнитрило)тетрауксусной кислоты  $lg\beta_{InL}=25.5, lg\beta_{SmL}=18.1$  [48]. Значение  $lg\beta_{110}$  для Sc—OБЭФ (20.25  $\pm$  0.74) попадает в интервал, ожидаемый для данного комплекса.

Исследование координации ионов Sc<sup>3+</sup> с оксабис(этиленнитрило)тетра(метиленфосфоновой кислотой) методом ЯМР. Спектры ЯМР <sup>1</sup>Н ОБЭФ при рН 3, 5, 7 и 9 использованы в качестве спектров сравнения при изучении координации с ионами Sc<sup>3+</sup>. При различных значениях рН наблюдаются незначительные изменения в шкале химического сдвига, вызванные, вероятно, смещением равновесия между формами ОБЭФ с различной степенью протонирования.

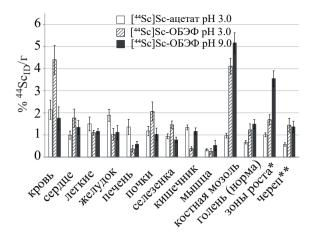
Для приготовления раствора оксабис(этиленнитрило)тетра(метиленфосфоновой кислоты) с концентрацией 10 ммоль/л навеску лиганда растворяли в  $D_2O$ , а для приготовления растворов Sc-OEЭΦ использовали  $ScCl_3$  и OEЭΦ в мольном соотношении 1:1 или 1:2 с постоянной концентрацией по лиганду (c 10 ммоль/л). Уровень рН растворов регулировали добавлением NaOD. Использование комплексов с различным стехиометрическим соотношением Sc и OEЭΦ обусловлено тем, что при их подготовке в соотношении 1:1 наблюдали опалесценцию, которая усиливалась при понижении pH. В связи c этим концентрация скан-

дия была уменьшена в 2 раза, чтобы по возможности нивелировать этот эффект. Однако и в этих условиях наблюдалась опалесценция растворов. Так как в исходных растворах ScCl<sub>3</sub> и ОБЭФ такой эффект не наблюдался, можно предположить, что в осадок в данном случае выпадает комплекс Sc—ОБЭФ.

При рН 9 в спектрах ЯМР  $^1$ Н комплекса (рис. 7а) наблюдается увеличение количества сигналов, что свидетельствует о потере молекулой симметрии, и две ее ранее симметричные части становятся магнитно-неэквивалентными (соотношение  $c_{\rm Sc}$ : $c_{\rm L}$  не влияет на строение комплекса). В спектрах ЯМР  $^{31}$ Р (рис. 7б) появляются два сигнала равной интенсивности, смещенные в слабое поле по сравнению со спектром оксабис(этиленнитрило)тетра(метиленфосфоновой кислоты) на 13.15 и 10.47 м. д., что соответствует переносу электронной плотности с атомов фосфора на координированный ион скандия. В спектре образца с соотношением  $c_{\rm Sc}$ : $c_{\rm L}$  = 1:2 виден небольшой по интенсивности сигнал, соответствующий свободному лиганду.

При рН < 7 образуется осадок, и при уменьшении рН усиливается опалесценция растворов из-за образования коллоида. При уменьшении концентрации лиганда опалесценция исчезает, однако для исследования образцов методом ЯМР минимально необходимая концентрация  $10\,$  ммоль/л. Поэтому спектры ЯМР надосадочных растворов при рН 7, 5, 3 не отличаются от спектров ОБЭФ.

В спектрах ЯМР комплексов индия [21] с оксабис(этиленнитрило)тетра(метиленфосфоновой



**Рис. 8.** Результаты биораспределения препаратов скандия-44 через 2 ч после внутривенного ВВЕДЕНИЯ (\*эпифизы бедренной кости, \*\*черепная коробка без нижней челюсти).

кислотой), как и в комплексах скандия, атомы фосфора магнитно-неэквивалентны, в то время как в комплексе самария [50] фосфоновые группы вносят одинаковый вклад в комплексообразование. Можно предположить, что в растворе комплекса Sc-OEЭΦ существует смесь нескольких форм комплекса, различающихся степенью протонирования и характером взаимодействия металла с атомами азота и кислорода. Низкое (по сравнению с комплексом In-OEЭΦ) значение  $Igβ_{110}$  может свидетельствовать о существенном влиянии электронной структуры ионов при их близких ионных радиусах (0.75 и 0.80 Å у  $Sc^{3+}$  и  $In^{3+}$  соответственно).

Связывание <sup>44</sup>Sc с оксабис(этиленнитрило) тетра(метиленфосфоновой кислотой). Одной из основных характеристик любого радиофармпрепарата является радиохимическая чистота, которая определяется как процентное отношение активности радионуклида в форме комплекса к активности радионуклида в препарате. Если дополнительная очистка реакционной смеси не проводится, радиохимическая чистота равна величине радиохимического выхода реакции комплексообразования. Для оценки радиохимической чистоты препаратов со скандием-44 использовали метод тонкослойной хроматографии. В ходе подбора хроматографической системы для анализа смесей 44Sc с ОБЭФ было обнаружено, что в системе А наблюдаемая хроматографическая картина зависит от рН образца. При рН < 9 хроматограммы [ $^{44}$ Sc]Sc-ацетат не отличаются от хроматограмм смеси  $^{44}$ Sc с ОБЭФ ( $R_{\rm f}$  несвязанного скандия и комплекса [ $^{44}$ Sc]Sc-ОБЭФ равны 0.9–1.0). При рН 9 наблюдается разделение химических форм  $^{44}$ Sc, а именно: несвязанный скандий-44 движется с фронтом растворителя, а комплекс остается на старте хроматограммы.

Эффективное разделение несвязанного  $^{44}$ Sc и комплекса [ $^{44}$ Sc]Sc—ОБЭФ в образцах с рН 3–9 также наблюдается в системе Б ( $R_{\rm f}$ 0.9–0.1 и 0 для комплекса [ $^{44}$ Sc]Sc—ОБЭФ и несвязанного скандия-44 соответственно). Причем вид хроматограмм в системе Б не изменяется в исследованном диапазоне рН. Система Б применяется для анализа радиохимической чистоты препарата самария —  $^{153}$ Sm Оксабифора [22] и с несколько иным соотношением растворителей ( $H_2$ O—EtOH—Py, 4:2:1) используется для анализа радиохимической чистоты препаратов самария-153 с ЭДТФ [12, 51–55].

Таким образом, <sup>44</sup>Sc связывается с оксабис(этиленнитрило)тетра(метиленфосфоновой кислотой) как при рН 3, так и рН 9, однако хроматографическое поведение продуктов реакции различается. Как было отмечено выше, при рН 9 растворы являются истинными, в то время как при рН 3 наблюдается выпадение осадка. Такое различие в поведении продуктов взаимодействия <sup>44</sup>Sc с оксабис(этиленнитрило)тетра(метиленфосфоновой кислотой) может привести к различному биораспределению, поэтому для дальнейших исследований были выбраны именно эти образцы.

**Биораспределение.** Исследование потенциальной пригодности комплекса [44Sc]Sc—ОБЭФ в качестве основы для остеотропного радиофармацевтического препарата предполагает изучение биораспределения препарата в организмах лабораторных животных. В качестве модели патологии был выбран закрытый перелом в стадии активного формирования костной мозоли. Для исследования биораспределения [44Sc]Sc—ОБЭФ были приготовлены образцы с рН 3 и 9 (радиохимическая чистота > 95%). В качестве образца сравнения использовали исходный раствор 44Sc в ацетате аммония ([44Sc]Sc—ацетат) с рН 3, который вводили животным контрольной группы.

<b>Таблица 5.</b> Коэффициенты дифференциального накопления комплексов [44S]	Sc]Sc-ОБЭФ
--	------------

Орган	[ <sup>44</sup> Sc]Sc-ОБЭФ, рН 3	[ <sup>44</sup> Sc]Sc-ОБЭФ, рН 9		
Перелом/интактная кость	3.3	3.5		
Перелом/кровь	0.9	2.9		

На рис. 8 представлены результаты биораспределения [44Sc]Sc-ОБЭФ, полученные методом прямой радиометрии, через 120 мин после введения. Накопление обоих образцов в очаге патологии в 3.3-3.5 раза выше, чем в интактой кости:  $5.16 \pm 0.26$  %/г (очаг) против  $1.49 \pm 0.22$  %/г (норма) и  $4.11 \pm 0.18$  %/г (очаг) против  $1.23 \pm 0.28$  %/г (норма) для [44Sc]Sc-ОБЭФ при рН 9 и рН 3 соответственно. Накопление несвязанного с ОБЭФ скандия-44 в очаге костной мозоли гораздо ниже  $(0.97 \pm 0.16 \%/\Gamma)$  и сопоставимо с накоплением в интактой кости  $(0.67 \pm 0.18 \%/\Gamma)$ . Значительное отличие профилей биораспределения несвязанного скандия-44 и образцов [44Sc]Sc-ОБЭФ позволяет говорить об определенной стабильности последних іп уіуо.

При сопоставимом уровне накопления в очаге костной патологии, образцы [44Sc]Sc-ОБЭФ с рН 3 и 9 показали существенное различие уровней накопления в крови. Через 120 мин после введения накопление в крови [44Sc]Sc-ОБЭФ (рН 3) составило  $4.40 \pm 0.65\%$ /г, тогда как для  $[^{44}Sc]Sc-OБЭФ (рH 9) - 1.76 \pm 0.51\%/г. Коэффи$ циент дифференциального накопления очаг/кровь для [ $^{44}$ Sc]Sc-ОБЭФ (рН 9) составил ~2.9 (что можно считать удовлетворительным значением), а для  $[^{44}Sc]Sc-OБЭФ$  (рН 3) — лишь ~0.9. Поскольку накопление в крови несвязанного скандия-44 в  $\sim$ 2 раза ниже (2.14 ± 0.65%/г), с учетом различного поведения образцов Sc-ОБЭФ при различных рН, видимо, из-за изменения заряда молекулы, растворимости и липофильности комплексы [44Sc]Sc-ОБЭФ при рН 3 проявляют более высокое связывание с белками плазмы крови. Для достоверного объяснения данного различия между образцами [44Sc]Sc-ОБЭФ с рН 3 и 9 необходимы более детальные исследования. Величины коэффициентов дифференциального накопления (табл. 5) позволяют говорить о возможности эффективной визуализации очагов поражений скелета методом ПЭТ при использовании комплекса [<sup>44</sup>Sc]Sc-ОБЭФ с рН 9.

Важно отметить, что полученные в данной работе результаты позволяют сделать первичную оценку пригодности комплекса [ $^{44}$ Sc]Sc-OБЭФ в качестве остеотропного радиофармпрепарата для ПЭТ-диагностики.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использованные в работе реактивы относятся к классу фармацевтических и особо чистых (Sigma-Aldrich, Panreac). Титан-44 в форме  $^{44}$ TiCl $_4$  в 4 М. растворе HCl приобретен у ЗАО «Циклотрон» (Обнинск, Россия), оксабис(этиленнитрило)тетра(метиленфосфоновая кислота) (ОБЭФ) — у ООО «Диамед». Твердофазный экстрагент TEVA был любезно предоставлен доктором С. Хаппелем (TrisKem International).

Растворы <sup>44</sup>Sc получали с помощью лабораторной модели генератора <sup>44</sup>Ti/<sup>44</sup>Sc. Генератор (1.5 МБк <sup>44</sup>Ті) изготовлен по концепции [56] с одним усовершенствованием: для удержания <sup>44</sup>Ті вместо анионообменной смолы Dowex 1×8 использован твердофазный экстрагент TEVA, также проявляющий анионообменные свойства. <sup>44</sup>Sc из генератора элюировали 0.1 М. раствором щавелевой кислоты в 0.2 М. соляной кислоте (количество элюента 1 мл). Выход скандия-44 85-90%. Проскок титана-44 в элюат не превышал  $1.0 \times 10^{-5}$  % (определяли с помощью гамма-спектрометра с полупроводниковым гамма-детектором из сверхчистого германия GR3818 (Canberra Ind., США). Для удаления щавелевой кислоты элюат упаривали досуха, затем добавляли 1 мл 30%-ного раствора перекиси водорода и снова упаривали досуха [57]. <sup>44</sup>Sc растворяли в 250 мкл 1.0 М. соляной кислоты, затем добавляли 800 мкл 0.5 М. раствора ацетата аммония. Полученный раствор <sup>44</sup>Sc (рН 3.0-3.5) использовали для дальнейших исследований.

Определение радиохимической чистоты. Для исследования связывания  $^{44}$ Sc с ОБЭФ и его хроматографического поведения к раствору скандия-44 добавляли раствор ОБЭФ (c=50 ммоль/л), необходимый уровень рН достигали, добавляя растворы NaOH и HCl (конечная концентрация

ОБЭФ 5 ммоль/л). Полученные образцы инкубировали 15 мин, перемешивая при 25°C. Контрольные образцы ([44Sc]Sc-ацетат) готовили по той же методике, но без добавления ОБЭФ. Распределение химических форм скандия-44 в полученных образцах анализировали методом ТСХ с последующими авторадиографическим исследованием и радиометрическим детектированием. Для анализа были выбраны системы А и В. В системе А неподвижная фаза - полоски стекловолокна, импрегнированного силикагелем ITLC-SG (Aligent Technologies, Inc., США), элюент – 0.1 M. буферный раствор натрия цитрата (рН 4.0); в системе В неподвижная фаза – хроматографическая бумага Ватман №2, элюент – смесь H<sub>2</sub>O–EtOH–Py, 4:1:2. Авторадиографическое исследование проводили на приборе Cyclone Plus Storage Phosphor System (PerkinElmer, США), результаты обрабатывали с помощью программного обеспечения OptiQuant. Радиометрическое детектирование хроматографических полосок проводили на сканере для тонкослойной радиохроматографии miniGita Star (Raytest Isotopenmeßgerate GmbH, Германия).

Потенциометрическое титрование. Для оценки констант диссоциации оксабис(этиленнитрило)тетра(метиленфосфоновой кислоты) из навесок ОБЭФ готовили растворы с концентрациями 1.4—14 ммоль/л в 0.1 М. растворе NaClO<sub>4</sub>, которые затем титровали раствором 0.1 М. NaOH.

Для оценки констант устойчивости комплекса со скандием проведено обратное титрование раствора оксабис(этиленнитрило)тетра(метиленфосфоновой кислоты) и смеси растворов ОБЭФ и скандия хлорида в диапазоне рН  $11.5-2.3~0.1~\mathrm{M}$ . раствором  $HClO_4$ . Для этого из навески ОБЭФ готовили 50 мМ. раствор натриевой соли (ОБЭФ-NaOH, 1:8),  $1~\mathrm{M}$  мл полученного раствора помещали в  $48~\mathrm{M}$  мл  $0.1~\mathrm{M}$ . раствора  $NaClO_4$ , затем к этому раствору добавляли  $1~\mathrm{M}$  мл  $50~\mathrm{M}$ М. раствора  $ScCl_3$ .

Титрование проводили в термостатируемой ячейке при 25°C в инертной атмосфере. Измерения рН проводили на приборе Sartorius PP-20-P11-рНметр/кондуктометр профессиональный, который перед каждой серией измерений калибровали по четырем стандартным буферным растворам (калия тетраоксалат, 50 ммоль/кг, рН 1.68; калия гидрофталат, 50 ммоль/кг, рН 4.01; натрия гидрофосфат, 27.5 ммоль/кг, калия дигидрофосфат, 20 ммоль/кг, pH 7.00; натрия тетраборат, 10 ммоль/кг, pH 9.18).

Спектры ЯМР на ядрах  $^{1}$ Н и  $^{31}$ Р зарегистрированы на спектрометре Bruker Avance 300 (300.13 МГц). Химические сдвиги в спектрах ЯМР  $^{1}$ Н определяли относительно остаточного сигнала растворителя  $D_{2}O$ , а в спектрах ЯМР  $^{31}$ Р по внешнему стандарту (85%-ная  $H_{3}PO_{4}$  водный раствор).

**Биораспределение.** Исследование распределения меченых соединений *in vivo* выполнено на лабораторных мышах линии BALB/с. Животные получены из питомника КролИнфо. Эксперименты проводили с соблюдением норм и правил обращения с позвоночными животными, предназначенными для научных исследований [58].

Для создания очагов патологии животных наркотизировали путем внутрибрюшинного введения раствора хлоралгидрата в физиологическом растворе из расчета 400 мг на 1 кг массы тела. После наркотизации без разреза мягких тканей производили внешнее воздействие на голень мыши (перпендикулярно оси кости до перелома). Формирование костной мозоли происходило без внешней фиксации. В течение последующих 10 дней формировалась костная мозоль, которая служила моделью метаболического поражения костной ткани.

Препараты [44Sc]Sc—ОБЭФ и [44Sc]Sc—ацетат вводили животным через хвостовую вену в объеме 0.1 мл (~150 кБк на животное, 3 животных на препарат). Через 120 мин после введения препарата животных умерщвляли методом частичной декапитации (под наркозом), после чего отбирали пробы крови, а также извлекали органы и ткани для исследования. Отобранные органы и тканы промывали физиологическим раствором, взвешивали и проводили прямую радиометрию с использованием автоматического  $\gamma$ -счетчика Wizard 2480 (PerkinElmer, США). Накопление активности выражали в процентах от активности введенной дозы ( $\Lambda_{\rm ID}$ ), отнесенных к массе органа/ткани (% $\Lambda_{\rm ID}$ /г).

### ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 19-03-00262).

ЖУРНАЛ ОБЩЕЙ ХИМИИ том 91 № 2 2021

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Zheng Y., Zhou H., Dunstan C.R., Sutherland R.L., Seibel M.J. // J. Bone Oncol. 2013. Vol. 2. N 1. P. 47. doi10.1016/J.JBO.2012.11.002
- Wood S., Salawu A., Kroening H., D'Oronzo S., Brown J. In: Encyclopedia of Endocrine Diseases. Elsevier, 2019. Vol. 4. P. 310. doi 10.1016/B978-0-12-801238-3.64945-0
- Gdowski A.S., Ranjan A., Vishwanatha J.K. // J. Exp. Clin. Cancer Res. 2017. Vol. 36. N 1. P. 1. doi 10.1186/ s13046-017-0578-1
- Macedo F., Ladeira K., Pinho F., Saraiva N., Bonito N., Pinto L., Gonçalves F. // Oncol. Rev. 2017. Vol. 11. N 1. P. 321. doi 10.4081/oncol.2017.321
- Hensel J., Thalmann G.N. // Urology. 2016. Vol. 92.
   P. 6. doi 10.1016/j.urology.2015.12.039
- Rheinstein P.H., Akbari B. // Am. Fam. Physician. 1998.
   Vol. 57. N 11. P. 2865.
- 7. *Kim E.E.* // J. Nucl. Med. 2008. Vol. 49. N 6. P. 1028. doi 10.2967/jnumed.108.050393
- 8. *Кодина Г.Е., Кулаков В.Н., Шейно И.Н.* // Радиационная медицина. 2014. Т. 10. № 4. С. 849.
- Mishiro K., Hanaoka H., Yamaguchi A., Ogawa K. // Coord. Chem. Rev. 2019. Vol. 383. P. 104. doi 10.1016/j. ccr.2018.12.005
- Amoroso A.J., Fallis I.A., Pope S.J.A. // Coord. Chem. Rev. 2017. Vol. 340. P. 198. doi 10.1016/j. ccr.2017.01.010
- Lange R., ter Heine R., Knapp R. (FF), de Klerk J.M.H., Bloemendal H.J., Hendrikse N.H. // Bone. 2016. Vol. 91. P. 159. doi 10.1016/j.bone.2016.08.002
- Sohaib M., Ahmad M., Jehangir M., Perveen A. // Cancer Biother. Radiopharm. 2011. Vol. 26. N 2. P. 159. doi 10.1089/cbr.2010.0846
- Chakraborty S., Das T., Unni P.R., Sarma H.D., Samuel G., Banerjee S., Venkatesh M., Ramamoorthy N., Pillai M.R.A. // Nucl. Med. Commun. 2002. Vol. 23. N 1. P. 67. doi 10.1097/00006231-200201000-00011
- Chakraborty S., Balogh L., Das T., Polyák A., Andócs G., Máthé D., Király R., Thuróczy J., Chaudhari P., Jánoki G., Jánoki G., Banerjee S., Pillai M.R.A. // Curr. Radiopharm. 2015. Vol. 9. N 1. P. 64. doi 10.2174/187 4471008666150312164255
- Sepini L., Jansen D., Jarvis N., Zeevaart J.R. // Polyhedron. 2016. Vol. 106. P. 101. doi 10.1016/j.poly.2015.12.044
- Kálmán F.K., Király R., Brücher E. // Eur. J. Inorg. Chem. 2008. Vol. 2008. N 30. P. 4719. doi 10.1002/ ejic.200800582

- 17. Кодина Г.Е., Малышева А.О., Клементьева О.Е. // Изв. АН. Сер. хим. 2016. № 2. С. 350; Kodina G.E., Malysheva A.O., Klement'eva O.E. // Russ. Chem. Bull. 2016. Vol. 65. N 2. P. 350. doi 10.1007/s11172-016-1308-0
- 18. *Harris W.R.*, *Yang B.*, *Abdollahi S.*, *Hamada Y.* // J. Inorg. Biochem. 1999. Vol. 76. N 3–4. P. 231. doi 10.1016/S0162-0134(99)00150-6
- Harris W.R., Chen Y., Wein K. // Inorg. Chem. 1994.
   Vol. 33. N 22. P. 4991. doi 10.1021/ic00100a024
- Li H., Sadler P.J., Sun H. // Eur. J. Biochem. 1996.
   Vol. 242. N 2. P. 387. doi 10.1111/j.1432-1033.1996.0387r.x
- Коневская Н.Д., Климова Т.П., Лазукова Л.Б., Бабушкина Т.А., Кодина Г.Е., Медведева Е.И., Рудомино М.В., Чурилина Н.В. // Коорд. хим. 1985. Т. 11. № 11. С. 1509.
- 22. Кодина Г.Е., Громова Н.П., Тронова И.Н., Инкин А.А., Дроздовский Б.Я., Крылов В.В. Пат. 2162714 (2006). РФ
- 23. Каталог радиофармацевтических препаратов. http://karpovipc.ru/index.php/katalogrfp 16.04.2020
- Солодянникова О.И., Даниленко В.В., Сукач Г.Г., Саган Д.Л., Трацевский В.В. // Укр. радіол. ж. 2014.
   Т. 22. № 3. С. 109.
- 25. Цыб А.Ф., Крылов В.В., Дроздовский Б.Я., Карякин О.Б., Бирюков В.А., Медведев В.Н., Смирнова И.А., Воробьева С.Л. // Сиб. онкол. ж. 2006. Т. 3. № 19. С. 8.
- Крылов В.В., Дроздовский Б.Я., Смирнова И.А. // Медицинские науки. Клиническая медицина. 2007. Т. 2. С. 13.
- Цыб А.Ф., Дроздовский Б.Я., Крылов В.В., Пекшина Т.В. // Научно-практическая ревматология. 2000.
   № 2. С. 79.
- 28. Распулова Н.В., Арыбжанов Д.Т., Любшин В.И., Каррэр Р., Бартл А., Шимон В., Крылов В.В., Ходжибеков М.Х. // Креативная хирургия и онкология. 2014. № 1–2. С. 32. doi 10.24060/2076-3093-2014-0-1-2-32-38
- 29. *Елишев В.Г., Синельников М.М.* // Акад. ж. западной Сибири. 2016. Т. 12. № 4. С. 46.
- 30. *Coenen H.H., Ermert J. //* Nucl. Med. Biol. 2020. doi 10.1016/j.nucmedbio.2020.07.003.
- 31. LnHB. Nuclear data. http://www.lnhb.fr/nuclear-data/nuclear-data-table/23.10.2020.
- 32. *Carzaniga T.S., Braccini S.* // Appl. Radiat. Isot. 2019. Vol. 143. P. 18. doi 10.1016/j.apradiso.2018.10.015
- 33. Huclier-Markai S., Alliot C., Kerdjoudj R., Mougin-Degraef M., Chouin N., Haddad F. // Cancer Biother. Radiopharm. 2018. Vol. 33. N 8. P. 316. doi 10.1089/cbr.2018.2485

- Sitarz M., Szkliniarz K., Jastrzębski J., Choiński J., Guertin A., Haddad F., Jakubowski A., Kapinos K., Kisieliński M., Majkowska A., Nigron E., Rostampour M., Stolarz A., Trzcińska A., Walczak R., Wojtkowska J., Zipper W., Bilewicz A. // Appl. Radiat. Isot. 2018. Vol. 142. P. 104. doi 10.1016/j.apradiso.2018.09.025
- Filosofov D. V., Loktionova N.S., Rösch F. // Radiochim. Acta. 2010. Vol. 98. N 3. P. 149. doi 10.1524/ ract.2010.1701
- 36. Radchenko V., Meyer C.A.L., Engle J.W., Naranjo C.M., Unc G.A., Mastren T., Brugh M., Birnbaum E.R., John K.D., Nortier F.M., Fassbender M.E. // J. Chromatogr. A. 2016. Vol. 1477. P. 39. doi 10.1016/j. chroma.2016.11.047
- 37. Kostelnik T.I., Orvig C.: review-article // Chem. Rev. Am. Chem. Soc. 2019. Vol. 119. N 2. P. 902. doi10.1021/acs.chemrev.8b00294
- 38. *Mikolajczak R., van der Meulen N.P., Lapi S.E.* // J. Label. Compd. Radiopharm. 2019. Vol. 62. N 10. P. 615. doi10.1002/jlcr.3770
- 39. Левин В.И., Яковлев В.Г., Кодина Г.Е., Медведева Е.И., Смолин М.Д. // ЖНХ. 1981. Т. 26. № 5. С. 1180.
- 40. Тихонова Л.И. // ЖНХ. 1969. Т. 14. № 9. С. 2368.
- 41. Solov'ev V.P. The CHEMEQUI program for computations of equilibrium constants and related quantities from experimental results of UV–Vis, IR and NMR spectroscopy, calorimetry, potentiometry and conductometry. http://vpsolovev.ru/programs/chemequi/20.07.2020.
- Solov'ev V.P., Tsivadze A.Y. // Prot. Met. Phys. Chem. Surfaces. 2015. Vol. 51. N 1. P. 1. doi 10.1134/ S2070205115010153
- 43. Бек М. Химия равновесий реакций комплексообразования. М.: Мир, 1973. 360 с.
- 44. *Россомти Ф., Россомти Х.* Определение констант устойчивости и других коснтант равновесия в растворах. М.: Мир, 1965. 564 с.
- 45. *Ekberg C., Brown P.L.* Hydrolysis of Metal Ions. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2016.
- Smith R.M., Martell A.E. // Sci. Total Environ. 1987.
   Vol. 64. N 1–2. P. 125. doi 10.1016/0048-9697(87)90127-6

- 47. *Harris W.R.*, *Martell A.E.* // Inorg. Chem. 1976. Vol. 15. N 3. P. 713. doi 10.1021/ic50157a044
- 48. *Tuck D.G.* // Pure Appl. Chem. 1983. Vol. 55. N 9. P. 1477. doi 10.1351/pac198355091477
- 49. *Anderegg G*. Critical Survey of Stability Constants of EDTA Complexes. Oxford: Pergamon Press, 1977. P. 1. doi 10.1016/B978-0-08-022009-3.50004-0
- 50. Цебрикова Г.С., Баулин В.Е., Калашникова И.П., Рагулин В.В., Завельский В.О., Кодина Г.Е., Цивадзе А.Ю. // ЖОХ. 2016. Т. 86. Вып. 3. С. 499; Tsebrikova G.S., Baulin V.E., Kalashnikova I.P., Ragulin V.V., Zavel'skii V.O., Kodina G.E., Tsivadze A.Yu. // Russ. J. Gen. Chem. 2016. Vol. 86. N 3. P. 639. doi 10.1134/ S107036321603021X
- Luo S.Z., Pu M.F., Quao J., Liu Z.L., Zhang C.Y., Zhao P.J., Fu Y.B., Deng H.F. // J. Radioanal. Nucl. Chem. Artic. 1992. Vol. 160. N 2. P. 443. doi 10.1007/ BF02037119
- Louw W.K.A., Dormehl I.C., Van Rensburg A.J., Hugo N., Alberts A.S., Forsyth O.E., Beverley G., Sweetlove M.A., Marais J., Lötter M.G., Van Aswegen A. // Nucl. Med. Biol. 1996. Vol. 23. N 8. P. 935. doi 10.1016/S0969-8051(96)00117-5
- Turner J.H., Martindale A.A., Sorby P., Hetherington E.L., Fleay R.F., Hoffman R.F., Claringbold P.G. //
  Eur. J. Nucl. Med. 1989. Vol. 15. N 12. P. 784. doi
  10.1007/BF00255498
- Alberts A.S., Smit B.J., Louw W.K.A., van Rensburg A.J., van Beek A., Kritzinger V., Nel J.S. // Radiother. Oncol. 1997. Vol. 43. N 2. P. 175. doi 10.1016/S0167-8140(97)01912-9
- Majali M.A., Mathakar A.R., Shimpi H.H. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 1999. Vol. 240. N 3. P. 845. doi 10.1007/BF02349861
- Greene M.W., Hillman M. // Int. J. Appl. Radiat. Isot. 1967. Vol. 18. N 7. P. 540. doi 10.1016/0020-708X(67)90121-4
- 57. *Walter R.I.* // J. Inorg. Nucl. Chem. 1958. Vol. 6. N 1. P. 58. doi 10.1016/0022-1902(58)80100-1
- 58. Palisaitis D., Love M., Zimmerman R., Radhakrishnan S., Welsh R., Saw J., Renner S., Kells C., Schampaert E. // Can. J. Cardiol. 2011. Vol. 27. N 6. P. 865. doi 10.1016/j. cjca.2011.06.009

# Complexation of Scandium with Oxabis(ethylenenitrilo)tetramethylenephosphonic Acid and Applicability of Its <sup>44</sup>Sc-Labelled Analogue as Bone-Seeking Agent

Yu. A. Mitrofanov<sup>a</sup>, A. A. Larenkov<sup>a,b,\*</sup>, and G. E. Kodina<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Russian State Research Center "Burnasyan Federal Medical Biophysical Center" of the Federal Medical and Biological
Agency of Russia, Moscow, 123182 Russia

<sup>b</sup> Lomonosov Moscow State University, Moscow, 119991 Russia
\*e-mail: anton.larenkov@gmail.com

Received November 12, 2020; revised November 12, 2020; accepted November 22, 2020

The regularities of complexation of scandium with oxabis(ethylenenitrilo)tetramethylenephosphonic acid (OBEP), which is actively used today in clinical practice for the synthesis of bone-seeking radiopharmaseuticals, were studied using potentiometric titration and NMR spectroscopy. The stability constant of the complex ( $lg\beta_{110} = 20.25 \pm 0.74$ , 0.1 M NaClO<sub>4</sub>, 25°C) and the pH range of effective binding of scandium to OBEP (from 3 to 9) are comparable to those of similar lanthanide complexes. The possibility of effective synthesis of [ $^{44}$ Sc]Sc–OBEP complexes without an isotopic carrier with radiochemical purity of at least 98% is shown. Preliminary evaluation of the applicability of [ $^{44}$ Sc]Sc–OBEP complex as a bone-seeking radiopharmaceutical for PET-visualization of metabolic skeletal lesions was performed. The accumulation of [ $^{44}$ Sc]Sc–OBEP in the bone lesion is 3.0–3.5 times higher than that of intact bone.

**Keywords:** scandium-44, PET, [<sup>44</sup>Sc]Sc-OBEP, bone-seeking radiopharmaceuticals, polyphosphonic acids, Oxabifore, complexation

УДК 547.455.522:546.59

### СИНТЕЗ ГЛИКОНАНОЧАСТИЦ ЗОЛОТА НА ОСНОВЕ 3-МЕРКАПТОПРОПИОНИЛГИДРАЗОНОВ 6-ДЕЗОКСИ- И 2-(АЦЕТИЛАМИНО)АЛЬДОЗ

© 2021 г. А. Ю. Ершов<sup>a,\*</sup>, А. А. Мартыненков<sup>a</sup>, И. В. Лагода<sup>b</sup>, Е. А. Якунчикова<sup>b</sup>, М. А. Копаница<sup>c</sup>, И. В. Черных<sup>c</sup>, А. В. Якиманский<sup>a,d</sup>

<sup>а</sup> Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук, Большой пр. В. О. 31, Санкт-Петербург, 199004 Россия

 $^b$  Государственный научно-исследовательский испытательный институт военной медицины Минобороны РФ, Санкт-Петербург, 195043 Россия

<sup>c</sup> Рязанский государственный медицинский университет имени И. П. Павлова, Рязань, 390026 Россия <sup>d</sup> Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, 199034 Россия \*e-mail: ershov305@mail.ru

Поступило в Редакцию 31 октября 2020 г. После доработки 31 октября 2020 г. Принято к печати 12 ноября 2020 г.

На основе легкодоступных тиолированных гликолигандов — 3-меркаптопропионилгидразонов L-фукозы, L-рамнозы, N-ацетил-D-глюкозамина и N-ацетил-D-маннозамина — разработан метод синтеза гликонаночастиц золота со средним размером частиц 18—21 нм и низким значением индекса полидисперсности. Показано, что некоторые гликонаночастицы золота проявляют противоопухолевую активность, а исходные тиолированные гликолиганды обладают высокой радиозащитной активностью, увеличивая выживаемость смертельно облученных мышей на 50—70%.

**Ключевые слова:** тиолсодержащие монозы, кольчато-линейно-кольчатая таутомерия, гликонаночастицы золота, противоопухолевая и радиозащитная активность

DOI: 10.31857/S0044460X21020098

Гликонаночастицы золота обладают свойством избирательно связываться с природными гликопротеиновыми молекулами (лектинами), находящимися на поверхности клетки, а наличие в их составе металлического ядра, придает им уникальные оптические свойства [1–15]. Это определяет ряд интенсивно развивающихся направлений, связанных с применением гликонаночастиц Аи в биологических и биомедицинских целях: при диагностике и лечении онкологических заболеваний [8–14], в качестве иммунохимических маркеров и биосенсоров [2–4], антибактерицидных и противовирусных препаратов [15].

Обычно гликонаночастицы Au получаются при взаимодействии тиолсодержащих углеводов

с золотохлористоводородной кислотой (HAuCl<sub>4</sub>) в присутствии восстанавливающих агентов различной природы. Методы синтеза исходных тиолсодержащих гликолигандов — многостадийные процессы, включающие, как правило, предварительную защиту гидроксильных групп исходного углевода и ее снятие на завершающей стадии процесса [16, 17]. Оригинальные методики синтеза гликонаночастиц Au, не требующие предварительной защиты гидроксильных групп углеводного фрагмента, с использованием в качестве лигандов гидразидов тиолсодержащих карбоновых кислот, приведены в работах [18–25].

Целью данной работы было изучение строения продуктов конденсации гидразида 3-меркаптопро-

X = O, R = Me, L-фукоза (a), L-рамноза (б),  $X = NCOMe, R = CH_2OH, N$ -ацетил-D-глюкозамин (в), N-ацетил-D-маннозамин (г).

пионовой кислоты с природными моносахаридами L-фукозой, L-рамнозой, N-ацетил-D-глюкозамином и N-ацетил-D-маннозамином, определение их собственной биологической активности, а также возможности их использования в качестве лигандов для получения гликонаночастиц Au.

Выбор исходных альдоз в качестве объектов исследования во взаимодействии с 3-меркаптопропионилгидразином 2 обусловлен их преимущественным присутствием в составе N- и О-терминальных фрагментов лектинов, находящихся на клеточной поверхности и отвечающих за распознавание и связывание клеткой гликонаночастиц Au [26] (схема 1).

3-Меркаптопропионилгидразоны альдоз **3а**—г — сложные в таутомерном плане системы, способные к циклизации как в пиранозную форму **A**, так и в 1,3,4-тиадиазепиновую форму **B**, являющейся результатом внутримолекулярного присоединения группы SH по связи C=N гидразонного фрагмента линейной формы **Б**. Ранее нами были установлены спектральные различия между всеми возможными формами **A**, **Б** и **B**, основанные на использовании метода спектроскопии ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C [27–31], поэтому в данной работе они не обсуждаются, а указываются лишь общие закономерности строения соединений **3а-г** в различных растворителях (табл. 1).

Интенсивность сигналов форм  ${\bf A},\,{\bf F}$  и  ${\bf B}$  соединений  ${\bf 3a-r}$  в спектрах ЯМР  $^1$ Н и  $^{13}$ С изменялась

Таблица 1. Таутомерный состав соединений 3а-г в различных растворителях (48 ч после растворения)

Соединение	Форма в кристалли-	Таутоме	рный состав в	3 D <sub>2</sub> O, %	Таутомернь	ый состав в Д	MCO- <i>d</i> <sub>6</sub> , %
Сосдинение	ческом состоянии	форма А	форма Б	форма В	форма А	форма Б	форма В
3a	В	45	10	45	40	35	25
36	В	50	15	35	60	40	_
3в	A	65	10	25	50	20	30
3г	A	50	10	40	55	20	25

ЖУРНАЛ ОБЩЕЙ ХИМИИ том 91 № 2 2021

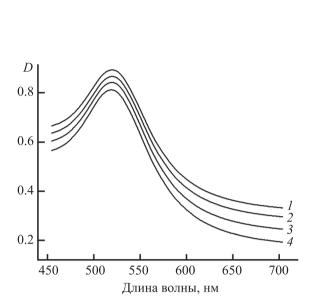
X = O, R = Me, L-фукоза (a), L-рамноза (б),  $X = NCOMe, R = CH_2OH, N$ -ацетил-D-глюкозамин (в), N-ацетил-D-маннозамин (г).

4а-г

во времени; через 48 ч эти изменения прекращались, свидетельствуя о достижении равновесного состояния. При этом в спектрах ЯМР <sup>1</sup>Н и <sup>13</sup>С производных L-фукозы **3a** и L-рамнозы **36**, снятых непосредственно после растворения, интенсивность сигналов, принадлежащих тиадиазепиновой форме **B**, была существенно выше по сравнению с интенсивностью этих сигналов в спектрах, снятых после установления равновесия. Это позволяет полагать, что в кристаллическом состоянии соединения **3a,6** имеют тиадиазепиновое строение **B**, а в растворе частично переходят в пиранозную фор-

му  $\mathbf{A}$ . Напротив, при съемке во времени спектров ЯМР  $^1$ Н и  $^{13}$ С производных N-ацетил-D-глюкозамина  $\mathbf{3r}$ , уменьшается интенсивность сигналов пиранозной формы  $\mathbf{A}$  и возрастает интенсивность сигналов тиадиазепиновой формы  $\mathbf{B}$ , что позволяет принять для этих соединений пиранозное строение  $\mathbf{A}$  в кристаллическом состоянии.

В растворах всех используемых растворителей соединения **3а**—г находятся в виде кольчато-линей-но-кольчатого таутомерного равновесия между пиранозной **A**, линейной меркаптопропионилгидра-

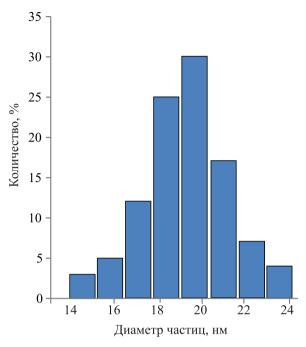


**Рис. 1.** Электронные спектры гликонаночастиц Au **4a**—**r** на основе 3-меркаптопропионлгидразонов L-фукозы (1), L-рамнозы (2), N-ацетил-D-глюкозамина (3), N-ацетил-D-маннозамина (4).

зоной **Б** и тиадиазепиновой **В** формами, при этом переход от  $D_2O$  к полярному осно́вному ДМСО- $d_6$  приводит к частичной стабилизации линейного таутомера **Б** (табл. 1). Наряду с таутомерными переходами между кольчатыми формами **A** и **B** для соединений **3а**—г в спектрах ЯМР  $^1$ Н и  $^{13}$ С фиксировалось удвоение сигналов пиранозной формы **A** и  $^{13}$ 4-тиадиазепиновой формой **B**, обусловленное наличием пространственной конфигурационной изомерии при аномерном атоме углерода  $^{12}$ .

Поскольку для продуктов конденсации гидразида 3-меркаптопропионовой кислоты с L-фукозой, L-рамнозой, N-ацетил-D-глюкозамином и N-ацетил-D-маннозамином содержание линейной формы **Б** не превышало 40%, термин «3-меркаптопропионилгидразон» для подобных систем носит условный характер.

Процесс образования гликонаночастиц Au 4a-г начинается через несколько часов после смешивания растворов исходных соединений 3a-г с коллоидным золотом, о чем можно судить визуально по переходу окраски раствора от вишнево-красного в фиолетовую и завершается через сутки (схема 2). Очевидно, что циклическая 1,3,4-тиадиазепино-



**Рис. 2.** Распределение гликонаночастицы Au на основе 3-меркаптопропионилгидразона L-рамнозы **46** по диаметрам.

вая форма **B**, в структуре которой не содержится тиольной функции, не способна вступать во вза-имодействие с коллоидными частицами золота с образованием гликонаночастиц Au. Однако, ввиду имеющегося в водном растворе равновесия, такое взаимодействие осуществляется через пиранозную форму **A**. Возможность участия гидразонной формы **Б** во взаимодействии с коллоидным золотом следует исключить из рассмотрения, поскольку для всех полученных гликонаночастиц Au **4a**–**r** в спектрах ЯМР <sup>1</sup>H не наблюдалось проявления сигнала азометиновых протонов при 7.5–8.0 м. д., а в спектрах ЯМР <sup>13</sup>С сигналов при 145–150 м. д. (C=N), характерных для этой формы.

Для изучения физико-химических параметров синтезированных гликонаночастиц Au 4a-г, мы использовали методы электронной спектроскопии, динамического светорассеяния (ДРС) и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) (рис. 1, 2). Так, в электронных спектрах гликонаночастиц Au наблюдается плазмонное поглощение, максимум которого приходится на диапазон 523–526 нм. (табл. 2)

Агрегативная устойчивость гликонаночастиц Au **4**a-г в значительной степени определяется

264 ЕРШОВ и др.

строением исходного моносахарида. Так, гликонаночастицы Аи 46 и 4в, полученные на основе продуктов конденсации гидразида 3-меркаптопропионовой кислоты с L-рамнозой и N-ацетил-D-глюкозамином, оказались устойчивыми при хранении в течение 3-4 недель и увеличение их диаметра, согласно данным ДСР, не превышало 5%. С другой стороны, гликонаночастицы Au 4a и **4**г – производные L-фукозы и N-ацетил-D-маннозамина – претерпевают заметную агрегацию уже через 2–3 сут после приготовления. Визуально это можно наблюдать по переходу окраски раствора от красной до бледно-голубой, а затем до полного обесцвечивания раствора. Агрегация вышеуказанных гликонаночастиц Аи подтверждается также данными ДСР и электронной спектроскопии по заметному смещению полосы плазмонного резонанса в длинноволновую область. Для предотвращения агрегации полученных гликонаночастиц Au 4а и 4г в качестве стабилизатора использовался додецилсульфат натрия, который добавляли в реакционную смесь при синтезе гликонаночастиц Au в количестве 10 мас% от массы исходного гликолиганда.

Оценку противоопухолевой активности гликонаночастиц золота **4а**—г проводили по отношению к культуре клеток аденокарциномы ободочной кишки человека по известной методике [32]. При этом наибольшую активность (70% пораженных клеток по сравнению с контролем) проявляли гликонаночастиц Au **4a**, содержащие остатки L-фукозы. Это создает предпосылки для более углубленного изучения их химиотерапевтического эффекта, а также механизма связывания с пораженными клетками.

В отличие от целевых биомедицинских применений гликонаночастиц Au, биологические свойства входящих в их состав тиолсодержащих сахаров в качестве лигандов, практически не изучены. Накопленные к настоящему моменту данные свидетельствуют, что соединения, в структуре которых содержатся аминные и тиольные группы, разделенные между собой 2—3 атомами углерода, обладают высокой профилактической радиозащитной активностью [33]. В связи с этим, представляется актуальным изучение собственной радиопротекторной активности исходных 3-меркаптопропионилгидразнов альдоз 3а—г.

**Таблица 2.** Данные о размерах, полидисперсности и световому поглощению водных растворов гликонаночастиц Au **4a**–г (72 ч после приготовления)

№	Средний диаметр,	Индекс полидисперсности	λ, нм
	HM		
4a	21	0.30	523
46	18	0.25	523
4B	20	0.27	524
4Γ	21	0.24	526

Радиозащитную активность 3-меркаптопропионилгидразнов альдоз **3а**—г определяли в опытах на мышах, облученных в дозе 6.5 Гр по стандартной методике [34], при этом измеряли выживаемость и среднюю продолжительность жизни подвергнутых облучению животных. Наибольшым радиозащитным действием обладают 3-меркаптопропионилгидразоны L-рамнозы **3a** и N-ацетил-D-глюкозамина **3b**, увеличивающие выживаемость подопытных животных на 50–75%.

Таким образом, предложен простой метод синтеза гликонаночастиц Аи на основе легкодоступных 3-меркаптопропионилгидразонов L-фукозы, L-рамнозы, N-ацетил-D-глюкозамина и N-ацетил-D-маннозамина. Важно подчеркнуть, что разработанный метод не предполагает предварительной защиты гидроксильных групп исходного углевода, что в значительной степени упрощает синтез тиолсодержащих сахаров и гликонаночастиц Аи на их основе. В области практического использования полученных соединений, перспективным представляется изучение возможности биомедицинского применения комбинации гликонаночастица-гликолиганд в онкологии, в частности, при лучевой терапии. Эффективность такой системы может быть обусловлена их комбинированными свойствами, где гликонаночастицы избирательно воздействуют на раковые клетки, а тиолированные гликолиганды позволят защитить клетки, не вовлеченных в опухолевый рост от негативного лучевого воздействия. Это будет являться предметом наших дальнейших исследований.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Элементный анализ проводили на анализаторе Hewlett-Packard 185B. Спектры ЯМР  $^1$ Н и  $^{13}$ С сни-

мались на спектрометре Bruker AV-400 при рабочих частотах 400 и 100 МГц соответственно. Электронные спектры поглощения регистрировали на спектрофотометре СФ-2000 в диапазоне длин волн 300–750 нм в кварцевой кювете толщиной 1 см. Диаметр и индекс полидисперсности полученных гликонаночастицы Au определяли методом динамического светорассеяния (ДРС) на анализаторе Malvern Zetasizer Nano-ZS с длиной волны лазерного излучения 633 нм. Для определения морфологии гликонаночастиц Au использовали метод просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на микроскопе Jeol JEM 100 S.

Изучение противоопухолевой активности соединений **4а**—г проводили на кафедре фармакологии Рязанского государственного медицинского университета им. И.П. Павлова. Исследование радиозащитной эффективности гликолигандов **3а**—г проводили в Государственном научно-исследовательском испытательном институте военной медицины Минобороны РФ. Развернутые результаты таких исследований будут представлены в виде отдельных публикаций в специализированных журналах.

Гидразид 3-меркаптопропионовой кислоты (2) получен по известной методике [35]. Выход 80%, вязкая маслообразная жидкость. Спектр ЯМР  $^{1}$ Н (ДМСО- $d_{6}$ ),  $\delta$ , м. д.: 1.94 т (1H, J 7.0 Гц, SH), 2.57 м (2H, CH<sub>2</sub>), 2.86 м (2H, CH<sub>2</sub>S), 4.15 уш. с (2H, NH<sub>2</sub>), 9.87 уш. с (1H, NHCO). Спектр ЯМР  $^{13}$ С (ДМСО- $d_{6}$ ),  $\delta$ <sub>C</sub>, м. д.: 23.45 (CH<sub>2</sub>S), 32.11 (CH<sub>2</sub>), 171.34 (C=O). Найдено, %: С 30.07; Н 6.78; N 23.28. С<sub>3</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>OS. Вычислено, %: С 29.98; Н 6.71; N 23.31.

Общая методика синтеза 3-меркаптопропионилгидразонов альдоз 3а—г. Раствор 1.20 г (10 ммоль) гидразида 3-меркаптопропионовой кислоты  $\mathbf{2}$  и 10 ммоль соответствующего моносахарида в 30 мл МеОН кипятили в течение  $\mathbf{3}$  ч. После охлаждения белую кристаллическую массу фильтровали, сушили в вакууме и хранили в эксикаторе над  $P_2O_5$ .

**3-Меркаптопропионилгидразон L-фукозы (3а)**. Выход 85%, т. пл. 112–115°С. Спектр ЯМР  $^1$ Н (D<sub>2</sub>O),  $\delta$ , м. д.: форма  $\alpha$ -**A** (15%), 1.27 д (0.45H, J 6.0 Гц, CH<sub>3</sub>), 2.84 м (0.3H, CH<sub>2</sub>), 3.03 м (0.3H, CH<sub>2</sub>S), 4.07 д (0.15H, J 5.0 Гц, H $^1$ ); форма  $\beta$ -**A** (30%), 1.29 д (0.9H, J 6.0 Гц, CH<sub>3</sub>), 2.84 м (0.6H, CH<sub>2</sub>), 3.03 м

(0.6H, CH<sub>2</sub>S), 3.72 д (0.3H, J 9.5 Гц, H<sup>1</sup>); форма *Е.Е'-***Б** (10%): 1.25 д (0.3H, *J* 4.0 Гц, CH<sub>3</sub>), 2.84 м (0.2H, CH<sub>2</sub>), 3.03 м (0.2H, CH<sub>2</sub>S), 7.36 д (0.1H, J 6.0 Гц, HC=N); форма **В** (45%), 1.29 д (1.35H, J 6.0 Гц, СН<sub>3</sub>), 2.56 м (0.7H, СН<sub>2</sub>), 2.69 м (0.7H,  $CH_2S$ ), 4.50 д (0.45H, J 4.5  $\Gamma$ ц,  $H^1$ ). Спектр ЯМР  $^{13}$ С (D<sub>2</sub>O),  $\delta_{\rm C}$ , м. д.: форма  $\alpha$ -A, 15.58 (CH<sub>3</sub>), 19.79 (CH<sub>2</sub>S), 37.63 (CH<sub>2</sub>), 66.02 (C<sup>5</sup>), 68.10 (C<sup>4</sup>), 72.88  $(C^2)$ , 73.72  $(C^3)$ , 89.63  $(C^1)$ , 173.65 (C=O);  $\beta$ -A, 15.58 (CH<sub>3</sub>), 19.79 (CH<sub>2</sub>S), 37.50 (CH<sub>2</sub>), 66.37 (C<sup>5</sup>), 71.49 (C<sup>4</sup>), 71.56 (C<sup>2</sup>), 73.89 (C<sup>3</sup>), 90.14 (C<sup>1</sup>), 173.65(C=O); форма E,E'-Б, 16.18 (CH<sub>2</sub>), 18.65 (CH<sub>2</sub>S),  $37.50 \text{ (CH}_2), 66.02 \text{ (C}^5), 69.34 \text{ (C}^4), 73.05 \text{ (C}^2), 73.80$ (C<sup>3</sup>), 145.74 (C=N), 173.74 (C=O); форма **В**, 15.71  $(CH_3)$ , 23.83  $(CH_2S)$ , 33.19  $(CH_2)$ , 67.07  $(C^5)$ , 70.88  $(C^4)$ , 71.73  $(C^2)$ , 71.87  $(C^3)$ , 73.48  $(C^1)$ , 173.65 (C=O). Найдено, %: С 40.51; Н 6.73; N 10.57. C<sub>0</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>S. Вычислено, %: С 40.59; Н 6.81; N 10.52.

3-Меркаптопропионилгидразон L-рамнозы (**36**). Выход 75%, т. пл. 134–136°С. Спектр ЯМР <sup>1</sup>Н  $(D_2O)$ ,  $\delta$ , м. д.: форма  $\alpha$ -A (15%), 1.32 д (0.45H, J $6.0 \Gamma \text{H}$ , CH<sub>3</sub>), 2.86 m (0.3H, CH<sub>2</sub>), 3.05 m (0.3H, CH<sub>2</sub>S), 4.01 д (0.15H, J 4.0 Гц,  $H^1$ ); форма  $\beta$ -A (35%), 1.32д (1.05H, J 6.0 Гц, СН<sub>3</sub>), 2.86 м (0.7H, СН<sub>2</sub>), 3.05 м (0.7H, CH<sub>2</sub>S), 3.64 д (0.35H, J 8.0 Гц, H<sup>1</sup>); форма E,E'-Б (15%), 1.37 д (0.45H, J 6.0 Гц,  $CH_3$ ), 2.86 м (0.3H, CH<sub>2</sub>), 3.05 м (0.3H, CH<sub>2</sub>S), 7.41 д (0.15H, J 6.0 Гц, HC=N); форма **B** (35%), 1.37 д (1.05H, J $6.0 \Gamma \mu$ , CH<sub>3</sub>),  $2.60 \text{ m} (0.7 \text{H}, \text{CH}_2)$ ,  $2.73 \text{ m} (0.7 \text{H}, \text{CH}_2 \text{S})$ , 4.11 уш. с (0.35H, H<sup>1</sup>). Спектр ЯМР <sup>13</sup>С (D<sub>2</sub>O),  $\delta_C$ , м. д.: форма α-A, 16.88 (CH<sub>3</sub>), 18.79 (CH<sub>2</sub>S), 37.53  $(CH_2)$ , 67.03  $(C^5)$ , 70.11  $(C^2)$ , 70.28  $(C^4)$ , 73.26  $(C^3)$ , 87.62 (C<sup>1</sup>), 172.73 (C=O); форма β-A, 16.88 (CH<sub>3</sub>), 18.65 (CH<sub>2</sub>S), 37.69 (CH<sub>2</sub>), 68.34 (C<sup>5</sup>), 69.85 (C<sup>2</sup>), 72.15 ( $C^4$ ), 72.38 ( $C^3$ ), 86.40 ( $C^1$ ), 172.98 (C=O); форма Е,Е'-Б, 16.80 (СН<sub>3</sub>), 18.65 (СН<sub>2</sub>S), 37.61  $(CH_2)$ , 69.84  $(C^5)$ , 69.86  $(C^4)$ , 72.38  $(C^2)$ , 73.38  $(C^3)$ , 146.58 (C=N), 173.32 (C=O); форма **B**, 16.93 (СН<sub>3</sub>), 23.95 (CH<sub>2</sub>S), 33.15 (CH<sub>2</sub>), 69.23 (C<sup>5</sup>), 70.23 (C<sup>4</sup>),  $72.26 (C^2)$ ,  $72.87 (C^3)$ ,  $73.36 (C^1)$ , 173.11 (C=O). Найдено, %: С 40.51; Н 6.73; N 10.57. С<sub>9</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>S. Вычислено, %: С 40.59; Н 6.81; N 10.52.

**3-Меркаптопропионилгидразон N-ацетил-D-глюкозамина (3в).** Выход 65%, т. пл. 163–166°C (разл.). Спектр ЯМР  $^{1}$ H (D<sub>2</sub>O),  $\delta$ , м. д.: форма  $\alpha$ -**A** (25%), 2.07 с (0.75H, CH<sub>3</sub>), 2.83 м (0.5H, CH<sub>2</sub>), 3.03 м (0.5H, CH<sub>2</sub>S), 4.89 д (0.25H, J 5.0 Гц, H<sup>1</sup>), 9.32 уш. с (0.25H, NHCO); форма  $\beta$ -**A** (40%), 2.09

266 ЕРШОВ и др.

c (1.2H, CH<sub>2</sub>), 2.83 m (0.8H, CH<sub>2</sub>), 3.03 m (0.8H,  $CH_2S$ ), 4.56 д (0.4H, J 9.5  $\Gamma$ ц,  $H^1$ ), 9.52 уш. с (0.4H, NHCO); форма *E,Z'*-**Б** (10%), 2.07 с (0.3H, CH<sub>3</sub>), 2.83 M (0.2H, CH<sub>2</sub>), 3.03 M (0.2H, CH<sub>2</sub>S), 7.18 д (0.1Н, Ј 6.0 Гц, НС=N), 10.36 уш. с (0.1Н, NHCO); форма **B** (25%), 2.27 c (0.75H, CH<sub>3</sub>), 2.56 м (0.5H, CH<sub>2</sub>), 2.69 м (0.5H, CH<sub>2</sub>S), 5.24 д (0.25H, J3.5 Гц,  $H^1$ ). Спектр ЯМР  $^{13}$ С ( $D_2$ О),  $\delta_C$ , м. д.: форма α-A, 16.13 (CH<sub>2</sub>S), 21.97 (CH<sub>3</sub>), 35.79 (CH<sub>2</sub>), 53.62  $(C^2)$ , 60.88  $(C^6)$ , 73.94  $(C^4)$ , 74.52  $(C^3)$ , 76.90  $(C^5)$ , 88.48 (C<sup>1</sup>), 172.50 (C=O), 174.73 (C=O); β-A, 16.13 (CH<sub>2</sub>S), 22.24 (CH<sub>3</sub>), 35.79 (CH<sub>2</sub>), 54.12 (C<sup>2</sup>), 60.84  $(C^6)$ , 72.60  $(C^4)$ , 75.97  $(C^3)$ , 76.96  $(C^5)$ , 90.87  $(C^1)$ , 172.50 (C=O), 174.73 (C=O); форма *E,Z'-***Б**, 19.81 (CH<sub>2</sub>S), 22.24 (CH<sub>2</sub>), 37.68 (CH<sub>2</sub>), 52.45 (C<sup>2</sup>), 61.05  $(C^6)$ , 71.69  $(C^4)$ , 74.73  $(C^3)$ , 76.74  $(C^5)$ , 155.07 (C=N), 168.86 (C=O), 172.80 (C=O); форма **B**, 22.07 (СН<sub>3</sub>), 23.86 (CH<sub>2</sub>S), 33.23 (CH<sub>2</sub>), 56.75 (C<sup>2</sup>), 60.65 (C<sup>6</sup>), 69.89 (C<sup>4</sup>), 70.13 (C<sup>3</sup>), 70.72 (C<sup>5</sup>), 77.03 (C<sup>1</sup>), 172.50 (C=O), 174.93 (C=O). Найдено, %: C 40.79; H 6.61; N 13.06. C<sub>11</sub>H<sub>21</sub>N<sub>3</sub>O<sub>6</sub>S. Вычислено, %: С 40.86; Н 6.55; N 12.99.

3-Меркаптопропионилгидразон N-ацетил-**D-маннозамина (3г).** Выход 70%, т. пл. 155–158°C (разл.). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (D<sub>2</sub>O), δ, м. д.: форма α-A (15%), 2.11 c (0.45H, CH<sub>3</sub>), 2.84 m (0.3H, CH<sub>2</sub>), 3.02 м (0.3H, CH<sub>2</sub>S), 5.08 д (0.15H, J 4.0 Гц, H<sup>1</sup>); форма β-A (35%), 2.15 c (1.05H, CH<sub>3</sub>), 2.84 м (0.7H, CH<sub>2</sub>), 3.02 м (0.7H, CH<sub>2</sub>S), 4.51 д (0.35H, J 8.5 Гц,  $H^1$ ); форма E,Z'-**Б** (10%), 2.16 с (0.3H, CH<sub>3</sub>), 2.84 м (0.2H, CH<sub>2</sub>), 3.02 м (0.24H, CH<sub>2</sub>S), 7.38 д (0.1H, J 5.5 Гц, HC=N); форма **В** (40%), 2.29 с (1.2H, CH<sub>3</sub>), 2.59 M (0.8H, CH<sub>2</sub>), 2.71 M (0.8H, CH<sub>2</sub>S), 5.18 уш. с (0.4H, H<sup>1</sup>). Спектр ЯМР <sup>13</sup>С (D<sub>2</sub>O),  $\delta_C$ , м. д.: форма α-A, 19.87 (CH<sub>2</sub>S), 22.12 (CH<sub>3</sub>), 37.59 (CH<sub>2</sub>),  $52.44 (C^2)$ ,  $60.66 (C^6)$ ,  $72.07 (C^3)$ ,  $72.96 (C^4)$ , 76.39 $(C^5)$ , 86.81  $(C^1)$ , 173.24 (C=O), 175.48 (C=O);  $\beta$ -A, 19.87 (CH<sub>2</sub>S), 22.13 (CH<sub>3</sub>), 37.47 (CH<sub>2</sub>), 52.06 (C<sup>2</sup>),  $60.49 (C^6)$ ,  $72.14 (C^3)$ ,  $72.57 (C^5)$ ,  $77.87 (C^4)$ , 87.30(C<sup>1</sup>), 173.24 (C=O), 175.48 (C=O); форма  $E_{\lambda}Z'$ -**Б**,  $17.52 \text{ (CH}_2\text{S)}, 22.05 \text{ (CH}_3), 37.64 \text{ (CH}_2), 52.45 \text{ (C}^2),$ 66.76 (C<sup>6</sup>), 71.17 (C<sup>4</sup>), 71.56 (C<sup>3</sup>), 73.44 (C<sup>5</sup>), 156.91 (C=N), 169.69 (C=O), 173.26 (C=O). форма **B**, 22.07  $(CH_3)$ , 23.66  $(CH_2S)$ , 33.15  $(CH_2)$ , 54.13  $(C^2)$ , 63.12  $(C^6)$ , 68.90  $(C^4)$ , 70.71  $(C^2)$ , 72.96  $(C^3)$ , 77.65  $(C^1)$ , 172.24 (С=О), 175.68 (С=О). Найдено, %: С 40.79; H 6.61; N 13.06. C<sub>11</sub>H<sub>21</sub>N<sub>3</sub>O<sub>6</sub>S. Вычислено, %: С 40.86; H 6.55; N 12.99.

Получение раствора коллоидного золота. К 200 мл  $2.5\times10^{-4}$  М. раствора  $\mathrm{HAuCl_4}$  при кипячении и интенсивном перемешивании добавляют горячий раствор 0.075 г двухводного цитрата натрия в 10 мл  $\mathrm{H_2O}$ . После появления ярко-красного окрашивания смесь кипятят при перемешивании в течение 30 мин, затем охлаждают до комнатной температуры, фильтруют и используют в синтезе гликонаночастиц  $\mathrm{Au}$  4а–г. Судя по данным ДРС и электронной спектроскопии, полученный раствор содержал основную фракцию коллоидного золота с диаметром частиц  $14\pm1$  нм и имел максимум поглощения при длине волны 520 нм.

Синтез гликонаночастиц золота 4а–г. К  $10\,\mathrm{mn}$  раствора коллоидного золота при перемешивании добавляют раствор  $3\times10^{-5}\,\mathrm{mon}$ ь соединения 3а–г и 2–3 мг додецилсульфата  $\mathrm{Na}$  в  $1\,\mathrm{mn}$   $\mathrm{H}_2\mathrm{O}$  и выдерживают при  $25^{\circ}\mathrm{C}$  в течение 48–72 ч. Контроль за протеканием реакции осуществляют визуально по изменению окраски раствора, а также с использованием методов ДРС, ПЭМ и электронной спектроскопии.

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы статьи заявляют об отсутствии конфликта интересов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Application of Nanotechnology in Biomedical Sciences / Ed. F.A. Sheikh. Singapore: Springer Nature Singapore Pte Ltd, 2020. 164 p. doi 10.1007/978-981-15-5622-7
- Glycochemical synthesis: strategies and applications / Eds S.-C. Hung, M.M.L. Zulueta. Hoboken: John Wiley & Sons, Inc., 2016, 576 p. doi 10.1002/9781119006435. ch16
- 3. Engineered carbohydrate-based materials for biomedical applications: polymers, surfaces, dendrimers, nanoparticles, and Hydrogels / Ed. R. Narain. New Jersey: John Wiley & Sons, 2011. 424 p. doi 10.1002/9780470944349.ch6
- Carbohydrate nanotechnology / Ed. K.J. Stine. New Jersey: John Wiley & Sons, 2016. 470 p. doi 10.1002/9781118 860212.ch3
- Self-Assembled Monolayers of carbohydrate derivatives on gold surfaces. In: Carbohydrate. / Eds M. Caliskan, I.H. Kavakli, G.C. Oz. Istanbul: InTech Publisher, 2017. 164 p. doi 10.5772/66194
- 6. Nanobiomaterials in cancer therapy: applications of nanobiomaterials / Ed. A. Grumezescu. Oxford: Elsevier

- Science Publishing Co Inc., 2016. 588 p. doi 10.1016 / B978-0-323-42863-7.00002-5
- 7. Marin M.J., Schofield C.L., Field R.A., Russell D.A. // Analyst. 2015. Vol. 140. P. 59. doi 10.1039/ C4AN01466A
- de la Fuente J.M., Penades S. // Biochim. Biophys. Acta. 2006. Vol. 1760. N 4. P. 636. doi 10.1016/j. bbagen. 2005.12.001
- Barrientos A.G., de la Fuente J.M., Rojas T.C., Fernandez A., Penades S. // Chem. Eur. J. 2003. Vol. 9. N 9. P. 1909. doi 10. 1002/CHEM.200204544
- Vetro M., Safari D., Fallarini S., Salsabila K., Lahmann M., Penades S., Lay L., Marradi M., Compostella F. // Nanomedicine. 2017. Vol. 12. N 1. P. 13. doi 10.2217/ nnm-2016-0306
- 11. *Bor G., Mat Azmi I. D., Yaghmur A.* // Ther. Deliv. 2019. Vol. 10. N 2. P. 113. doi 10.4155/tde-2018-0062
- 12. Singh P., Pandit S., Mokkapati V.R.S.S., Garg A., Ravikumar V., Mijakovic I. // Int. J. Mol. Sci. 2018. Vol. 19. N 7. e1979. doi 10.3390/ijms19071979
- Bogart L.K., Pourroy G., Murphy C.J., Puntes V., Pellegrino T., Rosenblum D., Peer D., Lévy R. // ACS Nano. 2014. Vol. 8. N 4. P. 3107. doi 10.1021/ nn500962q
- 14. Jazayeri M.H., Amani H., Pourfatollah A.A., Avan A., Ferns G.A., Pazoki-Toroudi H. // Cancer Gene Therapy. 2016. Vol. 23. P. 365. doi 10.1038/cgt.2016.42
- Veerapandian M., Lim S.K., Nam H.M., Kuppannan G., Yun K.S. // Analyt. Bioanalyt. Chem. 2010. Vol. 398. P. 867. doi 10.1007/s00216-010-3964-5
- Combemale S., Assam-Evoung J.-N., Houaidji S., Bib R., Barragan-Montero V. // Molecules. 2014. Vol. 19. N 1. P. 1120. doi 10.3390/molecules19011120
- 17. Murakami T., Hirono R., Sato Y., Furusawa K. // Carbohyd. Res. 2007. Vol. 342. N 8. P. 1009. doi 10.1016/j.carres. 2007.02.024
- Yang H., Cheng Q. // Analyst. 2017. Vol. 142. N 14.
   P. 2654. doi 10.1039/c7an00428a
- Zhang J., Misra R. D. K. // Acta Biomater. 2007.
   Vol. 33. N 6. P. 838. doi 10.1016/j.actbio.2007.05.011
- Chuang Y.-J., Zhou X., Pan Z., Turchi C. // Biochem. Biophys. Res. Comm. 2009. Vol. 389. N 1. P. 22. doi 10.1016/j.bbrc. 2009.08.079
- 21. Higbee-Dempsey E.M., Amirshaghaghi A., Case M.J., Bouché M., Kim J., Cormode D.P., Tsourkas A. // JACS. 2020. Vol. 142. P. 7783. doi 10.1021/jacs.9b13813
- 22. *Zhi Z., Powell A.K., Turnbull J.E.* // Anal. Chem. 2006. Vol. 78. N 14. P. 4786. doi 10.1021/ac060084f
- Coxon T.P., Fallows T.W., Gough J.E., Webb S.J. //
  Org. Biomol. Chem. 2015. Vol. 13. N 43. P. 10751. doi
  10.1039/c5ob01591j

- Gurav D., Varghese O.P., Hamad O.A., Nilsson B., Hilborn J., Oommen O.P. // Chem. Comm. 2016.
   Vol. 52. N 5. P. 966. doi 10.1039/c5cc09215a.
- Villadsen K., Martos-Maldonado M.C., Jensen K.J., Thygesen M.B. // ChemBioChem. 2017. Vol. 18. N 7. P. 574. doi 10.1002/cbic.201600582
- Coulibaly F.S., Youan B.B.C. // AIMS Mol. Sci. 2017.
   Vol. 4. N 1. P. 1. doi 10.3934/ molsci.2017.1.1
- 27. Васильева М.Ю., Ершов А.Ю., Байгильдин В.А., Шабсельс Б. М., Лагода И.В., Якиманский А.В. // ЖОХ. 2018. Т. 88. Вып. 6. С. 1027; Vasileva M.Yu., Ershov A.Yu., Baygildin V.A., Shabsels B.M., Lagoda I.V., Yakimansky A.V. // Russ. J. Gen. Chem. 2018. Vol. 88. N 6. P. 1205. doi 10.1134/S1070 363218060257
- 28. Ершов А.Ю., Васильева М.Ю., Лагода И.В., Якиманский А.В. // ЖОХ. 2018. Т. 88. Вып. 6. С. 1020; Ershov A.Yu., Vasileva M.Yu., Lagoda I.V., Yakimansky A.V. // Russ. J. Gen. Chem. 2018. Vol. 88. N 6. P. 1199. doi 10.1134/S10 70363218060245
- 29. Ершов А.Ю., Васильева М.Ю., Лагода И.В., Байгильдин В.А., Наследов Д.Г., Кулешова Л.Ю., Якиманский А.В. // ЖОХ. 2018. Т. 88. Вып. 1. С. 108; Ershov A.Yu., Vasileva M.Yu., Lagoda I.V., Baygildin V.A., Nasledov D.G., Kuleshova L.Yu., Yakimansky A.V. // Russ. J. Gen. Chem. 2018. Vol. 88. N 1. P. 103. doi 10.1134/S1070363218010164
- 30. Ершов А.Ю., Лагода И.В., Якимович С.И., Зерова И.В., Пакальнис В.В., Мокеев М.В., Шаманин В.В. // ЖОрХ. 2009. Т. 45. Вып. 5. С. 754; Ershov A.Yu., Lagoda I.V., Yakimovich S.I., Zerova I.V., Pakal'-nis V.V., Mokeev M.V., Shamanin V.V. // Russ. J. Org. Chem. 2009. Vol. 45. N 5. P. 740. doi 10.1002 /chin. 201008197
- 31. Ершов А.Ю., Лагода И.В., Якимович С.И., Зерова И.В., Пакальнис В.В., Шаманин В.В. // ЖОрХ. 2009. Т. 45. Вып. 10. С. 1503; Ershov A.Yu., Lagoda I.V., Yakimovich S.I., Zerova I.V. Pakal'nis V.V., Shamanin V.V. // Russ. J. Org. Chem. 2009. Vol. 45. N 10. P. 1488. doi 10.1134/S10704280 0910011X
- Tolosa L., Donato M.T., Gomez-Lechon M.J. // Met. Mol. Biol. 2015. Vol. 1250. P. 333. doi 10.1007/978-1-4939-2074-7\_26
- 33. *Johnke R.M., Sattler J.A., Allison R.R.* // Future Oncol. 2014. V. 10. N 15. P. 2345. doi 10.2217/fon.14.175
- 34. Лагода И.В., Якунчикова Е.А., Драчев И.С., Гребенюк А.Н., Мартыненков А.А., Кулешова Л.Ю., Копаница М.А., Ершов А.Ю. // Радиационная биология. Радиоэкология. 2020. Т. 60. № 3. С. 291. doi 10.31857/S0869803120020071.
- Costioli M.D., Berdat D., Freitag R., André X., Müller A.H.E. // Macromolecules. 2005. Vol. 38. N 9. P. 3630. doi 10.1021/ma0484882

268 ЕРШОВ и др.

### Synthesis of the Gold Glyconanoparticles Based on 6-Deoxyand 2-(Acetylamino)aldoses 3-Mercaptopropionylhydrazones

A. Yu. Ershov<sup>a</sup> \*, A. A. Martynenkov<sup>a</sup>, I. V. Lagoda<sup>b</sup>, E. A. Yakunchikova<sup>b</sup>, M. A. Kopanitsa<sup>c</sup>, I. V. Chernykh<sup>c</sup>, A. V. Yakimansky<sup>a,d</sup>

a Institute of Macromolecular Compounds of the Russian Academy of Sciences,
 Bol'shoy pr. V. O. 31, St. Petersburg, 199004 Russia
 b State Research Testing Institute of Military Medicine, Ministry of Defense of the Russian Federation,
 St. Petersburg, 195043 Russia
 c Ryazan Medical University named after I.P. Pavlov, Ryazan, 390026 Russia
 d St. Petersburg State University, St. Petersburg, 199034 Russia
 \*e-mail: ershov305@mail.ru

Received October 31, 2020; revised October 31, 2020; accepted 12 November, 2020

Based on readily available L-fucose, L-rhamnose, *N*-acetyl-D-glucosamine 3-mercaptopropionylhydrazones and *N*-acetyl-D-mannosamine, a method for synthesis gold glyconanoparticles with an average particle size of 18–21 nm and a low polydispersity index was developed. It has been shown that some gold glyconanoparticles exhibit antitumor activity, and the initial thiolated glycoligands have high radioprotective activity, increasing the survival rate of mortally irradiated mice by 50–70%.

**Keywords:** thiol-containing monoses, ring-chain-ring tautomerism, gold glyconanoparticles, antitumor and radioprotective activity

УДК 541.138:512.952

### ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ НЕКОТОРЫХ МЕТАЛЛОВ НА ОСНОВЕ 1-ВИНИЛ-1,2,4-ТРИАЗОЛА

© 2021 г. С. А. Саргисян<sup>a</sup>, Т. С. Саргсян<sup>b</sup>, И. Г. Агаджанян<sup>a</sup>, К. М. Хизанцян<sup>a</sup>, А. С. Саркисян<sup>b,\*</sup>, К. С. Маргарян<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Национальный политехнический университет Армении, Ереван, 0009 Армения <sup>b</sup> Ереванский государственный медицинский университет имени М. Гераци, ул. Корьюна 2, Ереван, 0025 Армения \*e-mail: artsar86@mail.ru

Поступило в Редакцию 30 сентября 2020 г. После доработки 18 января 2021 г. Принято к печати 23 января 2021 г.

Разработан одностадийный электрохимический метод синтеза полимерных комплексов Fe, Co, Ni и Cu на основе 1-винил-1,2,4-триазола. Установлено, что в присутствии персульфата калия электрополимеризуются двойные связи 1-винил-1,2,4-триазола. При низких плотностях тока на поверхности электродов образуются окрашенные металлополимерные покрытия, а при высоких плотностях тока — порошки. Состав и структура полимерных комплексов установлена методом ИК спектроскопии, ГЖХ, элементного и ТГА анализов.

**Ключевые слова:** электролиз, электрополимеризация, полимерные комплексы, 1-винил-1,2,4-триазол, термостойкость

**DOI:** 10.31857/S0044460X21020104

Полимерные комплексы металлов на основе азолов обладают эффективным биологическим действием и участвуют в ключевых процессах жизнедеятельности организмов [1, 2]. Во многих случаях лиганды в составе таких соединений проявляют биологическую активность, не свойственную лигандам в свободном состоянии. Ионы металлов в комплексных соединениях становятся менее токсичными и приобретают способность катализировать различные биохимические процессы [1].

Большое количество патентов посвящено химическому синтезу металлокомплексов азолов с солями металлов [3–7]. Полимерные комплексы на основе 1-винил-1,2,4-триазолов могут быть использованы для создания моделей гемопротеидов, полимерных гемохромов [8, 9].

Металлополимерные комплексы азолов могут найти применение в катализе [10]. Изучение про-

цесса электрохимического синтеза может прояснить особенности комплексообразования катионов металлов с полилигандами [2, 11].

Обычно полимерные комплексы синтезируют химическим методом (со)полимеризацией, металлосодержащих мономеров. Однако в ходе химической (со)полимеризации может происходить элиминирование металла [12]. Более благоприятные условия для синтеза полимерных комплексов на основе азолов и их производных можно осуществить при электрохимическом синтезе [2, 13–19].

В литературе представлено мало работ по химическому синтезу и исследованию строения полимерных комплексов на основе 1-винил-1,2,4-триазола [20–23]. В работе [20] исследовано комплексообразование поли-1-винил-1,2,4-триазола и Cu(II) с помощью спектроскопии ЭПР и спектрофотометрии. Изучено строение полимерных комплексов. В работах [21, 22] обсуждаются

особенности процесса комплексообразования с полилигандами.

В настоящей работе представлены данные по электрохимическому синтезу полимерных комплексов железа, кобальта, никеля и меди с 1-винил-1,2,4-триазолом в водной и водно-этанольной среде. Показано, что при электролизе водного или водно-этанольного раствора 1-винил-1,2,4-триазола в гальваностатическом режиме (j 1–25 мA/см<sup>2</sup>), максимальные выходы полимерных комплексов находятся в пределах плотности тока 11–15 мA/см<sup>2</sup> в присутствии  $K_2S_2O_8$  как электролита и инициатора полимеризации на металлических анодах из Fe, Co, Ni и Cu.

Синтезированные полимерные комплексы на основе 1-винил-1,2,4-триазола представляют собой окрашенные порошки, которые не растворимы в воде и в некоторых органических растворителях, таких как диметилсульфоксид, диметилформамид и т. п. Аналогичные характеристики имеют комплексы с другими лигандами [2, 18].

Результаты элементного и термогравиметрического анализов полученных соединений показывают, что на один атом металла приходится две молекулы 1-винил-1,2,4-триазола и от одной до двух молекул воды в зависимости от природы металла. При низких плотностях тока (j < 5мA/см<sup>2</sup>) как в случае 1-винилимидазола [2] на поверхности электрода образуется окрашенная поверхностная пленка, которая препятствует подходу к поверхности металла новых молекул 1-винил-1,2,4-триазола. Состав пленкообразных и порошкообразных образцов идентичен. Механически отделенная от поверхности электрода пленка при сушке растрескивается, как описано в работах [2, 18]. При пластификации полученных металлополимерных пленок они могут иметь практическую значимость в электронной технике.

В ИК спектрах синтезированных полимерных комплексов по сравнению со спектром 1-винил-1,2,4-триазола наблюдается смещение полос поглощения (2–5 см $^{-1}$ ) в низкочастотную область. В ИК спектрах полимерных комплексов обнаружена серия полос поглощения, соответствующих валентным и деформационным колебаниям триазольного цикла (см $^{-1}$ ):  $\nu$ (C=N) 1505,  $\nu$ (C-N) 1426,  $\nu$ (N-N) 1284,  $\delta$ (C-H) 650. Интенсивность полос

поглощения почти не меняется по сравнению с 1-винил-1,2,4-триазолом. Это свидетельствует о том, что триазольное кольцо участвует в координации с металлом. Однако в ИК спектре в области торсионных колебаний триазольного кольца (600–800 см<sup>-1</sup>) интенсивность полос поглощения меняется, полоса поглощения в области 635 см<sup>-1</sup> почти исчезает при координации атома азота с металлом. Спектроскопическая картина в этой области меняется плавно для разных металлокомплексов, что свидетельствует в пользу координации по наиболее удаленному от заместителя атому азота, на что указывают авторы работы [24].

В ИК спектрах полимерных комплексов отсутствуют деформационные и валентные (980, 1655 см<sup>-1</sup>) колебания С=С связи винильной группы, что свидетельствует о полной полимеризации двойных связей.

По данным термогравиметрического анализа (ТГА) разложение полученных соединений имеет стадийный характер. Первая стадия проходит в температурной области 80–200°С. На первой стадии потеря массы полимерных комплексов составляет от 7 до 14%, а во второй стадии при 320–380°С – 45–60%. Предположение о том, что на первой стадии термического разложения отщепляется именно связанная вода, подтверждается изотермическим нагреванием полимерных комплексов с последующим анализом жидких продуктов деструкции.

Методом ГЖХ установлено, что при изотермическом нагревании полимерных комплексов в области температур 130–190°С единственным выделяющимся продуктом является вода. Следует отметить, что синтезированные полимерные комплексы при нагревании в температурной области 130–190°С изменяют окраску, например для железных металлокомплексов от светло коричневого до бесцветного, но при охлаждении до комнатной температуры окраска восстанавливается, как в случае комплексов 1-винил-имидазола [2], т. е. полученные комплексы термохромны.

Изучение электрофизических характеристик полученных соединений, показывает, что их удельная объемная электропроводность ( $\sigma$ ) составляет  $4.1\times10^{-11}$ – $5.6\times10^{-12}$  Ом $^{-1}\cdot$ см $^{-1}$ , что характерно для диэлектриков.

Таким образом, методом электрохимического растворения ряда металлов (Fe, Co, Ni и Cu) получены полимерные комплексы 1-винил-1,2,4-триазола. Установлено, что при низких плотностях тока ( $j < 5 \text{ мA/cm}^2$ ) на поверхности металлов образуются окрашенные полимерные пленки, а при высоких плотностях тока образуются порошки почти с количественными выходами.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры снимали на спектрометрах Specord M-80 и Bruker Vartek, используя мелкодисперсные порошки, запрессованные в таблетки с КВг. Термогравиметрический анализ выполняли на дериватографе МОМ системы Паулик-Паулик-Эрдей (Венгрия), скорость повышения температуры – 5 град/мин. Изотермическое нагревание образцов проводили в вакуумированных (10<sup>-2</sup> Торр) и запаянных стеклянных ампулах в течение 1 ч. Ампулы с образцами помещали в печь, нагретую до необходимой температуры, которую поддерживали с точностью до ±2°C. После нагревания ампулы охлаждали до комнатной температуры и вскрывали. Жидкие продукты деструкции, конденсирующиеся в холодной зоне ампулы, анализировали методом ГЖХ на хромотографе ЛХМ-8МД [детектор-катарометр, колонка 1.5 м×3 мм, наполненная инертоном AW XMДS + 10% карбовакса 20 M, скорость газа носителя (гелий) – 50 мл/мин].

Удельную электропроводность запрессованных под давлением 14–15 МПа образцов комплексов определяли при помощи омметра ИЦ-34 с использованием пасты из амальгамы серебра в качестве электропроводящей подложки. Препаративный электросинтез проводили в стеклянных электролизерах с рубашкой 20–23°С объемом 50–100 мл с помощью потенциостата П-5872М или гальваностата ТЭС-23. Анодом служили пластины из Fe, Co, Ni и Cu, а катодом – стеклоуглеродные или платиновые пластины.

Использованный в работе 1-винил-1,2,4-триазол синтезировали по методике, описанной в работе [25].

Поли[бис(1-винил-1,2,4-триазолато)железо(П)гидрат]. В электролитическую ячейку емкостью 70 мл помещали водный раствор, содержащий 1 г (10.5 ммоль) 1-винил-1,2,4-триазола и 0.27 (1 ммоль) персульфата калия. Электролиз проводили при перемешивании (только для получения порошков полимерных комплексов) при оптимальной плотности тока 14 мА/см² (для всех ниже перечисленных металлов) на железных пластинах площадью 4 см² в течение 1.4 ч. В процессе электролиза в объеме раствора наблюдалось образование порошка светло-коричневого цвета. Осадок отфильтровывали, промывали на фильтре горячей водой, затем диэтиловым эфиром и сушили при 80–100°С до постоянной массы. Выход по азолу 85%. Найдено, %: С 37.12; N 32.24; Fe 22.26.  $[(C_4H_5N_3)_2 \cdot \text{Fe} \cdot \text{H}_2\text{O}]_n$ . Вычислено, %; С 36.36; N 31.89; Fe 21.21. Содержание связанной воды по данным ТГА 7.6% (вычислено 6.82%).

Поли[бис(1-винил-1,2,4-триазолато) кобальт(П) гидрат] получали аналогично из 1 г (10.5 ммоль) 1-винил-1,2,4-триазола и 0.27 (1 ммоль) персульфата калия. Электролиз проводили на кобальтовых электродах площадью 3 см $^2$  в течение 2.3 ч. Выход по азолу 81%, порошок коричневато-красного цвета. Найдено, %: С 36.28; N 32.18; Со 22.89.  $[(C_4H_5N_3)_2\cdot Co\cdot H_2O]_n$ . Вычислено, %: С 35.97; N 31.47; Со 22.06. Содержание связанной воды по данным ТГА 7.3% (вычислено 6.79%).

**Поли**[бис(1-винил-1,2,4-триазолато)ни-кель(**П**)гидрат] Получали аналогично из 1 г (10.5 ммоль) 1-винил-1,2,4-триазола и 0.27 (1 ммоль) персульфата калия. Электролиз проводили на никелевых пластинах площадью 4 см<sup>2</sup> в течение 1.6 ч. Выход по азолу 87%, порошок голубоватого цвета. Найдено, %: С 36.42; N 31.50; Ni 23.16.  $[(C_4H_5N_3)_2\cdot Ni\cdot H_2O]_n$ . Вычислено, %: С 35.99; N 31.50; Ni 22.00. Содержание связанной воды по данным ТГА 7.3% (вычислено 6.75%).

**Поли[бис(1-винил-1,2,4-триазолато)медь(II)** д**игидрат**] получали аналогично из 1 г (10.5 ммоль) 1-винил-1,2,4-триазола и 0.27 (1 ммоль) персульфата калия. Электролиз проводили на медных пластинах площадью 5 см² в течение 1.4 ч. Выход по азолу 92%, порошок светло-голубоватого цвета. Найдено, %: С 32.43; N 29.96; Си 22.23.  $[(C_4H_5N_3)_2\cdot Cu\cdot 2H_2O]_n$ . Вычислено, %: С 35.99; N 31.50; Ni 22.00. Содержание связанной воды по данным ТГА 7.4% (вычислено 6.75%).

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Скорик Н.А., Филлипова М.М., Бухольцева Е.И., Мальков В.С., Курзина И.А. // ЖНХ. 2015. Т. 60. № 6. С. 806; Skorik N.A., Filippova M.M., Bukhol'tseva E.I., Mal'kov V.S., Kurzina I.A. // Russ. J. Inorg. Chem. 2015. Vol. 60. № 6. Р. 729. doi 10.1134/S0036023615060157
- 2. Саргисян С.А., Саргсян Т.С., Агаджанян И.Г., Хизанцян К.М., Саркисян А.С., Маргарян К.С. // ЖОХ. 2020. Т. 90. № 6. С. 906; Sargsyan S.H., Sagsyan T.S., Agadjanyan I.G., Khizantsyan K.M., Sargsyan A.S., Margaryan K.S. // Russ. J. Gen. Chem. 2020. Vol. 90. N 6. P. 906. doi 10.31857/S0044460X20060108
- 3. Скушникова А., Домнина Е.С., Тиунов Л.А., Чумаков В.В., Баринов В.А., Бородавко В.К. Пат. РФ 2115653 // Б. И. 1998. № 20. С. 345.
- 4. Трофимов Б.А., Самойлов Н.Н., Бабаниязов Х.Х., Станкевич В.К., Нечипоренко С.П., Бабаниязова З.Х., Пронина Н.В., Баринов В.А., Стратиенко Е.Н., Лебедева С.А., Жихарев В.Ф. Пат. РФ 2397175 // Б. И. 2010. № 23.
- Трофимов Б.А., Гусарова Н.К., Шантроха А.В., Паршина Л.Н., Хилько М.Я., Грищенко Л.А. Пат. РФ 2473553 // Б. И. 2013. № 3.
- 6. Luengo J.I., Miller S.G., Gleanson J.G. Pat. US 6413952 (2002).
- 7. Власов В.В., Казаков С.А., Плотников В.М., Слюдкин О.П., Скорик Н.А. Пат. РФ 2190616 // Б. И. 2002. № 3.
- Scheler W., Pohr P., Pommerening K., Behkl J. // Eur. J. Biochem. 1970. Vol. 13. P. 77. doi 10.1111/j.1432-033.1970.tb00901.x
- Tsuchida E., Honda K. // Polym. J. 1975. Vol. 7. N 4. P. 498. doi 10.1016/S0162-0134(00)80089-6
- Кокорин А.И., Полинский А.С., Пшежецкий В.С., Кузнецова Н.П., Ермакова Т.Г., Лопырев В.А., Кабанов В.А. // Высокомол. соед. 1985. Т. 27. № 9. С. 1834.
- Kirsch Yu.E., Kovner V.Ya., Kokorin A.I., Zamaraev K.I., Chernyak V.Ya., Kabanov V.A. // Eur. Polym. J. 1974. N 10. P. 671. doi 10.1016/0079-6700(85)90010-3
- 12. *Помогайло А.Д., Савостьянов В.С.* Металлосодержащие мономеры и полимеры на их основе. М.: Химия, 1988. 384 с.

- 13. *Саргисян С.А., Саакян Л.А., Маргарян К.С.* // Электрохимия. 1998. Т. 34. № 8. С. 917.
- 14. *Ковальчук Е.П.* Автореф. дис. ... докт. хим. наук. Москва, 1985. 32 с.
- 15. Гапоник П.Н., Ивашкевич О.А., Красицкий В.А., Тузик А.А., Лесникович А.И. // ЖОХ. 2002. Т. 72. № 9. С. 1546; Gaponik P.N., Ivashkevich O.A., Krasitskii V.A., Tuzik A.A., Lesnikovich A.I. // Russ. J. Gen. Chem. 2002. Vol. 72. N 9. P. 1457. doi 10.1023/A:1021646400922
- Ivashkevich L.S., Lyakhov A.S., Serebryanskaya T.V., Gaponik P.N. // Acta Crystallogr. (E). 2008. Vol. 64. P. m1044. doi 10.1107/S1600536808022137 22
- 17. *Саргисян С.А., Маргарян К.С.* // ЖОХ. 2014. T. 84. № 7. C. 1190; *Sargsyan S.H., Margaryan K.S.* // Russ. J. Gen. Chem. 2014. Vol. 84. N 7. P. 1385. doi 10.1134/2S107036321407024
- Liu K.J., Gregor H.P. // J. Phys. Chem. 1965. Vol. 69.
   P. 1252. doi 10.1021/j100888a02724
- 19. *Маргарян К.С., Саргисян С.А.* // ЖОХ. 2015. Т. 85. № 11. С. 1874; *Margaryan K.S., Sargsyan S.A.* // Russ. J. Gen. Chem. 2015. Vol. 85. N 11. P. 2614. doi 10.1134/ S1070363215110183
- Кокорин А.И., Полинский А.С., Пшежецкий В.С., Кузнецова Н.П., Ермакова Т.Г., Лопырев В.А., Кабанов В.А. // Высокомол. соед. (А). 1985. Т. 27. № 9. С. 1834.
- Kirsh Yu. E., Kovner V.Ya., Kokorin A.I., Zamaraev K.I., Chernyak V.Ya., Kabanov V.A. // Eur. Polym. J. 1974. N 10. P. 671.
- Martnsky J.A. In: Ion exchange and solvent extraction.
   A series of advances / Eds J.A. Marinsky, Y. Marcus.
   New York: Marcel Dekker, Inc., 1973. Vol. 4. Ch. 5.
   P. 227.
- Святкина Л.И., Байклова Л.В., Домнина Е.С. // Коорд. хим. 1995. Т. 21. № 6. С. 496.
- Slovokhotov Yu.L., Struchkov Yu.T., Polinsky A.S., Pshezhetsky V.S., Ermakova T.G. // Cryst. Struct. Commun. 1981. Vol. 10. P. 577.
- 25. *Хачатрян С.Ф., Аттарян О.С., Мацоян М.С., Киноян Ф.С., Асратян Г.В.* // Хим. ж. Армении. 2002. № 58(4). С. 115.

## Electrochemical Synthesis of Polymer Complexes of Some Metals Based on 1-Vinyl-1,2,4-triazole

S. H. Sargsyan<sup>a</sup>, T. S. Sargsyan<sup>b</sup>, I. G. Agadjanyan<sup>a</sup>, K. M. Khizantsyan<sup>a</sup>, A. S. Sargsyan<sup>b,\*</sup>, and K. S. Margaryan<sup>b</sup>

<sup>a</sup> National Polytechnic University of Armenia, Yerevan, 0009 Armenia
 <sup>b</sup> M. Heratsi Yerevan State Medical University, Yerevan, 0025 Armenia
 \*e-mail: artsar86@mail.ru

Received September 30, 2020; revised January 18, 2021; accepted January 23, 2021

A one-stage electrochemistry method was developed for the synthesis of polymer complexes of Fe, Co, Ni and Cu based on 1-vinyl-1,2,4-triazole. It was found that in the presence of potassium persulfate, double bonds of 1-vinyl-1,2,4-triazole are electropolymerized. At low current densities, colored metal-polymer coatings are formed on the surface of electrodes, and at high current densities, powders are formed. The composition and structure of the polymer complexes were established by IR spectroscopy, GLC, elemental and TGA analyzes.

Keywords: electrolysis, electropolymerization, polymer complexes, 1-vinyl-1,2,4-triazole, heat resistance

УДК 547.1'13

## СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ МЕТАКРИЛАТА И КРОТОНАТА ТЕТРАФЕНИЛСУРЬМЫ, ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ИХ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ СУРЬМАСОДЕРЖАЩЕГО ПОЛИСТИРОЛА

© 2021 г. А. В. Гущин\*, А. И. Малеева, Е. В. Кипелкин, А. С. Туманян, П. В. Андреев, Т. И. Овсецина, Н. В. Сомов

Нижегородский государственный университет имени Н. И. Лобачевского, пр. Гагарина 23, Нижний Новгород, 603950 Россия \*e-mail: gushchin4@yandex.ru

Поступило в Редакцию 7 октября 2020 г. После доработки 7 октября 2020 г. Принято к печати 20 октября 2020 г.

Метакрилат тетрафенилсурьмы и кротонат тетрафенилсурьмы получены действием кислот на  $Ph_5Sb$  либо на  $Ph_4SbBr$  в присутствии  $Et_2NH$ . По данным рентгеноструктурного анализа, оба соединения представляют собой искаженные тетрагонально-пирамидальные комплексы сурьмы. Полимеризацией стирола с добавками  $Ph_4SbO_2CC(CH_3)=CH_2$  и  $Ph_4SbO_2CCH=CHCH_3$  синтезирован прозрачный сурьмасодержащий полистирол, растворимый в хлороформе, дихлорметане,  $T\Gamma\Phi$ .

**Ключевые слова:** метакрилат тетрафенилсурьмы, кротонат тетрафенилсурьмы, сурьмасодержащий полистирол

**DOI:** 10.31857/S0044460X21020116

В настоящее время химия элементоорганических соединений V группы является актуальной и быстро развивающейся областью химии. Карбоксилаты органосурьмы(V) находят широкое применение в качестве лекарственных препаратов [1–13], в том числе против лейшманиоза [14, 15].

Отдельный интерес представляет совместная полимеризация различных металлоорганических соединений сурьмы (акрилатов, метакрилатов, винилбензоатов) с традиционными органическими мономерами (стирол, метилметакрилат), позволяющая придавать полимерам требуемые свойства. Некоторые известные сополимеры различных ненасыщенных соединений сурьмы с органическими мономерами уже использованы для синтеза сурьмасодержащих органических полимеров [16–20] (в том числе органических стекол), проявляющих фунгицидную и биоцидную активность [21–23].

Известно, что диакрилат трифенилсурьмы и диакрилат трифенилвисмута могут быть введены в полиметилметакрилат методом полимеризационного наполнения, однако в результате получается сшитый нерастворимый в органических растворителях полимер за счет участия в полимеризации двух акрилатных групп [24]. Для нерастворимого полимера затруднительно определять характеристики полимера. Если же использовать моноакрилат тетрафенилсурьмы, то получающийся полиметилметакрилат растворяется в хлороформе [25]. В связи с этим в данной работе было предложено использовать неизвестные ранее производные тетрафенилсурьмы, включающие один остаток непредельной кислоты (метакрилат, кротонат) для получения несшитого растворимого сурьмасодержащего полистирола.

Известно несколько методов синтеза карбоксилатов тетрафенилсурьмы. Пентафенилсурьма

может быть дефенилирована карбоновыми кислотами с образованием  $Ph_4SbO_2CR$  и бензола. Реакцию проводят без растворителя либо в толуоле при комнатной температуре (1).

$$Ar_5Sb + HX \rightarrow Ar_4SbX + PhH,$$
 (1)

Ar = Ph, HX = AcOH [26], CH<sub>2</sub>=CHCO<sub>2</sub>H [25], PhOCH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>H [27], PhC=CCO<sub>2</sub>H [28], CF<sub>2</sub>BrCO<sub>2</sub>H, CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>H [29, 30], PhC(O)NHCH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>H [31], HO<sub>2</sub>CCH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>H [32, 33], HO<sub>2</sub>CCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>H, HO<sub>2</sub>CCH<sub>2</sub>(OH)CH<sub>2</sub>(OH)CO<sub>2</sub>H, [33], тетрахлорфталевая [34]; Ar=p-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, HX=CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>H, CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>H [29], PhC=CCO<sub>2</sub>H, 2-NO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CO<sub>2</sub>H [35].

Данный метод в ряде случаев имеет ограничение, связанное с образованием комплексов с участием дополнительной молекулы уксусной, муравыной, бензойной кислот. Среди них Ph<sub>4</sub>SbOAc·AcOH [35, 31], Me<sub>4</sub>SbOAc·AcOH, Me<sub>4</sub>SbOAc·PhCO<sub>2</sub>H, Me<sub>4</sub>SbO<sub>2</sub>CH·HCO<sub>2</sub>H, Me<sub>4</sub>SbO<sub>2</sub>CPh·PhCO<sub>2</sub>H [31].

Большое распространение получил способ синтеза карбоксилатов тетрафенилсурьмы по реакции перераспределения заместителей между пентафенилсурьмой и дикарбоксилатом трифенилсурьмы в толуоле при 90–100°C (2).

$$Ar_5Sb + Ar_3SbX_2 \rightarrow 2Ar_4SbX,$$
 (2)

 $\begin{array}{l} Ar = Ph, \ HX = CF_3CH_2CO_2H \ [36], \ PhCH_2CO_2H \ [37], \\ PhCO_2H \ [38], \ PhC \equiv CCO_2H \ [28], \ 4\text{-HOC}_6H_4CO_2H \\ [39], \ C_{10}H_{15}CO_2H \ [40, \ 41, \ 42], \ OC_4H_3\text{-}CO_2H \ [43], \\ C_6F_5CO_2H, \ 3,4,5\text{-}F_3C_6H_2CO_2H \ [44]; \ Ar = 4\text{-MeC}_6H_4, \\ HX \ = \ C_6F_5CO_2H, \ 3,4,5\text{-}F_3C_6H_2CO_2H \ [44], \ AcOH \\ [45]; \ Ar = 4\text{-ClC}_6H_4, \ HX \ = AcOH \ [45]. \end{array}$ 

Гидроксид тетрафенилсурьмы вступает в реакцию нейтрализации (3) карбоновыми кислотами с образованием соли тетрафенилстибония и воды (вода, 60°C).

$$Ph_4SbOH + HX \rightarrow Ph_4SbX + H_2O,$$
 (3)  
 $HX = AcOH, EtCO_2H [46].$ 

В качестве исходного вещества для получения карбоксилатов тетраарилсурьмы может использоваться Ar<sub>4</sub>SbBr: под действием серебряных солей карбоновых кислот (4) либо свободных кислот в присутствии алкоголятов натрия (5) или триэтиламина (6) образуются соответствующие карбоксилаты тетраарилсурьмы.

$$\begin{split} Ph_4SbBr + AgX &\rightarrow Ph_4SbX + AgBr \downarrow, \\ HX &= H_2C_2O_4 \ [47], \ 2\text{-HOC}_6H_4CO_2H, \ ArCH(OH)CO_2H, \\ ArCPh(OH)CO_2H \ [48]. \end{split}$$

ЖУРНАЛ ОБЩЕЙ ХИМИИ том 91 № 2 2021

 $\begin{array}{lll} Ph_4SbBr + HX + RONa \longrightarrow Ph_4SbX + NaBr + ROH, \ (5) \\ R &=& Me, & Et. & HX &=& 3\text{-}F\text{-}4\text{-}MeC_6H_3CO_2H, & 4\text{-}F\text{-}2\text{-}MeC_6H_3CO_2H, & 5\text{-}F\text{-}2\text{-}MeC_6H_3CO_2H & [49], & 3\text{-}Br\text{-}6\text{-}HOC_6H_3CO_2H, & 2,4,6\text{-}Cl_3C_6H_2CO_2H, & SC_4H_3CO_2H, \\ NC_9H_6CO_2H \ [50], \ 4\text{-}HO_2CC_6H_4CO_2H \ [51]. \end{array}$ 

 $Ar_4SbBr + HX + Et_3N \rightarrow Ar_4SbX + Et_3NHBr,$  (6)  $Ar = Ph, 2-MeC_6H_4, 3-MeC_6H_4, 4-MeC_6H_4, 4-FC_6H_4,$  $HX = FeC_{10}H_9CH=CHCO_2H$  [52].

В настоящей работе для синтеза метакрилата тетрафенилсурьмы 1 и кротоната тетрафенилсурьмы 2 нами использованы два альтернативных метода. Первый включал действие карбоновой кислоты на пентафенилсурьму в толуоле при комнатной температуре (7). Второй путь – реакция Ph<sub>4</sub>SbBr с кислотой в присутствии диэтиламина при комнатной температуре в бензоле (8).

$$\begin{split} Ph_5Sb + RCOOH &\rightarrow Ph_4SbO_2CR + PhH, \\ R = CH_2 = C(CH_3)C (87\%), CH_3CH = CH (88\%); \\ Ph_4SbBr + RCOOH + Et_2NH \\ &\rightarrow Ph_4SbO_2CR + Et_2NH_2Br\downarrow, \\ R = CH_2 = C(CH_3)C (89\%), CH_3CH = CH (93\%). \end{split}$$
 (8)

Для подтверждения состава и строения полученные карбоксилаты тетрафенилсурьмы были исследованы с помощью физико-химических методов анализа (ИК, ЯМР  $^1$ Н и  $^{13}$ С спектроскопии), а также методом РСА.

ИК спектры соединений 1, 2 содержат полосы поглощения средней интенсивности в области  $452-453~{\rm cm}^{-1}$ , соответствующие валентным колебаниям связи Sb–Ph, а также полосы при 693–696 см<sup>-1</sup> относящиеся к валентным колебаниям связи Sb–O. Полосы высокой интенсивности в области 1575-1585 и  $1354-1360~{\rm cm}^{-1}$  отнесены к антисимметричным и симметричным валентным колебаниям COO-группы соответственно. Сигналы при  $3061-3064~{\rm cm}^{-1}$  соответствуют валентным колебаниям C–H связей фенильных групп.

В спектрах ЯМР <sup>1</sup>Н соединений **1**, **2** в области слабого поля наблюдаются сигналы *орто*-протонов (7.65 м. д.), а также *мета*- и *пара*-протонов (7.46–7.35 м. д.) фенильных групп. В области среднего поля находятся синглеты протонов терминальных СН<sub>2</sub>-групп у двойных связей метакрилатного лиганда (5.72, 5.15 м. д.) и протонов СН-групп при двойной связи кротонатного фрагмента (6.55, 5.64 м. д.). В области сильного поля обнаружены сигналы протонов метильной группы

**Таблица 1.** Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структур кристаллов соединений **1** и **2** 

Параметр	1	2
Формула	$C_{28}H_{25}O_2Sb$	$C_{28}H_{25}O_2Sb$
Сингония	Ромбическая	Моноклинная
Пространственная группа	$P2_{1}2_{1}2_{1}$	$P2_1$
Z	4	2
a, Å	8.6185(2)	8.2692(1)
b, Å	15.7766(3)	17.6661(3)
c, Å	17.3289(4)	8.3540(1)
β, град	90	104.312(2)
$V$ , $\mathring{A}^3$	2356.21(9)	1182.51(3)
$d$ , $\Gamma/cm^3$	1.452	1.447
λ, Å	$MoK_{\alpha}$ , (	0.71073
$\mu$ , $mm^{-1}$	1.192	1.188
<i>T</i> , K	293(2)	293(2)
Размер кристалла, мм	0.263×0.156×0.138	0.313×0.212×0.122
Учет поглощения,	Multi-scan [10],	Multi-scan [10],
$T_{\min}, T_{\max}$	0.728, 1.000	0.877, 0.949
$\theta_{\min}$ , $\theta_{\max}$ , град	3.33, 26.37	3.14, 33.08
Пределы $h, k, l$	$-10 \le h \le 10, -19 \le k \le 19, -21 \le l \le 21$	$-11 \le h \le 12, -26 \le k \le 25, -12 \le l \le 12$
Число отражений: измеренных/		
независимых $(N_1)$ , $R_{\text{Int}}$ с $I > 2\sigma(I)$	33225/4813, 0.0358/4436	23467/8032, 0.0181/7674
$(N_2)$		
Число уточняемых параметров	281	281
$R_1/wR_2$ по $N_1$	0.0256/0.0507	0.0202/0.0429
$R_1/wR_2$ no $N_2$	0.0220/0.0494	0.0184/0.0423
S	1.072	1.059
$\Delta \rho_{\rm max}/\Delta \rho_{\rm min}$ , Å <sup>-3</sup>	0.318/-0.246	0.264/-0.362
Программы	SHELX97 [53], WinGX [54], C	rysAlis Pro [55], Mercury [56]

(1.71 м. д.) в виде синглета в случае метакрилата 1 и дублета в случае кротоната 2. Указанные значения сигналов протонов близки к известным данным для акрилата тетрафенилсурьмы [25].

В спектрах ЯМР <sup>13</sup>С соединений **1**, **2** присутствуют сигналы атомов углерода в *орто*- (135.19, 135.14 м. д.), *пара*- (130.08, 130.02 м. д.) и *мета*-положениях (128.82, 128.81 м. д.), а также атомов углерода, непосредственно связанных с атомом сурьмы (139.04, 138.59 м. д.). В карбоксилатных фрагментах наблюдаются сигналы метильных атомов углерода (19.16, 17.50 м. д.), атомов углерода карбоксильной группы (171.34, 170.86 м. д.), двойной С=С связи кротонатного (127.82, 139.22 м. д.) и метакрилатного (120.50, 141.52 м. д.) лигандов.

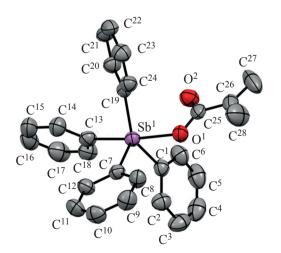
Бесцветные прозрачные монокристаллы соединений 1, 2 были использованы для рентгеноструктурного анализа. Кристаллографические данные и

результаты уточнения структур приведены в табл. 1, геометрические характеристики координационного полиэдра атома сурьмы – в табл. 2. Первичные фрагменты атомных структур были найдены прямыми методами, положения неводородных атомов определены из разностных синтезов электронной плотности и уточнены в анизотропном приближении методом наименьших квадратов по  $|F|^2$  в программных комплексах SHELX97 и WinGX [53, 54]. Положения атомов водорода определены геометрически и уточнены по модели наездника. Длины химических связей С-Н и фиксированные изотропные тепловые параметры задавали равными 0.96 Å и  $U_{\text{изо}}(H) = 1.5 \ U_{\text{экв}}(C)$  для водородов метильных фрагментов, 0.93 Å и  $U_{\mbox{\tiny H30}}(\mbox{H})$  = 1.2  $U_{\mbox{\tiny 9KB}}(\mbox{C})$ для остальных атомов водорода. Результаты рентгеноструктурных исследований депонированы в Кембриджском банке структурных данных [ССDС 1133567 (1), 1849933 (2)].

Атом сурьмы в соединениях 1, 2 имеет сильно искаженную тетрагонально-пирамидальную конфигурацию с тремя атомами углерода фенильных групп и атомом кислорода метакрилатного или кротонатного лиганда в основании и четвертым атомом углерода фенильного кольца в вершине пирамиды (рис. 1, 2).

Степень подобия координационного полиэдра сурьмы в структурах соединений 1, 2 правильной тетрагональной пирамиде составляет  $\Phi^1$  0.38 и  $\Phi^2$  0.36, в то время как степень подобия тригональной бипирамиде соответственно составляет  $\Phi^1$  0.31 и  $\Phi^2$  0.29 [57]. Степень подобия координационного полиэдра сурьмы в структурах соединений 1, 2 друг другу составляет  $\Phi^{1,2}$  0.83. Эти результаты согласуются с расчетами степени тригональности координационного полиэдра сурьмы в структурах соединений 1, 2 по методу [58], их значения равны  $\tau$  0.41 и 0.46 соответственно. Таким образом, координационный полиэдр сурьмы в каждой из структур соединений 1, 2 является искаженной тетрагональной пирамидой с вершиной в атомах  $\mathbb{C}^7$ .

В исследуемых соединениях обнаружены внутримолекулярные контакты между атомами сурьмы и атомами кислорода С=О групп. Расстояния  $Sb^1 \cdots O^2$  составляли 2.876(3) и 2.763(3) Å соответственно для соединений 1, 2, и это существенно меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов этих



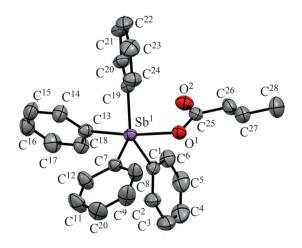
**Рис. 1.** Общий вид молекулы метакрилата тетрафенилсурьмы **1** в кристалле.

ЖУРНАЛ ОБШЕЙ ХИМИИ том 91 № 2 2021

**Таблица 2.** Длины связей и валентные углы координационного окружения атома сурьмы в кристаллах соединений 1 и 2

d, Å	Угол	ω, град
	1	
2.218(2)	$O^1Sb^1C^1$	83.22(11)
2.876(3)	$O^1$ – $Sb^1$ – $C^7$	87.71(11)
2.139(3)	$O^1$ -Sb $^1$ - $C^{13}$	172.32(11)
2.127(3)	O <sup>1</sup> –Sb <sup>1</sup> –C <sup>19</sup>	83.27(11)
2.182(3)	$C^1$ – $Sb^1$ – $C^7$	105.98(12)
2.131(3)	C <sup>1</sup> -Sb <sup>1</sup> -C <sup>13</sup>	95.12(13)
	C <sup>1</sup> -Sb <sup>1</sup> -C <sup>19</sup>	144.53(13)
	$C^7$ – $Sb^1$ – $C^{13}$	99.95(13)
	C <sup>7</sup> –Sb <sup>1</sup> –C <sup>19</sup>	106.07(12)
	C <sup>13</sup> –Sb <sup>1</sup> –C <sup>19</sup>	93.95(13)
·	2	
2.249(2)	$O^1$ -Sb $^1$ - $C^1$	83.40(8)
2.762(3)	O <sup>1</sup> –Sb <sup>1</sup> –C <sup>7</sup>	88.87(8)
2.141(3)	O <sup>1</sup> –Sb <sup>1</sup> –C <sup>13</sup>	170.92(8)
2.116(2)	$O^1$ -Sb $^1$ - $C^{19}$	82.43(8)
2.169(2)	$C^{1}$ – $Sb^{1}$ – $C^{7}$	102.44(10)
2.132(2)	$C^1$ – $Sb^1$ – $C^{13}$	96.37(12)
	C1-Sb1-C19	145.87(11)
	C <sup>7</sup> –Sb <sup>1</sup> –C <sup>13</sup>	100.02(9)
	C <sup>7</sup> -Sb <sup>1</sup> -C <sup>19</sup>	108.15(8)
	C <sup>13</sup> –Sb <sup>1</sup> –C <sup>19</sup>	92.94(8)
	2.218(2) 2.876(3) 2.139(3) 2.127(3) 2.182(3) 2.131(3) 2.249(2) 2.762(3) 2.141(3) 2.116(2) 2.169(2)	2.218(2) O¹Sb¹C¹ 2.876(3) O¹-Sb¹-C¹ 2.139(3) O¹-Sb¹-C¹ 2.127(3) O¹-Sb¹-C¹ 2.182(3) C¹-Sb¹-C¹ 2.131(3) C¹-Sb¹-C¹ C¹-Sb¹-C¹ C²-Sb¹-C¹ C²-Sb¹-C¹ C³-Sb¹-C¹ C³-Sb¹-C³

атомов (3.60 Å) [59]. Отметим, что соотношение расстояний  $Sb^1 \cdots O^2$  и  $Sb^1 - O^1$  у метакрилатного производного составляет 1.30 и несколько превышает аналогичную величину у кротоната (1.23).



**Рис. 2.** Общий вид молекулы кротоната тетрафенилсурьмы **2** в кристалле.

278 ГУЩИН и др.

**Таблица 3.** Молекулярно-массовые характеристики продукта полимеризации стирола с добавками метакрилата тетрафенилсурьмы<sup>а</sup>

Ph <sub>4</sub> SbO <sub>2</sub> CC(CH <sub>3</sub> )=CH <sub>2</sub> , %	$M_n \times 10^{-4}$	$M_{\rm w} \times 10^{-4}$	$M_{\rm w}/M_n$
$0_{Q}$	8.33	24.31	2.92
$O_{\mathrm{B}}$	8.79	24.40	2.78
1 <sup>6</sup>	8.26	25.72	3.11
1в	9.65	25.70	2.66
3 <sup>6</sup>	8.39	25.75	3.07
3в	9.80	25.78	2.63
5 <sup>6</sup>	8.44	25.83	3.06
5в	9.89	25.84	2.61

а 80°C, 0.3% дибензоилпероксида.

Молекулы в кристаллах соединений 1, 2 связаны между собой слабыми ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями и образуют трехмерный каркас. Интересно, что расстояния между С=С связями соседних молекул для соединений 1, 2 превышают 8 Å, и в этом данные соединения существенно отличаются от изученных ранее дикротоната, диакрилата и диметакрилата трифенилсурьмы, у которых молекулы складываются в упаковку таким образом, что кратные связи находятся непосредственно друг под другом, и расстояния между параллельно расположенными С=С связями составляют 3.67 [60], 3.642 [25, 61] и 3.67 Å [62, 63] соответственно.

В соответствии с поставленной целью синтезированные новые соединения 1, 2 были использованы для получения сурьмасодержащего полистирола. Блочную термическую полимеризацию осуществляли в дегазированных ампулах в присутствии дибензоилпероксида в качестве инициатора при 80°С при массовой доле металлоорганического соединения 1–5%. Как и ожидалось, полученные прозрачные образцы сурьмасодержащего полистирола оказались хорошо растворимы в хлороформе, дихлорметане, ТГФ, что может свидетельствовать об отсутствии сшивки макромолекул полимера молекулами металлоорганического соединения.

Анализ молекулярно-массовых характеристик полимеров проводили методом ГПХ с использованием ультрафиолетового и рефрактометрического детекторов. Как видно из табл. 3, добавки

**Таблица 4.** Молекулярно-массовые характеристики продукта полимеризации стирола с добавками кротоната тетрафенилсурьмы<sup>а</sup>

Ph <sub>4</sub> SbO <sub>2</sub> CCH=CHCH <sub>3</sub> , %	$M_n \times 10^{-4}$	$M_{\rm w} \times 10^{-4}$	$M_{ m w}/M_n$
$0_{Q}$	10.58	29.65	2.80
$O_{\mathrm{B}}$	10.78	29.36	2.72
1 <sup>6</sup>	9.87	28.29	2.87
1в	10.87	28.23	2.60
3 <sup>6</sup>	13.90	42.26	3.04
3в	13.90	42.14	3.03
5 <sup>6</sup>	14.45	48.42	3.35
5 <sup>B</sup>	15.24	47.42	3.11

а 80°C, 0.3% дибензоилпероксида.

соединения 1 (1–5%) мало влияют на молекулярно-массовые характеристики полученного сурьмасодержащего полистирола. С обоими детекторами среднечисленные молекулярные массы составляли 82600–98900 Да, средневесовые — 244000—258400 Да. Значения коэффициента полидисперсности находились в пределах от 2.63 до 3.11, что указывало на свободно-радикальный характер процесса.

Из табл. 4 видно, что добавки соединения 2 (1–5%) оказывают влияние на молекулярно-массовые характеристики полученного сурьмасодержащего полистирола. Значения среднечисленных молекулярных масс повышаются с 98700 до 152400 Да, а средневесовых – от 282300 до 484200 Да. Коэффициент полидисперсности возрастает с 2.60 до 3.35.

Таким образом, осуществлен синтез неизвестных ранее метакрилата и кротоната тетрафенилсурьмы, строение и состав которых подтверждены данными ИК, ЯМР спектроскопии и элементного анализа. Методом РСА установлено, что оба соединения представляют собой искаженные тетрагонально-пирамидальные комплексы сурьмы с тремя фенильными группами и одним карбоксильным лигандом в основании и одной фенильной группой в вершине пирамиды. Полимеризацией стирола в присутствии 1–5% указанных сурьмаорганических соединений получены образцы прозрачного растворимого в хлороформе, дихлорметане, ТГФ сурьмасодержащего полистирола.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры записывали на приборе IR Prestige-21 (Shimadzu, Япония) в таблетках КВг в

б УФ детектор.

<sup>&</sup>lt;sup>в</sup> Рефрактометрический детектор.

 $<sup>^{\</sup>rm б}$  УФ детектор.

<sup>&</sup>lt;sup>в</sup> Рефрактометрический детектор.

диапазоне 4000–400 см<sup>-1</sup>. Спектры ЯМР снимали в дейтерохлороформе на спектрометре Agilent DD2 400. Для расшифровки и моделирования спектров использовали программу MestReNowa 9.0.2 (демонстрационная версия). Элементный анализ проводили методом экспресс-гравиметрии на установке пиролитического сожжения вещества в кварцевой пробирке в токе кислорода. Рентгеноструктурный анализ выполнен на дифрактометре Xcalibur, Sapphire3, GeminiS. Кристаллы размером 0.5–1 мм были выращены из смеси бензола и петролейного эфира методом замены растворителя.

Синтез метакрилата тетрафенилсурьмы 1. а. Из пентафенилсурьмы. В круглодонную колбу последовательно помещали 5 г (10 ммоль) пентафенилсурьмы [64], 17 мл толуола и 0.84 мл (10 ммоль) метакриловой кислоты. Колбу заполняли аргоном и закрывали от воздействия света. Смесь оставляли при комнатной температуре на неделю. После этого жидкую часть отконденсировали в ловушку. Выход 4.5г (87%), белые кристаллы, т. пл. 139°С [после очистки переосаждением петролейным эфиром (40–70°С) из хлороформа].

б. Из бромида тетрафенилсурьмы. К раствору 0.51 г (1 ммоль) Ph₄SbBr [64] в 20 мл бензола добавляли 0.086 г (1 ммоль) метакриловой кислоты, затем в токе аргона при перемешивании в течение 10 мин по каплям приливали раствор 0.073 г (1 ммоль) диэтиламина в 2 мл бензола. При этом наблюдалось помутнение раствора. Через 1 ч капельную воронку убирали, колбу закрывали шлифовой пробкой и смесь перемешивали 56 ч при комнатной температуре, затем фильтровали. Белый осадок Et<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>Br промывали бензолом и сушили. Выход составил 92% по результатам аргентометрического титрования по Фольгарду. Целевой метакрилат тетрафенилсурьмы получали испарением бензольного раствора. Выход 89%, т. пл. 139°С [после очистки переосаждением петролейным эфиром (40–70°С) из хлороформа]. Продукт растворяется в хлороформе (1 г на 1 мл), стироле (0.2 г на 1 мл), не растворяется в петролейном эфире (менее 0.01 г на 1 мл). Найдено, %: С 65.37; Н 4.99. С<sub>28</sub>H<sub>25</sub>O<sub>2</sub>Sb. Вычислено, %: С 65.24; Н 4.85.

Синтез кротоната тетрафенилсурьмы 2 проводили аналогично. Выход 88% (метод a), 93% (метод  $\delta$ ), т. пл. 127°С. Найдено, %: С 64.98; Н 4.96.  $C_{28}H_{25}O_2Sb$ . Вычислено, %: С 65.24; Н 4.85.

Растворимость продукта в стироле и петролейном эфире такая же, как указана для метакрилата.

Синтез полистирола, содержащего 5% метакрилата тетрафенилсурьмы. В стеклянную ампулу помещали 0.048 г метакрилата тетрафенилсурьмы, 0.0027 г дибензоилпероксида, 0.906 г (1 мл) стирола. Полученный раствор дегазировали. Ампулу запаивали, нагревали при 80°С в течение 30 ч в термостате. Дополимеризацию осуществляли при 100°С в течение 2 ч. Аналогично получали полистирол, содержащий 0, 1, 3% метакрилата тетрафенилсурьмы.

Синтез полистирола, содержащего 5% кротоната тетрафенилсурьмы. В стеклянную ампулу помещали 0.048 г кротоната тетрафенилсурьмы, 0.0022 г дибензоилпероксида, 0.906 г (1 мл) стирола. Полученный раствор дегазировали. Ампулу запаивали, нагревали при 80°С в течение 30 ч в термостате. Дополимеризацию осуществляли при 100°С в течение 2 ч. Аналогично получали полистирол, содержащий 0, 1, 3% кротоната тетрафенилсурьмы.

Анализ молекулярно-массового распределения полистирола проводили методом ГПХ в ТГФ при 40°С на жидкостном хроматографе Shimadzu с колонками, наполненными сополимером полистирол—дивинилбензол с размером пор 1.105—1.104 Å. В качестве измерителей были использованы рефрактометрический и УФ детекторы. Хроматограммы были обработаны с помощью программного обеспечения LCsolution. Для калибровки применялся узкодисперсный стандарт полистирола.

#### БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы выражают благодарность Е.С. Щегравиной (Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского) за снятие спектров ЯМР и И.П. Курбатовой (Нижегородский государственный педагогический университет им. К. Минина) за проведение элементного анализа.

#### ФИНАНСОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ (проект 0729-2020-0039) в рамках базовой части госзадания.

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Mishra J., Saxena A., Singh S. // Curr. Med. Chem. 2007. Vol. 14. N 10. P. 1153. doi 10.2174/092986707780362862
- Islam A., Da Silva J.G., Berbet F.M., Da Silva S.M., Rodrigues B.L., Beraldo H., Melo M.N., Frezard F., Demicheli C. // Molecules. 2014. Vol. 19. N 5. P. 6009. doi 10.3390/molecules19056009
- 3. Ali M.I., Rauf M.K., Badshah A., Kumar I., Forsyth C.M., Junk P.C., Kedzierski L., Andrews P.C. // Dalton Trans. 2013. Vol. 42. N 48. P. 16733. doi 10.1039/c3dt51382c
- Gibbons N., Sowerby D.B. // J. Organomet. Chem. 1998.
   Vol. 555. P. 271. doi 10.1016/S0022-328X(97)00759-6
- Shen K.W., McEwen W.E., LaPlaca L.J., Hamilton W.C., Wolf A.P. // J. Am. Chem. Soc. 1968. Vol. 90. P. 1718. doi 10.1021/ja01009a009
- Goddard A.E. // J. Chem. Soc. 1923. Vol. 123. P. 2315. doi 10.1039/CT9232302315
- Doak G.O., Long G.G., Freedman L.D. // J. Organomet. Chem. 1965. Vol. 4. P. 82. doi 10.1016/S0022-328X(00)82370-0
- 8. Liu R.-C., Ma Y.-Q., Yu L., Li J.-S., Cui J.-R., Wang R.-Q. // Appl. Organomet. Chem. 2003. Vol. 17. P. 662. doi 10.1002/aoc.491
- 9. Wang G.C., Xiao J., Yu L., Li J.-S., Cui J.-R., Wang R.-Q., Ran F.X. // J. Organomet. Chem. 2004. Vol. 689. P. 1631. doi 10.1016/j.jorganchem.2004.02.015
- Yu L., Ma Y.-Q., Liu R.-C., Wang G.-C., Li J.-S., Du G.-H., Hu J.-J. // Polyhedron. 2004. Vol. 23 P. 823. doi 10.1016/j.poly.2003.12.002
- 11. Yu L., Ma Y.-Q., Wang G.-C., Li J.-S. // Heteroatom Chem. 2004. Vol. 15. P. 32. doi 10.1002/hc.10208
- 12. Leebrick J.R. Pat. US 3287210 (1966) // C. A. 1967. Vol. 66. P. 85070
- 13. *Singhal K., Mishra R., Raj P.* // Heteroatom Chem. 2008. Vol. 19. N 7. doi 10.1002/hc.20498
- Mishra J., Saxena A., Singh S. // Curr. Med. Chem. 2007.
   Vol. 14. P. 1153. doi 10.2174/092986707780362862
- Islam A., DaSilva J.G., Berbet F.M., DaSilva S.M., Rodrigues B.L., Beraldo H., Melo M.N. // Molecules. 2014. Vol. 19. P. 6009. doi 10.3390/molecules19056009
- Naka K., Nakahashi A., Chujo Y. // Macromolecules. 2007. Vol. 40. N 5. P. 1372. doi 10.1021/ma0622332
- 17. *Naka K., Nakahashi A., Chujo Y. //* Macromolecules. 2006. Vol. 39. N 24. P. 8257. doi 10.1021/ma0612201
- 18. Котон М.М. Металлоорганические соединения и радикалы. М.: Наука, 1985. С. 13
- Yamago S. // Chem. Rev. 2009. Vol. 109. N 11. P. 5051. doi 10.1021/cr9001269
- 20. Passarelli J., Murphy M., Del Re R., Sortland M., Dousharm L., Vockenhuber M., Ekinci Y., Neisser M.,

- Freedman D.A., Brainard R.L. // Adv. Pattern. Mater. Proc. XXXII. 2015. Vol. 9425. P. 94250T1. doi 10.1117/12.2086599
- 21. Leebrick J.R., Remes N.L. Pat. US 3558783A (1971) // C. A. 1971. Vol. 74. P. 98851
- 22. Leebrick J.R., Remes N.L. Pat. US 3367954A (1968) // C. A. 1968. Vol. 68. P. 105367
- 23. *Карраер Ч., Моран М.* Металлоорганические полимеры. М.: Мир, 1981. 121 с.
- 24. Додонов В.А., Гущин А.В., Кузнецова Ю.Л., Моругова В.А. // Вестн. Нижегор. унив. им. Н.И. Лобачевского. Сер. хим. 2004. Вып. 1(4). С. 86.
- 25. Гущин А.В., Шашкин Д.В., Щербакова Т.С., Сомов Н.В., Фукин Г.К., Шавырин А.С., Рыкалин В.И., Додонов В.А. // Вестн. Нижегор. унив. им. Н.И. Лобачевского. Сер. хим. 2010. Вып. 6. С. 68.
- Bone S.P., Sowerby. D.B. // Phosphorus, Sulfur, Silicon, Relat. Elem. 1989. Vol. 45. N 1–2. P. 23. doi 10.1080/10426508908046072
- 27. Шарутин В.В., Пакусина А.П., Задачина О.П., Шарутина О.К., Герасименко А.В., Пушилин М.А. // Коорд. хим. 2004. Т. 30. № 6. С. 426; Sharutin V.V., Pakusina A.P., Zadachina O.P., Sharutina O.K., Gerasimenko A.V., Pushilin M. A. // Russ. J. Coord. Chem. 2004. Vol. 30. N 6. P. 397. doi 10.1023/B:RUCO.0000030159.74150.a1
- 28. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Котляров А.Р. // ЖНХ. 2015. Т. 60. № 4. С. 525; Sharutin V.V., Sharutina O.K., Kotlyarov A.R. // Russ. J. Inorg. Chem. 2015. Vol. 60. N 4. P. 465. doi 10.1134/S0036023615040221
- 29. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Ефремов А.Н., Артемьева Е.В. // ЖНХ. 2020. Т. 65. № 4. С. 482; Sharutin V.V., Sharutina O.K., Efremov A.N., Artem'eva E.V. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. Vol. 65. N 4. P. 502. doi 10.1134/S0036023620040178
- 30. Шарутин В.В., Поддельский А.И., Шарутина О.К. // Коорд. хим. 2020. Т. 46. № 10. С. 579; Sharutin V.V., Poddel'sky A.I., Sharutina O.K. // Russ. J. Coord. Chem. 2020. Vol. 46. N 10. P. 663. doi 10.31857/S0132344X20100011
- 31. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Хныкина В.В. // ЖНХ. 2016. Т. 61. № 2. С. 192; Sharutin V.V., Sharutina O.K., Khnykina K.A. // Russ. J. Inorg. Chem. 2016. Vol. 61. № 2. P. 180. doi 10.1134/S0036023616020194
- 32. Шарутин В.В., Сенчурин В.С., Шарутина О.К. // ЖНХ. 2014. Т. 59. № 2. С. 115; Sharutin V.V., Senchurin V.S., Sharutina O.K. // Russ. J. Inorg. Chem. 2014. Vol. 59. № 2. Р. 115. doi 10.1134/S003602361402017X
- 33. *Шарутин В.В., Шарутина О.К.* // Коорд. хим. 2014. T. 40. № 9. C. 559; *Sharutin V.V., Sharutina О.К.* // Russ. J. Coord. Chem. 2014. Vol. 40. N 9. P. 643. doi 10.1134/S1070328414090073

- 34. *Шарутин В.В., Шарутина О.К.* // ЖНХ. 2015. Т. 60. № 3. С. 340; *Sharutin V.V., Sharutina O.K.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2015. Vol. 60. N 3. P. 292. doi 10.1134/ S0036023615030171
- 35. *Шарутин В.В., Шарутина О.К.* // ЖНХ. 2017. Т. 62. № 7. С. 925; *Sharutin V.V. and Sharutina O.K.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2017. Vol. 62. N 7. P. 905. doi 10.1134/ S003602361707021X
- 36. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Ефремов А.Н., Артемьева Е.В. // ЖНХ. 2019. Т. 64. № 10. С. 1051; Sharutin V.V., Sharutina O.K., Efremov A.N., Artem'eva E.V. // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. Vol. 64. N 10. P. 1229. doi 10.1134/S0036023619100139
- 37. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчурин В.С. // ЖНХ. 2015. Т. 60. Вып. 9. С. 1200; Sharutin V.V., Sharutina O.K., and Senchurin V.S. // Russ. J. Inorg. Chem. 2015. Vol. 60. N 9. P. 1093.doi 10.1134/ S0036023615060145
- 38. *Lyakaev D.V., Markin A.V., Smirnova N.N., Sharu-tin V.V., Sharutina O.K.* // J. Chem. Thermodyn. 2019. Vol. 131. P. 322. doi 10.1016/j.jct.2018.11.011
- 39. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчурин В.С. // ЖНХ. 2014. Т. 59. № 9. С. 1182; Sharutin V.V., Sharutina O.K., Senchurin S.V. // Russ. J. Inorg. Chem. 2014. Vol. 59. N 9. P. 951. doi 10.1134/ S0036023614090174
- 40. Шарутин В.В., Сенчурин В.С., Шарутина О.К., Пакусина А.П., Смирнова С.А. // ЖОХ. 2009. Т. 79. Вып. 10. С. 1636; Sharutin V.V., Senchurin V.S., Sharutina O.K., Pakusina A.P., Smirnova S.A. // Russ. J. Gen. Chem. 2009. Vol. 79. N 10. P. 2131. doi 10.1134/ S1070363209100107
- 41. Лякаев Д.В., Маркин А.В., Хабарова Е.В., Смирнова Н.Н., Князев А.В., Шарутин В.В., Шарутина О.К. // ЖФХ. 2018. Т. 92. № 9. С. 1384; Lyakaev D.V., Markin A.V., Khabarova E.V., Smirnova N.N., Knyazev A.V., Sharutin V.V., Sharutina O.K. // Russ. J. Phys. Chem. (A). 2018. Vol. 92. N 9. P. 1659. doi 10.1134/S0036024418090170
- Lyakaev D.V., Markin A.V., Smirnova N.N., Sharutin V.V., Sharutina O.K. // J. Therm. Anal. Calorim. 2017. Vol.133. N 2. P. 1143. doi 10.1007/s10973-017-6803-5
- 43. Шарутин В.В., Пакусина А.П., Платонова Т.П., Егорова И.В., Шарутина О.К., Герасименко А.В., Сергиенко А.С. Герасименко Е.А. // Коорд. хим. 2002. Т. 28. № 11. С. 803; Sharutin V.V., Pakusina A.P., Platonova T.P., Egorova I.V., Sharutina O.K., Gerasimenko A.V., Sergienko A.S., Gerasimenko E.A. // Russ. J. Coord. Chem. 2002. Vol. 28. N 11. P. 753. doi 10.1023/A:1021165112211
- 44. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Бондарь Е.В., Пакусина А.П., Адонин Н.Ю., Стариченко В.Ф. // ЖОХ.

- 2002. Т. 72. Вып. 3. С. 419; Sharutin V.V., Sharutina O.K., Bondar' E.V., Pakusina A.P., Adonin N.Yu., Starichenko V.F. // Russ. J. Gen. Chem. 2002. Vol. 72. N 3. P. 390. doi 10.1016/j.jfluchem.2020.109517
- 45. *Qin W., Kakusawa N., Wu Y., Yasuike S., Kurita J. //* Chem. Pharm. Bull. 2009. Vol. 57. N 4. P. 436. doi 10.1248/cpb.57.436
- 46. Гущин А.В., Грунова Е.В., Моисеев Д.В., Морозов О.С., Шавырин А.С., Додонов В.А. // Изв. АН. Сер. хим. 2003. № 6. С. 1302; Gushchin A.V., Grunova E.V., Moiseev D.V., Morozov O.S., Shavyrin A.S., Dodonov V.A. // Russ. Chem. Bull. 2003. Vol. 52. N 6. P. 1376. doi 10.1023/A:102488332886
- 47. *Millington P.L., Sowerby D.B.* // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1992. P. 1199. doi 10.1039/DT9920001199
- 48. *Singhal K., Mishra R., Raj P.* // Heteroatom Chem. 2008. Vol. 19. N 7. P. 688. doi 10.1002/hc.20498
- 49. *Yin H.-D., Wen L.-Y., Cui J.-C., Li W.-K.* // Polyhedron. 2009. Vol. 28. P. 2919. doi 10.1016/j.poly.2009.06.065
- Quan L., Yin H., Cui J-C., Hong M., Wang D. // J. Organomet. Chem. 2009. Vol. 694. P. 3708. doi 10.1016/j.jorganchem.2009.07.040
- 51. *Quan L., Yin H., Cui J.-C., Cui L., Hong M., Wang D., Yang M.* // J. Organomet. Chem. 2009. Vol. 694. P. 3683. doi 10.1016/j.jorganchem.2009.07.041
- 52. *Li J.-S., Liu R.-C., Chi X.-B., Wang G.-C., Guo Q.-S.* // Inorg. Chim. Acta. 2004. Vol. 357. P. 2176. doi 10.1016/j.ica.2003.12.012
- Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. (A). 2008. Vol. 64.
   P. 112. doi 10.1107/S0108767307043930
- 54. *Farrugia L.J.* // J. Appl. Cryst. 1999. Vol. 32. P. 837. doi 10.1107/S0021889899006020
- CrysAlis CCD and CrysAlis RED. Rigaku Oxford Diffraction. 2015
- Macrae C.F., Edgington P.R., McCabe P., Pidcock E., Shields G.P., Taylor R., Towler M., van de Streek J. // J. Appl. Cryst. 2006. Vol. 39. P. 453. doi 10.1107/ S002188980600731X
- 57. Сомов Н.В., Андреев П.В. // Кристаллография. 2018. Т. 63. № 1. С. 38; Somov N.V., Andreev P.V. // Crystallogr. Rep. 2018. Vol. 63. N 1. P. 32. doi 10.1134/ S1063774518010170
- Addison A.W., Rao T.N., Reedijk J., van Rijn J., Verschoor G.C. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1984. N 7. P. 1349. doi 10.1039/DT9840001349
- Batsanov S.S. // Inorg. Mater.2001. Vol. 37. N 9. P. 871. doi 10.1023/A:1011625728803
- 60. Гущин А.В., Калистратова О.С., Верховых Р.А., Сомов Н.В., Шашкин Д.В., Додонов В.А. // Вестн. Нижегор. унив. им. Н.И. Лобачевского. Сер. хим. 2013. Вып. 1(1). С. 86
- 61. Fukin G.K., Samsonov M.A., Arapova A.V., Mazur A.S., Artamonova T.O., Khodorkovskiy M.A.,

282 ГУЩИН и др.

- *Vasilyev A.V.* // J. Solid State Chem. 2017. Vol. 254. P. 32. doi 10.1016/j.jssc.2017.06.030
- 62. Гущин А.В., Шашкин Д.В., Прыткова Л.К., Сомов Н.В., Баранов Е.В., Шавырин А.С., Рыкалин В.И. // ЖОХ. 2011. Т. 81. Вып. 3. С. 397; Gushchin A.V., Shashkin D.V., Prytkova L.K., Somov N.V., Baranov E.V., Shavyrin A.S., Rykalin V.I. // Russ. J. Gen. Chem. 2011. Vol. 81. N 3. P. 493. doi 10.1134/S107036321103008X
- 63. Фукин Г.К., Самсонов М.А., Баранов Е.В., Черкасов А.В., Румянцев Р.В., Арапова А.В. // Коорд. хим. 2018. Т. 44. № 5. С. 325; Fukin G.K., Samsonov М.А., Baranov E.V. Cherkasov A.V., Rumyantsev R.V., Arapova A.V. // Russ. J. Coord. Chem. 2018. Vol. 44. N 10. P. 626. doi 10.1134/S1070328418100020
- 64. Кочешков К.А., Сколдинов А.П., Землянский Н.Н. Методы элементоорганической химии. Сурьма, висмут. М.: Наука, 1976. 483 с.

## Synthesis and Structure of Tetraphenylantimony Methacrylate and Crotonate, Their Use for the Production of Antimony-Containing Polystyrene

A. V. Gushchin\*, A. I. Maleeva, E. V. Kipelkin, A. S. Tumanyan, P. V. Andreev, T. I. Ovsetsyna, and N. V. Somov

N.I. Lobachevsky State University of Nizhny Novgorod, Nizhny Novgorod, 603950 Russia \*e-mail: gushchin4@yandex.ru

Received October 7, 2020; revised October 7, 2020; accepted October 20, 2020

Tetraphenylantimony methacrylate and tetraphenylantimony crotonate were obtained by the action of acids on  $Ph_5Sb$  or on  $Ph_4SbBr$  in the presence of  $Et_2NH$ . According to the X-ray diffraction data, both compounds are distorted tetragonal-pyramidal antimony complexes. Polymerization of styrene with  $Ph_4SbO_2CC(CH_3)=CH_2$  and  $Ph_4SbO_2CCH=CHCH_3$  additives gave transparent antimony containing polystyrene, soluble in chloroform, dichloromethane, THF.

**Keywords:** tetraphenylantimony methacrylate, tetraphenylantimony crotonate, antimony-containing polystyrene

УДК 547.1;546.02;546.62

## КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ ГЕОМЕТРИИ АЛКОКСИ(ГИДРОКСИ)(ЭТИЛАЦЕТОАЦЕТАТ)-АЛЮМОКСАНА

© 2021 г. Г. И. Щербакова<sup>a</sup>, М. К. Шаухин<sup>b</sup>, А. Д. Кирилин<sup>b</sup>, П. А. Стороженко<sup>a</sup>, А. С. Похоренко<sup>a,\*</sup>

<sup>а</sup> Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений, ии. Энтузиастов 38, Москва, 105118 Россия

b МИРЭА — Российский технологический университет, Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова, Москва, 119454 Россия
\*e-mail: anastasivapohorenko@yandex.ru

Поступило в Редакцию 8 декабря 2020 г. После доработки 25 декабря 2020 г. Принято к печати 30 декабря 2020 г.

С использованием методов самосогласованного поля (метод Хартри-Фока) и полуэмпирического РМЗ в программном комплексе HyperChem 6.01 рассчитаны геометрические параметры двух вероятных молекулярных структур аморфного олигомера алкокси(гидрокси)(этилацетоацетат)алюмоксана, приведены длины связей, валентные углы и результаты квантово-химического расчета полной энергии.

**Ключевые слова:** олигомерный алкокси(гидрокси)(этилацетоацетат)алюмоксан, молекулярная структура, квантово-химический расчет

**DOI:** 10.31857/S0044460X21020128

Синтезированные в Государственном научно-исследовательском институте химии и технологии элементоорганических соединений хелатированные алкокси(гидрокси)алюмоксановые олигомеры [1–3], в частности алкокси(гидрокси) (этилацетоацетат)алюмоксаны, могут служить предшественниками высокочистых компонентов (связующих, покрытий, порошков и т. п.) для получения алюмооксидных керамокомпозитов [1–6]. Развитие представлений о их структуре и молекулярной организации может обеспечить проведение синтеза олигомеров с оптимальной структурой.

Органоалюмоксановые олигомеры – сложные объекты для исследования, в зависимости от способов их получения и природы лигандов они могут находиться в различных легко циклизующихся и сшивающихся структурных формах [1–3]. Группой американских ученых выполнены рентгенографические исследования ряда кристалличе-

ских mpem-бутилалюмоксанов:  $[(t\text{-Bu})\text{Al}(\mu_3\text{-O})]_8$ ,  $[(t\text{-Bu})_2\text{Al}\{\mu\text{-O})\text{Al}(t\text{-Bu})_2\}]_2$ ,  $[(t\text{-Bu})\text{Al}(\mu_3\text{-O})]_6$ ,  $[(t\text{-Bu})\text{Al}(\mu_3\text{-O})]_7$  и др. [7-9]. Их молекулы построены из четырехчленных  $(\text{Al}_2\text{O}_2)$  и шестичленных  $(\text{Al}_3\text{O}_3)$  циклов со степенью координации атома  $(\text{Al}_3\text{O}_3)$  ц

Проведены рентгенографические исследования кристаллических карбоксилатов *тем*-бутилалюмоксанов – продуктов взаимодействия *тем*-бутилалюмоксанов с бензойной и др. кислотами [17–22].

В отличие от кристаллических *трет*-бутилалюмоксанов, синтезированные нами алкокси(гидрокси)(этилацетоацетат)алюмоксановые (RO =

Рис. 1. Вероятная структура расчетных фрагментов олигомера гидрокси(этилацетоацетат)(этокси)алюмоксана.

ЕtO, *i*-PrO, *i*-BuO) олигомеры рентгеноаморфны и состоят из молекул, различающихся по составу и строению [1–3]. На основании детальных физико-химических исследований (<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, <sup>27</sup>Al ЯМР, ИК спектроскопия, масс-спектрометрия, ГПХ, криоскопия, ТГА, элементный анализ) была предложена вероятная схема образования таких олигомеров [1], рассчитаны более 100 эмпирических формул для возможных олигомерных молекул и представлено их вероятное строение [2].

Современные компьютерные методы расчета неэмпирической и полуэмпирической квантовой химии позволяют с высокой вероятностью предсказать строение соединений и определить термодинамически стабильные молекулярные структуры [23–25].

Моделирование геометрии и квантово-химический расчет полной энергии подобных олигомерных молекул ранее не проводились, поэтому были выбраны наиболее простые олигомерные фрагменты (рис. 1) [2, 3], из которых состоит олигомер, полученный в результате последовательного гидролиза и алкоголиза диэтил(этокси)алюминия в присутствии енольной формы ацетоуксусного эфира (ROH) (схема 1).

Результаты спектроскопических исследований ( $^{1}$ H,  $^{13}$ C,  $^{27}$ Al ЯМР и ИК спектроскопия) подтвер-

ждают присутствие структурных фрагментов в полученном аморфном олигомерном гидрокси-(этилацетоацетат)(этокси)алюмоксане. В спектрах ЯМР  $^{1}$ Н олигомера [Al(OEt), [OC(Me)=CHC(O)  $OEt]_{\nu}(OH)_{\tau}O_{\alpha}]_{m}$  наблюдаются сигналы метильных протонов этоксигрупп при 0.5-1.5 м. д., метильных групп при 1.7-2.0 м. д., метиленовых групп при 3.2-4.5 м. д., протонов в группах СН= при 4.8-5.1 м. д. В спектрах ЯМР <sup>13</sup>С присутствуют сигналы атомов углерода при 14-20 (СН<sub>3</sub>СН<sub>2</sub>), 24-26 (CH<sub>3</sub>C=), 55-60 (OCH<sub>2</sub>), 172-175 (COO) и 184–189 (C=O) м. д. В спектрах ЯМР <sup>27</sup>А1 концентрированных и разбавленных растворов олигомера обнаружены сигналы при 55.0-80.0, 30.0-45.0 и 0.0-10 м. д., принадлежащие атомам алюминия с координацией 4, 5, 6 соответственно.

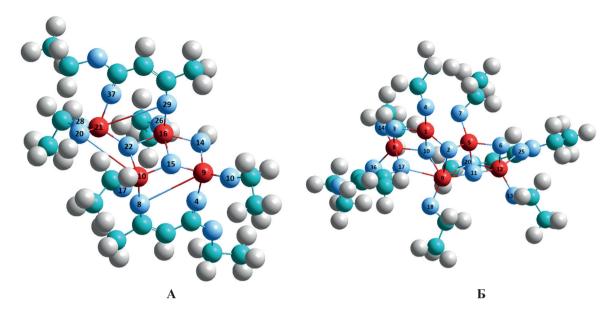
В ИК спектрах олигомера наблюдаются полосы (см $^{-1}$ ): 615, 660 v(Al–O<sub>6</sub>), 861 v(Al–O–Al), 981 v(Al–O<sub>4</sub>), 1021, 1066 v(Al–O–C), 785, 1118, 1177, 1308, 1372, 1390, 1422  $\delta$ {CH, C(CH<sub>3</sub>)} и v(C–O), 1533 v(C=C), 1635 v(C=O, координационно связанная с атомом Al), 2925, 2976 v(C–H), 3374 v(–OH).

Данные элементного и термогравиметрического анализов олигомера [Al(OEt)<sub>x</sub>[OC(Me)=CHC(O) OEt]<sub>y</sub>(OH)<sub>z</sub>O<sub>q</sub>]<sub>m</sub> хорошо совпадают с усредненным значением по элементному составу для выбранных нами олигомерных фрагментов **A**, **Б** (рис. 1,

#### Схема 1.

5 Et <sub>2</sub>AlOEt + 2 ROH + 4 H<sub>2</sub>O + 
$$n$$
 EtOH  $\rightarrow$  [Al(OEt)<sub>x</sub>(OR)<sub>y</sub>(OH)<sub>z</sub>O<sub>q</sub>]<sub>m</sub> + 10 C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> $\uparrow$ 

$$m = 4 - 5$$
;  $x + y + z + 2q = 3$ ;  $R = C(Me) = CHC(O)OEt$ .



**Рис. 2.** Молекулярная структура основных олигомерных фрагментов гидрокси(этилацетоацетат)(этокси)алюмоксана: **A** −  $C_{20}H_{40}Al_4O_{14}$  (Al − №№ 9, 10, 16, 21; O − атомы, обозначенные остальными номерами), **Б** −  $C_{22}H_{45}Al_5O_{16}$  (Al − №№ 1, 5, 8, 9, 12; O − остальные номера).

табл. 1). Рассчитанная молекулярная структура двух фрагментов аморфного олигомера представлена на рис. 2.

Моделирование геометрии двух молекулярных структур аморфного олигомерного гидрокси(этилацетоацетат)(этокси)алюмоксана проводили с использованием методов самосогласованного поля (метод Хартри–Фока) и полуэмпирического РМ3 в программном комплексе HyperChem 6.01 [26].

Поиск оптимальных структур – расчеты основных структурных параметров молекул (длины связи и валентные углы) (табл. 2, 3), расчет полной энергии (табл. 4) двух вероятных молекул олигомера проводили в первом приближении с применением валентно расщепленного базиса 3-21G, входящего в стандартный набор базисов HyperChem

(STO-3G, 3-21G, 6-31G\* и 6-31G\*\*). Выбор базиса 3-21G обусловлен тем, что базис STO-3G не смог бы адекватно описать структуру с множественными координационными связями в молекуле (рис. 1), а базисы 6-31G\* и 6-31G\*\* потребовали бы значительных вычислительных ресурсов.

В ранее опубликованных работах [10, 27] было показано, что базис 3-21G дает хорошее описание геометрии (длин связей Al–O и углов AlOC, AlOAl) алкоксидов алюминия, карбоксилатов алюмоксанов и др., а использование более крупного базисного набора 6-31G\* не приводит к значительному изменению предсказанной геометрии [27].

Таким образом, нами осуществлена визуализация двух ранее предложенных [2, 3] олигомерных фрагментов гидрокси(этилацетоацетат)-

**Таблица 1.** Результаты элементного и термогравиметрического анализов олигомера гидрокси(этилацетоацетат) (этокси)алюмоксана и эмпирические формулы основных олигомерных фрагментов A, < (1:1)

Фиотисти	Фотито	У	Химический состав, мас%						
Фрагмент	Формула	С	Н	Al	OH	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			
	Найдено								
	$[Al(OEt)_x(OR)_v(OH)_zO_a]_m$	38.08	6.78	18.52	6.20	35.09			
		Вычислено							
A	$C_{20}H_{40}O_{14}Al_4$	39.22	6.54	17.65	5.56	33.33			
Б	$C_{22}H_{45}O_{16}Al_5$	37.71	6.43	19.29	4.86	36.43			
	Усредненное значение	38.47	6.49	18.47	5.21	34.89			

**Таблица 2.** Основные рассчитанные длины связей Al–O и валентные углы в молекуле  $C_{20}H_{40}Al_4O_{14}(\mathbf{A})$ 

	Длина связи, Å		Валентный угол, град			
Связь	3-21G	PM3	Угол	3-21G	PM3	
$Al^9$ – $O^{4a}$	1.765	1.833	$O^{8}Al^{9}O^{15}$	49.2	50.9	
$Al^9$ – $O^8$	3.523	2.558	$O^{8}Al^{9}O^{11}$	136.9	139.2	
$Al^9 - O^{11}$	1.661	1.772	$Al^9O^{15}Al^{10}$	140.6	141.5	
$Al^9 - O^{14a}$	1.772	1.809	$Al^{16}O^{14}Al^{9}$	98.0	96.1	
$Al^9 - O^{15}$	1.730	1.777	$O^{15}Al^{10}O^{17}$	124.5	121.4	
$Al^{10}-O^{8a}$	1.764	1.874	$C^6O^8Al^9$	111.1	122.9	
$Al^{10}-O^{15}$	1.739	1.823	$O^{15}Al^{10}O^{20}$	122.2	111.4	
$Al^{10}-O^{17}$	1.682	1.771	$O^{17}Al^{10}O^{20}$	70.3	123.5	
$Al^{10}-O^{20}$	3.640	1.802	$O^{11}Al^9O^{15}$	125.6	117.2	
$Al^{10}$ $-O^{22a}$	1.764	2.470	$O^{17}Al^{10}O^{22}$	120.3	133.1	
$Al^{16}-O^{14}$	1.930	1.884	$O^{29}Al^{21}O^{22}$	52.3	74.8	
$Al^{16}-O^{15a}$	1.885	1.837	$O^{26}Al^{16}O^{15}$	139.9	134.9	
$Al^{16}-O^{22}$	1.874	1.765	$O^{29}Al^{21}O^{23}$	130.0	123.9	
$Al^{16}-O^{26}$	1.737	1.786	$O^{26}Al^{16}O^{14}$	86.2	86.9	
$Al^{16}-O^{29a}$	1.762	2.592	$CO^{29}Al^{21}$	109.9	112.1	
$Al^{21}-O^{20a}$	1.729	2.502	$Al^{10}O^{20}Al^{21}$	62.3	121.3	
$Al^{21}-O^{22}$	1.742	1.746	$O^{23}Al^{21}O^{22}$	115.6	139.7	
$Al^{21}-O^{23}$	1.688	1.771	$Al^{21}O^{22}Al^{16}$	126.6	123.8	
$Al^{21}-O^{29}$	3.600	1.832	$O^{22}Al^{16}O^{26}$	99.9	134.0	
$Al^{21}$ – $O^{37a}$	1.787	1.851	$O^{22}Al^{16}O^{14}$	147.4	131.8	

**Таблица 3.** Основные рассчитанные длины связей Al–O и валентные углы в молекуле  $\mathrm{C}_{22}\mathrm{H}_{45}\mathrm{Al}_5\mathrm{O}_{16}(\mathbf{F})$ 

	Длина связи, Å		Валентный угол, град			
Связь	3-21G	PM3	Угол	3-21G	PM3	
$Al^1-O^4$	1.673	1.783	$O^4Al^1O^3$	113.2	94.3	
$A1^{1}-O^{2}$	1.700	1.781	$O^{3}Al^{1}O^{10}$	81.9	85.4	
$A1^{1}-O^{3}$	1.822	1.853	$O^{10}Al^{1}O^{2}$	104.5	80.4	
$Al^{1}$ – $O^{10a}$	1.790	1.888	$O^2Al^1O^4$	121.3	105.8	
$A1^5-O^2$	1.700	1.781	$O^7Al^5O^6$	113.2	111.4	
$Al^{5}-O^{6}$	1.823	1.846	O <sup>6</sup> Al <sup>5</sup> O <sup>11</sup>	82.0	74.9	
$Al^{5}-O^{7}$	1.673	1.790	$O^{11}Al^5O^2$	105.1	91.2	
$Al^5-O^{11a}$	1.793	1.803	$O^{11}Al^5O^7$	118.6	153.2	
$Al^8-O^{3a}$	1.822	1.822	$O^{10}Al^8O^3$	80.6	86.9	
$Al^{8}-O^{10}$	1.838	1.867	$O^{17}Al^8O^{10}$	78.4	67.3	
$Al^{8}-O^{14}$	1.704	1.792	$O^{36}Al^8O^{17}$	85.3	96.6	
$Al^{8}-O^{17}$	1.905	1.873	$O^{36}Al^8O^{14}$	97.2	83.5	
$A1^{8}-O^{36a}$	1.878	1.863	$O^{36}Al^8O^3$	90.1	137.3	
$Al^9$ – $O^{2a}$	3.313	2.363	$O^{17}Al^{9}O^{10}$	77.7	53.3	
$Al^9 - O^{10a}$	1.759	1.830	$O^{17}Al^{9}O^{18}$	95.8	83.6	
$Al^9 - O^{11}$	1.764	1.796	$O^{18}Al^{9}O^{20}$	93.5	117.6	
$Al^9 - O^{17}$	2.001	2.564	$O^{20}Al^{9}O^{2}$	85.4	102.1	
$Al^9 - O^{18}$	1.732	1.766	$O^{20}Al^{9}O^{11}$	78.0	49.9	
$Al^9 - O^{20a}$	1.969	2.612	$O^{11}Al^9O^{10}$	113.2	111.1	
$Al^{12}-O^{6a}$	1.820	1.836	$O^{20}Al^{12}O^{11}$	78.1	65.5	
$Al^{12}-O^{11}$	1.841	1.839	$O^{11}Al^{12}O^6$	80.8	74.2	
$A1^{12}-O^{13}$	1.708	1.787	$O^6A1^{12}O^{25}$	91.0	89.1	
$Al^{12}-O^{20}$	1.897	1.862	$O^{25}Al^{12}O^{13}$	96.0	92.7	
$A1^{12}$ – $O^{25a}$	1.876	1.888	$O^{25}Al^{12}O^{20}$	85.2	104.3	

Базис	$C_{20}H_{40}Al_4O_{14}(\mathbf{A})$	$C_{22}H_{45}Al_5O_{16}(\mathbf{b})$
STO-3G	-2624.279	-2683.271
3-21G	-2782.189	-3250.114
6-31G*	-2797.227	-2808.810
6-31G**	-2797.305	-3267.730

Таблица 4. Полные энергии молекул А и Б (ат. ед.), рассчитанные методом Хартри-Фока в стандартных базисах

(этокси)алюмоксана. Рассчитаны длины связей и валентные углы для двух вероятных молекулярных структур аморфного олигомера и проведен квантово-химический расчет полной энергии избранных молекулярных структур.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры олигомера  $[Al(OEt)_x]OC(Me)=$  $\mathrm{CHC}(\mathrm{O})\mathrm{OEt}]_{v}(\mathrm{OH})_{z}\mathrm{O}_{q}]_{m}$  регистрировали на приборе Nicolet iS50R в интервале 400-4000 см<sup>-1</sup> с помощью универсальной приставки однократного НПВО Smart iTR (кристалл – алмаз). Спектры ЯМР на ядрах  ${}^{1}$ H,  ${}^{13}$ C,  ${}^{27}$ Al измеряли для растворов в дейтерохлороформе (CDCl<sub>2</sub>) на спектрометре ЯМР AVANCE-600 Bruker (600.13 МГц, внешний эталон –  $[Al(H_2O)_6]_3^+$ ). Алюминий определяли трилонометрическим методом, углерод и водород гравиметрическим методом, сжигая навески в токе кислорода на газоанализаторе Eurovector EA3000. Количество гидроксильных групп определяли газометрическим методом. Термогравиметрический анализ (TГА) олигомера  $[Al(OEt)_r[OC(Me)=$  $\mathrm{CHC}(\mathrm{O})\mathrm{OEt}]_{v}(\mathrm{OH})_{z}\mathrm{O}_{a}]_{m}$  проводили на приборе TGA/SDTA 851 Mettler Toledo со скоростью нагрева 10 град/мин до 1100°C в атмосфере воздуха.

#### ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке Государственного научно-исследовательского института химии и технологии элементоорганических соединений.

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

 Стороженко П.А., Щербакова Г.И., Цирлин А.М. Муркина А. С., Варфоломеев М. С., Кузнецова М. Г., Полякова М. В., Трохаченкова О. П. // Неорг. матер. 2007. Т. 43. № 3. С. 373; Storozhenko P.A., Shcherbakova G.I., Tsirlin A.M., Murkina A.S.,

- Varfolomeev M.S., Kuznetsova M.G., Polyakova M.V., Trokhachenkova O. P. // Inorg. Mater. 2007. Vol. 43. N 3. P. 320. doi 10.1134/s002016850703020x
- 2. *Щербакова Г.И.* Автореф. дис. ... докт. хим. наук. Москва, 2009. 50 с.
- 3. Щербакова Г.И., Стороженко П.А., Жигалов Д.В. Варфоломеев М.С., Блохина М.Х., Кутинова Н.Б. // Изв. АН. Сер. хим. 2020. Т. 69. № 5. С. 875; Shcherbakova G.I., Storozhenko P.A., Zhigalov D.V., Varfolomeev M.S., Blokhina M.Kh., Kutinova N.B. // Russ. Chem. Bull. 2020. Vol. 69. № 5. P. 875. doi 10.1007/s11172-020-2844-1
- 4. Абакумов Г.А., Пискунов А.В., Черкасов В.К., Федюшкин И.Л., Анаников В.П., Еремин Д.Б., Гордеев Е.Г., Белецкая И.П., Аверин А.Д., Бочкарев М.Н., Трифонов А.А., Джемилев У. М., Дьяконов В.А., Егоров М.П., Верещагин А.Н., Сыроешкин М.А, Жуйков В.В., Музафаров А.М., Анисимов А.А., Арзуманян А.В., Кононевич Ю.Н., Темников М.Н., Синяшин О.Г., Будникова Ю.Г., Бурилов А.Р., Карасик А.А., Миронов В.Ф, Стороженко П.А., Щербакова Г.И., Трофимов Б.А., Амосова С.В., Гусарова Н.К., Потапов В.А., Шур В.Б., Бурлаков В.В., Богданов В.С., Андреев М.В. // Усп. хим. 2018. T. 87. C. 393; Abakumov G.A., Piskunov A.V., Cherkasov V.K., Fedushkin I.L., Ananikov V.P., Eremin D.B., Gordeev E.G., Beletskaya I.P., Averin A.D., Bochkarev M.N., Trifonov A.A., Dzhemilev U.M., Dyakonov V.A., Egorov M.P., Vereshchagin A.N., Syroeshkin M.A., Zhuikov V.V., Muzafarov A.M., Anisimov A.A., Arzumanyan A.V., Kononevich Yu.N., Temnikov M.N., Sinyashin O.G., Budnikova Yu.H, Burilov A.R., Karasik A.A., Mironov V.F., Storozhenko P.A., Shcherbakova G.I., Trofimov B.A., Amosova S.V., Gusarova N.K., Potapov V.A., Shur V.B., Burlakov V.V., Bogdanov V.S., Andreev M.V. // Russ. Chem. Rev. 2018. Vol. 87. N 5. P. 393. doi 10.1070/ RCR4795
- 5. Варфоломеев М.С., Моисеев В.С., Щербакова Г.И., Стороженко П.А., Шатунов В.В. // Неорг. матер. 2015. Т. 51. № 1. С. 86. doi 10.7868/S0002337X15010200; Varfolomeev M.S., Moiseev V.S., Shcherbakova G.I., Storozhenko P.A., Shatunov V.V. // Inorg. Mater. 2015. Vol. 51. N 1. P. 76. doi 10.1134/S0020168515010203

- 6. Баранова Т.Ф., Валиахметов С.А., Гоголев Г.В., Шункина Н.И., Варфоломеев М.С., Щербакова Г.И., Вартанян Г.А. // Новые огнеупоры. 2016. № 8. С. 3; Вагапоvа Т.F., Valiakhmetov S.A., Gogolev G.V., Shunkina N.I., Varfolomeev M.S., Shcherbakova G.I., Vartanyan G.A. // Refractories Industrial Ceramics. 2016. Vol. 57. N 4. P. 3. doi 10.1007/s11148-016-9981-v
- Mason M.R., Smith J.M., Bott S.G., Barron A.R. // J. Am. Chem. Soc. 1993. Vol. 115. P. 4971. doi 10.1021/ ja00065a005
- 8. *Harlan C.J.*, *Mason M.R.*, *Barron A.R.* // Organometallics. 1994. Vol. 13. P. 2957. doi 10.1021/ om00020a011
- Landry C.C., Harlan C.J., Bott S.G., Barron A.R. // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1995. Vol. 34. P. 1202. doi 10.1002/anie.199512011
- Bethley C.E., Aitken C.L., Koide Y., Harlan C.J., Bott S.G., Barron A.R. // Organometallics. 1997. Vol. 16. P. 329. doi 10.1021/om960576q
- Apblett A.W., Landry C.C., Mason M.R., Barron A.R. // Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 1992. Vol. 249. P. 75. doi 10.1557/PROC-249-75
- Callender R.L., Harlan C.J., Shapiro N.M., Jones C.D., Callahan D.L., Wiesner M.R., Cook R., Barron A.R. // Chem. Mater. 1997. Vol. 9. N 11. P. 2421. doi 10.1021/ cm9703684
- Shafi K.V.P.M., Ulman A., Lai J., Yang N.-L., Cui M.-H. // J. Am. Chem. Soc. 2003 Vol. 125. N 14. P. 4010. doi 10.1021/ja0213625
- Vogelson C.T., Koide Y., Cook R., Bott S.G., Alemany L.B., Barron A.R. // Chem. Mater. 2000. Vol. 12.
   P. 795. doi 10.1021/cm990648e
- 15. *Ji L., Lin J., Tan K.L., Zeng H.C.* // Chem. Mater. 2000. Vol. 12. N 4. P. 931. doi10.1021/cm990404u

- DeFriend K.A., Wiesner M.R., Barron A.R. // J. Membr. Sci. 2003. Vol. 224. N 1–2. P. 11. doi 10.1016/s0376-7388(03)00344-2
- McMahon C.N., Francis J.A., Bott S.G., Barron A.R. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1999. P. 67. doi 10.1039/ A806350H
- Aitken C.L., Barron A.R. // J. Chem. Cryst. 1996.
   Vol. 26. P. 293. doi 10.1007/BF01677784
- 19. *Barron A.R.* // Polyhedron. 1995. Vol. 14. P. 3197. doi 0.1016/0277-5387(95)85006-6
- Van Poppel L.G., Bott S.G., Barron A.R. // J. Chem. Cryst. 2001. Vol. 31. P. 417. doi 10.1023/A:1015627502327
- 21. *Harlan C.J., Bott S.G., Wu B., Lenz R.W., Barron A.R.* // Chem. Commun. 1997. P. 2183. doi 10.1039/A705437H
- Koide Y., Barron A.R. // Organometallics. 1995. Vol. 14.
   P. 4026. doi 10.1021/om00008a060
- 23. *Цирельсон В.Г.* Квантовая химия. Молекулы, молекулярные системы и твердые тела: учебное пособие для вузов. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2014. 495 с.
- 24. Atkins P.W., Friedman R.S. Molecular quantum mechanics. New York: Oxford University Press Inc., 2005. 565 p.
- Соловьев М.Е., Соловьев М.М. Компьютерная химия.
   М.: СОЛОН-Пресс, 2005. С. 303.
- 26. HyperChem release 6.01 for Windows, Molecular Modeling System, 2000, Hypercube, Inc.
- 27. Barron A.R., Dobbs K.D., Francl M.M. // J. Am. Chem. Soc. 1991. Vol. 113. P.39. doi10.1021/ ja00001a007

## Quantum-Chemical Calculation of Alkoxy(hydroxy)(ethyl acetoacetate)alumoxane Geometry

G. I. Shcherbakova<sup>a</sup>, M. K. Shaukhin<sup>b</sup>, A. D. Kirilin<sup>b</sup>, P. A. Storozhenko<sup>a</sup>, and A. S. Pokhorenko<sup>a</sup>,\*

<sup>a</sup> State Research Institute for Chemistry and Technology of Organoelement Compounds, Moscow, 105118 Russia <sup>b</sup> MIREA – Russian Technological University, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technology, Moscow 119454, Russia \*e-mail: anastasiyapohorenko@yandex.ru

Received December 8, 2020; revised December 25, 2020; accepted December 30, 2020

Using self-consistent field methods (Hartree–Fock method) and semiempirical PM3 in the HyperChem 6.01 software package, the geometric parameters of two probable molecular structures of amorphous alkoxy(hydroxy)(ethyl acetoacetate)alumoxane were calculated. Bond lengths, valance angles, and the results of quantum-chemical calculations of the total energy for two molecular structures of amorphous alkoxy(hydroxy)(ethyl acetoacetate)alumoxane were presented.

**Keywords**: alkoxy(hydroxy)(ethyl acetoacetate)alumoxane oligomer, molecular structure, quantum-chemical calculation

УДК 539.19;546.8

# КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КЛАСТЕРОВ Х@Ві $_k$ Рb $_m$ , Ві $_k$ Рb $_m$ ·Х, Х@Sb $_k$ Sn $_m$ И Sb $_k$ Sn $_m$ ·Х

© 2021 г. С. Г. Семенов<sup>а</sup>, М. Е. Бедрина $^{b,*}$ , В. А. Клемешев $^{b}$ , А. В. Титов $^{a}$ 

<sup>а</sup> Петербургский институт ядерной физики имени Б. П. Константинова Национального исследовательского центра «Курчатовский институт», мкр. Орлова роща 1, Гатчина, 188300 Россия <sup>b</sup> Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, 199034 Россия \*e-mail: m.bedrina@mail.ru

Поступило в Редакцию 4 ноября 2020 г. После доработки 22 ноября 2020 г. Принято к печати 1 декабря 2020 г.

Методом DFT PBE0 исследованы кластеры  $(I_{\rm h})$ -(Cd, Hg, Yb)@(Pb<sub>12</sub>, Sn<sub>12</sub>),  $(C_{5v})$ -(Ag, Au)@BiPb<sub>11</sub>,  $(C_{5v})$ -Ag@SbSn<sub>11</sub>,  $(D_{5d})$ -(Ni, Pd, Pt)@Bi<sub>2</sub>Pb<sub>10</sub>,  $(D_{5d})$ -Pd@Sb<sub>2</sub>Sn<sub>10</sub>,  $(C_{3v})$ -(Pb<sub>12</sub>, Sn<sub>12</sub>)·(Pb, Sr, Ba), closo-Bi<sub>2</sub>Pb<sub>10</sub>, closo-Bi<sub>2</sub>Pb<sub>4</sub>, closo-Sb<sub>2</sub>Sn<sub>4</sub>,  $(I_{\rm h})$ -Bi<sub>20</sub>,  $(I_{\rm h})$ -Kr@Bi<sub>20</sub> и  $(I_{\rm h})$ -Ni<sub>12</sub>Bi<sub>20</sub>. Структуры  $(I_{\rm h})$ -(Pb, Sr)@(Pb<sub>12</sub>, Sn<sub>12</sub>),  $(I_{\rm h})$ -Ba@Pb<sub>12</sub>,  $(D_{5d})$ -(He, Ne)@Bi<sub>2</sub>Pb<sub>10</sub>,  $(C_{3v})$ -(Pb<sub>12</sub>, Sn<sub>12</sub>)·Yb,  $(C_{5v})$ -(Pb<sub>12</sub>, Sn<sub>12</sub>)·Hg,  $(C_{s})$ -BiPb<sub>11</sub>·(Ag, Au),  $(C_{s})$ -SbSn<sub>11</sub>·Ag,  $(C_{s})$ -p-Bi<sub>2</sub>Pb<sub>10</sub>·(Ni, Pd, Pt) и  $(C_{s})$ -p-Sb<sub>2</sub>Sn<sub>10</sub>·Pd метастабильны;  $(I_{\rm h})$ -Ba@Sn<sub>12</sub> и  $(D_{5d})$ -(Ar, Kr, Rn)@Bi<sub>2</sub>Pb<sub>10</sub> – не стабильны. В кластере  $(I_{\rm h})$ -Ni<sub>12</sub>Bi<sub>20</sub> атомы никеля образуют  $\eta^{5}$ -связи с гранями додекаэдра Вi<sub>20</sub>. В изомерах  $(D_{4h})$ - и  $(C_{2v})$ -(Вi, Sb)<sub>2</sub>(Pb, Sn)<sub>4</sub> 6 орбиталей неподеленных электронных пар и 8 связывающих трехцентровых орбиталей с заселенностями 2.00 составляют линейно зависимый набор из 14 натуральных орбиталей. Степень окисления  $\Xi_X$  ассоциирована с заселенностями ортогональных орбиталей, локализованных вне атома X.

**Ключевые слова:** кластер, структура, стабильность, изомерия, степень окисления, линейно зависимые орбитали

**DOI:** 10.31857/S0044460X2102013X

Свинец и олово — пластичные легкоплавкие металлы. Можно было бы ожидать, что атомы Pb и Sn образуют нежесткие кластеры с флуктуирующей структурой без внутренней полости. Однако экспериментальные исследования и результаты квантово-химических расчетов свидетельствуют о стабильности свободных полых отрицательно заряженных кластеров  $(C_{3\nu})$ -[Pb<sub>12</sub>·K] $^-$  и  $(C_{3\nu})$ -[Sn<sub>12</sub>·K] $^-$  [1–3]. Высокая симметрия  $(I_h)$  получена при расчете структуры эндоэдрального комплекса Cd@Sn<sub>12</sub> методом DFT/PW [4].

Стабильность биметаллических кластеров closo-Bi<sub>2</sub>Sn<sub>4</sub> [5], closo-Bi<sub>2</sub>Sn<sub>10</sub> [5, 6] и эндоэдральных комплексов ( $D_{5d}$ )-(Pt, Pd)@Bi<sub>2</sub>Sn<sub>10</sub> [6] позволяет предполагать стабильность их аналогов: closo-Sb<sub>2</sub>Sn<sub>4</sub>, closo-Bi<sub>2</sub>Pb<sub>4</sub>, closo-Sb<sub>2</sub>Sn<sub>10</sub>, closo-Bi<sub>2</sub>Pb<sub>10</sub>, ( $D_{5d}$ )-(Pt, Pd)@Sb<sub>2</sub>Sn<sub>10</sub> и ( $D_{5d}$ )-(Pt, Pd)@Bi<sub>2</sub>Pb<sub>10</sub>. При оптимальном соотношении атомов различных

элементов (X, Bi, Sb, Pb, Sn) и заряда  $\xi$  возможно образование стабильных высоко симметричных структур биметаллических и триметаллических эндоэдральных комплексов  $[X@Bi_kPb_{12-k}]^\xi$  и  $[X@Sb_kSn_{12-k}]^\xi$ . В составе кристаллов найдены икосаэдрические анионы  $[Ni@Pb_{12}]^{2-}$ ,  $[Pd@Pb_{12}]^2$ ,  $[Pt@Pb_{12}]^{2-}$  [7, 8] и катион  $[Al@Pb_{12}]^+$  [9].

С целью уточнения места лютеция, лоуренсия, лантана и актиния в периодической системе гибридными методами DFT исследованы свободные эндоэдральные комплексы  $[X@Pb_{12}]^{2-}$  и  $[X@Sn_{12}]^{2-}$ , составленные из анионов closo- $[M_{12}]^{2-}$  (M = Pb, Sn) и  $\varsigma$ -зарядных катионов Lu, Lr ( $\varsigma$  = 0, 1, 2, 3), La и Ac ( $\varsigma$  = 3) [10]. При  $\varsigma$  = 3 комплексы  $[X@M_{12}]^+$  имеют стабильную ( $I_h$ )-структуру, но при  $\varsigma$  < 3 для них получены наборы низко симметричных структур с близкими энергиями [10]. Вычисленные методом NPA [11] квантово-химические

заряды указанных четырех эндоатомов X (от -6.86 до -2.50 а. е. [10]) в стабильных комплексах  $[X@M_{12}]^+$  меньше предполагаемой положительной степени окисления (+3).

Нами предпринят поиск высоко симметричных электрически нейтральных стабильных кластеров, включающих преимущественно атомы свинца и висмута или атомы сурьмы и олова, для чего были использованы квантово-химический метод DFT PBE0/SDD [12–19] и компьютерные программы GAUSSIAN-09 [19] и VALENCY-K [20, 21]. Исследованы свободные кластеры closo-Bi<sub>2</sub>Pb<sub>4</sub>, closo-Bi<sub>2</sub>Pb<sub>10</sub> и Pb<sub>13</sub>, эндоэдральные комплексы Sr@Pb<sub>12</sub>, Ba@Pb<sub>12</sub>, Cd@Pb<sub>12</sub>, Hg@Pb<sub>12</sub>, Yb@Pb<sub>12</sub>,  $Ag@BiPb_{11}$ ,  $Au@BiPb_{11}$ ,  $Ni@p-Bi_2Pb_{10}$ , Pd@p- $Bi_{2}Pb_{10}$ ,  $Pt@p-Bi_{2}Pb_{10}$ ,  $He@p-Bi_{2}Pb_{10}$  и Ne@p- $Bi_2Pb_{10}$ , экзоэдральные комплексы  $Pb_{12}\cdot Sr$ ,  $Pb_{12}\cdot Ba$ , Pb<sub>12</sub>·Cd, Pb<sub>12</sub>·Hg, Pb<sub>12</sub>·Yb, BiPb<sub>11</sub>·Ag, BiPb<sub>11</sub>·Au, *p*-Bi<sub>2</sub>Pb<sub>10</sub>·Ni, *p*-Bi<sub>2</sub>Pb<sub>10</sub>·Pd и *p*-Bi<sub>2</sub>Pb<sub>10</sub>·Pt, аналогичные кластеры и комплексы, включающие олово и сурьму вместо свинца и висмута, а также более крупные кластеры  $(I_h)$ -Bi<sub>20</sub>,  $(I_h)$ -Kr@Bi<sub>20</sub> и  $(I_h)$ -Ni<sub>12</sub>Bi<sub>20</sub>.

Стабильность или метастабильность эндоэдральной структуры  $X@\Omega$  относительно выхода атома X из полости полиэдра Ω на его внешнюю поверхность определяли по разности энергий экзоэдральной и эндоэдральной структур  $E_{
m emb}$  =  $E(\Omega \cdot X) - E(X \otimes \Omega)$ . Все энергии, в том числе барьеры заторможенного вращения  $E_{\cap}$  экзоатома X вокруг неоднородного по изотопам кластера  $\Omega$ (или псевдовращения однородного по изотопам комплекса  $\Omega \cdot X$ ) вычисляли в гармоническом приближении с учетом нулевых колебаний. Распределение электрических зарядов характеризовали дипольным или квадрупольным моментом [22]. Величины квадрупольных моментов, находящиеся в выходных файлах программы GAUSSIAN-09 [19], умножали на 3 [23].

Особенности химических связей в кластерах описывали в терминах локализованных орбиталей (1) — линейных комбинаций ограниченного числа базисных орбиталей  $\varphi_{\omega}(r)$ .

$$\lambda_i(r) = \sum_{\omega \in \Phi} \varphi_{\omega}(r) \ C_{\omega i} = \varphi_{\Phi}(r) C_{\Phi i}. \tag{1}$$

Индексы  $\omega$  и i – номера орбиталей атома ( $\Phi$  = A), связанной трехатомной группы ( $\Phi$  = AA'A") или окружающей эндоатом оболочки ( $\Phi$  =  $\Omega$ );

 $\phi_{\Phi}(r)$  — строка орбиталей  $\phi_{\omega}(r)$  . Коэффициенты  $C_{\omega i}$  , составляющие столбцы  $C_{\Phi i}$  , и экстремальные заселенности (2) определяли решением системы матричных уравнений (3), (4) [24].

$$n_i = \int \lambda_i^*(r) \hat{\rho} \lambda_i(r) d^3r, \qquad (2)$$

$$(SPS)_{\Phi\Phi}C_{\Phi i} = S_{\Phi\Phi}C_{\Phi i} n_i, \qquad (3)$$

$$(C_{\Phi i})^{+}S_{\Phi\Phi}C_{\Phi j} = \delta_{ij}, \qquad (4)$$

$$\hat{\rho}\lambda_i(r) = \int \rho(r \mid r') \,\lambda_i(r') \,d^3r', \tag{5}$$

$$\rho(r \mid r') = \sum_{A} \sum_{B} \sum_{\alpha \in A} \sum_{\beta \in B} \phi_{\alpha}(r) P_{\alpha\beta} \phi_{\beta}^{*}(r') = \phi(r) P \phi^{+}(r'), (6)$$

$$S = \int \varphi^{+}(r) \, \varphi(r) \, d^{3}r. \tag{7}$$

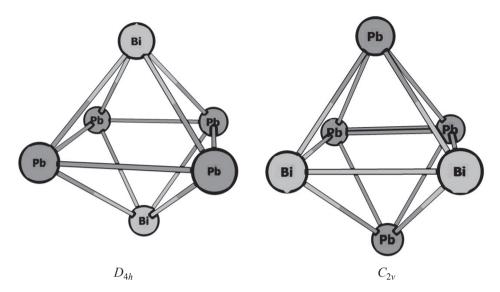
В формулах (2)–(7)  $\rho(r \mid r')$  – ядро интегрального оператора  $\hat{\rho} = \hat{\rho}^2/2$ ;  $\rho(r \mid r)$  – электронная плотность; коэффициенты  $P_{\alpha\beta}$  разложения (6) составляют матрицу P;  $\alpha$  и  $\beta$  – номера орбиталей, принадлежащих атомам A и B соответственно;  $S_{\Phi\Phi}$  – диагональный блок метрической матрицы, соответствующий фрагменту  $\Phi$ ;  $\delta_{ij}$  – символ Кронекера;  $^+$  и  $^*$  – символы эрмитового и комплексного сопряжений. Столбцы  $C_{\Phi i}$  и орбитали  $\lambda_i(r)$  упорядочены в порядке уменьшения заселенностей  $n_i$ . Если  $n_i = 2$ , то орбиталь  $\lambda_i(r)$  называется натуральной. Если  $n_i \approx 2$ , то мерой отклонения от натуральности служит величина (8) [25].

$$v_i = \int |\hat{\rho}\lambda_i(r) - n_i\lambda_i(r)|^2 d^3r = (2 - n_i)n_i. \tag{8}$$

Полную заселенность атома или атомной группы электронами легко получить суммированием  $n_i$ , но полная заселенность атомной группы отличается от суммы полных заселенностей атомов, составляющих эту группу, на величину заселенности перекрывания атомов в атомной группе.

Кластеры closo-Bi<sub>2</sub>Pb<sub>4</sub> имеют структуру деформированного октаэдра (рис. 1). В изомере  $(D_{4h})$ -Bi<sub>2</sub>Pb<sub>4</sub> ядра висмута расположены на оси симметрии четвертого порядка (z), ядра свинца – в плоскости симметрии xy. Высоко симметричная структура характеризуется длинами связей Pb—Pb 326 пм, Bi—Pb 314 пм и квадрупольным моментом  $-0.17\ \ J\cdot \ Å$ .

Структура изомера ( $C_{2\nu}$ )- $\mathrm{Bi_2Pb_4}$  с непосредственно связанными атомами висмута характеризуется длинами связей  $\mathrm{Bi-Bi'}$  306 пм,  $\mathrm{Bi-Pb''}$  и  $\mathrm{Bi'-Pb''}$  315 пм (грань  $\mathrm{BiBi'Pb''}$ ),  $\mathrm{Bi-Pb}$ ,  $\mathrm{Bi-Pb''}$  315 пм и  $\mathrm{Pb-Pb''}$  327 пм (грань  $\mathrm{BiPbPb''}$ ),  $\mathrm{Pb-Pb''}$  320 пм и  $\mathrm{Pb'-Pb''}$  327 пм (грань  $\mathrm{PbPb''}$ ). Небольшой дипольный момент 0.292 Д направлен по оси симметрии от пары атомов висмута к центру кластера.



**Рис. 1.** Два изомера *closo*-Bi<sub>2</sub>Pb<sub>4</sub>.

Кластеры closo-Sb<sub>2</sub>Sn<sub>4</sub> — аналоги кластеров closo-Bi<sub>2</sub>Pb<sub>4</sub>, однако изомер  $(D_{4h})$ -Sb<sub>2</sub>Sn<sub>4</sub> при меньших длинах связей (Sn—Sn 323 пм и Sb—Sn 308 пм) характеризуется большой абсолютной величиной отрицательного квадрупольного момента  $(-19.45\ \text{Д}\cdot\text{Å})$ , а изомер  $(C_{2v})$ -Sb<sub>2</sub>Sn<sub>4</sub> — длинами свя-

зей Sb–Sb′ 299 пм, Sb–Sn″ и Sb′–Sn″ 309 пм (грань SbSb′Sn″), Sb–Sn, Sb–Sn″ 310 пм и Sn–Sn″ 324 пм (грань SbSnSn″), Sn–Sn′ 314 пм и Sn′–Sn″ 324 пм (грань SnSn′Sn″). Его дипольный момент 1.325 Д направлен по оси симметрии от пары атомов сурьмы к центру кластера.

**Таблица 1.** Величины  $n_l \approx n_b \approx 2$  и  $v_b \approx 0$  для орбиталей  $\lambda_l$  и  $\lambda_b$ 

Кластер	$n_l$	$n_b$	$v_b$
$(D_{4h})$ - и $(C_{2v})$ -Sb <sub>2</sub> Sn <sub>4</sub>	2.00	2.00	0.00
$(D_{4h})$ - и $(C_{2v})$ - $\mathrm{Bi}_2\mathrm{Pb}_4$	2.00	2.00	0.00
p-Bi <sub>2</sub> Pb <sub>10</sub>	2.00	1.93; 1.96 <sup>a</sup>	0.14; 0.08 <sup>a</sup>
$(I_{\rm h})$ -[Pb <sub>12</sub> ] <sup>2-</sup>	2.00	1.94	0.11
$(I_{\rm h})$ -[Pt@Pb <sub>12</sub> ] <sup>2-</sup>	2.00	1.92	0.16
$(I_{\rm h})$ -Pb@Pb <sub>12</sub>	2.00	1.89	0.20
$(I_{\rm h})$ -Sn@Sn <sub>12</sub>	2.00	1.82	0.33
$(I_{\rm h})$ -Sr@Pb <sub>12</sub>	2.00	1.95	0.10
$(I_{\rm h})$ -Sr@Sn <sub>12</sub>	2.00	1.91	0.16
$(I_{\rm h})$ -Ba@Pb <sub>12</sub>	2.00	1.95	0.11
$(I_{\rm h})$ -Yb@Pb $_{12}$	2.00	1.95	0.10
$(I_{\rm h})$ -Cd@Sn <sub>12</sub>	1.99	1.81	0.34
$(I_{\rm h})$ -Cd@Pb <sub>12</sub>	2.00	1.90	0.18
$(I_{\rm h})$ -Hg@Pb <sub>12</sub>	2.00	1.88	0.23
$(C_{5v})$ -Ag@SbSn <sub>11</sub>	1.99–2.00	1.84–1.85, 1.90 <sup>a</sup>	$0.28-0.29,0.19^{a}$
$(C_{5v})$ -Ag@BiPb <sub>11</sub>	2.00	1.91, 1.95 <sup>a</sup>	0.17, 0.11 <sup>a</sup>
$(C_{5v})$ -Au@BiPb <sub>11</sub>	2.00	1.89–1.90, 1.93 <sup>a</sup>	0.20-0.21, 0.13 <sup>a</sup>
$(D_{5d})$ -Ni@Sb <sub>2</sub> Sn <sub>10</sub>	2.00	1.85, 1.89 <sup>a</sup>	0.28, 0.21 <sup>a</sup>
$(D_{5d})$ -Pd@Bi <sub>2</sub> Pb <sub>10</sub>	1.99–2.00	1.85, 1.90 <sup>a</sup>	0.29, 0.18 <sup>a</sup>
$(D_{5d})$ -Pd@Bi <sub>2</sub> Pb <sub>10</sub>	1.99–2.00	1.91, 1.95 <sup>a</sup>	$0.17, 0.10^{a}$
$(D_{5d})$ -Pt@Bi <sub>2</sub> Pb <sub>10</sub>	2.00	1.90, 1.94 <sup>a</sup>	0.20, 0.12 <sup>a</sup>

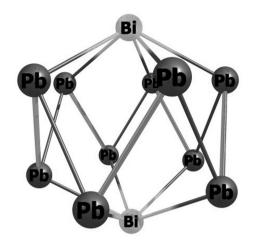
<sup>&</sup>lt;sup>а</sup> Биметаллическая грань SnSbSn или PbBiPb.

Каждый из 6 атомов в кластерах closo- $\mathrm{Bi}_2\mathrm{Pb}_4$  и closo- $\mathrm{Sb}_2\mathrm{Sn}_4$  связан с четырьмя соседними атомами и обладает неподеленной электронной парой ( $n_l$  = 2.00). Валентные гибридные орбитали атомов в углах каждой из 8 треугольных граней составляют связывающую трехцентровую натуральную орбиталь — собственную функцию оператора  $\hat{\rho}$  с заселенностью  $n_b$  = 2.00. Линейная зависимость локализованных натуральных орбиталей, очевидная вследствие превышения их числа над числом электронных пар (6 + 8 > 13), свидетельствует о делокализации химической связи в 6-атомном многограннике.

Кластеры closo- $Bi_2Pb_{10}$  имеют структуру искаженного икосаэдра. Высоко симметричный изомер  $(D_{5d})$ -p- $Bi_2Pb_{10}$  изображен на рис. 2. Ось симметрии пятого порядка (z) проходит через ядра атомов  $Bi^1$  и  $Bi^{12}$ . Пять ядер  $(Pb^2, Pb^3, Pb^4, Pb^5, Pb^6)$  и пять ядер  $(Pb^7, Pb^8, Pb^9, Pb^{10}, Pb^{11})$  расположены на окружностях, плоскости которых ортогональны оси z. Максимальное расстояние  $Pb\cdots Pb$  626 пм больше расстояния  $Bi\cdots Bi$  582 пм. Аналогичный кластер p- $Sb_2Sn_{10}$  имеет меньшие размеры  $(Sn\cdots Sn$  618 пм,  $Sb\cdots Sb$  578 пм), но большую абсолютную величину отрицательного квадрупольного момента.

Перестановка соседних атомов Pb и Bi в изомере p-Bi<sub>2</sub>Pb<sub>10</sub> преобразует его в изомер m-Bi<sub>2</sub>Pb<sub>10</sub>, в котором атомы висмута сближены до 582 пм. В изомере o-Bi<sub>2</sub>Pb<sub>10</sub> атомы висмута не разделены атомами свинца, и межъядерное расстояние Bi···Bi 312 пм можно отождествлять с ковалентным диаметром атома висмута в кластерах closo-Bi<sub>2</sub>Pb<sub>10</sub>. Относительные энергии p-, m- и o-изомеров: 0.00, 0.03 и 0.28 эВ. Равновесные структуры m- и o-Bi<sub>2</sub>Pb<sub>10</sub> обладают одинаковой симметрией ( $C_{2\nu}$ ). Их дипольные моменты 0.81 и 1.06 Д направлены по оси симметрии от центра кластера к атомам висмута.

В полых 12-атомных кластерах и в обсуждаемых ниже эндоэдральных комплексах каждый из 12 атомов оболочки обладает локализованной орбиталью с заселенностью  $1.99 \le n_l \le 2.00$  и связан пятью валентными гибридными орбиталями с пятью соседними атомами. Заселенности связывающих трехцентровых орбиталей, локализованных на треугольных гранях правильного или де-



**Рис. 2.** Структура кластера p-Bi<sub>2</sub>Pb<sub>10</sub>.

формированного стабильного икосаэдра  $\mathrm{Bi}_k\mathrm{Pb}_{12-k}$  или  $\mathrm{Sb}_k\mathrm{Sn}_{12-k}$ , находятся в интервале  $1.81 \leq n_b \leq 1.96$  (табл. 1). Дефицит заселенностей ( $n_b < 2$ ) для трехцентровых связей атомов с координационным числом 5 и превышение числа локализованных связывающих трехцентровых орбиталей над числом валентно активных электронных пар (20 > 13) свидетельствуют о делокализации химических связей в полых кластерах и в оболочках, окружающих эндоатом.

В контексте обсуждения химической связи в рассматриваемых кластерах уместно отметить неоднозначность понятия «электронный дефицит». Электронодефицитным можно назвать любое химическое соединение, обладающее положительным сродством к электрону и способное к захвату электрона или нескольких электронов без распада и без изомеризации. Например, расчетная энергия электронодефицитного электрически незаряженного свободного кластера  $(C_{5v})$ - $Pt@Pb_{12}$  при его превращении в более симметричный свободный анион  $(D_{5d})$ - $[Pt@Pb_{12}]^{2-}$  понижается на 3.06 эВ.

В квантовой химии электронодефицитными называют трехцентровые двухэлектронные связи, сменяющие обычные двухцентровые двухэлектронные связи, когда число валентных штрихов в структурной формуле больше числа связывающих электронных пар. К соединениям с такими связями относятся диборан  $B_2H_6$  и дикарба-*клозо*-бораны. *клозо*-Кластеры, в отличие от диборана, электронодефицитны не только в том смысле, что обладают трехцентровыми орбиталями, но и в том

Кластер	<i>r</i> , 1	пм М–М	Ø <sub>c</sub> <sup>a</sup> , пм	$E_{ m emb}$ , эВ	Кластер	Х-М, пм	μ, Д	$E_{\cap}$ , эВ
Pb@Pb <sub>12</sub>	328	345	311	-0.23	Pb <sub>12</sub> •Pb	308	2.88	0.250
Sn@Sn <sub>12</sub>	324	341	307	-1.15	Sn <sub>12</sub> •Sn	303	3.07	0.303
Ba@Pb <sub>12</sub>	340	358	322	-3.42	Pb <sub>12</sub> •Ba	339	13.85	0.293
Ba@Sn <sub>12</sub> <sup>6</sup>	336	354	318	-4.19	Sn <sub>12</sub> •Ba	336	16.07	0.302
Sr@Pb <sub>12</sub>	332	349	315	-0.82	Pb <sub>12</sub> •Sr	326	12.00	0.297
Sr@Sn <sub>12</sub>	327	344	310	-1.46	Sn <sub>12</sub> •Sr	322	14.42	0.311
Yb@Pb <sub>12</sub>	327	344	310	0.50	Pb <sub>12</sub> •Yb	317	10.44	0.303
Yb@Sn <sub>12</sub>	320	337	303	0.20	Sn <sub>12</sub> •Yb	311	12.76	0.318
Hg@Pb <sub>12</sub>	319	336	302	1.43	Pb <sub>12</sub> •Hg	328	2.44	_
Hg@Sn <sub>12</sub>	313	329	297	1.80	Sn <sub>12</sub> •Hg	303	4.53	_
Cd@Pb <sub>12</sub>	319	335	303	2.47	Pb <sub>12</sub> •Cd	308	1.97	0.016
Cd@Sn <sub>12</sub>	312	329	295	2.76	Sn <sub>12</sub> •Cd	296	3.98	_

**Таблица 2.** Структурные параметры кластеров  $(I_b)$ -Х@М $_{12}$  и М $_{12}$ ·Х, энергии, дипольные моменты и барьеры псевдовращения

смысле, что число электронных пар в них меньше числа линейно зависимых локализованных натуральных орбиталей [25–27].

Биметаллические кластеры  $(I_h)$ - $X@Pb_{12}$  и  $(I_h)$ - $X@Sn_{12}$  формально получаются замещением центральных атомов  $Pb^{13}$  и  $Sn^{13}$  в гипотетических кластерах  $(I_h)$ - $Pb@Pb_{12}$  и  $(I_h)$ - $Sn@Sn_{12}$  другими эндоатомами. Метастабильная икосаэдрическая равновесная структура гомолептического кластера соответствует локальному минимуму потенциала взаимодействия 13 атомов свинца или олова. Кластеры  $(I_h)$ - $Pb@Pb_{12}$  и  $(I_h)$ - $Sn@Sn_{12}$  метастабильны, так как их энергии выше энергий полых изомеров  $(C_{3\nu})$ - $Pb_{12}$ ·Pb и  $(C_{3\nu})$ - $Sn_{12}$ ·Sn.

В ряду эндоатомов X = Ba, Sr, Yb, Hg, Cd равновесные длины связей уменьшаются, и прочность эндоэдральной структуры возрастает (табл. 2). Совпадение симметрии стабильных или метастабильных эндоэдральных комплексов и симметрии полых двухзарядных анионов позволяет приписать эндоатомам свинца, стронция, бария, иттербия, ртути и кадмия степень окисления 2.

Энергия нестабильного гипотетического комплекса ( $I_h$ )-Ва@Sn<sub>12</sub> с тремя мнимыми волновыми числами в колебательном спектре и энергии метастабильных комплексов ( $I_h$ )-Ва@Pb<sub>12</sub>, ( $I_h$ )-Sr@Sn<sub>12</sub> и ( $I_h$ )-Sr@Pb<sub>12</sub> выше энергий стабильных экзоэдральных комплексов ( $C_{3v}$ )-Sn<sub>12</sub>·Ва, ( $C_{3v}$ )-Pb<sub>12</sub>·Ва,

 $(C_{3\nu})$ -Sn<sub>12</sub>·Sr и  $(C_{3\nu})$ -Pb<sub>12</sub>·Sr.<sup>1</sup> Перемещению экзоатома с грани на соседнюю грань препятствует энергетический барьер  $E_{\odot} \sim 0.30$  эВ (7 ккал/моль).

Энергии эндоэдральных комплексов кадмия, ртути и иттербия ниже энергий экзоэдральных комплексов. Метастабильные экзоэдральные комплексы  $(C_{3\nu})$ -Pb<sub>12</sub>·(Cd, Yb) и  $(C_{5\nu})$ -Pb<sub>12</sub>·Hg различаются структурой и симметрией. Атом ртути образует экзоэдральную связь с одним из 12 атомов свинца, а атомы кадмия и иттербия адсорбируются на одной из 20 граней кластера. Барьеры  $E_{\cap}$  заторможенного вращения или псевдовращения, вычисленные для метастабильных экзоэдральных комплексов, намного ниже энергетических барьеров, препятствующих перемещению экзоатома с грани на соседнюю грань в стабильных экзоэдральных  $\eta^3$ -комплексах. Для комплекса  $(C_{3\nu})$ -Pb<sub>12</sub>·Cd, по квантово-химической оценке, высота барьера  $E_{\cap}$  < 0.02 эВ. Наибольшей для комплексов ( $I_h$ )-Х@ $M_{12}$ величиной  $E_{\rm emb}$  2.76 эВ характеризуется стабильный комплекс ( $I_h$ )-Cd@Sn<sub>12</sub>, составленный из атомов нерастворимых друг в друге металлов. <sup>2</sup>

Серебру и золоту в триметаллических класте-

<sup>&</sup>lt;sup>а</sup> Ковалентный (металлический) диаметр полости.

<sup>&</sup>lt;sup>б</sup> Нестабильная структура.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Энергии свободных анионов [K@Pb<sub>12</sub>]<sup>-</sup> и [K@Sn<sub>12</sub>]<sup>-</sup> выше энергий свободных анионов ( $C_{3v}$ )-[Pb<sub>12</sub> · K]<sup>-</sup> и ( $C_{3v}$ )-[Sn<sub>12</sub> · K]<sup>-</sup> на 2.37 [1] и 3.1 эВ [2]; энергии свободных катионов ( $I_h$ )-[Lu@Pb<sub>12</sub>]<sup>+</sup> и ( $I_h$ )-[Lu@Sn<sub>12</sub>]<sup>+</sup> ниже энергий свободных катионов ( $C_{3v}$ )-[Pb<sub>12</sub> · Lu]<sup>+</sup> и ( $C_{3v}$ )-[Sn<sub>12</sub> · Lu]<sup>+</sup> на 2.10 и 1.33 эВ [10].

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Олово, кадмий, свинец и висмут в соотношении 1:1:2:4 образуют сплав Вуда с температурой плавления 70°С.

					<i>r</i> , пм					
Кластер	X-Bi¹, X-Sb¹	X-Pb <sup>12</sup> , X-Sn <sup>12</sup>	X-Pb <sup>2</sup> , X-Sn <sup>2</sup>	X-Pb <sup>11</sup> , X-Sn <sup>11</sup>	Bi <sup>1</sup> –Pb², Sb¹–Sn²	Pb²-Pb³, Sn²-Sn³	Pb²-Pb², Sn²-Sn²	Pb <sup>7</sup> -Pb <sup>11</sup> , Sn <sup>7</sup> -Sn <sup>11</sup>	Pb <sup>11</sup> -Pb <sup>12</sup> , Sn <sup>11</sup> -Sn <sup>12</sup>	μ, Д
[SbSn <sub>11</sub> ] <sup>-</sup>	_	_	_	_	314	324	324	320	320	_
[BiPb <sub>11</sub> ] <sup>-</sup>	_	_	_	_	319	328	327	326	326	_
Ag@SbSn <sub>11</sub>	296	309	313	308	318	327	329	323	324	0.408
Ag@BiPb <sub>11</sub>	302	315	318	315	325	334	334	332	332	0.788
Au@BiPh	302	315	318	315	325	334	334	331	331	0.768

**Таблица 3.** Структурные параметры и дипольные моменты кластеров  $(C_{5v})$ -X@SbSn<sub>11</sub> и  $(C_{5v})$ -X@BiPb<sub>11</sub>

рах  $(C_{5\nu})$ -Х@ВіРb<sub>11</sub> приписываем первую степень окисления. Вторую степень окисления эндоатомов серебра и золота<sup>3</sup> исключаем ввиду отсутствия у них спиновой заселенности. Дипольные моменты кластеров  $(C_{5\nu})$ -Аg@ВіРb<sub>11</sub> и  $(C_{5\nu})$ -Аu@ВіРb<sub>11</sub> направлены от эндоатома к атому висмута.

Энергии изомеров экзоэдральных  $\eta^3$ -комплексов  $(C_s)$ -ВіР $b_{11}$ -Аg и  $(C_s)$ -ВіР $b_{11}$ -Аu выше энергий эндоэдральных комплексов  $(C_{5\nu})$ -Аg@ВіР $b_{11}$  и  $(C_{5\nu})$ -Аu@ВіР $b_{11}$  не менее чем на 2.22 и 2.80 эВ соответственно. Атомы Аg и Аu в экзоэдральных изомерах связаны с треугольными гранями полого кластера closo-ВіР $b_{11}$ . Наименьшая энергия получена для изомера с наибольшим расстоянием между экзоатомом и атомом висмута.

Кластер  $(C_{5\nu})$ -Ag@SbSn $_{11}$  отличается от кластера  $(C_{5\nu})$ -Ag@BiPb $_{11}$  меньшими межъядерными расстояниями и меньшим дипольным моментом. Энергия  $E_{\rm emb}$  2.87 эВ, вычисленная для экзоэдрального изомера с максимальным расстоянием 689 пм между ядрами серебра и сурьмы, на 0.11 эВ (2.5 ккал/моль) меньше энергии  $E_{\rm emb}$  2.98 эВ, вычисленной для экзоэдрального изомера с минимальным расстоянием Ag–Sb 300 пм. Длины связей в кластере  $(C_{5\nu})$ -Ag@SbSn $_{11}$  и в кластерах (Ag, Au)@BiPb $_{11}$  больше, чем в свободных анионах [closo-SbSn $_{11}$ ] и [closo-BiPb $_{11}$ ] соответственно (табл. 3).

Симметрия кластеров ( $D_{5d}$ )-Не@Bi<sub>2</sub>Pb<sub>10</sub>, ( $D_{5d}$ )-Ne@Bi<sub>2</sub>Pb<sub>10</sub>, ( $D_{5d}$ )-Ni@Bi<sub>2</sub>Pb<sub>10</sub>, ( $D_{5d}$ )-Pd@Bi<sub>2</sub>Pb<sub>10</sub>

катионе (*D*<sub>4*h*</sub>)-[AuXe<sub>4</sub>]<sup>2+</sup> [28]. ЖУРНАЛ ОБЩЕЙ ХИМИИ том 91 № 2 2021 и  $(D_{5d})$ -Рt@Bi<sub>2</sub>Pb<sub>10</sub> совпадает с симметрией полого нейтрального кластера p-Bi<sub>2</sub>Pb<sub>10</sub>. Поэтому степень окисления гелия, неона, никеля, палладия и платины в них мы считаем нулевой. Наименьшее волновое число в колебательных спектрах этих кластеров, за исключением включающего неон, равно 47 см<sup>-1</sup>. Для кластера  $(D_{5d})$ -Ne@Bi<sub>2</sub>Pb<sub>10</sub> оно на 3 см<sup>-1</sup> меньше. Экзотермический эффект выхода неона из полости составляет 1.77 эВ (41 ккал/моль). Эндоатомы более тяжелых благородных газов разрушают оболочку p-Bi<sub>2</sub>Pb<sub>10</sub>: в колебательных спектрах гипотетических структур  $(D_{5d})$ -Х@Bi<sub>2</sub>Pb<sub>10</sub> пять (X = Ar) или семь (X = Kr, Rn) мнимых волновых чисел.

В ряду атомов X = Ne, He, Ni, Pd, Pt абсолютная величина отрицательного квадрупольного момента кластера  $(D_{5d})$ - $X@Bi_2Pb_{10}$  уменьшается (табл. 4), а энергия  $E_{\rm emb}$  увеличивается. С выходом атома никеля, палладия и платины из полости стабильного кластера на внешние поверхности граней энергия увеличивается на 2.9-3.5 эВ. Кластер  $(C_{5\nu})$ - $Pd@Sb_2Sn_{10}$  отличается от кластера  $(C_{5\nu})$ - $Pd@Bi_2Pb_{10}$  меньшими межъядерными расстояниями и вдвое большим (по абсолютной величине) отрицательным квадрупольным моментом. Эндотермический эффект выхода палладия из полости p- $Sb_2Sn_{10}$  —  $E_{\rm emb}$   $\sim$ 4 эВ.

Применяемый метод определения степени окисления эндоатома подобен методу сопоставления химически связанных и свободных лигандов в исследовании комплексов  $X(C_5H_5)_m(C_8H_8)_n$  [29]. Высоко симметричный плоский «ароматический»

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> Редкая для золота вторая степень окисления реализуется в катионе  $(D_{4h})$ -[AuXe<sub>4</sub>]<sup>2+</sup> [28].

I/	<i>r</i> , πM							
Кластер	X-Sb <sup>1</sup> , X-Bi <sup>1</sup>	X-Sn <sup>2</sup> , X-Pb <sup>2</sup>	Sb <sup>1</sup> –Sn <sup>2</sup> , Bi <sup>1</sup> –Pb <sup>2</sup>	Sn <sup>2</sup> –Sn <sup>3</sup> , Pb <sup>2</sup> –Pb <sup>3</sup>	Sn <sup>2</sup> –Sn <sup>7</sup> , Pb <sup>2</sup> –Pb <sup>7</sup>	Θ, Д∙Å		
$Sb_2Sn_{10}$	289 <sup>a</sup>	309 <sup>a</sup>	323	323	328	-29.6		
$Pd@Sb_2Sn_{10}$	290	307	313	322	326	-15.0		
$Bi_2Pb_{10}$	291ª	313a	318	329	329	-14.2		
He@Bi <sub>2</sub> Pb <sub>10</sub>	300	314	321	329	333	-12.6		
Ne@Bi <sub>2</sub> Pb <sub>10</sub>	304	317	325	332	338	-13.6		
Ni@Bi <sub>2</sub> Pb <sub>10</sub>	287	313	318	330	327	-10.3		
$Pd@Bi_2Pb_{10}$	296	315	321	330	331	-7.3		
Pt@Bi <sub>2</sub> Pb <sub>10</sub>	296	315	321	330	331	-6.7		

**Таблица 4.** Структурные параметры и квадрупольные моменты кластеров ( $D_{5d}$ )-Х@Sb<sub>2</sub>Sn<sub>10</sub> и ( $D_{5d}$ )-Х@Bi<sub>2</sub>Pb<sub>10</sub>

8-атомный цикл в лиганде  $C_8H_8$  без альтернирования длин связей увеличивает степень окисления атома металла на 2 единицы, плоский цикл со слабым альтернированием  $(3-4\ \text{пм})$  – на 1.5 единицы, плоский цикл с сильным альтернированием – на 1.4 Неплоский цикл, характерный для свободной молекулы  $C_8H_8$ , не влияет на степень окисления атома металла в комплексе. Пятиатомный цикл лиганда  $\eta^5$ - $C_5H_5$ , имеющий плоскую «ароматическую» структуру без альтернирования длин связей, увеличивает степень окисления атома металла на 1.4

Симметричные комплексы  $[X@Bi_kPb_{12-k}]^\xi$  и  $[X@Sb_kSn_{12-k}]^\xi$  мы сопоставили с симметричными полыми кластерами  $[Bi_kPb_{12-k}]^{\xi'}$  и  $[Sb_kSn_{12-k}]^{\xi'}$ , варьируя целые числа k и  $\xi$ . При достижении стабильности, структурного соответствия и совпадения симметрии принимали в качестве степени окисления эндоатома X целое число  $\Xi_X = \xi - \xi'$ , не утверждая при этом, что величина  $\Xi_X$  тождественна заряду эндоатома в комплексе.

Требование структурного соответствия не допускает разрыва связей между атомами полого кластера при размещении внутри него атома или иона. Соответствие нарушается, например, в случае призматических структур  $(D_{5h})$ - $[\text{Ti}@(\eta^5-\text{P}_5)_2]^{2-}$ . Квантово-химический расчет, выполненный нами методом PBE0/cc-pVDZ, свидетельствует об увеличении межъядерного расстояния 230 пм между плоскими 5-атомными циклами в призме  $(D_{5h})$ - $P_{10}$  после внедрения иона титана до 354 пм (359 пм, по данным PCA [30]) и об уменьшении индексов межатомных связей [31]

от согласующейся с ординарной связью величины 0.95 до пренебрежимо малой величины 0.09. Кластер  $(D_{5h})$ - $P_{10}$  разрывается на два плоских 5-атомных «ароматических» цикла, связанных эндоатомом титана(0).

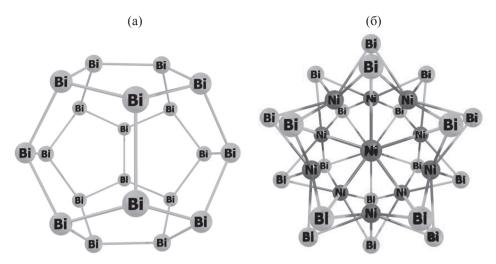
Число ортогональных орбиталей с заселенностью  $n_{\odot} \approx 2.0$  в стабильной оболочке из 12 атомов свинца или олова сохраняется при замещении одного или двух атомов оболочки атомами висмута или сурьмы. 5 Например, для полых кластеров  $[Pb_{12}]^{2-}$ ,  $[BiPb_{11}]^-$  и  $Bi_2Pb_{10}$   $n_{\omega}=2$  ( $\omega \leq 25$ ) и  $n_{\omega}=1$  $0 (\omega \ge 26)$ . Для  $[Pt@Pb_{12}]^{2-} n_{25} = 1.95$  и  $n_{26} = 0.49$ , для Yb@Pb<sub>12</sub>  $n_{25} = 1.97$  и  $n_{26} = 0.45$ , для Cd@Pb<sub>12</sub>  $n_{25} = 1.89$  и  $n_{26} = 0.21$ , для Ag@BiPb<sub>11</sub>  $n_{25} = 1.95$ и  $n_{26} = 0.26$ , для  $Pd@Bi_2Pb_{10}$   $n_{25} = 1.97$  и  $n_{26} =$ 0.48, для Ne@Bi<sub>2</sub>Pb<sub>10</sub>  $n_{25} = 2.00$  и  $n_{26} = 0.38$ . Coответствующее  $\omega = 25$  число электронов  $25 \times 2 =$ 50 совпадает с суммой зарядов атомных остовов в оболочке с двумя замещенными атомами (нулевая степень окисления  $\Xi_X$  эндоатома X) и превышает эту сумму на степень окисления  $\Xi_{\rm X}=1$  в оболочке с одним замещенным атомом или на  $\Xi_{\rm X} = 2$  в гомолептической оболочке незаряженного комплекса.

Подсчет электронных пар в оболочке  $\Omega$  с применением формулы (9) и метод структурного соответствия дают одни и те же целочисленные степе-

<sup>&</sup>lt;sup>а</sup> Расстояние между атомным ядром и центром кластера.

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup> Вычисленные нами длины связей Ti–P совпали со средним экспериментальным значением 256 пм [30].

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup> Локализованных вблизи ядер свинца или висмута орбиталей остова в базисе SDD нет. Электроны остова учтены посредством замены электрического потенциала ядра тяжелого атома псевдопотенциалом атомного остова [14–19] с меньшим кулоновским зарядом Z<sub>A</sub>.



**Рис. 3.** Структуры кластеров ( $I_h$ )- $\mathrm{Bi}_{20}$  (a) и ( $I_h$ )- $\mathrm{Ni}_{12}\mathrm{Bi}_{20}$  (б) без центрального эндоатома.

ни окисления  $\Xi_X^6$  эндоатомов X в комплексах [X@  $\mathrm{Bi}_k\mathrm{Pb}_{12-k}]^\xi$  и [X@Sb $_k\mathrm{Sn}_{12-k}]^\xi$ 

$$\Xi_X = \xi + 2\sum_{\omega \in \Omega} Entire(n_\omega / 2 + 0.2) - \sum_{A \in \Omega} Z_A.$$
 (9)

Квантово-химическое исследование возможности замещения сверхтяжелым элементом предполагаемого природного аналога в кластерах или в эндоэдральных комплексах (без существенных структурных изменений и при сохранении заряда) может оказаться полезным при размещении гипотетических и вновь синтезированных сверхтяжелых атомов в периодической системе элементов. В частности, экарадон легко отличить от экартути, так как высоко симметричная стабильная структура ( $I_h$ )-Hg@Pb<sub>12</sub> разрушается при замещении атома Hg атомом тяжелого благородного газа.

Отметим отличие обсуждаемых комплексов от эндоэдральных комплексов фуллеренов. Металлическая оболочка closo- $\mathrm{Bi}_k\mathrm{Pb}_{12-k}$  или closo- $\mathrm{Sb}_k\mathrm{Sn}_{12-k}$  имеет форму правильного или деформированного икосаэдра, и каждой треугольной грани в ней можно отнести трехцентровую связывающую орбиталь. Фуллерен — напряженный полиен в форме полиэдра с шестиугольными и пятиугольными гранями. Его ребрам соответствуют ординарные

и двойные двуцентровые связи между атомами углерода. Вычитая из наибольшего вычисленного межъядерного расстояния 712 пм в бакминстерфуллерене С<sub>60</sub> длину ординарной связи С—С в алканах (154 пм [32]), получаем ковалентный диаметр полости Ø 558 пм; дважды вычитая ван-дер-ваальсов радиус атома углерода (171 пм [32]), получаем ван-дер-ваальсов диаметр полости Ø 370 пм. Последнее число дано в первой строке текста статьи [33]. Для сравнения приведем ван-дер-ваальсовы диаметры атомов инертных газов: Не 297, Ne 310, Ar 370, Kr 400, Xe 440 пм [34].

Вследствие достаточно большого размера полости в фуллерене минимуму потенциала межатомного взаимодействия может соответствовать либо связывание эндоатома с шестиугольной гранью или с ребром (деградированной связью C=C) [35–46], либо его локализация вблизи центра полости [46–48] силой отталкивания от углеродной оболочки.

Результаты наших расчетов противоречат утверждению, что «оба кластера  ${\rm Pb}_{12}^{2-}$  и  ${\rm Sn}_{12}^{2-}$  содержат полость с относительно большим диаметром 6.3 и 6.1 Å соответственно, который слегка меньше, чем внутренний диаметр клетки  ${\rm C}_{60}$  (7 Å)» [10]. Для свободных кластеров ( $I_{\rm h}$ )-[ ${\rm Pb}_{12}$ ]<sup>2-</sup> и ( $I_{\rm h}$ )-[ ${\rm Sn}_{12}$ ]<sup>2-</sup>, вычитая наименьшее межъядерное расстояние (удвоенный ковалентный радиус атома) из наибольшего межъядерного расстояния, мы вычислили ковалентные (металлические) диаметры полостей Ø 294 пм (2.94 Å) и Ø 289 пм (2.89 Å)

<sup>&</sup>lt;sup>6</sup> Буквенное обозначение  $\Xi$  мы заимствовали из работы [31], но отказались от предложенной в ней формулы, которая для эндоатомов X = Hg, Cd, Yb, Sr и Ba в кластерах  $X@Pb_{12}$  дала отрицательные степени окисления -3.1, -3.5, -4.8, -6.0 и -6.3 вместо целого положительного  $\Xi_X = 2$ , полученного по формуле (9).

соответственно. В полом сплющенном икосаэдре p-Bi<sub>2</sub>Pb<sub>10</sub> Ø 270 пм. Ван-дер-ваальсов диаметр полости  $\emptyset$  меньше ее ковалентного диаметра  $\emptyset$ , и даже атому гелия тесно внутри кластера p-Bi<sub>2</sub>Pb<sub>10</sub>.

Более похож на фуллерены кластер ( $I_h$ )-Ві $_{20}$ (рис. 3a). Величина Ø 538 пм в нем на 20 пм меньше, чем в бакминстерфуллерене. Каждый атом висмута обладает неподеленной электронной парой ( $n_1 = 1.995$ ) и образует три связи Ві–Ві длиной 298.7 пм. Энергия этого кластера на 1.74 эВ ниже энергии двух призматических кластеров ( $D_{5h}$ )- $\mathrm{Bi}_{10}$ (Ві-Ві 302.5 пм в 5-атомных циклах и 306.6 пм между ними), на 2.40 эВ ниже энергии пяти тетраэдрических кластеров ( $T_d$ )-Bi<sub>4</sub> (Bi-Bi 300.5 пм), а энергия двух кластеров ( $T_d$ )- $Bi_4$  на 0.07 эВ ниже энергии кубического кластера  $(O_h)$ -Bi<sub>8</sub> (Bi-Bi 306.5 пм). Ковалентный диаметр вакантной полости в высоко симметричном кластере пропорционален расстоянию М-М между соседними ядрами оболочки с коэффициентом 1.80 для  $(I_h)$ -X@ $M_{20}$  и с коэффициентом 0.90 для  $(I_h)$ -Х@ $M_{12}$ .

В метастабильном комплексе ( $I_h$ )-Kr@Bi<sub>20</sub> диаметр занятой криптоном полости лишь на 1 пм больше диаметра вакантной полости. Внутри кластера  $(I_h)$ -Bi<sub>20</sub> можно разместить не только атом благородного газа, но и 12 атомов никеля. Атомы никеля имеют нулевые степени окисления  $\Xi_{\mathrm{N}i}^{\phantom{\mathrm{N}i}7}$  и располагаются под центрами пятиугольных граней додекаэдра ( $I_h$ )- $\mathrm{Bi}_{20}$ . Атомы висмута располагаются над центрами треугольных граней икосаэдра  $(I_h)$ -Ni<sub>12</sub> (см. рис. 3б). В  $\eta^5$ -связях Bi<sub>5</sub>·Ni (или  $\eta^3$ -связях  $Ni_3$ ·Bi) межъядерные расстояния r(Ni-Bi) равны 272 пм. Связи Bi-Bi в кластере ( $I_h$ )- $Ni_{12}Bi_{20}$  на 9 пм длиннее, чем в кластере ( $I_h$ )- $Bi_{20}$ . Межъядерные расстояния Ni···Ni (283 пм) меньше расстояний Ві-Ві (308 пм) в додекаэдре Ві<sub>20</sub>. Кластер ( $I_h$ )-Ni<sub>12</sub>Bi<sub>20</sub> имеет структурное сходство с анионом  $[(I_h)$ -As@Ni<sub>12</sub>As<sub>20</sub>]<sup>3-</sup> [49].

Результаты выполненных квантово-химических расчетов свидетельствуют о возможности внедрения атома в полость, размеры которой меньше размера атома. Эндоатом раздвигает атомы оболочки, создает в кластере полость необходимого объема. Допустимая для легких благородных газов (He, Ne) метастабильная структура ( $D_{5d}$ )-Ng@Bi<sub>2</sub>Pb<sub>10</sub>

нестабильна для аргона и более тяжелых благородных газов. Эндоатом переходного металла или лантанида, образуя химические связи со всеми атомами металлической оболочки, компенсирует энергетические затраты на деформацию окружающей его многоатомной оболочки.

Наличие центрального атома не является необходимым условием стабильности и высокой симметрии металлической оболочки. Стабильны гомолептический полый кластер  $(I_h)$ - $\mathrm{Bi}_{20}$  и биметаллические кластеры closo- $\mathrm{Bi}_2\mathrm{Pb}_{10}$ , closo- $\mathrm{Bi}_2\mathrm{Pb}_4$ , closo- $\mathrm{Sb}_2\mathrm{Sn}_4$  и  $(I_h)$ - $\mathrm{Ni}_{12}\mathrm{Bi}_{20}$  без центрального эндоатома. К удивительной особенности малых кластеров  $(D_{4h})$ - $\mathrm{Bi}_2\mathrm{Pb}_4$ ,  $(C_{2v})$ - $\mathrm{Bi}_2\mathrm{Pb}_4$ ,  $(D_{4h})$ - $\mathrm{Sb}_2\mathrm{Sn}_4$  и  $(C_{2v})$ - $\mathrm{Sb}_2\mathrm{Sn}_4$  относится линейная зависимость орбиталей неподеленных электронных пар и связывающих трехцентровых орбиталей, которые характеризуются электронными заселенностями 2.00 и составляют линейно зависимый набор из 14 натуральных орбиталей, не допускающий симметричной ортогонализации.

#### ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 20-13-00225).

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Cui L.-F., Huang X., Wang L.-M., Li J., Wang L.-S. // J. Phys. Chem. (A). 2006. Vol. 110. N 34. P. 10169. doi 10.1021/jp063617x
- Cui L.-F., Huang X., Wang L.-M., Zubarev D. Yu., Boldyrev A.I., Li J., Wang L.-S. // J. Am. Chem. Soc. 2006. Vol. 128. N 26. P. 8390. doi 10.1021/ja062052f
- Spiekermann A., Hoffmann S.D., Fassler T.F. // Angew. Chem. Int. Ed. 2006. Vol. 45. N 3. P. 3459. doi 10.1002/ anie.200503916
- Kumar V., Kawazoe Y. // Appl. Phys. Lett. 2002. Vol. 80.
   N 5. P. 859. doi 10.1063/1.1447315
- Heiles S., Johnston R.L., Schäfer R. // J. Phys. Chem.
   (A). 2012. Vol. 116. N 29. P. 7756. doi 10.1021/jp304321u
- Zdetsis A.D. // J. Chem. Phys. 2009. Vol. 131. N 22. P. 224310. doi 10.1063/1.3267046

 $<sup>^7</sup>$  Степень окисления 0 получена по формуле (9).  $\Omega=\mathrm{Ni}_{11}\mathrm{Bi}_{20};$   $n_1$  2.00, . . . ,  $n_{148}$  2.00 >  $n_{149}$  1.993 >  $n_{150}$  0.553.

- Esenturk E.N., Fettinger J., Eichhorn B. // J. Am. Chem. Soc. 2006. Vol. 128. N 28. P. 9178. doi 10.1021/ ja061842m
- Esenturk E.N., Fettinger J., Lam Y.-F., Eichhorn B. // Angew. Chem. Int. Ed. 2004. Vol. 43. N 16. P. 2132. doi 10.1002/anie.200353287
- Neukermans S., Janssens E., Chen Z.F., Silverans R.E., Schleyer P.v.R., Lievens P. // Phys. Rev. Lett. 2004. Vol. 92. N 16. P. 163401. doi 10.1103/PhysRev-Lett.92.163401
- Joshi M., Chandrasekar A., Ghanty T.K. // Phys. Chem. Chem. Physics. 2018. Vol. 20. N 22. P. 15253. doi 10.1039/c8cp01056k
- Reed A.E., Weinstock R.B., Weinhold F.A. // J. Chem. Phys. 1985. Vol. 83. N 2. P. 735. doi 10.1063/1.449486
- Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. // Phys. Rev. Lett. 1996. Vol. 77. N 18. P. 3865. doi 10.1103/PhysRev-Lett.77.3865
- Adamo C., Barone V. // J. Chem. Phys. 1999. Vol. 110.
   N 13. P. 6158. doi 10.1063/1.478522
- Fuentealba P., Preuss H., Stoll H., Szentpaly L.V. // Chem. Phys. Lett. 1982. Vol. 89. N 5. P. 418. doi 10.1016/0009-2614(82)80012-2
- Dolg M., Stoll H., Preuss H. // J. Chem. Phys. 1989. Vol. 90. N 3. P. 1730. doi 10.1063/1.456066
- Dolg M., Stoll H., Savin A., Preuss H. // Theor. Chim. Acta. 1989. Vol. 75. N 3. P. 173. doi 10.1007/ BF00528565
- Andrae D., Häussermann U., Dolg M., Stoll H., Preuss H. // Theor. Chim. Acta. 1990. Vol. 77. N 2. P. 123. doi 10.1007/BF01114537
- Bergner A., Dolg M., Kuechle W., Stoll H., Preuss H. // Mol. Phys. 1993. Vol. 80. N 6. P. 1431. doi 10.1080/00268979300103121
- 19. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Scalmani G., Barone V., Mennucci B., Petersson G.A., Nakatsuji H., Caricato M., Li X., Hratchian H.P., Izmaylov A.F., Bloino J., Zheng G., Sonnenberg J.L., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Montgomery J.A., Jr., Peralta J.E., Ogliaro F., Bearpark M., Heyd J.J., Brothers E., Kudin K.N., Staroverov V.N., Keith T., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A., Burant J.C., Iyengar S.S., Tomasi J., Cossi M., Rega N., Millam J.M., Klene M., Knox J.E., Cross J.B., Bakken V., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R.E., Yazyev O., Austin A.J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J.W., Martin R.L., Morokuma K., Zakrzewski V.G., Voth G.A., Salvador P., Dannenberg J.J., Dapprich S., Daniels A.D., Farkas Ö., Foresman J.B., Ortiz J.V., Cioslowski J., Fox D.J. Gaussian 09, Rev. D.01. Wallingford CT: Gaussian, Inc., 2013.

- 20. Семенов С.Г., Бедрина М.Е., Клемешев В.А., Макарова М.В. // Оптика и спектр. 2014. Т. 117. № 4. С. 534. doi 10.7868/S0030403414100195; Semenov S.G., Bedrina M.E., Klemeshev V.A., Makarova M.V. // Opt. Spectrosc. 2014. Vol. 117. N 4. P. 173. doi 10.1134/S0030400X14100191
- 21. Семенов С.Г., Бедрина М.Е., Клемешев В.А., Tumoв А.В. // ЖОХ. 2020. Т. 90. Вып. 5. С. 791. doi 10.31857/S0044460X20050200; Semenov S.G., Bedrina M.E., Klemeshev V.A., Titov A.V. // Russ. J. Gen. Chem. 2020. Vol. 90. N 5. P. 877. doi 10.1134/ S1070363220050205
- Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика.
   М.: Наука, Главная редакция физико-математической литературы, 1973. Т. 2. С. 131.
- 23. Семенов С.Г., Макарова М.В. // ЖОХ. 2011. Т. 81. Вып. 9. С. 1465; Semenov S.G., Makarova M.V. // Russ. J. Gen. Chem. 2011. Vol. 81. N 9. P. 1805. doi 10.1134/ S107036321109012X
- 24. *Polák R.* // Int. J. Quant. Chem. 1970. Vol. 4. N 3. P. 271. doi 10.1002/qua.560040305
- 25. Семенов С.Г. // ТЭХ. 1987. Т. 23. № 4. С. 450; Semenov S.G. // Teor. Eksp. Khim. 1988. Vol. 23. N 4. P. 422. doi 10.1007/BF00536360
- Семенов С.Г. // Вестн. ЛГУ. Сер. 4. 1987. Вып. 2 (№ 11). С. 97.
- 27. Семенов С.Г. // ЖСХ. 1981. Т. 22. № 5. С. 164; Semenov S.G. // J. Struct. Chem. 1982. Vol. 22. N 5. P. 776.
- Seidel S., Seppelt K. // Science. 2000. Vol. 290. N 5489.
   P. 117. doi 10.1126/science.290.5489.117
- 29. Семенов С.Г., Бедрина М.Е., Бузин А.Э., Титов А.В. // ЖОХ. 2019. Т. 89. Вып. 7. С. 1069. doi 10.1134/ S0044460X19060126; Semenov S.G., Bedrina M.E., Buzin A.E., Titov A.V. // Russ. J. Gen. Chem. 2019. Vol. 89. N 7. P. 1422. doi 10.1134/S1070363219070120
- Urnezius E., Brennessel W.W., Cramer C.J., Ellis J.E., Schleyer P.v.R. // Science. 2002. Vol. 295. N 5556. P. 832. doi 10.1126/science.1067325
- 31. *Giambiagi M. de, Giambiagi M., Jorge F.E.* // Z. Naturforsch. 1984. Bd 39a. N 12. S. 1259.
- 32. *Вилков Л.В., Мастрюков В.С., Садова Н.И.* Определение геометрического строения свободных молекул. Л.: Химия, 1978. С. 210.
- 33. *Hashikawa Y., Murata M., Wakamiya A., Murata Y. //*J. Am. Chem. Soc. 2016. Vol. 138. N 12. P. 4096. doi 10.1021/jacs.5b12795
- Бараш Ю.С. // Силы Ван-дер-Ваальса. М.: Наука, 1988. С. 12.
- 35. *Popov A.A., Yang S., Dunsch L.* // Chem. Rev. 2013. Vol. 113. N 8. P. 5989. doi 10.1021/cr300297r
- 36. Lu J., Zhang X., Zhao X., Nagase S., Kobayashi K. // Chem. Phys. Lett. 2000. Vol. 332. N 3–4. P. 219. doi 10.1016/S0009-2614(00)01274-4

- 37. *Suzuki S., Kushida M., Amamiya S., Okada S., Nakao K.* // Chem. Phys. Lett. 2000. Vol. 327. N 5-6. P. 291. doi 10.1016/S0009-2614(00)00887-3
- 38. *Javan M.B., Tajabor N., Behdani M., Rokn-Abadi M.R.* // Physica (B). 2010. Vol. 405. N 24. P. 4937. doi 10.1016/j.physb.2010.09.035
- Gao X., Sun B., Zhao Y., Chen B.-Z., Gao X. // Dalton Trans. 2015. Vol. 44. N 20. P. 9561. doi 10.1039/c4dt03766a
- 40. Семенов С.Г., Макарова М.В. // ЖОХ. 2015. Т. 85. Вып. 4. С. 648; Semenov S.G., Makarova M.V. // Russ. J. Gen. Chem. 2015. Vol. 85. N 4. P. 889. doi 10.1134/ S1070363215040210
- 41. Семенов С.Г., Бедрина М.Е., Макарова М.В., Tumoв А.В. // ЖСХ. 2017. Т. 58. N 3. C. 475. doi 10.15372/JSC20170304; Semenov S.G., Bedrina M.E., Makarova M.V., Titov A.V. // J. Struct. Chem. 2017. Vol. 58. N 3. P. 447. doi 10.1134/S0022476617030040
- 42. Семенов С.Г., Макарова М.В. // ЖОХ. 2015. Т. 85. Вып. 4. С. 648; Semenov S.G., Makarova M.V. // Russ. J. Gen. Chem. 2015. Vol. 85. N 4. P. 889. doi 10.1134/ S1070363215040210
- 43. Захарова А.В., Семенов С.Г., Бедрина М.Е., Титов А.В. // ЖОХ. 2020. Т. 90. Вып. 2. С. 320. doi 10.31857/S0044460X20020201; Zakharova A.V.,

- Semenov S.G., Bedrina M.E., Titov A.V. // Russ. J. Gen. Chem. 2020. Vol. 90. N 2. P. 287. doi 10.1134/S1070363220020206
- 44. Семенов С.Г., Бедрина М.Е., Титов А.В. // ЖОХ. 2020. Т. 90. Вып. 4. С. 613. doi 10.31857/ S0044460X20040174; Semenov S.G., Bedrina M.E., Titov A.V. // Russ. J. Gen. Chem. 2020. Vol. 90. N 4. P. 667. doi 10.1134/S1070363220040172
- Weidinger A., Weiblinger M., Pietzak B., Almaida Murphy T. // Appl. Phys. (A). 1998. Vol. 66. N 3. P. 287. doi 10.1007/s003390050668
- Ito S., Takeda A., Miyazaki T., Yokoyama Y., Saunders M., Cross R.J., Takagi H., Berthet P., Dragoe N. // J. Phys. Chem. (B). 2004. Vol. 108. N 10. P. 3191. doi 10.1021/jp037108w
- 47. Estrada-Salas R.E., Valladares A.A. // J. Mol. Struct. (THEOCHEM). 2008. Vol. 869. N 1–3. P. 1. doi 10.1016/j.theochem.2008.08.017
- 48. Семенов С.Г., Макарова М.В. // Оптика и спектр. 2015. Т. 118. № 1. С. 50; Semenov S.G., Makarova M.V. Opt. Spectrosc. 2015. Vol. 118. N 1. P. 46. doi 10.1134/S0030400X1501021X
- Moses M.J., Fettinger J.C., Eichhorn B.W. // Science. 2003. Vol. 300. N 5620. P. 778. doi 10.1126/science.1082342

# Quantum Chemical Study of $X@Bi_kPb_m$ , $Bi_kPb_m\cdot X$ , $X@Sb_kSn_m$ , and $Sb_kSn_m\cdot X$ Clusters

S. G. Semenov<sup>a</sup>, M. E. Bedrina<sup>b,\*</sup>, V. A. Klemeshev<sup>b</sup>, and A. V. Titov<sup>a</sup>

<sup>a</sup> B.P. Konstantinov Petersburg Institute of Nuclear Physics, National Research Center "Kurchatov Institute",
 Gatchina, 188300 Russia
 <sup>b</sup> St. Petersburg State University, Saint Petersburg, 199034 Russia
 \*e-mail: m.bedrina@mail.ru

Received November 4, 2020; revised November 22, 2020; accepted December 1, 2020

 $(I_{\rm h})$ -(Cd, Hg, Yb)@(Pb<sub>12</sub>, Sn<sub>12</sub>),  $(C_{\rm 5\nu})$ -(Ag, Au)@BiPb<sub>11</sub>,  $(C_{\rm 5\nu})$ -Ag@SbSn<sub>11</sub>,  $(D_{\rm 5d})$ -(Ni, Pd, Pt)@Bi<sub>2</sub>Pb<sub>10</sub>,  $(D_{\rm 5d})$ -Pd@Sb<sub>2</sub>Sn<sub>10</sub>,  $(C_{\rm 3\nu})$ -(Pb<sub>12</sub>, Sn<sub>12</sub>)·(Pb, Sr, Ba), closo-Bi<sub>2</sub>Pb<sub>10</sub>, closo-Bi<sub>2</sub>Pb<sub>4</sub>, closo-Sb<sub>2</sub>Sn<sub>4</sub>,  $(I_{\rm h})$ -Bi<sub>20</sub>,  $(I_{\rm h})$ -Kr@Bi<sub>20</sub> and  $(I_{\rm h})$ -Ni<sub>12</sub>Bi<sub>20</sub>. Structures  $(I_{\rm h})$ -(Pb, Sr)@(Pb<sub>12</sub>, Sn<sub>12</sub>),  $(I_{\rm h})$ -Ba@Pb<sub>12</sub>,  $(D_{\rm 5d})$ -(He, Ne)@Bi<sub>2</sub>Pb<sub>10</sub>,  $(C_{\rm 3\nu})$ -(Pb<sub>12</sub>, Sn<sub>12</sub>)·Yb,  $(C_{\rm 5\nu})$ -(Pb<sub>12</sub>, Sn<sub>12</sub>)·Hg,  $(C_{\rm s})$ -BiPb<sub>11</sub>·(Ag, Au),  $(C_{\rm s})$ -SbSn<sub>11</sub>·Ag,  $(C_{\rm s})$ -p-Bi<sub>2</sub>Pb<sub>10</sub>·(Ni, Pd, Pt), and  $(C_{\rm s})$ -p-Sb<sub>2</sub>Sn<sub>10</sub>·Pd clusters are metastable;  $(I_{\rm h})$ -Ba@Sn<sub>12</sub> and  $(D_{\rm 5d})$ -(Ar, Kr, Rn)@Bi<sub>2</sub>Pb<sub>10</sub> structures are not stable. In the  $(I_{\rm h})$ -Ni<sub>12</sub>Bi<sub>20</sub> cluster, nickel atoms form  $\eta$ <sup>5</sup>-bonds with the faces of the Bi<sub>20</sub> dodecahedron. In isomers  $(D_{\rm 4h})$ - and  $(C_{\rm 2\nu})$ -(Bi, Sb)<sub>2</sub>(Pb, Sn)<sub>4</sub>, 6 orbitals of lone electron pairs and 8 bonding three-center orbitals with populations of 2.00 make up a linearly dependent set of 14 natural orbitals. The oxidation state  $\Xi_{\rm X}$  is associated with the populations of orthogonal orbitals located outside the X atom.

**Keywords:** cluster, structure, stability, isomerism, oxidation state, linearly dependent orbitals

#### ОБЗОРНАЯ СТАТЬЯ

УДК 541.135

# ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИХ И ТУГОПЛАВКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ В ИОННЫХ РАСПЛАВАХ: ДОСТИЖЕНИЯ И ПЕРСПЕКТИВЫ

Х. Б. Кушхов, М. Р. Тленкопачев\*

Кабардино-Балкарский государственный университет имени Х. М. Бербекова, ул. Чернышевского 173, Нальчик, 360004 Россия \*e-mail: tlenkopachev83@mail.ru

> Поступило в Редакцию 22 сентября 2020 г. После доработки 9 ноября 2020 г. Принято к печати 20 ноября 2020 г.

Обзор посвящен электрохимическому синтезу интерметаллических и тугоплавких соединений редкоземельных металлов с металлами триады железа, бором и кремнием в ионных расплавах. Представлены результаты исследований электрохимического поведения хлоридных комплексов лантаноидов, железа, кобальта, никеля, а также фторборат- и фторсиликат-ионов в хлоридных и хлоридно-фторидных расплавах. Рассмотрены особенности протекания процессов совместного электровосстановления ионов редкоземельных металлов с ионами металлов триады железа, фторборат- и фторсиликат-ионами. Приведены оптимальные параметры электросинтеза двойных и тройных соединений на основе редкоземельных металлов. Обозначены перспективы развития высокотемпературной электрохимии редкоземельных металлов и технологических решений в области электросинтеза соединений редкоземельных металлов из расплавленных солевых сред.

**Ключевые слова:** интерметаллиды, ионный расплав, электровосстановление, электросинтез, тугоплавкие соединения, редкоземельные металлы

#### **DOI:** 10.31857/S0044460X21010141

1. Введение	302
2. Электровосстановление ионов редкоземельных металлов в хлоридных расплавах	303
3. Электровосстановление ионов металлов триады железа в хлоридных расплавах	305
4. Электровосстановление ионов бора в хлоридно-фторидных расплавах	306
5. Электровосстановление ионов кремния в хлоридно-фторидных расплавах	307
6. Совместное электровосстановление ионов лантаноидов (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Ho) с ионами металлов триады железа М (Fe, Co, Ni)	307
7. Совместное электровосстановление ионов лантаноидов (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy) с фторборат-ионами BF <sub>4</sub>	308
8. Совместное электровосстановление ионов лантаноидов (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy) с фторсиликат-ионами SiF <sub>6</sub> <sup>2</sup>	308

9. Исследование совместного электровосстановления ионов лантаноидов (La, Ce, Pr, Nd, Sm,	309
Gd, Dy, Ho) с ионами металлов триады железа (Fe, Co, Ni) и фторборат- ионами BF <sub>4</sub>	
10. Электрохимический синтез интерметаллических соединений редкоземельных металлов и	310
металлов триады железа	
11. Электрохимический синтез тугоплавких соединений боридов и силицидов редкоземельны	x 312
металлов	
12. Заключение	318

#### 1. ВВЕДЕНИЕ

Наличие у многих материалов, покрытий и сплавов требуемых характеристик обусловлено использованием в их составе редкоземельных металлов, придающих им уникальные физико-химические свойства. Основными сферами применения редкоземельных металлов и их соединений являются высокоэнергетические постоянные магниты. современные конструкционные материалы, катализаторы для автомобильной промышленности, высококачественная оптика и стекло. Без материалов нового поколения на основе редкоземельных металлов трудно представить развитие современной энергетики, космической промышленности и электроники. Соединения редкоземельных металлов все чаще используются в экологии (фильтры), медицине (диагностика) и сельском хозяйстве (удобрения) [1].

Наиболее динамично развивающейся сферой потребления лантаноидов является производство постоянных магнитов. На основе интерметаллических соединений редкоземельных металлов с металлами триады железа и бором получают высокостабильные постоянные магниты с высокими (мощными) магнитными характеристиками [2].

Тугоплавкие соединения (бориды, силициды) редкоземельных металлов — это высокотемпературные материалы с особыми физическими и технологическими свойствами (полупроводниковыми, огнеупорными, каталитическими, коррозионными), обеспечивающими им широкое применение в технике высоких температур, электронике, атомной промышленности [3].

Гексабориды редкоземельных металлов (за исключением самария) являются металлическими проводниками. Так, гексаборид лантана LaB<sub>6</sub> по эмиссионной способности значительно превосходит чистые металлы. Из боридов редкоземельных металлов изготовляются катоды для электронных микроскопов, термоэлектронные преобразователи

ядерных реакторов, радиационные экраны. Силициды редкоземельных металлов используются в производстве полупроводниковых материалов, эксплуатирующихся в агрессивных средах.

Основным способом получения интерметаллидов и тугоплавких соединений на основе редкоземельных металлов является сплавление (спекание) отдельных компонентов при высоких температурах с последующим диспергированием в инертной атмосфере [4]. Эти процессы технологически сложны, протекают при высоких температурах (>1200°С), многостадийны. В связи с этим весьма актуальна разработка эффективных методов получения соединений на основе лантаноидов. Таким перспективным способом синтеза, на наш взгляд, является электрохимический синтез в расплавленных солевых средах. В основе электрохимического синтеза лежат процессы совместного электровыделения компонентов синтезируемого соединения (интерметаллиды, тугоплавкие соединения) на катоде и последующее взаимодействие на атомарном уровне с образованием нано-, субмикро-, микродисперсных порошков интерметаллидов и тугоплавких соединений. Преимущества электрохимического метода синтеза, в первую очередь, состоят в низких энергозатратах, упрощении процесса синтеза, возможностях управления и контроля процессом синтеза, составом и морфологией продукта.

Управление процессом электрохимического синтеза соединений на основе редкоземельных металлов и его эффективное использование на практике возможны только при знании механизма электровосстановления как самого редкоземельных металлов, так и процессов совместного электровыделения лантаноида с компонентами синтезируемых соединений из ионных расплавов. Поэтому выяснение механизма электрохимического синтеза и получения двойных и тройных соединений на основе редкоземельных металлов возможно на

основании исследования электрохимического поведения хлоридных расплавов, содержащих ионы лантаноидов, металлов триады железа, бора, кремния.

В данном обзоре затронуты такие общехимические вопросы, как кинетика и механизм многоэлектронных процессов электровосстановления ионов редкоземельных металлов, металлов триады железа, бора и кремния, совместного электровостановления ионов двух и более компонентов (металлов и неметаллов) в ионных расплавах, установления механизма и управления процессом электрохимического синтеза двух- и более компонентных интерметаллических и тугоплавких соединений на основе редкоземельных металлов, разработка и реализация процессов электрохимического синтеза нано-, субмикро- и микродисперсных порошков интерметаллических и тугоплавких соединений редкоземельных металлов и их характеризация (элементный и фазовый состав, микроструктура, гранулометрический состав и т. д.).

#### 2. ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЕ ИОНОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ В ХЛОРИДНЫХ РАСПЛАВАХ

Процессы электрохимического восстановления ионов редкоземельных металлов (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Ho, Y) исследованы в расплавленных системах LiCl-KCl [5-34], NaCl-KCl [35-53], NaCl-KCl-CsCl [54-59], NaCl-CaCl<sub>2</sub> [14, 32, 33, 60], NaCl-CsCl [38, 61-63], NaCl-KCl-LiCl [64] и в расплавах индивидуальных солей КС1 [20, 35], NaCl [20], CsCl [35, 65] на различных электродных материалах в диапазоне температур 619–1135 К. В этих работах различными методами (циклическая вольтамперометрия, конволюционная вольтамперометрия, квадратно-волновая вольтамперометрия, хронопотенциометрия) исследовано электрохимическое поведение LnCl<sub>3</sub>, изучен характер и механизм восстановления хлоридных комплексов редкоземельных металлов и рассчитаны кинетические параметры процесса электровосстановления (числа электронов, переносимых в электродном процессе, коэффициенты диффузии ионов Ln, значения константы скорости переноса заряда и т. д.).

Авторами [6, 9–13, 15, 17, 18, 36, 51, 65] установлено, что процесс электровосстановления ионов Ln (кроме Sm) протекает в одну трехэлектронную стадию и имеет квазиобратимый характер (1).

$$Ln^{3+} + 3\overline{e} \leftrightarrow Ln^0. \tag{1}$$

Однако в ряде работ авторами [5, 25, 51, 62, 65, 66] делается вывод о двухстадийном механизме электровосстановления ионов некоторых редкоземельных металлов (Се, Nd, Dy).

$$Ln^{3+} + \overline{e} = Ln^{2+}, \tag{2}$$

$$Ln^{2+} + 2\overline{e} = Ln. (3)$$

Практически во всех исследованиях по электровосстановлению ионов самария в работах [20, 29, 61] авторами делается вывод о двухстадийном механизме восстановления со стадиями перезаряда Sm<sup>3+</sup>/Sm<sup>2+</sup> и разряда Sm<sup>2+</sup>/Sm согласно уравнениям (2) и (3).

Результаты исследований ввышеуказанных работах свидетельствуют, что при стационарных условиях поляризации (скорость развертки потенциала ниже 0.1 В/с) электровосстановление ионов редкоземельных металлов лимитируется стадией диффузии, а при нестационарных режимах (скорость развертки потенциала выше 0.2 В/с) лимитирующей стадией является перенос заряда.

Авторами [42–50, 54–59] для установления характера и механизма электродного процесса электровосстановления ионов Ln в этих расплавах были проанализированы стационарные и нестационарные вольтамперные зависимости по общеизвестным диагностическим критериям и результаты анализов представлены в табл. 1 и 2.

В работах [42–50, 54–59] выявлена прямо пропорциональная зависимость предельного тока электровосстановления ионов лантаноида от концентрации  $LnCl_3$  в расплавах KCl–NaCl и KCl–NaCl–CsCl. Такой характер зависимости тока пика от концентрации трихлорида лантаноида в исследуемых расплавах и значение соотношения  $(i_d/nFC) \sim 10^{-3}$  см/с, соизмеримое с величиной диффузионной константы  $\chi$ , позволило авторам сделать вывод о диффузионном контроле процесса электрохимического восстановления ионов редкоземельных металлов при стационарных режимах поляризации.

Согласно полученным авторами [42–50, 54–59] данным, процесс электровосстановления ионов редкоземельных металлов (кроме самария) в хлоридных расплавах можно представить уравнением (4).

**Таблица 1.** Электрохимические параметры процесса электровосстановления LnCl<sub>3</sub> полученные в расплаве KCl–NaCl–CsCl на вольфрамовом электроде при 823 K

	Ln	<i>c</i> (LnCl <sub>3</sub> )×10 <sup>-4</sup> , моль/см <sup>3</sup>	<i>V</i> , B/c	$i_{\rm p}$ , A/cm <sup>2</sup>	$i_p/V^{1/2}$ , $(A \cdot c)^{1/2}/(B^{1/2} \cdot cm^2)$	$-E_P$ , B	$-E_{P/2}, B$	$\Delta E_{P/2}$ , B	$n (\alpha n_{\alpha})$
			0.05	0.038	0.170	1.295	1.121	0.174	0.90
			0.1	0.046	0.145	1.306	1.163	0.143	1.09
	Sm <sup>3+</sup> /Sm <sup>2+</sup>	2.29	0.2	0.053	0.119	1.286	1.152	0.134	1.16
			0.5	0.076	0.108	1.315	1.153	0.162	0.96
			1.0	0.099	0.099	1.309	1.151	0.158	0.99
Sm			0.05	0.221	0.988	2.488	2.425	0.063	2.48
	Sm <sup>2+</sup> /Sm		0.1	0.311	0.984	2.518	2.445	0.073	2.14
		2.45	0.2	0.437	0.978	2.518	2.436	0.082	1.90
	Катод Ад		0.5	0.679	0.960	2.564	2.451	0.113	1.38
			1.0	1.206	1.206	2.648	2.513	0.135	1.16
	Gd		0.01	0.045	0.450	2.293	2.239	0.054	2.9
			0.02	0.060	0.424	2.308	2.254	0.054	2.9
			0.03	0.065	0.375	2.321	2.257	0.064	2.4
		2.9	0.05	0.080	0.357	2.330	2.263	0.067	2.3
			0.07	0.095	0.359	2.342	2.275	0.067	2.3
			0.1	0.090	0.284	2.366	2.299	0.067	2.3
			0.2	0.125	0.279	2.370	2.302	0.068	1.9
			0.5	0.195	0.275	2.398	2.326	0.072	1.9
			1.0	0.255	0.255	2.415	2.336	0.079	1.7
	Dy		0.02	0.037	0.262	2.852	2.800	0.052	3.0
			0.05	0.060	0.267	2.896	2.830	0.066	2.4
			0.07	0.064	0.243	2.894	2.830	0.064	2.5
		4.6	0.1	0.094	0.298	2.890	2.824	0.066	2.4
			0.2	0.108	0.243	2.943	2.850	0.093	1.4
			0.5	0.155	0.220	2.986	2.886	0.100	1.3
			1.0	0.198	0.198	3.071	2.941	0.130	1.0
	La		0.02	0.100	0.709	2.375	2.327	0.048	3.2
			0.05	0.141	0.629	2.380	2.331	0.049	3.2
		1.7	0.1	0.153	0.484	2.390	2.341	0.049	3.2
		1.7	0.2	0.182	0.407	2.407	2.357	0.050	3.1
			0.5	0.205	0.290	2.427	2.375	0.052	2.5
			1.0	0.275	0.275	2.445	2.380	0.065	2.0

$$LnCl_6^{3-} + 3\overline{e} = Ln + 6Cl^{-}. \tag{4}$$

Электровосстановление ионов самария протекает в две стадии: перезаряда (5) и сплавообразования (6).

$$Sm^{3+} + \overline{e} \leftrightarrow Sm^{2+}.$$
 (5)

$$Sm^{2+} + 2\overline{e}(Al) \leftrightarrow SmAl$$
 (сплав). (6)

Из нестационарных измерений в условиях, когда электродный процесс обратим ( $V \le 0.1~\mathrm{B/c}$ ) с использованием уравнения Рендлса–Шевчика

был рассчитан коэффициент диффузии ионов Ln (табл. 3) [42–50, 54–59]. При скоростях поляризации, когда скорость переноса заряда контролирует электродный процесс, была рассчитана гетерогенная константа скорости (табл. 3).

Авторами [42–50, 54–59] установлено также, что процесс электровосстановления ионов Ln на активных электродных материалах (никелевом, платиновом, серебряном и алюминиевом электродах) осложняется процессом сплавообразования с материалом электрода.

**Таблица 2.** Электрохимические параметры процесса электровосстановления LnCl<sub>3</sub> полученные в расплаве KCl–NaCl на вольфрамовом электроде при 973 K

True True True True True True True True								
Ln	c(LnCl <sub>3</sub> )×10 <sup>-4</sup> , моль/см <sup>3</sup>	V, B/c	<i>i</i> <sub>p</sub> , А/см <sup>2</sup>	$i_p/V^{1/2}$ , $(A \cdot c)^{1/2}/(B^{1/2} \cdot cm^2)$	<i>–E<sub>P</sub></i> , B	$-E_{P/2}$ , B	$\Delta E_{P/2}$ , B	$n\left(\alpha n_{\alpha}\right)$
		0.1	0.058	0.186	1.210	1.031	0.179	1.02
G		0.2	0.066	0.148	1.248	1.060	0.188	0.98
Sm	1.64	0.5	0.081	0.114	1.225	1.005	0.220	0.84
$\left(Sm^{3+}/Sm^{2+}\right)$		1.0	0.110	0.110	1.240	1.013	0.227	0.81
		2.0	0.125	0.088	1.232	0.989	0.243	0.76
Gd		0.01	0.088	0.624	-2.362	-2.303	0.059	3.15
		0.05	0.141	0.632	-2.373	-2.312	0.061	3.05
		0.07	0.171	0.649	-2.373	-2.314	0.059	3.15
	3.0	0.1	0.170	0.538	-2.373	-2.310	0.063	2.95
		0.2	0.253	0.566	-2.382	-2.316	0.066	2.36
		0.5	0.350	0.495	-2.362	-2.304	0.058	3.20
		1.0	0.465	0.465	-2.439	-2.349	0.090	1.73
Dy		0.02	0.281	1.987	2.053	2.005	0.048	3.2
		0.03	0.318	1.838	2.072	2.021	0.051	3.0
	3.8	0.1	0.494	1.563	2.085	2.026	0.059	3.1
		0.5	0.963	1.362	2.182	2.094	0.088	2.1
		1.0	1.212	1.212	2.216	2.113	0.103	1.8
La		0.01	0.184	1.840	2.329	2.271	0.058	3.2
		0.02	0.234	1.660	2.339	2.277	0.062	3.0
		0.03	0.322	1.919	2.351	2.285	0.066	3.0
		0.05	0.394	1.759	2.370	2.301	0.069	2.7
	4.0	0.07	0.410	1.547	2.390	2.317	0.073	2.5
		0.1	0.510	1.614	2.400	2.327	0.073	2.5
		0.2	0.638	1.427	2.420	2.333	0.087	2.1
		0.5	0.935	1.322	2.450	2.342	0.108	1.4
		1.0	1.187	1.187	2.491	2.353	0.138	1.1
Ce		0.03	0.418	2.412	2.209	2.147	0.062	2.9
		0.05	0.533	2.384	2.219	2.161	0.065	2.8
	3.3	0.07	0.543	2.051	2.229	2.160	0.069	2.7
		0.10	0.596	1.883	2.245	2.182	0.073	2.5
		0.20	0.821	1.837	2.268	2.186	0.082	2.2

## 3. ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЕ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ ТРИАДЫ ЖЕЛЕЗА В ХЛОРИДНЫХ РАСПЛАВАХ

Изучению электровосстановления ионов металлов триады железа в ионных расплавах посвящено весьма ограниченное число работ. Хлоридно-фторидные расплавы являются наиболее подходящей средой для получения порошков и покрытий на основе металлов триады железа. Так, авторами [67] исследованы закономерности электровосстановления ионов кобальта в расплавленных системах

NaCl–CoCl<sub>2</sub>, NaCl–KCl–CoCl<sub>2</sub> и рассчитаны коэффициенты диффузии [D (2.12–2.59)×10<sup>-5</sup> см<sup>2</sup>/с] и подвижность ионов Co<sup>2+</sup>.

В работе [68] методами линейной и циклической вольтамперометрии исследованы расплавы NaCl–KCl–FeCl<sub>2</sub> (CoCl<sub>2</sub>, NiCl<sub>2</sub>) и NaCl–KCl–NaF (5 мол%)–FeCl<sub>2</sub> (CoCl<sub>2</sub>, NiCl<sub>2</sub>) при 973 К. Установлен характер процесса электровосстановления ионов никеля, кобальта, железа, и сделано заключение о диффузионном контроле электродного процесса электровосстановления ионов металлов

111	1	1		5 1
Ln	Материал электрода	T, K	$D \times 10^5$ , cm <sup>2</sup> /c	$k_{ m fh}$ , см/с
Sm	W	823	2.5	$0.9 \times 10^{-8}$
	Mo		2.7	$20.0 \times 10^{-8}$
	Pt		5.6	$0.9 \times 10^{-8}$
	Ni		13.0	3.0×10 <sup>-8</sup>
	Ag		3.3	$0.1 \times 10^{-8}$
La	W	823	1.7±0.5	$0.6 \times 10^{-20}$ (при потенциале электрода сравнения)/ $(4.6 - 7.2) \times 10^{-3}$ (при 2.1 В)
		973	2.46±0.02	_
Ce	W	823	0.62±1.0	$1.8-2.0\times10^{-18}$ (при потенциале электрода сравнения)/ $(6.2-8.9)\times0^{-13}$ (при 2.2 В)
		973	1.3±0.5	$0.6 \times 10^{-20}$ (при потенциале электрода сравнения)/ $3.2 \times 10^{-14}$ (при $2.2~\mathrm{B}$ )
Gd	W	973	0.9±0.2	
Dy	W	823	0.5±0.2	_
		973	1.6±0.2	
Nd	W	823	2.5÷3.0	_
		973	3.5÷4.0	
Pr	W	823	2.1÷2.4	_
		973	3 1÷3 7	

**Таблица 3.** Значения коэффициента диффузии D хлоридных комплексов  $LnCl_6^{3-}$  и гетерогенной константы скорости  $k_{\rm fh}$  для различных электродов в расплаве KCl–NaCl–CsCl–SmCl $_3$  при 823 K

триады железа [68]. Согласно результатам исследований [69], в элементарном акте процессов восстановления ионов железа, кобальта и никеля, как в хлоридных, так и хлоридно-фторидных расплавах, участвуют два электрона. Необратимость двухэлектронного процесса электровосстановления ионов Ме (Fe, Co, Ni) связывают со специфической адсорбцией атомов железа (кобальта, никеля) на поверхности электрода [69]. Отмечается, что введение фторид-ионов в хлоридные расплавы металлов триады железа вызывает повышение необратимости процесса в связи с образованием более устойчивых хлоридно-фторидных и фторидных комплексов [69].

#### 4. ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЕ ИОНОВ БОРА В ХЛОРИДНО-ФТОРИДНЫХ РАСПЛАВАХ

Электроосаждение бора из различных фторборатсодержащих галогенидных расплавов: LiF-NaF-KF-KBF<sub>4</sub>, LiF-KF-KBF<sub>4</sub>, NaCl-KCl-NaF-KBF<sub>4</sub>, NaCl-KCl-KBF<sub>4</sub>, KCl-KF-KBF<sub>4</sub>, KCl-NaCl-NaBF<sub>4</sub>, BF<sub>3</sub>-LiF-KF, B<sub>4</sub>C-NaCl-KF-KBF<sub>4</sub>, KBF<sub>4</sub>-KCl, KBF<sub>4</sub>-KCl исследовано в работах [70–78]. Авторами [79] определено влияние соотношения концентрации бора и фтора на структуру, состав и электрохимическое поведение комплексов бора. Сделано заключение, что расплавы, содержащие натриевые и литиевые соли  $KBF_4$ –NaCl и LiCl– $KBF_4$  не могут быть использованы в качестве рабочего электролита из-за неустойчивости фторборат-иона в этих системах [80]. Установлено, что избыток фторид-ионов в расплаве ограничивает образование  $BF_3$  и стабилизирует расплав [70].

В работах [64, 81] отмечено также сохранение структуры комплекса  $BF_4^-$ , описан состав хлоридных и хлоридно-фторидных расплавов, содержащих фторборат-ионы, и предложена схема образования электрохимически активных частиц  $[BF_{4-x}Cl_x]^-$  и  $[BF_{4-x}]^{x-1}$  (где x=1-3).

Общее уравнение реакции электроосаждения бора имеет следующий вид (7) [72].

$$0.5KCl + KBF_4 = B + 1.5KF + 0.25Cl_2 + 1.25F_2$$
. (7)

В работах [82, 83] установлено, что электровосстановление комплексов бора является одностадийным трехэлектронным процессом и носит необратимый характер. Сделан вывод о том, что электровосстановление комплексов бора контролируется скоростью переноса заряда и предложена схема восстановления ионов бора из расплава LiCl–KCl–KBF<sub>4</sub> (8).

$$B^{3+} + e \rightarrow B^{2+} + 2e \rightarrow B.$$
 (8)

Авторами [79] отмечается инертность серебряного электрода, на котором восстановление ионов бора протекает в одну необратимую стадию. С увеличением концентрации  $KBF_4$  (более  $5.7\times10^{-2}$  мол%). По мнению авторов [82], электродный процесс сопровождается образованием и растворением боридов щелочных металлов. В качестве лимитирующего фактора процесса электровосстановления бора рассматривается омический поверхностный контроль. Коэффициент диффузии  $BF_4$  при 700°C составляет  $2.06\times10^{-5}$  см²/с [82].

Использование смешанных борсодержащих хлоридно-фторидных расплавов позволяет получать бор достаточно высокой степени чистоты при относительно низких температурах расплава и относительно низкой коррозии. Предлагается получать бор высокой чистоты электролизом с применением расплава, состоящего из КВF<sub>4</sub> и КІ с добавлением КСІ или NaCl [84].

#### 5. ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЕ ИОНОВ КРЕМНИЯ В ХЛОРИДНО-ФТОРИДНЫХ РАСПЛАВАХ

Из хлоридных и хлоридно-фторидных расплавов, содержащих фторсиликат калия, был электроосажден кремний на никелевом [85], стальном [86], молибденовом [87], графитовом [88], платиновом [89], стеклоуглеродном [90, 91] и серебряном [92] катодах в диапазоне температур 673—1273 К. Получен кремний и электролизом расплава с растворимым анодом [93].

В хлоридных [87], хлоридно-фторидных [94] и фторидных [95, 96] расплавах электровосстановление Si(IV) осуществляется последовательными одноэлектронными стадиями с образованием нескольких промежуточных соединений, в том числе комплексов Si(II) [97].

Предлагается также двухстадийный механизм процесса электровыделения кремния с переносом двух электронов на каждой стадии [92, 98]. Делается вывод о том, что на первом этапе происходит обратимое электровосстановление с образованием растворимой формы в расплаве. Указывается на протекание реакции диспропорционирования (9), (10) [98].

$$Si^{4+} + 2\bar{e} \to Si^{2+},$$
 (9)

$$2\mathrm{Si}^{2+} \leftrightarrow \mathrm{Si}^{4+} + \mathrm{Si}. \tag{10}$$

В работах [88, 93, 99–105] исследовано влияние различных факторов (температурный режим, плотность тока, материал подложки) на структуру кремниевых осадков при их электроосаждении в смешанных хлоридно-фторидных расплавах в диапазоне температур 903–1123 К. Показана принципиальная возможность электролитического получения поликристаллических и монокристаллических осадков кремния и сделано заключение о том, что ключевыми параметрами электролиза являются подложка и температура.

Проведен электросинтез наноигл кремния из расплава NaCl–KCl–NaF(10 мас%)– $K_2SiF_6$  [106, 107]. Некоторыми исследователями предлагается одностадийный механизм разряда ионов  $Si^{4+}$  из расплавов KF–LiF– $K_2SiF_6$  [108] и KF–KCl– $K_2SiF_6$  [107] по уравнению (11). При этом лимитирующей стадией процесса может быть как диффузия ионов кремния [108], так и стадия замедленного разряда [107].

$$Si(IV) + 4\bar{e} = Si. \tag{11}$$

Рассчитаны коэффициенты диффузии Si(IV) в расплаве KF–KCl– $K_2$ Si $F_6$  при 700 (D 4.15×  $10^{-5}$  см $^2$ /с) и 725°С (D 4.84× $10^{-5}$  см $^2$ /с).

#### 6. СОВМЕСТНОЕ ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕ-НИЕ ИОНОВ ЛАНТАНОИДОВ (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Ho) С ИОНАМИ МЕТАЛЛОВ ТРИАДЫ ЖЕЛЕЗА (M = Fe, Co, Ni)

Согласно диаграммам состояния в системах M–Ln [109] возможно образование широкого спектра интерметаллических соединений в области температур 823–1000 К. Имеется ограниченное число публикаций по совместному электровосстановлению ионов редкоземельных металлов и металлов триады железа. В основном, имеющаяся литература посвящена диффузионному насыщению металлов триады железа редкоземельным металлом с образованием диффузионных покрытий

В работах [110–112] совместное электровосстановление ионов Ln (Sm, Ce, La, Ho) и М (Со, Fe, Ni) изучалось на фоне эквимольного расплава КСl–NaCl (973 K) и эвтектического расплава КСl–NaCl–CsCl (823 K) на различных электродных материалах. Показано, что восстановление ионов М происходит в одну стадию, которой соответствует

четкая волна на катодной части (см. дополнительные материалы, рис. 1a, кривая 3) при потенциалах  $-0.4 \div -1.0$  B.

Растворению катодного продукта на анодной ветви вольтамперограммы также соответствует одна волна (см. дополнительные материалы, рис. 1а, кривая 3). Концентрация ионов М не должна быть слишком большой, так как при высоком значении предельного тока более электроположительного компонента М не может быть достигнут ток выделения редкоземельных металлов.

Большая разница между потенциалами восстановления ионов М и редкоземельных металлов (порядка 1.0–1.5 В) делает возможным их совместное электровыделение только в кинетическом режиме [113].

## 7. СОВМЕСТНОЕ ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЕ ИОНОВ ЛАНТАНОИДОВ (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy) С $\Phi$ ТОРБОРАТ-ИОНАМИ $BF_4^-$

Совместное электровосстановление ионов лантаноидов с фторборат-ионами исследовано в работах [114–117]. Так, показано, что введение фторборат-ионов в Ln-содержащий эквимольный расплав KCl-NaCl (973 K) приводит к изменению формы вольтамперограмм как катодного, так и анодного участков (см. дополнительные материалы, рис. 2). На катодной части вольтамперных кривых при потенциалах -1.3÷-1.6 В появляется волна восстановления фторборат-ионов, которая растет с увеличением концентрации КВГ<sub>4</sub>. При более отрицательных потенциалах -1.7÷-1.8 В (см. дополнительные материалы, рис. 2) отмечается волна восстановления Ln на восстановленном боре. С увеличением концентрации фторборат-ионов по отношению к исходной концентрации хлоридных комплексов Ln на циклической вольтамперограмме происходит слияние волны электровосстановления фторборат-иона и хлоридных комплексов Ln в одну растянутую по оси потенциалов волну восстановления, что можно связать с образованием боридных фаз Ln.

На рис. 2а, 3 (см. дополнительные материалы) отмечены волны A, B, C соответствующие процессам выделения элементарного бора (A), восстановления Ln на выделившемся боре (B) и выделения Ln на бориде лантаноида (C). Возникающую деполяризацию при выделении Ln авторы объяс-

няют его взаимодействием с бором. Особенность волн восстановления фторборат-ионов состоит в их неярко выраженном характере и растянутости по оси потенциалов.

На циклических вольтамперограммах анодному растворению катодного осадка соответствуют несколько волн, число которых зависит от концентрации фторбората калия (натрия) при постоянной концентрации LnCl<sub>3</sub>. Дальнейшее увеличение избытка фторборат-иона по отношению к содержанию трихлорида редкоземельных металлов в расплаве приводит к образованию только боридных фаз.

Аналогичные исследования были проведены авторами [115, 117–119] в расплаве NaCl–KCl–CsCl при 823 К (см. дополнительные материалы, рис. 3). Из форм анодной части вольтамперных зависимостей на этих вольтамперограммах трудно выделить процессы, соответствующие индивидуальному окислению бора, Ln и их соединений.

Вольтамперные зависимости расплавов KCl-NaCl-LnCl<sub>3</sub>–KBF<sub>4</sub> и KCl-NaCl-CsCl-LnCl<sub>3</sub>–KBF<sub>4</sub> при различных потенциалах возврата позволили проследить соответствие катодной и анодной ветвей и выделить волны восстановления и окисления как для различных соединений Ln-B (см. дополнительные материалы, рис. 26, кривые l-4), так и для индивидуального бора (см. дополнительные материалы, рис. 26, кривая 5) [115–117]. На основании этих данных сделан вывод о том, что электросинтез боридов редкоземельных металлов можно провести только в кинетическом режиме.

# 8. СОВМЕСТНОЕ ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЕ ИОНОВ ЛАНТАНОИДОВ (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy) С ФТОРСИЛИКАТ-ИОНАМИ $\mathrm{SiF}_6^{2-}$

Совместное электровосстановление ионов лантаноидов с фторсиликат-ионами исследована в работах [120–122]. Как показано авторами, на вольтамперограммах в расплавах KCl–NaCl– $LnCl_3$ – $K_2SiF_6$  ( $Na_2SiF_6$ ) наблюдается существенное различие в потенциалах выделения Ln и Si (см. дополнительные материалы, рис. 4). При введении фторсиликат-иона порядка  $10^{-4}$  моль/см<sup>3</sup> в расплав, содержащий хлорид редкоземельных металлов, на вольтамперных кривых появляются волны восстановления ионов кремния при потенциалах  $-1.0\div-1.5$  B (см. дополнительные материалы,

рис. 4а, г, кривая 3). Потенциал восстановления ионов Ln на вольфрамовом электроде отрицательнее при отсутствии ионов кремния в расплаве. Разность потенциалов выделения Ln и кремния составляет около 1.0 В.

Анодному растворению продукта катодного цикла соответствует несколько волн, число которых зависит от концентрации  $K_2SiF_6$  ( $Na_2SiF_6$ ) при постоянной концентрации  $LnCl_3$  (см. дополнительные материалы, рис. 4б). Предволна, наблюдаемая на вольтамперных кривых перед волной восстановления иона Ln, соответствует его выделению на осажденном Si. Наблюдаемая деполяризация может быть вызвана взаимодействием Ln и кремния (см. дополнительные материалы, рис. 4б).

Авторами [120–122] для определения механизма совместного электровыделения Si и Ln была проведена поляризация вольфрамового электрода до потенциалов возврата, соответствующих потенциалу восстановления ионов Si, потенциалу совместного Si и Ln и потенциалу выделения Ln (см. дополнительные материалы, рис. 4б).

Увеличение концентрации фторсиликат-иона в расплаве приводит к сближению потенциалов восстановления исследуемых ионов. При большом избытке  $K_2SiF_6$  ( $Na_2SiF_6$ ) в расплаве катодная ветвь представляет собой растянутую по оси потенциалов волну, и выделить индивидуальные области кривой, соответствующие восстановлению ионов кремния или Ln практически невозможно (см. дополнительные материалы, рис. 4). Из вольтамперных измерений авторами сделан вывод о том, что электрохимический синтез силицидов редкоземельных металлов в хлоридно-фторидных расплавах возможен также в кинетическом режиме.

9. ИССЛЕДОВАНИЕ СОВМЕСТНОГО ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЯ ИОНОВ ЛАНТАНОИДОВ (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Ho) С ИОНАМИ МЕТАЛЛОВ ТРИАДЫ ЖЕЛЕЗА (Fe, Co, Ni) И ФТОРБОРАТ- ИОНАМИ ВF<sub>4</sub>

Возможность осуществления совместного электровосстановления ионов лантаноидов с ионами металлов триады железа и фторборат-ионами исследована в работах [111, 112, 115, 117, 123, 124]. В этих работах совместное электровыделение Ln, М (Со, Fe, Ni) и бора изучалось в эквимольном расплаве КСІ–NаСІ (973 K), содержащем хлориды М, Ln и фторбората калия.

В эквимольном расплаве КСІ-NaCl (973 К), содержащем определенное количество хлорида М, регистрировали вольтамперные зависимости расплава при потенциалах -0.5÷-0.8 В и отмечали появление одной хорошо воспроизводимой волны восстановления ионов М (см. дополнительные материалы, рис. 5). Введение трихлорида редкоземельных металлов в расплав, содержащий хлорид М, приводит к появлению волны восстановления ионов Ln при потенциалах −2.0÷-2.4 В (см. дополнительные материалы, рис. 5). Редкоземельный металл в этом случае выделяется на вольфрамовом электроде, покрытом металлом (Fe, Co, Ni). Благодаря этому, волна восстановления ионов Ln более растянута по оси потенциалов и смещена в более положительную область потенциалов. Деполяризация выделения Ln в хлоридном расплаве, содержащем хлорид Ln, связана с образованием интерметаллидов Ln с M. Из вольтамперных измерений следует, что потенциалы выделения М на вольфрамовом электроде и Ln на вольфрамовом электроде, покрытом предварительно выделившемся М, различаются более чем на 1.0 В. Авторы [111, 1120, 115, 117, 123, 124] делают вывод о том, что электросинтез интерметаллидов Ln и М возможен только в кинетическом режиме.

Введение фторбората калия в расплав, содержащий хлориды M(Co) и Ln(Ce), приводит к изменению циклических вольтамперных зависимостей (см. дополнительные материалы, рис. 5г). Как видно из рис. 5г, кривая 4 (см. дополнительные материалы) введение фторбората калия приводит к появлению раздвоенной растянутой волны восстановления, находящейся между потенциалами восстановления ионов Со и Се. По-видимому, первая волна соответствует выделению бора на вольфрамовом электроде покрытой Со, а вторая волна выделению Се на предварительно выделившемся боре. При этом, деполяризация выделения Ln на предварительно выделившемся боре значительнее, чем в случае выделения Ln(Се) на вольфрамовом электроде, покрытом кобальтом. Это, по-видимому, связано с тем, что свободная энергия образования борида церия больше, чем свободная энергия образования интерметаллидов церия и кобальта.

Отмечено, что после добавления фторборат-иона в расплав, содержащий ионы железа и неодима (празеодима), общий ток резко возрастает, а волны восстановления ионов неодима (празеодима) и железа перестают различаться (см. дополнительные материалы, рис. 5а, кривая 3) [124]. На анодном участке циклических вольтамперограмм также не наблюдается отдельных волн окисления.

При 823 К в расплаве NaCl–KCl–CsCl (см. дополнительные материалы, рис. 6а, г) волна восстановления ионов железа появляется на вольтамперограмме при содержании в расплаве хлорида железа порядка 2×10<sup>-5</sup> моль/см<sup>3</sup> в области потенциалов –1.0÷–1.1 В. При добавлении хлорида неодима (празеодима) волна восстановления его ионов наблюдается при потенциалах –2.0÷–2.2 В, т. е. в более положительной области, чем восстановление ионов неодима в отсутствие ионов железа. Аналогичная картина наблюдается и при содержании в расплаве хлоридов никеля и кобальта (см. дополнительные материалы, рис. 6б, в).

Из приведенных вольтамперных измерений авторы [115, 117, 123, 124] делают вывод о том, что электрохимический синтез соединений  $\mathrm{Ln_x}\mathrm{M_yB_z}$  при совместном электровосстановлении ионов Ln, бора и металлов триады железа в хлоридно-фторидных расплавах возможен только в кинетическом режиме.

# 10. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ И МЕТАЛЛОВ ТРИАДЫ ЖЕЛЕЗА

Электрохимический синтез интерметаллических соединений редкоземельных металлов с металлами триады железа в литературе реализован в трех вариантах. Первый вариант – электроосаждение редкоземельных металлов на подложках металлов триады железа (Fe, Ni, Co) и образование интерметаллида происходит в результате реакционной диффузии вглубь материала электрода с образованием диффузионных покрытий [125, 126]. Второй вариант состоит в использовании в качестве источника ионов металлов триады железа растворимого железного, никелевого и кобальтового расходуемого анода. Получаемые при анодном процессе ионы железа, никеля, кобальта восстанавливаются на инертном катоде, на котором выделяется редкоземельных металлов, и в результате реакционной диффузии образуется интерметаллид. Третий вариант: в расплавленный фоновый электролит (смеси хлоридов щелочных металлов) вводят хлориды редкоземельных металлов и металлов триады железа. В результате совместного электровосстановления ионов Ln и M (Fe, Co, Ni) на катоде и последующего их взаимодействия на атомарном уровне образуется интерметаллид в виде высокодисперсных порошков.

Процессы дифузионного насыщения металлической подложки (Fe, Co, Ni) и использование растворимого анода (источник иона металлов) неэффективны для целей получения интерметаллида редкоземельных металлов с металлами триады железа. В первом случае получается диффузионное покрытие, а во втором отсутствует возможность контролирования процесса электросинтеза. И лишь при одновременном содержании ионов металла триады железа и редкоземельного металла в электролизной ванне становится возможным управление и контроль процесса электрохимического синтеза с получением катодного продукта постоянного состава.

Авторами [127] электролизом низкотемпературных расплавов фторид редкоземельного металла—LiF (иногда с добавкой  $BaF_2$ ) с растворимыми анодами из Fe, Co и Mn были получены сплавы редкоземельных металлов с 3d-металлами: Fe—Dy, Fe—Y, Co—Y, Co—Sm, Co—Pr, Co—Nd, Mn—Gd и Mn—Y.

Интерметаллические соединения диспрозия с железом (Dy<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub>, Dy<sub>6</sub>Fe<sub>23</sub>, DyFe<sub>3</sub> и DyFe<sub>2</sub>) [26, 128], диспрозия с никелем (DyNi<sub>2</sub>, DyNi<sub>2</sub>, DyNi<sub>3</sub>, Dy<sub>2</sub>Ni<sub>7</sub> и DyNi<sub>5</sub>) [27, 40, 129–131] в виде пленочных покрытий были получены из расплавов хлоридов щелочных металлов, содержащих ионы диспрозия. Сплавы-покрытия DyNi<sub>2</sub>, Dy<sub>4</sub>Co<sub>3</sub> и DyCo<sub>2</sub> синтезированы методом бестокового диффузионного насыщения на поверхности никелевых и кобальтовых образцов в интервале 773–973 К и времени 1–8 ч в эвтектическом расплаве LiCl—KCl, содержащем хлорид диспрозия [125].

Сплавы на основе лантана и кобальта (никеля) получены методом прямого электроосаждения ионов лантана и кобальта в неводных системах [132]: расплав мочевина—бромид натрия (393 K) [133], расплав ацетамид—мочевина—бромид натрия (353 K) [134]. Диффузионным насыщением металлического кобальта лантаном в расплаве LiCl—

 $KCl-LaCl_3-CoCl_2$  при 700°С в течение 4 ч [127] получены интерметаллические лантан-кобальтовые покрытия толщиной в несколько десятков микрон.

Исследован механизм совместного электровосстановления ионов самария и кобальта и осуществлен синтез соединений на их основе [135-137]. В расплавленной системе LiCl-KCl-SmCl<sub>3</sub> (0.5 мол%)-CoCl<sub>2</sub> (0.1 мол%) при 723 К синтезированы фазы интерметаллических покрытий SmCo<sub>3</sub>, Sm<sub>2</sub>Co<sub>17</sub> [135] на медном и SmCo<sub>2</sub> (Li<sub>r</sub>Sm<sub>4</sub>Co<sub>6</sub> при  $x \sim 3$ ) [138, 139] на кобальтовом катодах. Изучена зависимость состава интерметаллической фазы и толщина покрытия от параметров электросинтеза (потенциал электролиза, плотность тока, продолжительность процесса). В литературе также имеется информация о получении сплавов и интерметаллических соединений путем электровыделения самария на жидких электродах (Zn, Al) [140, 141] и на твердых электродах (Co, Ni) [142].

Авторами [143] предложены оптимальные условия получения интерметаллических соединений самария и кобальта из расплава LiCl–KCl–SmCl $_3$ –CoCl $_2$  методом потенциостатического электролиза: состав электролита, температурный режим; потенциал электролиза; продолжительность процесса электролиза и т. д.

Показана принципиальная возможность создания интерметаллических соединений гольмия и никеля путем диффузионного насыщения никелевого электрода ионами гольмия в расплаве в КСІ–НоСІ<sub>3</sub> [144, 145]. В работе [146] исследовано получение интерметаллидов гольмия и никеля диффузионным насыщением металлического никеля гольмием в расплаве КСІ—NaCl.

Электрохимическому получению сплавов интерметаллических соединений на основе празеодима и неодима в галогенидных расплавах методом диффузионного насыщения посвящены работы [147–149]. В то же время лишь в единичных работах рассматриваются процессы электрохимического синтеза интерметаллических и тугоплавких соединений неодима и празеодима путем совместного электровыделения компонентов синтезируемых соединений [150, 151].

Методами циклической вольтамперометрии и потенциостатического электролиза в расплаве KCl при добавлении YCl<sub>3</sub> (5 мас%) при 750°C на

кобальтовом электроде исследовано электровосстановление ионов иттрия и получены иттрий-кобальтовые сплавы-покрытия разного состава [152]. Интерметаллическое соединение  $Co_3Y$  синтезировано при потенциале -2.05 B; покрытия состава  $Co_2Y$  и $Co_3Y$  получены при -2.15 B.

Результаты исследований электрохимического поведения хлоридных расплавов, содержащих ионы редкоземельных металлов и металлов триады железа, были взяты за основу при поиске условий высокотемпературного электрохимического интерметаллидов  $Ln_xM_y$  [110, 153–157].

Анализируя вольтамперограммы совместного электровосстановления ионов редкоземельных металлов, металлов триады железа авторы приходят к выводу о том, что процесс электросинтеза в этих галогенидных системах, состоит из последовательности стадий:

- выделение более электроположительного компонента (металл триады железа);
- выделение более электроотрицательного компонента (лантаноид) на предварительно выделенном (металл триады железа);
- взаимная диффузия более электроположительного компонента и более электроотрицательного компонента с образованием различных по составу двойных интерметаллических фаз  $\mathrm{Ln}_x\mathrm{M}_v$ .

Оптимизация процесса электросинтеза соединений редкоземельных металлов сводилась к определению режимов получения интерметаллических соединений, обладающих наиболее ценными свойствами ( $SmCo_5$ ,  $Sm_2Co_{17}$  и т. д.).

Электрохимический синтез интерметаллических соединений на основе редкоземельных металлов в работах [110, 111, 123, 153–158] проводился из расплавленных смесей NaCl–KCl–LnCl<sub>3</sub>–MCl<sub>2</sub> при 973 К и NaCl–KCl–CsCl–LnCl<sub>3</sub>–MCl<sub>2</sub> при 823 К. В целях изучения зависимости фазового состава и размерности частиц продукта электролиза от плотности катодного тока в этих работах также была проведена серия экспериментов в гальваностатическом режиме.

Установлено, что содержание интерметаллидов увеличивается с повышением концентрации хлорида лантаноида в расплаве и с ростом соотношения концентраций LnCl<sub>3</sub>:MCl<sub>2</sub>. При соотношении

Таблица 4 Зависим	ость фазового состава катол	иного пролукта Ln M от па	раметров электрохимического синтеза
i auginia 7. Jabrichiy	iocib wasoboio cociaba kaioz	inoro iidogykta Engiyi, or ne	ibamerbob shekrboximin teckoro cintresa

	-					
		Мольное	Напряжение на			
Ln	Состав расплава (мас%)	соотношение	ванне, В	τ, ч	T, K	Продукты
LII	Coctas paciniasa (Mac70)	компонентов	(плотность тока,	ι, 4		электролиза
		LnCl <sub>3</sub> :MCl <sub>2</sub>	A/cm <sup>2</sup> )			
Sm	NaCl-KCl-SmCl <sub>3</sub> (1.53-8.23%)-		2.2–2.5	1.0-2.5	973	Sm <sub>5</sub> Co <sub>2</sub> , SmCo <sub>3</sub>
	CoCl <sub>2</sub> (0.19–3.26%)					SmCo <sub>5</sub>
La	NaCl (39.49%)-KCl (50.26%)-		2.4		973	Co <sub>13</sub> La
	LaCl <sub>3</sub> (7.33%)–CoCl <sub>2</sub> (2.92%)		2.6			Co <sub>7</sub> La <sub>2</sub> , Co <sub>13</sub> La
			2.8			Co <sub>13</sub> La
Ce	NaCl (42.19)–KCl (53.69)–CeCl <sub>3</sub>		2.5	1	973	CeCo <sub>2</sub> , CeCo <sub>5</sub>
	(2.60)–CoCl <sub>2</sub> (1.52)					
	NaCl (42.91)–KCl (54.62)–CeCl <sub>3</sub>		2.6	1.5		Ce <sub>5</sub> Co <sub>17</sub>
	$(0.77)$ – $CoCl_2(1.70)$					
	NaCl (42.51)–KCl (54.11)–CeCl <sub>3</sub>		2.7	2		Ce <sub>5</sub> Co <sub>19</sub>
	(0.97)–CoCl <sub>2</sub> (2.41)					
Но	NaCl (42.68)–KCl (54.36)–HoCl <sub>3</sub>	1:1	(1.2)	1.0	973	HoNi, HoNi <sub>5</sub> , HoNi <sub>3</sub>
	(2.00)–NiCl <sub>2</sub> (0.96)					
	NaCl (41.84)–KCl (53.28)–HoCl <sub>3</sub>	2:1				
	(3.94)–NiCl <sub>2</sub> (0.94)					
	NaCl (41.01)–KCl (52.23)–HoCl <sub>3</sub>	3:1				
	(5.83)–NiCl <sub>2</sub> (0.93)					
	NaCl (40.21)–KCl (50.21)–HoCl <sub>3</sub>	4:1				
	(7.66)–NiCl <sub>2</sub> (0.92)					
	NaCl (39.44)–KCl (50.22)–HoCl <sub>3</sub>	5:1	(0.5)		973–1073	HoNi, HoNi <sub>5</sub> , HoNi <sub>3</sub> ,
	(9.43)–NiCl <sub>2</sub> (0.91)					HoNi <sub>2</sub>
			(1.2)			HoNi, HoNi <sub>5</sub> , HoNi <sub>3</sub>
			(1.9)			Ho, Ni, HoNi <sub>5</sub> ,
						Ho <sub>2</sub> Ni <sub>17</sub>

 $c({\rm LnCl_3}):c({\rm MCl_2})=1:1$  в катодном осадке преобладает металлическая фаза М. С увеличением этого соотношения (3:1) доля М в катодном осадке уменьшается, а содержание интерметаллидов возрастает. Дальнейшее увеличение соотношения (5:1) концентраций  ${\rm LnCl_3}$  и  ${\rm MCl_2}$  приводит к преобладанию фаз с большим содержанием редкоземельных металлов. Зависимость фазового состава катодного продукта  ${\rm Ln_xM_y}$  от параметров электрохимического синтеза приведена в табл. 4.

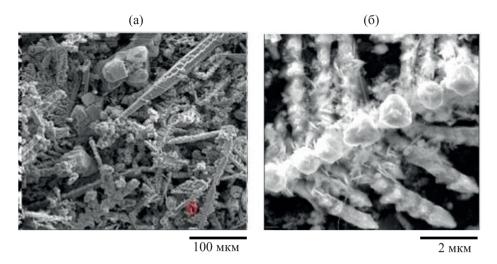
Авторами показано, что продукты электросинтеза идентифицируются в различных структурных модификациях, о чем свидетельствуют результаты исследования морфологии частиц образцов синтезированных соединений, представленные микрофотографическими снимками (рис. 1).

Образование высокодисперсных (микро-, субмикро- и наноразмерных) порошков фаз интерметаллидов редкоземельных металлов подтверждается соответствующими рентгенограммами (рентгенофазовый анализ) (см. дополнительные материалы, рис. 8, 9) и диаграммами распределения по размерам частиц (гранулометрический анализ) (см. дополнительные материалы, рис. 10).

Оптимальные соотношения концентраций компонентов расплава (хлорида редкоземельных металлов и хлорида М), а также плотности тока для получения наноразмерных порошков интерметаллидов редкоземельных металлов из расплавов  $KCl-NaCl-HoCl_3-NiCl_2$ , представлены в табл. 5.

### 11. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ТУГОПЛАВКИХ СОЕДИНЕНИЙ БОРИДОВ И СИЛИЦИДОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

Гексабориды лантана и церия были получены электролизом галогенидных и оксидно-галогенидных расплавов [159–162]. В работе [163] изучен



**Рис. 1.** Микрофотографии поверхности (а) образца, полученного потенциостатическим электролизом (973 K) расплава NaCl (39.88%)–KCl (50.76%)–LaCl<sub>3</sub> (7.4%)–CoCl<sub>2</sub> (1.96%) при напряжении на ванне E 2.8 B, и (б) образца, полученного гальваностатическим электролизом (973 K) расплава NaCl (39.44)–KCl (50.22)–HoCl<sub>3</sub> (9.43)–NiCl<sub>2</sub> (0.91 мас%),  $i_{\rm K}$  1.2 A/cm<sup>2</sup> (подложка – вольфрам).

механизм и параметры электрохимического синтеза борида гадолиния в расплаве KCl–NaCl (1:1)— NaF (10 мас%)—GdF $_3$  (0.5–2.5 мас%)—KBF $_4$  (0.5–3.0 мас%). Продукт потенциостатического электролиза на молибденовом катоде был идентифицирован как микро- и нанотрубки гексаборида гадолиния. Было подтверждено, что процесс осаждения борида гадолиния протекает в кинетическом режиме.

Авторами [164] совместным электроосаждением самария и бора на молибденовом катоде в расплаве  $\rm Sm_2O_3-Na_2B_4O_7-LiF$  (1173 K) получен гексаборид самария  $\rm SmB_6$ . Изучено влияние плотности тока и соотношения концентраций реагентов на морфологию кристаллов  $\rm SmB_6$ .

Силициды редкоземельных металлов получены электролизом фторидных расплавов [165]. Дисилицид лантана получали электролизом расплавленной смеси из  $La_2O_3$ – $SiO_2$ – $CaCO_3$ ,– $CaF_2$ – $CaCl_2$ 

при 1100°С и при токе 30 А [166]. Катодный продукт представляет собой грушеобразный осадок, состоящий из силикатов с включениями силицида лантана.

Результаты исследований электрохимического поведения хлоридных-фторидных расплавов, содержащих ионы редкоземельных металлов, бора (кремния), были взяты за основу при поиске условий высокотемпературного электрохимического синтеза тугоплавких соединений  $\operatorname{Ln_xB_y}[118, 121, 138, 139, 167–177], \operatorname{Ln_xSi_v}[120–122, 178].$ 

Анализ вольтамперограмм совместного электровосстановления ионов редкоземельных металлов, бора, кремния позволили сделать заключение о том, что процесс электросинтеза боридов и силицидов в галогенидных расплавах, состоит из следующих стадий:

выделение более электроположительного компонента (бор, кремний);

**Таблица 5.** Зависимость среднего размера частиц порошка продукта электросинтеза от состава расплава и плотности тока

Ln	Состав расплава (мас%)	Плотность тока, $A/cm^2$	Доля частиц, <100 нм, %	T, K	Продукт электролиза
Но	NaCl (39.44)–KCl (50.22)–HoCl <sub>3</sub> (9.43)–NiCl <sub>2</sub> (0.91)	0.5	34	973	Ni, HoNi <sub>5</sub> , HoNi, HoNi <sub>3</sub> , HoNi <sub>2</sub>
	- · · · · - · · · · · · · · · · · · · ·	1.2	69		HoNi, HoNi <sub>5</sub> , HoNi <sub>3</sub>
		1.9	73		Ho, Ni, HoNi <sub>5</sub> , Ho <sub>2</sub> Ni <sub>17</sub>

- выделение более электроотрицательного компонента (лантаноид) на предварительно выделенном (бор, кремний);
- взаимная диффузия более электроположительного компонента и более электроотрицательного компонента с образованием различных по составу тугоплавких боридных, силицидных фаз  $Ln_{\rm x}B_{\rm v}, Ln_{\rm x}Si_{\rm v}$ .

Электрохимические процессы, протекающие при синтезе соответствующих боридных и силицидных фаз соединений редкоземельных металлов, можно представить уравнениями (12)–(14) – боридная фаза, и (15)–(17) – силицидная фаза.

$$BF_{4-x}Cl_{x}^{-} + 3e \rightarrow B + (4-x)F^{-} + xCl^{-},$$
 (12)

$$LnCl_{6-\nu}F_{\nu}^{3-} + 3e \rightarrow Ln + (6-y)Cl^{-} + yF^{-},$$
 (13)

$$qB + pLn = Ln_pB_q, (14)$$

$$SiF_{6-x}Cl_x^- + 4e \rightarrow Si + (6-x)F^- + xCl^-,$$
 (15)

$$LnCl_{6-\nu}F_{\nu}^{3-} + 3e \rightarrow Ln + (6-y)Cl^{-} + yF^{-},$$
 (16)

$$qSi + pLa = Ln_pSi_q. (17)$$

В работах [118–122, 138, 139, 167–178] электрохимический синтез тугоплавких соединений на основе редкоземельных металлов осуществляли из расплавленных смесей NaCl-KCl-LnCl<sub>3</sub>-KBF<sub>4</sub>, NaCl-KCl-LnCl<sub>3</sub>-K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> (Na<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>) при 973 К и NaCl-KCl-CsCl-LnCl<sub>3</sub>-KBF<sub>4</sub>, NaCl-KCl-CsCl-LnCl<sub>3</sub>-K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> (Na<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>) при 823 К. С целью определения оптимальных условий процесса электрохимического синтеза тугоплавких фаз боридов, силицидов редкоземельных металлов авторами изучено влияние концентрации исходных компонентов синтеза в расплаве, напряжения на ванне (E), плотности катодного тока  $(i_k)$ , продолжительности (т) процесса электросинтеза на состав продукта электролиза (табл. 5, 6). Оптимизация процесса электросинтеза соединений редкоземельных металлов с бором и кремнием сводилась к определению режимов получения тугоплавких соединений, обладающих наиболее ценными свойствами (высших боридов LnB<sub>6</sub>, силицидов LnSi<sub>2</sub>). Наиболее оптимальное соотношение концентраций  $c(LnCl_3)$ ,  $c(KBF_4)$ ,  $c(K_2SiF_6)$  для достижения совместного электровосстановления ионов Ln, бора, кремния авторами устанавливалось варьированием концентрационных соотношений компонентов (LnCl<sub>3</sub>,  $KBF_4$ ,  $K_2SiF_6$ ). Для определения оптимальных концентраций LnCl<sub>3</sub>, KBF<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>/Na<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> учитывалось, что в течение первой стадии электросинтеза идет выделение более электроположительного компонента – бора, кремния. Электровосстановление ионов лантаноида начинается по мере выработки фторбората калия, фторсиликата натрия/калия. Авторами отмечено, что при плотности тока выше предельного тока выделения бора (кремния) выделяется и лантаноид. Состав катодного осадка в этих условиях зависит от соотношения парциальных токов выделения бора, кремния и лантаноида.

Авторами установлено, что появление фазы борида в катодном осадке начинается при мольном соотношении  $LnCl_3$ : $KBF_4 = 1:1$ . При дальнейшем повышении содержания фторбората калия в расплаве увеличивается содержание боридных фаз в катодном осадке. При мольном соотношении  $LnCl_3$ : $KBF_4 = 1:3$  и выше — до 1:6 происходит образование высшего борида  $LnB_6$ . Продуктом электролиза при напряжениях на ванне от 2.4 В до потенциалов выделения щелочных металлов является  $LnB_6$ . Оптимальное время синтеза для получения порошка  $LnB_6$  составляет 1.0-2.5 ч.

Авторами [118–122, 138, 139, 167–178] также отмечено образование силицидов редкоземельных металлов в катодном осадке при мольном соотношении  $LnCl_3:K_2SiF_6=1:1$  (или  $LnCl_3:Na_2SiF_6=1:1$ ) и увеличение содержания силицидных фаз при дальнейшем повышении концентрации фторсиликата в расплаве. Установлено, что продолжительность ведения процесса электролиза оказывает существенное влияние на состав образующихся силицидных фаз редкоземельных металлов.

Продукты электросинтеза идентифицируются в различных структурных модификациях, о чем свидетельствуют результаты исследования морфологии частиц образцов синтезированных соединений, представленные микрофотографическими снимками (рис. 2, 3). Зависимость фазового состава катодных продуктов  $\operatorname{Ln}_x \operatorname{B}_y$ ,  $\operatorname{Ln}_x \operatorname{Si}_y$  от параметров электрохимического синтеза приведена в табл. 6, 7.

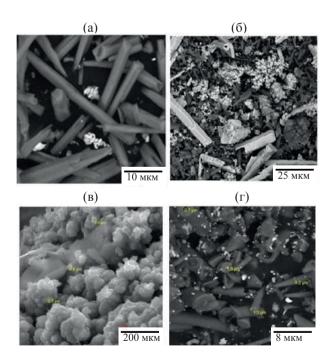
Результаты исследований электрохимического поведения хлоридно-фторидных расплавов, содержащих ионы редкоземельных металлов, металлов триады железа и бора, были взяты за основу при поиске условий высокотемпературного электрохимического синтеза двойных боридов  $\mathrm{Ln}_x\mathrm{M}_y\mathrm{B}_z$ . С целью определения оптимальных условий процес-

**Таблица 6.** Зависимость фазового состава катодного продукта  $\mathrm{Ln}_x\mathrm{B}_y$  от параметров электрохимического синтеза

Ln	Состав расплава (мас%)	Мольное соотношение компонентов LnCl <sub>3</sub> :KBF <sub>4</sub>	Напряжение на ванне, В (плотность тока, А/см <sup>2</sup> )	τ, ч	<i>T</i> , K	Продукты электролиза
Gd	NaCl (38.6) –KCl (49.2)–GdCl <sub>3</sub> (5.5)–	1:1	2.4		973	$GdB_4$
	KBF <sub>4</sub> (2.5)		2.7–2.9			$GdB_6$ , $GdB_2$
	NaCl (35.7)–KCl (44.6)–	1:2	2.4, 2.9			$GdB_6$ , $GdB_2$
	GdCl <sub>3</sub> (10.0)–KBF <sub>4</sub> (9.7)		2.7, 2.8			$GdB_6$
	NaCl (38.78)–KCl (49.36)–GdCl <sub>3</sub>	1:3	2.4–2.9			$GdB_6$ $GdB_6$
	(5.5)–KBF <sub>4</sub> (7.8)	1.5	2.1 2.9			$Gab_6$
	CsCl (57.75)–NaCl (15.20)–KCl	1:2	2.4–2.6	1.0-1.5	823	$GdB_4$
	(15.70)–GdCl <sub>3</sub> (6.30)–KBF <sub>4</sub> (5.05)		2.7–3.0			$GdB_6$
	CsCl (54.97)–NaCl (14.10)–KCl	1:3	2.4–2.6			$GdB_6$ , $GdB_2$
	(14.57)–GdCl <sub>3</sub> (6.70)–KBF <sub>4</sub> (9.66)	1.5				_
			2.7–3.0			GdB6
	CsCl (57.90)–NaCl (14.00)–KCl (14.56)–GdCl <sub>3</sub> (5.40)–KBF <sub>4</sub> (8.14)		2.4			$GdB_6$ , $GdB_2$
			2.6–3.0			$GdB_6$
	CsCl (62.10)–NaCl (13.70)–KCl	1:4	2.4–3.0			$GdB_6$
Б	(14.20)–GdCl <sub>3</sub> (3.40)–KBF <sub>4</sub> (6.60)	1.1.0	2.6	1.0	072	
Dy	NaCl (39.51) –KCl (50.28)– GdCl <sub>3</sub> (5.26)–KBF <sub>4</sub> (4.95)	1:1.8	2.6	1.2	973	$DyB_2, DyB_4$
	NaCl (37.04)–KCl (47.14)–GdCl <sub>3</sub>	1:6	2.7	1.5		$\mathrm{DyB}_4$
	(4.15)–KBF <sub>4</sub> (11.67)	1.0	2.7	1.5		$DyB_4$
	NaCl (31.88) –KCl (40.58)–GdCl <sub>3</sub>	1:6	2.8	2.0		$DyB_6$
	(7.54)–KBF <sub>4</sub> $(20.00)$					3 0
	CsCl (51.91)–NaCl (18.12)–KCl	1:3.2	2.7	0.75	823	$DyB_2, DyB_6$
	(20.91)–DyCl <sub>3</sub> (3.62)–KBF <sub>4</sub> (5.44)					
	CsCl (47.29)–NaCl (16.51)–KCl	1:4	2.9	1		$DyB_6$
	(19.05)-DyCl <sub>3</sub> (5.97)-KBF <sub>4</sub> (11.18)	1.0	205			
	CsCl (51.62)–NaCl (18.02)–KCl	1:3	2.85	1		$DyB_2, DyB_6$
	(20.79)–DyCl <sub>3</sub> (4.02)–KBF <sub>4</sub> (5.55) CsCl (47.96)–NaCl (16.75)–KCl	1:3	3.0	2		$DyB_6$
	(19.32)-DyCl <sub>3</sub> (6.66)-KBF <sub>4</sub> (9.31)	1.3	3.0	2		$DyB_6$
La	NaCl (38.52)–KCl (49.02)–LaCl <sub>3</sub>	1:6	2.0-2.8	1.0-2.0	973	LaB <sub>6</sub>
-	(3.12)–KBF <sub>4</sub> (9.34)			2.0		6
	NaCl (39.7)–KCl (50.5)–LaCl <sub>3</sub> (3.2)–	1:4	2.0-2.4			$LaB_4$
	KBF <sub>4</sub> (6.6)		26.29			I aD
Sm	NaCl (40.01–36.76)–KCl (50.95–	1:2, 1:3, 1:4,	2.6–2.8 2.7–3.0	0.5–1.5	973	$LaB_6$ SmB <sub>6</sub> , SmB <sub>4</sub>
SIII	46.81)–SmCl <sub>3</sub> (4.38–5.95)–KBF <sub>4</sub>	1:5, 1:4,	2.7-3.0	0.5-1.5	)13	3111D <sub>6</sub> , 3111D <sub>4</sub>
	(4.66–10.48)	1.5				
Се	NaCl (38.20)–KCl (48.60)–CeCl <sub>3</sub>	1:4	2.4		973	$CeB_6$
	(4.50)–KBF <sub>4</sub> (8.70)		2.5–2.7			CeB <sub>6</sub> , CeB <sub>4</sub>
	NaCl (36.50)–KCl (46.50)–CeCl <sub>3</sub>	1:6	2.4			$CeB_6$ , $CeB_4$
	(4.30)–KBF <sub>4</sub> (12.70)		2.5–2.7			$CeB_6$
	NaCl (39.04)–KCl (49.69)–CeCl <sub>3</sub>	1:3	2.4–2.7			$CeB_6$
	(4.50)–KBF <sub>4</sub> (6.77)	1.2	2425		022	6.5
	CsCl (60.62)–NaCl (13.87)–KCl	1:3	2.4–2.7		823	$CeB_4$
	$(14.43)$ – $CeCl_3 (4.35)$ – $KBF_4 (6.73)$					

Таблина 6.	(Продолжение)	١

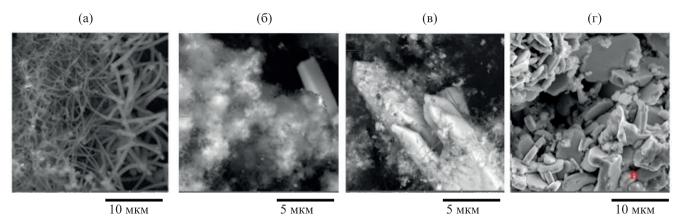
	T (	1	l	1	1	
		Мольное	Напряжение			
Ln	Состав расплава (мас%)	соотношение	на ванне, В	τ, ч	T, K	Продукты
LII		компонентов	(плотность	ι, 4		электролиза
		LnCl <sub>3</sub> :KBF <sub>4</sub>	тока, A/cм <sup>2</sup> )			
Ce	CsCl (59.40)–NaCl (13.60)–KCl	1:3.7	2.4–2.6		823	CeB <sub>6</sub> , CeB <sub>4</sub>
	(14.10)–CeCl <sub>3</sub> (4.50)–KBF <sub>4</sub> (8.40)		2.7			CeB <sub>6</sub>
	CsCl (57.90)–NaCl (14.00)–KCl	1:3	2.4			CeB <sub>6</sub> , CeB <sub>4</sub>
	(14.56)–CeCl <sub>3</sub> (5.40)–KBF <sub>4</sub> (8.14)		2.6-2.7			CeB <sub>6</sub>
	CsCl (56.80)–NaCl (13.00)–KCl	1:6	2.4-2.7			CeB <sub>6</sub>
	(13.52)–CeCl <sub>3</sub> (4.08)–KBF <sub>4</sub> (12.60)					, and the second
Nd	NaCl (49.2)–KCl (41.4)–NdCl <sub>3</sub> (3.1)–	1:4.2	2.4 (3.4–4.0)		973	$NdB_4$
	KBF <sub>4</sub> (6.3)					·
	NaCl (48.1)–KCl (40.5)–NdCl <sub>3</sub> (3.5)–	1:4.5	2.5-2.8			NdB <sub>6</sub>
	$KBF_4(7.9)$		(0.1-2.6)			
	NaCl (46.8)–KCl (39.3)–NdCl <sub>3</sub> (4.2)–	1:4.5	2.3-2.4			NdB <sub>4</sub> , NdB <sub>6</sub>
	KBF <sub>4</sub> (9.7)					
	NaCl (45.2)–KCl (37.9)–NdCl <sub>3</sub> (5.0)–	1:4.7	2.5–2.8			NdB <sub>6</sub>
	KBF <sub>4</sub> (11.9)		(0.1–2.6)			
Pr	NaCl-KCl-PrCl <sub>3</sub> (1.5–1.6)-KBF <sub>4</sub>	1:2.1:6.1:8			973	PrB <sub>6</sub> , PrB <sub>4</sub> (следы)
	(1.6–6.2)					



**Рис. 2.** Микрофотографии поверхности образцов GdB<sub>6</sub> (a), DyB<sub>6</sub> (б), LaB<sub>6</sub> (в) и CeB<sub>6</sub> (г), полученных потенциостатическим электролизом расплава (973 K): (a) NaCl–KCl–GdCl<sub>3</sub>–KBF<sub>4</sub> при E 2.9 B; (б) KCl–NaCl–DyCl<sub>3</sub>–KBF<sub>4</sub> при E 2.8 B ( $\tau$  120 мин, подложка – вольфрам); (в) NaCl (38.52%)–KCl (49.02%)–LaCl<sub>3</sub> (3.12%)– KBF<sub>4</sub> (9.34%) при E 2.6 B (подложка – вольфрам); (г) KCl–NaCl–CeCl<sub>3</sub>–KBF<sub>4</sub> при E 2.7 B ( $\tau$  80 мин).

са электрохимического синтеза интерметаллидов лантаноидов с металлами триады железа и бором авторами [111, 123, 124, 158] изучено влияние концентрации исходных компонентов синтеза в расплаве, напряжения на ванне, плотности катодного тока, продолжительности процесса электросинтеза на состав продуктов электролиза (табл. 8).

Наиболее оптимальное соотношение концентраций  $c(LnCl_3)$ ,  $c(MCl_2)$ ,  $c(KBF_4)$  для достижения совместного электровосстановления ионов Ln, M, бора устанавливалось варьированием концентрационных соотношений компонентов (LnCl<sub>3</sub>, MCl<sub>2</sub>, КВГ<sub>4</sub>). Для определения оптимальных концентраций LnCl<sub>3</sub> и MCl<sub>2</sub> (KBF<sub>4</sub>) учитывалось, что в течение первой стадии электросинтеза идет выделение более электроположительного компонента - М, а затем бора. Электровосстановление ионов лантаноида начинается по мере выработки хлорида М и фторбората калия. При плотности тока выше предельного тока выделения М и бора выделяется и лантаноид. Состав катодного осадка в этих условиях будет зависеть от соотношения парциальных токов выделения М, бора и лантаноида. Зависимость фазового состава катодного продукта Ln<sub>x</sub>M<sub>y</sub>B<sub>z</sub> от параметров электрохимического синтеза приведена в табл. 8.



**Рис. 3.** Микрофотографии поверхности образцов  $GdSi_2$  (a),  $Dy_5Si_3$  (б),  $DySi_{1.4}$  (в), полученных потенциостатическим электролизом расплава (973 K): (a)  $NaCl-KCl-GdCl_3-K_2SiF_6$  при E 2.7 B; (б, в)  $KCl-NaCl-DyCl_3-K_2SiF_6$  при E 2.8 B [ $\tau$  80 (б), 120 мин (в), подложка – вольфрам]; (г) NaCl (38.45%)–KCl (48.94%)– $LaCl_3$  (7.14%)– $Na_2SiF_6$  (5.47%) при E 2.7 B (подложка – вольфрам).

**Таблица 7.** Зависимость фазового состава катодного продукта  $Ln_xSi_v$  от параметров электрохимического синтеза

	<u> </u>	1 1	, , , , , , , , , , , , , , , , , , ,			
Ln	Состав расплава (мас%)	Мольное соотношение компонентов LnCl <sub>3</sub> : K <sub>2</sub> /Na <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub>	Напряжение на ванне, В	τ, ч	<i>T</i> , K	Продукты электролиза
Gd	NaCl (40.12)–KCl (50.06)–GdCl <sub>3</sub> (4.26)–	1:2	2.6		973	GdSi <sub>2</sub> , Gd <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>
	K <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub> (4.56)   NaCl (39.25)–KCl (49.95)–GdCl <sub>3</sub> (4.13)–   K <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub> (6.66)		2.7–2.8			GdSi <sub>2</sub>
	NaCl (34.03)–KCl (43.32)–GdCl <sub>3</sub> (6.44)– K <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub> (16.19)	1:3	2.6–2.8			GdSi <sub>2</sub>
	CsCl (52.57)–NaCl (15.41)–KCl (18.97)– GdCl <sub>3</sub> (7.90)–K <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub> (13.04)	1:2	2.5–3.0		823	GdSi <sub>2</sub> , Gd <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>
	CsCl (44.42)–NaCl (15.43)–KCl (19.4)–	1:3	2.5–2.7			GdSi <sub>2</sub> , Gd <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>
	$GdCl_3 (5.83) - K_2SiF_6 (14.91)$		3.0			GdSi <sub>2</sub>
	CsCl (39.38)–NaCl (13.59)–KCl (16.72)– GdCl <sub>3</sub> (7.00)–K <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub> (23.34)	1:4	2.5–3.0			GdSi <sub>2</sub>
Dy	NaCl (37.1)–K <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub> (23.34) NaCl (37.1)–KCl (47.4)–DyCl <sub>3</sub> (4.5)– K <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub> (11.0)		2.8	0.5	973	Dy <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>
La	NaCl (38.45)–KCl (48.94)–LaCl <sub>3</sub> (7.14)– Na <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub> (5.47)	1:1	2.6 2.7	1.0÷1.5 0.5÷2.0	973	Dy <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> , DySi <sub>.4</sub> La <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> , LaSi La <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> , LaSi, LaSi <sub>2</sub>
			2.8			La <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> , La <sub>5</sub> Si <sub>4</sub> , LaSi
Ce	NaCl (36.63)–KCl (46.41)–CeCl <sub>3</sub> (4.47)– Na <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub> (12.49)		2.3	2	973	CeSi <sub>2</sub>
	NaCl (37.82)–KCl (48.06)–CeCl <sub>3</sub> (4.43)– Na <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub> (9.80)		2.5	1		
	NaCl (30.80)–KCl (39.20)–CeCl <sub>3</sub> (3.63)– Na <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub> (26.37)		2.6	1.5		
	NaCl (30.82)–KCl (39.22)–CeCl <sub>3</sub> (3.60)– Na <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub> (26.36)		2.7	3		
	NaCl (38.77)–KCl (49.35)–CeCl <sub>3</sub> (4.52)– Na <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub> (7.36)		2.8	2.5		

- 44 04 1111							
Ln	Состав расплава (мас%)	Напряжение на ванне, В (плотность тока, А/см <sup>2</sup> )	τ, ч	<i>T</i> , K	Продукты электролиза		
Sm	NaCl-KCl-SmCl <sub>3</sub> (4.58–6.69)–CoCl <sub>2</sub> (0.71–1.69)–	2.2–2.5	1–1.5	973	SmCo <sub>3</sub> B <sub>2</sub> , Sm <sub>3</sub> Co <sub>20</sub> B		
	KBF <sub>4</sub> (10.88–16.23)						
Ce	NaCl (48.00)-KCl (38.00)-CeCl <sub>3</sub> (4.30)-CoCl <sub>2</sub> (1.10)-	2.5	1	973	Ce <sub>2</sub> Co <sub>7</sub> B <sub>3</sub>		
	KBF <sub>4</sub> (8.60)	2.5	2		CeCo <sub>4</sub> B		
	NaCl (41.00)–KCl (33.00)–CeCl <sub>3</sub> (4.20)–CoCl <sub>2</sub> (3.60)– KBF <sub>4</sub> (18.20)	2.5	3		CeCo <sub>3</sub> B <sub>2</sub>		
	NaCl (46.00)–KCl (36.00)–CeCl <sub>3</sub> (2.54)–CoCl <sub>2</sub> (3.30)–	2.6	3		CeCo <sub>3</sub> B <sub>2</sub>		
	KBF <sub>4</sub> (5.70)				$Ce_2Co_7B_3$		
Nd	NaCl-KCl-NdCl <sub>3</sub> (1.5)-FeCl <sub>2</sub> (0.8)- KBF <sub>4</sub> (6.1)	2.7–2.9		973	$Nd_{1.1}Fe_4B_4$		
	NaCl-KCl-NdCl <sub>3</sub> (2.3)-FeCl <sub>2</sub> (0.8)-KBF <sub>4</sub> (3.1)	(0.2-1.0)			Nd <sub>1.1</sub> Fe <sub>4</sub> B <sub>4</sub> , B <sub>3</sub> Fe <sub>3</sub> Nd		
	NaCl-KCl-NdCl <sub>3</sub> (4.6)-FeCl <sub>2</sub> (0.8)- KBF <sub>4</sub> (3.1)				$Nd_{1.1}Fe_4B_4$ ,		
					B <sub>3</sub> Fe <sub>3</sub> Nd		
	NaCl-KCl-NdC1 <sub>3</sub> (0.8)-FeC1 <sub>2</sub> (2.0)- KBF <sub>4</sub> (3.1)				$Nd_{1.1}Fe_4B_4$		
	NaCl-KCl-NdCl <sub>3</sub> (2.3)-FeCl <sub>2</sub> (1.9)-KBF <sub>4</sub> (3.1)	(3.0)			$Nd_{1.1}Fe_4B_4$		
	NaCl-KCl-CsCl-NdCl <sub>3</sub> (0.8)-KBF <sub>4</sub> (5.6)-CoCl <sub>2</sub> (1.6)	2.7		823	$NdCo_4B_4$		
Pr	NaCl-KCl-CsCl-PrCl <sub>3</sub> (1.5-2.3)-KBF <sub>4</sub> (3.1-3.9)-	2.7		823	Co <sub>4</sub> PrB <sub>4</sub> , Co <sub>2</sub> PrB <sub>2</sub>		

**Таблица 8.** Зависимость фазового состава катодного продукта  $Ln_xM_vB_z$  от параметров электрохимического синтеза

Образование высокодисперсных (микро-, субмикро- и наноразмерных) порошков фаз боридов и силицидов редкоземельных металлов, а также двойных боридов редкоземельных металлов и металлов триады железа, подтверждается соответствующими рентгенограммами (рентгенофазовый анализ) (см. дополнительные материалы, рис. 8, 9, 13, 14) и диаграммами распределения по размерам частиц (гранулометрический анализ) (см. дополнительные материалы, рис. 15–18).

COCl<sub>2</sub> (0.8–1.2)

Оптимальные соотношения концентраций компонентов расплава (хлорида редкоземельного металла, фторбората калия, фторсиликата калия/ натрия), а также напряжения на ванне для получения наноразмерных порошков боридов и силицидов редкоземельных металлов из расплавов KCl-NaCl-LnCl<sub>3</sub>-KBF<sub>4</sub> и KCl-NaCl-CsCl-LnCl<sub>3</sub>-KBF<sub>4</sub>, KCl-NaCl-LnCl<sub>3</sub>-K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> (Na<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>) и KCl-NaCl-CsCl-LnCl<sub>3</sub>-K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> (Na<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>) представлены в табл. 9.

### 12. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представленный в обзоре материал иллюстрирует разнообразие и возможности метода электрохимического синтеза интерметаллических и туго-

плавких соединений на основе редкоземельных металлов в ионных расплавах, а также расширяющееся в последние десятилетия использование этих методов в создании материалов функционального и конструкционного назначения для машиностроения и энергетики. Вместе с тем справедливо утверждение, что возможности метода электросинтеза интерметаллических и тугоплавких соединений на основе редкоземельных металлов еще далеко не исчерпаны. Различные направления в этой области развиты в разной степени, а по мере появления потребностей в новых материалах на основе редкоземельных металлов возможна разработка новых приемов, электрохимических систем для электросинтеза.

На сегодняшний день нет полного понимания механизма электросинтеза интерметаллических и тугоплавких соединений редкоземельных металлов в ионных расплавах. Особенно это касается начальных стадий зарождения новой фазы интерметаллидов и тугоплавких соединений редкоземельных металлов на катоде (чужеродной подложке), роста и морфологии этих фаз. Именно на начальных стадиях электросинтеза (зарождения

**Таблица 9.** Зависимость среднего размера частиц порошка продукта электросинтеза от состава расплава и напряжения на ванне

Ln	Состав расплава (мас%)	Напряжение на ванне, В	Доля частиц, <100 нм, %	<i>T</i> , K	Продукт электролиза
Gd	NaCl (38.6)–KCl (49.2)–GdCl <sub>3</sub> (5.5)–KBF <sub>4</sub> (2.5)	2.4	40	973	$GdB_6$
	NaCl (35.7)–KCl (44.6)–GdCl <sub>3</sub> (10.0)–KBF <sub>4</sub> (9.7)	2.7	40		
	NaCl (38.78)–KCl (49.36)–GdCl <sub>3</sub> (5.5)–KBF <sub>4</sub> (7.8)	2.8	50		
	CsCl (57.75)–NaCl (15.20)–KCl (15.70)–GdCl <sub>3</sub> (6.30)–KBF <sub>4</sub> (5.05)	2.4	40	823	
	CsCl (54.97)–NaCl (14.10)–KCl (14.57)–GdCl <sub>3</sub> (6.70)–KBF <sub>4</sub> (9.66)	2.7	50		
	CsCl (57.90)–NaCl (14.00)–KCl (14.56)–GdCl <sub>3</sub> (5.40)–KBF <sub>4</sub> (8.14)	2.7	60		
	CsCl (62.10)–NaCl (13.70)–KCl (14.20)–GdCl <sub>3</sub> (3.40)–KBF <sub>4</sub> (6.60)	2.6	40		
	NaCl (40.12)–KCl (50.06)–GdCl <sub>3</sub> (4.26)–K <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub> (4.56)	2.6	35	973	GdSi <sub>2</sub>
	NaCl (39.25)–KCl (49.95)–GdCl <sub>3</sub> (4.13)–K <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub> (6.66)	2.7	50		
	NaCl (34.03)–KCl (43.32)–GdCl <sub>3</sub> (6.44)–K <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub> (16.19)	2.8	60		
	CsCl (52.57)–NaCl (15.41)–KCl (18.97)–GdCl <sub>3</sub> (7.90)– K <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub> (13.04)	2.5	40	823	
	CsCl (44.42)–NaCl (15.43)–KCl (19.4)–GdCl <sub>3</sub> (5.83)–K <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub> (14.91)	2.7	50		
	CsCl (39.38)–NaCl (13.59)–KCl (16.72)–GdCl <sub>3</sub> (7.00)– K <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub> (23.34)	3.0	40		
Ce	KCl (48.60)–NaCl (38.20)–CeCl <sub>3</sub> (4.50)–KBF <sub>4</sub> (8.70)	2.4	40	973	CeB <sub>6</sub>
	KCl (46.50)–NaCl (36.50)–CeCl <sub>3</sub> (4.30)–KBF <sub>4</sub> (12.70)	2.5	40		
	KCl (49.69)–NaCl (39.04)–CeCl <sub>3</sub> (4.50)–KBF <sub>4</sub> (6.77)	2.6	50		
	KCl (48.89)–NaCl (39.99)–CeCl <sub>3</sub> (2.34)–KBF <sub>4</sub> (10.78)	2.7	60		
	KCl (13.52)–NaCl (13.00)–CsCl (56.80)–CeCl <sub>3</sub> (4.08)–KBF <sub>4</sub> (12.60)	2.4	40	823	
	KCl (14.10)–NaCl (13.60)–CsCl (59.40)–CeCl <sub>3</sub> (4.50)–KBF <sub>4</sub> (8.40)	2.5	40		
	KCl (14.43)–NaCl (13.87)–CsCl (60.62)–CeCl <sub>3</sub> (4.35)–KBF <sub>4</sub> (6.73)	2.6	50		

и роста новой фазы синтезируемого вещества) закладываются размерные, фазовые, примесные, морфологические, структурные и другие особенности, которые в существенной степени определяют физико-химические и эксплуатационные свойства материалов. Поэтому понятен интерес исследователей к методам синтеза, применяемым при создании нового класса веществ — нанокристаллических материалов.

Для создания новых высокоупорядоченных функциональных наноструктурированных материалов на основе интерметаллидов и тугоплавких

соединений редкоземельных металлов с улучшенными свойствами требуется разработка эффективных методов управления стадиями зарождения и роста фазы интерметаллидов и тугоплавких соединений на основе редкоземельных металлов в ионных расплавах. Задачей будущих исследований должна стать также разработка электрохимических систем и подходов к синтезу сложных по составу композитных микро-, субмикро- и нанопорошков, характеризующихся комплексом практически важных свойств (магнитных, электрических, электрокаталитические).

Анализ современного состояния электрохимического синтеза интерметаллических и тугоплавких соединений на основе редкоземельных металлов в ионных расплавах позволяет предположить (сформулировать) основные направления дальнейшего развития исследований:

- совершенствование существующих и разработка новых более технологичных электролитов для электрохимического синтеза интерметаллидов и тугоплавких соединений редкоземельных металлов;
- разработка процессов синтеза новых классов интерметаллидов и соединений редкоземельных металлов, таких как силикобориды и т. д.
- изучение закономерностей начальных стадий электрокристаллизации и роста кристаллов в процессах электросинтеза интерметаллидов и тугоплавких соединений редкоземельных металлов в ионных расплавах с целью получения материалов функционального и конструкционного назначения с регулируемой дисперсностью, морфологией, нанокристаллических покрытий с заданными свойствами.

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

#### ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Дополнительные материалы для этой статьи доступны по doi 10.31857/S0044460X21010141 для авторизованных пользователей.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Оборонно-промышленный комплекс России: Федеральный справочник / Под ред. Т.В. Киселева. 2014. Т. 10. С. 127.
- 2. *Кудреватых Н.В., Волегов А.С.* Магнетизм редкоземельных металлов и их интерметаллических соединений. Екатеринбург: Урал. унив., 2015. 198 с.
- 3. *Самсонов Г.В.* Тугоплавкие соединения редкоземельных металлов с неметаллами. М.: Металлургия. 1964, 244 с.
- 4. *Итин В.И., Найбороденко Ю.С.* Высокотемпературный синтез интерметаллических соединений. Томск: Томск. унив. 1989, 214 с.
- Vandarkuzhali S., Chandra M., Ghosh S., Samanta N., Nedumaran S., Reddy P.B., Nagarajan K. // Electrochim. Acta. 2014. Vol. 145. P. 86. doi 10.1016/j. electacta.2014.08.069

- 6. *Caravaca C., Tomas M.J., Rosado M.* // J. Nucl. Mater. 2007. Vol. 360. P. 25. doi 10.1016/j.jnucmat.2006.08.009
- 7. *Castrillejo Y., Bermejo M.R., Martinez A.M., Barrado E., Diaz P.* // J. Nucl. Mater. 2007. Vol. 360. P. 32. doi 10.1016/j.jnucmat.2006.08.011
- Matsumiya M., Matsumoto Y.Sh., Miyakonojo M. // Z. Naturforsch. 2004. Vol. 59. P. 711. doi 10.1515/zna-2004-1015
- Gao F., Wang Ch., Liu L., Guo J., Chang Sh., Chang L., Li R., Ouyangn Y. // J. Rare Earths. 2009. Vol. 27. N 6. P. 986. doi 10.1016/S1002-0721(08)60375-0
- Fabian C.P., Luca V., Chamelot P., Massot L., Caravaca C. // J. Electrochem. Soc. 2012. Vol.159. N 4. P.63. doi 10.1149/2.057204jes
- 11. *Masset P, Konings R.M, Malmbeck R., Serp J., Glatz J.P.* // J. Nucl. Mater. 2005. Vol. 344. N 13. P. 173. doi 10.1016/j.jnucmat.2005.04.038
- Li M., Gu Q.Q, Han W., Zhang X.M., Sun Y., Zhang M.L., Yan Y.D. // RSC Adv. 2015. Vol. 5. N 100. P. 82471. doi 10.1039/C5RA12723H
- Tang H., Pesic B. // Electrochim Acta. 2014. Vol. 119.
   P. 120. doi 10.1016/j.electacta.2013.11.148
- 14. Castrillejo Y., Bermejo M.R., Arocas D., Martinez A.M., Barrado E. // Progress in Molten Salt Chemistry. 2000. Vol. 1. P. 143.
- 15. Wang C., Huhi Y., Gao F. // J. Rare Earths. 2013. Vol. 31. N 4. P. 405. doi 10.1016/S1002-0721(12)60295-6
- 16. Sahoo D.K., Satpati A.K. and Krishnamurthy N. // RSC Adv. 2015. Vol. 5. N 42. P. 33163. doi 10.1039/ c4ra15334k
- 17. *Li M., Li W., Han W., Zhang M.* // Chem. J. Chin. Univ. 2014. Vol. 35. N 12. P. 2662.
- Tang H., Yan Y.D., Ren Q., Zhang M L. // J. Rare Earths. 2016. Vol. 34. N 4. P. 428. doi 10.1016/S1002-0721(16)60044-3
- 19. Wu I. // Proc. 25th Symposium on Molten Salt Chemistry. 1993. P. 117.
- 20. Yamamura T., Mhmood M., Maekawa H., Sato Y. // Chem. Sustain. Develop. 2004. Vol. 12. N 1. P. 105.
- Castrillejo Y., Fernandez P., Mdina J., Hernandez P., Barrado E. // Electrochim. Acta. 2011. Vol. 56. N 24. P. 8638. doi 10.1016/j.electacta.2011.07.059
- Masatoshi I. // J. Electrochem. Soc. 1998. Vol. 145.
   N 1. P. 84.
- 23. *Lantelme F.* // J. Electrochem. Soc. 1999. Vol. 146. N 11. P. 4137.
- Bermejo M.R., Gomez J., Mdina J., Martinez A.M., Castrillejo Y. // J. Electroanal. Chem. 2006. Vol. 588. N 2. P. 253. doi 10.1016/j.jelechem.2005.12.031
- 25. Castrillejo Y., Bermejo M.R., Barrado A.I. // Electrochim. Acta. 2005. Vol. 50. N 10. P. 2047. doi 10.1016/j.electacta.2004.09.013

- Konishi H., Nohira T., Ito Y. // Electrochim. Acta. 2002. Vol. 47. N 21. P. 3533. doi 10.1016/S0013-4686(02)00323-7
- Konishi H., Nishikiori T., Nohira T. // Electrochim. Acta. 2003. Vol. 48. N 10. P. 1403. doi 10.1016/S0013-4686(03)00007-0
- 28. *Konishi H., Nohira T., Ito Y.* // Electrochim. Acta. 2003. Vol. 48. P. 563. doi 10.1016/S0013-4686(02)00723-5
- 29. *De Cordoba G., Caravaca C.* // J. Electroanal. Chem. 2004. Vol. 572. N 1. P. 145. doi 10.1016/j. jelechem.2004.05.029
- Vandarkuzhali S., Gogoi N., Ghosh S., Prabhakara B.R., Nagarajan K. // Electrochim. Acta 2012. Vol. 59. N 1. P. 245. doi 10.1016/j.electacta.2011.10.062
- 31. *Kim B.K.*, *Park B.G.* // Electrochim. Acta. 2019. Vol. 295. P. 270. doi 10.1016/j.electacta.2018.10.158
- 32. Castrillejo Y., Bermejo M.R., Pardo R., Martínez A.M. // J. Electroanal. Chem. 2002. Vol. 522. N 2. P. 124. doi 10.1016/S0022-0728(02)00717-9
- Castrillejo Y., Bermejo M.R., Díaz P. // J. Electroanal. Chem. 2005. Vol. 575. N 1. P. 61. doi 10.1016/j. jelechem.2004.08.020
- Castrillejo Y., Bermejo M.R., Díaz P. // J. Electroanal. Chem. 2005. Vol. 579. N 2. P. 343. doi 10.1016/j. jelechem.2005.03.001
- Kuznetsov S.A., Gaune-Escard M. // Proc. VII Int. Symp. Molten Salts Technol. Toulouse, 2005. Vol. 2. P. 855.
- 36. Глаголевская А.Л., Кузнецов С.А., Поляков Е.Г., Стангрит П.Т. // ЖПХ. 1987. Т. 60. № 4. С. 770.
- 37. *Жуковин С.В., Бушуев А.Н., Чернова О.В.* // Деп. ВИНИТИ. 2010. № 575-В2010.
- 38. *Nikolaeva E.V., Bovet A.L., Khokhlov V.A.* // Abstr. Joint Symposium on Molten Salts. Kobe, 2008. P. 243.
- Кушхов Х.Б, Калибатова М.Н., Виндижева М.К., Мукожева Р.А. // Расплавы. 2017. № 2. С. 142.
- 40. *Yexiang T., Guankun L., Qiqin Y.* // J. Rare Earths. 1996. Vol. 14. N 4. P. 275.
- Жуковин С.В., Чернова О.В., Кондратьев Д.А. // Международный научный журнал «Символ науки». 2016. № 4. С. 30.
- 42. Кушхов X Б, Виндижева М К, Карашаева Р А. // Электрохимия. 2006. Т. 42. № 8. С. 924; Kushkhov K.B., Vindizheva M.K., Karashaeva R.A. // Russ. J. Electrochem. 2006. Vol. 42. N 8. P. 830. doi 10.1134/ S1023193506080040
- 43. *Кушхов Х.Б., Жаникаева З.А., Чуксин С.И.* // Расплавы. 2013. № 3. С. 87.
- 44. *Kushkhov Kh.B., Uzdenova A.S., Zhanikaeva Z.A., Chuksin S.I., Shumilov K.A.* // Abstr. Joint Symposium on Molten Salts. Kobe, 2008. P. 115.
- 45. *Кушхов Х.Б., Жаникаева З.А., Чуксин С.И.* // Расплавы. 2009. № 3. С. 50.

- 46. Kushkhov H., Zhanikaeva Z., Chuksin S. // Abstr. Conference on Molten Salts and Ionic Liquids EUCHEM 2006. Hammamet, 2006. P. 263.
- 47. *Кушхов Х.Б, Абазова А.Х., Мукожева Р.А., Виндижева М.К.* // Расплавы. 2017. № 2. С. 153.
- 48. *Кушхов Х.Б., Узденова А.С., Салех М.М.А., Узденова Л.А.* // Расплавы. 2014. № 1. С. 85.
- Kushkhov Kh.B., Uzdenova A.S., Saleh M.M.A., Qahtan A.M.F., Uzdenova L.A. // Am. J. Anal. Chem. 2013. N 4. P. 39. doi 10.4236/ajac.2013.46A006
- 50. Кушхов Х.Б., Узденова А.С., Кахтан А.М.Ф., Узденова Л.А. // Расплавы. 2013. № 5. С. 25.
- 51. *Jia Y.-H.*, *He H.*, *Lin R.-H.*, *Tang H.-B.*, *Wang Y.-Q.* // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2015. Vol. 303. P. 1763.
- 52. Школьников Н., Толыпин Е., Затяцкий Б. // ЖПХ. 1982. № 2. С. 319.
- 53. Николаева Е.В. // Расплавы. 2007. № 6. С. 49.
- 54. *Кушхов Х.Б., Виндижева М.К., Мукожева Р.А., Тлен*копачев М.Р., Калибатова М.Н. // Расплавы. № 1. 2012. C. 50.
- 55. Кушхов Х.Б., Виндижева М.К., Карашаева Р.А., Тленкопачев М.Р. // Электрохимия. 2010. Т. 46. № 6. С. 735; Kushkhov K.B., Vindizheva M.K., Karashaeva R.A., Tlenkopachev M.R. // Russ. J. Electrochem. 2010. Vol. 46. N 6. P. 691. doi 10.1134/ S1023193510060145
- Кушхов Х.Б., Салех М.М.А., Узденова А.С., Тленкопачев М.Р., Узденова Л.А. // Расплавы. 2014. № 3. С. 43.
- 57. *Кушхов Х.Б., Кахтан А.М., Узденова А.С., Тленкопачев М.Р., Узденова Л.А.* // Расплавы. 2014. № 4. С. 60.
- 58. *Кушхов Х.Б., Узденова А.С., Кахтан А.М., Узденова Л.А.* // Докл. Адыгской (Черкесской) Международной академии наук. 2012. Т. 14. № 2. С. 88.
- Кахтан А.М., Кушхов Х.Б., Тленкопачев М.Р., Лигидова М.Н., Шогенова Д.Л., Мукожев Р.А., Виндижева М.К // Изв. КБГУ. 2018. Т. 8. № 1. С. 57.
- Castrillejo Y., Bermejo M.R, Barrado E., Martinez A.M., Daz Arocas P. // J. Electroanal. Chem. 2003. Vol. 545. P.141. doi 10.1016/S0022-0728(03)00092-5
- 61. *Casttrillejo Y., Bermejo M., Martinez A., Diaz P. //* J. Min. Metal. 2003. Vol. 39. N 1–2. P. 109.
- 62. *Николаева Е.В., Бове А.Л., Москаленко Н.И.* // Расплавы. 2008. Т. 6. С. 64.
- 63. Volkovich V.A., Ivanov A.B., Sobolev A.A., Vasin B.D., Griffiths T.R. // ECS Trans. 2014. Vol. 64. N 4. P. 617. doi 10.1149/06404.0617ecst
- 64. Шаповал В.И., Заруцкий И.В., Мальшев В.В., Ускова Н.Н. // Усп. хим. 1999. Т. 68. № 11. С. 1015; Shapoval V.I., Zarutskii I.V., Malyshev V.V., Uskova N.N. // Russ. Chem. Rev. 1999. Vol. 68. P. 925. doi 10.1070/ RC1999v068n11ABEH000470
- 65. *Lantelme F. //* J. Electrochem. Soc. 2001. Vol. 148. N 9. P. 604. doi 10.1149/1.1385819

- Shuqiang Jiao, Hongmin Zhu // J. Hazard. Mater. 2011.
   Vol. 189(3). P. 821. doi 10.1016/j.jhazmat.2011.03.027
- 67. Волков С.В., Грищенко В.Ф., Делимарский Ю.К. Координационная химия солевых расплавов. Киев: Наукова думка, 1977. С. 332.
- 68. *Sytchev J., Kushkhov H.* // Int. Computer Sci. Conf. Miskolc, 2000. P. 69.
- Кушхов Х.Б., Супаташвили Д.Г., Шаповал В.И., Новоселова И.А., Гасвиани Н.А. // Электрохимия. 1990.
   Т. 26. № 3. С. 300.
- 70. *Кузнецов С.А.* // Электрохимия, 1996. Т. 32. № 7. С. 829; *Kuznetsov S.A.* // Russ. J. Electrochem. 1996. Vol. 32. N 7. P. 763.
- Brookes H. C., Gibson P. S., Hills G. J., Narayan N., Wigley A. // Trans. Inst. Metal Finishing. 1976. N 54. P. 191.
- Makyta M., Matiasovsky K., Fellner P. // Electrochim. Acta. 1984. Vol. 29. N 12. P. 1653. doi 10.1016/0013-4686(84)89006-4
- 73. Miller G.T. // J. Electrochem. 1959. Vol. 815. P. 106.
- 74. Taranenko V.I., Zarutskii I.., Shapoval V.I. // Electrochim. Acta. 1992. Vol. 37. N 2. P. 263. doi 10.1016/0013-4686(92)85011-9
- Kellner J.D. // J. Electrochem. Soc. 1973. Vol. 120(6). P. 713.
- Nair K.U., Bose D.K., Gupta C.K. // Process. Extr. Metal. Rev. 1992. Vol. 9. P. 283.
- Newkirk A.E. // Boron, Metallo-Boron Compounds and Boranes. New York: Interscience Publishers, 1964. P. 301.
- 78. Takakharo, H., Kadzutaka, K., Genchita, Yu., Masauzi O. Pat. 4236243 (1966). Japan.
- 79. Egami I., Akasi K., Hang I.C., Ogura H. // 16<sup>th</sup> Meeting of the Electrochemical Society of Japan. 1965. P. 102.
- 80. Danek V., Votava L., Chenkova-Paneirova M., Matisovsky B. // Chem. Zvesti. 1976. Vol. 30. P. 841.
- 81. *Шаповал В.И., Соловьев В.В., Малышев В.В.* // Усп. хим. 2001. Т. 70. № 2. С. 182; *Shapoval V.I., Solov'ev V.V., Malyshev V.V.* // Russ. Chem. Rev. 2001. Vol. 70. N 2. P. 161. doi 10.1070/RC2001v070n02ABEH000619
- 82. Brookes H.S., Cibson P.S., Hills G.T., Naraian N., Wigley D.A. // Trans. Inst. Metal Finishing. 1976. Vol. 54. N 4. P. 191.
- 83. *Polyakova L P., Bukatova G.A., Polyakov E.G.* // J. Electrochem. Soc. 1996. Vol. 143 (10). P. 3178. doi 10.1149/1.1837184
- 84. *Чемезов О.В.* Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Свердловск, 1987. 17 с.
- 85. *Wartenberg H.V.* // Zeit. ganisch. allg. Chem. 1951. Vol. 265. P. 186.
- 86. Stern D.R., McKenna, Q.H. Pat. US 2892763 (1959).

- 87. Делимарский Ю.К., Голов А.Г., Низов А.П., Чернов Р.В. // Укр. хим. ж. 1968. Т. 34. № 12. С. 1227.
- 88. Ляхович Л.С., Ворошнин Л.Г., Щербаков Э.Д. // Металловедение и термическая обработка. 1971. Вып. 7. С. 124; Lyakhovich E.N., Voroshrim L.G., Shcherbakov E.D. // J. Metal. Sci. Heat Treat. 1971. Vol. 13. N 8. P. 647. doi 10.1007/BF00651782
- 89. Делимарский Ю.К., Сторчак Н.Н., Чернов Р.В. // Электрохимия. 1973. Т. 9. № 10. С. 1443.
- 90. *Devyatkin S.V.* // J. Min. Metal. 2003. Vol. 39. N 1–2. P. 303.
- 91. Zhuk S.I., Minchenko L.M., Chemezov O.V., Malkov V.B., Isakov A.V., Zaikov Yu.P. // Chimica Techno Acta. 2014. Vol. 1. N 2. P. 67. doi 10.15826/chimtech.2014.1.2.1047
- 92. *Кузнецова С.В., Долматов В.С., Кузнецов С.А.* // Электрохимия. 2009. Т. 45. № 7. С. 797; *Kuznetsova S.V., Dolmatov V.S., Kuznetsov S.A.* // Russ. J. Electrochem. 2009. Vol. 45. N 7. P. 742. doi 10.1134/ S1023193509070052
- 93. Исаков А.В., Чемезов О.В., Аписаров А.П., Поротникова Н.М, Зайков Ю.П. // Вопр. хим. и хим. технол. 2011. № 4(1). С. 214.
- 94. *Бойко О.И., Делимарский Ю К., Чернов Р.В.* // Укр. хим. ж. 1985. Т. 51(4). С. 385.
- De Lepinay, Bouteillon J., Traore S., Renaud D., Barbier M.J. // J. Appl. Electrochem. 1987. Vol. 17. N 2.
   P. 294. doi 10.1007/BF01023295
- 96. *Sharma I.G., Mukherjee T.K.* // Metal Mater. Trans. 1986. Vol. 17B. P. 395. doi 10.1007/BF02655087
- 97. *Kuznetsov S.A.* Molten Salts: From Fundamentals to Applications / Ed. M. Gaune-Escard. Norwell: Kluwer Acad. Publ., 2002. P. 283.
- 98. *Dolmatov V, Kuznetsov S. //* Met. Abstr. Electrochem. Soc. 2012. N 53. P. 3665. doi 10.1149/MA2012-02/53/3665
- 99. Фроленко Д.Б., Мартемьянова З.С., Барабошкин А.Н., Плаксин С.В. // Расплавы. 1993. № 5. С. 42.
- 100. Фроленко Д.Б., Мартемьянова З.С., Валеев З.И., Барабошкин А.Н. // Электрохимия. 1992. Т. 28. № 12. С. 1737.
- 101. Yang H., Zhang Y., Li Y., Tang G., Jia K. // Proc. Defects and Diffusion Ceramics XI. Switzerland, 2009. P. 33.
- 102. Чемезов О.В., Виноградов-Жабров О.Н., Аписаров А.П., Исаков А.В., Поволоцкий И.М., Мурзакаев А.М., Малков В.Б., Зайков Ю.П. // Перспективные материалы. 2010. № 9. С. 277.
- 103. Chemezov O.V, Vinogradov-Jabrov O.N., Apisarov A.P., Isakov A.V., Plaxin S.V., Malkov .VB., Zaikov Yu.P. // Proc. Silicon for the Chemical and Solar Industry X. 2010. N 7491. P. 71.

- 104. Чемезов О.В., Виноградов-Жабров О.Н., Аписаров А.П, Исаков А.В., Поволоцкий И.М., Мурзакаев А.М., Малков В.Б., Зайков Ю.П. // Тезисы докл. Всерос. конф. «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества». Москва, 2009. С. 27.
- 105. Чемезов О.В., Исаков А.В., Аписаров А.П., Виноградов-Жабров О.Н., Малков В.Б., Москаленко Н.И., Плаксин С.В., Зайков Ю.П. // Тезисы докл. XV Рос. конф. физ. хим. и электрохим. распл. и твердых электролитов. Нальчик, 2010. С. 81.
- Cai Z., Li Y., He X., Liang J. // Metal Mater. Trans. 2010. Vol. 41. N 5. P. 1033. doi 10.1007/s11663-010-9393-1
- 107. Жук С.И., Минченко Л.М., Чемезов О.В., Зайков Ю.П. // Вестн. ТГУ. 2013. Т. 18. № 5. С. 2201.
- Bieber A.L., Massot L., Cibilaro M., Gasseyre L., Taxil P., Chamellot P. // Electrochim. Acta. 2012. Vol. 62.
   P. 282. doi 10.1016/j.electacta.2011.12.039
- 109. *Лякишев Н.П.* Диаграммы состояния двойных металлических систем. М: Машиностроение, 1996.
- 110. Виндижева М.К., Мукожева Р.А., Тленкопачев М.Р., Кушхов Х.Б. // Перспективные материалы. 2010. Вып. 9. С. 255.
- 111. Кушхов Х.Б., Мукожева Р.А., Виндижева М.К., Абазова А.Х., Калибатова М.Н., Бала Б.В. // Тезисы докл. XVI Рос. конф. физ. хим. и электрохим. распл. и твердых электролитов. Екатеринбург, 2013. С. 172.
- 112. Кушхов Х.Б., Виндижева М.К., Мукожева Р.А., Тленкопачев М.Р., Кярова А.Х. // Тезисы докл. XV Рос. конф. физ. хим. и электрохим. распл. и твердых электролитов. Нальчик, 2010. Т. 2. С. 179.
- 113. Шаповал В.И., Малышев В.В., Новоселова И.А., Кушхов Х.Б. // Усп. хим. 1995. Т. 64. № 2. С. 133.
- 114. *Кушхов Х.Б., Чуксин С.И, Жаникаева З.А., Барышникова Н.А.* // Тезисы докл. XV Рос. конф. физ. хим. и электрохим. распл. и твердых электролитов. Нальчик, 2010. С. 182.
- 115. Kushkhov H.B., Vindigeva M.K., Karashaeva R.A., Tlenkopachev M.R., Nafonova M.N. // Joint Symposium on Molten Salts. Kobe, 2008. P. 282.
- 116. Кушхов Х.Б., Узденова А.С., Кахтан А.М.Ф., Салех М.М.А., Узденова Л.А. // Тезисы докл. XVI Рос. конф. физ. хим. и электрохим. распл. и твердых электролитов. Екатеринбург, 2013. Т. 1. С. 179.
- 117. Kushkhov H.B., Karashaeva R.A, Tlenkopachev M.R., Vindizheva M.K., Kyarova A.H. // Joint Symposium on Molten Salts. Kobe, 2008. P. 528.
- 118. Кушхов Х.Б., Виндижева М.К., Мукожева Р.А., Абазова А.Х., Кярова З.Х. // Изв. КБГУ. 2016. Т. 4. № 1. С. 52.

- 119. Kushkhov Kh.B., Uzdenova A.S., Saleh M.M.A., Uzdenova L.A. // SOP Trans. Phys. Chem. 2014. Vol. 1. N 1. P. 23.
- 120. *Кушхов Х.Б., Абазова А.Х., Виндижева М.К., Мукожева Р.А.* // Расплавы. 2014. № 5. С. 54.
- 121. Кушхов Х.Б., Виндижева М.К., Мукожева Р.А., Калибатова М.Н., Абазова А.Х., Кярова З.Х. // Тр. Кольск. НЦ РАН. 2015. № 1. С. 247.
- 122. Кахтан А.М., Салех М.М., Кушхов Х.Б., Тленкопачев М.Р., Лигидова М.Н., Жаникаева З.А. // Извю КБГУ. 2018. Т. 8. № 1. С. 67.
- 123. Кушхов Х.Б., Абазова А.Х., Виндижева М.К., Мукожева Р.А., Кяров А.А., Кярова З.Х. // Изв. КБГУ. 2016. Т. 4. № 1. С. 60.
- 124. *Чуксин С.И.* Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Екатеринбург, 2013. 25 с.
- 125. Ковалевский А.В., Кондратьев Д.А. // Изв. вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2016. Вып. 3. С. 51. doi 10.17073/1997-308X-2016-3-51-57
- Ковалевский А.В., Илющенко Н.Г., Варкин В.Н., Сорокина В.В. // Изв. вузов. Цветная металлургия. 1988. №5. С. 20.
- 127. Edwar M. // New Front. Rare Earth Sci. And Appl. Proc. Int. Conf. Bejing, 1985. Vol. 2. P. 1099.
- 128. *Guankun L., Yexiang T., Huichan H.* // J. Rare Earths. 1997. Vol. 15. N 4. P. 271.
- 129. *Konishi H., Nohira T., Ito Y.* // Electrochim. Acta. 2003. Vol. 48. N 5. P. 563. doi 10.1016/S0013-4686(02)00723-5
- 130. *Konishi H., Usui T., Nohira T.* // J. Phys. Conf. Ser. 2009. Vol. 165. P. 4.
- Yasuda K., Kobayashi S., Nohira T. // Electrochim. Acta. 2013. Vol. 106. P. 293. doi 10.1016/j.electacta.2013.05.095
- Zhu D.R, Yang Q., Qiu K. // J. Electroplating & Finishing. 1994. Vol. 13. N 4. P. 1.
- Liu L., Tong Y., Yang Q. // Rare Metals. 2000. Vol. 19.
   P. 237.
- 134. *Guo C.-Y., Wang J.-C.,. Chen B.-Q., Wang J.-G.* // Nonferrous Metal Soc. 2005. Vol. 15. N 5. P. 1190.
- Iida T., Nohira T. and Ito Y. // Electrochim. Acta.
   2003. Vol. 48. N 17. P. 2517. doi 10.1016/S0013-4686(03)00293-7
- Iida T., Nohira T., Ito Y. // Electrochim. Acta. 2003. Vol. 48. N 7. P. 901. doi 10.1016/S0013-4686(02)00786-7
- Takeda O., Ideno T., Hoshi M., Sato Y // Met. Abstr. Electrochem. Soc. 2008. N 49. P. 3057. doi 10.1149/ MA2008-02/49/3057
- 138. Кушхов Х.Б., Мукожева Р.А., Виндижева М.К., Узденова А.С., Тленкопачев М.Р., Абазова А.Х. Пат. 2466090 (2012). РФ.

- 139. Кушхов Х.Б., Мукожева Р.А., Виндижева М.К., Абазова А.Х. Пат. 2540277 (2015). РФ.
- 140. Ковалевский В.А. // Тезисы докл. IX Всесоюзн. конф. по физической химии и электрохимии ионных расплавов и твердых электролитов. Свердловск, 1987. Т. 1. С. 77.
- 141. *Лебедев В.А, Ефремов В.В., Кобер В.И.* Сплавы редких металлов с особыми физико-химическими свойствами. М.: Наука, 1975. С. 96.
- 142. *Yamamura T., Mhmood M., Maekawa H. and Sato Y. //* Chem. Sustainable Dev. 2004. Vol. 12. P. 105.
- 143. Толстобровов И.В., Елькин О.В., Бушуев А.Н., Кондратьев Д.А. Пат. 2615668 (2017). РФ.
- 144. *Qiqin Y.* // Proc. 6th Int. Symp. Molten Salt Chem. Technol. Shanghai, 2001. P. 383.
- 145. Su Y.Z., Yang Q.Q., Liu G.K. // J. Rare Earths. 2000. Vol. 18. P. 34.
- 146. *Самоделкина О.В.* Автореф. ... канд. хим. наук. Екатеринбург, 2004. 22 с.
- 147. *Сорока В.В.* Автореф. ... канд. хим. наук. Свердловск, 1988. 17 с.
- 148. Ковалевский А.В., Сорока В.В. // Тезисы докл. XI конф. по физической химии и электрохимии расплавленных и твердых электролитов. Екатеринбург, 1998. Т. 1. С. 227.
- 149. *Ковалевский А.В., Сорока В.В.* // Расплавы. 1988. Т. 2. № 6. С. 28.
- 150. Bukatova G.A., Kuznetsov S.A. // Electrochem. Commun. 2005. Vol. 73. N 8. P. 208.
- 151. *Букатова Г.А., Кузнецов С.А., Гон-Эскар М.* // Электрохимия. 2007. Т. 43. № 8. С. 978. *Bukato-va G.A., Kuznetsov S.A., Gaune-Escard M.* // Russ. J. Electrochem. 2007. Vol. 43. N 8. P. 929. doi 10.1134/ S1023193507080113
- 152. *Толстобров И.В., Елькин О.В.* // Вестн. технол. унив. Казань. 2016. Т. 19. № 15. С. 103.
- 153. *Кушхов Х.Б., Карданова Р.А.* // Изв. вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2016. № 2. С. 9. doi 10.17073/1997-308X-2016-2-9-14
- 154. *Кушхов Х.Б., Карданова Р.А.* // Тр. Кольск. НЦ РАН. 2015. №5. С. 243.
- 155. *Кушхов Х.Б., Карданова Р.А.* Пат. 2621508 (2017). РФ.
- 156. *Кушхов Х.Б., Асанов А.М., Шогенова Д.Л.* Пат. 2514237 (2014). РФ.
- 157. *Кушхов Х.Б.*, *Карданова Р.А.*, *Хасанов В.В.*, *Борукаева И.А.* // Расплавы. 2018. № 3. С. 336. doi 10.7868/S0235010618030106
- 158. Кушхов Х.Б., Мукожева Р.А., Виндижева М.К., Абазова А.Х., Маржохова М.Х. Пат. 2695346 (2019). РФ.
- 159. Andrieux L. // Ann. Chim. 1929. Vol. 12. P. 422.

- Stackelberg M., Neuman F. // J. Phys. Chem. (B). 1932.
   Vol. 19. P. 314.
- Bertaut F., Blume P. // Acta Cryst. 1954. Vol. 7. P. 81. doi 10.1107/S0365110X54000151
- Post B., Moskovitz D., Glaser F. // J. Chem. Soc. 1956.
   Vol. 78. P. 1800.
- Bukatova G., Kuznetsov S. // Electrochem. Commun. 2005. Vol. 7. N 6. P. 637. doi 10.1016/j.elecom.2005.04.003
- Berchmans L.J., Visuvasam A., Angappan S., Subramanian C., Suri A.K. // Ionics. 2010. Vol. 16. P. 833. doi 10.1007/s11581-010-0469-3.
- 165. Самсонов Г.В. // Усп. хим. 1962. Т. 31. № 12. C. 1478; Samsonov G.V. // Russ. Chem. Rev. 1962. Vol. 31. N 12. P. 702. doi 10.1070/RC1962v-031n12ABEH001333
- Dodero M. // Compt. Rendus. Seances Del'Acad. Sci. 1934. Vol. 109. P. 566
- 167. *Кушхов Х.Б., Виндижева М.К., Мукожева Р.А., Калибатова М.Н.* // Изв. вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2014. № 2. С. 11. doi 10.17073/1997-308X-2014-2-730-731
- 168. Кушхов Х.Б., Виндижева М.К., Мукожева Р.А., Тленкопачев М.Р., Калибатова М.Н. // Изв. КБГУ. 2013. Т. 3. № 3. С. 31.
- 169. Кушхов Х.Б., Виндижева М.К., Узденова А.С., Мукожева Р.А., Тленкопачев М.Р., Нафонова М.Н. Пат. 2477340 (2013). РФ.
- 170. Kushkhov H.B., Mukozheva R.A., Vindizheva M.K., Abazova A.H., Tlenkopachev M.R. // J. Mater. Sci. Chem. Eng. 2014. N 2. P. 57. doi 10.4236/msce.2014.21010
- 171. Кушхов Х.Б., Жаникаева З.А., Адамокова М.Н., Чуксин С.И. Пат. 2393115 (2010). РФ.
- 172. Кушхов Х.Б., Жаникаева З.А., Адамокова М.Н., Чуксин С.И. Пат. 2389684 (2010). РФ.
- 173. *Кушхов Х.Б.*, *Узденова А.С.*, *Кахтан А.М.*, *Салех М.М.А.*, *Козырева М.Р.* // Тезисы докл. XV Рос. конф. физ. хим. и электрохим. распл. и твердых электролитов. Нальчик, 2010. Т. 2. С. 185.
- 174. Кушхов Х.Б., Узденова А.С. Мукожева Р.А., Виндижева М.К., Салех М.М.А. Пат. 2507314 (2014). РФ.
- 175. Кушхов Х.Б., Узденова, А.С. Салех, М.М.А. Узденова, Л.А. Пат. 2466217 (2012). РФ.
- 176. Kushkhov Kh.B., Uzdenova A.S., Qahtan A.M.F., Tlenkopachev M.R., Uzdenova L.A. // SOP Trans. Phys. Chem. 2014. Vol. 2. N 1. P. 9.
- 177. Кушхов Х.Б., Узденова А.С., Кахтан А.М.Ф., Узденова Л. А. Пат. 2510630 (2014). РФ.
- 178. Кушхов Х.Б., Мукожева Р.А., Виндижева М.К., Абазова А.Х. Пат. 2539523 (2015). РФ.

### Electrochemical Synthesis of Intermetallic and Refractory Compounds Based on Rare Earth Metals in Ionic Melts: Achievements and Prospects

Kh. B. Kushkhov and M. R. Tlenkopachev\*

H.M. Berbekov Kabardino-Balkarian State University, Nalchik, 360004 Russia
\*e-mail: tlenkopachev83@mail.ru

Received September 22, 2020; revised November 9, 2020; accepted November 20, 2020

The review is devoted to the electrochemical synthesis of intermetallic and refractory compounds of rare earth metals with metals of the iron triad, boron, and silicon in ionic melts. The results of studies of the electrochemical behavior of chloride complexes of lanthanides, iron, cobalt, nickel, as well as fluoroborate and fluorosilicate ions in chloride and chloride-fluoride melts are presented. The features of the processes of joint electroreduction of rare-earth metal ions with metal ions of the iron triad, fluoroborate and fluorosilicate ions are considered. The optimal parameters of electrosynthesis of binary and ternary compounds based on rare earth metals are given. The prospects for the development of high-temperature electrochemistry of rare-earth metals and technological solutions in the field of electrosynthesis of rare-earth metal compounds from molten salt media are outlined.

**Keywords:** intermetallic compounds, ionic melt, electroreduction, electrosynthesis, refractory compounds, rare earth metals

### **КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ**

УДК. 546.07. 271.882

### СИНТЕЗ НАНОЧАСТИЦ ДИБОРИДА НИОБИЯ ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ АМОРФНОГО БОРА С НИОБИЕМ В ИОННЫХ РАСПЛАВАХ КСІ И Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>

© 2021 г. С. Е. Кравченко, А. А. Винокуров, Н. Н. Дремова, С. Е. Надхина, С. П. Шилкин\*

Институт проблем химической физики Российской академии наук, пр. Академика Семенова 1, Черноголовка, 142432 Россия \*e-mail: ssp@icp.ac.ru

Поступило в Редакцию 21 сентября 2020 г. После доработки 13 октября 2020 г. Принято к печати 15 октября 2020 г.

Синтезированы близкие к сферическим наноразмерные частицы диборида ниобия со средним диаметром 65 нм при взаимодействии аморфного бора с порошком ниобия при 1073 К в атмосфере аргона в ионных расплавах КСl и Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> (в автоклаве, давление аргона – 4 МПа, длительность взаимодействия – 32 ч).

**Ключевые слова:** наночастица, диборид ниобия, аморфный бор, порошок ниобия, высокоэнергетическое разрушение, гидридное диспергирование

**DOI:** 10.31857/S0044460X21020153

Диборид ниобия  ${\rm NbB_2}$  обладает высокой температурой плавления, термодинамической стабильностью, высокими значениями твердости, прочности, износоустойчивости, тепло- и электропроводности, химической и коррозионной инертностью, в силу чего находит применение в различных областях современной промышленности [1, 2].

Для синтеза наночастц NbB<sub>2</sub> обычно используют методики, разработанные для получения диборидов переходных металлов IV–VI групп: высокотемпературный твердофазный синтез из элементов, боротермическое восстановление различных оксидов и солей ниобия, карботермическое восстановление оксидов ниобия и бора или восстановление оксидов ниобия и бора магнием, взаимодействие хлоридов ниобия с борогидридами щелочных металлов при повышенных температурах и давлениях, механохимический синтез, химическое осаждение из паровой фазы [3–10].

В качестве альтернативного способа получения наночастиц  $NbB_2$  в настоящей работе рассматривается так называемый бестоковый метод [11],

основанный на бестоковом переносе бора на металл в ионных расплавах различного химического состава и строения по методикам, ранее разработанным для получения наночастиц  ${\rm TiB_2}$  и  ${\rm VB_2}$  [12, 13]. Применение ионных расплавов в качестве реакционной среды из-за особенностей их строения и свойств позволяет получать бориды металлов в виде высокодисперсных порошков.

Нами синтезированы наночастицы  $NbB_2$  при взаимодействии аморфного бора с порошком ниобия в ионных расплавах КСl и  $Na_2B_4O_7$  в атмосфере аргона с давлением 4 МПа при 1073 К и продолжительности взаимодействия 32 ч. Полученный диборид ниобия, по результатам химического и энергодисперсионного анализа, имеет состав  $NB_{1.97-2.01}O_{0.01-0.03}$ , следов водорода и хлоридионов в нем не обнаружено. По данным РФА, диборид ниобия кристаллизуется в гексагональной сингонии (пространственная группа P6/mmm, структурный тип  $AlB_2$ , a 0.3100–0.3104, c 0.3278–0.3280 нм), параметры решетки согласуются с литературными данными.

Средние диаметры (d, нм) полученных из расплавов частиц NbB2 (по данным электронно-микроскопических и рентгенографических исследований, а также по результатам измерения удельной поверхности) и области их когерентного рассеивания ( $D_{hkl}$ , нм) представлены ниже:

 $NbB_2$  из  $Na_2B_4O_7d\sim65$  (электронная микроскопия),  $\sim67$  $(S_{\rm VII} 13.0 \,{\rm M}^2/\Gamma) \, D_{hkl} \sim 60$ 

NbB₂ из KCl 
$$d$$
 ~64 (электронная микроскопия), ~67 
$$(S_{\rm VZ}\,13.0~{\rm M}^2/\Gamma)\,D_{hkl}{\sim}59$$

Независимо от химического состава и природы ионного расплава средний диаметр частиц порошка NbB<sub>2</sub> близок к 65 нм.

Наблюдаемый перенос В на Nb в ионном расплаве Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> или KCl, согласно представлениям [11], можно объяснить образованием ионов низшей валентности  $B^{2+}$  по реакции (1) и их взаимодействием с ниобием с образованием NbB2 по реакции (2).

$$B + 2B_{\text{расплав}}^{3+} \longleftrightarrow B_{\text{расплав}}^{2+}, \tag{1}$$

$$3B_{\text{расплав}}^{2+} + Nb \rightarrow B_{\text{расплав}}^{3+} + NbB_2. \tag{2}$$

Для уточнения качественного состава поверхности наночастиц NbB<sub>2</sub> регистрировали их рентгеновские фотоэлектронные спектры, согласно которым основной компонент порошков – NbB<sub>2</sub>, энергия связи электронов на уровне Nb  $3d_{5/2}$  равна  $203.4 \, \mathrm{эB}$  и на уровне В  $1s - 188.4 \, \mathrm{эB}$ , что согласуется с литературными данными. Наряду с линиями, характерными для диборида ниобия, присутствуют слабые линии, соответствующие оксиду бора и оксиду ниобия Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Перед проведением реакции аморфного бора с порошком ниобия в ионном расплаве предварительно получали порошок ниобия с размером частиц 10–15 мкм нагреванием коммерческого порошка ниобия с размером частиц ~45 мкм при 1173 К в вакууме  $1.3 \times 10^{-1}$  Па и подвергали его 5 циклам гидрирования-дегидрирования [14]. Затем полученный порошок Nb и аморфный бор в стехиометрическом количестве (1:2, г-ат) смешивали и активировали в шаровой планетарной мельнице Pulverisette 6 (шары из ниобия, шаровая загрузка 1:10, скорость вращения 400 об/мин, время обработки 40 мин) в атмосфере аргона при комнатной

(9.21 г) и В (2.16 г) вместе с Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> или КСl (по

ЖУРНАЛ ОБШЕЙ ХИМИИ том 91 № 2 2021

температуре. Активированную смесь порошкообразных Nb

14.0 г) в кварцевой ампуле помещали в реактор автоклав из нержавеющей стали - в атмосфере аргона высокой чистоты. Реактор вакуумировали до остаточного давления  $1.3 \times 10^{-1}$  Па, заполняли аргоном под давлением 4 МПа и нагревали 32 ч при 1073 К. Затем реактор охлаждали до комнатной температуры и выгружали реакционную смесь. Спек измельчали и последовательно обрабатывали дистиллированной водой, этиловым спиртом, ацетоном и вакуумировали до остаточного давления  $1.3 \times 10^{-1}$  Па. Полученный порошок снова помещали в реактор, обрабатывали водородом в проточном режиме под давлением 5 МПа при 373 К, вакуумировали при комнатной температуре до остаточного вакуума 1.3×10<sup>-1</sup> Па и выгружали из реактора в атмосфере аргона. Все последующие работы с полученным таким образом диборидом ниобия, включая отбор проб на анализ, проводили в атмосфере аргона.

Рентгенофазовый анализ (РФА) полученных наночастиц NbB<sub>2</sub> проводили на дифрактометре АДП-2 (монохроматическое  $CuK_{\alpha}$ -излучение). Погрешность определения периодов кристаллической решетки NbB2 не превышала 0.0003 нм. По порошковым дифрактограммам оценивали области когерентного рассеивания  $D_{hkl}$  в направлении, перпендикулярном плоскости hkl, по формуле Шеpepa (3).

$$D_{hkl} = k\lambda/\beta_{hkl} \cdot \cos \theta_{hkl}. \tag{3}$$

Здесь k – коэффициент анизотропии, который был принят равным 0.9;  $\lambda$  – длина волны рентгеновского излучения ( $\lambda_{\text{Си}K_a}$  1.54178 Å),  $\theta$  – дифракционный угол, β – ширина дифракционного пика на половине его высоты (в радианах).

Электронно-микроскопические исследования и рентгеновский энергодисперсионный анализ проводили на комплексе приборов, состоящем из растрового сканирующего автоэмиссионного электронного микроскопа Zeiss Supra 25 и рентгеноспектральной установки INCA x-sight. Рентгеновские фотоэлектронные (РФЭ) спектры регистрировали на электронном спектрометре для химического анализа PHOIBOS 150 MCD. Удельную поверхность образцов (S) определяли на анализаторе Quadrasorb SI. Источником водорода с чистотой не менее 99.999% служил автономный лабораторный генератор водорода, содержащий в качестве рабочего материала гидридные фазы на

основе интерметаллидов LaNi $_5$  и TiFe, принцип действия которого подробно описан [15].

Химический состав наночастиц  $NbB_2$  определяли по стандартным аналитическим методикам, а также по результатам рентгеновского энергодисперсионного анализа.

#### ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена в рамках государственного задания (№ госрегистрации АААА-А19-119061890019-5) с использованием оборудования Аналитического центра коллективного пользования Института проблем химической физики РАН.

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Carenco S., Portehault D., Boissiere C., Mezailles N., Sanchez C. // Chem. Rev. 2013. Vol. 113. N 10. P. 7981. doi 10.1021/cr400020d
- 2. Andrievski R.A., Khatchoyan A.V. Nanomaterials in Extreme Environments, Fundamentals and Applications. Berlin: Springer Int. Publ., 2016. 107 p. doi 10.1007/978-3-319-2533-2
- 3. Jha M., Ramanujachary K.V., Lofland S.T., Gupta G., Ganguli A.K. // Dalton Trans. 2011. Vol. 40. P. 7879. doi 10.1039/c1dt10468c
- Gai P., Yang Z., Shi L., Chen L., Zhao A., Gu Y., Qian Y. // Mater. Lett. 2005. Vol. 59. P. 3550. doi 10.1016/j.matlet.2005.07.051

- Ma J., Du Y., Wu M., Li G., Feng Z., Guo M., Sun Y., Song W., Lin M., Guo X. // J. Alloys Compds. 2009. Vol. 468. P. 473. doi 10.1016/j.jallcom.2008.01.021
- Jothi P.R., Yubuta K., Fokwa B.P.T. // Adv. Mater. 2018. Vol. 30. N 14. P. 1704181-1. doi 10.1002/ adma.201704181
- 7. Portehaut D., Devis S., Beaunier P., Gervais C., Giordano C., Sanchez C., Antonietti M. // Angew. Chem. 2011. Vol. 50. P. 3262. doi 10.1002/ange.201006810
- 8. *Jafari M., Tajizadegan H., Golabgir M.H., Chami A., Torabio O. //* Int. J. Refr. Met. Hard Mater. 2015. Vol. 50. P. 86. doi 10.1016/j.ijrmhm.2014.10.017
- 9. *Balci Ö., Aĝaoĝullari D., Övecoĝlu M.L., Duman I. //*Trans. Nonferrous Met. Soc. China. 2016. Vol. 26. P.747. doi 10.1016/S1003-6326(16)64165-1
- Gupta A., Singhal V., Pandey O.P. // J. Alloys Compd. 2018. Vol. 736. P. 306. doi 10.1016/j. jallcom.2017.10.257
- 11. Илющенко Н.Г., Анфиногенов А.И., Шуров Н.И. Взаимодействие металлов в ионных расплавах. М.: Наука, 1991. 176 с.
- 12. Волкова Л.С., Шульга Ю.М., Шилкин С.П. // ЖОХ. 2012. Т. 82. Вып. 5. С. 709; Volkova LS., Shulga Yu.M., Shilkin S.P. // Russ. J. Gen. Chem. 2012. Vol. 82. N 5. P.819. doi 10.1134/S1070363212050027
- 13. Кравченко С.Е., Домашнев И.А., Дремова Н.Н., Винокуров А.А., Шилкин С. П. // Неорг. матер. 2019. Т. 55. № 5. С. 481; Kravchenko S.E., Domashnev I.A., Dremova N.N., Vinokurov A.A., Shilkin S.P. // Inorg. Mater. 2019. Vol. 55. № 5. P.443. doi 10.1134/S002016851905011X
- Fokin V.N., Fokina E.E., Tarasov B.P., Shilkin S.P. // Int. J. Hydrogen Energy. 1999. Vol. 24. N 2–3. P. 111. doi 10.1016/S0360-3199(98)00070-6
- 15. Фокин В.Н., Фокина Э.Э., Шилкин С.П. // ЖОХ. 1996. Т. 66. Вып. 8. С. 1249.

## Synthesis of Niobium Diboride Nanoparticles Through Reaction of Amorphous Boron with Niobium in KCl and Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> Ionic Melts

S. E. Kravchenko, A. A. Vinokurov, N. N. Dremova, S. E. Nadkhina, and and S. P. Shilkin\*

Institute of Problems of Chemical Physics of the Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, 142432 Russia
\*e-mail: ssp@icp.ac.ru

Received September 21, 2020; revised October 13, 2020; accepted October 15, 2020

Close to spherical nanosized particles of niobium diboride with an average diameter of 65 nm were synthesized through the reaction of amorphous boron with niobium powder at 1073 K in an argon atmosphere in ionic melts KCl and  $Na_2B_4O_7$  (autoclave, argon pressure of 4 MPa, 32 h).

**Keywords:** nanoparticle, niobium diboride, amorphous boron, niobium powder, high-energy destruction, hydride dispersion