

СОДЕРЖАНИЕ

Том 92, номер 8, 2022

- Синтез и анальгетическая активность метил-2-{{(2Z)-4-арил-2-гидрокси-4-оксобут-2-еноил}амино}бензоатов
В. Л. Гейн, О. В. Назарец, А. В. Романова, О. В. Бобровская, Р. Р. Махмудов 1163
- Синтез 1,3-диоксациклоалкилсодержащих азоксибензолов
Е. С. Спесивая, И. А. Лупанова, Дж. Н. Конишина, В. В. Конишин 1168
- Однореакторный синтез и антимикробная активность О-алкилгидразинкарботиоатов
В. Н. Юсковец, Е. П. Ананьева, Ю. А. Труханова, Н. М. Чернов, И. П. Яковлев, Г. В. Ксенофонтова 1175
- Особенности кристаллизации индолинового спиропирана с катионным заместителем
А. Д. Пугачев, В. В. Ткачев, А. С. Козленко, И. В. Ожогин, М. Б. Лукьянова, В. С. Дмитриев, С. М. Алдошин, Б. С. Лукьянов 1181
- Молекулярный иод как оптимальный катализатор миграции алкена в сесквитерпеновых лактонах в затрудненное эндо-положение
А. В. Семаков, В. К. Брель 1190
- Хемоэнзимный синтез сложных эфиров флавоноидов
С. В. Печинский, А. Г. Курегян, Э. Т. Оганесян 1200
- Регрессионно-классификационный алгоритм скрининга антирадикальной активности флавоноидов и родственных соединений
Н. И. Белая, А. В. Белый, И. Н. Щербаков, Е. А. Будникова 1208
- Несимметричный триподальный фосфиноксид с триазольными группами: синтез и молекулярная структура
О. В. Быховская, И. Ю. Кудрявцев, Т. В. Баулина, М. П. Пасечник, А. В. Вологжанина, А. Г. Матвеева, А. А. Моисеева, В. К. Брель 1221
- Тиофосфорилзамещенные натриевые соли рицинолевой кислоты
Н. П. Шапкин, И. Г. Хальченко, Н. В. Маслова, В. Г. Савченко, Э. А. Токарь, Е. М. Заяц 1232
- Супрамолекулярная структура и водородное связывание N,N'-бис(трифторметилсульфонил)амидов дикарбоновых кислот
Н. Н. Чипанина, Л. Л. Толстикова, Б. А. Шаинян 1240
- Механизм реакции трис(триметилсилил)силана с озоном
С. А. Грабовский 1247
- N-[Хлор(диметил)силилметил]-N-метиламид пивалеовой кислоты: синтез и строение
Н. Ф. Лазарева, И. В. Стерхова 1254
- Дизайн постметаллоценовых каталитических систем арилиминного типа для полимеризации олефинов: XIX. Синтез N-(4-аллилокси-2,3,5,6-тетрафторфенил)салицилальдиминол и их комплексов с дихлоридом титана(IV)
И. В. Олейник, И. И. Олейник 1263
- Синтез, строение и люминесцентные свойства иодидных кластерных комплексов меди(I) с диалкилцианамидными лигандами
Ю. Н. Тойка, А. С. Мерещенко, Г. Л. Старова, Н. А. Бокач 1275

Реакция металлообмена окта(4-бромфенил)тетраазапорфирина Mg(II) с хлоридом олова(II) в ДМСО и ДМФА <i>С. В. Звездина, Н. Ж. Мамардашвили</i>	1284
Экстракция актинидов и лантанидов из азотнокислых растворов полифосфинил бензолами <i>А. Н. Туранов, В. К. Карандашев, О. И. Артюшин, Г. В. Костикова, А. М. Федосеев, В. К. Брель</i>	1289
Фазовые превращения диоксида циркония и рост кристаллитов в процессе термической обработки системы $ZrO_2(CeO_2, Y_2O_3)-La_{0.85}Y_{0.15}Al_{11}O_{18}-Al_2O_3$ <i>А. Ю. Бугаева, Л. Ю. Назарова, В. А. Белый, Ю. И. Рябков</i>	1299
Атомно-слоевое осаждение и термические превращения алюминий-ванадиевых оксидных тонких пленок <i>А. И. Абдулагатов, А. М. Максумова, Д. К. Палчаев, М. Х. Рабаданов, И. М. Абдулагатов</i>	1310

СИНТЕЗ И АНАЛЬГЕТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ МЕТИЛ-2-{{(2Z)-4-АРИЛ-2-ГИДРОКСИ-4-ОКСОБУТ- 2-ЕНОИЛ}АМИНО}БЕНЗОАТОВ

© 2022 г. В. Л. Гейн^{а,*}, О. В. Назарец^а, А. В. Романова^а, О. В. Бобровская^а, Р. Р. Махмудов^б

^а Пермская государственная фармацевтическая академия, ул. Полевая 2, Пермь, 614990 Россия

^б Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, 614990 Россия

*e-mail: geinvl48@mail.ru

Поступило в редакцию 30 мая 2022 г.

После доработки 30 мая 2022 г.

Принято к печати 10 июня 2022 г.

Взаимодействие метиловых эфиров ароилпировиноградных кислот с метил 2-аминобензоатом (метиловым эфиром антраниловой кислоты) в ледяной уксусной кислоте в присутствии безводного натрия ацетата приводит к метил-2-{{(2Z)-4-арил-2-гидрокси-4-оксобут-2-еноил}амино}бензоатам. Изучена анальгетическая активность синтезированных соединений.

Ключевые слова: метиловые эфиры ароилпировиноградных кислот, метил-2-{{(2Z)-4-арил-2-гидрокси-4-оксобут-2-еноил}амино}бензоаты, метиловый эфир антраниловой кислоты, анальгетическая активность

DOI: 10.31857/S0044460X22080017, **EDN:** INPHWK

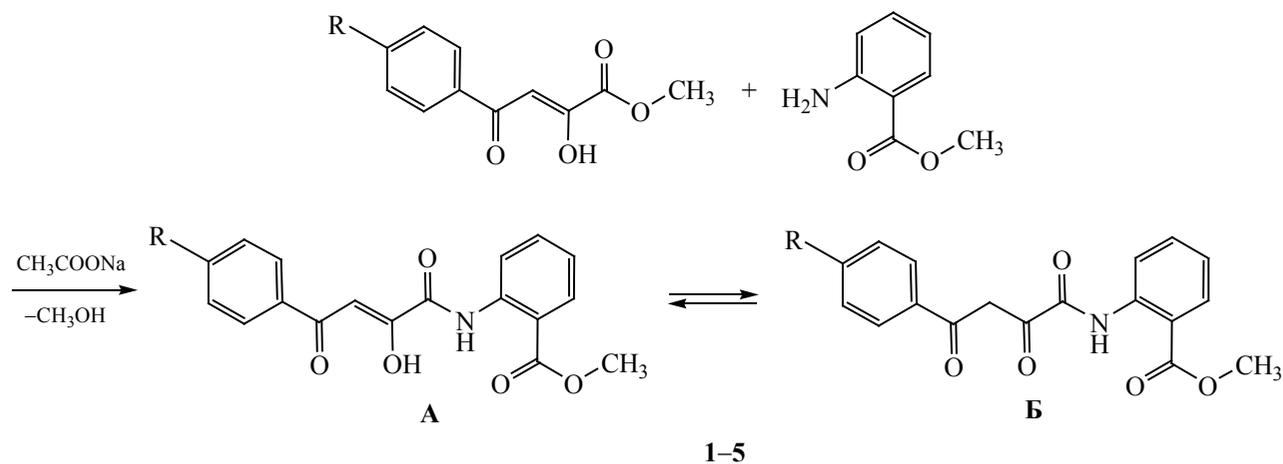
Создание новых высокоэффективных лекарственных средств – актуальная проблема фармацевтической науки, для решения которой предпринимается синтез и поиск соединений, обладающих биологической активностью. Среди производных антраниловой кислоты обнаружены вещества, проявляющие различные виды биологической активности. Соединения этого ряда, преимущественно N-замещенные антраниловой кислоты, обладают выраженной противомикробной [1], противовирусной [2], противовоспалительной [3], анальгетической [4] и другими видами активности. Метиловый эфир антраниловой кислоты и его производные больше известны как важные компоненты в косметической и пищевой промышленности [5], однако они обладают и некоторыми полезными для фармации свойствами, например, кардиотонической [6] и антиандрогенной активностью [7].

В связи с этим нами получены ранее неизвестные N-замещенные амиды 4-арил-2-гидрокси-4-оксобут-2-еновых (ароилпировиноградных

кислот) с остатком метилового эфира антраниловой кислоты в амидном фрагменте и изучена их анальгетическая активность. Метил-2-{{(2Z)-4-арил-2-гидрокси-4-оксобут-2-еноил}амино}бензоаты **1–5** легко образуются (через 10–15 мин) с достаточно хорошими выходами (62–87%) при кипячении метиловых эфиров ароилпировиноградных кислот с метил 2-аминобензоатом (метиловым эфиром антраниловой кислоты) в ледяной уксусной кислоте в присутствии эквивалентного количества безводного натрия ацетата [8, 9] (схема 1).

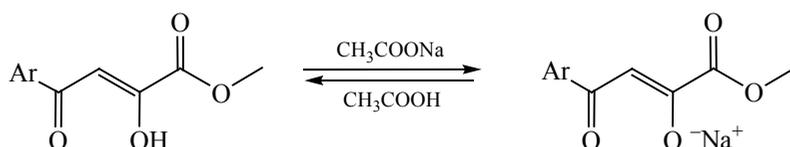
Соединения **1–5** – светло-желтые кристаллические вещества, растворимые в ДМФА, ДМСО, при нагревании – в уксусной кислоте, диоксане, ацетонитриле и нерастворимые в воде. В ИК спектрах соединений **1–5** наблюдаются полосы валентных колебаний связи N–H (3250–3228 см⁻¹), гидроксильной группы (3208–3118 см⁻¹), сложноэфирной, амидной и кетонной карбонильных групп (1707–1698, 1703–1698 и 1620–1610 см⁻¹ соответственно).

Схема 1.



R = H (1), Cl (2), F (3), Br (4), Me (5).

Схема 2.



В спектрах ЯМР ^1H соединений **1–5**, кроме сигналов ароматических протонов, присутствуют синглет трех протонов метоксигруппы (3.87–3.94 м. д.), метинового протона (7.16–7.47 м. д.), протонов группы $\text{NH}_{\text{кетон}}$ (дикетоформа, 11.94–12.00 м. д.) и $\text{NH}_{\text{енол}}$ (енольная форма, 12.18–12.26 м. д.).

По данным ЯМР ^1H , соединения **1**, **3** и **5** существуют в двух таутомерных формах **А** и **Б**. Сигнал низкой интенсивности при 4.58–4.68 м. д. принадлежит β -метиленовой группе дикетоформы. Судя по соотношению величин интегральной интенсивности сигналов β -метиленовой группы и метинового протона, в полученных соединениях преобладает енольная форма **А** (~80–100%), которая, по данным ЯМР, имеет *Z*-конфигурацию, а на кетонную форму **Б** приходится ~0–20%. Соединения **2** и **4** в $\text{DMSO-}d_6$ енолизуются на 100% и находятся в форме **А**. Отсутствие в спектрах ЯМР ^1H сигнала

протона енольной гидроксильной группы, по-видимому, объясняется его значительным уширением в результате обменных процессов, как и у других производных ароилпировиноградных кислот [10, 11]. Все полученные соединения в реакции со спиртовым раствором хлорида железа(III) дают темно-красное окрашивание, что подтверждает присутствие енольной гидроксильной группы в их структуре.

В масс-спектрах соединений **1–5** присутствуют пики молекулярных ионов, подтверждающие указанную структуру.

Исключительное образование амидов **1–5**, по-видимому, происходит [8] вследствие обменного взаимодействия (схема 2) ацетата натрия с енольной формой исходного эфира ароилпировиноградной кислоты. В еноляте натрия карбонильная группа в α -положении дезактивирована и облегчается атака первичной аминогруппы ме-

тил-2-аминобензоата по сложноэфирному карбонилу.

Соединения **1–5** испытывали на аналгетическую активность методом термического раздражения «горячая пластина». Результаты испытаний представлены в табл. 1.

Как видно из представленных данных, все анализируемые соединения проявляют выраженное аналгетическое действие и превосходят по аналгетической активности эталон сравнения метамизол натрия. Наиболее высокое аналгетическое действие оказывает соединение **1**, не имеющее заместителей в бензольных циклах.

Таким образом, разработана препаративная методика синтеза метил 2-[[*(2Z)*-4-арил-2-гидрокси-4-оксобут-2-еноил]амино]бензоатов и установлено, что все полученные соединения обладают выраженной аналгетической активностью.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ^1H записаны на приборе Bruker Avance III HD (400 МГц) в $\text{DMSO}-d_6$, внутренний стандарт – ТМС. ИК спектры снимали на ИК Фурье-спектрометре IRAffinity-1 Shimadzu в таблетках KBr. Масс-спектры высокого разрешения записаны на масс-спектрометре Shimadzu Nexera X2 LCMS-9030. Элементный анализ проводили на приборе Perkin Elmer 2400. Температуры плавления определяли на приборе Melting Point M-565.

Метил-2-[[*(2Z)*-2-гидрокси-4-оксо-4-фенилбут-2-еноил]амино]бензоат (1). К 1.51 г (0.01 моль) метил-2-аминобензоата, растворенного при нагревании в 15 мл ледяной уксусной кислоты, добавляли раствор 2.06 г (0.01 моль) метилового эфира бензоилпировиноградной кислоты и 0.82 г (0.01 моль) безводного натрия ацетата в 15 мл ледяной уксусной кислоты. Реакционную смесь кипятили 10 мин. Выпавший при охлаждении осадок отфильтровывали и кристаллизовали из этанола. Выход 2.34 г (72%), т. пл. 160–162°C (EtOH). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3229 (N–H), 3202 (O–H), 1698 ($\text{C}=\text{O}_{\text{эфир}}$), 1698 ($\text{C}=\text{O}_{\text{амид}}$), 1610 ($\text{C}=\text{O}_{\text{кетон}}$). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 3.94 с (3H, COOCH_3), 4.68 с (2H, COCH_2CO), 7.27 с (1H, $\text{CH}=\text{}$), 7.28–8.69 м (9H, H_{Ar}), 12.00 (0.15H, $\text{NH}_{\text{кетон}}$), 12.26 (0.85H, $\text{NH}_{\text{енол}}$). Масс-спектр (HRMS-ESI), m/z :

Таблица 1. Анальгетическая активность соединений **1–5**, определенная методом «горячая пластина»

Соединение	Время оборонительного рефлекса через 2.0 ч, с
1	22.30±0.38 ^a
2	20.80±0.56 ^a
3	19.54±0.74 ^a
4	21.60±0.52 ^a
5	21.48±0.54 ^a
Метамизол натрия	16.60
Контроль	10.22

^a $p < 0.05$ по сравнению с контролем.

324.0877 [$M - \text{H}$]⁺. Найдено, %: C 66.35; H 4.72; N 4.36. $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{NO}_5$. Вычислено, %: C 66.46; H 4.65; N 4.31.

Соединения **2–5** получали аналогично.

Метил-2-[[*(2Z)*-2-гидрокси-4-оксо-4-(4-хлорфенил)бут-2-еноил]амино]бензоат (2). Выход 2.23 г (62%), т. пл. 188–190°C (EtOH). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3243 (N–H), 3207 (O–H), 1707 ($\text{C}=\text{O}_{\text{эфир}}$), 1700 ($\text{C}=\text{O}_{\text{амид}}$), 1620 ($\text{C}=\text{O}_{\text{кетон}}$). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 3.93 с (3H, COOCH_3), 7.47 с (1H, $\text{CH}=\text{}$), 7.11–8.71 м (8H, H_{Ar}), 12.25 (1H, $\text{NH}_{\text{енол}}$). Масс-спектр (HRMS-ESI), m/z : 360.0638 [$M + \text{H}$]⁺, 362.0614 [$M + \text{H}$]⁺. Найдено, %: C 60.21; H 3.86; N 3.84. $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{ClNO}_5$. Вычислено, %: C 60.09; H 3.92; N 3.89.

(Z)-Метил-2-[[*(2Z)*-2-гидрокси-4-оксо-4-(4-фторфенил)бут-2-еноил]амино]бензоат (3). Выход 2.92 г (85%), т. пл. 145–147°C (EtOH). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3250 (N–H), 3118 (O–H), 1700 ($\text{C}=\text{O}_{\text{эфир}}$), 1700 ($\text{C}=\text{O}_{\text{амид}}$), 1610 ($\text{C}=\text{O}_{\text{кетон}}$). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 3.87 с (3H, COOCH_3), 4.61 с (2H, COCH_2CO), 7.19 с (1H, $\text{CH}=\text{}$), 7.20–8.60 м (8H, H_{Ar}), 11.94 (0.2H, $\text{NH}_{\text{кетон}}$), 12.18 (0.8H, $\text{NH}_{\text{енол}}$). Масс-спектр (HRMS-ESI), m/z : 342.0781 [$M - \text{H}$]⁺. Найдено, %: C 62.85; H 4.16; N 4.16. $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{FNO}_5$. Вычислено, %: C 62.97; H 4.11; N 4.08.

Метил-2-[[*(2Z)*-4-(4-бромфенил)-2-гидрокси-4-оксобут-2-еноил]амино]бензоат (4). Выход 3.51 г (87%), т. пл. 242°C (разл.) (EtOH). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3242 (N–H), 3208 (O–H), 1707 ($\text{C}=\text{O}_{\text{эфир}}$), 1700 ($\text{C}=\text{O}_{\text{амид}}$), 1610 ($\text{C}=\text{O}_{\text{кетон}}$). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 3.87 с (3H, COOCH_3), 7.16 с (1H, $\text{CH}=\text{}$), 7.22–

8.63 м (8H, H_{Ar}), 12.19 (1H, NH_{енол}). Масс-спектр (HRMS-ESI), m/z : 404.0135 [M]⁺, 406.0114 [M]⁺. Найдено, %: C 53.61; H 3.43; N 3.42. C₁₈H₁₄BrNO₅. Вычислено, %: C 53.49; H 3.49; N 3.47.

Метил-2-[(2Z)-2-гидрокси-4-(4-метилфенил)-4-оксобут-2-еноил]амино}бензоат (5). Выход 2.71 г (80%), т. пл. 135–137°C (EtOH). ИК спектр, ν , см⁻¹: 3228 (N–H), 3187 (O–H), 1703 (C=O_{эфир}), 1703 (C=O_{амид}), 1610 (C=O_{кетон}). Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д.: 2.35 с (3H, CH₃), 3.87 с (3H, COOCH₃), 4.58 с (2H, COCH₂CO), 7.17 с (1H, CH=), 7.23–8.63 м (8H, H_{Ar}), 11.94 (0.15H, NH_{кетон}), 12.18 (0.85H, NH_{енол}). Масс-спектр (HRMS-ESI), m/z : 338.1033 [M – H]⁺. Найдено, %: C 67.12; H 5.10; N 4.07. C₁₉H₁₇NO₅. Вычислено, %: C 67.25; H 5.05; N 4.13.

Анальгетическую активность соединений 1–5 определяли на беспородных мышах (самках) массой 18–22 г методом термического раздражения «горячая пластина» [12]. Для оценки болевой чувствительности использовали прибор (анальгезиметр) модель ЕН-01 компании Orchid Scientific (Индия). Исследуемые соединения вводили внутрибрюшинно в дозе 50 мг/кг в виде взвеси в 2%-ном крахмальном растворе за 30 мин до помещения животных на нагретую до 53.5°C металлическую пластину. Показателем оценки болевой чувствительности служила длительность (с) пребывания животных на горячей пластине с момента помещения на горячую поверхность до появления характерных поведенческих реакций на ноцицептивную стимуляцию (облизывание задних лап, подергивание, прыжки). Результаты оценивали по увеличению времени наступления оборонительного рефлекса по сравнению с исходными данными. Контрольной группе животных вводили такой же объем 2%-ного крахмального раствора. В качестве эталона сравнения использовали метамизол натрия (ООО «Фармхимкомплект», Россия) в дозе 93 мг/кг, соответствующей ЕД₅₀ [13] по тесту «горячая пластина» (вводили аналогично исследуемым соединениям). Результаты статистически обработаны с вычислением *t*-критерия Фишера–Стьюдента. Эффект считали достоверным при $p < 0.05$ [14].

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Гейн Владимир Леонидович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8512-0399>

Назарец Ольга Владимировна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1674-5117>

Бобровская Ольга Васильевна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3394-9031>

ФИНАНСОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Исследование выполнено при финансовой поддержке Пермского научно-образовательного центра «Рациональное недропользование», 2022 год.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Slater M.J. // Bioorg. Med. Chem. Lett. 1998. N 19. P. 2623. doi 10.1016/s0960-894x(98)00214-5.
2. Atta-Ur-Rahman, Iqbal Choudhary M., Majeedb F., Shabbirb M, Ghanib U., Shameel M. // Phytochem. 1997. Vol. 46. N 7. P. 1215. doi 10.1016/S0031-9422(97)80014-3
3. Коркодинова Л.М., Васильева М.Ю., Марданова Л.Г., Шакирова А.Б., Вахрин М.И., Фешин В.П., Колла В.Э. Пат. РФ 2170726 (2001).
4. Robert A. Pat. 1575562 (1969). France.
5. Wiklund P., Bergman J. // Curr. Org. Synth. 2006. N 77. P. 379. doi 10.2174/157017906777934926
6. Tominaga M., Yang Y.H, Ogawa H., Nakagawa K. Pat. 64878 (1982). EP.
7. Roell D., Rosler T.W., Degen S., Matusch R., Baniahad A. // Chem. Biol. Drug Design. 2011. N 77. P. 450. doi 10.1111/j.1747-0285.2011.01116.x
8. Гейн В.Л., Бобровская О.В., Гейн Л.Ф. // ЖОрХ. 2014. Т. 50. Вып. 11. С. 1703; Gein V.L., Bobrovskaya O.V., Gein L.F. // Russ. J. Org. Chem. 2014. Vol. 50. N 11. P. 1692. doi 10.1134/S1070428014110268
9. Гейн В.Л., Бобровская О.В., Одегова Т.Ф. Пат. РФ 2624226 (2017).
10. Андрейчиков Ю.С., Гейн В.Л., Аникина И.Н. // ЖОрХ. 1986. Т. 22. Вып. 8. С. 1749.
11. Бобровская О.В. Дис. ... докт. фарм. наук. Пермь, 2021. 476 с.
12. Руководство по проведению доклинических исследований лекарственных средств / Под ред. А.Н. Миронова, Н.Д. Бунятыя, А.Н. Васильева, О.Л. Верстаковой, М.В. Журавлевой, В.К. Лепехина, Н.В. Коробова, В.А. Меркулова, С.Н. Орехова, И.В.

- Сакаевой, Д.Б. Утешева, А.Н. Яворского. М.: Гриф и К, 2012. Ч. 1. 944 с.
13. Сигидин Я.А., Шварц Г.Я., Арзамасцев А.П., Либерман С.С. Лекарственная терапия воспалительного процесса: Экспериментальная и клиническая фармакология противовоспалительных препаратов. М.: Медицина, 1988. 240 с.
14. Бельский М.Л. Элементы количественной оценки фармакологического эффекта. Л.: Медгиз, 1963. С. 81.

Synthesis and Analgesic Activity of Methyl 2-{[(2Z)-4-Aryl-2-hydroxy-4-oxobut-2-enoyl]amino}benzoates

V. L. Gein^{a,*}, O. V. Nazarets^a, A. V. Romanova^a, O. V. Bobrovskaya^a, and R. R. Makhmudov^b

^a Perm State Pharmaceutical Academy, Perm, 614990 Russia

^b Perm State National Research University, Perm, 614990 Russia

*e-mail: geinvl48@mail.ru

Received May 30, 2022; revised May 30, 2022; accepted June 10, 2022

The reaction of methyl esters of aroylpyruvic acids with methyl 2-aminobenzoate in glacial acetic acid in the presence of anhydrous sodium acetate afforded a series of methyl 2-{[(2Z)-4-aryl-2-hydroxy-4-oxobut-2-enoyl]amino}benzoates. The analgesic activity of the synthesized compounds was studied.

Keywords: methyl esters of aroylpyruvic acids, methyl 2-{[(2Z)-4-aryl-2-hydroxy-4-oxobut-2-enoyl]amino}benzoates, anthranilic acid methyl ester, analgesic activity

СИНТЕЗ 1,3-ДИОКСАЦИКЛОАЛКИЛСОДЕРЖАЩИХ АЗОКСИБЕНЗОЛОВ

© 2022 г. Е. С. Спесивая^а, И. А. Лупанова^а, Дж. Н. Коншина^а, В. В. Коншин^{а,*}

^а Кубанский государственный университет, ул. Ставропольская 149, Краснодар, 350040 Россия

*e-mail: organotin@mail.ru

Поступило в редакцию 26 апреля 2022 г.

После доработки 8 мая 2022 г.

Принято к печати 10 мая 2022 г.

Взаимодействием нитроарилсодержащих 1,3-диоксоланов и 1,3-диоксанов с глюкозой в водно-этанольной среде в присутствии концентрированного раствора NaOH получен ряд 1,3-диоксациклоалкилсодержащих азоксиаренов с выходами 53–75%.

Ключевые слова: азоксиарены, циклические ацетали, восстановление, глюкоза

DOI: 10.31857/S0044460X22080029, **EDN:** INVVHI

Среди циклических ацеталей известно значительное количество веществ, проявляющих практически важные свойства и используемых как биологически активные соединения, ингибиторы коррозии, ПАВ и полупродукты для синтеза полимеров [1–5]. В числе видов биологической активности наиболее значимыми являются: способность стимулировать рост растений (препараты Фурулан **1** [6], Краснодар-1 **2** [7]), гербицидное (Диоксакарб **3** [8]) и антимикробное действие (Бронидокс **4** [9]), фармакологическая активность (диссоциативный анестетик Дексоксадрол **5** [10], антимигренозный препарат Дотаризин **6** [11]). В качестве нового стимулятора роста растений определенный интерес представляет соединение **7** (схема 1), для которого показана эффективность на зерновых культурах, предположительно проявляющаяся за счет способности выступать экзогенным донором NO [12].

Соединение **7** впервые было синтезировано классическим для азоксисоединений методом – восстановлением 2-(4-нитрофенил)-1,3-диоксолана метоксидом натрия [12]. Однако этот метод имеет ряд ограничений, получаемый продукт, как правило, интенсивно окрашен, что говорит о присутствии трудноотделимой примеси соответствующего азосоединения. Недавно нами в предва-

рительном сообщении была предложена удобная препаративная методика синтеза **7** [13], основанная на способе восстановления ароматических нитросоединений под действием глюкозы в щелочной среде [14].

Цель данной работы заключалась в получении широкого ряда азоксибензолов с 1,3-диоксацикловыми заместителями путем восстановления соответствующих нитросоединений под действием глюкозы.

В качестве исходных соединений нами использовали циклические ацетали **8** – 1,3-диоксоланы и 1,3-диоксаны, получаемые на основе промышленно доступных диолов (этиленгликоль, 1,3-пропандиол, 1,3-бутиленгликоль, неопентилгликоль, этриол) и 2-, 3- или 4-нитробензальдегида, 4-нитроацетофенона. Синтез этих соединений осуществляли в толуоле в присутствии *para*-толуолсульфокислоты с азеотропным водоотделением [15], все они были описаны ранее.

Как было показано нами для соединения **7**, наиболее оптимальным вариантом проведения восстановления нитроарилсодержащих циклических ацеталей является использование водно-этанольной среды и применение глюкозы в количестве 200 мол% (схема 2). Ход реакции хорошо кон-

Схема 1.

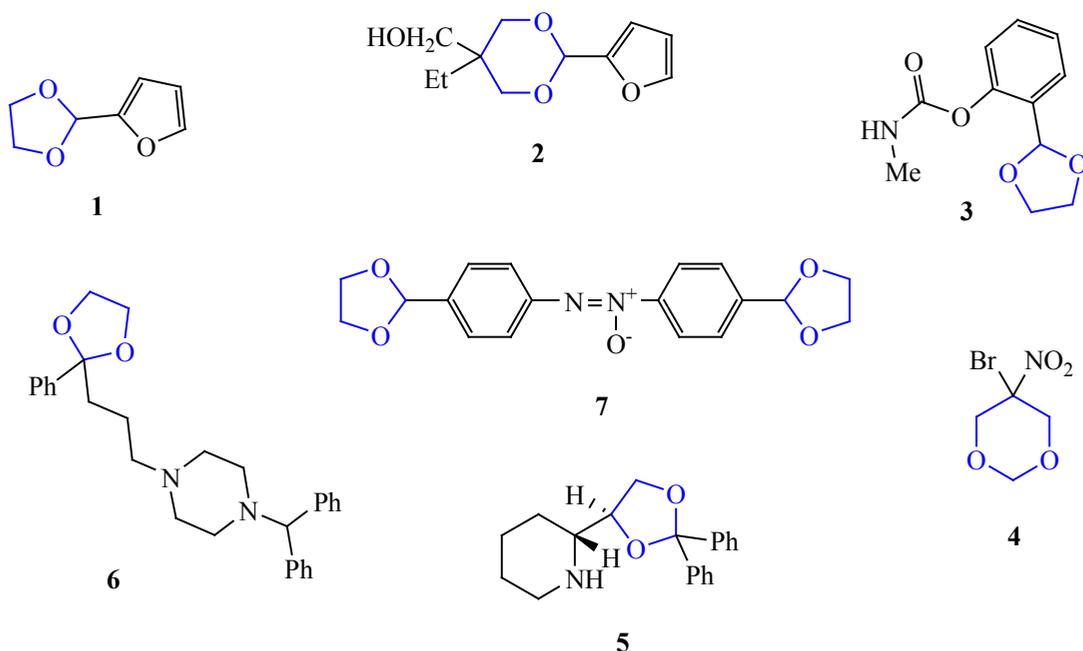
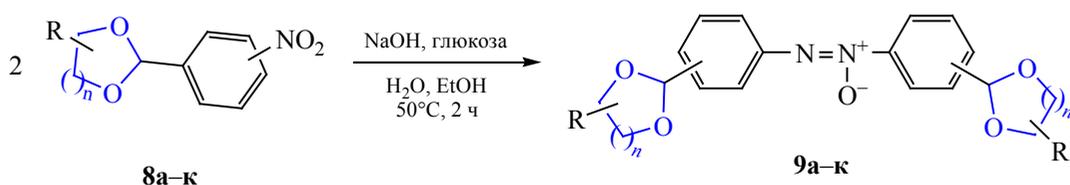


Схема 2.



$n = 1$, R = H, 2-NO₂ (**8a**); $n = 1$, R = 2-Me, 4-NO₂ (**8б**); $n = 2$, R = H, 4-NO₂ (**8в**); $n = 2$, R = H, 2-NO₂ (**8г**); $n = 2$, R = 2-Me, 4-NO₂ (**8д**); $n = 2$, R = 4-Me, 4-NO₂ (**8е**); $n = 2$, R = 4-Me, 3-NO₂ (**8ж**); $n = 2$, R = 5,5-Me₂, 4-NO₂ (**8з**); $n = 2$, R = 2,5,5-Me₃, 4-NO₂ (**8и**); $n = 2$, R = 5-Et, 5-CH₂OH, 4-NO₂ (**8к**).

тролируется тонкослойной или газо-жидкостной хроматографией, в большинстве случаев для максимальной конверсии исходного соединения достаточно нагревания реакционной массы при 50°C и интенсивном перемешивании в течение 2 ч.

В большинстве случаев реакция протекает гладко и в отличие от классического метода восстановления посредством алкоголята натрия не сопровождается образованием сильно окрашенного продукта и осмолением. Целевые продукты выделяются после нейтрализации реакционной массы в виде кристаллических соединений, за исключе-

нием азоксиарена **9ж**, и могут быть очищены перекристаллизацией или флеш-хроматографией.

Использованный метод получения азоксиаренов является незаслуженно малоприменимым на практике, хотя имеет ряд очевидных преимуществ перед большинством прочих известных [16–18]: во-первых, он прост в препаративной реализации и легко масштабируется, во-вторых, используются доступные реагенты и в целом реакция отвечает принципам «зеленой» химии.

В том случае, если необходимо синтезировать соединение, в котором содержатся заместители

Схема 3.

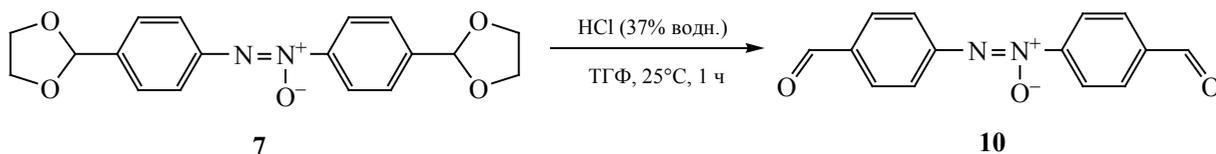
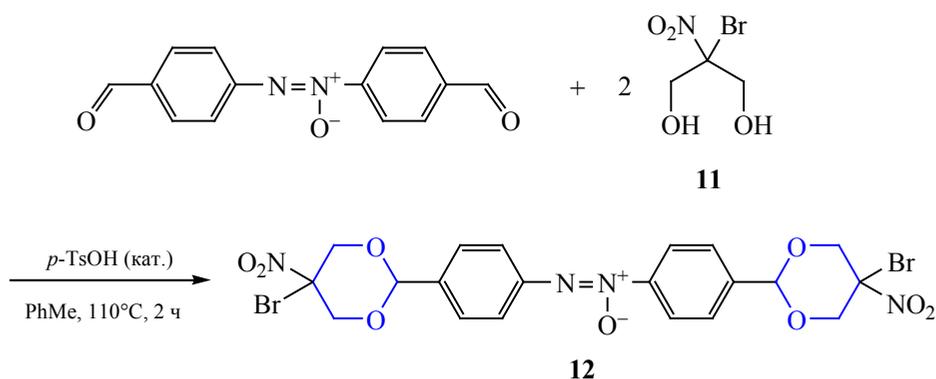


Схема 4.



чувствительные к действию концентрированного раствора щелочи, целесообразно получить предварительно диальдегид **10** посредством кислотного гидролиза 1,3-диоксолана **7**. Гидролиз легко протекает при комнатной температуре в среде ТГФ под действием концентрированной соляной кислоты (схема 3) и приводит с хорошим выходом к диальдегиду **10**.

Ацетализация диальдегида бромполом **11** протекает гладко и обеспечивает получение циклического ацетала **12** с выходом 91% (схема 4).

Азоксиарен **12** плохо растворим в большинстве органических растворителей и выделяется из реакционной массы в виде кристаллического осадка, который после промывки на фильтре горячим этанолом достаточно чист для большинства целей.

Строение всех полученных соединений подтверждено методами спектроскопии ЯМР ^1H , ^{13}C , хромато-масс-спектрометрии.

Таким образом, предложена эффективная методика получения разнообразных 1,3-диоксациклоалкилсодержащих азоксиаренов, обеспечивающая получение целевых соединений с выходами от умеренных до хороших.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ^1H , ^{13}C регистрировали на приборе ECA400 (JEOL) в растворе CDCl_3 или $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ (Cambridge Isotop Laboratories, Inc.), в качестве стандарта использовали остаточные протоны растворителя. ИК спектры регистрировали на приборе IR Prestige (Shimadzu) для таблетированных с KBr образцов соединений. Контроль за ходом реакций осуществляли хромато-масс-спектрометрически с использованием прибора GC-2010 (Shimadzu) с масс-селективным детектором QP-2010 Plus (Shimadzu): колонка Supelko SLB-5ms, 30 м, программируемый нагрев от 60 до 265°C со скоростью 30 град/мин или тонкослойной хроматографией на пластинках Sorbfil ПТСХ-АФ-В-УФ (ООО «Имид»). Масс-спектры высокого разрешения получены на приборе Bruker MaXis Impact. Температуры плавления измерены в открытых капиллярах на приборе Stuart SMP30.

В работе использовали коммерчески доступные (Aldrich) 2- (4- или 3-)-нитробензальдегид, 4-нитроацетофенон, 1,2- и 1,3-диолы. Исходные 1,3-диоксацикланы описаны ранее: **8a** [19], **8б**, **8д** [20], **8в** [21], **8г** [22], **8е** [23], **8ж**, **8з** [24], **8и** [25], **8к** [26].

Общая методика получения соединений 9.

Смесь 6 мл этанола, 7.5 мл 30%-ного водного раствора NaOH и 2.56 ммоль нитроарилдиоксациклана **8** термостатировали при 50°C, затем вносили раствор 1 г (5.12 ммоль) моногидрата глюкозы в 1 мл воды и выдерживали при указанной температуре и интенсивном перемешивании 2 ч. После охлаждения реакционную массу выливали в 50 мл воды, образовавшийся осадок отфильтровывали на фильтре Шотта (для соединения **9ж** проводили экстракцию дихлорметаном) и перекристаллизовывали или очищали флеш-хроматографией.

1,2-Бис[2-(1,3-диоксолан-2-ил)фенил]дiazен-оксид (9а). Выход 73%, желтоватые кристаллы, т. пл. 104–105°C (EtOH). ИК спектр (KBr), ν , cm^{-1} : 3072, 3034, 2995 (C_{sp^2} -H), 2949, 2889 (C_{sp^3} -H), 1597, 1485 (C_{sp^2} - C_{sp^2}), 1463 $\{v_{as}[N=N(O)]\}$, 1346 $\{v_s[N=N(O)]\}$. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , 399.78 МГц), δ , м. д.: 3.97–4.11 м (8H, CH_2), 6.29 с (1H, CH), 6.47 с (1H, CH), 7.35–7.41 м (1H, CH), 7.43–7.54 м (3H, CH), 7.69–7.82 м (3H, CH), 8.12–8.19 м (1H, CH). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , 100.5 МГц), δ_C , м. д.: 65.15 (CH_2), 65.21 (CH_2), 99.8 (C_{sp^3} -H), 100.2 (C_{sp^3} -H), 121.7 (CH), 124.0 (CH), 126.4 (CH), 127.2 (CH), 128.6 (CH), 129.2 (CH), 129.5 (CH), 130.2 (CH), 132.0 (C), 133.4 (C), 142.2 (C), 148.5 (C). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 342 (8) $[M]^+$, 280 (16), 236 (100), 208 (24), 179 (14), 152 (5).

1,2-Бис[4-(2-метил-1,3-диоксолан-2-ил)фенил]дiazен-оксид (9б). Выход 75%, желтоватые кристаллы, т. пл. 124–125°C (EtOH). ИК спектр (KBr), ν , cm^{-1} : 3105, 3074, 3055 (C_{sp^2} -H), 2987, 2976, 2900, 2889 (C_{sp^3} -H), 1485 (C_{sp^2} - C_{sp^2}), 1454 $\{v_{as}[N=N(O)]\}$, 1375 $\{v_s[N=N(O)]\}$. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , 399.78 МГц), δ , м. д.: 1.67 с (6H, CH_3), 3.75–3.82 м (4H, CH_2), 4.03–4.08 м (4H, CH_2), 7.57–7.63 м (4H, CH), 8.11–8.14 м (2H, CH), 8.23–8.27 м (2H, CH). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , 100.5 МГц), δ_C , м. д.: 27.4 (CH_3), 27.5 (CH_3), 64.5 (CH_2), 64.6 (CH_2), 108.4 (C), 108.6 (C), 122.3 (CH), 125.4 (CH), 125.7 (CH), 125.9 (CH), 143.5 (C), 144.8 (C), 147.2 (C), 147.8 (C). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 370 (4) $[M]^+$, 355 (100), 163 (11), 148 (17), 126 (9), 104 (12).

1,2-Бис[4-(1,3-диоксан-2-ил)фенил]дiazен-оксид (9в). Выход 75%, бесцветные кристаллы, т. пл. 202–203°C (EtOH- CHCl_3). ИК спектр (KBr), ν , cm^{-1} : 3134, 3107, 3041 (C_{sp^2} -H), 2966, 2951, 2924, 2858

(C_{sp^3} -H), 1498 (C_{sp^2} - C_{sp^2}), 1467 $\{v_{as}[N=N(O)]\}$, 1344 $\{v_s[N=N(O)]\}$. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , 399.78 МГц), δ , м. д.: 1.44–1.49 м (2H, CH_2), 2.18–2.30 м (2H, CH_2), 3.97–4.04 м (4H, CH_2), 4.26–4.32 м (2H, CH), 5.54 с (1H, CH), 5.56 с (1H, CH), 7.57–7.65 м (4H, CH), 8.16–8.21 м (2H, CH), 8.27–8.32 м (2H, CH). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , 100.5 МГц), δ_C , м. д.: 25.65 (CH_2), 25.71 (CH_2), 67.4 (CH_2), 100.5 (CH), 100.9 (CH), 122.2 (CH), 125.6 (CH), 126.3 (CH), 126.6 (CH), 139.8 (C), 142.1 (C), 144.1 (C), 148.3 (C). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 370 (18) $[M]^+$, 353 (32), 295 (7), 209 (7), 191 (9), 177 (21), 163 (100), 151 (20).

1,2-Бис[2-(1,3-диоксан-2-ил)фенил]дiazен-оксид (9г). Выход 59%, бежевые кристаллы, т. пл. 212–213°C (EtOH- CHCl_3). ИК спектр (KBr), ν , cm^{-1} : 3103, 3068, 3039 (C_{sp^2} -H), 2976, 2956, 2924, 2866 (C_{sp^3} -H), 1485 (C_{sp^2} - C_{sp^2}), 1467 $\{v_{as}[N=N(O)]\}$, 1340 $\{v_s[N=N(O)]\}$. Спектр ЯМР ^1H [$(\text{CD}_3)_2\text{SO}$, 399.78 МГц], δ , м. д.: 1.39–1.44 м (2H, CH_2), 1.91–2.05 м (2H, CH_2), 3.86–3.94 м (4H, CH_2), 4.10–4.16 м (4H, CH_2), 5.75 с (1H, CH), 5.95 с (1H, CH), 7.38–7.42 м (1H, CH), 7.48–7.52 м (1H, CH), 7.59–7.64 м (2H, CH), 7.66–7.79 м (1H, CH). Спектр ЯМР ^{13}C [$(\text{CD}_3)_2\text{SO}$, 100.5 МГц], δ_C , м. д.: 25.2 (CH_2), 25.3 (CH_2), 66.8 (CH_2), 66.9 (CH_2), 96.6 (C_{sp^3} -H), 97.2 (C_{sp^3} -H), 120.9 (CH), 123.3 (CH), 126.5 (CH), 126.8 (CH), 128.1 (CH), 128.8 (CH), 129.7 (CH), 130.4 (CH), 131.3 (C), 133.4 (C), 140.9 (C), 147.2 (C). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 370 (5) $[M]^+$, 294 (10), 236 (100), 208 (22), 179 (13), 152 (5).

1,2-Бис[4-(2-метил-1,3-диоксан-2-ил)фенил]дiazен-оксид (9д). Выход 53%, желтоватые кристаллы, т. пл. 194–195°C (EtOH). ИК спектр (KBr), ν , cm^{-1} : 3103, 3070, 30531 (C_{sp^2} -H), 2987, 2953, 2929, 2866 (C_{sp^3} -H), 1490 (C_{sp^2} - C_{sp^2}), 1460 $\{v_{as}[N=N(O)]\}$, 1373 $\{v_s[N=N(O)]\}$. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , 399.78 МГц), δ , м. д.: 1.25–1.31 м (2H, CH_2), 1.53 с (6H, CH_3), 2.08–2.19 м (2H, CH_2), 3.73–3.94 м (8H, CH_2), 7.54–7.61 м (4H, CH), 8.18–8.21 м (2H, CH), 8.30–8.33 м (2H, CH). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , 100.5 МГц), δ_C , м. д.: 25.31 (CH_2), 25.39 (CH_2), 32.13 (CH_3), 32.16 (CH_3), 61.4 (CH_2), 100.1 (C_{sp^3}), 100.4 (C_{sp^3}), 122.8 (CH), 125.9 (CH), 127.3 (CH), 127.5 (CH), 143.1 (C), 143.4 (C), 145.5 (C), 147.7 (C). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 398 (16) $[M]^+$, 381 (16), 309 (15), 191 (20), 177 (100), 121 (13), 105 (69).

1,2-Бис[4-(4-метил-1,3-диоксан-2-ил)фенил]дiazеноксид (9е). Выход 69%, бежевые кристаллы, т. пл. 158–159°C (EtOH). ИК спектр (KBr), ν , см^{-1} : 3132, 3109, 3082, 3057 (C_{sp^2-H}), 2964, 2927, 2904, 2866 (C_{sp^3-H}), 1604, 1498 ($C_{sp^2-C_{sp^2}}$), 1467 $\{v_{as}[N=N(O)]\}$, 1359 $\{v_s[N=N(O)]\}$. Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$, 399.78 МГц), δ , м. д.: 1.33 уш.д (6H, CH_3 , $^3J_{HH}$ 6.4 Гц), 1.51–1.57 м (2H, CH_2), 1.76–1.87 м (2H, CH_2), 3.93–4.04 м (4H, CH_2), 4.24–4.30 м (2H, CH), 5.54 с (1H, CH), 5.57 с (1H, CH), 7.59–7.65 м (4H, CH), 8.16–8.20 м (2H, CH), 8.27–8.31 м (2H, CH). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$, 100.5 МГц), δ_C , м. д.: 21.73 (CH_3), 21.77 (CH_3), 32.87 (CH_2), 32.94 (CH_2), 67.1 (CH_2), 73.49 (CH), 73.56 (CH), 100.2 (CH), 100.7 (CH), 122.2 (CH), 125.6 (CH), 126.5 (CH), 126.7 (CH), 139.5 (C), 142.2 (C), 144.1 (C), 148.3 (C). Масс-спектр, m/z ($I_{отн}$, %): 398 (13) [M]⁺, 381 (12), 325 (5), 309 (13), 191 (17), 177 (100), 121 (10), 105 (65).

1,2-Бис[3-(4-метил-1,3-диоксан-2-ил)фенил]дiazеноксид (9ж) выделен флеш-хроматографией (силикагель, гексан–этилацетат, 10:1). Выход 65%, желтоватое масло. ИК спектр (KBr), ν , см^{-1} : 3078 (C_{sp^2-H}), 2972, 2947, 2854 (C_{sp^3-H}), 1589, 1494 ($C_{sp^2-C_{sp^2}}$), 1463 $\{v_{as}[N=N(O)]\}$, 1357 $\{v_s[N=N(O)]\}$. Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$, 399.78 МГц), δ , м. д.: 1.32 д (3H, CH_3 , $^3J_{HH}$ 6.4 Гц), 1.33 д (3H, CH_3 , $^3J_{HH}$ 5.9 Гц), 1.52–1.57 м (2H, CH_2), 1.77–1.88 м (2H, CH_2), 3.93–4.05 м (4H, CH_2), 4.24–4.31 м (2H, CH), 5.57 с (1H, CH), 5.59 с (1H, CH), 7.45–7.51 м (2H, CH), 7.54–7.56 м (1H, CH), 7.69–7.71 м (1H, CH), 8.18–8.21 м (1H, CH), 8.25–8.29 м (2H, CH), 8.43–8.46 м (1H, CH). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$, 100.5 МГц), δ_C , м. д.: 21.75 (CH_3), 21.79 (CH_3), 32.86 (CH_2), 32.93 (CH_2), 67.1 (CH_2), 73.5 (CH), 100.23 (CH), 100.84 (CH), 120.5 (CH), 122.5 (CH), 123.9 (CH), 125.6 (CH), 127.3 (CH), 128.6 (CH), 128.7 (CH), 129.31 (CH), 139.5 (C), 140.0 (C), 143.9 (C), 148.3 (C). Масс-спектр, m/z ($I_{отн}$, %): 398 (13) [M]⁺, 309 (7), 253 (4), 237 (6), 177 (14), 121 (8), 101 (100).

1,2-Бис[4-(5,5-диметил-1,3-диоксан-2-ил)фенил]дiazеноксид (9з). Выход 63%, бежевые кристаллы, т. пл. 255–256°C (разл.) (EtOH). ИК спектр (KBr), ν , см^{-1} : 3111, 3078 (C_{sp^2-H}), 2980, 2951, 2904, 2866, 2850 (C_{sp^3-H}), 1463 $\{v_{as}[N=N(O)]\}$, 1382 $\{v_s[N=N(O)]\}$. Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$,

399.78 МГц), δ , м. д.: 0.81 с (3H, CH_3), 0.81 с (3H, CH_3), 1.29 с (3H, CH_3), 1.30 с (3H, CH_3), 3.66 д (4H, CH_2 , $^2J_{HH}$ 11 Гц), 3.77–3.82 м (4H, CH_2), 5.43 с (1H, CH), 5.46 с (1H, CH), 7.59–7.66 м (4H, CH), 8.17–8.22 м (2H, CH), 8.29–8.33 м (2H, CH). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$, 100.5 МГц), δ_C , м. д.: 21.8 (CH_3), 21.9 (CH_3), 23.01 (CH_3), 23.03 (CH_3), 30.2 (C), 77.6 (CH_2), 100.6 (CH), 101.1 (CH), 122.3 (CH), 125.6 (CH), 126.5 (CH), 126.7 (CH), 139.6 (C), 141.9 (C), 144.2 (C), 148.4 (C). Масс-спектр, m/z ($I_{отн}$, %): 383 (100), 367 (15), 325 (18), 309 (7), 177 (12), 155 (7), 119 (17), 101 (71).

1,2-Бис[4-(2,5,5-триметил-1,3-диоксан-2-ил)фенил]дiazеноксид (9и). Выход 64%, бесцветные кристаллы, т. пл. 174–175°C [EtOH–MeO(CH_2)OH]. ИК спектр (KBr), ν , см^{-1} : 3109, 3082, 3057, 3035 (C_{sp^2-H}), 2989, 2954, 2910, 2864 (C_{sp^3-H}), 1490 ($C_{sp^2-C_{sp^2}}$), 1471 $\{v_{as}[N=N(O)]\}$, 1367 $\{v_s[N=N(O)]\}$. Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$, 399.78 МГц), δ , м. д.: 0.59 с (3H, CH_3), 0.60 с (3H, CH_3), 1.27 с (6H, CH_3), 1.56 с (6H, CH_3), 3.38–3.47 м (8H, CH_2), 7.53–7.60 м (4H, CH), 8.16–8.20 м (2H, CH), 8.28–8.31 м (2H, CH). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$, 100.5 МГц), δ_C , м. д.: 21.8 (CH_3), 22.78 (CH_3), 22.82 (CH_3), 29.9 (C), 31.8 (CH_3), 71.8 (CH_2), 99.8 (CH), 100.1 (CH), 122.8 (CH), 125.8 (CH), 127.2 (CH), 127.4 (CH), 142.8 (C), 143.4 (C), 145.2 (C), 147.8 (C). Масс-спектр (HRMS-ESI-TOF), m/z ($I_{отн}$, %): 455.2546 [$M + H$]⁺ (вычислено для $C_{26}H_{34}N_2O_5$: 455.2540).

1,2-Бис[4-[5-(гидроксиметил)-5-этил-1,3-диоксан-2-ил]фенил]дiazеноксид (9к). Выход 74%, бледно-желтые кристаллы, т. пл. 249–252°C (EtOH). ИК спектр (KBr), ν , см^{-1} : 3385 уш (OH), 3113, 3084 (C_{sp^2-H}), 2964, 2877, 2858 (C_{sp^3-H}), 1498 ($C_{sp^2-C_{sp^2}}$), 1462 $\{v_{as}[N=N(O)]\}$, 1381 $\{v_s[N=N(O)]\}$. Спектр ЯМР 1H [399.78 МГц, (CD_3)₂SO], δ , м. д.: 0.78 т (3H, CH_3 , $^3J_{HH}$ 7.6 Гц), 0.87 т (3H, CH_3 , $^3J_{HH}$ 7.8 Гц), 1.16 м (2H, CH_2), 1.72 м (2H, CH_2), 3.17–3.18 м (1H, OH), 3.60–3.69 м (6H, $CH_2 + OH$), 3.78–3.87 м (2H, CH_2), 3.94–3.98 м (3H, CH_2), 4.60–4.66 м (2H, CH_2), 5.47 с (1H, CH), 5.48 с (1H, CH), 5.53 с (1H, CH), 5.55 с (1H, CH), 7.54–7.59 м (2H, CH), 7.61–7.67 м (2H, CH), 8.06–8.10 м (2H, CH), 8.23–8.27 м (2H, CH). Спектр ЯМР ^{13}C [100.5 МГц, $CDCl_3 + (CD_3)_2SO$], δ_C , м. д.: 6.0 (CH_3), 7.1 (CH_3 , минорный), 22.2 (CH_2 , минорный), 22.7 (CH_2), 36.1 (C), 36.5 (C, минорный), 59.87 (CH_2), 59.93 (CH_2), 61.94

(CH₂), 61.99 (CH₂), 71.4 (CH₂, минорный), 71.5 (CH₂), 99.5 (C_{sp}³H, минорный), 99.6 (C_{sp}³H), 100.0 (C_{sp}³H, минорный), 100.1 (C_{sp}³H), 121.2 (CH), 121.3 (CH, минорный), 124.5 (CH), 124.6 (CH, минорный), 125.7 (CH), 126.00 (CH), 126.04 (CH, минорный), 139.09 (C), 139.13 (C, минорный), 141.5 (C), 143.2 (C), 147.3 (C). Масс-спектр (HRMS-ESI-TOF), *m/z* (*I*_{отн.}, %): 487.2443 [*M* + H]⁺ (вычислено для C₂₆H₃₄N₂O₇: 487.2439).

1,2-Бис(4-формилфенил)диазеноксид (10).

К раствору 0.5 г (1.46 ммоль) 1,2-бис[4-(1,3-диоксолан-2-ил)фенил]диазеноксида в 10 мл ТГФ прибавляли 0.5 мл концентрированной HCl (37% водн.). Реакционную массу выдерживали 1 ч при комнатной температуре. По данным тонкослойной хроматографии, за это время наступает полная конверсия исходного субстрата (гексан–EtOAc, 8:4). Реакционную смесь разбавляли 50 мл воды, образовавшийся осадок отфильтровывали и промывали на фильтре дистиллированной водой. Твердый остаток перекристаллизовывали из смеси этанола с этилацетатом. Выход 0.29 г (80%), желтоватые кристаллы, т. пл 188–190°C (разл.) {т. пл. 178–180°C (разл.) [27]}. ИК спектр (KBr), *v*, см⁻¹: 3109, 3034 (C_{sp}²-H), 2918, 2848 (C_{sp}³-H), 1707, 1687 (C=O), 1597 (C_{sp}²-C_{sp}²). Спектр ЯМР ¹H [(CD₃)₂SO, 399.78 МГц], *δ*, м. д.: 8.05–8.08 м (2H, CH), 8.13–8.18 м (4H, CH), 8.43–8.47 м (2H, CH), 10.06 с (1H, CH), 10.16 с (1H, CH). Спектр ЯМР ¹³C [(CD₃)₂SO 100.5 МГц], *δ*_C, м. д.: 123.2 (CH), 125.4 (CH), 130.2 (CH), 130.5 (CH), 136.1 (C), 138.5 (C), 147.5 (C), 150.8 (C), 192.2 (C=O), 192.4 (C=O). Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 254 (17) [*M*]⁺, 226 (10), 169 (8), 133 (31), 105 (100).

Бис[4-(5-бром-5-нитро-1,3-диоксан-2-ил)-фенил]диазеноксид (11). В колбу, снабженную насадкой Дина–Старка, помещали 50 мл толуола, 0.43 г (1.69 ммоль) 1,2-бис(4-формилфенил)диазеноксида, 0.68 г (3.34 ммоль) бронопола и 0.05 г 4-толуолсульфокислоты. Реакционную массу нагревали при интенсивном кипении растворителя 2 ч. Далее растворитель отгоняли досуха, кристаллический остаток перемешивали с 20 мл этанола и отфильтровывали. Выход 91%. При необходимости вещество можно переосадить этанолом из раствора в ДМСО. Бежевые кристаллы. т. пл. 241–242°C (разл.). ИК спектр (KBr), *v*, см⁻¹: 3109, 3076 (C_{sp}²-H), 2918, 2885, 2858 (C_{sp}³-H), 1573

[*v*_{ас}(NO₂)], 1463 {*v*_{ас}[N=N(O)]}, 1384 [*v*_с(NO₂)], 1327 {*v*_с[N=N(O)]}. Спектр ЯМР ¹H [(CD₃)₂SO, 399.78 МГц], *δ*, м. д.: 4.59–4.65 м (4H, CH₂), 5.00–5.06 м (4H, CH₂), 6.00 с (1H, CH), 6.06 с (1H, CH), 7.46–7.50 м (2H, CH), 7.54–7.58 м (2H, CH), 8.04–8.07 м (2H, CH), 8.24–8.27 м (2H, CH). Спектр ЯМР ¹³C [(CD₃)₂SO 100.5 МГц], *δ*_C, м. д.: 71.2 (CH₂), 81.7 (C), 81.8 (C), 99.3 (CH), 99.7 (CH), 122.3 (CH), 124.9 (CH), 126.6 (CH), 127.0 (CH), 137.4 (C), 140.0 (C), 143.9 (C), 147.9 (C). Масс-спектр (HRMS-ESI-TOF), *m/z* (*I*_{отн.}, %): 660.9784 [*M* – H + C₂H₅OH]⁻ (вычислено для C₂₂H₂₄Br₂N₄O₁₀: 660.9786).

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Спесивая Екатерина Сергеевна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0383-2916>

Лупанова Ида Александровна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4931-2032>

Коншина Джамиля Наибова, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6271-6563>

Коншин Валерий Викторович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1864-531X>

ФИНАНСОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Исследование выполнено при финансовой поддержке Кубанского научного фонда (проект № МФИ-20.1-28/20) с использованием оборудования Эколого-аналитического центра Кубанского государственного университета.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Дополнительные материалы для этой статьи доступны по doi 10.31857/S0044460X22080029 для авторизованных пользователей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Wu Y.-J., Meanwell N.A.* // J. Med. Chem. 2021. Vol. 64. P. 9786. doi 10.1021/acs.jmedchem.1c00790
2. *Bogdan E., Hádade N.D., Terec A., Grosu I.* // Tetrahedron Lett. 2016. Vol. 57. P. 2683. doi 10.1016/j.tetlet.2016.05.024
3. *Falco E.E., Patel M., Fisher J.P.* // Pharm. Res. 2008. Vol. 25. P. 2348. doi 10.1007/s11095-008-9620-5

4. Максимов А.Л., Нехаев А.И., Рамазанов Д.Н. // Нефтехимия. 2015. Т. 55. №1. С. 3. doi 10.7868/S0028242115010104; Maximov A.L. Nekhaev A.I., Ramazanov D.N. // Petroleum Chem. 2015. Vol. 55. N 1. P. 1. doi 10.1134/S0965544115010107
5. Яковенко Е.А., Баймурзина Ю.Л., Раскильдина Г.З., Злотский С.С. // ЖПХ. 2020. Т. 93. № 5. С. 705. doi 10.31857/S0044461820050126; Yakovenko E.A., Raskil'dina G.Z., Zlotskii S.S., Baimurzina Y.L. // Russ. J. Appl. Chem. 2020. Vol. 93. N 5. P. 712. doi 10.1134/S1070427220050122
6. Василин В.К., Косулина Т.П., Кульневич В.Г., Ненько Н.И., Пархоменко А.Н., Смоляков В.П. Пат. 2191185 (2002) // Б. И. 2002. № 29.
7. Зеликман З.Н., Кульневич В.Г., Калашишкова В.Г. А. с. 694168 (1978) // Б. И. 1979. № 40.
8. Durden J., Weiden M.H.J. // J. Agric. Food Chem. 1969. Vol. 17. P. 94. doi 10.1021/jf60161a609
9. Ghannoum M., Thomson M., Bowman W., Al-Khalil S. // Folia Microbiol. 1986. Vol. 31. P. 19. doi 10.1007/BF02928676
10. Новаков И.А., Шейкин Д.С., Навроцкий М.Б., Мкртчян А.С., Брунилина Л.Л., Балакин К.В. // Изв. АН. Сер. хим. 2020. Т. 69. № 9. С. 1625; Novakov I.A., Sheikin D.S., Navrotskii M.B., Mkrtychyan A.S., Brunilina L.L., Balakin K.V. // Russ. Chem. Bull. 2020. Vol. 69. N 9. P. 1625. doi 10.1007/s11172-020-2946-9
11. Petkov V.D., Konstantinova E. // Pharmacia. 1999. Vol. 46. N 4. P. 29.
12. Котова В.А., Рубанова Е.В., Яцынин В.Г. Пат. 2368140 (2009) // Б. И. 2009. № 27.
13. Spesivaya E.S., Lupanova I.A., Konshina D.N., Konshin V.V. // MolBank. 2021. Vol. 2021. N 2. doi 10.3390/M1224
14. Galbraith H.W., Degering F., Hitch E.F. // J. Am. Chem. Soc. 1951. Vol. 73. N 3. P. 1323. doi 10.1021/ja01147a138
15. Wuts P.G.M. Greene's protective groups in organic synthesis. Hoboken: John Wiley & Sons, Inc., 2014. 1360 p. doi 10.1002/9781118905074
16. Khan F.A., Sudheer Ch. // Tetrahedron Lett. 2009. Vol. 50. N 26. P. 3394. doi 10.1016/j.tetlet.2009.02.122
17. Ren P.D., Pan S.F., Dong T.W., Wu S.H. // Synth. Commun. 1996. Vol. 26. P. 3903. doi 10.1080/00397919608003810
18. Liu Y., Liu B., Guo A., Dong Z., Ji S., Lu Y. // Molecules. 2011. Vol. 16. N 5. P. 3563. doi 10.3390/molecules16053563.
19. Frlan R., Kovač A., Blanot D., Gobec S., Pečar S., Obreza A. // Molecules. 2008. Vol. 13. P. 11. doi 10.3390/molecules13010011
20. Azzena U., Carraro M., Mamuye A. D., Murgia I., Pisano L., Zedde G. // Green Chem. 2015. Vol. 17. N 6. P. 3281. doi 10.1039/c5gc00465a
21. Reddy N.R., Kumar R., Baskaran S. // Eur. J. Org. Chem. 2019. N 7. P. 1548. doi 10.1002/ejoc.201801731
22. Liu C., Shen Y., Xiao Z., Yang H., Han X., Yuan K., Ding Y. // Green Chem. 2019. Vol. 11. N 15. P. 4030. doi 10.1039/C9GC01554J
23. Лезина В.Н., Степанянц А.У., Алимурзоев Ф.А., Злотский С.С., Рахманкулов Д.Л. // Изв. АН. Сер. хим. 1976. № 4. С. 792.
24. Тодрес З.В., Куковицкий Д.М., Зорин В.В., Злотский С.С., Рахманкулов Д.Л. // Изв. АН. Сер. хим. 1981. № 7. С. 1577.
25. Williams D.B.G., Cullen A., Fourie A., Henning H., Lawton M., Mommsen W., Nangu P., Parker J., Renison A. // Green Chem. 2010. Vol. 12. N 11. P. 1919. doi 10.1039/c0gc00280a
26. Hannig E., Wilhelm H. // Pharmazie. 1969. Vol. 24. N 1. P. 32.
27. Boduszek B., Halama A. // Phosphorus, Sulfur, Silicon, Relat. Elem. 1998. Vol. 141. P. 239. doi 10.1080/10426509808033736

Synthesis of 1,3-Dioxacycloalkyl-Containing Azoxybenzenes

E. S. Spesivaya^a, I. A. Lupanova^a, Dz. N. Konshina^a, and V. V. Konshin^{a,*}

^a Kuban State University, Krasnodar, 350040 Russia

*e-mail: organotin@mail.ru

Received April 26, 2022; revised May 8, 2022; accepted May 10, 2022

The reaction of nitroaryl-containing 1,3-dioxolanes and 1,3-dioxanes with glucose in an aqueous ethanol medium in the presence of conc. NaOH solution yielded a series of 1,3-dioxacycloalkyl-containing azoxyarenes in 53–75% yields.

Keywords: azoxyarenes, cyclic acetals, reduction, glucose

ОДНОРЕАКТОРНЫЙ СИНТЕЗ И АНТИМИКРОБНАЯ АКТИВНОСТЬ О-АЛКИЛГИДРАЗИНКАРБОТИОАТОВ

© 2022 г. В. Н. Юсковец^а, Е. П. Ананьева^а, Ю. А. Труханова^{а,*}, Н. М. Чернов^а,
И. П. Яковлев^а, Г. В. Ксенофонтова^а

^а Санкт-Петербургский государственный химико-фармацевтический университет,
ул. Профессора Попова 14/А, Санкт-Петербург, 197376 Россия
*e-mail: truhanova.yuliya@pharminnotech.com

Поступило в редакцию 25 мая 2022 г.
После доработки 30 июня 2022 г.
Принято к печати 2 июля 2022 г.

Однореакторным способом из первичных спиртов с выходами 38–89% получены О-алкилгидразинкарботиоаты – потенциальные структурные блоки в синтезе гетероциклов и противомикробные средства. Для полученных соединений характерна тион-тиольная таутомерия в растворе. Выполнен экспериментальный скрининг антибактериальной и противогрибковой активности гидразинкарботиоатов, наибольшая активность выявлена в отношении *B. cereus* и *St. aureus*.

Ключевые слова: гидразинкарботиоаты, однореакторный синтез, каскадный синтез, антибактериальная активность, антифунгальная активность

DOI: 10.31857/S0044460X22080030, **EDN:** INZWWY

Гидразинкарботиоаты – полезный в плане синтетических возможностей и биологических исследований класс органических соединений с тремя нуклеофильными центрами. В силу своей высокой реакционной способности эти соединения могут служить структурными блоками в синтезе гетероциклических соединений, обладающих различной биологической активностью [1–3]. Среди немногочисленных сведений об исследовании биологических свойств гидразинкарботиоатов есть информация о проявлении ими противотуберкулезной и противопаразитарной активностей [1,4].

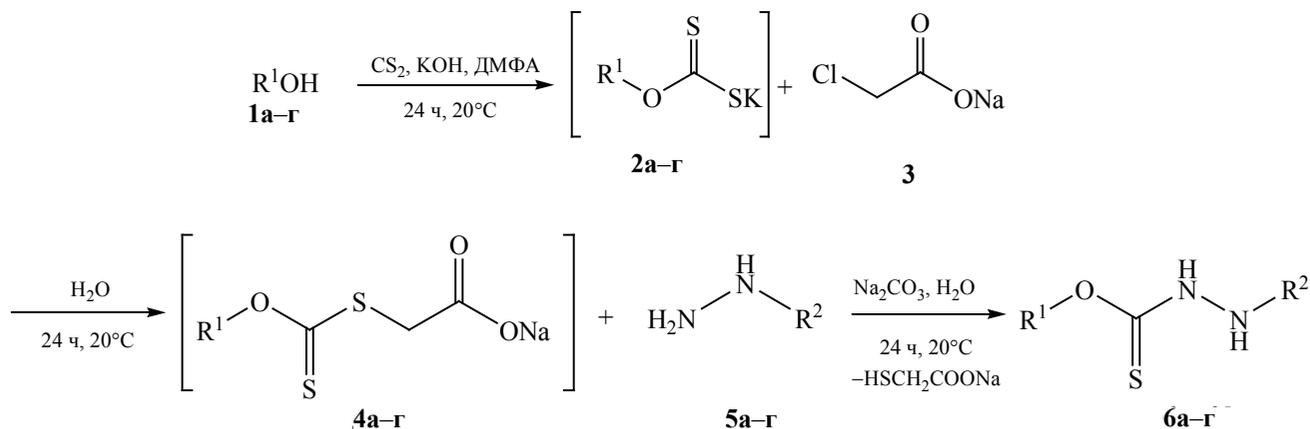
Так как резистентность микроорганизмов к применяемым лекарственным средствам возрастает, количество новых антибактериальных и антифунгальных препаратов снижается, а объемы их потребления увеличиваются [5], поиск новых молекул, обладающих антимикробной активностью, весьма актуален. Среди производных гидразина высокую антимикробную активность проявляют гидразиды [6–9] и тиогидразоны [10–12], поэтому

можно предполагать высокую вероятность антимикробной активности у гидразинкарботиоатов, и нами предпринято усовершенствование метода их синтеза и изучение антимикробной активности.

Гидразинкарботиоаты традиционно получают алкилированием ксантогенатов натрия/калия с последующим ацилированием гидразинов [3]. Сравнительно немногие ксантогенаты коммерчески доступны, остальные необходимо получать из спиртов и сероуглерода [13–15]. Для повышения доступности замещенных О-алкилгидразинкарботиоатов нами предложена каскадная однореакторная схема их синтеза непосредственно из спиртов (схема 1).

На первом этапе первичные спирты **1a–г** вводили в реакцию с сероуглеродом и гидроксидом калия в среде диметилформамида, к полученным алкилксантогенатам калия **2a–г** без выделения их из реакционной смеси добавляли водный раствор хлорацетата натрия **3** и получили промежуточные 2-[(алкоксикарбонотиоил)сульфанил]ацетаты

Схема 1.



1, 2, 4: R¹ = Et (**a**), Bu (**б**), C₁₀H₂₁ (**в**), HO(CH₂)₆ (**г**); **5,** R² = Ph (**a**), 2-CH₃C₆H₄ (**б**), C₆H₄CH₂ (**в**), 4-FPh (**г**); **6,** R¹ = Bu (**a, в**), Et (**б, г**), C₁₀H₂₁ (**д, е**), PhNHNH(C=S)O(CH₂)₆ (**ж**); R² = Ph (**a, д, ж**), 2-CH₃C₆H₄ (**б, в**), Bn (**г**), 4-FPh (**е**).

4a–г. Их последующая реакция с замещенными гидразинами **5a–г** в присутствии карбоната натрия приводит к гидразинкарботиоатам **6a–ж**. Реакции протекают при комнатной температуре без применения дорогостоящих катализаторов. Разработанная технология пригодна для использования первичных одноатомных (R¹OH) и двухатомных (HOR²OH) спиртов с различной длиной цепи (R¹ = этил, бутил, децил; R² = гександиил), с одной стороны, и для различных замещенных фенил- и бензилгидразинов, с другой, выходы гидразинкарботиоатов достигают 89%. Строение полученных соединений подтверждено методами ЯМР на ядрах ¹H и ¹³C и масс-спектрометрии HRMS-ESI.

Соединения **6a–ж** могут находиться в двух таутомерных формах (схема 2), что подтверждается данными спектроскопии ЯМР. В спектрах ЯМР соединения **6a** наблюдается двойной набор сигналов в соотношении 1:1. В спектре ЯМР ¹H проявляются уширенные синглеты при 7.86 и 8.02 м. д., принадлежащие протонам двух групп N²H в двух таутомерах, а также присутствуют сигналы при 10.53 и 10.83 м. д., соответствующие протонам группы SH таутомера **6a'** и группы N¹H таутомера **6a**. Аналогичное расщепление сигналов наблюдается в спектре ЯМР ¹³C. Соотношение таутомеров не для всех соединений одинаково (1:1), в растворе соединения **6г** оно составляет 3:1 с преобладанием N¹H-таутомера, а в растворах соединений **6д–ж** преобладание N¹H-таутомера незначительно (3:2).

Мы выполнили первичный скрининг соединений **6a–ж** в отношении тест-культур *C. albicans*, *C. tropicalis*, *E. coli*, *St. aureus* и *B. Cereus* (табл. 1). При изучении противогрибковой активности полученных соединений установлено, что гидразинкарботиоаты **6a–ж** ингибируют рост дрожжей рода *Candida*, в особенности, *C. albicans*. Наиболее эффективным оказалось соединение **6a**, для которого минимальная цидная концентрация (МСС) находится на одном уровне с препаратом сравнения – флуконазолом (16.0 мкг/мл). Соединения **6б** и **6в** также обладали выраженным противогрибковым действием в отношении *C. albicans*: минимальная ингибирующая концентрация (MIC) 62.5 мкг/мл. Остальные соединения значительно менее активны (MIC 125.0 мкг/мл). В отношении *C. tropicalis* гидразинкарботиоаты проявляли значительно меньший антифунгальный эффект.

Антимикробный эффект соединений **6a–ж** наблюдался в отношении грамположительных бактерий. Они обладали бактериостатическим

Схема 2.

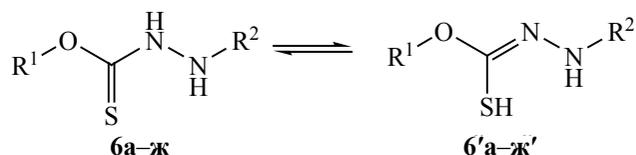


Таблица 1. Противомикробная активность гидразинкарботиоатов **ба–ж**

Соединение	<i>B. cereus</i>		<i>St. aureus</i>		<i>E. coli</i>		<i>C. albicans</i>		<i>C. tropicalis</i>	
	МСС, мкг/мл	МИС, мкг/мл	МСС, мкг/мл	МИС, мкг/мл	МСС, мкг/мл	МИС, мкг/мл	МСС, мкг/мл	МИС, мкг/мл	МСС, мкг/мл	МИС, мкг/мл
ба	8.0	4.0	31.0	8.0	125.0	62.5	16.0	8.0	62.5	31.0
бб	8.0	4.0	62.5	16.0	125.0	62.5	62.5	31.0	125.0	62.5
бв	8.0	4.0	31.0	8.0	250.0	125.0	62.5	31.0	125.0	125.0
бг	8.0	4.0	62.5	31.0	250.0	125.0	125.0	31.0	125.0	62.5
бд	8.0	4.0	8.0	4.0	250.0	125.0	125.0	31.0	125.0	125.0
бе	62.5	31.0	31.0	16.0	250.0	125.0	125.0	31.0	125.0	62.5
бж	16.0	8.0	8.0	4.0	250.0	125.0	125.0	31.0	125.0	125.0
Флуконазол	–	–	–	–	–	–	16.0	4.0	62.5	31.0
Ванкомицин	16.0	8.0	16.0	8.0	–	–	–	–	–	–

действием в отношении культуры *B. cereus* при концентрациях от 4.0 до 31.0 мкг/мл, а бактерицидное действие проявлялось при увеличении концентрации в 2 раза. Наиболее активны соединения **ба–бд** (МИС 4.0 мкг/мл, МСС 8.0 мкг/мл), их активность выше, чем у препарата сравнения – ванкомицина. В отношении *St. aureus* наибольший антибактериальный эффект проявляли соединения **бд** и **бж**. Полученные соединения не проявляли выраженной антибактериальной активности против грамотрицательной бактерии *E. coli* (МСС в пределах 125.0–250.0 мкг/мл).

Из сопоставления строения синтезированных гидразинкарботиоатов с их антимикробным действием следует, что с увеличением длины алифатической цепи R^1 (с увеличением липофильности) увеличивается активность соединений по отношению к *St. aureus*: цитотоксическая концентрация $c_{цит}$ 62.5 (R^1 = этил), 31.0 (R^1 = бутил), 8.0 мкг/мл (R^1 = децил или гексил). Введение в арильный фрагмент R^2 электроноакцепторного атома фтора (соединение **бе**) приводит к заметному снижению активности в отношении *St. aureus* и *B. cereus*.

Таким образом, нами разработана каскадная однореакторная схема получения О-алкилгидразинкарботиоатов из первичных одноатомных и двухатомных спиртов с выходами до 89%. Впервые с помощью ЯМР спектров зафиксирована тавтомерия гидразинкарботиоатов. Выполнен экспериментальный скрининг антибактериальной и противогрибковой активности гидразинкарботиоатов, выявлено, что наиболь-

шая противомикробная активность (сравнимая с коммерческими противомикробными средствами) наблюдается у О-бутил-2-фенилгидразинкарботиоата.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все реактивы и реагенты закуплены у компаний Sigma Aldrich, Scharlau и Fisher Chemical. Температуры плавления определяли капиллярным методом и не корректировали. Спектры ЯМР 1H и ^{13}C регистрировали на спектрометре Bruker Avance III HD (400.13 и 100.62 МГц соответственно). Масс-спектры высокого разрешения (HRMS) записаны на спектрометре Bruker micrOTOF (ионизация электрораспылением с регистрацией положительных ионов).

Общая методика синтеза соединений ба–ж. К 0.1 моль первичного спирта **1а–г** и 50 мл диметилформамида добавляли 6.2 г (0.11 моль) порошкообразного КОН. Полученную смесь перемешивали 30 мин при комнатной температуре, затем быстро по каплям прибавляли 7.2 мл (9.1 г, 0.12 моль) сероуглерода. Смесь слегка разогревалась и приобретала оранжевую окраску. После перемешивания в течение 1 сут при комнатной температуре приливали раствор 11.6 г (0.1 моль) хлорацетата натрия **3** в 150 мл воды. Полученную смесь перемешивали 1 сут, затем добавляли 0.1 моль гидрохлорида арилгидразина **5а–г**, 8.5 г (0.1 моль) гидрокарбоната натрия и перемешивали 24 ч. Осадок отфильтровывали, промывали водой и сушили на воздухе. Перекристаллизовывали из

гексана. Полученные соединения представляли собой кристаллические вещества, устойчивые на воздухе.

О-Бутил-2-фенилгидразинкарботиоат (6а).

Выход 89%, бесцветные игольчатые кристаллы, т. пл. 71–73°C, R_f 0.50 (гексан–этилацетат, 3:1). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м. д.: 0.73 т (3H, Me, 3J 8.0 Гц, **6'а**), 0.93 т (3H, Me, 3J 8.0 Гц, **6а**), 1.04–1.13 м (2H, CH₂, **6'а**), 1.36–1.50 м (4H, CH₂, **6а, 6'а**), 1.64–1.71 м (2H, CH₂, **6а**), 4.36 т (2H, CH₂, 3J 8.0 Гц, **6а**), 4.42 т (2H, CH₂, 3J 8.0 Гц, **6'а**), 6.65–6.76 м (6H, Ph, **6а, 6'а**), 7.14–7.19 м (4H, Ph, **6а, 6'а**), 7.86 с (1H, N²H, **6'а**), 8.02 с (1H, N²H, **6а**), 10.53 уш. с (1H, SH, **6'а**), 10.83 уш. с (1H, N¹H, **6а**). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl₃), δ , м. д.: 0.81 т (3H, Me, J 7.3 Гц, **6'а**), 1.00 т (3H, Me, 3J 7.3 Гц, **6а**), 1.11–1.16 м (2H, CH₂, **6'а**), 1.43–1.49 м (2H, CH₂, **6а**), 1.54–1.58 м (2H, CH₂, **6'а**), 1.74–1.78 м (2H, CH₂, **6а**), 4.46–4.53 м (4H, CH₂, **6а, 6'а**), 5.93 с (1H, N²H, **6'а**), 6.47 с (1H, N²H, **6а**), 6.78–6.99 м (6H, Ph, **6а, 6'а**), 7.23–7.30 м (4H, Ph, **6а, 6'а**), 8.11 уш. с (1H, SH, **6'а**), 8.31 уш. с (1H, N¹H, **6а**). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6), δ_C , м. д.: 14.52, 14.68, 18.61, 19.00, 30.64, 30.82, 70.14, 70.45, 112.40, 112.91, 119.40, 129.24 (2C), 129.28 (2C), 148.50, 149.04, 191.32, 192.43. Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl₃), δ_C , м. д.: 13.81, 13.56, 18.68, 19.08, 30.37, 30.62, 71.47, 72.22, 113.16, 114.14, 121.39, 121.78, 129.27 (4C), 147.08, 147.17, 192.24, 192.33. Масс-спектр (HRMS-ESI), m/z : 225.1073 [$M + \text{H}$]⁺ (вычислено для C₁₁H₁₆N₂OS: 225.1062).

О-Этил-2-(2-метилфенил)гидразинкарботиоат (6б). Выход 81%, бесцветные игольчатые кристаллы, т. пл. 62–64°C, R_f 0.44 (гексан–этилацетат, 3:1). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м. д.: 1.11 т (3H, Me, 3J 8.0 Гц, **6'б**), 1.30 т (3H, Me, 3J 8.0 Гц, **6б**), 2.13 с (3H, MePh, **6'б**), 2.19 с (3H, MePh, **6б**), 4.39–4.49 м (4H, CH₂, 3J 8.0 Гц, **6б, 6'б**), 6.55–6.73 м (4H, Ph, **6б, 6'б**), 7.00–7.04 м (4H, Ph, **6б, 6'б**), 7.22 с (1H, N²H, **6'б**), 7.53 с (1H, N²H, **6б**), 10.54 уш. с (1H, SH, **6'б**), 11.00 уш. с (1H, N¹H, **6б**). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6), δ_C , м. д.: 14.48, 14.74, 17.65, 66.40, 66.68, 111.45, 111.79, 119.41, 119.71, 122.03, 122.58, 126.92 (2C), 130.48, 130.55, 146.00, 146.44, 191.01, 191.43. Масс-спектр (HRMS-ESI), m/z : 211.3088 [$M + \text{H}$]⁺ (вычислено для C₁₀H₁₄N₂OS: 211.3087).

О-Бутил-2-(2-метилфенил)гидразинкарбо-

тиоат (6в). Выход 71%, бесцветные игольчатые кристаллы, т. пл. 76–78°C, R_f 0.51 (гексан–этилацетат, 3:1). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м. д.: 0.72 т (3H, Me, 3J 8.0 Гц, **6'в**), 0.93 т (3H, Me, 3J 8.0 Гц, **6в**), 1.03–1.12 м (2H, CH₂, **6'в**), 1.36–1.49 м (4H, CH₂, **6в, 6'в**), 1.65–1.72 м (2H, CH₂, **6в**), 2.13 т (3H, MePh, 3J 8.0 Гц, **6'в**), 2.19 т (3H, MePh, 3J 8.0 Гц, **6в**), 4.33 т (2H, CH₂, 3J 8.0 Гц, **6'в**), 4.43 т (2H, CH₂, 3J 8.0 Гц, **6в**), 6.56–6.73 м (2H, Ph, **6'в**), 6.66–6.73 м (2H, Ph, **6в**), 7.00–7.06 м (4H, Ph, **6в, 6'в**), 7.21 с (1H, N²H, **6'в**), 7.51 с (1H, N²H, **6в**), 10.56 уш. с (1H, SH, **6'в**), 10.99 уш. с (1H, N¹H, **6в**). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6), δ_C , м. д.: 13.86, 14.09, 17.65, 18.63, 19.02, 30.56, 30.79, 70.24, 70.38, 111.40, 111.77, 119.77, 121.94, 122.45, 126.50 (2C), 130.51 (2C), 146.00, 146.61, 191.14, 191.92. Масс-спектр (HRMS-ESI), m/z : 239.1212 [$M + \text{H}$]⁺ (вычислено для C₁₂H₁₈N₂OS: 239.1218).

О-Этил-2-бензилгидразинкарботиоат (6г).

полученный по общей методике, дополнительно очищали, используя кислотно-основное переосаждение. Соединение **6г** перемешивали в 3 %-ном растворе NaOH, отфильтровывали нерастворимые примеси, фильтрат нейтрализовали уксусной кислотой. Осадок отфильтровывали, промывали водой, сушили и перекристаллизовывали из гептана. Выход 38%, бесцветные игольчатые кристаллы, т. пл. 80–82°C, R_f 0.33 (гексан–этилацетат, 3:1). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м. д.: 1.24 т (12H, Me, 3J 8.0 Гц, **6г, 6'г**), 3.89 с (2H, CH₂Ph, **6'г**), 3.95 с (6H, CH₂Ph, **6г**), 4.36–4.46 м (8H, Ph, **6г, 6'г**), 7.24–7.39 м (20H, Ph, **6г, 6'г**), 5.31 с (3H, N²H, **6'г**), 5.51 с (1H, N²H, **6г**), 10.07 уш. с (1H, SH, **6'г**), 10.76 уш. с (3H, N¹H, **6г**). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6), δ_C , м. д.: 14.56, 14.73, 54.23, 54.82, 66.08, 66.29, 127.51, 127.68, 128.52, 128.78, 128.97, 129.08, 137.94, 138.56, 188.52, 188.97. Масс-спектр (HRMS-ESI), m/z : 211.0910 [$M + \text{H}$]⁺ (вычислено для C₁₀H₁₄N₂OS: 211.0905).

О-Децил-2-фенилгидразинкарботиоат (6д).

Выход 84%, бесцветные игольчатые кристаллы, т. пл. 73–75°C, R_f 0.68 (гексан–этилацетат, 3:1). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м. д.: 0.87 т (5H, 3J 8.0 Гц, **6'д, 6д**), 1.02–1.38 м (24H, CH₂, **6'д, 6д**), 1.43–1.50 м (2H, CH₂, **6'д**), 1.64–1.71 м (1.4H, CH₂, **6д**), 4.33 т (12H, CH₂, 3J 8.0 Гц, **6'д**), 4.40 т (1.4H, CH₂, 3J 8.0 Гц, **6д**), 6.63–6.75 м (5H, Ph, **6'д**), 7.15 т (3.4H, Ph, 3J 8.0 Гц, **6д**), 7.87 с (0.7H, N²H, **6е**), 8.02

с (1H, N²H, **6'e**), 10.53 уш. с (1H, SH, **6'e**), 10.82 уш. с (0.7H, N¹H, **6e**). Спектр ЯМР ¹³C (ДМСО-*d*₆), δ_C, м. д.: 14.43, 22.59, 28.57, 28.70, 29.03, 29.19, 29.33, 29.44, 29.48, 31.75, 31.78, 70.36, 70.72, 112.33, 112.88, 119.29, 129.20, 148.52, 149.03, 191.31, 192.42. Масс-спектр (HRMS-ESI), *m/z*: 309.2023 [M + H]⁺ (вычислено для C₁₇H₂₈N₂OS: 309.2001).

О-Децил-2-(4-фторфенил)гидразинкарботиоат (6e). Выход 80%, бесцветные волокнистые кристаллы, т. пл. 57–59°C, R_f 0.62 (гексан–этилацетат, 3:1). Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-*d*₆), δ, м. д.: 0.86 т (5H, ³J 8.0 Гц, **6'e**, **6e**), 0.99–1.36 м (24H, CH₂, **6'e**, **6e**), 1.43–1.50 м (2H, CH₂, **6'e**), 1.65–1.69 м (1.4H, CH₂, **6e**), 4.32 т (2H, CH₂, ³J 8.0 Гц, **6'e**), 4.39 т (1.4H, CH₂, ³J 8.0 Гц, **6e**), 6.62–6.72 м (5H, Ph, **6'e**), 6.96–7.00 м (3.4H, Ph, **6e**), 7.82 с (0.7H, N²H, **6e**), 8.00 с (1H, N²H, **6'e**), 10.55 уш. с (1H, SH, **6'e**), 10.84 уш. с (0.7H, N¹H, **6e**). Спектр ЯМР ¹³C (ДМСО-*d*₆), δ_C, м. д.: 14.39, 22.58, 25.48, 25.76, 28.57, 28.70, 29.07, 29.19, 29.38, 29.43, 29.48, 31.73, 31.78, 70.40, 70.76, 113.61 д (³J_{CF} 6.0 Гц), 114.22, 115.50 д (²J_{CF} 22.0 Гц), 115.57 д (²J_{CF} 22.0 Гц), 115.72, 115.79, 145.05, 145.63, 155.32 д (¹J_{CF} 233.0 Гц), 155.41 д (¹J_{CF} 233.0 Гц), 157.65, 157.74, 191.28, 192.40. Масс-спектр (HRMS-ESI), *m/z*: 327.1802 [M + H]⁺ (вычислено для C₁₇H₂₇FN₂OS: 327.1906).

О,О'-Гексан-1,6-диилбис(2-фенилгидразинкарботиоат) (6ж) перекристаллизовывали из изопропилового спирта. Выход 83%, бесцветные волокнистые кристаллы, т. пл. 120–122°C, R_f 0.62 (гексан–этилацетат, 3:1). Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-*d*₆), δ, м. д.: 0.84 м (1.7H, CH₂, **6'ж**, **6ж**), 1.04–1.08 м (1.4H, CH₂, **6'ж**, **6ж**), 1.18–1.22 м (1.4H, CH₂, **6'ж**, **6ж**), 1.29–1.33 м (1.7H, CH₂, **6'ж**, **6ж**), 1.43–1.54 м (1.7H, CH₂, ³J 8.0 Гц, **6'ж**), 1.70–1.73 м (1H, CH₂, **6ж**), 4.23–4.43 м (3.4H, CH₂, **6'ж**), 4.23–4.44 м (2.8H, CH₂, **6'ж**, **6ж**), 4.43 т (1H, CH₂, ³J 8.0 Гц, **6ж**), 6.62–6.76 м (7.7H, Ph, **6'ж**), 7.12–7.19 м (5H, Ph, **6ж**), 7.88 с (1H, N²H, **6ж**), 8.01 с (0.7H, N²H, **6'ж**), 8.04 с (0.7H, N²H, **6'ж**), 10.53 уш. с (0.7H, SH, **6'ж**), 10.56 уш. с (0.7H, SH, **6'ж**), 10.83 уш. с (1H, N¹H, **6ж**). Спектр ЯМР ¹³C (ДМСО-*d*₆), δ_C, м. д.: 25.13, 24.93, 25.29, 25.51, 28.56, 28.70, 70.30, 70.66, 112.36, 112.90, 119.44, 129.21, 129.28, 148.51, 149.01, 191.29, 192.41. Масс-спектр (HRMS-ESI), *m/z*: 419.1568 [M + H]⁺ (вычислено для C₂₀H₂₆N₄O₂S₂: 419.1575).

Антимикробную активность гидразинкарботиоатов определяли *in vitro* методом двукратных последовательных разведений в жидких питательных средах с последующим высевом на плотные питательные среды с целью выявления характера противомикробного эффекта (цидного) [16] в отношении следующих тест-микроорганизмов: *Staphylococcus aureus* ATCC 6538, *B. cereus* ATCC 10702, *Escherichia coli* ATCC 25922, *Candida albicans* ATCC 10231, *Candida tropicalis* ATCC 66029. Для определения минимальной ингибирующей концентрации соединения в отношении бактерий использовали мясopептонный бульон, в отношении дрожжей – бульон Сабуро. Минимальные цидные концентрации определяли при высеве на соответствующие плотные питательные среды. Рабочие растворы гидразинкарботиоатов готовили в концентрации 1000 мкг/мл в 50%-ном водном растворе ДМСО. Микробная нагрузка – 10⁴ клеток на 1 мл. Испытания проводили в трехкратной повторности.

ФИНАНСОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Синтетическая часть работы выполнена в рамках государственного задания Министерства здравоохранения России (№ АААА-А20-120121790030-8). Анализ и антимикробный скрининг соединений выполнены с использованием оборудования Аналитического центра Санкт-Петербургского государственного химико-фармацевтического университета при финансовой поддержке Министерства образования и науки России (проект № 075-15-2021-685).

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Юсковец Валерий Николаевич, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8674-725X>

Труханова Юлия Александровна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4335-4488>

Чернов Никита Максимович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1278-8109>

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Дополнительные материалы для этой статьи доступны по doi 10.31857/S0044460X22080030 для авторизованных пользователей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pat. US-5095024-A. (1990). USA.
2. Sandström J. // Acta Chem. Scand. 1960. Vol. 14. N 9. P. 1939.
3. Forsgren B., Sandstrom J. // Acta Chem. Scand. 1960. Vol. 14. N 4. P. 789.
4. Jensen, K. A. // Acta Chem. Scand. 1961. Vol. 15. N 5. P. 1067.
5. Marston H. D., Dixon D. M., Knisely J. M., Palmore T. N., Fauci A. S. // J. Am. Med. Ass. 2016 Vol. 316. N 11. P. 1193. doi 10.1001/jama.2016.11764
6. Pitucha M., Karczmarzyk Z., Swatko-Ossor M., Wysocki W., Wos M., Chudzik K., Ginalska G., Fruzin-ski A. // Molecules. 2019. Vol. 24. N 2. P. 251. doi 10.3390/molecules24020251
7. Turan-Zitouni G., Altıntop M. D., Özdemir A., Demirci F., Mohsen U.A., Kaplancıklı Z.A. // J. Enzyme Inhib. Med. Chem. 2013. Vol. 28. N 6. P. 1211. doi 10.3109/14756366.2012.723208
8. Brown A.K., Aljohani A.K.B., Alsalem F.M.A., Broadhead J.L., Gill J.H., Lu Y., Sellars J.D. // Molecules. 2020. Vol. 25. P. 2387. doi 10.3390/molecules25102387
9. Eldehna W., Fares M., Abdel-Aziz M., Abdel-Aziz H. // Molecules. 2015. Vol. 20. P. 8800. doi 10.3390/molecules20058800
10. Kumar A., Chaudhary P., Singh R., Kaushik N.K. // Main Group Chem. 2016. Vol. 15. P. 163. doi 10.3233/MGC-150196
11. Mishra A.K., Manav N., Kaushik N.K. // Spectrochim. Acta. (A). 2005. Vol. 61. N 13–14. P. 3097. doi 10.1016/j.saa.2004.11.035
12. Mishra A.K., Mishra S.B., Manav N., Kaushik N.K. // J. Thermal Biol. 2006. Vol. 31. N 8. P. 611. doi 10.1016/j.jtherbio.2006.07.003
13. Almanqur L., Vitorica-yrezabal I., Whitehead G., Lewis D.J., O'Brien P. // RSC Adv. 2018. Vol. 8. N 51. P. 29096. doi 10.1039/C8RA04917C
14. Liebing P., Schmeide M., Kühling M., Witzorke J. // Eur. J. Inorg. Chem. 2020. Vol. 2020 N 25. P. 2428. doi 10.1002/ejic.202000258
15. Alanazi A.M., Alam F., Salhi A., Missous M., Thomas A.G., O'Brien P., Lewis D.J. // RSC Adv. 2019. Vol. 9 N 42. P. 24146. doi 10.1039/C9RA02926E
16. Миронов А.Н., Бунатян Н.Д. Руководство по проведению доклинических исследований лекарственных средств. М.: Грифф и К., 2012. Ч. 1. 944 с.

One-Pot Synthesis and Antimicrobial Activity of *O*-Alkyl Hydrazinecarbothioates

V. N. Yuskovets^a, E. P. Anan'eva^a, Yu. A. Trukhanova^{a,*}, N. M. Chernov^a,
I. P. Yakovlev^a, and G. V. Ksenofontova^a

^a St. Petersburg State Chemical and Pharmaceutical University, St. Petersburg, 197376 Russia

*e-mail: trukhanova.yuliya@pharminnotech.com

Received May 25, 2022; revised June 30, 2022; accepted July 2, 2022

O-Alkyl hydrazinecarbothioates, which are potential building blocks in the synthesis of heterocycles and antimicrobial agents, were obtained from primary alcohols in 38–89% yields by a one-pot method. The obtained compounds are characterized by thione-thiol tautomerism in solution. An experimental screening for antibacterial and antifungal activity of hydrazinecarbothioates was performed, the highest activity was found against *B. cereus* and *St. aureus* strains.

Keywords: hydrazinecarbothioates, one-pot synthesis, cascade synthesis, antibacterial activity, antifungal activity

ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ИНДОЛИНОВОГО СПИРОПИРАНА С КАТИОННЫМ ЗАМЕСТИТЕЛЕМ

© 2022 г. А. Д. Пугачев^{a,*}, В. В. Ткачев^{b,c}, А. С. Козленко^a, И. В. Ожогин^a,
М. Б. Лукьянова^a, В. С. Дмитриев^a, С. М. Алдошин^b, Б. С. Лукьянов^a

^a Научно-исследовательский институт физической и органической химии Южного федерального университета,
пр. Стачки 194/2, Ростов-на-Дону, 344090 Россия

^b Институт проблем химической физики Российской академии наук, Черноголовка, 142432 Россия

^c Институт физиологически активных веществ Российской академии наук, Черноголовка, 142432 Россия

*e-mail: artem_d_pugachev@mail.ru

Поступило в редакцию 15 апреля 2022 г.

После доработки 14 мая 2022 г.

Принято к печати 19 мая 2022 г.

Изучены особенности кристаллической структуры 2-{2-(6'-бром-1,3,3-триметил-спиро[индолин-2,2'-хромен]-8'-ил)этилен}-1,3,3-триметил-3*H*-индолийперхлората. Кристаллы выращивали в разных температурных условиях и в разных смесях растворителей. Межмолекулярные взаимодействия и полости в кристаллах исследованы с применением программного пакета CrystalExplorer v21.5.

Ключевые слова: спиропиран, рентгеноструктурный анализ, индолин, 2*H*-хромен

DOI: 10.31857/S0044460X22080042, **EDN:** IODUSD

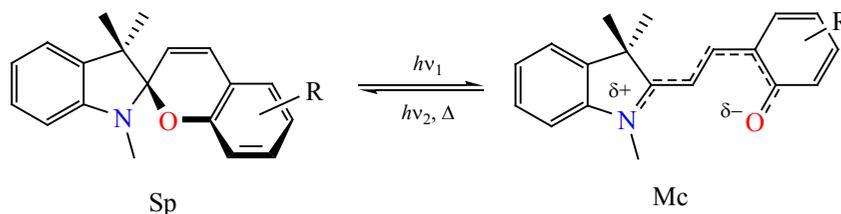
Спиропираны – один классов органических фотохромных соединений [1], которые могут использоваться в составе гибридных материалов [2], а также в качестве легко настраиваемых молекулярных переключателей [3], изменяющих свойства не только при облучении ультрафиолетовым или видимым светом, но и при механическом воздействии [4].

Проявление фотохромизма в тонких пленках [5], в кристаллическом состоянии [6] и в полимерных материалах [7] имеет существенное значение для создания устройств молекулярной электроники, а также устройств записи и хранения информации [8]. Фотохромные превращения спиропиранов, связанные с разрывом связи C_{спиро}-O и последующей изомеризацией молекулы из циклического изомера (Sp) в мероцианиновый (Mc) (схема 1), требуют достаточного свободного пространства

[9, 10] и в кристаллах затруднены в силу плотной упаковки молекул в решетке. Как правило, спиропираны в твердой фазе в условиях стационарного облучения не проявляют фотохромизма, обусловленного образованием открытых мероцианиновых структур.

В солях, образованных спироциклическими катионами и объемистыми анионами, рыхлая упаковка кристаллической решетки не создает стерических затруднений для фотоизомеризации фрагмента спиропирана в соответствующую мероцианиновую форму [10]. Катионные производные спиропиранов можно инкорпорировать в солевые структуры, кристаллы которых предоставляют больше пространства для успешного протекания фотоизомеризации в твердой фазе с участием протонированных. Включение сложного металло-оксалатного аниона позволило создать перспективные

Схема 1.



магниты с фотоуправляемыми характеристиками – молекулярные фотомангнетики [11].

Известен случай проявления фотохромизма в кристаллическом состоянии при комнатной температуре у нейтрального спиро[индолин-2,2'-хромена] с метилпропионатной группой при атоме азота [12]. Рыхлая упаковка и большое количество пустот вблизи фотохромных центров обусловлены преобладанием нековалентных межмолекулярных взаимодействий с метилпропионатным заместителем вдали от спироатома углерода. Для спиропиранов характерен полиморфизм, и их свойства в кристаллическом состоянии могут значительно отличаться в зависимости от упаковки молекул в кристалле [13].

Нами исследованы особенности упаковки молекул в кристаллах производных спиро(индолин-2,2'-хромена) с винил-3Н-индолиевым заместителем и атомом брома в хроменовой части молекулы. Молекулярная структура соединения **1** установлена по результатам РСА кристаллов, выращенных при медленном испарении растворите-

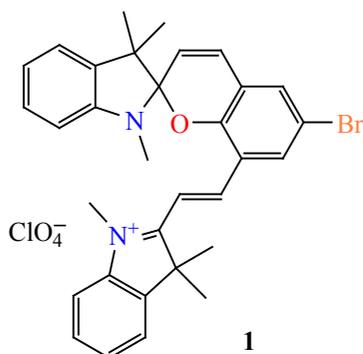
ля (ацетонитрил–этанол, 1:1) при комнатной температуре [14, 15], и депонирована в базу данных CCDC под номером 1919932 (кристалл **A**). Однако подробного изучения особенностей кристаллического строения соединения **1** (схема 2) не проводилось.

Мы попытались стабилизировать соединение в мероцианиновой форме, изменяя условия выращивания кристалла. Раствор соединения **1** в смеси этанола и ацетонитрила в соотношении 4:1 кипятили 1 ч с 2-молярным избытком хлорида цинка, затем выращивали кристаллы (кристалл **B**), испаряя растворитель в сушильном шкафу при 323 К. При исследовании кристалла **B** соединения **1** методом РСА установлено, что молекулярная структура (рис. 1) соединения аналогична ранее опубликованной, но кристаллическое строение несколько отличается (табл. 1).

В кристалле **B** взаимодействие между пирановым атомом кислорода и атомом водорода винильного фрагмента более выражено. Длина внутримолекулярной водородной связи составляет 2.094 Å, величина угла DHA 126.54° (против 2.111 Å в кристалле **A**, угол DHA 125.12°). Углы между плоскостями хроменовой и индолиновой фрагментов почти одинаковы: 81.48 (А) и 81.41° (Б).

С целью изучения особенностей кристаллического строения были построены поверхности Хиршфельда и исследованы полости в кристаллах. Для солевых спироциклических структур такие исследования проведены впервые. Ранее нами были изучены кристаллы нейтральных спиросоединений индолинового ряда [16, 17]. Поверхность Хиршфельда (рис. 2), построенная по нормализованному контактному расстоянию $d_{\text{ном}}$, показывает вовлеченные в межмолекулярные взаимо-

Схема 2.



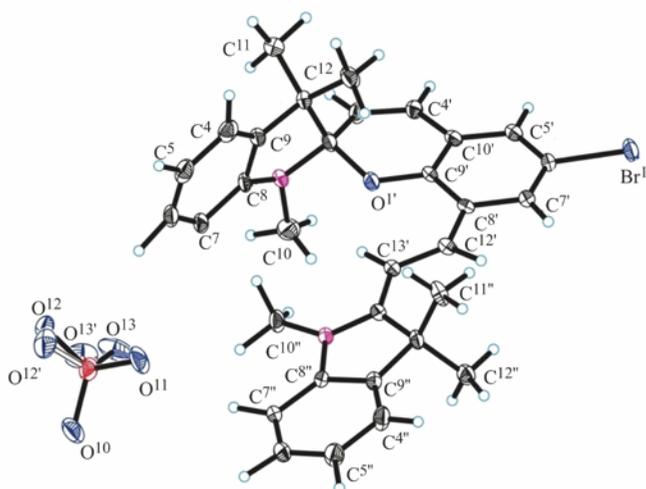


Рис. 1. Общий вид молекулы соединения 1 (кристалл Б).

Таблица 1. Кристаллографические данные для кристаллов А и Б соединения 1

Параметр	Кристалл А	Кристалл Б
Брутто-формула	$C_{32}H_{32}BrClN_2O_5$	$C_{32}H_{32}BrClN_2O_5$
Цвет кристалла	Оранжевый	Красный
M		639.95
CCDC	1919932	2165813
Сингония		Моноклиная
Пространственная группа		$P2_1/n$
Параметры элементарной ячейки		
a , Å	12.6425(5)	12.5885(6)
b , Å	13.8634(9)	13.8631(10)
c , Å	16.8021(9)	16.8350(9)
β , град	96.870(5)	96.936(5)
Объем ячейки (V), Å ³	2923.7(3)	2916.5(3)
Z	4	4
$d_{\text{выч}}$, г/см ³	1.454	1.455
$F(000)$	1320	1316
m	1.542	1.545
Размеры кристалла, мм	0.32×0.30×0.30	0.46×0.27×0.21
Диапазон θ , град	2.84 < θ < 31.6	2.93 < θ < 31.51
Измеренные отражения	12690	12317
Независимые отражения	5734	5693
Отражения с $F > 4\sigma(F)$	4678	3711
Диапазон индексов	-15 < h < 15; -17 < k < 12; -20 < l < 13	-15 < h < 15; -17 < k < 10; -19 < l < 20
Количество уточненных параметров	390	389
GoF	1.032	1.010
R_{int}	0.0248	0.0578
wR_2	0.0821	0.1707
R_1 с $I > 2\sigma(I)$	0.0360	0.0636

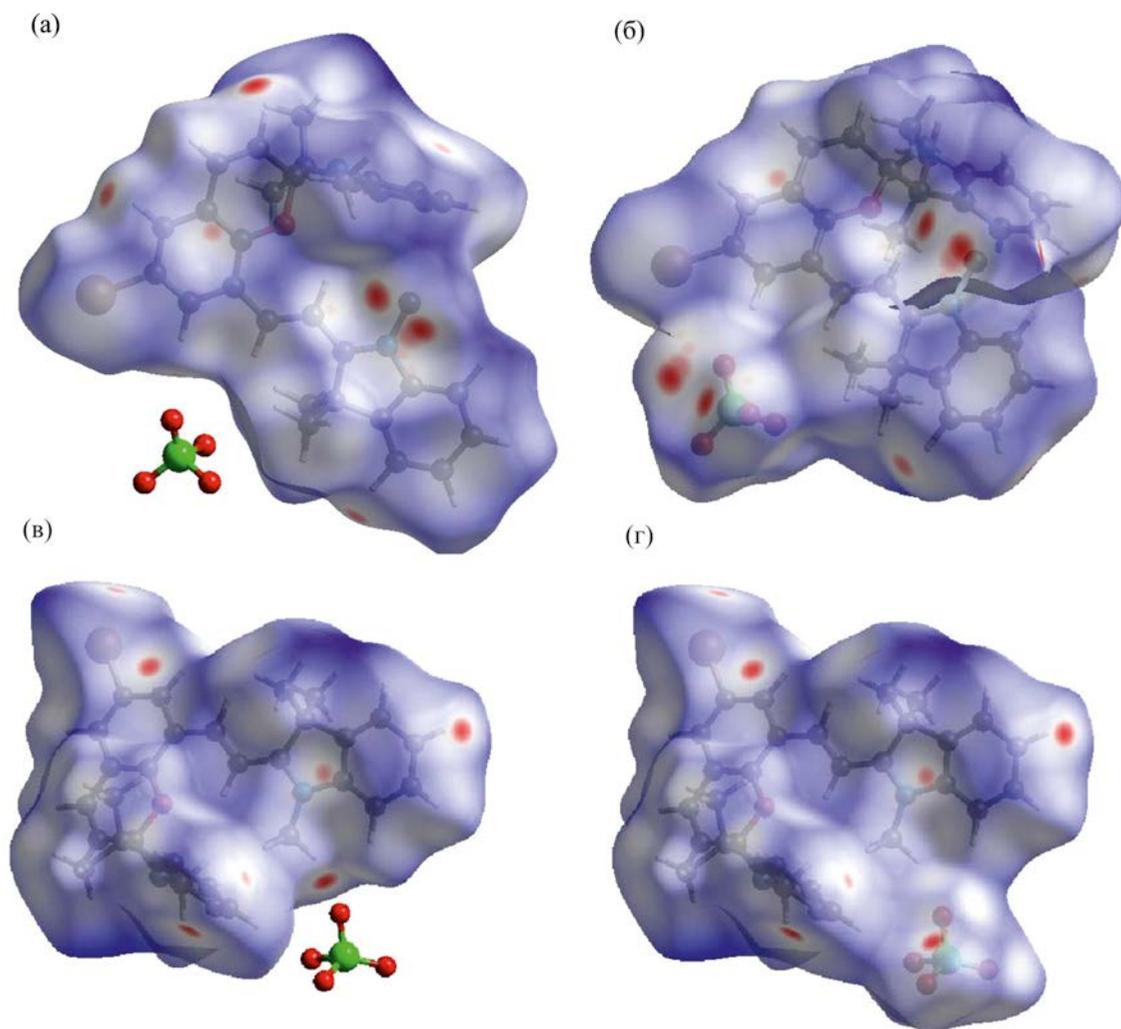


Рис. 2. Поверхность Хиршфельда, построенная по нормализованному контактному расстоянию d_{norm} для кристалла **A** без учета аниона (в диапазоне от -0.1935 до 1.6924 а. е.) (а) и с учетом аниона (в диапазоне от -0.1926 до 1.7119 а. е.) (б), для кристалла **B** без учета аниона (в диапазоне от -0.1521 до 1.6940 а. е.) (в) и с учетом аниона (в диапазоне от -0.1374 до 1.6997 а. е.) (г).

действия области (обозначены красным) [18]. Для кристалла **A** на поверхности без учета аниона насчитывается 14 таких областей, а с учетом аниона – 18. В кристалле **B** на поверхности Хиршфельда обнаружено 16 (без учета аниона) и 22 (с учетом аниона) области.

По полученным поверхностям Хиршфельда были построены и проанализированы поверхности отпечатков пальцев (рис. 3 и 4, табл. 2). Анализ поверхностей отпечатков пальцев показал, что

в кристалле преобладают взаимодействия $\text{H}\cdots\text{H}$ (42.9–48.5%). Следовательно, в кристалле преобладают слабые ван-дер-ваальсовы взаимодействия [12]. Взаимодействия $\text{C}\cdots\text{N}$ в кристаллах вызваны неклассическими межмолекулярными водородными связями, а контакты $\text{O}\cdots\text{N}$ – взаимодействием положительно заряженной молекулы спиросоединения с перхлорат-анионом. Контакты $\text{Br}\cdots\text{H}$ и $\text{Br}\cdots\text{C}$ свидетельствуют об образовании галогенных связей в кристалле.

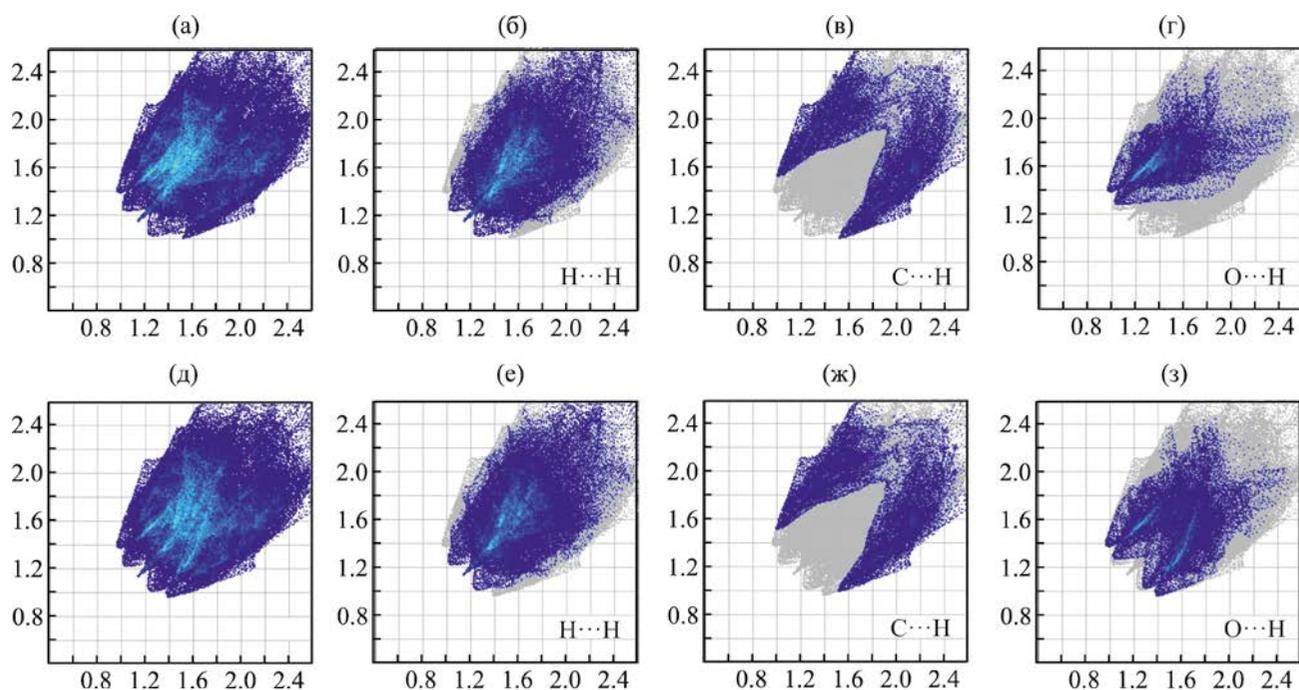


Рис. 3. Поверхность отпечатков пальцев межмолекулярных взаимодействии в кристалле **A** соединения **1**. (а) – все межмолекулярные взаимодействия без учета аниона; (б) – взаимодействия $H\cdots H$ без учета аниона; (в) – взаимодействия $C\cdots H$ без учета аниона; (г) – взаимодействия $O\cdots H$ без учета аниона; (д) – все межмолекулярные взаимодействия с учетом аниона; (е) – взаимодействия $H\cdots H$ с учетом аниона; (ж) – взаимодействия $C\cdots H$ с учетом аниона; (з) – взаимодействия $O\cdots H$ с учетом аниона.

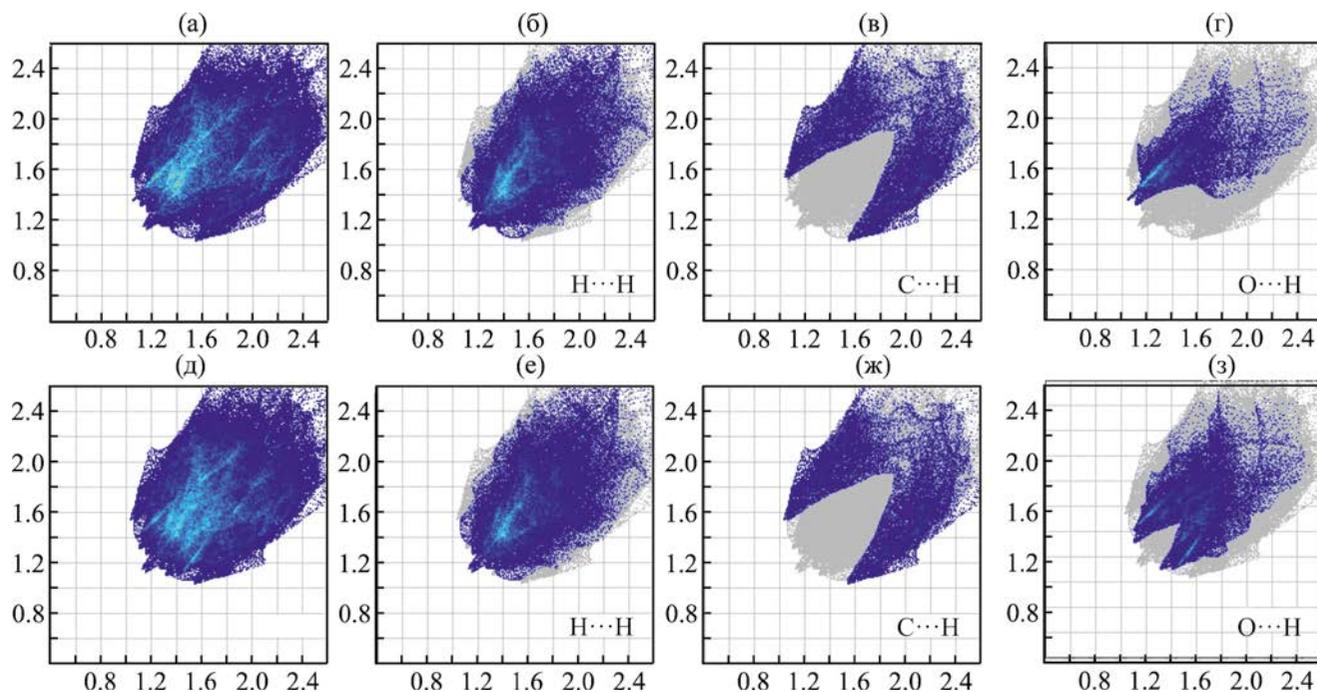


Рис. 4. Поверхность отпечатков пальцев межмолекулярных взаимодействии в кристалле **B** соединения **1**. (а) – все межмолекулярные взаимодействия без учета аниона; (б) – взаимодействия $H\cdots H$ без учета аниона; (в) – взаимодействия $C\cdots H$ без учета аниона; (г) – взаимодействия $O\cdots H$ без учета аниона; (д) – все межмолекулярные взаимодействия с учетом аниона; (е) – взаимодействия $H\cdots H$ с учетом аниона; (ж) – взаимодействия $C\cdots H$ с учетом аниона; (з) – взаимодействия $O\cdots H$ с учетом аниона.

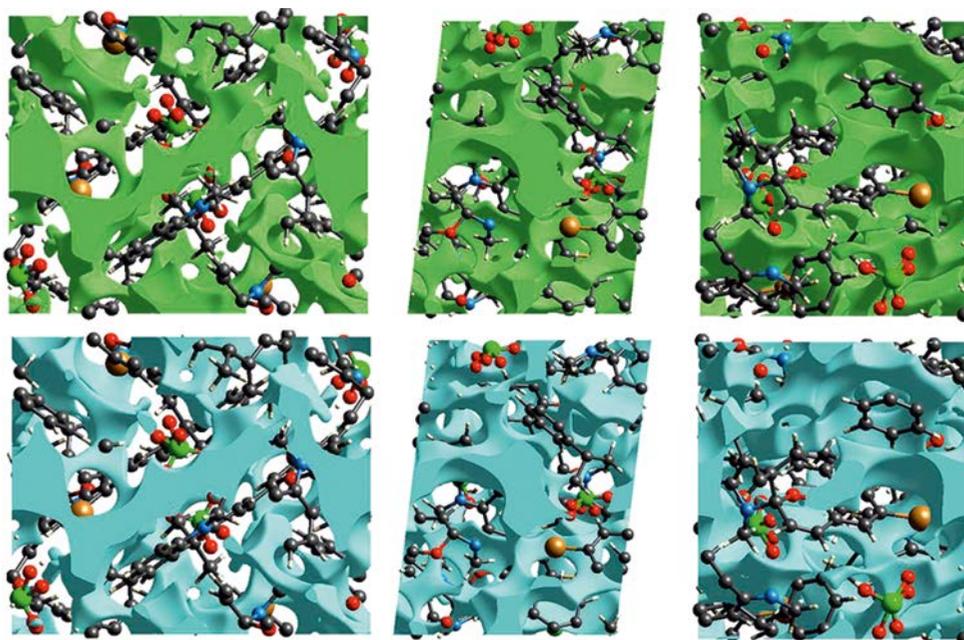


Рис. 5. Пустоты в элементарной ячейке кристаллов **A** (сверху) и **B** (снизу) в трех проекциях.

В кристалле **B** обнаружено 20 укороченных контактов, а в кристалле **A** – всего 8 (табл. 3). Контакт $\text{Br}^{1'} \cdots \text{C}^7$ можно рассматривать как слабую межмолекулярную галогенную связь, в которую вовлечены в качестве донора атом углерода C^7 π -системы индолинового фрагмента и атом брома соседней молекулы. В кристалле **B** длина такой связи равна 3.455 Å (угол C^1BrC^7 133.18°), а в кристалле **A** – 3.461 Å (C^6BrC^7 134.48°).

Укороченные контакты $\text{C} \cdots \text{H}$ относятся к слабым межмолекулярным водородным связям (табл. 2), в которых акцептор – атом углерода π -системы. Углы межмолекулярных связей $\text{C}^{10}\text{H}^5\text{C}^5$ и $\text{C}^{10}\text{H}^{21}\text{C}^5$ – 133.57 и 138.32° соответственно. В кристалле **B** атомы водорода H^{21} и H^{32} образуют слабые межмолекулярные водородные связи сразу с несколькими атомами углерода π -системы.

Таблица 2. Соотношение укороченных контактов между разными химическими элементами в кристаллах **A** и **B** соединения **1**

Контакт	Кристалл A		Кристалл B	
	без учета аниона, %	с учетом аниона, %	без учета аниона, %	с учетом аниона, %
$\text{H} \cdots \text{H}$	48.5	44.1	47.3	42.9
$\text{C} \cdots \text{H}$	19.7	18.0	20.0	17.9
$\text{O} \cdots \text{H}$	16.1	22.6	15.5	22.6
$\text{Br} \cdots \text{H}$	9.5	8.7	8.1	7.3
$\text{Br} \cdots \text{C}$	2.8	2.5	4.5	4.1
$\text{C} \cdots \text{O}$	1.0	1.7	1.8	2.1
$\text{N} \cdots \text{H}$	1.2	1.1	1.3	1.2
$\text{N} \cdots \text{O}$	0.3	0.5	0.4	0.7
$\text{C} \cdots \text{C}$	0.6	0.5	0.7	0.7
$\text{Br} \cdots \text{O}$	0.3	0.4	0.5	0.5

Таблица 3. Сравнение укороченных контактов в кристаллах **А** и **Б** соединения **1**

Кристалл А		Кристалл Б	
Контакт	<i>d</i> , Å	Контакт	<i>d</i> , Å
Br ^{1'} ...C ⁷	3.461	Br ^{1'} ...C ⁷	3.455
C ^{10'} ...H ⁵	2.796	C ^{10'} ...H ²¹	2.706
C ^{7'} ...H ^{5''}	2.701	C ^{7'} ...H ¹⁶	2.599
C ⁵ ...H ^{4''}	2.734	C ⁵ ...H ³²	2.642
C ^{13'} ...O ²	3.196	C ^{13'} ...O ¹⁰	3.162

Распределение пустот в кристаллах приведено в трех проекциях (рис. 5). По характеру расположения полостей кристаллы практически не различаются, однако есть небольшая разница в количественной оценке. В кристалле **Б**, выращенном при более высокой температуре, суммарный объем пустот в кристаллической ячейке немного выше: 334.31 Å³ (11.43%) в кристалле **А** и 349.01 Å³ (11.97%) в кристалле **Б**.

Детальное изучение кристаллического строения 2-{2-(6'-бром-1,3,3-триметилспиро[индолин-2,2'-хромен]-8'-ил)этенил}-1,3,3-триметил-3*H*-индолийперхлората показало, что выращивание кристаллов в разных условиях не оказало существенного влияния на структуру молекулы, а добавление в раствор избытка хлорида цинка не привело к образованию Zn-органического комплекса. Формирование кристаллов при 323 К привело к увеличению числа укороченных контактов, а также к сокращению межатомных расстояний в аналогичных взаимодействиях, суммарный объем пустот в кристалле увеличился, что, вероятно, вызвано увеличением расстояния между слоями молекул.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Параметры элементарной ячейки кристалла и трехмерный набор интенсивностей получены на автодифрактометре Xcalibur, Eos (MoK_α-излучение, графитовый монохроматор). Проведен эмпирический учет поглощения по процедуре Multiscan. Структура расшифрована прямым методом и уточнена полноматричным методом наименьших квадратов (МНК) по F² (программа SHELXTL) в анизотропном приближении для не водородных атомов. В кристаллической структуре большинство атомов Н локализованы в синтезе Фурье разностной электронной плотности, далее

координаты и изотропные тепловые параметры всех атомов Н вычисляли методом МНК по модели *наездника* [19]. Кристаллографические данные для кристалла **Б** соединения **1** депонирован в Кембриджский банк кристаллоструктурных данных под номером CCDC 2165813.

Поверхности Хиршфельда вычисляли методом DFT-B3LYP с использованием базиса 6-311G(d, p) в программе Crystal Explorer v21.5 [20]. Визуализацию и анализ кристалла проводили с использованием программного пакета Mercury [21].

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Пугачев Артем Дмитриевич, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8624-027X>

Козленко Анастасия Сергеевна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2495-619X>

Ожогин Илья Вячеславович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9546-7513>

Лукьянова Мария Борисовна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5977-8293>

Дмитриев Виталий Сергеевич, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5519-4418>

Алдошин Сергей Михайлович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3555-7442>

Лукьянов Борис Сергеевич, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9965-0828>

ФИНАНСОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 20-03-00214 А) и Президента РФ (грант № МК-4645.2021.1.3). Рентгеноструктурное исследование выполнено в соответствии с государственным заданием (государственная регистра-

ция № АААА-А19-119092390076-7, В.В. Ткачев, С.М. Алдошин).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bouas-Laurent H., Dürr H. // *Pure Appl. Chem.* 2001. Vol. 73. N 4. P. 639. doi 10.1351/pac200173040639
2. Klajn R. // *Chem. Soc. Rev.* 2014. Vol. 43. N 1. P. 148. doi 10.1039/C3CS60181A
3. Feringa B.L. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2017. Vol. 56. N 37. P. 11060. doi 10.1002/anie.201702979
4. Пугачев А.Д., Муханов Е.Л., Ожогин И.В., Козленко А.С., Метелица А.В., Лукьянов Б.С. // *ХГС.* 2021. Т. 57. № 2. С. 122; Pugachev A.D., Mukhanov E.L., Ozhogin I.V., Kozlenko A.S., Metelitsa A.V., Lukyanov B.S. // *Chem. Heterocycl. Compd.* 2021. Vol. 57. N 2. P. 122. doi 10.1007/s10593-021-02881-y
5. Leinem M.B., Klein P., Sebastian F.L., Zorn N.F., Adamczyk S., Scherf U., Zaumseil J. // *Adv. Electron. Mater.* 2020. Vol. 6. N 11. P. 2000717. doi 10.1002/aelm.202000717
6. Masahiro I., Tsyoshi F., Kenji M., Seiya K. // *Chem. Rev.* 2014. Vol. 114. N 24. P. 12174. doi 10.1021/cr500249
7. Zhang X., Zhou Q., Liu H., Liu Hewen. // *Soft Matter.* 2014. Vol. 10. N 21. P. 3748. doi 10.1039/C4SM00218K
8. Frolova L.A., Rezvanova A.A., Lukyanov B.S., Sanina N.A., Troshina P.A., Aldoshin S.M. // *J. Mater. Chem. C.* 2015. Vol. 3. N 44. P. 11675. doi 10.1039/C5TC02100F
9. Sekine A. // *J. Photochem. Photobiol. (C).* 2021. Vol. 51. P. 100480. doi 10.1016/j.jphotochemrev.2021.100480
10. Funasako Y., Ason M., Takebayashi J., Inokuchi M. // *Cryst. Growth Des.* 2019. Vol. 19. N 12. P. 7308. doi 10.1021/acs.cgd.9b01185
11. Aldoshin S.M., Sanina N.A., Minkin V.I., Voloshin N.A., Ikorskii V.N., Ovcharenko V.I., Smirnov V.A., Nagayeva N.K. // *J. Mol. Struct.* 2007. Vol. 826. N 2–3. P. 69. doi 10.1016/j.molstruc.2006.04.008
12. Wu Z., Wang Q., Li P., Fang B., Yin M. // *J. Mater. Chem. C.* 2021. Vol. 9. P. 6290. doi 10.1039/D1TC00974E
13. Seiler V.S., Tumanov N., Robeyns K., Wouters J., Champagne B., Leyssens T. // *Crystals.* 2017. Vol. 7. N 3. P. 84. doi 10.3390/cryst7030084
14. Пугачев А.Д., Лукьянова М.Б., Ткачев В.В., Лукьянов Б.С., Макарова Н.И., Шилов Г.В., Ростовцева И.А., Лапшина Л.С., Минкин В.И., Алдошин С.М. // Докл. АН. 2019. Т. 484. № 6. С. 698; Pugachev A.D., Lukyanova M.B., Tkachev V.V., Lukyanov B.S., Makarova N.I., Shilov G.V., Rostovtseva I.A., Lapshina L.S., Minkin V.I., Aldoshin S.M. // *Doklady Chem.* 2019. Vol. 484. N 2. P. 58. doi 10.1134/S0012500819020113
15. Pugachev A.D., Ozhogin I.V., Lukyanova M.B., Lukyanov B.S., Rostovtseva I.A., Dorogan I.V., Makarova N.I., Tkachev V.V., Metelitsa A.V., Aldoshin S.M. // *Spectrochim. Acta A. Mol. Biomol. Spectrosc.* 2020. Vol. 230. P. 118041. doi 10.1016/j.saa.2020.118041
16. Пугачев А.Д., Ткачев В.В., Ожогин И.В., Лукьянова М.Б., Алдошин С.М., Минкин В.И., Муханов Е.Л., Метелица А.В., Станкевич Н.В., Лукьянов Б.С. // *Изв. Ан. Сер. хим.* 2021. Т. 11. С. 2090; Pugachev A.D., Tkachev V.V., Ozhogin I.V., Lukyanova M.B., Aldoshin S.M., Minkin V.I., Mukhanov E.L., Metelitsa A.V., Stankevich N.V., Lukyanov B.S. // *Russ. Chem. Bull.* 2021. Vol. 70. N 11. P. 2090. doi 10.1007/s11172-021-3320-2
17. Пугачев А.Д., Ткачев В.В., Алдошин С.М., Макарова Н.И., Ростовцева И.А., Метелица А.В., Станкевич Н.В., Шилов Г.В., Лукьянов Б.С. // *ЖОХ.* 2021. Вып. 91. С. 1027; Pugachev A.D., Tkachev V.V., Aldoshin S.M., Makarova N.I., Rostovtseva I.A., Metelitsa A.V., Stankevich N.V., Shilov G.V., Lukyanov B.S. // *Russ. J. Gen. Chem.* 2021. Vol. 91. N 7. P. 1297. doi 10.1134/S1070363221070069
18. Spackman M.A., Jayatilaka D. // *CrystEngComm.* 2009. Vol. 11. N 1. P. 19. doi 10.1039/B818330A
19. Sheldrick G.M., SHELXTL v. 6.14, Structure Determination Software Suite, Bruker AXS, Madison, Wisconsin, USA, 2000.
20. Spackman P.R., Turner M.J., McKinnon J.J., Wolff S.K., Grimwood D.J., Jayatilaka D., Spackman M.A. // *J. Appl. Crystallogr.* 2021. Vol. 54. N 3. P. 1006. doi 10.1107/S1600576721002910
21. Macrae C.F., Sovago I., Cottrell S.J., Galek P.T.A., McCabe P., Pidcock E., Platings M., Shields G.P., Stevens J.S., Towler M., Wood P.A. // *J. Appl. Cryst.* 2020. Vol. 53. N 1. P. 226. doi 10.1107/S1600576719014092

Features of Crystallization of Indoline Spiropyran with Cationic Substituent

A. D. Pugachev^{a,*}, V. V. Tkachev^{b,c}, A. S. Kozlenko^a, I. V. Ozhogin^a, M. B. Lukyanova^a,
V. S. Dmitriev^a, S. M. Aldoshin^b, and B. S. Lukyanov^a

^a Institute of Physical and Organic Chemistry, Southern Federal University, Rostov-on-Don, 344090 Russia

^b Institute of Problems of Chemical Physics of the Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, 142432 Russia

^c Institute of Physiologically Active Substances of the Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, 142432 Russia

*e-mail: artem_d_pugachev@mail.ru

Received April 15, 2022; revised May 14, 2022; accepted May 19, 2022

Features of the crystal structure of spiropyran with a vinyl-3*H*-indolium substituent and a bromine atom in the 2*H*-chromene moiety of the molecule was investigated. The studied crystals were grown under different temperature conditions and solvent mixtures. Intermolecular interactions and cavities in crystals were studied using the CrystalExplorer v21.5 software package.

Keywords: spiropyran, single crystal X-ray diffraction analysis, indoline, 2*H*-chromene, CrystalExplorer

МОЛЕКУЛЯРНЫЙ ИОД КАК ОПТИМАЛЬНЫЙ КАТАЛИЗАТОР МИГРАЦИИ АЛКЕНА В СЕСКВИТЕРПЕНОВЫХ ЛАКТОНАХ В ЗАТРУДНЕННОЕ *эндо*-ПОЛОЖЕНИЕ

© 2022 г. А. В. Семаков^{a,*}, В. К. Брель^b

^a Институт физиологически активных веществ Российской академии наук,
Северный проезд 1, Черноголовка, 142432 Россия

^b Институт элементоорганических соединений имени А. Н. Несмеянова Российской академии наук,
Москва, 119991 Россия
*e-mail: L_vok@list.ru

Поступило в редакцию 22 апреля 2022 г.

После доработки 30 мая 2022 г.

Принято к печати 2 июня 2022 г.

При действии трифторуксусной кислоты происходит миграция двойной связи у изоалантолактона из *экзо*- ($\Delta^{4,14}$) в *эндо*-положение (Δ^4) с образованием аллоалантолактона. Протестированы различные условия (серная кислота, хлорная кислота, муравьиная кислота, микроволновое облучение сорбированного на различных носителях лактона), теоретически ведущие к конверсии изоалантолактона в синтетически менее доступный его изомер с двойной связью в положении Δ^3 . При кипячении изоалантолактона с иодом происходит быстрая конверсия с образованием изомеров с двойными связями в положениях Δ^3 и Δ^4 примерно в равных соотношениях. Оптимальный агент изомеризации дегидрокостуслактона – молекулярный иод.

Ключевые слова: алкены, сесквитерпеновые лактоны, изомеризация

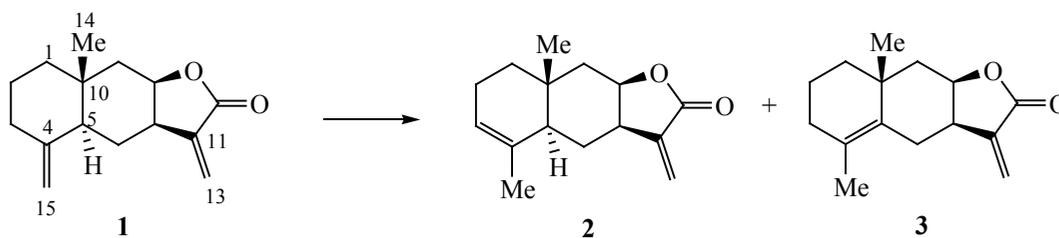
DOI: 10.31857/S0044460X22080054, **EDN:** IOFECU

Сесквитерпеновые лактоны – соединения преимущественно растительного происхождения, выделенные из представителей семейств *Asteraceae* и *Umbelliferae*. Для многих сесквитерпеновых лактонов с экзациклической метиленовой группой в α -положении лактонного цикла характерна биологическая активность, связанная со способностью ингибировать ряд ферментов. Сесквитерпеновые лактоны могут использоваться как готовые строительные блоки в реакциях присоединения аза-, тиа-, карбо-, оксо-Михаэля при получении новых биологически активных соединений. Однако для применения в синтетических целях сесквитерпеновые лактоны должны быть доступны в препаративных количествах, что не всегда достижимо, так как они зачастую являются к минорным метаболитами

растений и их выделение в миллиграммовых количествах не предполагает возможности дальнейшего использования в синтезе новых веществ. Полный синтез также не может рассматриваться как источник сесквитерпеновых лактонов в качестве доступных исходных субстратов для синтеза. Более подходящий путь их получения – химическая модификация других более доступных сесквитерпеновых лактонов.

Растительные источники сесквитерпеновых лактонов должны отвечать нескольким требованиям: относительно большая процентная доля лактонов в сухой массе, возможность сбора большой массы сырья и коммерческая рентабельность, что исключает использование растений-эндемиков и растений, трудно поддающихся культивированию.

Схема 1.



Сесквитерпеновые лактоны корней девясила высокого (алантолактон и изоалантолактон **1**) накапливаются в значительной концентрации, и, с учетом коммерческой доступности корней девясила, эти лактоны [1] могут использоваться для синтеза других лактонов со скелетами эвдесмана (селинана), эремофилана и валерана [2–4].

Количество синтетически доступных сесквитерпеновых лактонов, получаемых из лактонов девясила, можно увеличить, если использовать в качестве исходных субстратов их изомеры по положению двойной связи – изоаллоалантолактон **2** [2] и аллоалантолактон **3**, известные как минорные метаболиты. Согласно литературным данным, лактоны **2**, **3** могут быть получены изомеризацией изоалантолактона **1** при действии сильных кислот или микроволнового излучения (схема 1). Мы получили аллоалантолактон **3** из соединения **1** избирательно и с практически количественным выходом. Изоаллоалантолактон **2** синтетически труднодоступен. Поэтому желательно найти способ конверсии изоалантолактона **1** в его изомер **2** с большим выходом и наработки его в граммовых масштабах.

Соотношение изомеров **2** и **3** в продуктах изомеризации изоалантолактона **1** зависит от способа изомеризации. Трифторуксусную кислоту в дихлорметане использовали ранее для получения аллоалантолактона **3** [3]. При воспроизведении этого метода наблюдалась быстрая конверсия изоалантолактона **1** (табл. 1, оп. № 1), продукт реакции представлял собой практически чистый изомер **3** с 4%-ной примесью изомера **2**. Использование чистого перекристаллизованного [5] изоалантолактона позволяет провести его количественную конверсию, хотя в описанном ранее методе

[3] конверсии выход составлял 81%. Полученный аллоалантолактон **2** оставался неизменным даже спустя длительное время, несмотря на указание в работе [3] на его нестабильность из-за полимеризации. Таким образом, этот метод подходит для избирательной конверсии изоалантолактона **1** в термодинамически более устойчивый изомер **3**, который может использоваться для дальнейшего синтеза без дополнительной очистки. Избыточное количество трифторуксусной кислоты может быть уменьшено в 2 [6] или 4 раза (табл. 1, оп. № 2) раза без потери степени конверсии. С другой стороны при этом и не увеличивается количество образования второго, термодинамически менее устойчивого, изомера **2**.

Поскольку из-за низкого выхода не имеет смысла выделять изомер **2** из продуктов реакции лактона **1** с трифторуксусной кислотой, был предпринят поиск других способов изомеризации изоалантолактона **1**. Сообщается, что микроволновое облучение веществ, сорбированных на силикагеле, приводит к миграции двойной связи в *эндо*-положение, а в случае изоалантолактона **1** реакция идет с образованием только изоаллоалантолактона **2** [7, 8]. Несмотря на привлекательность этого простого в исполнении метода изомеризации соединения **1**, попытки его воспроизведения не привели к заявленным результатам, выход изомера **2** был гораздо ниже ожидаемого или отсутствовал, и реакция шла не избирательно. При облучении лактона **1**, предварительно сорбированного на силикагеле, в бытовой микроволновой печи с паузами между циклами нагревания во избежание чрезмерного нагрева выделялся без изменений исходный лактон **1**; непрерывное микроволновое нагревание сорбированного лактона **1** в течение

Таблица 1. Влияние условий изомеризации изоалантолактона **1** на выход соединений **2** и **3**

№ опыта	Условия реакции	Выход, %	
		2	3
1	F ₃ CCOOH, хлористый метилен	4	96
2	0.25×F ₃ CCOOH	0	99
3	Лактон 1 , сорбированный на SiO ₂ , MW (бытовая микроволновая печь), 1 мин нагрев, 2 мин перерыв (6 циклов)	0	0
4 ^a	Аналогично, нагрев без перерыва	–	Следы
5 ^a	SiO ₂ , MW (микроволновой инициатор), 10 мин	–	Следы
6 ^a	Предварительно просушенный SiO ₂	–	Следы
7	Florisil, MW (микроволновой инициатор), 6 циклов по 1 мин	0	4
8	SiO ₂ Silpearl, MW (микроволновой инициатор), 6 циклов по 1 мин	22	59
9	MgO, MW	0	0
10	MgO, ДМФА, кипячение	0	0
11	HCOOH, CHCl ₃ , 2 сут	0	12
12	HCOOH, 7 сут	10	75
13	HCOOH, кипячение	41	37
14	Щавелевая кислота, Et ₂ O, 3 сут	0	2
15	H ₂ SO ₄ , ТГФ, 2 сут	3	27
16 ^b	HClO ₄ , Ac ₂ O, 1 ч	7	19
17	HClO ₄ , CHCl ₃ , 3 сут	0	12
18	HClO ₄ , ТГФ, 3 сут	0	14
19	TsOH, CHCl ₃ –MeOH	0	0
20	BF ₃ ·Et ₂ O, бензол, 18 ч	23	68
21	Иод (100 мг), бензол, кипячение, 16 ч	46	48
22	Иод (300 мг), бензол, кипячение, 16 ч	42	39
23	CuSO ₄ –аскорбат, MW	0	0

^a Осмоление.

^b Лактон **1** – 2%, остаток – продукт ацилирования.

10 мин приводило к его интенсивному термическому разложению с образованием сложной смеси ароматических и полярных соединений (табл. 1, оп. № 3, 4), содержащей, по данным хроматографического фракционирования и ЯМР, лишь следы продукта изомеризации **3**.

Замена источника микроволнового излучения на лабораторный микроволновой инициатор (табл. 1, оп. № 5) привела к еще больше большому осмолению реакционной смеси. Нанесение лактона **1** на предварительно просушенный силикагель (табл. 1, оп. № 6) также не привело к ожидаемому результату. Другой возможный фактор, направляющий реакцию по пути осмоления вместо изомеризации, – силикагель, сам по себе являющийся умеренной кислотой. Флорисил (смешанный ок-

сид кремния и магния) – сорбент близкий к силикагелю но характеризующийся нейтральной pH поверхности. Аналогичный эксперимент с микроволновым облучением лактона **1**, сорбированного на флорисиле (табл.1, оп. № 7) показал, что в этом случае не происходило осмоления лактона несмотря на интенсивное нагревание, но степень конверсии была незначительной. Для прохождения реакции изомеризации все же требуется наличие кислотных групп на поверхности сорбента.

Возможно, для воспроизведения оригинальной методики [7] критичен сорт использованного силикагеля. Эта же реакция была проведена с еще несколькими марками силикагеля, полученных из разных источников. В итоге, силикагель марки Silpearl показал приемлемые результаты, выход

Таблица 2. Влияние условий изомеризации дегидрокостуслактона **4** на выход лактонов **5** и **6**

№ опыта	Условия реакции	Выход, %		Примечания
		5	6	
1	F ₃ CCOOH, 3 сут	Следы	–	Темная окраска
2	Иод, бензол, кипячение, 2 ч	22	26	По данным ЯМР
3	BF ₃ ·Et ₂ O, бензол	–	–	Красная окраска

изоаллоалантолактона **2** составил 22%, но главным продуктом изомеризации был лактон **3** (табл. 1, оп. № 8). Окись магния применяли как гетерогенный катализатор при изомеризации двойной связи в бут-1-ене [9] и некоторых терпенах [10]. В опыте с оксидом магния изомеризация при микроволновом облучении лактона **1** отсутствовала, но оксид магния защищал лактон от термического разложения. При кипячении над MgO в среде ДМФА также не происходило изомеризации лактона (табл. 1, оп. № 9, 10).

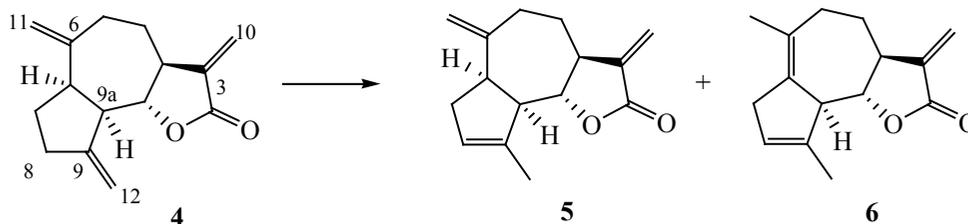
Сильные кислоты способствуют миграции терминальных алкенов в *эндо*-положение [11]. Слишком активная трифторуксусная кислота была заменена на более слабую муравьиную. Изомер **2** появлялся только при увеличении времени реакции с чистой муравьиной кислотой до недели (табл. 1, оп. № 11, 12). После кипячения с муравьиной кислотой соотношение продуктов меняется, преобладающим становится изомер **2** (выход 41%, табл. 1, оп. № 13). В эфирном растворе более сильной щавелевой кислоты изомеризация соединения **1** практически отсутствовала. Эфир использовали как растворитель, поскольку щавелевая кислота нерастворима в других неполярных растворителях (табл. 1, оп. № 14).

Серная кислота в среде ТГФ показала среднюю способность к изомеризации терминального алкена изоалантолактона **1**, причем почти полностью в аллоалантолактон **3** (табл. 1, оп. № 15). Поскольку серная кислота показала недостаточную способность к миграции двойной связи, далее она была заменена на хлорную кислоту [11] как более активную кислоту Бренстеда. В 70%-ной HClO₄ (в среде уксусного ангидрида для связывания воды [12, 13] (табл. 1, оп. № 16) изоалантолактон **1** быстро претерпевал практически полную конверсию (остаток **1** 2%), выходы целевых продуктов **2** и **3**

составляли только 7 и 19%, что связано с нарушением условия нейтральности растворителя в реакции. Большая часть лактона **1** превращалась, по-видимому, в продукт изомеризации и ацилирования – 3-ацетоксиаллоалантолактон в виде смеси двух изомеров. При замене растворителя на CHCl₃ или ТГФ выход изомера **3** был меньше, чем при изомеризации в серной кислоте, а изомер **2** не получался вовсе. В присутствии TsOH изомеризация лактона **1** не происходила, возможно, из-за неудачного выбора растворителя [14] (табл. 1, оп. № 17–19).

Кислоты Льюиса вызывают миграцию *экзо-π*-связи в *эндо*-положение. Эфират трехфтористого бора использовали для изомеризации ундец-1-ена [13] и сесквитерпенового лактона эремантина [15]. Действие BF₃·Et₂O на лактон **1** менее чем через сутки приводит к полной конверсии с образованием смеси изомеров **2** и **3** в соотношении 1:3 (табл. 1, оп. № 20). Молекулярный иод в каталитических количествах может приводить к миграции изолированных двойных связей [16], в том числе в сесквитерпеновом дегидрокостус-лактоне **4** [17]. В реакции с иодом в кипящем бензоле лактон **1** эффективно подвергается конверсии в смесь изомеров **2** и **3** в соотношении 1:1 (табл. 1, оп. № 21). Этот метод изомеризации изоалантолактона **1** был многократно повторен с различными масштабами загрузки субстрата. При этом всегда наблюдалась полная конверсия исходного лактона **1** при постоянном соотношении выходов продуктов. Варьирование условий реакции, как увеличение количества иода (табл. 1, оп. № 22), или увеличение времени реакции не ведет к заметному изменению этого соотношения. Уменьшение времени реакции до 1–2 ч не приводит к повышению выхода изомеров, но остается неизрасходованный лактон **1**.

Схема 2.



Соли одновалентной меди наряду с солями серебра могут использоваться для миграции двойных связей в ненасыщенных жирных кислотах [18]. Опыт с миграцией π -связи в лактоне **1** в присутствии одновалентной меди, получаемой *in situ* из соли меди(II) и аскорбата, не привел к детектируемой конверсии изоалантолактона **1** (табл. 1, оп. № 23).

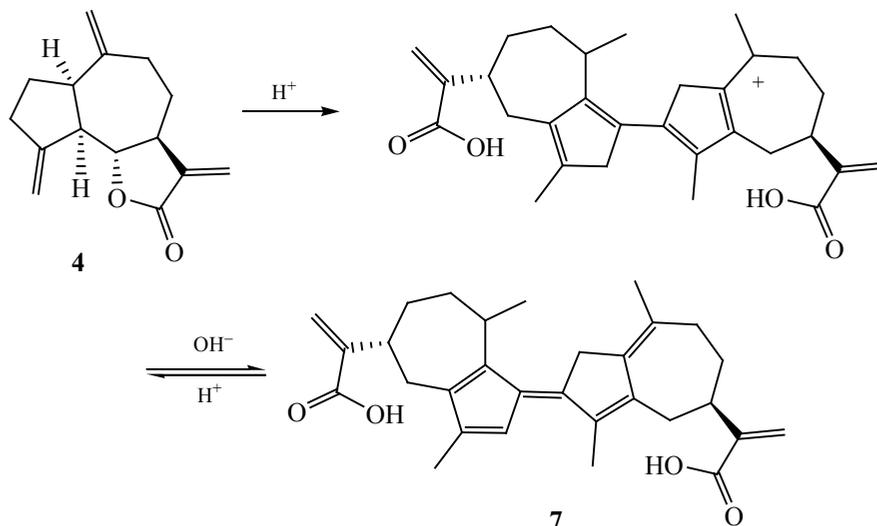
Таким образом, наиболее оптимальный катализатор для препаративного синтеза изоаллоалантолактона **2** – иод в кипящем бензоле ввиду воспроизводимости метода и отсутствия посторонних продуктов реакции. Высокий выход изомера **2** может быть получен и при непродолжительном кипячении в среде муравьиной кислоты (табл. 1, оп. № 13), однако такой метод не дает таких стабильных выходов и при увеличении времени реакции соотношение изомеров сдвигается в сторону аллоалантолактона **3**, чего не происходит при использовании иода. Кроме максимального выхода **2**, метод изомеризации с иодом также предпочтителен из-за использования иода в каталитических количествах, что делает этот метод достаточно дешевым и пригодным для масштабирования. Регенерация иода как катализатора при этом нецелесообразна. Для синтетических целей был поставлен синтез с этими условиями в препаративном масштабе с 6 г субстрата в результате чего были получены чистые как изоалло- (**2**) так и аллоалантолактон (**3**). Получение лактона **2** в больших количествах ограничено необходимостью разделения близких по хроматографической подвижности изомеров **2** и **3** на силикагеле, импрегнированном нитратом серебра.

Дегидрокостуслактон **4** – доступный сесквитерпеновый лактон с экзо-метиленовыми группами вне лактонного кольца. Двойная связь $\Delta^{4,14}$ в дегидрокостуслактоне **4** легче мигрирует в эндо-положение, чем связь $\Delta^{4,14}$. Сообщалось об изомеризации сорбированного на силикагеле лактона **4** при действии микроволнового излучения с образованием изодегидрокостуслактона **5** [7, 19], при кипячении с иодом [17] или с соляной кислотой [20]. Реакция лактона **4** с трифторуксусной кислотой была проведена по аналогии с изомеризацией изоалантолактона **1**, однако вместо количественного выхода соединения **5** получена трудно разделяемая смесь соединений, в которой находилось едва заметное количество лактона **5**, по данным ЯМР ^1H (табл. 2, оп. № 1).

Изомеризация дегидрокостуслактона **4** в присутствии иода привела к 22%-ному выходу изодегидрокостуслактона **5** (табл. 2, оп. № 2), идентифицированного по спектрам ЯМР [21, 22]. При этом в сходных количествах образовывался еще один лактон, в спектре ЯМР которого наблюдалось сразу две CH_3 -группы. Теоретически могло образоваться четыре изомера дегидрокостуслактона с различным положением двойных связей. И сравнением спектра полученного вещества с литературными данными [23] он был идентифицирован как кауниолид **6**. До этого момента не было описано случаев прямой кислотной изомеризации дегидрокостуслактона сразу по двум имеющимся экзо-метиленовым группам.

Изомеризация дегидрокостуслактона **4** в присутствии эфирата трехфтористого бора не привела к образованию его изомеров **5** и **6** (табл. 2, оп.

Схема 3.



№ 3). Вместо этого, как и в случае с трифторуксусной кислотой, реакционная смесь приобретала интенсивную красную окраску, по-видимому, связанную с образованием положительно заряженных димеров гваянолидов **7** [24] и [25] с хромофорами с ядром фульвена (схема 3). Эти цветные реакции реакции сесквитерпеновых лактонов под действием сильных кислот характерны для большинства гваянолидов, а также лактонов превращающихся в гваянолиды в этих условиях.

Следовательно, сильные кислоты Бренстеда и Льюиса не подходят для получения изомеров дегидрокостуслактона **4**. Иод в качестве катализатора изомеризации такого чувствительного к условиям реакции субстрата, как дегидрокостуслактон, наиболее предпочтителен. Оба изомера **5** и **6** могут быть получены из лактона ханфиллина циклизацией при действии мезил- или тозилхлорида [26].

Таким образом, на примере изоалантолактона **1**, проведен поиск оптимальных условий проведения реакции миграции алкена из экзо- в одно из двух возможных *эндо*-положений. Наиболее воспроизводимым и дающим высокий выход показал себя метод изомеризации при действии иода в бензоле. Использование сильных кислот (трифторуксусной, $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$, муравьиной) больше подходит для целей получения более термодинамически пред-

почтительного изомера **3**. Методы изомеризации алкена при действии микроволнового излучения на твердых сорбентах не рекомендуются из-за их тенденции либо к побочным реакциям и осмолению, либо, напротив, к отсутствию реакции. В условиях микроволновой конверсии использование одной марки силикагеля не равно использованию другой марки силикагеля, что отчасти лишает такой метод воспроизводимости. В других сесквитерпеновых лактонах с метиленовыми группами (рейнозин, цинаропикрин и др.), как правило, присутствуют спиртовые или сложноэфирные группы, и они неустойчивы к действию иода. Этот метод применим только к кругу наиболее простых по строению сесквитерпеновых лактонов, которые в то же время являются наиболее доступными в препаративных количествах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

О способах выделения изоалантолактона **1** и дегидрокостуслактона **4** сообщалось ранее в работах [5, 27].

Спектры ЯМР ^1H записаны на приборе Bruker DPX-200 (200.13 МГц) в CDCl_3 .

Подбор условий изомеризации изоалантолактона 1. *а. Катализатор – кислоты Бренстеда.* CF_3COOH . В 80 мл безводного дихлорметана рас-

творяли 4 г изоалантолактона **1**, добавляли 18 мл трифторуксусной кислоты. Полученную смесь перемешивали и оставляли в темноте при комнатной температуре. Через ~12 ч смесь выливали порциями в водный раствор NaHCO_3 , перемешивали до окончания выделения газа, отделяли нижний слой, водный слой трижды обрабатывали дихлорметаном. Органические слои упаривали при пониженном давлении, разбавляли бензолом и пропускали через короткую (10 см) сухую колонку с оксидом алюминия, многократно элюируя чистым бензолом. После отгонки растворителя получали бесцветное масло с количественным выходом в расчете на исходный изоалантолактон. Растворитель в реакции может быть заменен на хлороформ, в том числе на коммерческий хлороформ с добавкой метанола, без ущерба для выхода. Для получения кристаллического аллоалантолактона **2** продукт реакции хроматографировали на колонке силикагель–5% AgNO_3 , отделяя от примеси изомера (элюент – бензол). После удаления растворителя остаток с усилием растирали о стенку колбы или с кристаллом-затравкой. Аналогично проводили изомеризацию лактона **1** с уменьшенным в 4 раза количеством трифторуксусной кислоты (табл. 1, оп. 1, 2).

НСООН. 1 г лактона **1** растворяли в 10 мл хлороформа, прибавляли 5 мл муравьиной кислоты. Смесь оставляли при комнатной температуре на 2 или 7 сут, или кипятили 7 ч. После удаления растворителя в вакууме анализировали состав продуктов реакции по данным ЯМР ^1H (табл. 1, оп. № 11–13).

НООССООН. К насыщенному раствору щавелевой кислоты в 30 мл диэтилового эфира добавляли 0.5 г лактона **1**. Смесь выдерживали 7 сут, продукты реакции экстрагировали хлороформом и водой, органические слои упаривали (табл. 1, оп. № 14).

H_2SO_4 . К раствору 1.0 г лактона **1** в 10 мл ТГФ по каплям прибавляли 2 мл H_2SO_4 . Смесь оставляли на 48 ч при комнатной температуре, затем приливали водный раствор NaHCO_3 . Продукты реакции дважды экстрагировали хлороформом (табл. 1, оп. № 15).

HClO_4 . К раствору 0.5 г лактона **1** в 5 мл уксусного ангидрида добавляли 100 мкл 70%-ной

HClO_4 . Наблюдалось саморазогревание смеси и появление бурой окраски. Смесь перемешивали 1 ч, затем выливали в водный раствор NaHCO_3 . Продукты реакции экстрагировали хлороформом. После хроматографирования (силикагель, C_6H_6 –этилацетат, 9:1) на пластине обнаруживали 4 пятна, R_f 0.65, 0.46, 0.26 и 0.0, первое из которых соответствует лактону **1** и продуктам его изомеризации. После хроматографирования на колонке с силикагелем получили 135 мг продуктов изомеризации, R_f 0.65, смесь изомеров **2** и **3** (7 и 19%, по данным ЯМР ^1H). При изомеризации 1 г лактона **1** в растворах 2 мл 70%-ной HClO_4 в 10 мл хлороформа в течение 3 сут после аналогичной обработки получили 0.988 г (99%) остатка в виде твердого вещества. Его состав анализировали по данным ЯМР ^1H . Аналогично, при замене растворителя на 10 мл ТГФ получили 0.920 г остатка в виде белых кристаллов. (табл. 1, оп. 16–18).

TsOH. При действии на раствор 0.5 г лактона **1** в смеси 5 мл хлороформа и 5 мл этанола 1 г TsOH (72 ч при комнатной температуре) продуктов изомеризации не получили (ЯМР ^1H) (табл. 1, оп. № 19).

б. Микроволновое облучение. На силикагеле. 0.5 г изоалантолактона **1** растворяли в 5 мл дихлорметана, затем смешивали с 15 г силикагеля (Macherey-Nagel silica gel 60 для колоночной хроматографии). После удаления растворителя при пониженном давлении остаток вакуумировали. В открытом лабораторном стакане облучали адсорбат в бытовой микроволновой печи на максимальной мощности (800 Вт) 1 мин с перерывом 2 мин (стакан с силикагелем вынимали и перемешивали на воздухе, 6 циклов) или 10 мин без перерыва, затем сорбированные вещества элюировали хлороформом (табл. 1, оп. 3, 4).

0.5 г изоалантолактона **1** растворяли в 5 мл хлороформа, смешивали с 2.5 г силикагеля и отгоняли растворитель. Сорбированный на силикагеле лактон облучали на микроволновом инициаторе (Biotage® Initiator+) на мощности 400 Вт в закупоренной виале (2–5 мл) в течение 10 мин (включая паузы при достижении t_{max} 250 °С). Затем силикагель неоднократно промывали хлороформом, после отгонки растворителя получили бурую смолу с неприятным запахом, частично растворимую в метаноле. По данным ЯМР ^1H , кроме исходного

изоалантолактона **1** обнаружены следы продукта его изомеризации **3**, остальное – продукты разложения. Аналогично проводили опыт с предварительно высушенным в течение 12 ч при 200°C, затем вакуумированным силикагелем и изомеризацию лактона **1** на 2 г силикагеля марки Silpearl (Чехословакия) (табл. 1, оп. 5, 6, 8).

На флорисиле. 100 мг изоалантолактона растворяли в 5 мл эфира и наносили на 2 г флорисила (600–100 меш). После удаления растворителя остаток облучали (см. вариант б), ограничение температуры – 150°C. Сорбированные вещества смывали дихлорметаном и этилацетатом, отгоняли растворитель и анализировали состав с помощью ЯМР ¹H. Получили желтоватый изоалантолактон **1**. Аналогично проводили изомеризацию лактона **1** на оксиде магния при микроволновом облучении, t_{\max} 200°C или при кипячении в среде ДМФА в течение 8 ч (табл. 1, оп. № 7, 9, 10).

В присутствии Cu(I). В смеси 4 мл трет-бутилового спирта и 3 мл воды растворяли 0.5 г изоалантолактона **1**, затем добавляли 35 мг сульфата меди и 40 мг аскорбата натрия. В закрытой виале облучали в микроволновом инициаторе 40 мин при температуре не выше 50°C, затем растворяли в хлороформе и фильтровали через силикагель. После отгонки растворителя получили исходный лактон без изменений (табл. 1, оп. № 23).

в. Катализатор BF₃. К раствору 1 г изоалантолактона **1** в 10 мл бензола прибавляли 2.13 мл эфирата трехфтористого бора (4-кратный избыток). Смесь выдерживали 18 ч при комнатной температуре при перемешивании, затем разбавляли этилацетатом и промывали 5%-ным раствором NaHCO₃, водой и раствором NaCl, фильтровали через короткую колонку с силикагелем. Остаток после упаривания анализировали методом ЯМР ¹H (табл. 1, оп. № 20).

г. Катализатор I₂. В 50 мл безводного бензола растворяли 2.5 г лактона **1**, затем прибавляли 100 мг иода. Смесь кипятили 16 ч, после чего охлаждали и промывали с водным раствором тиосульфата натрия до исчезновения окраски иода. Продукты реакции дважды экстрагировали эфиром, объединенные экстракты сушили Na₂SO₄. После удаления растворителя получили бурое масло с количественным выходом. Аналогично

проводили изомеризацию 3 г лактона **1** с 300 мг иода. При проведении реакции с паузами вместо непрерывного легкого кипячения все 16 ч соотношение продуктов изомеризации **2** и **3** практически не меняется (табл. 1, оп. № 21, 22).

В препаративном опыте при нагревании в 100 мл бензола растворяли 6.0 г изоалантолактона **1** (25.82 ммоль), 500 мг кристаллического иода (1.97 ммоль). Смесь кипятили 10 ч, контролируя протекание реакции методом ТСХ на пластинах SiO₂, пропитанных раствором AgNO₃ (в MeCN), элюент – петролейный эфир–эфир, 20:6. После промывания реакционной смеси раствором Na₂S₂O₃ и водой продукты реакции экстрагировали из водного слоя повторно бензолом. Растворитель удаляли при пониженном давлении, остаток хроматографировали на колонке со свежеприготовленным силикагелем, импрегнированным AgNO₃ (5 мас%), в возрастающем градиенте элюента петролейный эфир–эфир, затем элюировали смесью бензол–этилацетат, 10:1. Состав фракций контролировали методом ТСХ (см. выше), R_f 0.50 (**3**), 0.38 (**2**). Смешанные фракции рехроматографировали также в SiO₂/5% AgNO₃. Получили 2.613 г изоаллоалантолактона **2** в виде бесцветного масла и крупных трапециевидных призм, 981 мг смеси лактонов **3** и **2** и 1.928 г аллоалантолактона **3** в виде бесцветного с трудом кристаллизующегося масла.

Изоалантолактон (1). Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д.: –6.13 д (1H, H^{13a}, J 1.2 Гц), 5.59 д (1H, H^{13b}, J 1.2 Гц), 4.77 д (1H, H^{15a}, J 1.6 Гц), 4.50 т. д (1H, H⁸, J 4.9, 1.8 Гц), 4.44 д (1H, H^{15b}, J 1.6 Гц), 2.97 м (1H, H⁷), 0.82 с (3H, H¹⁴).

Изоаллоалантолактон (2). Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д.: –6.30 д (1H, H^{13a}, J 3.0 Гц), 5.60 д (1H, H^{13b}, J 2.6 Гц), 5.35 уш. с (1H, H³), 4.73 т. д (1H, H⁸), 3.11 м (1H, H⁷), 0.92 с (3H, H¹⁴).

Аллоалантолактон (3). Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д.: –6.24 д (1H, H^{13a}, J 2.7 Гц), 5.61 д (1H, H^{13b}, J 2.4 Гц), 4.49 к (1H, H⁸, J 7.1 Гц), 3.05 м (1H, H⁷), 2.80 д. д (1H, H^{6a}, J 13.4, 7.5 Гц), 1.07 с (3H, H¹⁴).

Миграция двойных связей в дегидроко-стуслактоне 4. а. В 80 мл хлористого метилена растворяли 8 г лактона **4** и добавляли 15 мл трифторуксусной кислоты. Смесь быстро окрашивалась в красный цвет. Через 18 ч реакционную смесь выливали в раствор NaHCO₃, органический

слой упаривали и хроматографировали на колонке с силикагелем. В неполярных фракциях присутствовали лишь следовые количества изодегидрокостуслактона **5** (табл. 2, оп. № 1).

б. В 100 мл бензола растворяли 5 г (21.7 ммоль) лактона **4**, добавляли 200 мг кристаллического иода и кипятили 2 ч. Протекание реакции контролировали методом ТСХ на пластинах силикагеля, импрегнированного AgNO_3 , по исчезновению исходного лактона. После окончания реакции отгоняли растворитель, остаток хроматографировали на колонке с силикагелем, элюент – бензол–этилацетат, 10:1. Получили 2.41 г смеси изодегидрокостуслактона **5** и кауниоида **6** в соотношении 45:54 (R_f 0.52 и 0.64 соответственно). Изомеры разделяли на колонке с силикагелем, импрегнированным 5% AgNO_3 , элюент – смесь петролейный эфир–диэтиловый эфир в градиенте. Состав фракций контролировали методом ТСХ на пластинах с силикагелем (Merck), импрегнированным AgNO_3 , элюент – бензол (табл. 2, оп. № 2).

в. В 50 мл бензола растворяли 5 г лактона **4**, прибавили 11.0 мл (4-кратный избыток) эфирата трехфтористого бора. Реакционная смесь приобрела интенсивный красный цвет. Смесь перемешивали 21 ч при комнатной температуре, затем выливали в воду и порциями прибавляли 100 мл насыщенного раствора NaHCO_3 . Продукты реакции экстрагировали этилацетатом, экстракты сушили Na_2SO_4 , упаривали и пропускали через слой силикагеля, элюент – бензол. После отгонки растворителя получили 1.207 г фракции, в которой отсутствовали лактоны **5** и **6** (табл. 2, оп. № 3).

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Брель Валерий Кузьмич, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4645-3251>

ФИНАНСОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования России рамках госзадания Института физиологически активных веществ (тема № FFSN-2021-0013, 2021–2023 г.).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

В.К. Брель является членом редколлегии Журнала общей химии. Остальные авторы заявля-

ют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Milman I.A.* // Chem. Nat. Compd. 1990. Vol. 26. N 3. P. 251. doi 10.1007/BF00597842
2. *Kaur B., Kalsi P.* // Phytochem. 1985. Vol. 24. N 9. P. 2007. doi 10.1016/s0031-9422(00)83111-8
3. *Klochkov S., Afanaséva S., Pushin A.* // Chem. Nat. Compd. 2006. Vol. 42. N 4. P. 400. doi 10.1007/s10600-006-0166-7
4. *Kitagawa I., Shibuya H., Kawai M.* // Chem. Pharm. Bull. 1977. Vol. 25. N 10. P. 2638. doi 10.1248/cpb.25.2638
5. *Семаков А.В., Клочков С.Г.* // Хим. раст. сырья. 2020. № 3. С. 145. doi 10.14258/jcprm.2020034681
6. *Семаков А.В., Аникина Л.В., Афанасьева С.В., Пухов С.Г., Клочков С.Г.* // Биоорг. хим. 2018. Т. 44. № 5. С. 544. doi 10.1134/S0132342318040164; *Semakov A.V., Anikina L.V., Afanasyeva S.V., Pukhov S.A., Klochkov S.G.* // Russ. J. Bioorg. Chem. 2018. Vol. 44. N. 5. P. 538. doi 10.1134/S1068162018040167
7. *Kaur D., Setia R., Chahal K., Chhabra B.R.* // Ind. J. Chem. 2011. Vol. 50B. P. 611.
8. *Rekha R.* PhD Thesis, Ludhiana: Punjab Agricultural University. 2006, p. 248.
9. *Puriwat J., Chaitree W., Suriye K., Dokjampa S., Praserttham P., Panpranot J.* // Catalysis Commun. 2010. Vol. 12. N 2. P. 80.
10. *Hideshi H., Kozo T., Kiyoharu H., Haruhisa S., Takeshi M.* // Chem. Lett. 1979. Vol. 9. N 2. P. 133. doi 10.1246/cl.1979.133
11. *Ipatieff V., Pines H., Schaad R.* // J. Am. Chem. Soc. 1934. Vol. 56. N 12. P. 2696. doi 10.1021/ja01327a050
12. *Hubert A., Reimlinger H.* // Synthesis. 1970. Vol. 1970. N 8. P. 405. doi 10.1055/s-1970-21620
13. *Asinger F., Fell B., Collin G.* // Eur. J. Inorg. Chem. 1963. Vol. 96. N 3. P. 716. doi 10.1002/cber.19630960312
14. *Kitagawa I., Shibuya H., Fujioka H.* // Chem. Pharm. Bull. 1977. Vol. 25. N 10. P. 2718. doi 10.1248/cpb.25.2718
15. *Macaira L., Garcia M., Rabi J.* // J. Org. Chem. 1977. Vol. 42. N 26. P. 4207. doi 10.1021/jo00862a007
16. *Ikekawa N., Honma Y., Morisaki N., Sakai K.* // J. Org. Chem. 1970. Vol. 35. N 12. P. 4145. doi 10.1021/jo00837a602
17. *Kalsi S., Kaur G., Sharma S., Talwar K.* // Phytochem. 1984. Vol. 23. N 12. P. 2855. doi 10.1016/0031-9422(84)83029-0
18. *Goofsen L.J., Ohlmann D., Dierker M.* // Green Chem. 2010. Vol. 12. P. 197. doi 10.1039/b916853b

19. Setia R., Kaur K., Mankala R., Chhabra B. // *Ind. J. Chem. (B)*. 2007. Vol. 46. N 05. P. 847.
20. Singh I., Talwar K., Arora J., Chhabra B., Kalsi P. // *Phytochem.* 1992. Vol. 31. N 7. P. 2529. doi 10.1016/0031-9422(92)83317-R
21. Devreese A., Demuyneck M., De Clercq P., Vandewalle M. // *Tetrahedron*. 1983. Vol. 39. N 19. P. 3049. doi 10.1016/S0040-4020(01)91544-3
22. Edgar M., Greene A., Crabbe P. // *J. Org. Chem.* 1979. Vol. 44. N 1. P. 159. doi 10.1021/jo01315a042
23. Bohlmann F., Kramp W., Gupta R.K., King R., Robinson H. // *Phytochem.* 1981. Vol. 20. N 10. P. 2375. doi 10.1016/s0031-9422(00)82669-2
24. Geissman T., Griffin T. // *Phytochem.* 1971. Vol. 10. N 10. P. 2475. doi 10.1016/S0031-9422(00)89894-5
25. Griffin T., Geissman T., Winters T. // *Phytochem.* 1971. Vol. 10. N 10. P. 2487. doi 10.1016/S0031-9422(00)89895-7
26. Merkhately N., Abeuova S., Omarova A., Balmagambetova L. // *Вестн. Карагандинского ун-ва*. 2004. Т. 75. № 3. С. 44.
27. Pukhov S.A., Semakov A.V., Globa A.A., Anikina L.V., Afanasyeva S.V., Yandulova E.Y., Aleksandrova Y.R., Neganova M.E., Klochkov S.G. // *ChemistrySelect*. 2021. Vol. 6. N 32. P. 8446. doi 10.1002/slct.202102244

Molecular Iodine as an Optimal Reagent for *Alkene* Migration in Sesquiterpene Lactones to a Hindered *endo*-Position

A. V. Semakov^{a,*} and V. K. Brel^b

^a Institute of Physiologically Active Substances, Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, 142432 Russia

^b Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences, Moscow, 119991 Russia

*e-mail: L_vok@list.ru

Received April 22, 2022; revised May 30, 2022; accepted June 2, 2022

Trifluoroacetic acid leads to the migration of the $\Delta^{4,14}$ double bond in isovalantolactone from the *exo*- to the *endo*-position Δ^4 with the formation of alloalantolactone. Different conditions were screened (sulfuric acid, perchloric acid, formic acid, microwave irradiation adsorbed on various carriers) theoretically leading to the conversion of isovalantolactone to its synthetically less accessible isomer with a double bond in position Δ^3 . In contrast to other methods, refluxing isovalantolactone with iodine leads to rapid conversion with predominant formation of lactone isomers with a double bond in positions Δ^3 and Δ^4 . Molecular iodine is also the optimal agent for the isomerization of dehydrocostus lactone.

Keywords: alkenes, sesquiterpene lactones, isomerization

ХЕМОЭНЗИМНЫЙ СИНТЕЗ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ ФЛАВОНОИДОВ

© 2022 г. С. В. Печинский^{а,*}, А. Г. Курегян^а, Э. Т. Оганесян^а

^а Пятигорский медико-фармацевтический институт, филиал Волгоградского государственного медицинского университета Министерства здравоохранения России, пр. Калинина 11, Пятигорск, 357532 Россия
*e-mail: hplc@yandex.ru

Поступило в редакцию 27 апреля 2022 г.

После доработки 29 мая 2022 г.

Принято к печати 2 июня 2022 г.

Разработан региоселективный синтез сложных эфиров природных агликонов флавоноидов – нарингенина, кверцетина и гесперетина в присутствии липазы Novozyme 435. В реакции этерификации использовали бензойную, салициловую, никотиновую и коричную кислоты.

Ключевые слова: нарингенин, кверцетин, гесперетин, этерификация, сложные эфиры, фермент Новозим 435 (Novozyme 435)

DOI: 10.31857/S00444460X22080066, **EDN:** IOFQQO

Направленная химическая модификация структуры природных соединений – один из наиболее эффективных способов усиления их фармакологической активности и повышения биологической доступности [1]. Так как модифицируемые структуры, как правило, достаточно изучены и не несут потенциальной опасности, у продуктов модификации предполагается малая токсичность. Кардинальное изменение структуры природных соединений позволяет получить новые объекты для фармакологических исследований с позиции взаимосвязи структура–активность и расширить базу данных для теоретического изучения активности, токсичности и путей деструкции методами *in silico*.

Флавоноиды – группа природных биологически активных полифенолов, которые встречаются в виде гликозидов, агликонов и их метилпроизводных. Изучены их антиоксидантная, ангиопротекторная [2, 3], гепатопротекторная, антибактериальная, антимуtagenная, противоопухолевая и противовирусная активности [4–8]. Несмотря на широкий спектр фармакологической активности,

применение флавоноидов в медицине и фармации в виде лекарственных препаратов ограничено их малым количеством в исходном сырье и экономическими затратами при получении индивидуальных соединений в препаративных целях. Флавоноиды легко окисляются и из-за низкой липофильности имеют невысокую биодоступность. Между числом гидроксигрупп и липофильностью флавоноидов существует обратная корреляция [9]. Один из путей увеличения липофильности – перевод гидроксильных групп в сложноэфирные [10] методом традиционной этерификации или в присутствии биокатализаторов [9, 11].

К недостаткам традиционных химических схем синтеза сложных эфиров относятся применение токсичных органических растворителей, длительность реакций, необходимость нагревания и невысокий выход продукта этерификации. Все это приводит к низким экологическим и экономическим показателям [12]. Получение сложных эфиров традиционными химическими методами предполагает использование большого количества органических растворителей, относящихся,

как правило, к 2 классу токсичности. Например, пентаацетилкверцетин получают при кипячении в среде пиридина с уксусным ангидридом в течение 5–48 ч, этерификацию флавоноидов проводят в среде пиридина, хлороформа, толуола или ацетона при 100°C [13–16]. В таких условиях отсутствует региоселективность этерификации, сложный эфир получается с выходом 10–60% с одновременным образованием побочных моно-, ди- и полиэфиров. При использовании полученных эфиров в производстве лекарственных средств требуется их дополнительная очистка с обязательной идентификацией и проверкой на примесь каждого из использованных растворителей.

Учитывая возможность применения модифицированных флавоноидов в фармации, мы провели их этерификацию с использованием биокатализаторов. В этом способе полностью исключаются токсичные растворители и высокие температуры, существенно увеличивается выход сложных эфиров и обеспечивается регио- и стереоселективность реакции [1, 10]. Указанные факторы в отдельности или в совокупности создают очевидные преимущества при выборе биокатализа для синтеза новых органических молекул или модификации известных соединений, в том числе флавоноидов.

В растениях биосинтез эфиров флавоноидов катализируется ацилтрансферазами [17], однако их использование в лабораторных условиях неудобно, поскольку необходимо введение в реакционную смесь стехиометрических количеств соответствующего ацилкофермента А [18]. Более предпочтительно применение липаз в качестве катализаторов, так как в данном случае не требуется добавления кофермента. Липазы устойчивы в органических растворителях, а их иммобилизованные формы могут сохранять свою активность в течение нескольких десятков циклов реакций [19, 20].

Модификация флавоноидов в присутствии биокатализаторов в основном заключается в их этерификации по гидроксигруппам углеводного фрагмента в гликозидах [21–26]. Например, этерификация изокверцитрина и хризантемина кофейной и *n*-кумаровой кислотами приводит к эфирам флавоноидов по положению 6''-О в присутствии в качестве катализатора ферментативной реакционной системы из культивируемых клеток *Irpotomea*

batatas [22]. С использованием иммобилизованной липазы из *Candida antarctica* проведена этерификация нарингина в касторовом масле, основным компонентом которого является рицинолевая кислота, а также чистой рицинолевой кислотой [21]. В присутствии липазы В *Candida antarctica* (Новозим 435) флавоноидные гликозиды, в частности, нарингин и изокверцитрин, ацилировали пальмитиновой, 3-фенилпропановой, 3-(2-гидроксифенил)пропановой, 3-(3,4-дигидроксифенил)пропановой и *транс*-коричной кислотами, выход продуктов ацилирования – от 25 до 95% [23]. Ацилирование флавоноидов пальмитиновой кислотой значительно повышает их липофильность. Этерификацию рутина лауриновой кислотой в присутствии иммобилизованной липазы из *Candida Antarctica* (CAL-B) проводили в диапазоне температур от 20 до 55°C. В этих условиях получается эфир рутина по положению 4'''-О рамнозного остатка, побочные продукты реакции отсутствовали [25]. Давление в 200 мбар позволяет повысить выход продукта биокаталитического одностадийного ацилирования рутина и нарингина пальмитиновой кислотой в присутствии иммобилизованной липазы В из *Candida antarctica* до 85% по сравнению с выходом 32% при атмосферном давлении. Этерификация протекает региоспецифично по первичной гидроксильной группе углеводного остатка [26]. Этерификации рутина и нарингина олеиновой, линолевой и линоленовой кислотами в присутствии иммобилизованной липазы В из *Candida antarctica* (Novozym 4351) за 96 ч при 50°C приводит к сложным эфирам нарингина и рутина с выходами 85 и 70% соответственно [27]. Ферментативное ацилирование рутина и нарингина протекает региоселективно: в конечных продуктах реакции идентифицированы только моноэфиры этих флавоноидов. Сложные эфиры нарингина и рутина с октановой, декановой и додекановой кислотами получены в присутствии липазы В из *Candida antarctica* (Novozyme 435) при 45°C [28]. В качестве растворителей использовали воду и *трет*-бутиловый спирт с добавлением солей (хлорида лития, хлорида магния, хлорида кобальта, нитрата калия и нитрата натрия).

Описан способ синтеза сложного эфира агликона кверцетина винилацетатом [29]. По предварительному прогнозу *in silico*, конфигурация ак-

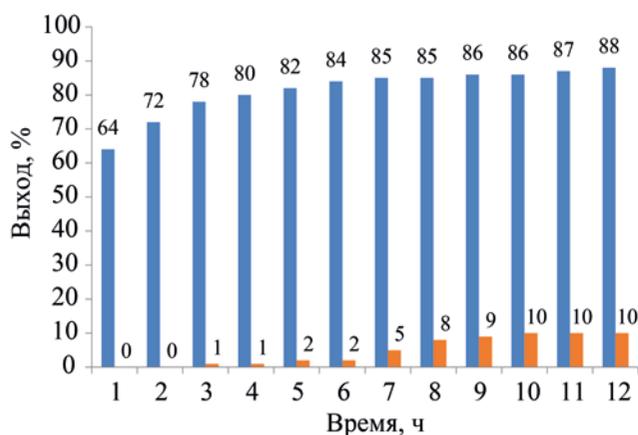


Рис. 1. Динамика образования главного (моноацилпроизводного) и побочного (диацилпроизводного) продуктов синтеза.

тивного центра катализатора липазы В из *Candida antarctica* должна обеспечить этерификацию по 3'-гидроксигруппе в фенильном заместителе. Однако по экспериментальным данным, кверцетин ацилируется региоселективно сначала по положению 4' с выходом 35%, а затем – по положению 3'.

По нашему мнению, этерификация агликонов флавоноидов более целесообразна, поскольку именно от них зависит фармакологическая активность, а этерификация должна усилить липофильность агликонов. Нарингенин проявляет антимикробные и противовирусные свойства, кверцетин – один из наиболее распространенных флавоноидов с хорошо изученными фармакологическими свойствами, с высокой скоростью метаболизма, гесперетин проявляет выраженные ангиопротекторные и вазодилатирующие свойства [11, 17]. Даже небольшие изменения в структуре флавоноидов приводят к проявлению новых свойств [30].

Мы предполагаем, что полученные сложные эфиры могут проявлять свойства исходного флавоноида и ацилирующего компонента, однако возможен и эффект усиления их фармакологических свойств. В качестве ацилирующих реагентов нами выбраны бензойная, салициловая, коричная и никотиновая кислоты. Поскольку все выбранные исходные соединения мало токсичны, прогнозировалась низкая токсичность их сложных эфиров.

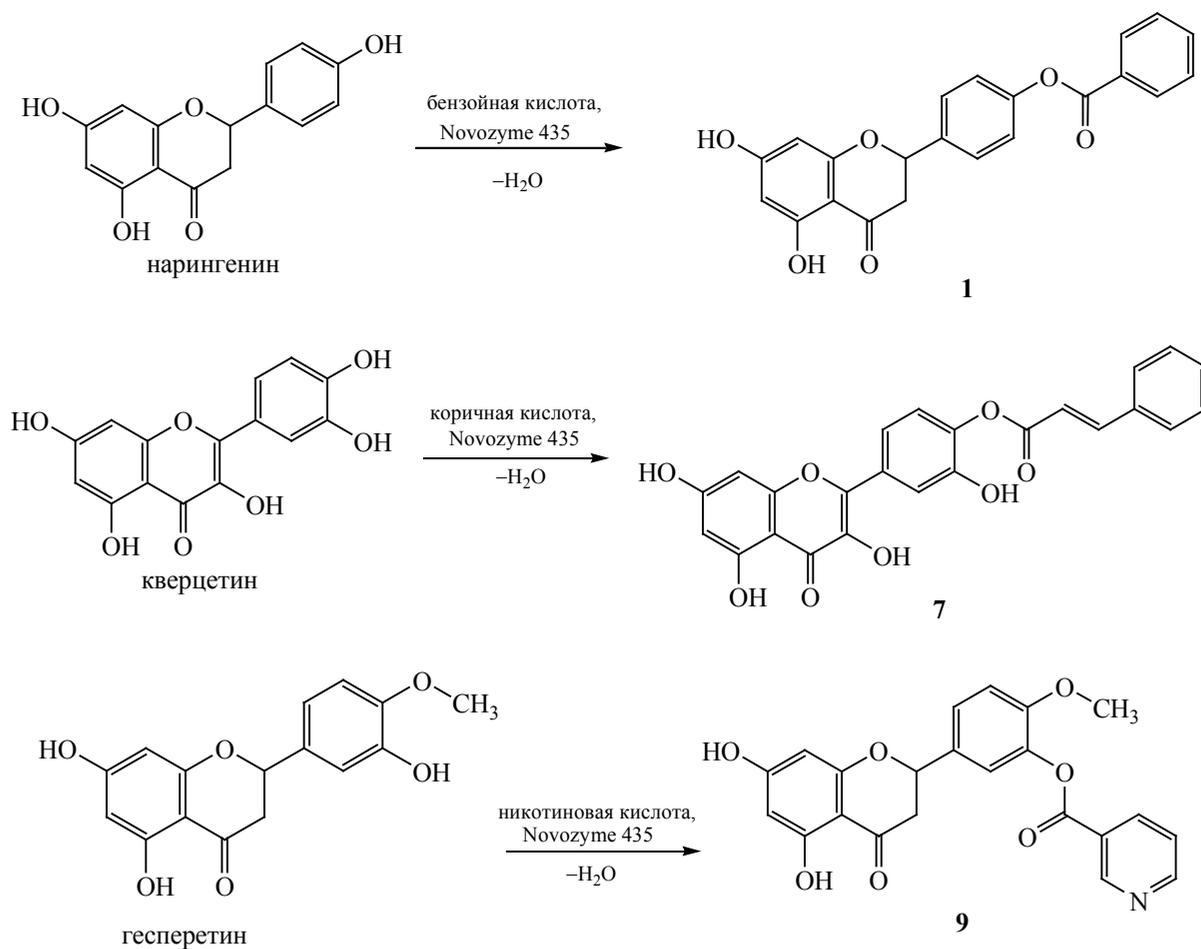
Нами проведены расчеты фармакологической активности и токсичности *in silico* с помощью

программы PASS [31]. Прогноз позволил провести выбор по антиоксидантному и мембранопротекторному действию, по активности в отношении свободных радикалов, по антигиперхолестеринемическому эффекту, острой токсичности, доступности и по стоимости реагентов. Эфиры коричной кислоты будут обладать более высокой антиоксидантной активностью по сравнению с исходными флавоноидами; эфиры бензойной и салициловой кислот теоретически имеют более сильное мембранопротекторное действие и активность в отношении свободных радикалов; введение никотиновой кислоты должно приводить к появлению антигиперхолестеринемического эффекта, особенно у эфиров нарингенина и гесперетина. Острая токсичность, установленная с помощью компьютерного прогноза PASS, меньше или сопоставима с токсичностью исходных флавоноидов. Сложные эфиры флавоноидов перспективны для создания новых лекарственных средств, но достоверным подтверждением их активности и низкой токсичности могут быть только результаты дальнейших фармакологических исследований.

С учетом опубликованных результатов [29, 30], для получения сложных эфиров использованы агликоны флавоноидов – нарингенин, кверцетин, гесперетин, в качестве ацилирующих реагентов – бензойная, салициловая, коричная и никотиновая кислоты, в качестве катализатора – липаза В из *Candida antarctica*. Изучено влияние различных факторов на выход побочных продуктов этерификации – диацилпроизводных: временного фактора (продолжительность реакции от 0 до 12 ч), молярного соотношения агликон–кислота (3:1, 2:1; 2:2; 2:3), скорости перемешивания реакционной смеси (60, 120, 180 об/мин), температурного режима (30, 40, 50, 60°C). Наибольшее влияние оказывает продолжительность реакции (рис. 1), в меньшей степени – избыток кислоты, а также скорость перемешивания и температура.

Из представленных данных следует, что диацилпроизводные появляются только через 3 ч, их концентрация постепенно возрастает до 10% с увеличением длительности реакции до 10 ч и остается уровне 10% в течение последующих двух часов. Выход моноэфира возрастает в течение первых 6 ч синтеза. Максимальный выход 84% зафиксирован через 6 ч. В течение последующих 6 ч выход

Схема 1.



моноэфира увеличивается незначительно от 85 до 88%. Таким образом, оптимальное время реакции 6 ч, так как за это время образуется максимальное количество моноэфира с минимальной примесью продукта диацилирования.

Чистоту исходных соединений и продуктов реакции контролировали методом ВЭЖХ. Первую пробу отбирали после добавления всех реактивов, кроме фермента. Затем добавляли Novozyme 435 и последующие пробы отбирали через каждый час.

Реакции нарингенина с бензойной кислотой и кверцетина с коричной кислотой протекают региоселективно по положению 4' цикла В с образованием сложных эфиров **1** и **7** (схема 1). Гесперетин со всеми кислотами региоселективно образует слож-

ные эфиры по положению 3' (на схеме 1 – эфир **9** с никотиновой кислотой).

Строение синтезированных соединений подтверждено методами ЯМР ^1H и масс-спектрометрии. Отсутствие сигнала при 9.58 м. д. для нарингенина, 9.65 м. д. для кверцетина и 9.14 м. д. для гесперетина указывает на образование сложноэфирной связи в положениях 4' нарингенина и кверцетина и 3' – в гесперетине.

Таким образом, проведен региоселективный синтез сложных эфиров нарингенина и кверцетина по положению 4', а гесперетина – по положению 3' при взаимодействии с четырьмя ароматическими кислотами в присутствии биокатализатора. Представляется перспективным дальнейшее исследо-

вание фармакологических свойств полученных сложных эфиров.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В эксперименте использованы флавоноиды: нарингенин (Sigma-Aldrich, кат. № 5893), кверцетин (Sigma-Aldrich, кат. № Q4951), гесперетин (Biosynth Carbosynth, кат. № FH23766), ароматические кислоты: бензойная кислота (Sigma-Aldrich, кат. № 242381), салициловая кислота (Sigma-Aldrich, кат. № 247588), никотиновая кислота (Sigma-Aldrich, кат. № N4126), коричневая кислота (Sigma-Aldrich, кат. № 8.00235), катализатор Novozyme 435 (Sigma-Aldrich, кат. № L4777).

Спектры ЯМР ^1H регистрировали на спектрометре Bruker AMXIII-400 при 400 МГц в $\text{DMSO}-d_6$, внутренний стандарт – ТМС. Масс-спектры получали на масс-спектрометре Agilent 6420, сопряженном с ВЭЖХ-системой Agilent HPLC 1260, методом химической ионизации при атмосферном давлении (APCI), температура ионного источника 120°C, газ-носитель – гелий, энергия CID – 40 эВ. Параметры ВЭЖХ: колонка Phenomenex Luna C18 (250×4.6 мм × 5 мкм), температура колонки 30°C, УФ детектор 270 нм; подвижные фазы: тетрагидрофуран–раствор дигидрофосфата натрия, 15.6 г/л, доведенный фосфорной кислотой до pH 3.0 (фаза А), 5:95, и тетрагидрофуран–раствор дигидрофосфата натрия, 15.6 г/л, доведенный фосфорной кислотой до pH 3.0 (фаза Б), 40:60; линейный градиент: 0–15 мин, фазы А 50 + Б 50% → А 0 + Б 100%; 15–30 мин, фазы А 0 + Б 100% → А 50 + Б 50%; объем пробы 20 мкл, скорость подвижной фазы 1.0 мл/мин; объем пробы, автоматически вводимой в масс-детектор, 20 мкл. Время удерживания и порядок выхода пиков на хроматограмме на примере синтеза нарингенин-4'-бензоата: 7.32 мин – нарингенин 4'-бензоат, 17.08 мин – нарингенин, 26.57 мин – бензойная кислота. Аналогичный порядок наблюдался при хроматографировании других эфиров. Температуры плавления определены на приборе ПТП (М).

Общая методика синтеза эфиров флавоноидов. К раствору 2 ммоль нарингенина (0.544 г), кверцетина (0.604 г) или гесперетина (0.604 г) в 50 мл ацетона прибавляли 3 ммоль бензой-

ной (0.366 г), салициловой (0.414 г), коричневой (0.444 г) или никотиновой (0.369 г) кислоты и 0.5 г Novozyme 435. Реакционную смесь перемешивали 6 ч при 50°C со скоростью 120 об/мин, изменяя направление перемешивания через каждые 15 мин. После окончания реакции иммобилизованный фермент отфильтровывали. Полученный раствор очищали от избытка непрореагировавших кислот и диацилпроизводных методом твердофазной экстракции на картридже Agilent Bond Elut C18, 500 мг/6 мл, элюент – смесь 0.1%-ного раствора уксусной кислоты и ацетонитрила (8:2), скорость потока – 1 мл/мин. Чистоту собираемой фракции (первые 6 мл после введения пробы) контролировали методом ВЭЖХ. Полученную фракцию с эфиром нарингенина, кверцетина или гесперетина, сушили 2 ч при (50 мм рт. ст., 60°C). Полученное вещество запаивали в ампулы из темного стекла.

Нарингенин-4'-бензоат [4-(5,7-дигидрокси-4-оксохроман-2-ил)фенилбензоат, 1]. Выход 0.655 г (87%), т. пл. 229–232°C. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (*J*, Гц): 2.69 д. д (1H, H^{3a} , *J* 2.9, 17.0), 3.25 д. д (1H, H^{3e} , *J* 12.9, 17.1), 5.44 д. д (1H, H^2 , *J* 3.0, 12.7), 5.92 м (2H, $\text{H}^{6,8}$), 6.88 д (2H, $\text{H}^{3',5'}$, *J* 8.8), 7.33 д (2H, $\text{H}^{2',6'}$, *J* 8.4), 7.45 д (2H, $\text{H}^{3'',5''}$, *J* 8.5), 7.58 т (1H, $\text{H}^{4''}$, *J* 7.3), 8.07 д (2H, $\text{H}^{2'',6''}$, *J* 2.0), 10.78 с (1H, $\text{C}^7\text{-OH}$), 12.15 с (1H, $\text{C}^5\text{-OH}$). Масс-спектр, *m/z*: 377.09 [*M* + *H*]⁺ (вычислено для $\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{O}_6^+$: 377.10).

Нарингенин-4'-салицилат [4-(5,7-дигидрокси-4-оксохроман-2-ил)фенил-2-гидроксибензоат, 2]. Выход 0.670 г (86%), т. пл. 251–253°C. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (*J*, Гц): 2.69 д. д (1H, H^{3a} , *J* 2.9, 17.0), 3.25 д. д (1H, H^{3e} , *J* 12.9, 17.1), 5.44 д. д (1H, H^2 , *J* 3.0, 12.7), 5.92 м (2H, $\text{H}^{6,8}$), 6.88 д (2H, $\text{H}^{3',5'}$, *J* 8.8), 6.91 т (1H, $\text{H}^{5''}$, *J* 7.4), 6.97 д (1H, $\text{H}^{3''}$, *J* 7.5), 7.33 д (2H, $\text{H}^{2',6'}$, *J* 8.4), 7.53 т (1H, $\text{H}^{4''}$, *J* 7.3), 7.82 д (1H, $\text{H}^{6''}$, *J* 7.7), 10.78 с (1H, $\text{C}^7\text{-OH}$), 11.53 с (1H, $\text{C}^{2''}\text{-OH}$), 12.15 с (1H, OH^5). Масс-спектр, *m/z*: 393.08 [*M* + *H*]⁺ (вычислено для $\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{O}_7^+$: 393.09).

Нарингенин-4'-циннамат [4-(5,7-дигидрокси-4-оксохроман-2-ил)фенил-(2*E*)-3-(4-гидроксифенил)проп-2-еноат, 3]. Выход 0.685 г (85%), т. пл. 234–237°C. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (*J*, Гц): 2.69 д. д (1H, H^{3a} , *J* 2.9, 17.0), 3.25 д. д (1H, H^{3e} , *J* 12.9, 17.1), 5.44 д. д (1H, H^2 , *J* 3.0, 12.7), 5.92 м (2H, $\text{H}^{6,8}$), 6.45 д (1H, $\text{H}^{2''}$, *J* 15.9), 6.88 д (2H, $\text{H}^{3',5'}$, *J* 8.8), 7.33 д (2H, $\text{H}^{2',6'}$, *J* 8.4), 7.40 т (2H, $\text{H}^{3'',5''}$, *J*

7.9), 7.45 д (1H, H^{4''}, J 7.3), 7.55 д (2H, H^{2'',6''}, J 16.0), 7.81 д (1H, H^{3'''}, J 15.9), 10.78 с (1H, C⁷-ОН), 12.15 с (1H, C⁵-ОН). Масс-спектр, *m/z*: 403.09 [*M* + H]⁺ (вычислено для C₂₄H₁₉O₆⁺: 403.11).

Нарингенин-4'-никотиноат [4-(5,7-дигидрокси-4-оксохроман-2-ил)фенилпиридин-3-карбоксилат, 4]. Выход 0.664 г (88%), т. пл. 245–247°C. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (*J*, Гц): 2.69 д. д (1H, H^{3a}, *J* 2.9, 17.0), 3.25 д. д (1H, H^{3e}, *J* 12.9, 17.1), 5.44 д. д (1H, H², *J* 3.0, 12.7), 5.92 м (2H, H^{6,8}), 6.88 д (2H, H^{3',5'}, *J* 8.8), 7.33 д (2H, H^{2',6'}, *J* 8.4), 7.57 т (1H, H^{5''}, *J* 8.0), 8.31 д (1H, H^{4''}, *J* 7.9), 8.81 д (1H, H^{6''}, *J* 5.0), 9.11 с (1H, H^{2''}), 10.78 с (1H, C⁷-ОН), 12.15 с (1H, C⁵-ОН). Масс-спектр, *m/z*: 378.07 [*M* + H]⁺ (вычислено для C₂₁H₁₆NO₆⁺: 378.09).

Кверцетин-4'-бензоат [2-гидрокси-4-(3,5,7-тригидрокси-4-оксо-4H-хромен-2-ил)фенилбензоат, 5]. Выход 0.715 г (88%), т. пл. 289–292°C. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (*J*, Гц): 6.19 д (1H, H⁶, *J* 2.0), 6.41 д (1H, H⁸, *J* 2.0), 6.88 д (1H, H^{5'}, *J* 8.4), 7.45 д (2H, H^{3'',5''}, *J* 8.5), 7.54 д. д (1H, H^{6'}, *J* 2.2, *J* 8.4), 7.58 т (1H, H^{4''}, *J* 7.3), 7.67 д (1H, H^{2'}, *J* 2.0), 8.07 д (2H, H^{2'',6''}, *J* 2.0), 9.35 с (1H, OH³), 9.55 с (1H, OH³), 10.76 с (1H, C⁷-ОН), 12.48 с (1H, C⁵-ОН). Масс-спектр, *m/z*: 407.04 [*M* + H]⁺ (вычислено для C₂₂H₁₅O₈⁺: 407.07).

Кверцетин-4'-салицилат [2-гидрокси-4-(3,5,7-тригидрокси-4-оксо-4H-хромен-2-ил)фенил-2-гидроксибензоат, 6]. Выход 0.717 г (85%), т. пл. 322–324°C. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (*J*, Гц): 6.19 д (1H, H⁶, *J* 2.0), 6.41 д (1H, H⁸, *J* 2.0), 6.88 д (1H, H^{5'}, *J* 8.4), 6.91 т (1H, H^{5''}, *J* 7.4), 6.97 д (1H, H^{3''}, *J* 7.5), 7.54 д. д (1H, H^{6'}, *J* 2.2, *J* 8.4), 7.58 т (1H, H^{4''}, *J* 7.3), 7.67 д (1H, H^{2'}, *J* 2.0), 8.01 д (1H, H^{6''}, *J* 7.7), 9.35 с (1H, C^{3'}-ОН), 9.55 с (1H, C³-ОН), 10.76 с (1H, C⁷-ОН), 11.53 с (1H, C^{2''}-ОН), 12.48 с (1H, C⁵-ОН). Масс-спектр, *m/z*: 423.06 [*M* + H]⁺ (вычислено для C₂₂H₁₅O₉⁺: 423.06).

Кверцетин-4'-циннамат [2-гидрокси-4-(3,5,7-тригидрокси-4-оксо-4H-хромен-2-ил)фенил-(2E)-3-(4-гидроксифенил)проп-2-еноат, 7]. Выход 0.760 г (88%), т. пл. 297–299°C. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (*J*, Гц): 6.19 д (1H, H⁶, *J* 2.0), 6.41 д (1H, H⁸, *J* 2.0), 6.45 д (1H, H^{2'''}, *J* 15.9), 6.88 д (1H, H^{5'}, *J* 8.4), 7.45 д (2H, H^{3'',5''}, *J* 8.5), 7.54 д. д (1H, H^{6'}, *J* 2.2, *J* 8.4), 7.58 т (1H, H^{4''}, *J* 7.3), 7.67 д (1H, H^{2'}, *J* 2.0), 7.81 д (1H, H^{3'''}, *J* 15.9), 8.07 д (2H, H^{2'',6''}, *J*

2.0), 9.35 с (1H, C^{3'}-ОН), 9.55 с (1H, C³-ОН), 10.76 с (1H, C⁷-ОН), 12.48 с (1H, C⁵-ОН). Масс-спектр, *m/z*: 433.07 [*M* + H]⁺ (вычислено для C₂₄H₁₇O₈⁺: 433.09).

Кверцетин-4'-никотиноат [2-гидрокси-4-(3,5,7-тригидрокси-4-оксо-4H-хромен-2-ил)фенилпиридин-3-карбоксилат, 8]. Выход 0.685 г (84%), т. пл. 308–310°C. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (*J*, Гц): 6.19 д (1H, H⁶, *J* 2.0), 6.41 д (1H, H⁸, *J* 2.0), 6.88 д (1H, H^{5'}, *J* 8.4), 7.54 д. д (1H, H^{6'}, *J* 2.2, *J* 8.4), 7.57 т (1H, H^{5''}, *J* 8.0), 7.67 д (1H, H^{2'}, *J* 2.0), 8.31 д (1H, H^{4''}, *J* 7.9), 8.81 д (1H, H^{6''}, *J* 5.0), 9.11 с (1H, H^{2''}), 9.35 с (1H, C^{3'}-ОН), 9.55 с (1H, C³-ОН), 10.76 с (1H, C⁷-ОН), 12.48 с (1H, C⁵-ОН). Масс-спектр, *m/z*: 408.07 [*M* + H]⁺ (вычислено для C₂₁H₁₄NO₈⁺: 408.06).

Гесперетин-3'-бензоат [5-(5,7-дигидрокси-4-оксохроман-2-ил)-2-метоксифенилбензоат, 9]. Выход 0.655 г (87%), т. пл. 229–232°C. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (*J*, Гц): 2.69 д. д (1H, H^{3a}, *J* 3.0, 17.0), 3.24 д. д (1H, H^{3e}, *J* 12.9, 17.2), 3.78 с (3H, OCH₃), 5.42 д. д (1H, H², *J* 3.0, 12.7), 5.88 м (2H, H^{6,8}), 6.96 д (1H, H^{5'}, *J* 8.5), 7.02 д. д (1H, H^{6'}, *J* 8.3), 7.11 д (1H, H^{2'}, *J* 2.5), 7.45 д (2H, H^{3'',5''}, *J* 8.5), 7.58 т (1H, H^{4''}, *J* 7.3), 8.05 д (2H, H^{2'',6''}, *J* 2.0), 10.71 с (1H, C⁷-ОН), 12.12 с (1H, C⁵-ОН). Масс-спектр, *m/z*: 407.10 [*M* + H]⁺ (вычислено для C₂₃H₁₉O₇⁺: 407.11).

Гесперетин-3'-никотиноат [5-(5,7-дигидрокси-4-оксохроман-2-ил)-2-метоксифенилпиридин-3-карбоксилат, 10]. Выход 0.694 г (85%), т. пл. 244–246°C. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (*J*, Гц): 2.69 д. д (1H, H^{3a}, *J* 3.0, 17.0), 3.24 д. д (1H, H^{3e}, *J* 12.9, 17.2), 3.78 с (3H, OCH₃), 5.42 д. д (1H, H², *J* 3.0, 12.7), 5.88 м (2H, H^{6,8}), 6.96 д (1H, H^{5'}, *J* 8.5), 7.02 д. д (1H, H^{6'}, *J* 8.3), 7.11 д (1H, H^{2'}, *J* 2.5), 7.57 т (1H, H^{5''}, *J* 8.0), 8.31 д (1H, H^{4''}, *J* 7.9), 8.81 д (1H, H^{6''}, *J* 5.0), 9.11 с (1H, H^{2''}), 10.71 с (1H, C⁷-ОН), 12.12 с (1H, C⁵-ОН). Масс-спектр, *m/z*: 408.08 [*M* + H]⁺ (вычислено для C₂₂H₁₈NO₇⁺: 408.10).

Гесперетин-3'-салицилат [5-(5,7-дигидрокси-4-оксохроман-2-ил)-2-метоксифенил-2-гидроксибензоат, 11]. Выход 0.701 г (83%), т. пл. 251–253°C. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (*J*, Гц): 2.69 д. д (1H, H^{3a}, *J* 3.0, 17.0), 3.24 д. д (1H, H^{3e}, *J* 12.9, 17.2), 3.78 с (3H, OCH₃), 5.42 д. д (1H, H², *J* 3.0, 12.7), 5.88 м (2H, H^{6,8}), 6.96 д (1H, H^{5'}, *J* 8.5), 7.02 д. д (1H, H^{6'}, *J* 8.3), 7.11 д (1H, H^{2'}, *J* 2.5), 7.45 д (2H,

$H^{3''}, 5''$, J 8.5), 7.58 т (H , $H^{4''}$, J 7.3), 7.79 д (H , $H^{6''}$, J 7.7), 10.71 с (H , C^7-OH), 11.53 с (H , $C^{2''}-OH$), 12.12 с (H , C^5-OH). Масс-спектр, m/z : 423.07 [$M + H$]⁺ (вычислено для $C_{23}H_{19}O_8^+$: 423.10).

Гесперетин-3'-циннамат [5-(5,7-дигидрокси-4-оксохроман-2-ил)-2-метоксифенил-(2E)-3-(4-гидроксифенил)проп-2-еноат, 12]. Выход 0.727 г (84%), т. пл. 231–233°C. Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д. (J , Гц): 2.69 д. д (H , H^{3a} , J 3.0, 17.0), 3.24 д. д (H , H^{3e} , J 12.9, 17.2), 3.78 с ($3H$, OCH_3), 5.42 д. д (H , H^2 , J 3.0, 12.7), 5.88 м ($2H$, $H^{6,8}$), 6.45 д (H , $H^{2''}$, J 15.9), 6.96 д (H , H^5 , J 8.5), 7.02 д. д (H , H^6 , J 8.3), 7.11 д (H , H^2 , J 2.5), 7.45 д ($2H$, $H^{3''}, 5''$, J 8.5), 7.58 т (H , $H^{4''}$, J 7.3), 7.81 д (H , $H^{3''}$, J 15.9), 8.07 д ($2H$, $H^{2''}, 6''$, J 2.0), 10.71 с (H , C^7-OH), 12.12 с (H , C^5-OH). Масс-спектр, m/z : 433.11 [$M + H$]⁺ (вычислено для $C_{25}H_{21}O_7^+$: 433.12).

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Курегян Анна Гургеновна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0698-8254>

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Milivojevi A., Corovic M., Carevic M., Banjanac K., Blagojevic S., Pjanovic R., Bezbradica D. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2019. Vol. 58. N 9. P. 3640. doi 10.1021/acs.iecr.8b06113
- Jovanovic S.V., Steeden S., Tosic M., Marjanovic B., Simic M.G. // *J. Am. Chem. Soc.* 1994. Vol. 116. P. 4846. doi 10.1021/ja00090a032
- Белая Н.И., Белый А.В., Щербачков И.Н. // *Кинетика и катализ.* 2020. Т. 61. № 3. С. 334. doi 10.31857/S0453881120030053; Belaya N.I., Belyi A.V., Shcherbakov I.N. // *Kinetics and catalysis.* 2020. Vol. 61. N 3. P. 360. doi 10.1134/S0023158420030040
- Kumar S. Pandey A.K. // *Sci. World J.* 2013. 162750. doi 10.1155/2013/162750
- Jo S., Kim S., Kim D.-Y., Kim M.-S., Shin D.-H. // *J. Enzyme Inhib. Med. Chem.* 2020. Vol. 35. N 1. P. 1539. doi 10.1080/14756366.2020.1801672
- Байсаров Г.М., Жуматаева А.Р., Мукушева Г.К., Шульц Э.Э., Сейдахметова Р.Б., Адекенов С.М. // *Хим. раст. сырья.* 2018. № 3. С. 215. doi 10.14258/jcrpm.2018033766
- Pat. US 10765660 B2 (2017).
- Zou M., Liu H., Li J., Yao X., Chen Y., Ke C., Liu S. // *Biochem. Pharmacol.* 2020. Vol. 177. P. 113962. doi 10.1016/j.bcp.2020.113962
- van Dijk C., Driessen A.J., Recourt K. // *Biochem. Pharmacol.* 2000. Vol. 60. N 11. P.1593. doi 10.1016/S0006-2952(00)00488-3
- Viskupicova J., Ondrejovic M., Maliar T. // *Biochem.* 2011. doi 10.5772/34174
- Flavonoids: Chemistry, Biochemistry and Applications / Eds Ø.M. Andersen, K.R. Markham. Boca Raton: Taylor & Francis Group, LLC, 2006. 1212 p.
- Anastas P.T., Williamson T.C. // *ACS Symp. Ser.* 1996. Vol. 626. P. 1. doi 10.1021/bk-1996-0626.ch001
- Biasutto L., Marotta E., De Marchi U., Zoratti M., Paradisi C. // *J. Med. Chem.* 2007. Vol. 50. P. 241. doi 10.1021/jm060912x
- Pat. US 6235294 B1 (2001).
- Mohajeri M., Saghaei L., Ghanadian M., Saberi S., Pestechian N., Ostadhusseini E. // *Adv. Biomed. Res.* 2018. Vol. 7. N 64. P. 1. doi 10.4103/abr.abr_76_17
- Государственная фармакопея Российской Федерации. <https://docs.rucml.ru/feml/pharma/v14/vol1/>
- Grotewold E. *The Science of Flavonoids.* Ohio: The Ohio State University Columbus, 2006. 273 p.
- Di Carlo G., Mascolo N., Izzo A.A., Capasso F. // *Life Sci.* 1999. Vol. 65. N 4. P. 337. doi 10.1016/S0024-3205(99)00120-4
- Chebil L., Humeau C., Falcimaigne A., Engasser J., Ghoul M. // *Proc. Biochem.* 2006. Vol. 41. P. 2237. doi 10.1021/jf071943j
- Jaeger K., Eggert T. // *Curr. Opin. Biotechnol.* 2002. Vol. 13. P. 390. doi 10.1016/S0958-1669(02)00341-5
- Almeida V.M., Branco C.R.C., Assis S.A., Vieira I.J.C., Braz-Filho R., Branco A. // *Chem. Central J.* 2012. Vol. 6. N 41. P. 2. doi 10.1186/1752-153X-6-41
- Nakajima N., Ishihara K., Hamada H., Kawabe S.-I., Furuya T. // *J. Biosci. Bioeng.* 2000. Vol. 90. N 3. P. 347. doi 10.1016/s1389-1723(00)80095-x
- Stevenson D.E., Wibisono R., Jensen D.J., Stanley R.A., Cooney J.M. // *Enzyme Microbial Technol.* 2006. N 39. P. 1236. doi 10.1016/j.enzmictec.2006.03.006
- Wu J.-Y., Wang T.-Y., Ding H.-Y., Zhang Y.-R., Lin S.-Y., Chang T.-S. // *Molecules.* 2021. N 26. P. 6274. doi 10.3390/molecules26206274
- Razak N.N.A., Annuar M.S.M. // *Indust. Eng. Chem. Res.* 2015. Vol. 54. N 21. P. 5604. doi 10.1021/acs.iecr.5b00996
- Passicos E., Santarelli X., Coulon D. // *Biotechnol. Lett.* 2004. N 26. P. 1073. doi 10.1023/B:BI LE.0000032967.23282.15
- Mellou F., Loutrari H., Stamatis H., Roussos C., Kolisis F.N. // *Proc. Biochem.* 2006. Vol. 41. P. 2029. doi 10.1016/j.procbio.2006.05.002

28. *Kontogianni A., Skouridou V., Sereti V., Stamatis H., Kolisis F.N.* // *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 2001. N 103. P. 655. doi 10.1002/1438-9312(200110)103:10<655::AID-EJLT655>3.0.CO;2-X
29. *de Araújo M.E.M.B., Franco Y.E.M., Messias M.C.F., Longato G.B., Pamphile J.A., de Carvalho P.O.* // *Planta Med.* 2017. N 83. P. 7. doi 10.1055/s-0042-118883
30. *Kyriakou E., Primikyri A., Charisiadis P., Katsoura M., Gerathanassis I.P., Stamatis H., Tzakos A.G.* // *Org. Biomol. Chem.* 2012. N 10. P. 1739. doi 10.1039/c2ob06784f
31. PASS Online. <http://www.way2drug.com/PASSOnline/index.php>

Chemoenzyme Synthesis of Flavonoid Esters

S. V. Pechinskii^{a,*}, A. G. Kuregyan^a, and E.T. Oganessian^a

^a*Medical Pharmaceutical Institute of Pyatigorsk Branch of Volgograd Medical State University, Pyatigorsk, 357532 Russia*
**e-mail: hplc@yandex.ru*

Received April 27, 2022; revised May 29, 2022; accepted June 2, 2022

A method for the synthesis of esters of natural flavonoids – naringenin, quercetin and hesperetin – in the presence of regioselective Novozyme 435 lipase was developed. Benzoic, salicylic, nicotinic and cinnamic acids were used as acids participating in the esterification reaction. 12 new esters of naringenin, quercetin, hesperetin were obtained.

Keywords: naringenin, quercetin, hesperetin, esterification, esters, Novozyme 435

РЕГРЕССИОННО-КЛАССИФИКАЦИОННЫЙ АЛГОРИТМ СКРИНИНГА АНТИРАДИКАЛЬНОЙ АКТИВНОСТИ ФЛАВОНОИДОВ И РОДСТВЕННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

© 2022 г. Н. И. Белая^{a,*}, А. В. Белый^a, И. Н. Щербаков^b, Е. А. Будникова^a

^a Донецкий национальный университет, ул. Университетская 24, Донецк, 283001 Донецкая народная республика

^b Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, 344006 Россия

*e-mail: nat.iv.belaya@gmail.com

Поступило в редакцию 29 апреля 2022 г.

После доработки 24 июня 2022 г.

Принято к печати 30 июня 2022 г.

Предложен регрессионно-классификационный алгоритм скрининга антирадикальной активности флавоноидов и родственных им структур в средах с физиологическим рН на основе комбинации однофакторных линейных регрессий дескриптор–активность и специализированной кинетической схемы реакций. Высокая прогностическая способность представленной модели подтверждена низкой относительной погрешностью аппроксимации (не более 15%) констант скоростей реакций контрольной группы соединений с азот- и кислород-центрированными радикалами.

Ключевые слова: флавоноид, антиоксидант, 2,2-дифенил-1-пикрилгидразил, гидропероксильный радикал

DOI: 10.31857/S0044460X22080078, **EDN:** IOPSHJ

Среди фенольных соединений растений одно из первых мест по распространенности принадлежит флавоноидам [1, 2], вызывающим многообразные биологические и фармакологические эффекты в организмах человека и животных. Их биологическое действие объясняют регуляцией окислительно-восстановительных процессов, стабилизацией клеточных мембран, модуляцией активности ферментов и рецепторов [1–3].

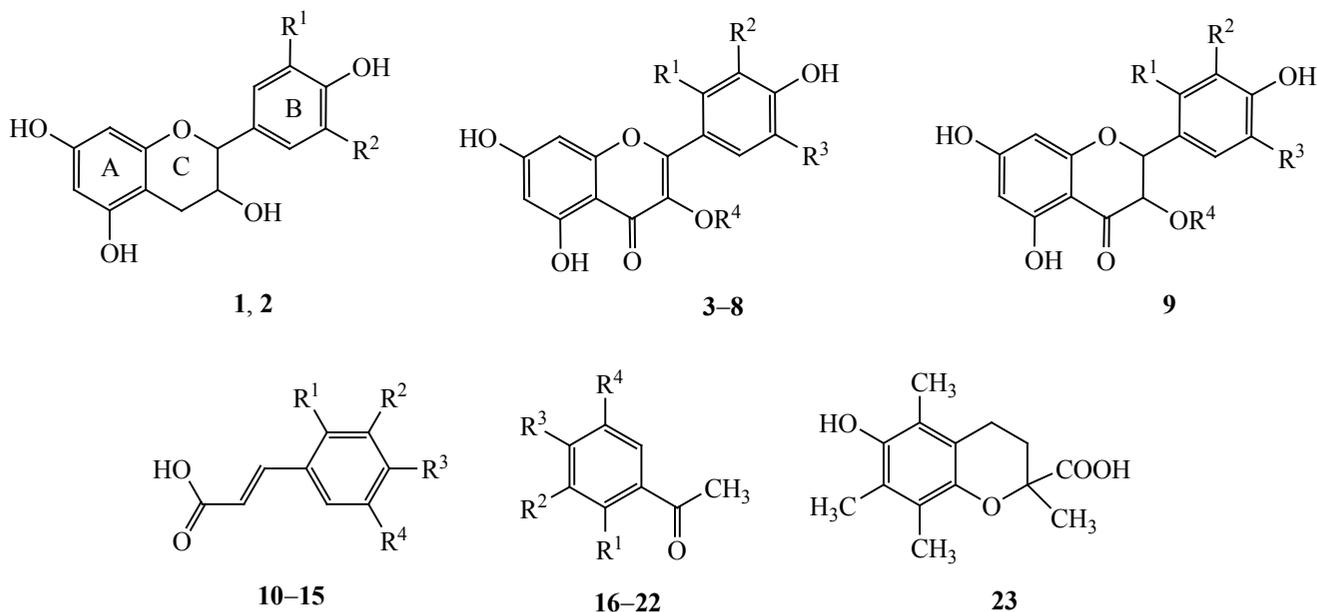
В широком спектре биологической активности флавоноидов наиболее важное место занимает их способность дезактивировать активные формы кислорода (O_2^- , HO_2^{\cdot} , HO^{\cdot} и т. д.) [1, 2], принимающие участие в важнейших физиологических процессах в живых клетках, но при повышенной концентрации негативно влияющие на организм человека. Для регулирования опасных последствий существует защитный механизм, в реализа-

ции которого важная роль отводится природным антиоксидантам, в том числе флавоноидам и их производным. Изучение и прогнозирование кинетики и механизма их радикального окисления, установление молекулярных дескрипторов, ответственных за скорость окисления, а также оптимизация условий реакции – перспективное направление исследований в химии, биохимии, медицине и фармации.

Создание прогностического регрессионно-классификационного алгоритма скрининга антирадикальной активности флавоноидов на основе исследования кинетики их радикального окисления в физиологических средах и формирования системы регрессий дескриптор–активность – актуальная задача.

На первом этапе создания прогностической модели нами проведен эмпирический отбор анти-

Схема 1.



1 – катехин ($R^1 = \text{OH}$, $R^2 = \text{H}$), **2** – галлокатехин ($R^1 = R^2 = \text{OH}$); **3** – кемпферол ($R^1 = R^2 = R^3 = R^4 = \text{H}$), **4** – кверцетин ($R^1 = R^4 = R^3 = \text{H}$, $R^2 = \text{OH}$), **5** – изорамнетин ($R^1 = R^3 = R^4 = \text{H}$, $R^2 = \text{OCH}_3$), **6** – морин ($R^1 = \text{OH}$, $R^2 = R^3 = R^4 = \text{H}$), **7** – мирицетин ($R^1 = R^4 = \text{H}$, $R^2 = R^3 = \text{OH}$), **8** – кверцитрин (3-рамнозид кверцетина) ($R^1 = R^3 = \text{H}$, $R^2 = \text{OH}$, $R^4 = \text{L-рамноза}$), **9** – дигидрокверцетин ($R^1 = R^4 = R^3 = \text{H}$, $R^2 = \text{OH}$); **10** – 2-гидроксикоричная кислота ($R^1 = \text{OH}$, $R^2 = R^3 = R^4 = \text{H}$), **11** – 3-гидроксикоричная кислота ($R^1 = R^3 = R^4 = \text{H}$, $R^2 = \text{OH}$), **12** – 4-гидроксикоричная кислота ($R^1 = R^2 = R^4 = \text{H}$, $R^3 = \text{OH}$), **13** – 3,4-дигидроксикоричная кислота ($R^1 = R^4 = \text{H}$, $R^2 = R^3 = \text{OH}$), **14** – 4-гидрокси-3-метокси-коричная кислота ($R^1 = R^4 = \text{H}$, $R^2 = \text{OCH}_3$, $R^3 = \text{OH}$), **15** – 4-гидрокси-3,5-диметокси-коричная кислота ($R^1 = \text{H}$, $R^2 = R^4 = \text{OCH}_3$, $R^3 = \text{OH}$); **16** – 2-гидроксиацетофенон ($R^1 = \text{OH}$, $R^2 = R^3 = R^4 = \text{H}$), **17** – 3-гидроксиацетофенон ($R^1 = R^3 = R^4 = \text{H}$, $R^2 = \text{OH}$), **18** – 4-гидроксиацетофенон ($R^1 = R^2 = R^4 = \text{H}$, $R^3 = \text{OH}$), **19** – 2,4-дигидроксиацетофенон ($R^1 = R^3 = \text{OH}$, $R^2 = R^4 = \text{H}$), **20** – 2,5-дигидроксиацетофенон ($R^1 = R^4 = \text{OH}$, $R^2 = R^3 = \text{H}$), **21** – 3,4-дигидроксиацетофенон ($R^1 = R^4 = \text{H}$, $R^2 = R^3 = \text{OH}$), **22** – 4-гидрокси-3-метоксиацетофенон ($R^1 = R^4 = \text{H}$, $R^2 = \text{OCH}_3$, $R^3 = \text{OH}$); **23** – тролокс (6-гидрокси-2,5,7,8-тетраметил-3,4-дигидро-2H-хромен-2-карбоновая кислота).

оксидантов **1–22** по антирадикальной активности в реакции со стабильным радикалом – 2,2-дифенил-1-пикрилгидразилом (DPPH^{*}) в смеси растворителей диметилсульфоксид–буфер (pH 7.35) методом фотоколориметрии и в реакциях с активными формами кислорода – анион-радикалом кислорода и его протонированной формой ($\text{O}_2^-/\text{HOO}^*$) – методом хроновольтамперометрии.

Реакция ArOH с DPPH^{*} в системе ДМСО–буфер (pH 7.35). Объекты исследования – растительные фенолы [1, 2] группы флавоноидов **1–9**, а также соединения, либо участвующие в биосинтезе флавоноидов (гидроксикоричные кислоты **10–15**), либо моделирующие их некоторые струк-

турные фрагменты (гидроксиацетофеноны **16–22**) (схема 1). Изучение реакционной способности соединений по отношению к свободным радикалам проводили на обучающей группе (соединения **1–7**, **10–13**, **16–19**), а проверку установленных закономерностей – на контролирующей выборке (соединения **8**, **9**, **14**, **15**, **20–22**). В качестве эталонного антиоксиданта использовали водорастворимый аналог витамина Е – тролокс (Tx) **23**.

В смеси растворителей ДМСО–буфер (доля буфера до 30 об%) в присутствии соединений **1–22** происходит расходование DPPH^{*}, которое можно зафиксировать в приемлемом временном интервале (рис. 1). При добавлении указанного количества

буфера в ДМСО полярность среды изменяется незначительно, но реакционная способность фенолов ArOH резко увеличивается.

Поскольку гидразильный радикал нерастворим в воде, а скорость реакции при большом количестве буфера настолько велика, что не позволяет корректно оценить начальные участки кинетических кривых, величину антирадикальной активности соединений **1–23** в чистом буфере ($k_{\text{DPPH}^{\bullet}(\text{pH } 7)}$) определяли из линейной зависимости (1) $\ln k_{\text{ДМСО-буфер}}$ от объемной доли буфера, вводимого в реакционную смесь.

$$\ln k_{\text{ДМСО-буфер}} = \ln k_{\text{DPPH}^{\bullet}(\text{ДМСО})} W_{\text{ДМСО}} + \ln k_{\text{DPPH}^{\bullet}(\text{pH } 7)} (1 - W_{\text{ДМСО}}), \quad (1)$$

$W_{\text{ДМСО}}$, $(1 - W_{\text{ДМСО}})$ – доли ДМСО и буфера в смеси растворителей.

Из углового параметра линейных регрессий, полученных в координатах уравнения (1), рассчитывали константы скорости реакции $k_{\text{DPPH}^{\bullet}(\text{pH } 7)}$ буфере с физиологическим значением pH. Отношение константы исследуемого соединения к константе для тролокса представляет собой так называемый тролоксовый эквивалент

$$\left(T_{\text{E(DPPH}^{\bullet})} = \frac{k_{\text{DPPH}^{\bullet}(\text{pH } 7)}}{k_{\text{Тх}}^{\text{DPPH}^{\bullet}(\text{pH } 7)}} \right),$$

который показывает, во сколько раз антирадикальная активность изученного соединения отличается от активности реперного антиоксиданта [4].

Из величин $k_{\text{DPPH}^{\bullet}(\text{pH } 7)}$ (табл. 1) следует, что в нейтральной среде наиболее активны в реакции с гидразильным радикалом соединения группы флавоноидов (**4**, **6**, **7**) с двумя и более электронодонорными группами OH в кольце (тролоксовый эквивалент $T_{\text{E(DPPH}^{\bullet})}$ близок к 1). Низкие константы характерны для производных ацетофенона **16–19** с электроноакцепторной кетогруппой $>\text{C}=\text{O}$.

Участие в лимитирующей стадии ионизированных форм ArOH подтверждается влиянием природы среды на кинетику реакции с участием DPPH^{\bullet} . Замена нейтрального буфера на чистый ДМСО приводит к уменьшению константы скорости реакции $k_{\text{DPPH}^{\bullet}(\text{ДМСО})}$ (табл. 1) вследствие снижения концентрации активных фенолят-ионов из-за подавления диссоциации фенольных соеди-

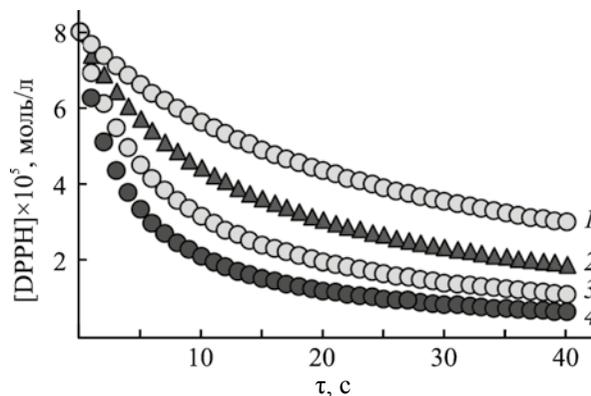
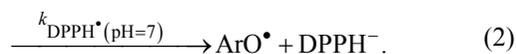


Рис. 1. Кинетические кривые расхода DPPH^{\bullet} в реакции с морином **6** ($c \cdot 8 \times 10^{-5}$ моль/л) при 298 ± 2 К в смеси ДМСО с добавками буфера, pH 7.35, об%: 1 – 6; 2 – 15; 3 – 22; 4 – 30.

нений. Присутствие в среде с физиологическим pH недиссоциированных молекул ArOH установлено (рис. 2а) по величинам констант диссоциации и из распределения ионных форм соединения в зависимости от pH среды, рассчитанных методом QSPR в программе Marvin 18.14 [5] (использован линейный регрессионный анализ и коррекционная библиотека экспериментальных данных). В нейтральных средах с физиологическим pH в реакцию (2) с радикалом вступают образовавшиеся при диссоциации фенолят-ионы и недиссоциированные молекулы.



Экспериментальная константа скорости $k_{\text{DPPH}^{\bullet}(\text{pH } 7)}$ представляет собой линейную комбинацию констант скоростей реакций DPPH^{\bullet} с молекулярной и ионной формами фенолов. Антирадикальная активность соединений **1–23** в реакции (2) подтверждена взаимодействием с активными формами кислорода $\text{O}_2^{\bullet -}$ и HO^{\bullet} .

Реакция ArOH с $\text{O}_2^{\bullet -}/\text{HO}^{\bullet}$ до H_2O_2 при электровосстановлении O_2 на ртутном пленочном электроде при pH 7.35. Способ определения констант скоростей реакций фенольных соединений с активными формами кислорода при электровос-

Таблица 1. Экспериментальные константы скорости (k) реакции соединений **1–23** с DPPH• и O₂^{•-}/HOО•, а также потенциалы ионизации их молекулярных и ионных форм (PI_{ArOH} , PI_{ArO^-}), рассчитанные методом DFT B3LYP/6-311++G(d,p), РСМ

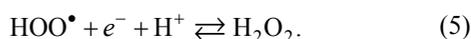
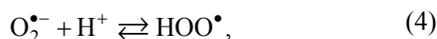
№	$k_{DPPH^{\bullet}}$ (ДМСО), л/(моль·с)	$k_{DPPH^{\bullet}}$ (рН 7), л/(моль·с)	$T_{E(DPPH^{\bullet})}$ ^a	$k_{O_2^{\bullet-}/HOO^{\bullet}}$ (рН 7), л/(моль·с)	$T_{E(O_2^{\bullet-}/HOO^{\bullet})}$ ^b	pK_a ^b	PI_{ArOH} , эВ	PI_{ArO^-} , эВ
Обучающая выборка								
1	(4.7±0.3)×10 ²	(7.5±0.3)×10 ²	0.11	(9.0±0.4)×10 ³	0.50	9.01	5.92	4.36
2	(5.0±0.3)×10 ²	(1.60±0.08)×10 ³	0.24	(9.1±0.4)×10 ³	0.50	8.73	5.89	4.33
3	(3.54±0.14)×10 ²	(1.50±0.08)×10 ³	0.23	(1.22±0.04)×10 ⁴	0.68	6.38	5.85	4.21
4	(1.32±0.05)×10 ²	(5.20±0.22)×10 ³	0.79	(1.88±0.09)×10 ⁴	1.0	6.38	5.82	4.19
5	(9.9±0.3)×10 ²	(2.49±0.08)×10 ³	0.38	(1.50±0.04)×10 ⁴	0.83	6.38	5.83	4.21
6	(2.45±0.07)×10 ²	(2.42±0.08)×10 ⁴	3.67	(3.49±0.16)×10 ⁴	1.9	6.37	5.74	4.08
7	(1.41±0.05)×10 ²	(4.46±0.21)×10 ³	0.68	(1.51±0.05)×10 ⁴	0.84	6.37	5.79	4.16
10	< 0.01	200±8	0.03	(4.9±0.3)×10 ³	0.27	9.35	5.75	4.41
11	< 0.01	62±2	0.009	(2.9±0.09)×10 ³	0.16	9.43	5.84	4.49
12	< 0.01	(1.10±0.07)×10 ³	0.17	(9.0±0.4)×10 ³	0.50	9.52	5.49	4.35
13	(4.84±0.15)×10 ²	(3.20±0.09)×10 ³	0.49	(1.19±0.08)×10 ⁴	0.66	9.28	5.46	4.27
16	111±4	190±8	0.029	(7.6±0.3)×10 ³	0.42	9.15	6.40	4.39
17	76±3	618±19	0.094	(6.59±0.28)×10 ³	0.37	8.92	6.47	4.31
18	71±3	324±10	0.049	(5.80±0.26)×10 ³	0.32	7.79	6.53	4.34
19	96±4	275±9	0.042	(8.0±0.3)×10 ³	0.44	7.88	6.39	4.36
Контролирующая выборка								
8	(7.5±0.3)×10 ²	(4.30±0.21)×10 ³	0.65	(1.50±0.05)×10 ⁴	0.83	6.37	5.80	4.18
9	(3.2±0.14)×10 ²	(1.90±0.09)×10 ⁴	2.9	(2.68±0.12)×10 ⁴	1.5	7.74	5.67	4.07
14	(4.03±0.15)×10 ²	(8.2±0.3)×10 ³	1.2	(2.30±0.12)×10 ⁴	1.3	9.98	5.38	4.15
15	(3.15±0.14)×10 ²	(1.00±0.06)×10 ⁴	1.5	(1.91±0.08)×10 ⁴	1.1	9.41	5.40	4.13
20	550±21	(6.3±0.3)×10 ³	0.96	(2.2±0.08)×10 ⁴	1.2	9.22	5.89	4.16
21	159±5	(3.8±0.21)×10 ³	0.58	(1.46±0.08)×10 ⁴	0.81	7.91	6.23	4.19
22	71±3	178±8	0.027	(5.20±0.25)×10 ³	0.29	8.28	6.12	4.44

^a Константа скорости реакции тролокса **23** с DPPH• при рН 7.35, T 298 К: $k^{Tx}_{DPPH^{\bullet}}$ (6.60±0.25)×10³ л/(моль·с).

^b Константа скорости реакции тролокса **23** с O₂^{•-}/HOО• при рН 7.35, T 298 К: $k^{Tx}_{O_2^{\bullet-}/HOO^{\bullet}}$ (1.80±0.08)×10⁴ л/(моль·с).

^c pK_a для 1-й степени диссоциации флавоноидов **1–9** и гидроксиацетофенонов **16–22** и для 2-й степени диссоциации гидрокси-коричных кислот **10–15**.

становлении O₂ до H₂O₂ (ЭВ O₂) на ртутном пленочном электроде (РПЭ) методом хроновольтамперометрии детально описан [6]. Восстановление кислорода происходило только до пероксида водорода [реакции (3)–(5)], в качестве интермедиатов в нейтральных средах образуются O₂^{•-} и HOО•, их присутствие в системе подтверждено расчетными и экспериментальными методами.



Сначала рассчитывали распределение доли протонированной и депротонированной форм O₂^{•-} в зависимости от рН среды в программном пакете Marvin 18.14. До рН 3 присутствует только HOО• (рис. 2б), а начиная с рН 8 – форма O₂^{•-}. При физиологическом рН в системе присутствует смесь HOО• (4%) и O₂^{•-} (96%) с преобладанием последнего. Форма O₂^{•-} обнаружена в реакционной смеси экспериментально в присутствии тетразолия синего (NBT) [7]. При электровосстановлении O₂ с увеличением рН среды (от 7 и более) в спектре реакционной смеси наблюдается возрастание максимума поглощения при 530 нм, принадлежащего продукту взаимодействия O₂^{•-} с NBT – формазану.

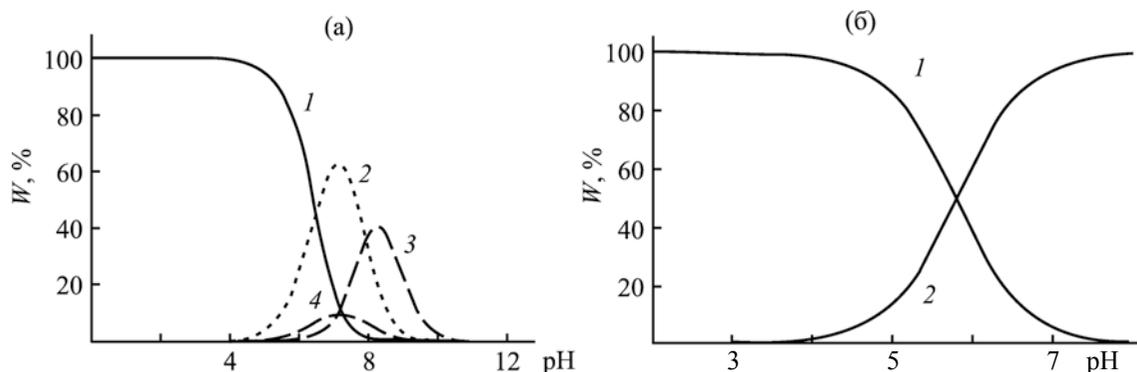
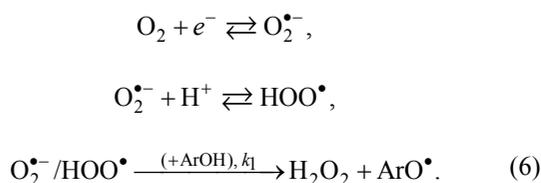


Рис. 2. (а) Распределение доли ионных форм кемпферола в зависимости от рН среды (вода, 298 К) и (б) распределение доли протонированной (1) и депротонированной (2) форм супероксид анион-радикала кислорода в зависимости от рН среды. 1 – ArOH; 2 – ArO⁻ (7-OH); 3 – ArO²⁻ (5,7-OH); 4 – ArO⁻ (5-OH). На рисунке представлено распределение ионов, доля которых превышает 5%. Расчет проведен в программе Marvin 18.14.

Введение в систему ArOH потенциальных акцепторов O₂^{•-}/HOO[•] приводит к смещению потенциала пика электровосстановления O₂ (E_p^k) в положительную область в результате изменения механизма электрохимической реакции (рис. 3). На основе литературных данных [8–10] по изучению электровосстановления O₂ на РПЭ в присутствии фенольных антиокислителей можно предположить, что исследуемая реакция протекает как электродный процесс с последующей лимитирующей химической реакцией. Для упрощения исследования кинетики реакции концентрацию ArOH устанавливали с превышением в 20 и более раз концентрации кислорода. В таком случае химическая реакция протекает по псевдопервому порядку, и электровосстановление O₂ в присутствии ArOH можно представить как обратимый электродный процесс с последующей необратимой реакцией (6).



Согласно теории электродного процесса с последующей химической реакцией [11], для реакций первого порядка (6) сформулированы основные диагностические критерии [12, 13]: за-

висимость (7) потенциала кинетического пика (E_p^k) от логарифма развертки потенциала ln(1/v) линейна (с наклоном RT/2Nf).

$$E_p^k = E_{1/2} - 0.78 \frac{RT}{nF} + \frac{RT}{2nF} \ln \frac{RT}{nF} + \frac{RT}{2nF} \ln \frac{k_1}{v}, \quad (7)$$

$$E_p^k = \left(E_{1/2} - 0.78 \frac{RT}{nF} + \frac{RT}{2nF} \ln \frac{RT}{nF} + \frac{RT}{2nF} \ln k_1 \right) + \frac{RT}{2nF} \ln \frac{1}{v}.$$

Здесь E_p^k – потенциал тока пика электровосстановления O₂ до H₂O₂ в присутствии ArOH, B; k₁ – константа скорости последующей химической реакции ArOH с HOO[•] первого порядка (в избыт-

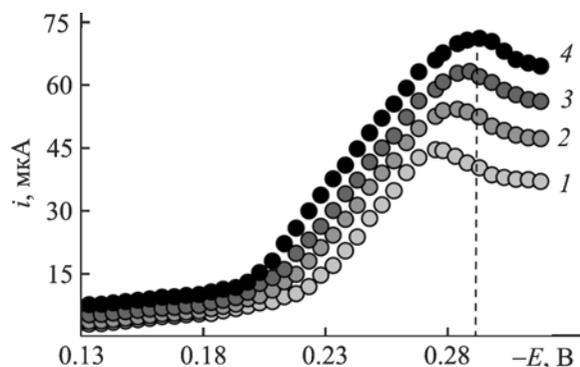


Рис. 3. Хроновольтамперограммы электровосстановления O₂ до H₂O₂ при рН 7.35, 298 К, в присутствии морина 6 (с 5×10⁻⁵ моль/л) при разных скоростях развертки потенциала: 1 – 0.02; 2 – 0.04; 3 – 0.06; 4 – 0.08 В/с.

ке ArOH), $1/c$; n – число электронов, участвующих в лимитирующей стадии; v – скорость развертки потенциала, В/с; $E_{1/2}$ – обратимый потенциал полуволны электровосстановления O_2 до H_2O_2 , В. Обратимый потенциал полуволны ($E_{1/2} - 0.27$ В) определяли согласно работе [6].

Из уравнения (7) следует, что в реакции восстановления потенциал пика E_p^k смещается относительно обратимого потенциала полуволны $E_{1/2}$ в направлении положительных потенциалов. Это смещение тем больше, чем выше константа скорости последующей химической реакции первого порядка k_1 и чем меньше скорость развертки напряжения поляризации v . Указанные закономерности выполняются для исследуемой реакции, если $n = 1$.

В серии измерений при v 0.02–0.08 В/с проводили восстановление O_2 в присутствии ArOH (рис. 3). Затем в координатах уравнения (7) с помощью линейного регрессионного анализа строили зависимость E_p^k от $\ln(1/v)$ (с коэффициентом корреляции $r > 0.98$), по величине углового параметра которой вычисляли число электронов ($n = 0.99–1.03$), участвующих в лимитирующей стадии, а по свободному параметру – величину k_1 . Из значений константы скорости псевдопервого порядка k_1 для разных начальных концентраций $[\text{ArOH}]_0$ ($[\text{ArOH}]_0 \gg [\text{O}_2]_0$) рассчитывали порядок реакции по фенольному соединению ($n_{\text{ArOH}} = 0.98–1.04$) и константу скорости реакции второго порядка ($k_{\text{O}_2^-/\text{HOO}^\bullet(\text{pH}7)}$) (табл. 1) в координатах уравнения (8).

$$W = k_1 \left[\frac{\text{O}_2^-}{\text{HOO}^\bullet} \right]$$

при

$$[\text{ArOH}]_0 \gg [\text{O}_2]_0 \quad k_1 = k_{\text{O}_2^-/\text{HOO}^\bullet(\text{pH}7)} [\text{ArOH}]^{n_{\text{ArOH}}}$$

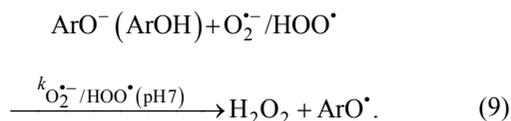
$$\ln k_1 = k_{\text{O}_2^-/\text{HOO}^\bullet(\text{pH}7)} + n_{\text{ArOH}} \ln[\text{ArOH}], \quad (8)$$

W – скорость химической реакции (6).

Поскольку порядок реакции по радикалу HOO^\bullet , установленный путем линеаризации данных в координатах уравнения (7), равен 1, а порядок по ArOH также не превышает 1, то общий порядок реакции ArOH с HOO^\bullet – второй. Найденные

константы скорости реакции второго порядка $k_{\text{O}_2^-/\text{HOO}^\bullet(\text{pH}7)}$ могут быть характеристикой антирадикальной активности фенолов (табл. 1). Наиболее реакционноспособны по отношению к радикалу флавоноиды **2–7**, а также некоторые гидроксикоричные кислоты **12, 13**.

Из величин $\text{p}K_a$ ArOH , рассчитанных в программе Marvin 18.14, следует (табл. 1), что при pH 7.35 в системе присутствуют молекулярные и ионные формы фенолов. В этом случае химическая реакция ArOH с O_2^- и HOO^\bullet может протекать как по механизму переноса электрона с фенола на радикал с последующим отщеплением протона от образующегося катион-радикала (ET–PT), так и по механизму переноса электрона от фенолят-иона на радикал (SPLET) (9) [4, 14].



Механизм отрыва атома Н с участием молекулярной формы ArOH не рассматривался, поскольку вероятность его протекания в полярных средах крайне мала [15, 16].

В отличие от реакции с DPPH^\bullet , антирадикальная активность относительно тролокса (10) у всех исследованных соединений обучающей выборки при взаимодействии с $\text{O}_2^-/\text{HOO}^\bullet$ возрастает (табл. 1).

$$T_{E(\text{O}_2^-/\text{HOO}^\bullet)} = \frac{k_{\text{O}_2^-/\text{HOO}^\bullet(\text{pH}7)}}{k_{\text{O}_2^-/\text{HOO}^\bullet(\text{pH}7)}^{\text{Tx}}}. \quad (10)$$

Сравнительный анализ $T_{E(\text{DPPH}^\bullet)}$ и $T_{E(\text{O}_2^-/\text{HOO}^\bullet)}$ свидетельствует о том, что модельная реакция с DPPH^\bullet позволяет провести первичный отбор веществ с антирадикальными свойствами и выявить самые эффективные антиоксиданты. Наиболее чувствительна реакция с $\text{O}_2^-/\text{HOO}^\bullet$, по величинам констант скоростей которой можно определить соединения с меньшей реакционной способностью. Если вещество проявляет высокую антирадикальную активность ($T_{E(\text{DPPH}^\bullet)} \geq 1$) в реакции с DPPH^\bullet , то оно активно и в реакции с $\text{O}_2^-/\text{HOO}^\bullet$ ($T_{E(\text{O}_2^-/\text{HOO}^\bullet)} \geq 1$). В то же время соединения, ак-

тивные в реакции с $O_2^{\cdot-}/HO_2^{\cdot}$, с гидразильным радикалом такую активность могут и не проявить. В реакции с $DRPH^{\cdot}$ активность морина **6** выше, чем у тролокса (табл. 1), и его можно отнести к группе антиоксидантов с высокой антирадикальной активностью. В реакции с $O_2^{\cdot-}/HO_2^{\cdot}$ (кроме соединения **6**) $T_{E(O_2^{\cdot-}/HO_2^{\cdot})} \geq 1$ у кверцетина **4**, относящегося к группе веществ со средней антирадикальной активностью. Для соединений **1–3**, **5**, **7–19** $T_{E(DRPH^{\cdot})}$ и $T_{E(O_2^{\cdot-}/HO_2^{\cdot})}$ меньше единицы (вещества с низкой антирадикальной активностью).

Таким образом, исследование кинетики реакции $ArOH$ с N- и O-центрированными радикалами позволило сформировать кинетическую схему реакций (2), (9), позволяющую разделить природные фенолы на группы с высокой, средней и низкой антирадикальной активностью.

Квантово-химический расчет молекулярных дескрипторов $ArOH$, зависящих от механизма реакции. Следующий этап разработки прогностической модели направлен на выбор молекулярных дескрипторов фенолов, связанных с лимитирующей стадией механизма реакции.

Исследование кинетики и механизма реакции фенольных антиоксидантов со свободными радикалами в нейтральных средах – наиболее сложный этап, поскольку в системе присутствуют одновременно молекулярные и ионные формы фенолов. В этом случае комбинируются механизмы SPLET и ET–PT с возможным доминированием одного из них. К ET–PT- и SPLET-зависимым дескрипторам относятся потенциалы ионизации молекулярной и ионной форм фенольного антиоксиданта соответственно [14].

Поиск и расчет дескрипторов ионной формы проводили комбинированием двух методов: сначала в программе Marvin 18.14 определяли ионы, доля которых в системе при заданном pH достаточно велика, а затем для выбранных ионов методом DFT рассчитывали потенциалы ионизации фенолят-ионов (PI_{ArO^-}). Квантово-химические расчеты проводили с использованием пакета Gaussian 09 [17] в рамках теории функционала плотности (DFT) с гибридным функционалом B3LYP, выбор которого обусловлен опубликованными данными об успешном его применении для фенольных соединений [18].

Поиск стабильных конформеров предварительно проводили полуэмпирическим методом PM6. Структуры с минимальной энергией использовали в качестве начального приближения для расчетов на уровне B3LYP/6-311++G(d,p) для систем с закрытыми оболочками (синглетное основное состояние) и на уровне UB3LYP/6-311++G(d,p) – для систем с открытыми оболочками (дублетное основное состояние). Геометрию структур реагентов и продуктов реакций оптимизировали по всем независимым переменным и без ограничений по симметрии для водной среды. Влияние растворителя учитывали в рамках модели поляризуемого континуума (PCM) [19]. Для построения полости растворенного вещества задавали радиусы атомных сфер из модели силового поля UFF [20]. Стационарные точки определяли, рассчитывая матрицу Гессе. Частоты нормальных колебаний (в гармоническом приближении) и тепловые поправки к свободной энергии (с использованием не масштабированных частот) рассчитывали теми же методами. Все полученные результаты относятся к нормальным условиям (T 298 K, P 1 атм.) в водной среде.

Потенциалы ионизации молекул и ионов рассчитывали по формулам (11), (12).

$$PI_{ArOH} = (E_{tot} + E_{ZPE} + H_{corr})_{ArOH^{+}} - (E_{tot} + E_{ZPE} + H_{corr})_{ArOH}, \quad (11)$$

$$PI_{ArO^-} = (E_{tot} + E_{ZPE} + H_{corr})_{ArO^{\cdot}} - (E_{tot} + E_{ZPE} + H_{corr})_{ArO^-}. \quad (12)$$

Здесь PI_{ArOH} – адиабатический потенциал ионизации молекулы флавоноида и гидроксиацетофенона (для гидроксикоричных кислот вычисляли потенциал ионизации карбоксилат-иона), E_{tot} – полная электронно-ядерная энергия частицы, E_{ZPE} – энергия нулевых колебаний частицы, H_{corr} – температурная поправка к энтальпии, PI_{ArO^-} – адиабатический потенциал ионизации фенолят-иона, образовавшегося по 1-й ступени диссоциации флавоноида и гидроксиацетофенона (или по 2-й ступени диссоциации гидроксикоричной кислоты).

Анализ полученных результатов (табл. 1) показал, что с возрастанием потенциала ионизации

PI реакционная способность антиоксиданта закономерно уменьшается, что обусловлено, согласно механизмам ET–PT и SPLET, замедлением переноса электрона от молекулы или от иона к радикалу. Изменения *PI* зависят от структуры соединений. К снижению величины *PI* и, соответственно, к возрастанию антирадикальной активности приводит увеличение количества групп OH, их взаимное *орто*- и *пара*-положение, а также *мета*-положение относительно электроноакцепторных групп COOH или C=O. Наиболее активны флавоноиды кверцетин **4**, морин **6**, мирицетин **7**, а также 3,4-дигидроксикоричная кислота **13** с низкими расчетными потенциалами ионизации в ряду исследуемых веществ обучающей выборки.

Формирование регрессионно-классификационного алгоритма скрининга антирадикальной активности флавоноидов и родственных им структур. Между вычисленными SPLET- и ET–PT-зависимыми дескрипторами (табл. 1) и экспериментальными константами скоростей ($k_{\text{DPPH}\cdot(\text{pH } 7)}$ и $k_{\text{O}_2^{\cdot-}/\text{HOO}\cdot(\text{pH } 7)}$) установлены однофакторные линейные регрессионные зависимости в системе Statistica Demo 6.0 [21].

Анализ связи антирадикальной активности фенолов ($\ln k_{\text{DPPH}\cdot(\text{pH } 7)}$) с PI_{ArOH} (ET–PT-зависимым дескриптором) не выявил значимой зависимости между ними ($\tilde{r} = 0.470$). Аналогичные данные получены и для реакций с $\text{O}_2^{\cdot-}/\text{HOO}\cdot$ ($\tilde{r} = 0.335$). Более выражено влияние PI_{ArO^-} (SPLET-зависимого дескриптора), что косвенно свидетельствует о доминировании в нейтральных средах SPLET-механизма (13), (14).

$$\ln k_{\text{DPPH}\cdot(\text{pH } 7)} = (65 \pm 6) - (13.4 \pm 1.4)PI_{\text{ArO}^-}, \quad (13)$$

$$n = 15; \tilde{r} = 0.940; \tilde{r}^2 = 0.883; F = 98; p < 0.00000; \\ S_{\text{est}} = 0.55$$

$$\ln k_{\text{O}_2^{\cdot-}/\text{HOO}\cdot(\text{pH } 7)} = (31.3 \pm 2.2) - (5.2 \pm 0.5)PI_{\text{ArO}^-}, \quad (14)$$

$$n = 15; \tilde{r} = 0.941; \tilde{r}^2 = 0.885; F = 100; p < 0.00000; \\ S_{\text{est}} = 0.21.$$

Здесь n – число опытов, \tilde{r} – парный коэффициент корреляции, F – критерий Фишера проверки значимости линейной регрессии, p – уровень значимости, при котором может быть принята нуль-гипотеза (о равенстве нулю истинного углового коэффициента уравнения регрессии). S_{est} – стандартная ошибка оценки (или стандартное отклонение ошибок предсказания) – мера точности величин, предсказанных по предложенной линейной модели.

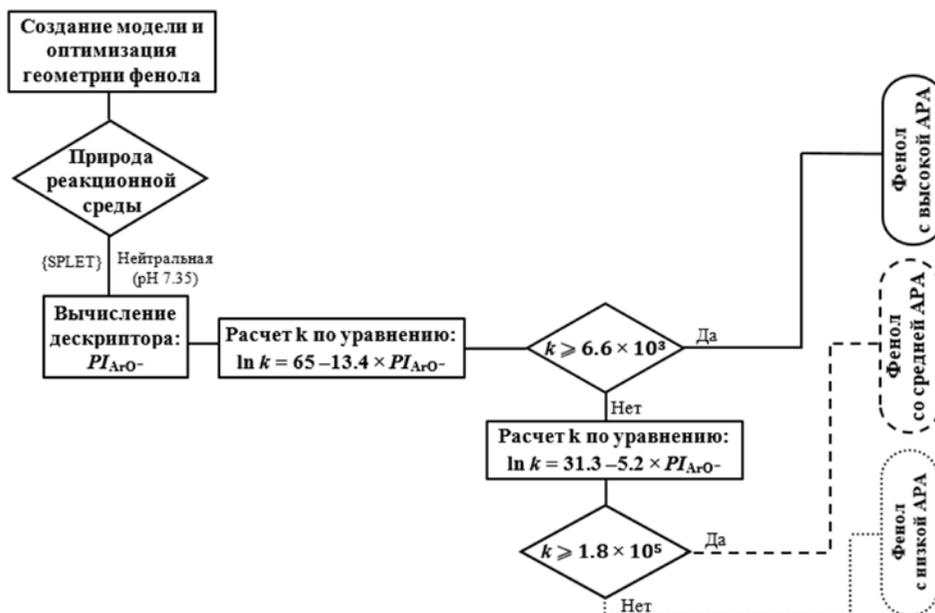
Согласно значениям множественного коэффициента корреляции ($\tilde{r} = 0.940$ и 0.941) и детерминации ($\tilde{r}^2 = 0.883$ и 0.885), выбранная линейная модель адекватно описывает экспериментальные данные; критерий Фишера проверки значимости линейной модели регрессии имеет высокое значение F при уровне $p < 0.00000$.

На этапе формирования прогностической модели однофакторные регрессии объединяли в систему уравнений, связанную с кинетической схемой, которая реализуется в заданной реакционной среде. Регрессионно-классификационный алгоритм скрининга антирадикальной активности флавоноидов и родственных им структур в средах с физиологическим pH представлен на схеме 2.

В соответствии с принципом отбора антиоксидантов в рамках предложенной регрессионно-классификационной модели вначале проводят неэмпирический расчет химической структуры фенольного антиоксиданта в нейтральной водной среде, затем по вычисленному дескриптору, зависящему от механизма, с помощью уравнений регрессии прогнозируют константу скорости реакции с различными радикалами. На первом этапе оценки применяется уравнение для расчета константы скорости реакции фенолов с радикалом DPPH \cdot . Если прогнозируемая величина константы больше, чем у эталонного антиоксиданта тролокса, то исследуемое соединение относят к группе веществ с высокой активностью. На втором этапе антирадикальные свойства оставшихся соединений проверяют в реакции с $\text{O}_2^{\cdot-}/\text{HOO}\cdot$ и по результатам сравнения с тролоксом фенолы разбивают на две группы – вещества со средней и низкой антирадикальной активности.

Проверка прогностической модели на контрольной группе веществ. Прогностическую способность предложенной модели проверяли на контрольной группе соединений **8, 9, 14, 15, 20–22**, которые относятся к тем же классам растительных фенолов, что и соединения обучающей выборки.

Схема 2.



Следуя логике алгоритма (схема 2), по рассчитанному SPLET-зависимому дескриптору с помощью однофакторного уравнения (13) были вычислены константы $k_{\text{DPPH}^{\bullet}}^{\text{расч.}}(\text{pH } 7)$ скорости реакции ArOH с DPPH $^{\bullet}$ (табл. 2).

В ряду исследованных ArOH величины констант $k_{\text{DPPH}^{\bullet}}^{\text{расч.}}(\text{pH } 7)$ выше, чем у тролокса у соединений **9**, **14**, **15** и их можно отнести к фенолам с высокой антирадикальной активностью (АРА).

$$T_{E(\text{DPPH}^{\bullet})}^{\text{расч.}} = \left(\frac{k_{\text{DPPH}^{\bullet}}^{\text{расч.}}(\text{pH } 7)}{k_{\text{DPPH}^{\bullet}}^{\text{Tx}}(\text{pH } 7)} \right) \geq 1.$$

Оставшиеся вещества переходят на второй этап скрининга в реакции с $\text{O}_2^{\bullet-}/\text{HOO}^{\bullet}$. Прогнозируемые по уравнению (14) константы $k_{\text{O}_2^{\bullet-}/\text{HOO}^{\bullet}}^{\text{расч.}}(\text{pH } 7)$ реакций имеют невысокие значения ($T_{E(\text{O}_2^{\bullet-}/\text{HOO}^{\bullet})}^{\text{расч.}} < 1$), кроме 2,5-дигидроксиацетофенона **20** с активностью выше, чем у тролокса (табл. 2). Следуя предложенному алгоритму скрининга, указанное соединение можно отнести к фенолам со средней антирадикальной активностью. Остальные вещества **8**, **21**, **22** входят в группу антиоксидантов с низкой реакционной способностью.

Хорошие сходимости предсказанных и экспериментальных констант, а также низкие погреш-

Таблица 2. Прогнозируемые величины тролоксового эквивалента и константы скорости реакции ArOH с DPPH $^{\bullet}$ и $\text{O}_2^{\bullet-}/\text{HOO}^{\bullet}$, рассчитанные по уравнениям (15) и (16)

№	$k_{\text{DPPH}^{\bullet}}^{\text{расч.}}(\text{pH } 7)$, л/(моль·с)	$T_{E(\text{DPPH}^{\bullet})}^{\text{расч.}}$	$\Delta_k(\text{DPPH}^{\bullet})^a$, %	$k_{\text{O}_2^{\bullet-}/\text{HOO}^{\bullet}}^{\text{расч.}}(\text{pH } 7)$, л/(моль·с)	$T_{E(\text{O}_2^{\bullet-}/\text{HOO}^{\bullet})}^{\text{расч.}}$	$\Delta_k(\text{O}_2^{\bullet-}/\text{HOO}^{\bullet})^a$, %
8	4.9×10^3	0.75	15.0	1.7×10^4	0.95	14.5
9	2.2×10^4	3.3	13.2	3.0×10^4	1.7	13.0
14	7.0×10^3	1.1	14.4	2.0×10^4	1.1	14.6
15	9.3×10^3	1.4	7.0	2.2×10^4	1.2	14.7
20	6.5×10^3	0.98	2.5	1.92×10^4	1.1	13.4
21	4.3×10^3	0.66	12.6	1.62×10^4	0.91	11.7
22	1.5×10^2	0.023	15.0	4.5×10^3	0.25	13.7

^a Относительная погрешность расчета $\Delta_k = (|k_{\text{эксп}} - k_{\text{расч}}|/k_{\text{эксп}}) \times 100\%$.

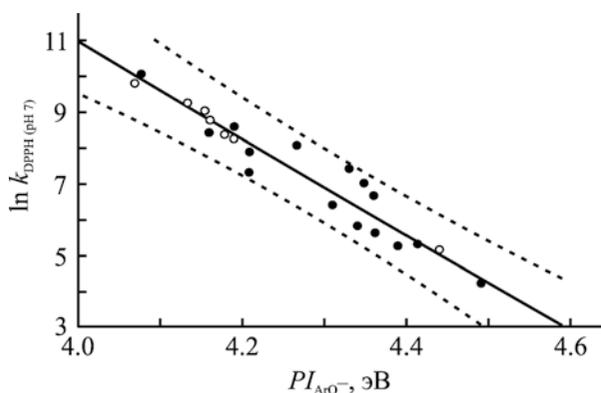


Рис. 4. Однофакторная зависимость $\ln k_{\text{DPPH}\cdot}(\text{pH } 7)$ от $PI_{\text{ArO}\cdot-}$ для объединенной выборки соединений **1–22**, построенная в системе Statistica Demo 6.0. Соединения обучающей (●) и контролирующей (○) выборки.

ности аппроксимации (Δ_k не выше 15%) подтверждают высокую прогностическую способность предложенной регрессионно-классификационной системы скрининга антирадикальной активности растительных фенолов. Такой прогностический подход хорошо зарекомендовал себя при исследовании широкого ряда гидроксibenзойных кислот [22].

Поскольку k и $k_{\text{расч}}$ различаются незначительно, константы скорости объединяли в одну выборку данных (соединения **1–22**) и коррелировали (15), (16) с соответствующими потенциалами ионизации ионов (рис. 4).

$$\ln k_{\text{DPPH}\cdot}(\text{pH } 7) = (64 \pm 3) - (13.3 \pm 0.8)PI_{\text{ArO}\cdot-}, \quad (15)$$

$$n = 22; \quad \tilde{r} = 0.964; \quad \tilde{r}^2 = 0.929; \quad F = 263; \quad p < 0.00000; \\ S_{\text{est}} = 0.45;$$

$$\ln k_{\text{O}_2^{\cdot-}/\text{HO}_2^{\cdot}}(\text{pH } 7) = (30.4 \pm 1.4) - (4.9 \pm 0.3)PI_{\text{ArO}\cdot-}, \quad (16)$$

$$n = 22; \quad \tilde{r} = 0.956; \quad \tilde{r}^2 = 0.914; \quad F = 214; \quad p < 0.00000; \\ S_{\text{est}} = 0.19$$

По сравнению с зависимостями для обучающей выборки [уравнения (13), (14)] видно, что наклон и интерцепт расширенной регрессии [уравнения (15), (16)] изменяются незначительно, коэффициент корреляции возрастает до 0.960, стандартные ошибки оценки предсказанных величин снижают-

ся, все точки лежат в границах доверительного интервала (рис. 4). Значит, данные контролирующей выборки могут быть внесены в общее регрессионное уравнение.

Таким образом, комбинированием методов DFT и QSPR проведен поиск и расчет механизм-зависимых дескрипторов ионных форм фенольных соединений. Получена система полуэмпирических уравнений, связанная с кинетической схемой и позволяющая количественно оценить антирадикальную активность природных фенолов и разделить их на группы с различной реакционной способностью. При создании регрессионно-классификационного алгоритма скрининга использовали комплексный подход среда–механизм–дескриптор–активность, позволяющий учитывать данные о механизме проявления антирадикальной активности соединения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Фенольные соединения **1–23** и радикал DPPH• использовали без предварительной очистки (Fluka, Швейцария; Merck, Германия; Panreac, Испания; Aldrich-Sigma, США). ДМСО очищали по известной методике [23].

Раствор DPPH• в ДМСО имеет интенсивный фиолетовый цвет с максимумом поглощения при длине волны 520 нм. В условиях его хранения в темноте интенсивность спектра в максимуме поглощения остается неизменной в течение 72 ч. Для изучения кинетики реакций соединений **1–23** с DPPH• при 298 ± 2 К использовали ДМСО, цитратно-фосфатный буфер с физиологическим pH 7.35 и их смеси в разных соотношениях. Реакции ArOH с DPPH• проводили в растворителях, из которых предварительно удаляли кислород барботированием аргона в течение 15–20 мин для исключения возможных реакций фенолов и продуктов их превращения с кислородом. Кинетику реакций исследовали при λ_{max} 520 нм на спектрофотометре Specord S300 UV-VIS (Carl Zeiss Jena, Германия) при 298 ± 2 К в интервале начальных концентраций реагирующих веществ 10^{-3} – 10^{-5} моль/л. Реагенты смешивали, затем измеряли оптическую плотность смеси и с помощью молярного коэффициента поглощения ($\epsilon_{\text{ДМСО}}$ 1.6×10^3 л/моль $^{-1}$ ·см $^{-1}$) по закону Бугера–Ламберта–Бера рассчитывали концентрацию радикала DPPH•. Общий порядок

(n) и константу скорости (k) реакции определяли при соотношении фенол:радикал = 1:1. Для этого кинетические данные обрабатывали нелинейным методом обобщенного приведенного градиента [24], реализованного в Solver MS Excel. В качестве критерия выбора порядка реакции использовали параметр S (17), отражающий относительный разброс вычисленного ряда констант (1:6)

$$S = \frac{1}{\bar{k}(n-1)} \sum_{i=2}^n |k_i - \bar{k}|, \quad (17)$$

n – число опытов, соответствующих моментам времени t ; k_i и \bar{k} – константа скорости реакции в заданный момент времени t и ее среднее значение.

Порядок реакции определяли по значению, при котором относительный разброс S константы скорости реакции, вычисленной из исходных данных (концентрация и время) по этому порядку, имеет наименьшую величину. Кинетические кривые, моделированные на основе констант реакции второго порядка ($n = 2$), рассчитанных в Solver MS Excel, хорошо согласуются с экспериментальными данными. Частный порядок по DPPH \cdot , равный единице ($n_{\text{DPPH}\cdot} = 1$), установлен при 10–20-кратном недостатке радикала.

В качестве биорадикала использовали депротонированную и протонированную формы супероксид анион-радикала кислорода ($\text{O}_2^{\cdot-}/\text{HO}_2^{\cdot}$), генерируемые при электровосстановлении O_2 до H_2O_2 при pH 7.35 в цитратно-фосфатном буфере, 298 \pm 2 К. Идентификацию $\text{O}_2^{\cdot-}$ проводили путем измерения оптической плотности цитратно-фосфатного буферного раствора, pH = 7.35 (через 2 ч электровосстановления O_2), в присутствии тетразолия синего (Aldrich-Sigma, США) при 530 нм на спектрофотометре Specord S300 UV-VIS при 298 \pm 2 К.

Поляризация рабочего РПЭ изменялась линейно с напряжением от 0.02 до 0.08 В/с. Пик электровосстановления O_2 до H_2O_2 идентифицировали, барботируя аргон через исследуемый раствор в течение 20 мин, после чего на хроновольтамперограмме он исчезал полностью. Величину остаточного тока исключали при определении потенциала полуволны ($E_{1/2}$) электровосстановления O_2 .

Электровосстановление O_2 проводили в герметичной ячейке с контролем атмосферы и подачи ве-

щества в реакционную смесь. Электрод сравнения – донная ртуть, рабочий электрод – ртутный пленочный электрод, ГОСТ 32937–2014 [25]. Съемку хроновольтамперограмм проводили на полярографе ПУ-1 с пакетом программного обеспечения АЦП PowerGraph (LCARD, Россия). Обработку хроновольтамперограмм, вычисление потенциала пика тока E_p^k и потенциала полуволны $E_{1/2}$ проводили согласно работе [26]. Концентрацию растворенного кислорода в цитратно-фосфатном буфере при pH 7.35 контролировали с помощью анализатора кислорода с термоэлектрическим преобразователем Эксперт-001 (Россия).

Перед началом эксперимента цитратно-фосфатный буферный раствор 15 мин насыщали кислородом при постоянном перемешивании. Для варьирования концентрации кислорода в растворе (вплоть до его полного удаления) подавали газобразный аргон.

Кинетические параметры определяли при концентрациях кислорода в реакционной смеси от 5×10^{-6} до 7×10^{-6} моль/л, фенолов – от 4×10^{-3} до 5×10^{-4} моль/л. Фенольные соединения **1–23** растворяли в диметилсульфоксиде, затем аликвоту этого раствора (0.5 мл) вводили в цитратно-фосфатный буферный раствор (19.5 мл), pH 7.35, с заданной концентрацией кислорода. Так как добавки AgOH достаточно малы по сравнению с объемом фонового электролита, то изменениями концентрации молекулярного кислорода после добавления раствора антиоксиданта пренебрегали. Полученную смесь перемешивали 5 с, через 10 с проводили съемку катодной хроновольтамперограммы электровосстановления O_2 с 3-кратной повторностью при заданной скорости развертки.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Белая Наталья Ивановна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3359-3239>

Белый Александр Владимирович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6837-9211>

Щербаков Игорь Николаевич, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7799-5075>

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Перевозкина М.Г.* Тестирование антиоксидантной активности полифункциональных соединений кинетическими методами. Новосибирск: СибАК, 2014. 240 с.
2. *Меньщикова Е.Б., Ланкин В.З., Кандалинцева Н.В.* Фенольные антиоксиданты в биологии и медицине. Строение, свойства, механизмы действия. Saarbrücken: Lap Lambert Academic Publishing, 2012. 488 с.
3. *Зенков Н.К., Чечушков А.В., Кожин П.М., Кандалинцева Н.В., Мартинович Г.Г., Меньщикова Е.Б.* // Биохимия. 2016. Т. 81. № 4. С. 429; *Zenkov N.K., Chechushkov A.V., Kozhin P.M., Kandalintseva N.V., Martinovich G.G., Menshchikova E.B.* // Biochemistry. 2016. Vol. 81. N 4. P. 297 doi 10.1134/S0006297916040015
4. *Tošović J., Marković S.* // Food Chem. 2019. Vol. 278. P. 469. doi 10.1016/j.foodchem.2018.11.070
5. Marvin 18.14. ChemAxon. <https://www.chemaxon.com>
6. *Белая Н.И., Белый А.В., Заречная О.М., Щербаков И.Н., Дорошкевич В.С.* // ЖОХ. 2020. Вып. 10. С. 1486. doi 10.31857/S0044460X20100029; *Belaya N.I., Belyi A.V., Zarechnaya O.M., Shcherbakov I.N., Doroshkevich V.S.* // Russ. J. Gen. Chem. 2020. Vol. 90. N 10. P. 1823. doi 10.1134/s1070363220100023
7. *Bo-Tao Z., Li-Xia Z., Jin-Ming L.* // J. Environ. Sci. 2008. Vol. 20. N 8. P. 1006. doi 10.1016 / s1001-0742 (08) 62200-7
8. *Korotkova E.I., Karbainov Y.A., Avramchik O.A.* // Anal. Bioanal. Chem. 2003. Vol. 375. P. 465. doi 10.1007/s00216-002-1687-y
9. *Сажина Н.Н., Мисин В.М., Короткова Е.И.* // Хим. раст. сырья. 2010. № 4. С. 77.
10. *Tur'yan Y.I., Gorenbein P., Kohen R.* // J. Electroanal. Chem. 2004. Vol. 571. N 2. P. 183. doi 10.1016/j.jelechem.2004.05.008
11. *Nicholson R.S., Shain I.* // Anal. Chem. 1964. Vol. 36. N 4. P. 706. doi 10.1021/ac60210a007
12. *Галюс З.* Теоретические основы электрохимического анализа. М.: Мир, 1974. 552 с.
13. *Гороховская В.И., Гороховский В.М.* Практикум по электрохимическим методам анализа. М.: ВШ, 1983. 191 с.
14. *Galano A., Alvarez-Idaboy J.R.* // Int. J. Quantum. Chem. 2019. Vol. 119. N 2. Art. e25665. doi 10.1002/qua.25665
15. *Волков В.А., Мисин В.М.* // Кинетика и катализ. 2015. Т. 56. № 1. С. 48; *Volkov V.A., Misin V.M.* // Kinetics and Catalysis. 2015. Vol. 56. N 1. P. 43. doi 10.1134/S0023158415010139
16. *Mazzone G., Russo N., Toscano M.* // Comput. Theor. Chem. 2016. Vol. 1077. P. 39. doi 10.1016/j.comptc.2015.10.011
17. *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., X.Li, 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 O., Foresman J.B., Ortiz J.V., Cioslowski J., Fox D.J.* Gaussian 09, Revision B.01 Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2010.
18. *Weinberg D.R., Gagliardi C.J., Hull J.F., Murphy C.F., Kent C.A., Westlake B., Paul A., Ess D.H., McCafferty G.D., Meyer T.J.* // Chem. Rev. 2007. Vol. 107. N 11. P. 5004. doi 10.1021/cr200177j
19. *Tomasi J., Mennucci B., Cammi R.* // Chem. Rev. 2005. Vol. 105. N 8. P. 2999. doi 10.1021/cr990400
20. *Rappe A.K., Casewit C.J., Colwell K.S., Goddard W.A., Skiff W.M.* // J. Am. Chem. Soc. 1992. Vol. 114. N 25. P. 10024. doi 10.1021/ja00051a040
21. *Боровиков В.П.* Популярное введение в современный анализ данных в системе STATISTICA. Москва: Горячая линия–Телеком, 2013. 288 с.
22. *Белая Н.И., Белый А.В., Щербаков И.Н., Будникова Е.А.* // Кинетика и катализ. 2021. Т. 62. № 6. С. 678; *Belaya N.I., Belyi A. V., Shcherbakov I.N., Budnikova E.A.* // Kinetics and Catalysis. 2021. Vol. 62. N 6. P. 712. doi 10.31857/S0453881121060010
23. *Armarego W.L.F., Chai C.L.L.* Purification of Laboratory Chemicals. Burlington: Elsevier Science, 2003. 608 p.
24. *Сухарев А.Г., Тимохов А.В., Федоров В.В.* Курс методов оптимизации. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2005. 368 с.
25. ГОСТ 32937–2014. Продукция парфюмерно-косметическая. Инверсионно-вольтамперометрический метод определения свинца. М.: Стандартинформ, 2016. 15 с.
26. *Хенце Г.* Полярография и вольтамперометрия. Теоретические основы и аналитическая практика. М.: Бином. Лаборатория знаний, 2008. 284 с.

Regression-Classification Algorithm for Screening Antiradical Activity of Flavonoids and Related Structures

N. I. Belaya^{a,*}, A. V. Belyi^a, I. N. Shcherbakov^b, and E. A. Budnikova^a

^a Donetsk National University, Donetsk, 283001 Ukraine

^b Southern Federal University, Rostov-On-Don, 344006 Russia

*e-mail: nat.iv.belaya@gmail.com

Received April 29, 2022; revised June 24, 2022; accepted June 30, 2022

A regression-classification algorithm for screening the antiradical activity of flavonoids and related structures in media with physiological pH and a specialized kinetic reaction scheme is proposed. The algorithm is based on the combination of descriptor–activity single-factor linear regressions. The high predictive ability of the presented model is confirmed by the low relative error (no more than 15%) in approximating the reactions rate constants of the control group of substances with nitrogen- and oxygen-centered radicals.

Keywords: flavonoid, antioxidant, 2,2'-diphenyl-1-picrylhydrazyl, hydroperoxyl radical

НЕСИММЕТРИЧНЫЙ ТРИПОДАЛЬНЫЙ ФОСФИНОКСИД С ТРИАЗОЛЬНЫМИ ГРУППАМИ: СИНТЕЗ И МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА

© 2022 г. О. В. Быховская^а, И. Ю. Кудрявцев^{а,*}, Т. В. Баулина^а, М. П. Пасечник^а,
А. В. Вологжанина^а, А. Г. Матвеева^а, А. А. Моисеева^а, В. К. Брель^а

*Институт элементоорганических соединений имени А. Н. Несмеянова Российской академии наук,
ул. Вавилова 28, Москва, 119991 Россия
e-mail: zaq@ineos.ac.ru

Поступило в редакцию 12 апреля 2022 г.
После доработки 12 апреля 2022 г.
Принято к печати 19 мая 2022 г.

Реакцией Мицунобу трис(2-гидроксифенил)фосфинооксида с 3-бутин-1-олом получен бис[2-(3''-бутилокси)фенил](2'-гидроксифенил)фосфиноксид, который клик-реакцией с PhN₃ превращен в соответствующий триазол, на основе которого при взаимодействии с пропаргилбромидом и PhN₃ получен несимметричный триподальный лиганд, содержащий три 1,2,3-триазольные группы в молекуле. Строение последнего установлено методом рентгеноструктурного анализа.

Ключевые слова: триподальные лиганды с 1,2,3-триазольными группами, функционализированные триарилфосфиноксиды, реакция Мицунобу

DOI: 10.31857/S0044460X2208008X, **EDN:** IOUXHD

Полиотопные триподальные лиганды с 1,2,3-триазольными фрагментами в боковых цепях стали доступны в последнее время благодаря методам клик-химии. Они представляют интерес в качестве лигандов, способных связывать катионы *d*- и *f*-элементов [1–4], органические и неорганические анионы [5–8] и могут быть использованы в качестве сенсоров и рецепторов [9–15]. Эти лиганды также обладают биологической активностью [16–18] и способностью к гелеобразованию [19]. Комплексы таких лигандов обладают рядом полезных свойств, которые позволяют их использовать в качестве спин-кроссоверов [20, 21], контрастных реагентов для магниторезонансной томографии [22] катализаторов [23–25], светоизлучающих материалов [26].

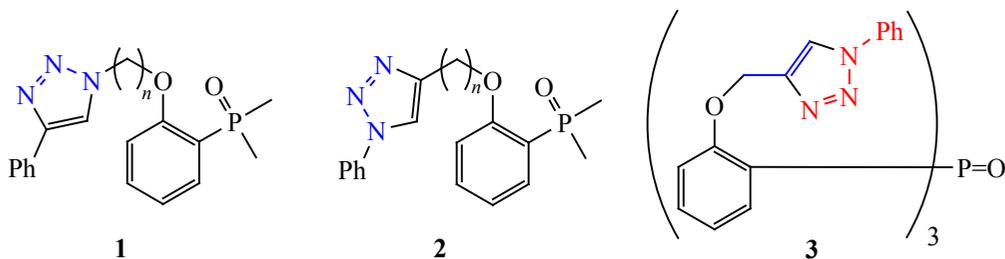
Недавно мы синтезировали ряд триподальных лигандов на трифенилфосфиноксидной платфор-

ме **1**, в которых 1,2,3-триазольные фрагменты соединены с платформой через атомы азота гетероцикла (N–присоединение, схема 1). Такие лиганды образуют комплексы с U(VI) и Pd(II) и могут быть использованы для экстракции этих элементов из растворов [27, 28].

Другим типом перспективных экстрагентов и комплексообразователей являются триподальные лиганды на Ph₃PO-платформе **2**, в которых 1,2,3-триазольный фрагмент связан с триподальным ядром через атом углерода (C–присоединение, схема 1). Примером таких соединений является недавно полученный нами лиганд с метиленовым линкером **3**, который образует комплексы с лантанидами [29].

Настоящая работа посвящена разработке синтетических подходов к триподальным лигандам на Ph₃PO-платформе **2** (схема 1, *n* = 2), содержа-

Схема 1.



щим триазольные группы, которые соединены с платформой этиленовым линкером. Для синтеза молекулярного каркаса лиганда с этиленовым линкером **2** ($n = 2$) была использована реакция Мицунобу, которая широко применяется в органической химии, в том числе и для получения простых эфиров [30, 31] и представляет собой взаимодействие спиртов с нуклеофилами в присутствии азодикарбоксилатов и фосфинов или фосфитов. Чаще всего используют комбинацию диэтилазодикарбоксилата (DEAD) с Ph_3P . Существуют различные методики проведения этой реакции в зависимости от природы исходных компонентов, где варьируется температура реакции, природа растворителя, соотношение реагентов и способ их прибавления [32]. В нашей работе мы воспользовались видоизмененной методикой, предложенной авторами для синтеза бут-3-ин-1-илоксибензола [33].

Исходный трифенол **4** [34] вводили в реакцию с 3-бутин-1-олом в присутствии Ph_3P при температуре не выше 0°C , медленно прибавляя DEAD [35] к реакционной смеси (схема 2). В результате реакции был получен дизамещенный фосфиноксид **5**, содержащий в молекуле две бутинильных и одну гидроксигруппу. В качестве растворителей использовали абсолютный ТГФ, ДМСО и CH_2Cl_2 . Выход фосфиноксида **5** в случае CH_2Cl_2 составил 52%, в то время как в ТГФ и ДМСО он не превышал 40%. Ход реакции контролировали с помощью спектроскопии ЯМР ^{31}P .

Оказалось, что независимо от стехиометрического соотношения исходных компонентов фосфиноксид:3-бутин-1-ол (от 1:1 до 1:3) образования моно- и три-замещенных продуктов не было зафиксировано, т. е. наблюдается необычная двой-

ная селективность, которая приводит к образованию только одного продукта из трех возможных.

Для введения триазольного заместителя в молекулу фосфиноксида **5**, содержащего две тройных связи, мы использовали клик-реакцию, которая представляет собой взаимодействие алкинов с азидами в присутствии различных катализаторов [36]. Реакцию соединения **5** с PhN_3 [37] проводили в мягких условиях в присутствии CuBr в качестве катализатора. В результате был получен фосфиноксид **6** с выходом 77%.

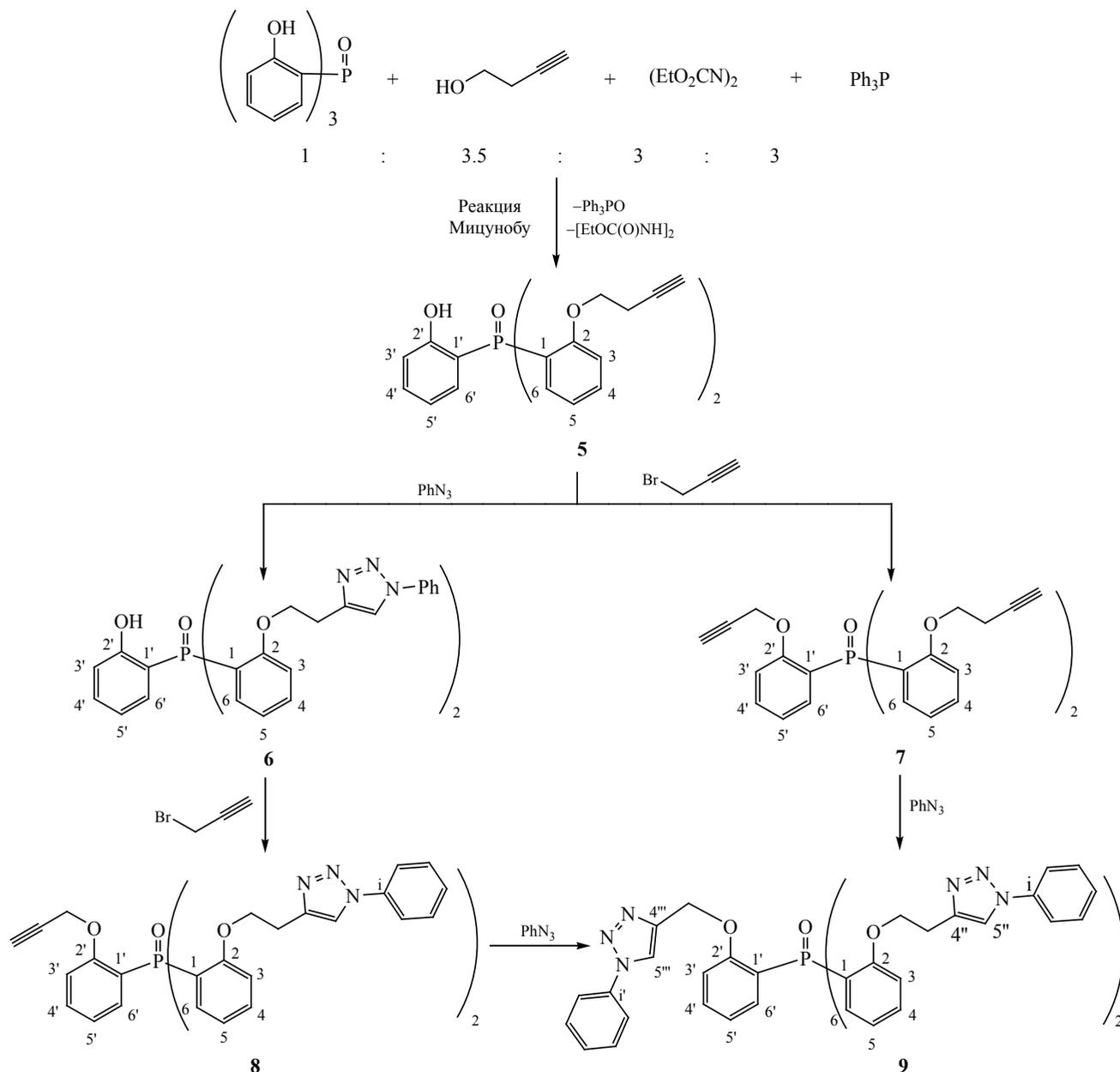
Наличие в соединениях **5** и **6** ОН-групп позволило нам получить пропаргилзамещенные фосфиноксиды с различной длиной линкера в молекуле (соединения **7** и **8**). Реакцию фосфиноксидов **5** и **6** с бромистым пропаргиллом проводили в условиях межфазного переноса в присутствии K_2CO_3 в абс. ДМФА при $60\text{--}70^\circ\text{C}$. Фосфиноксид **7** был выделен с выходом 89% без дополнительной очистки. Фосфиноксид **8** был синтезирован с выходом 69%.

Фосфиноксид **9**, содержащий три триазольных заместителя в молекуле был получен в условиях клик-реакции, описанных выше для фосфиноксида **6** (схема 2), исходя из соединений **7** и **8**, с выходом 73 и 70% соответственно. Фосфиноксид **9** хорошо растворим в неполярных растворителях (CH_2Cl_2 , CHCl_3) и плохо растворим в полярных (MeOH, ацетон, MeCN и ДМСО).

Состав и строение полученных соединений **5–9** подтверждены данными элементного анализа, ЯМР (^1H , ^{13}C , ^{31}P), ИК и КР спектроскопии, а также масс-спектрометрии. Структура фосфиноксида **9** доказана методом РСА.

В спектрах ЯМР ^1H соединений **5**, **7**, **8** наблюдаются сигналы, указывающие на наличие в мо-

Схема 2.



лекуле протонов при тройной связи. Так, сигнал СН-протона бутинильной группы в соединении **5** представляет собой триплет с химическим сдвигом δ_H 1.96 м. д. и ${}^4J_{HH}$ 2.6 Гц; в случае фосфиноксида **7** СН-протон бутинильной группы проявляется в виде синглета при 2.45 м. д. СН-протоны пропаргильной группы в соединениях **7** и **8** наблюдаются в этой же области в виде синглетных сиг-

налов (1.89 и 2.36 м. д. соответственно). Протоны ОН-групп соединений **5** и **6** проявляются в слабом поле в виде широких синглетов с химическими сдвигами δ_H 10.12 (**5**) и 11.50 м. д. (**6**). Триазольный цикл фосфиноксидов **6**, **8**, **9** в спектрах ЯМР 1H характеризуется наличием синглетов С–Н протонов триазола в области 7–8 м. д. Сигналы CH_2 -протонов линкеров и арильных протонов в спектрах

Таблица 1. Избранные данные ИК спектров соединений **5–9** в твердом состоянии и в растворах

№	Образец	$\nu(\text{P}=\text{O})$, см^{-1}	$\nu(\equiv\text{C}-\text{H})$, см^{-1}	$\nu(\text{C}\equiv\text{C})$, см^{-1}	Колебания триазольных колец		
					$\nu(\text{C}-\text{H})$, см^{-1}	$\nu(\text{C}=\text{C})$, см^{-1}	$\nu(\text{N}-\text{C}_{\text{Ph}})$, см^{-1}
5	Раствор в CDCl_3	1121 с	3308 с	2125 о. сл	–	–	–
	Раствор в $\text{DMCO}-d_6$	1121 ср	3210 сл	2124 сл			
	Твердый	1118 с	3279 с	2124 о. сл			
6	Раствор в CDCl_3	1119 с	–	–	3128 сл	1556 сл	1502 с
	Раствор в $\text{DMCO}-d_6$	1120 ср, 1176 сл			3119 сл	1559 сл	1504 с
	Твердый	1117 с			3127 сл	1562 сл	1503 с
7	Раствор в CDCl_3	1175 ср	3308 с	2125 о. сл	–	–	–
	Твердый	1182 с	3292 с, 3114 с	2104 сл			
8	Раствор в CDCl_3	1172 ср	3308 ср	2125 о. сл	3148 о. сл,	1555 сл	1503 с
	Твердый	1180 с	3283 ср	2119 о. сл	3115 сл, 3152 сл	1551 сл	1504 с
9	Раствор в CDCl_3	1172 ср	–	–	3148 сл, 3115 сл	1554 сл	1503 с
	Кристаллический	1176 с			3147 ср, 3127 ср	1560 сл	1503 с

ЯМР ^1H синтезированных фосфиноксидов **5–9** находятся в ожидаемой области (2–5 и 6–8 м. д. соответственно). Интегральная интенсивность сигналов в спектрах ЯМР ^1H полученных соединений соответствует количеству протонов данного типа в молекуле.

В спектрах ЯМР ^{13}C соединений **5** и **7** присутствуют синглеты в области 70–80 м. д., соответствующие атомам углерода фрагмента $\text{HC}\equiv\text{C}$. В спектрах ЯМР ^{13}C соединений **6**, **8** и **9** синглетные сигналы атомов углерода в области 144–145 и 121–122 м. д. свидетельствуют о наличии в молекуле триазольного цикла. Сигналы атомов углерода CH_2 -групп в фосфиноксидах **5–9** наблюдаются в интервале 18–67 м. д. Сигналы атомов углерода в спектрах ЯМР ^{13}C согласуются со значениями, типичными для подобных соединений [27].

В спектрах ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ для фосфиноксидов **5** и **6**, имеющих в молекуле OH -группу, сигналы атома фосфора (δ_{P} 35–37 м. д.) сдвинуты в слабое поле примерно на 10 м. д. относительно сигналов фосфиноксидов **7–9** (δ_{P} 24–26 м. д.), содержащих в молекуле вместо OH -группы пропаргилокси- (**7**, **8**) или триазолилметокси- (**9**) заместители, что можно объяснить образованием связей $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}=\text{P}$.

Спектры ЯМР полученных соединений **5–9** представлены в Дополнительных материалах (рис. S1–S15).

Данные ИК спектров, характеризующие строение соединений **5–9** в растворах и в твердом состоянии, представлены в табл. 1. ИК и КР спектры твердых образцов приведены на рис. S16–S21 (см. Дополнительные материалы).

ИК спектры растворов, как и спектры ЯМР, подтверждают наличие в соединениях **5**, **7** и **8** ацетиленовых групп: им соответствуют достаточно сильные полосы $\nu(\text{C}-\text{H})$ и очень слабые полосы $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$, положение которых в спектрах растворов всех трех соединений одинаково и типично. В спектрах твердых образцов полосы $\nu(\text{C}-\text{H})$ в той или иной степени смещены в низкочастотную сторону относительно их положения в спектрах растворов, что говорит о различных межмолекулярных взаимодействиях с участием ацетиленовых CH -связей. Положение полос $\nu(\text{P}=\text{O})$ в спектрах растворов соединений **7** и **8** в CDCl_3 , а также в спектрах твердых образцов соответствует ожидаемому. Частота колебания $\nu(\text{P}=\text{O})$ в соединении **5** так же, как и в соединении **6**, значительно ниже обычной, причем как в твердых соединениях, так и в растворах; ко-

лебание $\nu(\text{OH})$ дает широкое поглощение в области 3100–2600 cm^{-1} . В целом это свидетельствует об образовании в соединениях **5** и **6** достаточно прочной, сохраняющейся в растворах, внутримолекулярной водородной связи между фосфорильной и гидроксильной группами – так же, как в трис(2-гидроксифенил)фосфиноксиде [34]. Для интерпретации колебаний триазольных колец использованы данные нормально-координатного анализа модельного 1-фенил-4-пропил-1,2,3-триазола [38]. В спектрах соединений **6**, **8**, **9** в ожидаемых областях наблюдаются полосы триазольных циклов $\nu(\text{C}-\text{H})$, $\nu(\text{C}=\text{C})$, и $\nu(\text{N}-\text{C}_{\text{Ph}})$ (табл. 1). Следует отметить, что в спектрах растворов соединений **8** и **9** присутствуют как полосы свободных (при 3148 cm^{-1}), так и взаимодействующих триазольных $\text{C}-\text{H}$ -связей (при 3115 cm^{-1}). Этим взаимодействием может быть внутримолекулярная водородная связь триазольной $\text{C}-\text{H}$ и фосфорильной групп. Образование такой связи установлено в кристаллическом образце соединения **9** методом РСА (рис. 1). В спектре КР кристаллического образца **9**, фиксируются ожидаемые линии колебаний триазольных колец: $\nu(\text{C}=\text{C})$ при 1555 cm^{-1} , $\nu(\text{N}-\text{C}_{\text{Ph}})$ при 1502 cm^{-1} , $\nu(\text{C}-\text{N})$ при 1426 cm^{-1} и «дыхание» кольца при 1356 cm^{-1} . Таким образом, данные колебательных спектров подтверждают строение синтезированных соединений **5–9**.

Молекулярная и кристаллическая структура несимметричного триподального триазола **9** была установлена методом рентгеноструктурного анализа (рис. 1). Это первый структурно охарактеризованный трифенилфосфиноксид, в котором фенильные группы содержат в *орто*-положении разные заместители. Основные особенности молекулярного строения типичны для других триподальных фосфиноксидов, в которых связь $\text{P}=\text{O}$ и два из трех заместителей в *орто*-положении расположены по одну сторону относительно плоскости, образованной атомами углерода в тетраэдре POC_3 , а третий – по другую. В случае соединения **9** в позиции ниже плоскости расположен более короткий заместитель, и угол $\text{O}^1\text{P}^1\text{C}^2\text{O}^2$ составляет $-179.7(1)^\circ$, а углы OPCO для двух других заместителей изменяются от $54.2(1)$ до $63.3(1)^\circ$. Как и ранее [27, 39, 40], конформация «2-UP» поддерживается слабыми внутримолекулярными взаимодействием

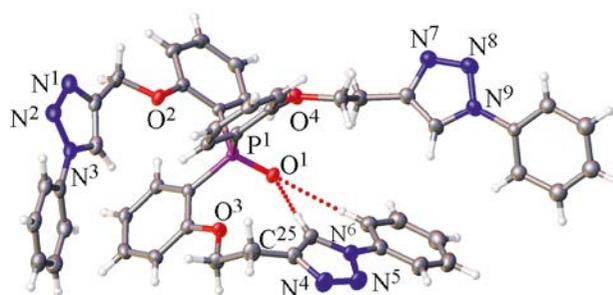


Рис. 1. Общий вид молекулы соединения **9** в представлении тепловыми эллипсоидами (вероятность 50%). Укороченные связи $\text{C}\cdots\text{O}$ показаны пунктиром.

иями с участием атома $\text{O}(\text{P})$. Наиболее значимой является водородная связь между атомом кислорода фосфорильной группы и атомом водорода триазольного цикла: $\text{O}\cdots\text{H}-\text{C}^{25}$: $d(\text{O}\cdots\text{C})$ 3.287(3) Å, угол $\text{O}\cdots\text{H}-\text{C}$ $168.2(2)^\circ$. Связь $\text{P}=\text{O}$ несколько удлинена [1.492(2) Å] по сравнению с 2-замещенными триарилфосфиноксидами [1.485–1.486 Å], в которых атом кислорода не участвует в образовании внутримолекулярных водородных связей [41]. На рис. S23 (см. Дополнительные материалы) представлено сравнение конформаций соединения **9** и его симметричного гомолога, опубликованного ранее [27], которое визуализирует структурную нежесткость молекул данного семейства, обусловленную вращением относительно связей $\text{O}-\text{C}$ и $\text{C}-\text{C}$. В табл. S1 и S2 (см. Дополнительные материалы) приведены длины связей и валентные углы в соединении **9**.

Таким образом, нами обнаружена необычная двойная селективность при реакции трис(2-гидроксифенил)фосфиноксида с 3-бутин-1-олом (в условиях реакции Мицунобу), приводящая к образованию только одного продукта из трех возможных – бис[2-(3''-бутилокси)фенил](2'-гидроксифенил)фосфиноксида. Алкилированием этого эфира пропаргилбромидом и клик-реакциями с фенилазидом впервые синтезирован ряд несимметричных триарилфосфиноксидов с триазольными циклами в боковых цепях, в том числе первый несимметричный 1,2,3-триазольный триподальный лиганд на трифенилфосфиноксидной платформе с линкерами разной длины.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Органические растворители марки ХЧ абсолютировали по стандартным методикам [42]. Дейтерированные растворители (CDCl_3 фирмы «Acros» и $\text{DMCO}-d_6$ фирмы «Aldrich») использовали без дополнительной очистки. В работе использовали коммерческие реагенты: 3-бутин-1-ол (Aldrich), Ph_3P (Fluka AG), SiO_2 (Aldrich, 130–270 меш, 60 Е). Исходные DEAD [35] и (2-НОС $_6\text{H}_4$) $_3\text{PO}$ [34] синтезировали по литературным методикам. K_2CO_3 перед использованием прокаливали.

Спектры ЯМР ^1H , ^{13}C , ^{31}P записаны на спектрометре Bruker AMX-400 (рабочие частоты 400.13, 100.61, 161.98 МГц соответственно) и Bruker AMX-300 (рабочие частоты 300.13, 75.47, 121.49 МГц соответственно). Сигналы остаточных протонов и атомов углерода дейтерированного растворителя (CDCl_3) использованы в качестве внутренних стандартов в спектрах ЯМР ^1H и ^{13}C , точность определения химических сдвигов не менее 0.01 и 0.03 м. д. соответственно. Значения химических сдвигов в спектрах ЯМР ^{31}P получены относительно внешнего стандарта (85%-ная H_3PO_4). ИК спектры получены на FT IR спектрометре Bruker Tensor 37 для твердых образцов (таблетки с KBr) в диапазоне 4000–400 cm^{-1} , для 0.01 М. растворов в CDCl_3 в диапазоне 4000–950 cm^{-1} [толщина кювет (CaF_2) 0.22 мм] и для 0.03 М. растворов в $\text{DMCO}-d_6$ в диапазоне 3300–1100 cm^{-1} [толщина кювет (CaF_2) 0.06 мм]. Спектры КР в области 3500–100 cm^{-1} зарегистрированы на спектрометре Jobin-Yvon LabRAM 300, снабженном микроскопом и лазерным CCD-детектором. В качестве возбуждающей линии использована линия He–Ne-лазера с длиной волны 632.8 нм и мощностью не более 2 мВт. Жидкостная хромато-масс-спектрометрия (ВЭЖХ-МС) была проведена на приборе Shimadzu LCMS-2020 (Япония) методом электро-распылительной ионизации (ESI). Диапазон определяемых масс – от m/z 50 до 2000, измерения были выполнены в режиме регистрации положительных ионов (напряжение на интерфейсе – 4500 В, напряжение на детекторе – 1000 В). В качестве подвижной фазы был использован ацетонитрил марки ОСЧ. Температуры плавления измеряли укороченными термометрами Аншютца в специальном блоке с использованием

капилляров. С, Н, N определяли на приборе Carlo Erba 1106, P – по известной методике [43].

Бис[2-(3''-бутилиокси)фенил](2'-гидрокси-фенил)фосфиноксид (5). К раствору, 1.29 г (0.004 моль) трис(2-гидроксифенил)фосфиноксида, 0.98 г (0.014 моль) 3-бутин-1-ола и 3.14 г (0.012 моль) Ph_3P в 40 мл абс. CH_2Cl_2 при интенсивном перемешивании в токе аргона при -5°C прибавляли за 1 ч раствор 2.06 г (0.012 моль) DEAD [35] в 10 мл CH_2Cl_2 . Реакционную смесь перемешивали при 40°C в течение 2.5 ч, затем охлаждали до $\sim 20^\circ\text{C}$ и оставляли на ночь. Выпавший осадок отфильтровывали и промывали диэтиловым эфиром (20 мл). Получили 1.28 г диэтилгидразиндикарбоксилата $[\text{EtOC}(\text{O})\text{NH}]_2$ с т. пл. $129\text{--}130^\circ\text{C}$ (т. пл. 131°C [34]). Фильтрат упаривали наполовину, затем добавляли 20 мл бензола и оставляли на ночь при комнатной температуре. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали диэтиловым эфиром и сушили при 80°C (1 мм рт. ст.). Выход 0.92 г (52.2%), т. пл. $158\text{--}160^\circ\text{C}$. Фильтрат, по данным ЯМР ^{31}P и ^1H , содержал, в основном, $\text{Ph}_3\text{P}(\text{O})$. Спектр ЯМР ^1H (300.13 МГц, CDCl_3), δ , м. д.: 1.90 т (2H, CH, $^4J_{\text{HH}}$ 2.6 Гц), 1.98–2.20 м (4H, CCH_2C), 3.75–4.03 м (4H, OCH_2), 6.78 т. д (1H, H^5 , $^3J_{\text{HH}}$ 7.4, $^4J_{\text{PH}}$ 1.7 Гц), 6.89 д. д (2H, H^3 , $^3J_{\text{HH}}$ 8.1, $^4J_{\text{PH}}$ 5.7 Гц), 6.93 д. д (1H, H^3 , $^3J_{\text{HH}}$ 8.1, $^4J_{\text{PH}}$ 4.8 Гц), 7.06 т. д (2H, H^5 , $^3J_{\text{HH}}$ 7.4, $^4J_{\text{PH}}$ 1.6 Гц), 7.36 т. д (1H, H^4 , $^3J_{\text{HH}}$ 7.2, $^4J_{\text{HH}}$ 1.2 Гц), 7.40–7.55 м (3H, H^6 , H^4), 7.64 д. д. д (2H, H^6 , $^3J_{\text{PH}}$ 14.7, $^3J_{\text{HH}}$ 7.8, $^4J_{\text{HH}}$ 1.5 Гц), 10.07 уш. с (1H, OH). Спектр ЯМР ^{13}C (100.61 МГц, CDCl_3), δ_{C} , м. д.: 18.52 (CCH_2C), 66.23 (OCH_2), 70.01 (CH), 79.72 ($\text{CH}_2\text{C}\equiv$), 111.68 д (C^3 , $^3J_{\text{CP}}$ 6.7 Гц), 111.78 д (C^1 , $^1J_{\text{CP}}$ 109.2 Гц), 118.21 д (C^3 , $^3J_{\text{CP}}$ 7.9 Гц), 118.44 д (C^5 , $^3J_{\text{CP}}$ 13.1 Гц), 121.24 д (C^1 , $^1J_{\text{CP}}$ 108.7 Гц), 121.28 д (C^5 , $^3J_{\text{CP}}$ 12.6 Гц), 131.97 д (C^6 , $^2J_{\text{CP}}$ 11.0 Гц), 133.76 д (C^4 , $^4J_{\text{CP}}$ 2.0 Гц), 133.99 д (C^6 , $^2J_{\text{CP}}$ 8.4 Гц), 134.00 д (C^4 , $^4J_{\text{CP}}$ 1.9 Гц), 159.42 д (C^2 , $^2J_{\text{CP}}$ 2.8 Гц), 163.87 (C^2 , $^2J_{\text{CP}}$ 3.6 Гц). Спектр ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (121.49 МГц, CDCl_3): δ_{P} 34.7 м. д. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 431.00 (5.13) $[\text{M} + \text{H}]^+$, 453.95 (27.05) $[\text{M} + \text{Na}]^+$, 883.05 (84.7) $[2\text{M} + \text{Na}]^+$. Найдено, %: С 72.56; Н 5.48; Р 7.21. $\text{C}_{26}\text{H}_{23}\text{O}_4\text{P}$. Вычислено, %: С 72.56; Н 5.35; Р 7.21.

Бис{2-[2'-(1''-фенил-1'',2'',3''-триазол-4''-ил)-этокси]фенил}(2-гидроксифенил)фосфиноксид (6). Смесь 0.36 г (0.84 ммоль) фосфиноксида **5**, 0.40 г (3.36 ммоль) PhN_3 и 0.012 г (0.084 ммоль)

CuBr в 15 мл абс. CH_2Cl_2 кипятили 4 ч. Растворитель упаривали, продукт очищали колоночной хроматографией на SiO_2 , элюент – петролейный эфир–ацетон, 4:1 и 3:2. Выход 0.43 г (76.8%), т. разл. 90–95°C. Спектр ЯМР ^1H (400.13 МГц, CDCl_3), δ , м. д.: 2.73 уш. с (4H, $\text{C}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{C}$), 4.07 с и 4.21 с (4H, OCH_2), 6.65 т. д (1H, $\text{H}^{5'}$, $^3J_{\text{HH}} 7.4$, $^4J_{\text{PH}} 1.6$ Гц), 6.80–6.93 м (3H, 2H^3 , H^3), 6.97 т. д (2H, H^5 , $^3J_{\text{HH}} 7.4$, $^4J_{\text{PH}} 1.6$ Гц), 7.05 д. д. д (1H, $\text{H}^{6'}$, $^3J_{\text{PH}} 14.4$, $^3J_{\text{HH}} 7.6$, $^4J_{\text{HH}} 0.8$ Гц), 7.26 т (1H, $\text{H}^{4'}$, $^3J_{\text{HH}} 7.8$ Гц), 7.35–7.55 м (10H, 2H^4 , 2H^6 , *m*-Ph, *n*-Ph), 7.77 д (4H, *o*-Ph, $^3J_{\text{HH}} 8.0$ Гц), 8.18 с (2H, СН-триазол), 11.47 уш. с (1H, OH). Спектр ЯМР ^{13}C (100.61, CDCl_3), δ_{C} , м. д.: 25.44 с ($\text{C}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{C}$), 67.08 (OCH_2), 111.74 д ($\text{C}^{1'}$, $^1J_{\text{CP}} 109.2$ Гц), 111.78 д (C^3 , $^3J_{\text{CP}} 6.5$ Гц), 118.20 д ($\text{C}^{3'}$, $^3J_{\text{CP}} 7.9$ Гц), 118.81 д ($\text{C}^{5'}$, $^3J_{\text{CP}} 13.0$ Гц), 120.21 (*o*-Ph), 120.24 д (C^1 , $^1J_{\text{CP}} 108.8$ Гц), 120.96 д (C^5 , $^3J_{\text{CP}} 12.8$ Гц), 121.15 (СН-триазол), 128.52 (*n*-Ph), 129.66 (*m*-Ph), 131.56 д ($\text{C}^{6'}$, $^2J_{\text{CP}} 10.8$ Гц), 133.74 д (C^6 , $^2J_{\text{CP}} 9.1$ Гц), 133.97 д ($\text{C}^{4'}$, $^4J_{\text{CP}} 2.0$ Гц), 134.44 д (C^4 , $^4J_{\text{CP}} 1.8$ Гц), 137.07 (C^i), 144.65 ($\text{C}=\text{C}$), 160.14 д (C^2 , $^2J_{\text{CP}} 2.4$ Гц), 163.64 д ($\text{C}^{2'}$, $^2J_{\text{CP}} 3.1$ Гц). Спектр ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (161.97 МГц, CDCl_3): δ_{P} 37.6 м. д. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 669.00 (8.28) [$M + \text{H}$] $^+$, 691.00 (100) [$M + \text{Na}$] $^+$. Найдено, %: С 68.41; Н 5.09; N 12.37; P 4.57. $\text{C}_{38}\text{H}_{23}\text{N}_6\text{O}_4\text{P}$. Вычислено, %: С 68.26; Н 4.94; N 12.57; P 4.64.

Бис[2-(3'-бутилокси)фенил](2-пропаргил-оксифенил)фосфиноксид (7). Суспензию 0.33 г (0.77 ммоль) соединения **5** и 0.33 г (2.31 ммоль) K_2CO_3 в 10 мл абс. ДМФА перемешивали 30 мин при 70°C. Затем к суспензии прибавляли раствор 0.18 г (1.54 ммоль) бромистого пропаргила в 5 мл ДМФА. Полученную смесь перемешивали 1.5 ч при 70°C, затем охлаждали до комнатной температуры, прибавляли 20 мл ледяной воды, перемешивали в течение 1 ч и оставляли на ночь. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали водой и сушили в вакууме при 80°C (1 мм рт. ст.). Выход 0.19 г (88.9%), т. пл. 159–160°C. Спектр ЯМР ^1H (300.13 МГц, CDCl_3), δ , м. д.: 1.83 с (2H, $\equiv\text{CH}$), 2.13 т (4H, $\text{C}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{C}$, $^3J_{\text{HH}} 7.2$ Гц), 2.39 с (1H, $\equiv\text{CH}$), 3.90 т (4H, OCH_2CH_2 , $^3J_{\text{HH}} 7.5$ Гц), 4.53 с (2H, OCH_2), 6.87 д. д (2H, H^5 , $^3J_{\text{HH}} 7.2$, $^4J_{\text{PH}} 1.2$ Гц), 6.95–7.05 м (3H, 2H^3 , 1H^3), 7.10 д. д (1H, $\text{H}^{5'}$, $^3J_{\text{HH}} 8.0$, $^4J_{\text{PH}} 2.7$ Гц), 7.40–7.55 м (4H, 2H^4 , 1H^4 , 1H^6), 7.63 д. д (2H, H^6 , $^3J_{\text{PH}} 14.6$, $^3J_{\text{HH}} 7.4$ Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (100.61 МГц, CDCl_3), δ_{C} , м. д.: 18.55 ($\text{C}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{C}$),

55.78 (OCH_2), 66.07 (OCH_2), 69.77 ($\equiv\text{CH}$), 75.38 ($\equiv\text{CH}$), 78.22 ($\text{C}\equiv$), 79.87 ($\text{C}\equiv$), 111.61 д (C^3 , $^3J_{\text{CP}} 6.5$ Гц), 112.91 д ($\text{C}^{3'}$, $^3J_{\text{CP}} 6.4$ Гц), 120.75 д (C^5 , $^3J_{\text{CP}} 12.6$ Гц), 121.26 д ($\text{C}^{5'}$, $^3J_{\text{CP}} 12.5$ Гц), 121.32 д (C^1 , $^1J_{\text{CP}} 111.6$ Гц), 121.66 д ($\text{C}^{1'}$, $^1J_{\text{CP}} 112.5$ Гц), 132.96 д ($\text{C}^{4'}$, $^4J_{\text{CP}} 1.1$ Гц), 133.10 д (C^4 , $^4J_{\text{CP}} 1.2$ Гц), 134.57 д ($\text{C}^{6'}$, $^2J_{\text{CP}} 9.0$ Гц), 134.81 д (C^6 , $^2J_{\text{CP}} 8.5$ Гц), 159.31 д ($\text{C}^{2'}$, $^2J_{\text{CP}} 1.4$ Гц), 159.78 д (C^2 , $^2J_{\text{CP}} 2.2$ Гц). Спектр ЯМР ^{31}P (121.49 МГц, CDCl_3): δ_{P} 24.7 м. д. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 468.95 (100) [$M + \text{H}$] $^+$, 937.00 (32.76) [$2M + \text{Na}$] $^+$. Найдено, %: С 74.03; Н 5.39; P 6.38. $\text{C}_{29}\text{H}_{25}\text{O}_4\text{P}$. Вычислено, %: С 74.35; Н 5.34; P 6.62.

Бис{2-[2'-(1''-фенил-1'',2'',3''-триазол-4''-ил)-этокси]фенил}(2-пропаргил-оксифенил)фосфиноксид (8). Суспензию 0.30 г (0.45 ммоль) фосфиноксида **6** и 0.19 г (1.35 ммоль) K_2CO_3 в 7 мл абс. ДМФА интенсивно перемешивали 30 мин при 60°C. Затем прибавляли раствор 0.12 г (1.00 ммоль) бромистого пропаргила в 5 мл абс. ДМФА и продолжали перемешивание в течение 4 ч. Реакционную смесь выливали в ледяную воду и оставляли на ночь. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали водой и сушили на воздухе, затем перекристаллизовывали из смеси MeOH–петролейный эфир и сушили в вакууме при 80°C (1 мм рт. ст.). Выход 0.22 г (69.4%), т. пл. 158–160°C. Спектр ЯМР ^1H (400.13 МГц, CDCl_3), δ , м. д.: 2.34 с (1H, $\equiv\text{CH}$), 2.80 уш. с (4H, $\text{C}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{C}$), 4.07 уш. с (4H, OCH_2CH_2), 4.36 с (2H, OCH_2), 6.78–6.85 м (2H, 2H^5), 6.88 т (2H, H^3 , $^3J_{\text{HH}} 6.8$ Гц), 6.95 т (1H, H^3 , $^3J_{\text{HH}} 7.2$ Гц), 7.00 (1H, $\text{H}^{5'}$, $^3J_{\text{HH}} 7.2$ Гц, $^4J_{\text{PH}} 2.4$ Гц), 7.28–7.44 м (11H, *m*-Ph, *n*-Ph, 2H^4 , 2H^6 , H^4), 7.62–7.75 м (5H, *o*-Ph, $\text{H}^{6'}$), 8.46 с (2H, СН триазол). Спектр ЯМР ^{13}C (100.61, CDCl_3), δ_{C} , м.д.: 25.73 ($\text{C}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{C}$), 55.53 (OCH_2), 66.93 (OCH_2CH_2), 75.53 ($\equiv\text{CH}$), 77.86 ($\text{C}\equiv$), 111.53 д (C^3 , $^3J_{\text{CP}} 6.4$ Гц), 112.73 д ($\text{C}^{3'}$, $^3J_{\text{CP}} 6.3$ Гц), 120.14 (*o*-Ph), 120.53 д (C^1 , $^1J_{\text{CP}} 111.6$ Гц), 120.60 д (C^5 , $^3J_{\text{CP}} 12.9$ Гц), 121.39 д ($\text{C}^{1'}$, $^1J_{\text{CP}} 108.4$ Гц), 121.51 д ($\text{C}^{5'}$, $^3J_{\text{CP}} 12.2$ Гц), 121.80 (СН-триазол), 128.20 (*n*-Ph), 129.49 (*m*-Ph), 133.37 ($\text{C}^{4'}$), 133.53 д (C^4 , $^4J_{\text{CP}} 0.8$ Гц), 134.36 д (C^6 , $^2J_{\text{CP}} 9.5$ Гц), 134.68 д ($\text{C}^{6'}$, $^2J_{\text{CP}} 7.9$ Гц), 137.11 (C^i), 144.96 (С-триазол), 158.74 д ($\text{C}^{2'}$, $^2J_{\text{CP}} 2.3$ Гц), 160.52 д (C^2 , $^2J_{\text{CP}} 1.6$ Гц). Спектр ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (121.49 МГц, CDCl_3): δ_{P} 24.1 м. д. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 707.00 (100) [$M + \text{H}$] $^+$, 729.00 (14.02) [$M + \text{Na}$] $^+$. Найдено, %: С 68.95; Н 5.13; N 11.74;

P 4.49. C₄₁H₃₅N₆O₄P · 0.5MeOH. Вычислено, %: C 68.97; H 5.12; N 11.63; P 4.29.

Бис{2-[2'-(1''-фенил-1'',2'',3''-триазол-4''-ил)-этокси]фенил}[2'-(1'''-фенил-1''',2''',3'''-триазол-4'''-илметокси)фенил]фосфиноксид (9). Соединение **9** получено двумя способами, исходя из фосфиноксидов **7** и **8**. Соответствующие клик-реакции проведены аналогично получению соединения **6**. Целевой продукт очищали колоночной хроматографией на SiO₂, элюент – петролейный эфир–ацетон в градиенте концентраций от 4:1 до 1:1.5.

а. Из 0.31 г (0.66 ммоль) фосфиноксида **7**, 0.46 г (3.84 ммоль) PhN₃ и 0.009 г (0.067 ммоль) CuBr в 10 мл абс. CH₂Cl₂ получили 0.40 г (72.7%) соединения **9** с т. пл. 189–190°C (разл.). Спектр ЯМР ¹H (400.13 МГц, CDCl₃), δ, м. д.: 2.79 уш. с (4H, CCH₂C), 4.07 уш. с (4H, OCH₂CH₂), 5.15 с (2H, OCH₂), 6.81–6.93 м (5H, 2H³, H^{3'}, 2H⁵), 6.97–7.09 м (1H, H^{5'}), 7.20–7.73 м (21H, 2H⁴, H^{4'}, 2H⁶, H^{6'}, 15H-Ph), 7.76 с (1H, CH^{5''}), 8.36 с (2H, CH^{5'''}). Спектр ЯМР ³¹C (100.61 МГц, CDCl₃), δ_C, м. д.: 25.72 (CCH₂C), 62.78 (OCH₂), 66.99 (OCH₂CH₂), 111.48 д (C³, ³J_{CP} 6.2 Гц), 112.56 д (C^{3'}, ³J_{CP} 6.2 Гц), 119.97 (*o*-Ph), 120.49 д (C⁵, ³J_{CP} 12.7 Гц), 120.76 д (C¹, ¹J_{CP} 110.6 Гц), 121.14 д (C^{5'}, ³J_{CP} 12.2 Гц), 121.20 (HC^{5''}), 121.28 (HC^{5'''}), 121.33 д (C^{1'}, ¹J_{CP} 109.6 Гц), 128.13 (*n*-Ph), 128.64 (*n*-Ph), 129.42 (*m*-Ph), 129.57 (*m*-Ph), 133.51 (C⁴), 133.63 (C^{4'}), 134.40 д (C⁶, ²J_{CP} 8.7 Гц), 134.49 д (C^{6'}, ²J_{CP} 8.0 Гц), 136.68 (C⁴), 137.08 (C^{4'}), 144.65 (C^{4''}), 145.01 (C^{4'''}), 159.84 д (C², ²J_{CP} 1.8 Гц), 160.39 д (C^{2'}, ²J_{CP} 1.5 Гц). Спектр ЯМР ³¹P{¹H} (121.49 МГц, CDCl₃): δ_P 25.8 м. д. Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 826.10 (67.75) [M + H]⁺, 848.10 (100) [M + Na]⁺. Найдено, %: C 67.99; H 4.64; N 15.47; P 3.79. C₄₇H₄₀N₉O₄P. Вычислено, %: C 68.36; H 4.85; N 15.27; P 3.76.

б. Из 0.20 г (0.28 ммоль) фосфиноксида **8**, 0.07 г (0.56 ммоль) PhN₃ и 0.004 г (0.03 ммоль) CuBr в 8 мл абс. CH₂Cl₂ получили 0.16 г соединения **9** (69.6%) с т. пл. 189–191°C (разл.).

Рентгенодифракционный анализ проведен на автоматическом четырехкружном дифрактометре с двумерным детектором BrukerQuest при 100.0(2) К. Параметры элементарной ячейки уточнены по всему массиву данных. Кристаллы C₄₇H₄₀N₉O₄P (*M* 825.85) триклинные, простран-

ственная группа $P\bar{1}$, *a* 8.4249(3), *b* 13.6002(5), *c* 17.8724(7) Å, α 93.831(1), β 90.037(2), γ 98.437(1)°, *V* 2021.02(13) Å³, *Z* 2, *d* 1.357 г/см³, μ 0.127 мм⁻¹. В экспериментально определенные значения интенсивности рефлексов внесены поправки на поглощение с использованием программы SADABS [44]. Структуры расшифрованы методом сопряженного пространства, реализованном в программе SHELXT [45] и уточнены полноматричным методом наименьших квадратов SHELXL-2014 [46] по *F*² по всем данным в анизотропном приближении для всех неводородных атомов, за исключением разупорядоченных. Атомы углерода одного фенильного кольца равновероятно разупорядочены по двум положениям и уточнены изотропно. Атомы водорода помещены в геометрически рассчитанные положения и уточнены в модели *наездника* с изотропными тепловыми параметрами, равными $U_{\text{iso}} = 1.2U_{\text{eq}}(X)$, где $U_{\text{eq}}(X)$ – эквивалентные изотропные тепловые параметры атомов, с которыми связан атом водорода. При уточнении накладывался ряд ограничений на длины связей C–C. Факторы расходимости составили: *R*₁ 0.0687 (для 7426 наблюдаемых отражений), *wR*₂ 0.1673, GOF 1.011 (для 12343 независимых отражений, *R*_{int} 0.0825). Координаты атомов и величины температурных параметров депонированы в Кембриджском центре кристаллографических данных (CCDC 2162570).

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Кудрявцев Игорь Юрьевич, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4324-8001>

Баулина Татьяна Викторовна, ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-0821-0056>

Брель Валерий Кузьмич, ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-4645-3251>

Пасечник Маргарита Павловна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9599-0638>

Матвеева Анна Григорьевна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5953-6518>

Воложанина Анна Владимировна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6228-303X>

ФИНАНСОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 20-13-00329). Элемент-

ный анализ и регистрация спектров ЯМР, ИК и КР и рентгенодифракционные исследования выполнены при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации с использованием научного оборудования Центра исследования строения молекул Института элементоорганических соединений РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

В.К. Брель является членом редколлегии Журнала общей химии. Остальные авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Дополнительные материалы для этой статьи доступны по doi 10.31857/S0044460X2208008X для авторизованных пользователей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Jevric M., Zheng T., Meher N.K., Fettinger J.C., Mascali M.* // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2011. Vol. 50. N 3. P. 717. doi 10.1002/anie.201006470
2. *Long S.R., Lin C.-Y., Anslyn E.V.* // *J. Coord. Chem.* 2017. Vol. 70. N 1. P. 1. doi 10.1080/00958972.2016.1262949
3. *Lukashev N.V., Grabovyi G.A., Erzunov D.A., Kazantsev A.V., Latyshev G.V., Averin A.D., Beletskaya I.P.* // *Beilstein J. Org. Chem.* 2017. Vol. 13. P. 564. doi 10.3762/bjoc.13.55
4. *Neumajer G., Tóth G., Béni S., Noszál B.* // *Cent. Eur. J. Chem.* 2014. Vol. 12. N 1. P. 115. doi 10.2478/s11532-013-0351-z
5. *Grewal S., Roy S., Kumar H., Saraswat M., Bari N.K., Sinha S., Venkataramani S.* // *Catal. Sci. Technol.* 2020. Vol. 10. N 20. P. 7027. doi 10.1039/D0CY01090A
6. *Jain A., Jain Y., Gupta R., Agarwal M.* // *J. Fluor. Chem.* 2018. Vol. 212. P. 153. doi 10.1016/j.jfluchem.2018.06.005
7. *Erzunov D.A., Latyshev G.V., Averin A.D., Beletskaya I.P., Lukashev N.V.* // *Eur. J. Org. Chem.* 2015. Vol. 2015. N 28. P. 6289. doi 10.1002/ejoc.201500835
8. *Лукашев Н.В., Ержунов Д.А., Латышев Г.В., Аверин А.Д., Белецкая И.П.* // *ЖОрХ.* 2018. Т. 54. Вып. 1. С. 50; *Lukashev N.V., Erzunov D.A., Latyshev G.V., Averin A.D., Beletskaya I.P.* // *Russ. J. Org. Chem.* 2018. Vol. 54. N 1. P. 45. doi 10.1134/S1070428018010025
9. *Bharadwaj V., Park J.E., Sahoo S.K., Choi H.-J.* // *ChemistrySelect* 2019. Vol. 4. N 36. P. 10895. doi 10.1002/slct.201902718
10. *Tümay S.O.* // *J. Lumin.* 2021. Vol. 231. P. 117813. doi 10.1016/j.jlumin.2020.117813
11. *Zhu J.-H., Fan X.-T., Cao Q.-Y.* // *Inorg. Chim. Acta* 2016. Vol. 451. P. 111. doi 10.1016/j.ica.2016.07.021
12. *Sun J., Xu X., Yu G., Li W., Shi J.* // *Tetrahedron.* 2018. Vol. 74. N 9. P. 987. doi 10.1016/j.tet.2018.01.013
13. *del Carmen González M., Otón F., Espinosa A., Tárraga A., Molina P.* // *Org. Biomol. Chem.* 2015. Vol. 13. N 5. P. 1429. doi 10.1039/c4ob02135e
14. *Ghosh K., Kar D., Joardar S., Samadder A., Khuda-Bukhsh A.R.* // *RSC Adv.* 2014. Vol. 4. N 23. P. 11590. doi 10.1039/c3ra45018j
15. *Tümay S.O., Yeşilot S.J.* // *Photochem. Photobiol. (A).* 2019. Vol. 372. P. 156. doi 10.1016/j.jphotochem.2018.12.012
16. *Götzke L., Schaper G., März J., Kaden P., Huittinen N., Stumpf T., Kammerlander K.K.K., Brunner E., Hahn P., Mehnert A., Kersting B., Henle T., Lindoy L.F., Zannoni G., Weigand J.J.* // *Coord. Chem. Rev.* 2019. Vol. 386. P. 267. doi 10.1016/j.ccr.2019.01.006
17. *Pawara S.V., Upadhyaya P.K., Kumbhara N., Buradea S., Patil R., Dhavale D.D.* // *Carbohydr. Res.* 2019. Vol. 485. P. 107815. doi 10.1016/j.carres.2019.107815
18. *Harit T., Bellaouchi R., Rokni Y., Riahi A., Malek F., Asehraou A.* // *Chem. Biodiversity* 2017. Vol. 14. N 12. P. e1700351. doi 10.1002/cbdv.201700351
19. *Thota B.N.S., Savyasachi A.J., Lukashev N., Beletskaya I., Maitra U.* // *Eur. J. Org. Chem.* 2014. Vol. 7. P. 1406. doi 10.1002/ejoc.201301443
20. *Schweinfurth D., Demeshko S., Hohloch S., Steinmetz M., Brandenburg J.G., Dechert S., Meyer F., Grimme S., Sarkar B.* // *Inorg. Chem.* 2014. Vol. 53. N 16. P. 8203. doi 10.1021/ic500264k
21. *Hagiwara H., Minoura R., Okada S., Sunatsuki Y.* // *Chem. Lett.* 2014. Vol. 43. N 6. P. 950. doi 10.1246/cl.140133
22. *Hapuarachchige S., Artemov D.* // *Top Magn. Reson. Imaging.* 2016. Vol. 25. N 5. P. 205. doi 10.1097/RMR.0000000000000099
23. *Hohloch S., Deibel N., Schweinfurth D., Frey W., Sarkar B.* // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2014. Vol. 2014. N 12. P. 2131. doi 10.1002/ejic.201301339
24. *Schweinfurth D., Demeshko S., Khusniyarov M.M., Dechert S., Gurram V., Buchmeiser M.R., Meyer F., Sarkar B.* // *Inorg. Chem.* 2012. Vol. 51. N 14. P. 7592. doi 10.1021/ic300392e
25. *Weisser F., Stevens H., Klein J., van der Meer M., Hohloch S., Sarkar B.* // *Chem. Eur. J.* 2015. Vol. 21. N 24. P. 8926. doi 10.1002/chem.201406441
26. *Baschieri A., Mazzanti A., Stagni S., Sambri L.* // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2013. Vol. 2013. N 13. P. 2432. doi 10.1002/ejic.201201361

27. Kudryavtsev I.Y., Bykhovskaya O.V., Matveeva A.G., Baulina T.V., Pasechnik M.P., Matveev S.V., Vologzhanina A.V., Turanov A.N., Karandashev V.K., Brel V.K. // *Monatsh. Chem.* 2020. Vol. 151. N 11. P. 1705. doi 10.1007/s00706-020-02702-6
28. Матвеева А.Г., Баулина Т.В., Кудрявцев И.Ю., Пасечник М.П., Айсин Р.Р., Быховская О.В., Годовикова М.И., Матвеев С.В., Туранов А.Н., Карандашев В.К., Брель В.К. // *ЖОХ.* 2020. Т. 90. № 12. С. 1939; Matveeva A.G., Baulina T.V., Kudryavtsev I.Yu., Pasechnik M.P., Aysin R.R., Bykhovskaya O.V., Godovikova M.I., Matveev S.V., Turanov A.N., Karandashev V.K., Brel V.K. // *Russ. J. Gen. Chem.* 2020. Vol. 90. N 12. P. 2338. doi 10.1134/S107036322012018X
29. Matveeva A.G., Bykhovskaya O.V., Pasechnik M.P., Vologzhanina A.V., Aysin R.R., Matveev S.V., Godovikov I.A., Kudryavtsev I.Y., Baulina T.V., Brel V.K. // *Mendeleev Commun.* 2022. N 5.
30. Mitsunobu O., Yamada Y. // *Bull. Chem. Soc. Japan.* 1967. Vol. 40. N 10. P. 2380. doi 10.1246/bcsj.40.2380
31. Mitsunobu O. // *Synthesis.* 1981. N 1. P. 1. doi 10.1055/s-1981-29317
32. Hughes D.L. // *Org. React.* 1992. Vol. 42. P. 335. doi 10.1002/0471264180.or042.02
33. Zhai R.L., Xue Y.S., Liang T., Mi J. J., Xu Z. // *J. Org. Chem.* 2018, Vol. 83. P. 10051. doi 10.1021/acs.joc.8b01388.
34. Кудрявцев И.Ю., Баулина Т.В., Хрусталеv В.Н., Петровский П.В., Пасечник М. П., Нифантьев Э.Е. // *Докл. АН.* 2013. Т. 448. № 6. С. 657; Kudryavtsev I.Yu., Baulina T.V., Khrustalev V.N., Petrovskii P.V., Pasechnik M.P., Nifant'ev E.E. // *Doklady Chem.* 2013. Vol. 448. N 2. P. 55. doi 10.1134/S0012500813020092
35. März M., Chudoba J., Kohout M., Cibulka R. // *Org. Biomol. Chem.* 2017. Vol. 15. N 9. P. 1970. doi 10.1039/c6ob02770a
36. Tornøe C. W., Christensen C., Meldal M. // *J. Org. Chem.* 2002. Vol. 67. N 9. P. 3057. doi 10.1021/jo011148j
37. Dai Z.-C., Chen Y.-F., Zhang M., Li S.-K., Yang T.-T., Shen L., Wang J.-X., Qian S.-S., Zhu H.-L., Ye Y.-H. // *Org. Biomol. Chem.* 2015. Vol. 13. N 2. P. 477. doi 10.1039/C4OB01758G
38. Matveeva A.G., Vologzhanina A.V., Pasechnik M.P., Aysin R.R., Matveev S.V., Zubavichus Y.V., Artyushin O.I., Sharova E.V., Godovikov I.A., Brel V.K. // *Polyhedron.* 2022. Vol. 215, P. 115680. doi 10.1016/j.poly.2022.115680
39. Быховская О.В., Матвеева А.Г., Пасечник М.П., Вологжанина А.В., Матвеев С.В., Кудрявцев И.Ю., Баулина Т.В., Брель В.К. // *ЖОХ.* 2019. Т. 89. № 12. С. 1885; Bykhovskaya O.V., Matveeva A.G., Pasechnik M.P., Vologzhanina A.V., Matveev S.V., Kudryavtsev I.Yu., Baulina T.V., Brel V.K. // *Russ. J. Gen. Chem.* 2019. Vol. 89. N 12. P. 2400. doi 10.1134/S1070363219120120
40. Baulina T.V., Pasechnik M.P., Kudryavtsev I.Yu., Bykhovskaya O.V., Sukat G.Ya., Smol'yakov A.F., Anikina L.V., Brel V.K. // *J. Mol. Struct.* 2020. Vol. 1217. P. 128324. doi 10.1016/j.molstruc.2020.128324
41. Matveeva A.G., Kudryavtsev I.Yu., Pasechnik M.P., Vologzhanina A.V., Baulina T.V., Vavina A.V., Sukat G.Ya., Matveev S.V., Godovikov I.A., Turanov A.N., Karandashev V.K., Brel V.K. // *Polyhedron* 2018. Vol. 142. P. 71. doi 10.1016/j.poly.2017.12.025
42. Armarego W.L.F., Chai C.L.L. Purification of laboratory chemicals. New York: Elsevier, 2009. 752 p. doi 10.1134/S0044460X1809024X
43. Гельман Н.Е., Терентьева Е.А., Шанина Т.М., Купаренко Л.М. Методы количественного органического элементного микроанализа. М.: Химия, 1987. С. 296.
44. SADABS. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.
45. Sheldrick G.M. // *Acta Crystallogr. (A).* 2015. Vol. 71. N 1. P. 3. doi 10.1107/S2053273314026370
46. Sheldrick G.M. // *Acta Crystallogr. (C).* 2015. Vol. 71. N 1. P. 3. doi 10.1107/S2053229614024218

Unsymmetrical Tripodal Phosphine Oxide with Triazole Groups: Synthesis and Molecular Structure

O. V. Bykhovskaya^a, I. Yu. Kudryavtsev^{a,*}, T. V. Baulina^a, M. P. Pasechnik^a, A. V. Vologzhanina^a,
A. G. Matveeva^a, A. A. Moiseeva^a, and V. K. Brel^a

^a *Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences, Moscow, 119991 Russia*
**e-mail: zaq@ineos.ac.ru*

Received April 12, 2022; revised April 12, 2022; accepted May 19, 2022

Unusual Mitsunobu reaction of tris(2-hydroxyphenyl)phosphine oxide with 3-butyn-1-ol afforded bis[2-(3''-butynyloxy)phenyl](2'-hydroxyphenyl)phosphine oxide, which was converted to the corresponding triazole by a click reaction with PhN₃. On the basis of triazole obtained, an asymmetric tripodal ligand containing three 1,2,3-triazole groups in the molecule was prepared by reacting with propargyl bromide and PhN₃. Structure of the ligand was established by single crystal X-ray diffraction analysis.

Keywords: tripodal ligands with 1,2,3-triazole groups, functionalized triarylphosphine oxides, Mitsunobu reaction

ТИОФОСФОРИЛЗАМЕЩЕННЫЕ НАТРИЕВЫЕ СОЛИ РИЦИНОЛЕВОЙ КИСЛОТЫ

© 2022 г. Н. П. Шапкин^{a,*}, И. Г. Хальченко^a, Н. В. Маслова^a, В. Г. Савченко^a,
Э. А. Токарь^{a,b}, Е. М. Заяц^a

^a Дальневосточный федеральный университет, о. Русский, п. Аякс 10, 690922 Россия

^b Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук, Владивосток, 690022 Россия

*e-mail: npshapkin@gmail.com

Поступило в редакцию 24 февраля 2022 г.

После доработки 28 марта 2022 г.

Принято к печати 29 марта 2022 г.

Исследовано взаимодействие рицинолеата натрия с тиофосфорилтрихлоридом в различных условиях. При высокой концентрации рицинолеата натрия с тиофосфорилтрихлоридом взаимодействует в первую очередь спиртовая ОН-группа, в выделенном соединении присутствует натрийацильная группа, что подтверждено данными ИК, ЯМР ¹H, ¹³C, ³¹P спектроскопии и элементным анализом. При разбавлении раствора соли в 5 раз реакция протекает по механизму нуклеофильного замещения как по карбоксилатной, так и по спиртовой группе. По данным гель-хроматографии, молекулярная масса продукта реакции близка к трехзамещенному тиофосфату, состав и структура которого подтверждены элементным анализом и данными ИК, ЯМР ¹H, ¹³C, ³¹P спектроскопии и дифрактометрии. При хроматографировании на силикагеле он распадается, как при гидролизе в слабокислой среде.

Ключевые слова: рицинолеат натрия, трихлортиофосфат, механизм нуклеофильного замещения, тиофосфорилзамещенные полирицинолеаты

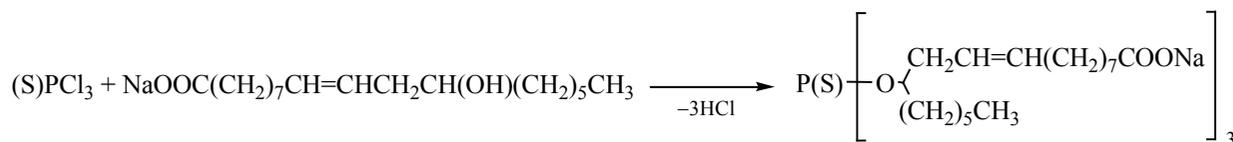
DOI: 10.31857/S0044460X22080091, **EDN:** IOXMAX

Касторовое масло получают из клещевины, на 90–95% оно состоит из глицерида рицинолевой кислоты. Благодаря гидроксильной группе и двойной связи касторовое масло служит сырьем для производства косметических и смазочных материалов [1]. Из касторового масла в присутствии различных катализаторов получают полимеры и композиты [2, 3]. Были разработаны способы синтеза полирицинолевой кислоты с использованием 2-этилгексаноата олова(II) в качестве катализатора [4]. Исследована зависимость выделения конденсационной воды и рекуперации полимера в зависимости от продолжительности реакции, температуры, природы катализатора. На заключительном этапе получен полимер с превосходными функциональными свойствами, который может быть рекомендован в качестве природного биополимера. Рассчитано количество катализатора, необходи-

мое для равновесия между реагентом и продуктом реакции в системе. Максимальная полимеризация наблюдается в присутствии 5% катализатора. Сложный полидодецилат рицинолевой кислоты получен из касторового масла с довольно высоким выходом в две стадии [5]. При его выдерживании при 160°C в атмосфере СО при повышенном давлении в присутствии кобальтопиридинового катализатора образуется полимер с высокой молекулярной массой. На основе касторового масла получены термопластичные полимеры с использованием катализатора октакарбонилдикообальта Со₂(СО)₈, а из производных касторового масла и титаната бария – новые наноструктурированные пьезоэлектрики [6].

Касторовое масло и рицинолевая кислота привлекают внимание многих исследователей не только возможностью получения из них композитов и

Схема 1.



полимеров, но также перспективой использования при производстве биотоплива [7–10], которое по сравнению с петродизелем способно к восстановлению, имеет более высокую биоразлагаемость, чем ископаемые виды топлива, нетоксично, характеризуется смазочными свойствами, не содержит серы и ароматических соединений, не приводит к увеличению уровня углекислого газа в атмосфере.

Сведения об элементоорганических эфирах рицинолевой кислоты довольно ограничены. При взаимодействии с силанами рицинолевая кислота образует эфирную связь Si–O–C [11], соли рицинолевой кислоты, растворимые в органических растворителях, взаимодействуют с тетрахлоридом кремния с образованием рицинолеатов кремния [12, 13].

Эфиры фосфорных кислот достаточно хорошо изучены [14–18], в то время как образование эфиров тиофосфорных кислот с высшими жирными кислотами практически не изучено. Органические тиофосфаты относятся к превосходным трибодобавкам в машинное масло [14]. Касторовое масло – один из компонентов смазок, но сведения о тиофосфорилпроизводных касторового масла отсутствуют.

Нами исследовано взаимодействие натриевой соли рицинолевой кислоты с тиофосфорил трихлоридом, которое предположительно протекает с образованием сложноэфирной связи по гидроксильной группе (схема 1).

Реакцию проводили в спиртово-бензольных растворах при 50°C при соотношениях спирт–бензол 1:1 и 5:1. В обоих случаях выпадал осадок хлорида натрия. После удаления растворителей выделены продукты реакции 1 и 2, которые очищали экстракцией петролейным эфиром. Для каждого продукта реакции было выделено по две фракции: А, Б (1) и В, Г (2). Фракции А и В представляли собой белые воскообразные вещества, нерастворимые в петролейном эфире. Фракции Б и Г – бесцветные жидкости, хорошо растворимые в органических растворителях. В табл. 1 представлены выход, элементный анализ и брутто-формулы всех фракций.

Определение молекулярно-массового распределения растворимых фракций Б и Г проводили в толуоле. Главное соединение фракции В имеет молярную массу 800–900 ед., на хроматограмме фракции Г наблюдаются два максимума с массами 1000 и 600 ед. (рассчитанная молярная масса

Таблица 1. Элементный состав фракций А–Г продуктов синтеза 1 и 2

Фракция	Выход, %	Найдено, %				Вычислено, %				Формула
		Na	C	S	P	Na	C	S	P	
А	64.5	5.0	58.3	2.9	2.9	5.1	57.9	2.9	2.8	$[NaOC(O)C_{17}H_{32}O]_{2.5} (OC_{17}H_{32}COO)_{0.5} PS \cdot 6H_2O$
Б	18.6	1.4	62.7	3.0	2.7	1.1	62.5	3.1	3.0	$(OC_{17}O_{32}COO)_{2.5}$
В	32.8	5.2	62.7	3.0	2.7	5.5	61.8	3.0	2.9	$[NaOC(OC_{17}H_{32}O)]_{0.5} \cdot 2H_2O$
Г	45.9	1.5	62.5	3.1	2.8	1.0	61.8	3.0	2.9	$[(NaOC(O)C_{17}H_{32}O)]_{2.7} (OC_{17}H_{32}COO)_{0.3} PS \cdot 2H_2O$ $[NaOC(O)C_{17}H_{32}O]_{0.4} (OC_{17}H_{32}COO)_{2.6} \cdot 4H_2O$

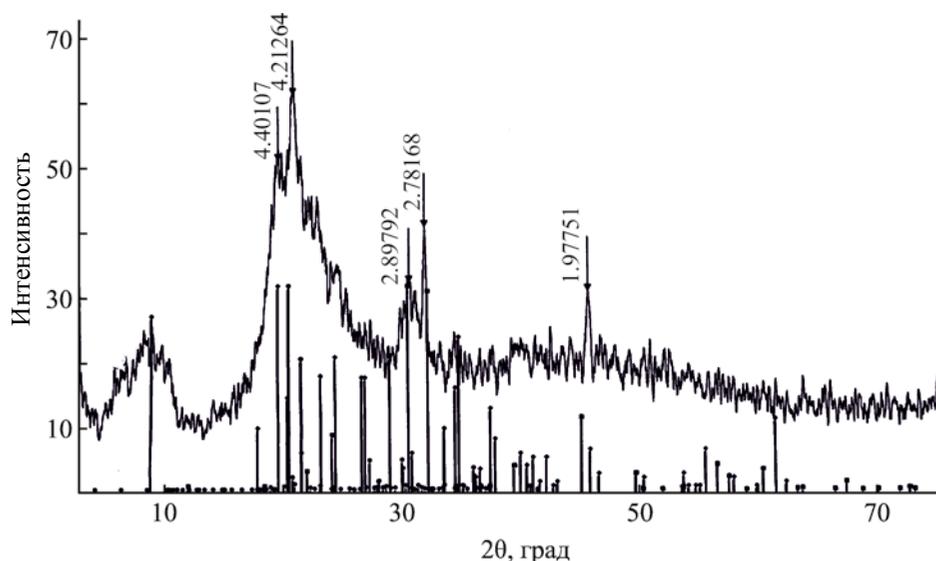


Рис. 1. Дифрактограмма фракции А.

для фракций Б и Г 1050–1130 ед. в зависимости от количества воды и атомов натрия). Второй пик соответствует молярной массе ди(рицинолеато)ти-офосфорной кислоте.

Для нерастворимой фракции А проведен рентгенофазовый анализ. Характер дифрактограммы соответствует кристаллической соли рицинолеата натрия [13], но количество отражений значительно больше (как в слоистой структуре муллита, рис. 1). Дифрактограммы воскообразных фракций А и В аналогичны между собой [13].

ИК спектры нерастворимых фракций А, В идентичны друг другу. В спектрах наблюдаются полосы поглощения при $645\text{--}650\text{ см}^{-1}$ (валентные колебания связи $\text{P}=\text{S}$), $960\text{--}1033\text{ см}^{-1}$ (колебания связи $\text{S}=\text{P}\text{--}\text{O}\text{--}\text{C}$), $2856\text{--}2920\text{ см}^{-1}$ (валентные колебания связей $\text{C}\text{--}\text{H}$ в группах CH_2 и CH_3), 1245 , 1299 , 1375 см^{-1} (деформационные колебания связи $\text{C}\text{--}\text{H}$). Валентные колебания связи $\text{C}=\text{O}$ в связанной эфирной карбоксильной группе наблюдаются в области 1735 см^{-1} , полоса при 1560 см^{-1} принадлежит колебаниям связи $\text{C}=\text{O}$ в координированной группе с ионом натрия [15, 19].

ИК спектры растворимых фракций Б и Г также идентичны друг другу. Главная особенность их спектров – отсутствие полос поглощения при 1735 и 1560 см^{-1} ; полоса при 1710 см^{-1} соответствует валентным колебаниям связи $\text{C}=\text{O}$ в свободной карбоксильной группе.

Для фракций А и Б записаны спектры ЯМР ^{23}Na в ДМСО. В спектре ЯМР ^{23}Na нерастворимой фракции А наблюдается сигнал при 2.5 м. д., в спектре растворимой фракции Б резонанс ядер натрия наблюдается при 0.5 м. д. Сдвиг в сторону слабого поля связан с уменьшением координации иона натрия с карбоксильной группой в тририцинолеат-анионе.

Спектры ЯМР ^1H , ^{13}C и ^{31}P растворимых фракций Б и Г идентичны. В спектрах ЯМР ^1H фракций Б и Г наблюдается сигнал в диапазоне 0.86–0.88 м. д. с интенсивностью 9Н, принадлежащий протонам группы CH_3 . В диапазоне 1–4 м. д. наблюдается сигнал протонов алифатических групп в цепи рицинолевого фрагмента, сигналы в области 6–5.4 м. д. соответствуют резонансу протонов при двойной связи.

В спектрах ЯМР ^{13}C фракций Б и Г сигналы в области 14.0–36.3 м. д. принадлежат атомам углерода в группах CH_3 и CH_2 . В области 60–63 м. д. наблюдается резонанс атома углерода в группе $\text{C}\text{--}\text{OH}$, в области 125, 128–132.5, 132.9 м. д. регистрируются сигналы групп атомов углерода в двух различных фрагментах с двойными связями, при 173.7 м. д. – сигнал атома углерода карбоксигруппы. В спектре ЯМР ^{31}P фракции Б фиксируются два сигнала при 67.7 и 57.5 м. д. с соотношением 0.1:1.0. Это свидетельствует о присутствии примеси в количестве 10%.

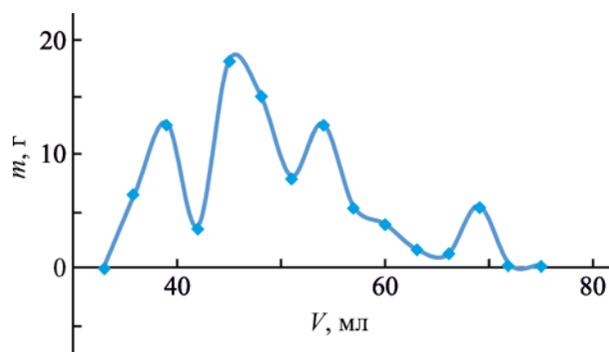


Рис. 2. Гель-хроматограмма фракции Д.

Для нерастворимых фракций А и В записаны твердотельные спектры ЯМР ³¹P. В спектре наблюдается интенсивный сигнал при 57 м. д. и слабый сигнал при 68.3 м. д. Исходя из данных ЯМР ³¹P, можно предположить несколько вариантов окружения атома фосфора: P¹ – 67–68, P² – 63–64, P³ – 57 м. д. (схема 2).

Для определения состава фракций Б и Г, растворимых в толуоле, проведена тонкослойная хроматография. На хроматограмме наблюдались два пятна: одно оставалось на старте, второе имело R_f 0.3. После пропускания фракций Б и Г через слой силикагеля выделены фракции Д и Е (табл. 2). На гель-хроматограмме фракции Д наблюдалось большое число пиков (рис. 2). Такое количество пиков на гель-хроматограмме связано с разрушением эфирной связи С–О–P(S) при взаимодействии с гидроксильными группами на поверхности силикагеля, так как связь элемент–кислород в карбоксигруппе легко разрушается под действием кислоты [13]. Это подтверждается снижением соотношения серы к фосфору, которое колеблется от 1.5 до 2 (табл. 2), и образованием соединений с различными молярными массами.

ИК спектры фракций Д и Е имеют более простую структуру. Вместо трех полос в области

Схема 2.

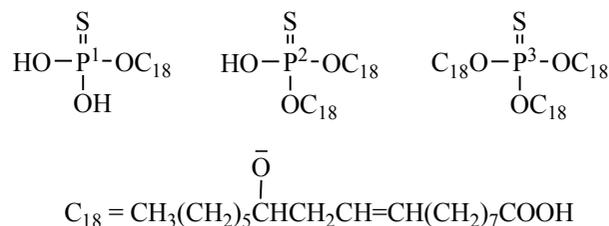
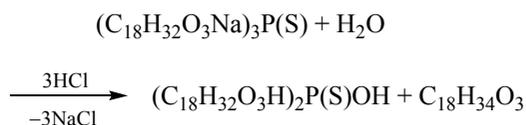


Схема 3.



1735–1560 см⁻¹ наблюдается полоса свободной карбоксильной группы при 1710 см⁻¹. Интенсивность полосы колебаний связи P=S [14] снижается, и появляется полоса колебаний связи P=O при 1282 см⁻¹ [18], т. е. после взаимодействия фракций Д и Е с поверхностью силикагеля протекает гидролиз с перераспределением атомов в окружении атома фосфора.

Для выяснения строения нерастворимых фракций А и В был проведен гидролиз фракции А 2%-ным раствором соляной кислоты (схема 3) с последующей экстракцией эфиром продукта гидролиза.

После отгонки эфира был выделен продукт гидролиза Ж (найден, %: С 66.9; S 2.9; P 1.9). Из фракции В аналогично получен гидролизат З. По данным гель-хроматографии продукта гидролиза Ж, молекула тиофосфорилпроизводного рицинолевой кислоты разрушается, о чем свидетельствует образование нескольких соединений с различными молярными массами.

В ИК спектре гидролизата Ж появляется полоса С=О в свободной карбоксильной группе

Таблица 2. Элементный состав фракций Д и Е

Фракция	Найдено, %			Выход, %
	С	Р	S	
Д	69.9	1.4	2.2	43.3
Е	69.2	1.5	2.2	25.1

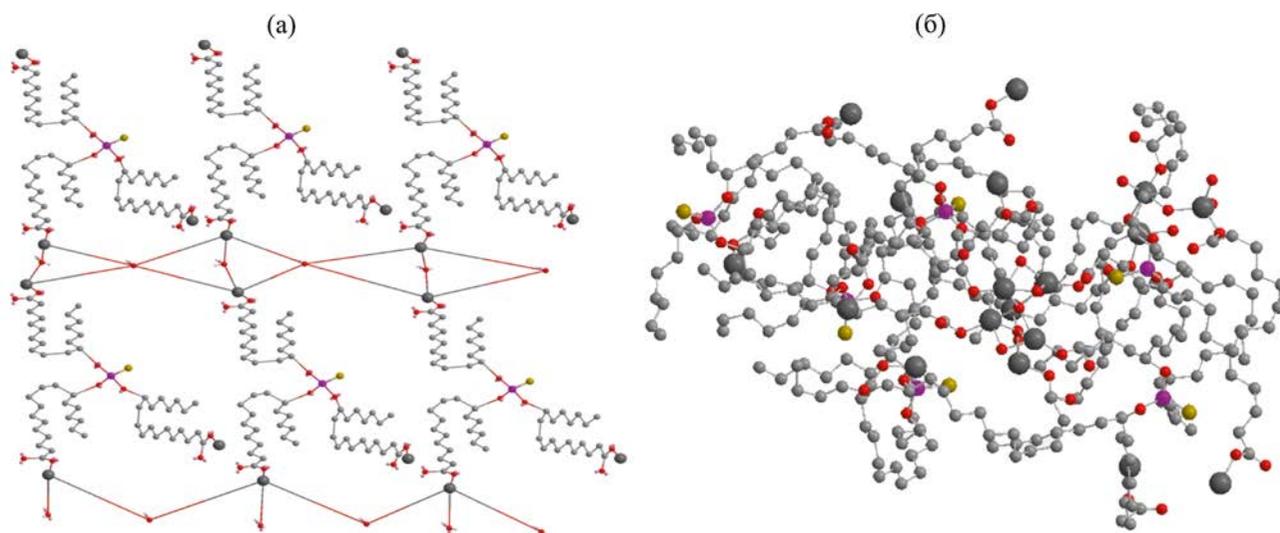


Рис. 3. Структура поли-12O,12O',12O''-тиофосфорилтрис(рицинолеата натрия). (а) – упаковка в двухмерном пространстве, (б) – упаковка в трехмерном пространстве.

при $1708\text{--}1710\text{ см}^{-1}$ в результате разрыва связи (S)P–C(O), а также полоса при $1280\text{--}1290\text{ см}^{-1}$ (связь P=O [18]). В спектрах ЯМР ^{31}P гидролизатов Ж и З наблюдаются сигналы при 63.8, 67.0 м. д. и сигналы меньшей интенсивности при 29, 19, 0.9, 0.36 м. д., которые принадлежат атомам фосфора в различном окружении (схема 4).

Появление в спектре ЯМР ^{31}P сигналов при 26, 20, 19, 0.9, 0.4 м. д. обусловлено протеканием побочных реакций (схема 5) [14, 21, 22]. Присоединение интермедиата HSC_{18} по двойной связи в рицинолеат-ионе [22] приводит к образованию сульфанилпроизводных.

В результате гидролиза или пропускания через слой силикагеля образуются полимеры за счет по-

лиэфирной конденсации [4], при этом получают фрагменты полимерной цепи (рис. 3). Различие полимеров, образовавшихся после гидролиза или хроматографирования, заключается в количестве рицинолеатных групп в брутто-формуле (схема 6).

Таким образом, при взаимодействии тиофосфорилтрихлорида с натриевой солью рицинолевой кислоты в смесях спирт–бензол, 1:1 и 5:1, получены два полимера, которые различаются количеством натрия, уменьшающимся с увеличением соотношения спирт–бензол, и вариантами окружения пятивалентного атома фосфора в тригональной пирамиде. Реакция протекает как по спиртовому гидроксилу, так и по натрийкарбоксигруппе. Полимеры, содержащие натрий, имеют слоистую структуру, легко гидролизуются в слабокислой

Схема 4.

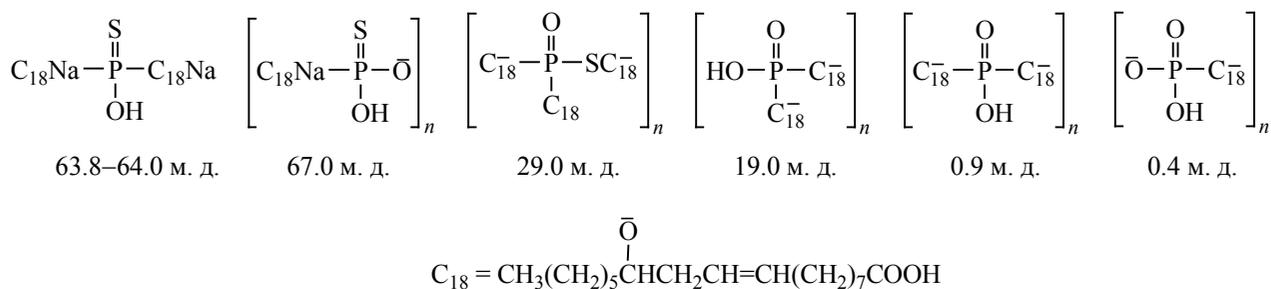


Схема 5.

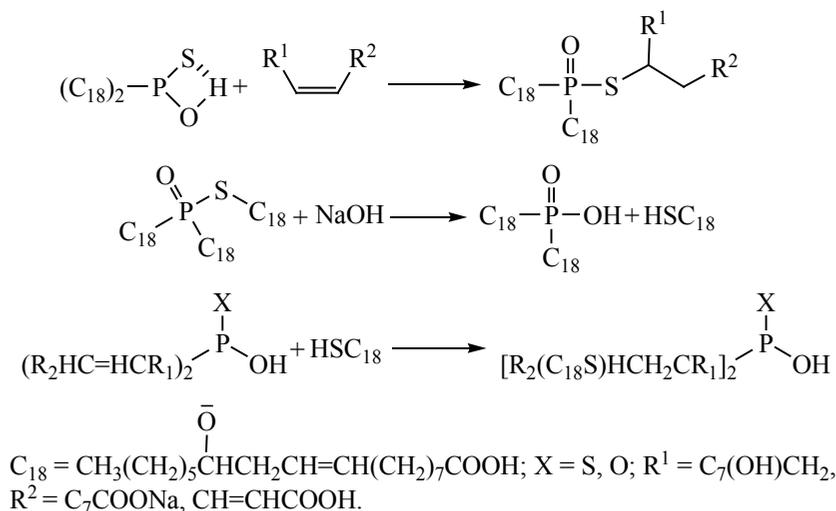
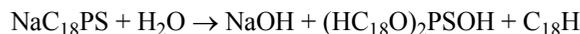
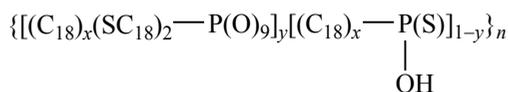


Схема 6.



$$x = 2, 3, 4.$$

Для полимера с $x = 4$, $y = 0.33$ (0.2 до 1) найдено, %: С 70.5; S 1.8; P 1.3; вычислено, %: С 69.9; S 2.2; P 1.5. Для полимера с $x = 6$, $y = 0.5$ найдено, %: С 68.5; S 2.2; P 1.4; вычислено, %: С 68.5; S 2.5; P 1.6.

среде с образованием полимеров с сульфанильными группами, различающихся вариантами окружения атомов фосфора.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реактивы: ацетон (ЧДА), касторовое масло, толуол, диэтиловый эфир – перед синтезом перегоняли, этиловый спирт сушили над металлическим кальцием.

ИК спектры образцов в КВг записаны на приборе PerkinElmer-1000. Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на приборе Advance D-8. Спектры ЯМР записывали на приборе Bruker для ядер ^1H (400.13 МГц), ^{13}C (100.61 МГц) в ДМСО- d_6 . Для гель-хроматографии использовали колонку высотой 1 м и диаметром 1 см. Колонку заполняли полистиролом, сшитым 2% дивинилбензола, элю-

ент – толуол. Калибровку колонки проводили по триметилтрифенилциклотрисилоксану (408 ед.), трис(ацетилацетату) хрома (350 ед.), октавинилциклосилсесквиоксану (632 ед.), октафенилциклосилсесквиоксану (1030 ед.).

Рицинолеат натрия. Использовали касторовое масло высокой чистоты медицинского назначения. К 60 мл (0.058 моль) триглицерида рицинолевой кислоты приливали 100 мл водного раствора щелочи (4.6 г, 0.12 моль) и 200 мл ацетона. Раствор нагревали и перемешивали несколько минут. Если масло не растворялось полностью, добавляли водный раствор NaOH (2.3 г в 50 мл воды). Полученный раствор приливали к 800 мл ацетона. Выпавшие бесцветные кристаллы отделяли вакуумным фильтрованием, промывали ацетоном. После промывания из фильтрата продолжали выпадать кри-

сталлы. Общий выход 15.3 г (85%). Количество натрия определяли обратным титрованием. Найдено, %: С 60.2; Na 6.8. $C_{18}H_{33}NaO_3 \cdot 2H_2O$. Вычислено, %: С 60.6; Na 6.4.

Тиофосфорилтрихлорид. К 62.41 г (0.3 моль) PCl_5 порциями прибавляли 22.2 г пентасульфида дифосфора и нагревали, пока смесь не становилась жидкой. Полученный $PSCl_3$ перегоняли при 120–129°C, затем еще раз при 124–125°C. Выход 80%.

Трис(рицинолеат) тиофосфата. а. В 50 мл спирта растворяли 19.2 г рицинолеата натрия при нагревании до 50°C и интенсивном перемешивании. После полного растворения соли приливали по каплям 3.39 г (0.02 моль) $PSCl_3$, растворенного в 50 мл бензола, в течение 1 ч. Раствор оставляли на 18 ч. Образовавшийся эфир пятивалентного фосфора **1** хорошо растворим в смеси бензол–спирт, 1:1. Осадок хлорида натрия отфильтровывали и взвешивали. Масса хлорида натрия 2.7 г, выход 70%. Растворитель упаривали на роторном испарителе при пониженном давлении, остаток высушивали в вакуумном шкафу до постоянной массы.

б. Реакцию в смеси бензол–спирт, 1:5, проводили аналогично. Смешивали 19.2 г рицинолеата натрия и 250 мл спирта. После полного растворения соли к раствору приливали раствор 3.39 г $PSCl_3$ в бензоле. Раствор оставляли на 18 ч. Образовавшийся эфир пятивалентного фосфора **2** хорошо растворим в смеси бензол–спирт, 1:1. Осадок хлорида натрия отфильтровывали и взвешивали. Масса хлорида натрия 2.7 г, выход 70%. Растворитель упаривали на роторном испарителе при пониженном давлении, остаток высушивали в вакуумном шкафу до постоянной массы.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Шапкин Николай Павлович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4287-8917>

Хальченко Ирина Григорьевна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5541-2200>

Маслова Наталья Валерьевна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1814-0234>

Савченко Вячеслав Георгиевич, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8430-6194>

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Danlami J.M., Arsad A.B., Zaini M.A.A.* // J. Taiwan Inst. Chem. Eng. 2015. Vol. 47. P. 99. doi 10.1016/j.jtice.2014.10.012
2. *Scholz V., da Silva J.N.* // Biomass & Bioenergy. 2008. Vol. 32. N 2. P. 95. doi 10.1016/j.biombioe.2007.08.004
3. *Долгов Б.Н.* // ЖОХ. 1954. Т. 24. С. 861.
4. *Vadgama R.N., Anil A., Lali A.M.* // Heliyon. 2019. N 5. P e01944. doi 10.1016/j.heliyon.2019.e01944
5. *Quinzler D., Mecking S.* // Chem. Commun. 2009. N 36. P. 5400. doi 10.1039/b912294j
6. *Tang D., Liangsheng Q., Zheng J., Weimin C.* // J. Appl. Polymer Sci. 2002. Vol. 84. N 4. P. 709. doi 10.1002/app.10024.abs
7. *Martini N., Schell J.S.* // Plant Oils as Fuels. Berlin: Spinger, 1998. P. 276.
8. *Demirbas A.* // Energy Convers. Manage. 2009. Vol. 50. P. 14. doi 10.1016/j.enconman.2008.09.001
9. *Ma F., Hanna M.A.* // Bioresour. Technol. 1999. Vol. 70. P. 1.
10. *Keera S.T., El Sabagh S.M., Taman A.R.* // Egypt. J. Petrol. 2018. Vol. 27. P. 979. doi 10.1016/j.ejpe.2018.02.007
11. *Boyer F., Post H.J.* // Org. Chem. 1952. Vol. 17. P. 1389. doi 10.1021/jo50010a019
12. Pat. 1918338 (1933). Germany.
13. *Шапкин Н.П., Хальченко И.Г., Маслова Н.В., Грибова В.В., Савченко В.Г.* // Изв. АН. Сер. хим. 2020. № 7. С. 1385; *Shapkin N.P., Khalchenko I.G., Maslova N.V., Gribova V.V., Savchenko V.G.* // Russ. Chem. Bull. 2020. Vol. 69. N 7. P. 1385. doi 10.1007/s11172-020-2913-5
14. *Пурдела Д., Вылчану Р.* Химия органических соединений фосфора. М.: Химия, 1972. 752 с.
15. *Исмаилов В.М., Зыкова Т.В., Москва В.В., Новрузов С.А., Разумов А.И., Ахмедов Ш.Т., Салахутдинов Р.А.* // ЖОХ. 1973. Т. 43. № 6. С. 1247.
16. *Ismailov V.M., Aydin A., Kantaeva M.M.* // Phosphorous, Sulfur, Silicon. 1999. Vol. 149. P. 137. doi 10.1080/10426509908037028

17. *Аллахвердиева Г.Э., Исмаилов В.М., Мамедов И.А., Гасымов Р.А., Ахундова М.А., Юсубов Н.Н.* // *Kimya Problemleri*. 2019. Vol. 17. N 3. P. 450.
18. *Lira L.M., Vasilev D., Pilli R.A., Wessjohann L.A.* // *Tetrahedron Lett*. 2013. Vol. 54. P. 1690. doi 10.1016/j.tetlet.2013.01.059
19. *Казыцина Л.А., Куплетская Н.Б.* Применение ИК, ЯМР-спектроскопии в органической химии. М.: ВШ, 1971. 264 с.
20. *Кутырев Г.А., Каиура А.А., Черкасов Р.А., Пудовик А.Н.* // *ЖОХ*. 1985. Т. 55. Вып. 10. С. 2162.
21. *Кабачник М.И., Мاستрюкова Т.А., Курочкин Н.И.* // *ЖОХ*. 1956. Т. 26. С. 2228.
22. *Оаэ С.* Химия органических соединений серы. М.: Химия, 1975. 512 с.

Thiophosphorus-Containing Sodium Salts of Ricinoleic Acid

N. P. Shapkin^{a,*}, I. G. Khal'chenko^a, N. V. Maslova^a, V. G. Savchenko^a,
E. A. Tokar^{a,b}, and E. M. Zayats^a

^a Far Eastern Federal University, Vladivostok, 690922 Russia

^b Institute of Chemistry, Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences, Vladivostok, 690022 Russia

*e-mail: npshapkin@gmail.com

Received February 24, 2022; revised March 28, 2022; accepted March 29, 2022

The reaction of sodium ricinoleate with thiophosphoryl trichloride under various conditions was studied. At a high concentration of sodium ricinoleate, thiophosphoryl trichloride reacts primarily with the alcohol OH group, and the isolated compound contains a sodium acyl group, which was confirmed by IR, ¹H, ¹³C, ³¹P NMR spectroscopy and elemental analysis data. When the salt solution is diluted 5 times, the reaction proceeds by the mechanism of nucleophilic substitution both on the carboxylate and on the alcohol group. According to gel chromatography data, the molecular weight of the reaction product is close to trisubstituted thiophosphate, the composition and structure of which are confirmed by elemental analysis and IR, ¹H, ¹³C, ³¹P NMR spectroscopy and diffractometry data. During chromatography on silica gel, it decomposes, as during hydrolysis in a slightly acidic medium.

Keywords: sodium ricinoleate, trichlorothiophosphate, nucleophilic substitution mechanism, thiophosphoryl-substituted polyricinoleates

СУПРАМОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА И ВОДОРОДНОЕ СВЯЗЫВАНИЕ N,N'-БИС(ТРИФТОРМЕТИЛСУЛЬФОНИЛ)АМИДОВ ДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

© 2022 г. Н. Н. Чипанина^а, Л. Л. Толстикова^а, Б. А. Шаинян^{а,*}

^а Иркутский институт химии имени А. Е. Фаворского Сибирского отделения Российской академии наук,
ул. Фаворского 1, Иркутск, 664033 Россия

*e-mail: bagrat@iriioch.irk.ru

Поступило в редакцию 11 апреля 2022 г.

После доработки 6 мая 2022 г.

Принято к печати 10 мая 2022 г.

Квантовохимические расчеты N,N'-бис(трифторметилсульфонил)амидов дикарбонновых кислот $\text{TfNHCO}(\text{CH}_2)_n\text{CONHTf}$ ($n = 0-3$) методом DFT позволили оценить их способность к образованию внутримолекулярных водородных связей $\text{NH}\cdots\text{O}=\text{C}$ и $\text{NH}\cdots\text{O}=\text{S}$ в зависимости от длины углеродной цепочки $(\text{CH}_2)_n$. Самосоциаты, формирующие супрамолекулярную структуру соединений в газовой фазе, представляют собой циклические димеры с межмолекулярными связями $\text{NH}\cdots\text{O}=\text{C}$ и $\text{NH}\cdots\text{O}=\text{S}$, не содержащие внутримолекулярных H-связей. По данным ИК спектроскопии, соединения с $n = 3, 4$ в твердом состоянии образуют самоассоциаты со связями $\text{NH}\cdots\text{O}=\text{C}$.

Ключевые слова: сульфонамиды дикарбонновых кислот, супрамолекулярная структура, водородная связь, ИК спектроскопия, квантово-химические расчеты

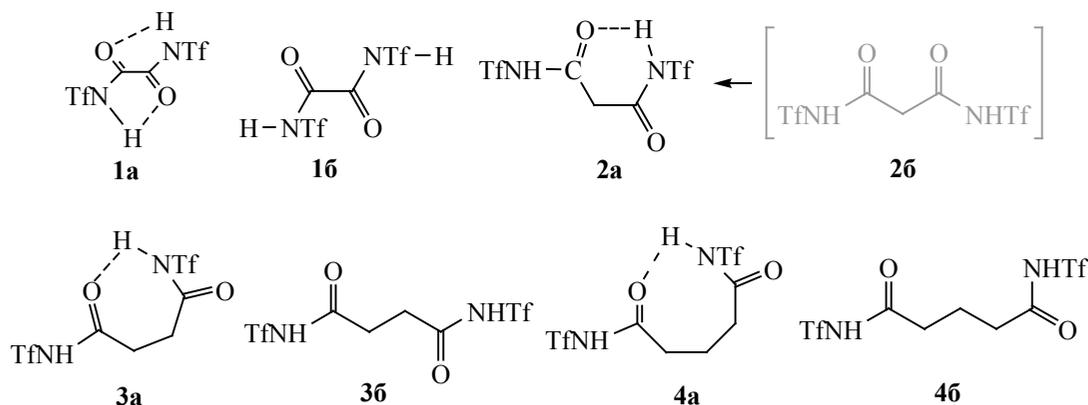
DOI: 10.31857/S0044460X22080108, **EDN:** IPEKUL

Сульфонамиды дикарбонновых кислот и их производные представляют интерес как соединения, содержащие фармакофорные группы [1–5] и способные к образованию хелатных металлокомплексов, которые часто также проявляют биологическую активность [6, 7] и, кроме того, широко используются в каталитических реакциях [8–11]. Наличие в их молекулах центров основности (атомы кислорода SO_2 -групп) и кислотности (NH) дает возможность образования супрамолекулярных структур с межмолекулярными связями $\text{NH}\cdots\text{O}=\text{S}$ как в лигандах, так и в комплексах на их основе. Однако, как было показано, при наличии у атома азота сложноэфирной группы $(\text{CH}_2)_3\text{COOMe}$ в кристалле образуются циклические димеры посредством двух межмолекулярных связей $\text{NH}\cdots\text{O}=\text{C}$ с *транс*-ориентацией атомов в углеродной цепочке

[12]. Наличие в молекуле N-(3-аминопропил)тозил-амида прочных межмолекулярных водородных связей между аминной и сульфонамидной группами стабилизирует конформацию, энергетически невыгодную в комплексе с медью [13]. Это свидетельствует о важной роли межлигандного связывания в супрамолекулярной химии, позволяющего собирать высокоорганизованные ансамбли на основе простых лигандов и осуществлять контроль за селективностью транспорта металла [14].

Наличие перфторированного заместителя у сульфонильной группы повышает кислотность NH-группы [15–17]. У трифламида $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NH}_2$ и его аналогов этот эффект усиливается внутримолекулярными невалентными взаимодействиями и процессами гомо- и гетероассоциации, определяющими супрамолекулярную структуру соедине-

Схема 1.



ний [16, 18]. Введение к атому азота карбонильной группы еще сильнее повышает NH-кислотность. Так, у смешанного имида трифторметансульфоновой и фенилуксусной кислот $\text{TfNHCO(CH}_2\text{)Ph}$ (здесь и далее $\text{Tf} = \text{CF}_3\text{SO}_2$) она на 5–7 ед. pK_a выше, чем у производных трифламида [19]. Методами РСА, ЯМР, ИК спектроскопии и квантово-химических расчетов был выполнен анализ строения ряда бисамидов и показано хорошее совпадение экспериментальных и теоретических результатов [20, 21]. Методом РСА была установлена сэндвичевая структура N-(4-диэтиламиноэтоксibenзил)-бензол-1,4-бис(сульфонамида) в кристалле [22]. Квантово-химический расчет этого соединения показал, что в газовой фазе и водном растворе его структура сохраняется, а газофазная кислотность и основность зависят от конформации.

Полученные ранее N,N'-бис(трифторметансульфонил)амиды $\text{TfNHCO(CH}_2\text{)}_n\text{CONHTf}$ ($n = 3, 4$) [5] способны к образованию внутри- и межмолекулярных водородных связей $\text{NH}\cdots\text{O}=\text{C}$ или $\text{NH}\cdots\text{O}=\text{S}$ и, как следствие, супрамолекулярных структур различного строения. Согласно данным РСА, N,N'-бис(трифторметилсульфонил)глутарамид ($n = 3$) имеет линейную структуру (рис. 1), однако это не исключает образования внутримолекулярно Н-связанных структур в инертной среде.

Целью данной работы был теоретический анализ внутримолекулярных водородных связей $\text{NH}\cdots\text{O}=\text{C}$ и $\text{NH}\cdots\text{O}=\text{S}$ в молекулах N,N'-бис(трифторметилсульфонил)амидов дикарбоновых кислот

1–4 ($n = 0–3$, схема 1) на основе геометрических параметров и энергетических характеристиках молекул, и установление строения образуемых ими циклических и цепочечных димеров, формирующих их супрамолекулярную структуру. Основным методом исследования явились квантовохимические расчеты методом DFT, а также ИК спектроскопия в твердом состоянии, в пленке и в растворе.

Учитывая, что изучаемые соединения отличаются длиной цепочки, соединяющей два амидных остатка, стоит отметить предельную длину метиленовой цепочки $(\text{CH}_2)_n$, $n = 5$, недавно установленную на примере водородной связи $\text{OH}\cdots\text{O}=\text{C}$, за которой образованием внутримолекулярной Н-связи можно пренебречь [23].

Для сравнения со структурами 1a–4a, содержащими внутримолекулярные Н-связи $\text{NH}\cdots\text{O}=\text{C}$, мы попытались рассчитать их конформеры, содержащие аналогичные связи $\text{NH}\cdots\text{O}=\text{S}$. Однако, при оптимизации геометрии амида 1 с *s-cis*-ориентацией групп $\text{C}=\text{O}$, подготовленного к замыканию в

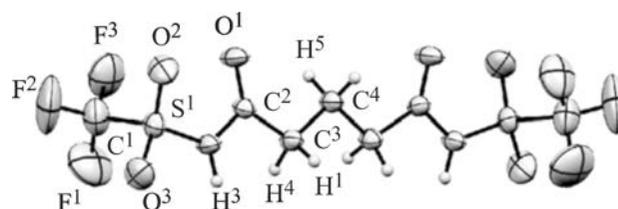


Рис. 1. Общий вид молекулы N,N'-бис(трифторметилсульфонил)глутарамид в кристалле [5].

Таблица 1. Относительные энергии ΔE , свободные энергии ΔG и длины внутримолекулярных водородных связей $d_{\text{NH}\cdots\text{O}}$ в мономерных молекулах амидов **1–4**

Амид	ΔE , ккал/моль	ΔG , ккал/моль	$d_{\text{NH}\cdots\text{O}}$, Å
1a	0	0	2.229
1б	5.77	6.40	–
2a			1.948
2б			–
3a	0	0	2.028
3б	0.85	–2.74	–
4a	0	0	2.035
4б	1.22	–0.51	–

7-членный цикл связью $\text{NH}\cdots\text{O}=\text{S}$, все равно образуется связь $\text{NH}\cdots\text{O}=\text{C}$, как в структуре **1a**. В аналогичных конформерах амидов **2–4** слабые внутримолекулярные водородные связи $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}=\text{S}$ сохраняются (2.147, 2.121 и 2.141 Å соответственно), но они также менее выгодны, чем в случае структур **2a**, **3a** и **4a** на 1.36, 1.16 и 3.28 ккал/моль соответственно. В связи с этим, $\text{NH}\cdots\text{O}=\text{S}$ -связанные мономерные амиды были исключены из рассмотрения. Относительные энергии и длины водородных связей $d_{\text{NH}\cdots\text{O}}$ в конформерах **a** и **б** амидов **1–4** приведены в табл. 1.

Структура с двумя внутримолекулярными водородными связями возможна только при $n = 0$ (**1a**), при этом она практически плоская, тогда как в структуре **1б** амидные фрагменты почти ортогональны друг к другу. Структура **2б** была выбрана как фрагмент, способный к образованию межмолекулярных водородных связей (схема 2), но в мономерной форме она должна дестабилизироваться отталкиванием однонаправленных диполей карбонильных групп. Действительно, она не отвечает минимуму на поверхности потенциальной энергии и в ходе оптимизации геометрии за счет вращения вокруг связи $\text{CH}_2-\text{C}=\text{O}$ превращается в H -связанный конформер **2a** с наиболее короткой водородной связью. Оптимизация геометрии с учетом влияния полярности среды методом РСМ (в ДМСО) приводит к структуре без водородных связей и с близким к ортогональному расположением карбонильных групп. В структурах **3** и **4** выигрыш в энергии за счет образования H -связи мал, ~ 1 ккал/моль, а за счет напряжений, возникающих

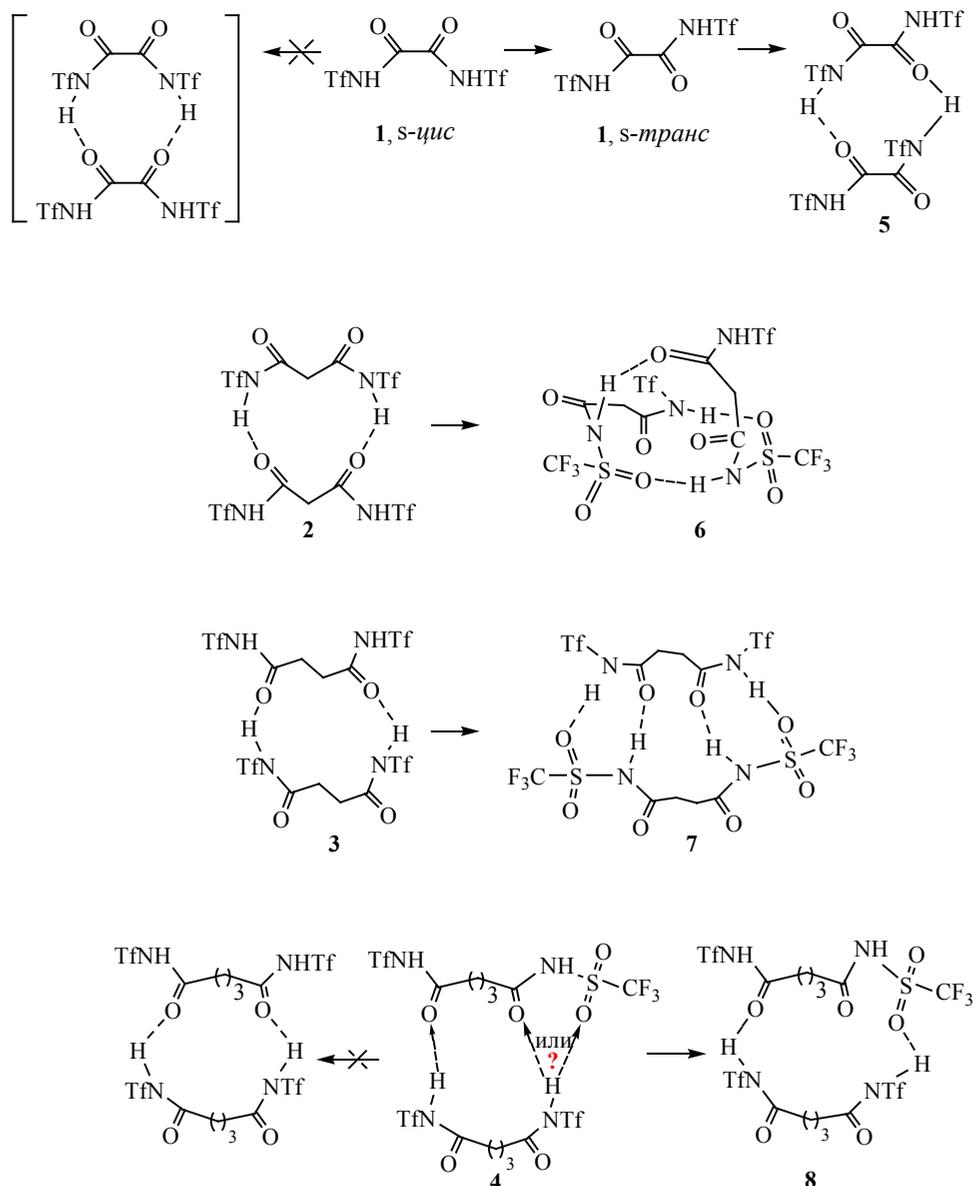
в цикле, замкнутом H -связью, потери энтропии перекрывают этот выигрыш и с точки зрения свободной энергии образование внутримолекулярной водородной связи невыгодно. Это наводит на мысль о целесообразности рассмотрения альтернативного пути взаимодействия кислотного NH и основного $\text{C}=\text{O}$ центров за счет образования межмолекулярных ассоциатов на примере димеров соединений **1–4**.

Строение димеров **5–8**, приведенных на схеме 2, определяется балансом между числом и относительной энергией внутри- и межмолекулярных водородных связей, потерями энтропии за счет ассоциации и изменением конформации мономеров. Последний эффект проявляется при попытке сформировать C_S -симметричный димер из *s*-*цис*-конформера амида **1**, в котором доноры (NH) и акцепторы ($\text{C}=\text{O}$) водородных связей, на первый взгляд, ориентированы наиболее подходящим образом; однако в ходе оптимизации геометрии образуется *s*-*транс*-конформер, приводя к образованию димера **5**, имеющего ось симметрии C_2 , а не плоскость симметрии C_S .

Еще более ярким примером является амид **2**, который в ходе оптимизации геометрии полностью перестраивается, образуя бициклический димер **6** с двумя $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}=\text{S}$ и одной несколько более короткой $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}=\text{C}$ межмолекулярными водородными связями.

Формирование межмолекулярных водородных связей $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}=\text{S}$ наблюдается и при оптимизации геометрии димера амида **3** с сульфонильными атомами кислорода и NH протонами, изначально уда-

Схема 2.

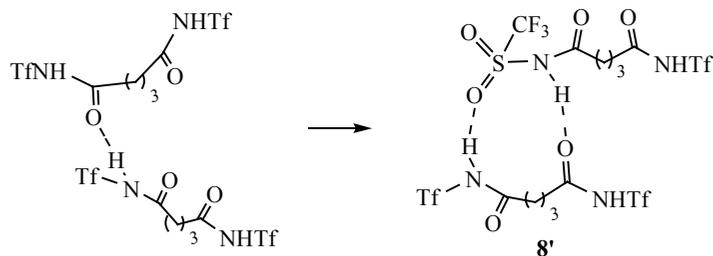


ленными на ~ 4 Å, но в оптимизированной структуре образующими димер **7** с двумя N–H \cdots O=S и двумя N–H \cdots O=C водородными связями.

Наконец, амид **4** образует димер **8** с одной NH \cdots O=C и одной NH \cdots O=S водородными связями (схема 2). Очевидно, это связано с геометрическим фактором, а именно, с большим расстоянием между NH-протонами, чем между карбонильными

группами в молекуле мономера, и, как следствие, смещением NH-протона к сульфонильному атому кислорода при ассоциации. Однако, оказалось, что если взять в качестве стартовой геометрии димерного фрагмента амида **4** из данных РСА, в котором линейные мономеры связаны одной NH \cdots O=C водородной связью и ориентированы почти перпендикулярно друг к другу, то при оптимизации

Схема 3.



образуется более стабильный циклический димер **8'**, который также содержит одну $\text{NH}\cdots\text{O}=\text{C}$ и одну $\text{NH}\cdots\text{O}=\text{S}$ водородные связи, но, в отличие от структуры **8**, в одном из мономеров Н-донорный (NH) и Н-акцепторный центры ($\text{S}=\text{O}$) принадлежат одному трифламидному фрагменту (схема 3). Энергии димеризации, вычисленные как $\Delta E(\Delta G) = E(G)_{\text{димер}} - 2E(G)_{\text{мономер}}$, приведены в табл. 2.

ИК спектры были получены для диамида **4** и его гомолога $\text{TfNHCO}(\text{CH}_2)_4\text{CONHTf}$ **9** в KBr, в пленке, полученной испарением раствора ацетонитрила на крышках из KBr, и в растворе ацетонитрила. Полосы $\nu(\text{NH})$ в спектрах пленки наблюдаются при 3149 (**4**) и 3172 cm^{-1} (**9**) и имеют высокочастотное плечо при 3218 и 3210 cm^{-1} , соответственно. Низкие значения частот свидетельствуют об участии групп NH в образовании самоассоциатов с межмолекулярными связями $\text{NH}\cdots\text{O}=\text{C}$ более прочными у соединения **4**. При образовании связей $\text{NH}\cdots\text{O}=\text{S}$ в спектрах производных трифламида полосы $\nu(\text{NH})$ наблюдаются в более высокочастотном интервале 3280–3320 cm^{-1} [24]. Нужно отме-

тить, что в спектре соединения **4** в таблетке KBr, соотношение интенсивностей основной полосы и ее плеча меняется на обратное при сохранении их частот, тогда как спектр соединения **9** остается неизменным. Дублетный характер полос в спектрах соединения **4** может быть связан с образованием Н-связей одного типа, но отличающихся прочностью при различной ориентации компонентов ассоциата. Интенсивная полоса $\nu(\text{C}=\text{O})$ в спектрах обоих соединений имеет практически одинаковую частоту, 1732 и 1734 cm^{-1} , а в растворах MeCN наблюдается ее высокочастотный сдвиг до 1756 cm^{-1} за счет разрыва межмолекулярной связи $\text{NH}\cdots\text{O}=\text{C}$ под действием основного растворителя. При этом полосы $\nu(\text{NH})$, наблюдаемые в спектрах твердых образцов, в спектрах растворов исчезают. Таким образом, данные ИК спектроскопии согласуются с данными РСА для соединения **4**, а также свидетельствуют о наличии межмолекулярных связей $\text{NH}\cdots\text{O}=\text{C}$ в ассоциатах соединения **9** в твердом состоянии.

Таблица 2. Энергии ΔE , свободные энергии ΔG димеризации и длины водородных связей $d_{\text{NH}\cdots\text{O}}$ в молекулах димеров **5–8**

Димер	ΔE , ккал/моль	ΔG , ккал/моль	$d_{\text{NH}\cdots\text{O}=\text{C}}$, Å	$d_{\text{NH}\cdots\text{O}=\text{S}}$, Å
5	-7.06	-4.14	1.928	-
			1.993	
6	-9.03	-5.42	1.863	1.944
				1.981
7	-19.25	1.11	1.862	1.861
			1.898	1.832
8	-14.72	-0.93	1.892	1.986
8'	-15.58	0.38	1.877	1.974

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры зарегистрированы на спектрофотометре FTIR Varian 3100. Квантово-химические расчеты мономеров и димеров всех диамидов выполнены с полной оптимизацией геометрии и решением колебательной задачи на уровне теории DFT и гибридным функционалом B3LYP/6-311++G(d,p) с использованием программы Gaussian 09 [25].

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Чипанина Нина Николаевна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6073-1786>

Толстикова Людмила Леонидовна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0530-7429>

Шаинян Баграт Арменович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4296-7899>

ФИНАНСОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант 22-13-00036, спектральные исследования) с использованием оборудования Байкальского аналитического центра коллективного пользования Сибирского отделения РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Б.А. Шаинян является членом редколлегии Журнала Общей Химии. Остальные авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Коновалова С.А., Авдеенко А.П., Санталова А.А. // *ЖОрХ*. 2021. Т. 57. С. 532; *Konovallava S.A., Avdeenko A.P., Santalova A.A.* // *Russ. J. Org. Chem.* 2021. Vol. 57. P. 551. doi 10.1134/S1070428021040084
2. Nagalakshamma V., Varalakshmi M., Umapriya K., Venkataswamy M., Venkataramaiah C., Raju K.T., Chalapathi P.V., Raju C. // *J. Chin. Chem. Soc.* 2020. Vol. 67. P. 1289. doi 10.1002/jccs.201900434
3. Shafique M., Hameed S., Naseer M.M., Al-Masoudi N.A. // *Mol. Divers.* 2018. Vol. 22. P. 957. doi 10.1007/s11030-018-985
4. Saha T., Hossain M.S., Saha D., Lahiri M., Talukdar P. // *J. Am. Chem. Soc.* 2016. Vol. 138. P. 7558. doi 10.1021/jacs.6b01723
5. Толстикова Л.Л., Шаинян Б.А., Стерхова И.В., Беловежец Л.А. // *ЖОрХ*. 2020. Т. 56. С. 83; *Tolstikova L.L., Shainyan B.A., Sterkhova I.V., Belovezhets L.A.* // *Russ. J. Org. Chem.* 2020. Vol. 56. P. 63. doi 10.1134/S107042802001011X
6. Ghosh K., Sarkar T., Samadder A., Khuda-Bukhsh A.R. // *New J. Chem.* 2012. Vol. 36. P. 2121. doi 10.1039/C2NJ40391A
7. Kelly J.K., Henderson W., Nicholson B.K. // *Polyhedron*. 2007. Vol. 26. P. 434. doi 10.1016/j.poly.2006.06.036
8. Bisai A., Prasad B.A.B., Singh V.K. // *Arkivoc*. 2007. P. 20. doi 10.3998/ark.5550190.0008.503
9. Corey E.J., Sarshar S., Lee D.-H. // *J. Am. Chem. Soc.* 1994. Vol. 116. P. 12089. doi 10.1021/ja00105a074
10. Corey E.J., Letaric M.A. // *J. Am. Chem. Soc.* 1995. Vol. 117. P. 9616. doi 10.1021/ja00142a051
11. Cortez N.A., Aguirre G., Parra-Hake M., Somanathan R. // *Tetrahedron Lett.* 2009. Vol. 50. P. 2228. doi 10.1016/j.tetlet.2009.02.183
12. Chanawanno K., Holstrom C., Crandall L.A., Dodge H., Nemykin V.N., Herrick R.S., Ziegler C.J. // *Dalton Transactions* 2016. Vol. 45. P. 14320. doi 10.1039/C6DT02669A
13. White D.J., Cronin L., Parsons S., Robertson N., Tasker P.A., Bisson A.P. // *Chem. Commun.* 1999. P. 1107. doi 10.1039/A902196E
14. Squires C., Baxter C.W., Campbell J., Lindoy L.F., McNab H., Parkin A., Parsons S., Tasker P.A., Wei G., White D.J. // *Dalton Transactions*. 2006. P. 2026. doi 10.1039/B515650P
15. Trepka R.D., Harrington J.K., Belisle J.W. // *J. Org. Chem.* 1974. Vol. 39. P. 1094. doi 10.1021/jo00922a017
16. Shainyan B.A., Tolstikova L.L. // *Chem. Rev.* 2013. Vol. 113. P. 699. doi 10.1021/cr300220h
17. Haas A., Klare C., Betz P., Bruckmann J., Krüger C., Tsay Y.-H., Aubke F. // *Inorg. Chem.* 1996. Vol. 35. P. 1918. doi 10.1021/ic9507934
18. Стерхова И.В., Меццержаков В.И., Чипанина Н.Н., Кухарева В.А., Аксаментова Т.Н., Турчанинов В.К., Шаинян Б.А. // *ЖОХ*. 2006. Т. 76. С. 613; *Sterkhova I.V., Mescheryakov V.I., Chipanina N.N., Kukhareva V.A., Aksamentova T.N., Turchaninov V.K., Shainyan B.A.* // *Russ. J. Gen. Chem.* 2006. Vol. 76. P. 583. doi 10.1134/S1070363206040165
19. Ознобихина Л.П., Чипанина Н.Н., Толстикова Л.Л., Бельских А.В., Кухарева В.А., Шаинян Б.А. // *ЖОХ*. 2009. Т. 79. С. 446; *Oznobikhina L.P., Chipanina N.N., Tolstikova L.L., Bel'skikh A.V., Kukhareva V.A., Shainyan B.A.* // *Russ. J. Gen. Chem.* 2009. Vol. 79. P. 435. doi 10.1134/S1070363209030165
20. Fatima M., Liaqat F., Shabbir M., Ahmad I., Akhter Z., Fatima R., Yousaf S. // *J. Mol. Struct.* 2021. Vol. 1239. P. 130471. doi 10.1016/j.molstruc.2021.130471
21. Żabiński J., Maciejewska D., Kaźmierczak P. // *J. Mol. Struct.* 2009. Vol. 923. P. 132. doi 10.1016/j.molstruc.2009.02.015

22. Remko M., Herich P., Gregán F., Kožisek J. // *J. Mol. Struct.* 2014. Vol. 1059. P. 124. doi 10.1016/j.molstruc.2013.11.047
23. Hubbard T.A., Brown A.J., Bell I.A.W., Cockroft S.L. // *J. Am. Chem. Soc.* 2016. Vol. 138. P. 15114. doi 10.1021/jacs.6b09130
24. Chipanina N.N., Oznobikhina L.P., Sterkhova I.V., Ganin A.S., Shainyan B.A. // *J. Mol. Struct.* 2020. Vol. 1219. P. 128534. doi 10.1016/j.molstruc.2020.128534
25. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Montgomery J.A.Jr., Vreven T., Kudin K.N., Burant J.C., Millam J.M., Iyengar S.S., Tomasi J., Barone V., Mennucci B., Cossi M., Scalmani G., Rega N., Petersson G.A., Nakatsuji H., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J.E. Knox, H.P. Hratchian, J.B. Cross T., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R.E., Yazyev O., Austin A.J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J.W., Ayala P.Y., Morokuma K., Voth G.A., Salvador P., Dannenberg J.J., Zakrzewski V.G., Dapprich S., Daniels A.D., Strain M.C., Farkas O., Malick D.K., Rabuck A.D., Raghavachari K., Foresman J.B., Ortiz J.V., Cui Q., Baboul A.G., Clifford S., Cioslowski J., Stefanov B.B., Liu G., Liashenko A., Piskorz P., Komaromi I., Martin R.L., Fox D.J., Keith T., Al-Laham M.A., Peng C.Y., Nanayakkara A., Challacombe M., Gill P.M.W., Johnson B., Chen W., Wong M.W., Gonzalez C., Pople J.A., Gaussian 09, Revision E.01, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, 2009.

Supramolecular Structure and Hydrogen Bonding of *N,N'*-Bis(trifluoromethylsulfonyl)amides of Dicarboxylic Acids

N. N. Chipanina^a, L. L. Tolstikova^a, and B. A. Shainyan^{a,*}

^a A.E. Favorsky Irkutsk Institute of Chemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Irkutsk, 664033 Russia
*e-mail: bagrat@irioc.irk.ru

Received April 11, 2022; revised May 6, 2022; accepted May 10, 2022

Quantum chemical DFT calculations of dicarboxylic acids *N,N'*-bis(trifluoromethylsulfonyl)amides TfNHCO(CH₂)_nCONHTf (*n* = 0–3) allowed to evaluate their ability to form intramolecular NH···O=C or NH···O=S hydrogen bonds depending on the length of the carbon chain (CH₂)_n. Self-associates forming the supramolecular structure in the gas phase are cyclic dimers with intermolecular NH···O=C or NH···O=S hydrogen bonds, which do not contain intramolecular H-bonds. According to IR spectroscopy data, compounds with *n* = 3, 4 in the solid state form self-associates with NH···O=C bonds.

Keywords: dicarboxylic acids sulfonamides, supramolecular structure, hydrogen bonding, IR spectroscopy, quantum chemical calculations

МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ ТРИС(ТРИМЕТИЛСИЛИЛ)СИЛАНА С ОЗОНОМ

© 2022 г. С. А. Грабовский^{a,*}

^a Уфимский институт химии Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук,
пр. Октября 69, Уфа, 450054 Россия
*e-mail: stas_g@anrb.ru

Поступило в редакцию 7 апреля 2022 г.

После доработки 11 мая 2022 г.

Принято к печати 19 мая 2022 г.

Продуктами низкотемпературного (-90°C) озонлиза трис(триметилсилил)силана являются трис(триметилсилил)силанол и 1,1,1-триметил-2,2-бис(триметилсилокси)дисилан-2-ол. Первичный изотопный эффект в реакции трис(триметилсилил)силана с озоном при -90°C равен 5.5. Значение изотопного эффекта согласуется с теоретически рассчитанным методом B3LYP/6-31+g(2d,p) в рамках механизма отрыва H(D) атома от связи Si–H(D) озоном. Обсуждаются возможные механизмы процесса: радикальный, ионный и внедрение озона по связи Si–H.

Ключевые слова: трис(триметилсилил)силан, озон, кинетический изотопный эффект, квантово-химические расчеты

DOI: 10.31857/S0044460X2208011X, **EDN:** IPHTXX

Гидротриоксиды силанов как интермедиаты озонлиза силанов были предложены более 50 лет назад [1]. Однако их изучение было продолжено только в последние несколько десятилетий, всплеск интереса был связан с образованием синглетного кислорода при их распаде [1–4]. В некоторых случаях выход $^1\text{O}_2$ близок к количественному [5].

Методом низкотемпературной спектроскопии ЯМР было зафиксировано образование гидротриоксидов силанов при озонлизе [3, 6, 7]. Сигнал протона группы ОООН находится в слабом поле (14–12 м. д.), его положение не изменяется с разбавлением, и он необратимо исчезает при повышении температуры. Аналогичное положение сигнала гидротриоксидного протона в спектре ЯМР ^1H наблюдается для гидротриоксидов алканов, альдегидов и ацеталей [8, 9].

Механизм образования гидротриоксидов силанов не вполне ясен. Высказано несколько пред-

положений [8, 9]: радикальный отрыв протона с последующей рекомбинацией радикальной пары, внедрение озона по Si–H связи и образование ионной пары в результате переноса электрона с последующей или одновременной миграцией протона (схема 1).

Убедительных доказательств, подтверждающих какой-либо из этих механизмов, на сегодняшний день не представлено. Поэтому в данной работе проведено изучение озонлиза трис(триметилсилил)силана и его монодейтерированного аналога $[(\text{H}_3\text{C})_3\text{Si}]_3\text{SiD}$. Изучены продукты реакции, выполнено квантово-химическое моделирование различных направлений процесса и проведен анализ возможности протекания процесса в рамках обсуждаемых механизмов.

Низкотемпературный озонлиз трис(триметилсилил)силана при -90°C в растворе *n*-гексана приводит к образованию двух продуктов: $[(\text{H}_3\text{C})_3\text{Si}]_3\text{SiOH}$ и 1,1,1-триметил-2,2-бис(триме-

Схема 1.

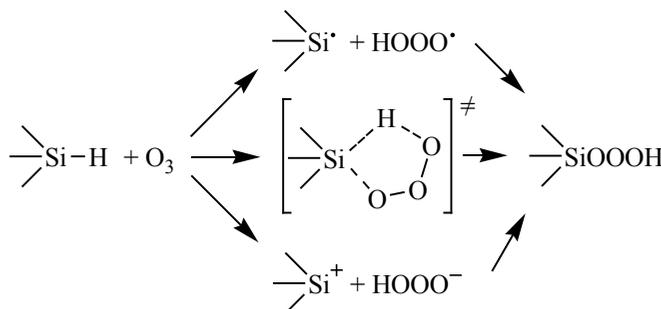
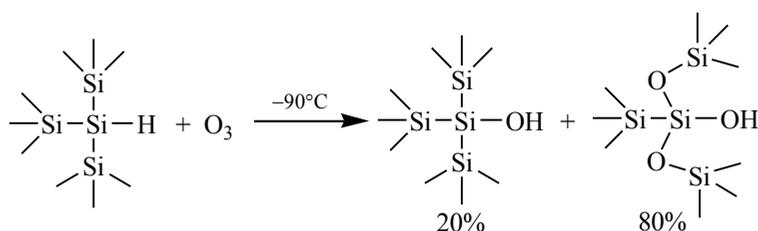


Схема 2.



тилсилокси)дисилан-2-ола (схема 2). Они были идентифицированы методом спектроскопии ЯМР и масс-спектрометрии. Их спектральные характеристики идентичны описанным в литературе [10, 11].

Образование гидротриоксида методом низкотемпературной спектроскопии ЯМР ^1H и обратного титрования с Rh_3P в этом процессе зафиксировано не было. Выход продуктов не зависит от концентрации исходного силана (2.4–0.05 моль/л) и его конверсии. Главный продукт, по-видимому, образуется в результате изомеризации нестабильного гидротриоксида.

Термохимические расчеты, выполненные методом SMD(Hexane)–M06-2X/MG3S, с учетом неспецифического влияния растворителя для предполагаемых направлений процесса представлены на схеме 3. Ионным и ион-радикальным направлением в данном случае можно пренебречь, в виду их высокой эндотермичности [12]. Взаимодействие озона с образованием радикальной пары имеет небольшое отрицательное значение энтальпии, а механизм предполагающий внедрение озона экзотермичен. Исходя из полученных результатов

далее будут рассмотрены реакции озона, предполагающие отрыв атома водорода от силана и внедрение озона по Si–H связи.

На примере трис(триметилсилил)силана были рассчитаны геометрии переходных состояний для отрыва H-атома озонем и реакции внедрения. Геометрии представлены на рис. 1. В случае структу-

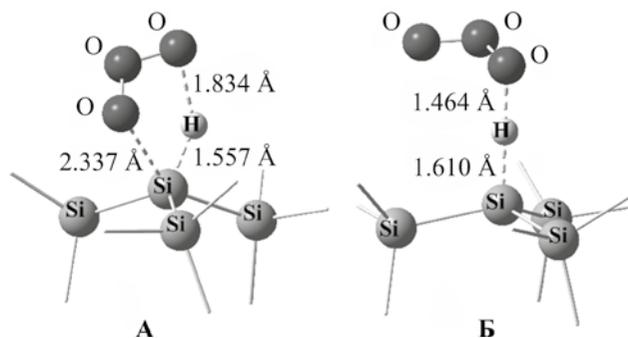
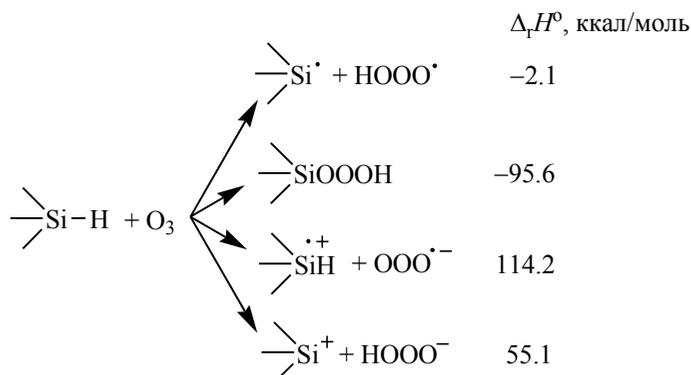


Рис. 1. Геометрии переходных состояний внедрения озона в Si–H связь (А) и отрыва H-атома (Б), полученные методом B3LYP/6-31+G(2d,p) для реакции O_3 и $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiH}$ (метильные группы удалены с целью упрощения восприятия).

Схема 3.



ры **A** происходит перенос атома водорода к крайнему кислороду озона, а его противоположный атом кислорода образует связь с атомом кремния. Для структуры **B** наблюдается переходное состояние типичное для отрыва атома водорода озонем, похожие переходные состояния получены для отрыва H-атома от связи C–H [13].

Термодинамические параметры переходных состояний, представленных на рис. 1, приведены в табл. 1. Они вычислены относительно предреакционного комплекса озона с трис(триметилсилил)силаном. В обоих случаях энергетические барьеры не велики, однако для реакции отрыва H-атома энтальпия активации ниже на 4 ккал/моль, чем для внедрения озона и свободная энергия Гиббса для образования переходного состояния также меньше. Дополнительным критерием, который может помочь в установлении механизма, является кинетический изотопный эффект. Он был эксперимен-

тально определен и рассчитан методом B3LYP/6-31+G(2d,p), результаты приведены в табл. 1. Наиболее хорошее совпадение с экспериментальной величиной кинетического изотопного эффекта дает его моделирование в рамках механизма предполагающего отрыв протона. Внедрение озона по связи Si–H имеет небольшое значение кинетического изотопного эффекта.

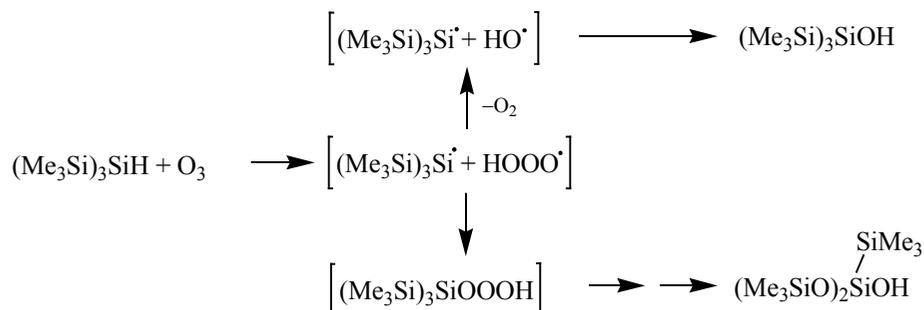
Исходя из полученных данных становится понятно образование двух продуктов. Поскольку, образовавшийся после отрыва атома водорода радикал HOOO• нестабилен и характеризуется слабой связью HO–OO•, прочность которой составляет 2.5–5.3 ккал/моль [14, 15], он может распасться на молекулу кислорода и радикал HO•. Следовательно, схему превращений можно представить, как отрыв атома водорода от силана с последующей рекомбинацией радикалов и изомеризацией нестабильного гидротриоксида (схема 4), предположи-

Таблица 1. Термодинамические параметры переходных состояний взаимодействия [(H₃C)₃Si]SiH и [(H₃C)₃Si]SiD с озонем (рис. 1) и кинетический изотопный эффект, рассчитанный методом B3LYP/6-31+G(2d,p)

Субстрат	Переходное состояние ^a	$\Delta_r H^\ddagger_{183}$, ккал/моль	$\Delta_r G^\ddagger_{183}$, ккал/моль	$-\delta_{H/D}\Delta_r G^\ddagger_{183}$, ккал/моль	k_H/k_D (183 K)
[(H ₃ C) ₃ Si]SiH	A	2.0	2.51		
[(H ₃ C) ₃ Si]SiD	A	2.8	3.06	549	4.5
[(H ₃ C) ₃ Si]SiH	B	6.0	9.91		
[(H ₃ C) ₃ Si]SiD	B	6.0	10.00	82	1.3
				Эксперимент	5.5±1.5

^a **A** – внедрение озона; **B** – отрыв H-атома.

Схема 4.



тельно по механизму, аналогичному изомеризации радикалов $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiO}^\bullet$ и $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiOO}^\bullet$, константа скорости этого процесса $>10^8$ л/(моль·с) [16]. В случае триорганосиланов не происходит изомеризация триоксида и он либо гидролизуется с образованием силанола и триоксида водорода, либо распадается с образованием силанола и кислорода [3]. Поэтому однозначно нельзя было утверждать может ли образовываться силанол при взаимодействии силана с озоном. В случае $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiH}$, склонного к образованию силоксанов в результате миграции силильных групп, можно полагать, что $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiOH}$ образуется в результате рекомбинации в клетке растворителя $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si}^\bullet$ и гидроксильного радикала – продукта распада радикала HOOO^\bullet .

Таким образом, на основании изучения продуктов, кинетического изотопного эффекта и квантово-химического моделирования предложен механизм окисления связи Si–H озоном, предполагающий отрыв атома водорода с образованием в клетке растворителя силильного и гидротриоксидного радикала. Рекомбинация этой пары приводит к нестабильному гидротриоксиду, изомеризующемуся в конечный продукт.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Коммерчески доступные реактивы трис(триметилсилил)силан **1** (97%), *транс*-стильбен **2** (96%), *n*-гексан (ОСЧ), 2-метил-2-бромпропан (98%), *n*-ундекан (99%), LiAlD_4 (98%) использовали без дополнительной очистки. Диэтиловый эфир (ЧДА) выдерживали над измельченным NaOH (>24 ч), фильтровали, кипятили с обратным

холодильником над LiAlH_4 в атмосфере аргона и перегоняли непосредственно перед использованием. 1,1,1,3,3,3-Гексаметил-2-(триметилсилил)-трисилан-2d **1D** синтезировали восстановлением трис(триметилсилил)силил бромида [17] LiAlD_4 по известной методике [18]. Спектральные характеристики полученного $[(\text{H}_3\text{C})_3\text{Si}]_3\text{SiD}$ соответствовали описанным ранее [18]. С силанами **1** и **1D** работали в атмосфере аргона, при комнатной температуре они подвергаются автоокислению кислородом воздуха [19].

Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C зарегистрированы на импульсном спектрометре Bruker Avance-III с рабочей частотой 500.13 МГц (^1H) и 125.47 МГц (^{13}C) с использованием 5 мм датчика с Z-градиентом PABBO при постоянной температуре образца 298 К. Хроматографический анализ проводили на газовом хроматографе Hewlett Packard HP5980 (капиллярная колонка ZB-5, *l* 30 м, *d* 0.25 мм, толщина фазы 0.25 мкм; фаза 5% дифенил-, 95% диметилполисилоксан; газ-носитель – гелий).

Окисление проводили в реакторе, представляющем собой склянку Дрекселя диаметром 2 см и длиной 45 см, изготовленную из кварцевого стекла, которая помещалась в высокий сосуд Дьюара с баней, приготовленной из *n*-гексана и жидкого азота (-90°C). Для изучения продуктов реакции в реактор помещали 0.5–2 мл *n*-гексана и 1.5 мл–31 мкл $[(\text{H}_3\text{C})_3\text{Si}]_3\text{SiH}$. Раствор выдерживали 15 мин, затем включали подачу озона на 2–15 мин. По окончании реакции смесь продували аргоном. Анализ на содержание пероксидов проводили по реакции с трифенилфосфином [20]. Спектральные характеристики трис(триметилсилил)силанола и

1,1,1-триметил-2,2-бис(триметилсилокси)дисилан-2-ола соответствовали описанным в работах [10, 11].

Изотопный эффект измеряли в серии параллельных опытов по расходованию исходного силана и *транс*-стильбена. В реактор помещали 2 мл *n*-гексана, точную навеску *транс*-стильбена (~0.4 ммоль) и [(H₃C)₃Si]SiH или [(H₃C)₃Si]SiD (~0.26 ммоль). Полученный раствор выдерживали в реакторе при -90°C в течение 15 мин и включали подачу озона, предварительно выведя озонатор на стационарный режим. Время озонирования составляло 2 мин при производительности озонатора 2.2×10⁻³ ммоль/с. Изотопный эффект рассчитывали по формуле (1).

$$\frac{k_H}{k_D} = \frac{\ln([1]_0 / \Delta[1]) \ln([2^D]_0 / \Delta[2^D])}{\ln([1D]_0 / \Delta[1D]) \ln([2^H]_0 / \Delta[2^H])}, \quad (1)$$

где [1]₀ и [1D]₀ – исходная концентрация [(H₃C)₃Si]SiH и [(H₃C)₃Si]SiD соответственно, Δ[1] и Δ[1D] – изменение концентрации [(H₃C)₃Si]SiH и [(H₃C)₃Si]SiD после озонирования, [2^H]₀ и [2^D]₀ – исходная концентрация *транс*-стильбена в соответствующих экспериментах с [(H₃C)₃Si]SiH и [(H₃C)₃Si]SiD, Δ[2^H]₀ и Δ[2^D]₀ – изменение концентрации *транс*-стильбена в соответствующих экспериментах с [(H₃C)₃Si]SiH и [(H₃C)₃Si]SiD. Концентрацию [(H₃C)₃Si]SiH, [(H₃C)₃Si]SiD и *транс*-стильбена определяли методом ГЖХ, внутренний стандарт – *n*-ундекан.

Все квантово-химические расчеты выполнены с использованием пакета программ Gaussian 09 версия C.01 [21]. Термодинамические расчеты были выполнены с использованием метода M06-2X/MG3S [22], позволяющего получать результаты близкие к экспериментальным для широкого круга соединений [23]. Влияние растворителя учитывалось использованием континуальной модели SMD [24]. Природа оптимизированных структур определялась с помощью анализа собственных значений матрицы Гессе – матрицы вторых производных энергии по координатам, которые рассчитывались аналитически. Энергии для соответствующих

структур, полученных методом M06-2X/MG3S, корректировали с учетом энергий нулевых колебаний, взятых с поправочным коэффициентом 0.977 [25]. Значение кинетического изотопного эффекта рассчитывали методом V3LYP/6-31+G(2d,p) с использованием уравнения (2).

$$k_D/k_H = \text{Exp}(-\delta\Delta G^\ddagger/RT), \quad \delta\Delta G^\ddagger = \Delta G_{H}^\ddagger - \Delta G_{D}^\ddagger, \quad (2)$$

где ΔG_D[‡] и ΔG_H[‡] – свободные энергии Гиббса образования переходного состояния для системы с дейтерием и без соответственно [26].

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Грабовский Станислав Анатольевич, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7754-5389>

БЛАГОДАРНОСТЬ

Автор выражает благодарность С.Л. Хурсану и Р.Л. Сафиуллину (Уфимский институт химии Уфимского федерального исследовательского центра РАН) за советы и плодотворные дискуссии.

ФИНАНСОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена в рамках научно-исследовательских работ Уфимского федерального института химии РАН (№ госрегистрации 122031400201-0) с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Химия» Уфимского исследовательского центра РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Автор заявляет об отсутствии конфликтов интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ouellette R.J., Marks D.L. // J. Organomet. Chem. 1968. Vol. 11. P. 407. doi 10.1016/0022-328X(68)80064-6
2. Corey M E.J., Mehrotra M., Khan A.U. // J. Am. Chem. Soc. 1986. Vol. 108. N 9. P. 2472. doi 10.1021/ja00269a070
3. Plesničar B., Cerkovnik J., Koller J., Kovač F. // J. Am. Chem. Soc. 1991. Vol. 113. N 13. P. 4946. doi 10.1021/ja00013a034
4. Cerkovnik J., Tuttle T., Kraka E., Lendero N., Plesničar B., Cremer D. // J. Am. Chem. Soc. 2006. Vol. 128. N 12. P. 4090. doi 10.1021/ja058065v

5. Халитова Л.Р., Грабовский С.А., Кабальнова Н.Н. // Химия высоких энергий. 2019. Т. 53. № 6. С. 438; Khalitova L.R., Grabovskii S.A., Kabal'nova N.N. // High Energy Chem. 2019. Vol. 53. N 6. P. 435. doi 10.1134/S0018143919060109
6. Koenig M., Barrau J., Hamida N.B. // J. Organomet. Chem. 1988. Vol. 356. N 2. P. 133. doi 10.1016/0022-328X(88)83082-1
7. Тарунин Б.И., Тарунина В.Н., Курский Ю.А. // ЖОХ. 1988. Т. 58. № 5. С. 1060.
8. Шерешовец В.В., Хурсан С.Л., Комиссаров В.Д., Толстиков Г.А. // Усп. хим. 2001. Т. 70. № 2. С. 123; Shereshovets V.V., Khursan S.L., Komissarov V.D., Tolstikov G.A. // Russ. Chem. Rev. 2001. Vol. 70. N 2. P. 105. doi 10.1070/RC2001v070n02ABEH000622
9. Methoden der organische Chemie / Ed. H. Kropf. Stuttgart: J. Wiley & Sons, 1988. Vol. E13. P. 971.
10. Grabovskii S.A., Kabal'nova N.N., Shereshovets V.V., Chatgialiloglu C. // Organometallics. 2002. Vol. 21. N 17. P. 3506. doi 10.1021/om0200095
11. Грабовский С.А., Кабальнова Н.Н. // ЖОХ. 2021. Т. 91. № 12. С. 1874; Grabovskiy S.A., Kabal'nova N.N. // Russ. J. Gen. Chem. 2021. Vol. 91. N 12. P. 2391. doi 10.1134/S1070363221120069
12. Kraka E., Cremer D., Koller J., Plesničar B. // J. Am. Chem. Soc. 2002. Vol. 124. N 28. P. 8462. doi 10.1021/ja012553v
13. Plesničar B., Cerkovnik J., Tekavec T., Koller J. // J. Am. Chem. Soc. 1998. Vol. 120. N 31. P. 8005. doi 10.1021/ja981568z
14. Derro E.L., Sechler T.D., Murray C., Lester M.I.J. // J. Phys. Chem. (A). 2008. Vol. 112. N 39. P. 9269. doi 10.1021/jp801232a
15. Varner M.E., Harding M.E., Vázquez J., Gauss J., Stanton J.F. // J. Phys. Chem. (A). 2009. Vol. 113. N 42. P. 11238. doi 10.1021/jp907262s
16. Zaborovskiy A.B., Lutsyk D.S., Prystansky R.E., Kopylets V.I., Timokhin V.I., Chatgialiloglu C. // J. Organomet. Chem. 2004. Vol. 689. P. 2912. doi 10.1016/j.jorganchem.2004.06.030
17. Kanabus-Kaminska J.M., Hawari J.A., Griller D., Chatgialiloglu C. // J. Am. Chem. Soc. 1987. Vol. 109. N 17. P. 5267. doi 10.1021/ja00251a035
18. Blackwell J.H., Kumar R., Gaunt M.J. // J. Am. Chem. Soc. 2021. Vol. 143. N 3. P. 1598. doi 10.1021/jacs.0c12162
19. Chatgialiloglu C., Guarini A., Guerrini A., Seconi G. // J. Org. Chem. 1992. Vol. 57. N 8. P. 2207. doi 10.1021/jo00034a001
20. Шерешовец В.В., Галиева Ф.А., Шафииков Н.Я., Садыков Р.А., Панасенко А.А., Комиссаров В.Д. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1982. № 5. 1177; Shereshovets V.V., Galieva F.A., Shafikov N.Ya., Sadykov R.A., Panasenko A.A., Komissarov V.D. // Bull. Acad. Sci. USSR. Div. Chem. Sci. 1982. Vol. 31. P. 1050. doi 10.1007/BF00949969
21. 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., Jr. Montgomery J.A., 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., Zayzev 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, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2010.
22. Zhao Y., Truhlar D. G. // Acc. Chem. Res. 2008. Vol. 41. N 2. P. 157. doi 10.1021/ar700111a
23. Zhao Y., Truhlar D.G. // Theor. Chem. Acc. 2008. Vol. 120. P. 215. doi 10.1007/s00214-007-0310-x
24. Alecu I.M., Zheng J., Zhao Y., Truhlar D.G. // J. Chem. Theor. Comput. 2010. Vol. 6. N 9. P. 2872. doi 10.1021/ct100326h
25. Marenich A.V., Cramer C.J., Truhlar D.G. // J. Phys. Chem. (B). 2009. Vol. 113. N 18. P. 6378. doi 10.1021/jp810292n
26. Wiest O., Houk K.N., Black K.A., Thomas B. // J. Am. Chem. Soc. 1995. Vol. 117. N 33. P. 8594. doi 10.1021/ja00138a015

Mechanism of Reaction of Tris(trimethylsilyl)silane with Ozone

S. A. Grabovskii^{a,*}

Ufa Institute of Chemistry, Ufa Federal Research Center of the Russian Academy of Sciences, Ufa, 450054 Russia

**e-mail: stas_g@anrb.ru*

Received April 7, 2022; revised May 11, 2022; accepted May 19, 2022

The products of low-temperature (-90°C) ozonolysis of tris(trimethylsilyl)silane are tris(trimethylsilyl)silanol and 1,1,1-trimethyl-2,2-bis(trimethylsiloxy)disilane-2-ol. The primary isotope effect in the reaction of tris(trimethylsilyl)silane with ozone at -90°C is 5.5. The value of the isotope effect agrees with the theoretically calculated at the B3LYP/6-31+g(2d,p) level of theory within the framework of hydrogen atom abstraction from Si–H(D) bond by ozone. Possible mechanisms of the process are discussed: radical, ionic, and ozone insertion into the Si–H bond.

Keywords: tris(trimethylsilyl)silane, ozone, kinetic isotope effect, oxidation, quantum chemical calculations

N-[ХЛОР(ДИМЕТИЛ)СИЛИЛМЕТИЛ]-N-МЕТИЛАМИД ПИВАЛЕВОЙ КИСЛОТЫ: СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ

© 2022 г. Н. Ф. Лазарева^{а,*}, И. В. Стерхова^а

^а Иркутский институт химии имени А. Е. Фаворского Сибирского отделения Российской академии наук,
ул. Фаворского 1, Иркутск, 664033 Россия
*e-mail: nataly_lazareva@irioch.irk.ru

Поступило в редакцию 31 марта 2022 г.

После доработки 6 мая 2022 г.

Принято к печати 10 мая 2022 г.

N-[Хлор (диметил)силилметил]-N-метиламид пивалево́й кислоты синтезирован взаимодействием N-метиламида пивалево́й кислоты с (хлорметил)диметилхлорсиланом в присутствии 1,8-диазабицикло[5.4.0]-ундец-7-ена. Методами мультядерной спектроскопии ЯМР и рентгеноструктурного анализа доказано, что полученное соединение существует в форме (O–Si) хелата с внутримолекулярной дативной связью C=O→Si, длина которой составляет 1.943(1) Å. Энергия дативной связи, по данным QTAИМ-анализа, составляет 17.6 ккал/моль. В кристалле молекулы полученного амида образуют бесконечную зигзагообразную цепь вследствие существования слабых нековалентных взаимодействий (2.884 Å) между атомами хлора и атомами водородов группы NMe соседней молекулы.

Ключевые слова: N-[хлор(диметил)силилметил]-N-метиламид пивалево́й кислоты, (O–Si) хелат, дативная связь, спектроскопия ЯМР, рентгеноструктурный анализ

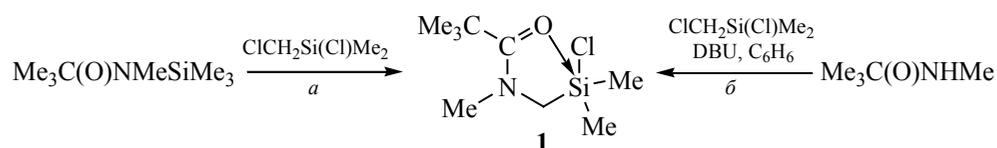
DOI: 10.31857/S00444460X22080121, **EDN:** IPKAKJ

Соединения с пентакоординированным атомом кремния представляют интерес для синтетической, структурной, теоретической химии и химии материалов (см. обзоры [1–6]). Они являются ключевыми интермедиатами в биокаталитических трансформациях и реакциях, используемых в промышленности [7–11]. Несмотря на то, что первые представители (O–Si) хелатных соединений с координационным узлом C=O→SiC₃X [X = Hal, TfO и RC(O)O] с дативной связью C=O→Si были синтезированы в конце 70-х годов прошлого века, актуальность их исследования не вызывает сомнений. В последнее десятилетие опубликован ряд интересных работ, посвященных синтезу, изучению строения и реакционной способности соединений гипервалентного кремния (см., например, [12–19]). Представители (O–Si) хелатных соединений кремния

являются перспективными объектами при изучении взаимосвязи структура–свойство из-за их структурного разнообразия, стереохимической подвижности и высокой реакционной способности. К настоящему времени среди соединений с координационным узлом C=O→SiC₃Cl наиболее изучены производные N-(силилметил)лактамов, а также амидов уксусной и бензойной кислот [1–3]. Продолжая наши исследования производных N-(силилметил)карбоксамидов [20–22] мы синтезировали N-[хлор(диметил)силилметил]-N-метиламид пивалево́й кислоты и изучили его строение.

Выбор объекта исследования обусловлен тем, что пивалево́я кислота и ее производные широко применяются в синтетической органической и медицинской химии [23–26], проявляют каталитическую [26, 27] и биологическую активность [28, 29]. Как правило, биоизостерическая замена

Схема 1.



атома углерода на атом кремния приводит к повышению биологической активности соединений. В частности, этот эффект обнаружен и у некоторых N-(силилметил)амидов карбоновых кислот [30, 31]. Универсальный и легко доступный метод получения таких соединений основан на реакциях амбифункциональных силанов $\text{ClCH}_2\text{SiMe}_2\text{X}$ либо с амидами карбоновых кислот в присутствии оснований, либо с их O/N-триметилсилильными производными [1–3].

N-[Хлор(диметил)силилметил]-N-метиламид пивалевой кислоты **1** синтезирован двумя способами (схема 1). Первый из них (а), классический способ синтеза подобных (O–Si) хелатных

соединений [1, 2], основан на взаимодействии (хлорметил)диметилхлорсилана с N-триметилсилил-N-метиламидом пивалевой кислоты. Выход соединения **1** составляет 83%. Второй способ (б) основан на реакции N-метиламида пивалевой кислоты с (хлорметил)диметилхлорсиланом в присутствии 1,8-дизабицикло[5.4.0]ундец-7-ена (DBU). Выход соединения **1** в этом случае значительно ниже – 64%, однако этот способ не требует предварительного силирования N-метиламида пивалевой кислоты.

Строение соединения **1** подтверждено методами мультядерной спектроскопии ЯМР и рентгеноструктурного анализа. Сигнал в спектре ЯМР

Таблица 1. Химические сдвиги в спектрах ЯМР ^{29}Si и значение координационного сдвига для N-[хлор(диметил)силилметил]амидов карбоновых кислот $\text{R}^1\text{C}(\text{O})\text{NR}^2\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{Cl}$ (в растворе CDCl_3)

R^1	R^2	δ , м. д.	$\Delta\delta$, м. д. ^a	Ссылка
H	Me	–19.8	42.8	[32]
H	Ph	–9.5	32.5	[32]
Me	Me	–37.6	60.6	[32]
Me	Ph	–34.1	57.1	[32]
Me	CHMe(Ph)	–38.1	61.1	[33]
Me_3C	Me	–44.2	67.2	Данная работа
Me	H	–27.4	50.4	[34]
Ph	H	–26.5 ^b	49.5	[34]
Me	$\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe}$	–34.0	57.0	[32]
Me	$\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$	–30.7	53.7	[32]
Me	$\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}$	–31.1	54.1	[32]
Me	$\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3$	–29.0	52.0	[32]
Me	$\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$	–26.9	49.9	[32]
Me	$\text{CHEtCH}_2\text{OAc}$	–33.5	56.5	[35]
CHMeOAc	Me	–31.6	54.6	[35]
CHPhOAc	Me	–32.0	55.0	[35]
CHMeCl	Me	–33.9	56.9	[35]

^a Si^{IV} ($\text{ClCH}_2\text{SiMe}_2\text{Cl}$, δ 23.0 м. д.) [36].

^b Растворитель (CD_3) $_2\text{C}=\text{O}$.

^{29}Si соединения **1** (-44.2 м. д.) смещен в сильное поле по сравнению с изученными ранее N-[хлор-(диметил)силилметил]амидами карбоновых кислот [3, 32–35] (табл. 1). Для количественной оценки степени дативного взаимодействия $\text{C}=\text{O}\rightarrow\text{Si}$ в соединениях пентакоординированного кремния предложено использовать модуль разности между химическими сдвигами сигнала гипервалентного соединения и сигнала его тетракоординированного аналога в спектрах ЯМР ^{29}Si ($\Delta\delta = \delta_{\text{Si}^{\text{V}}} - \delta_{\text{Si}^{\text{IV}}}$) [3]. Анализ данных (табл. 1) свидетельствует о влиянии природы заместителей амидной группы на степень дативного связывания $\text{C}=\text{O}\rightarrow\text{Si}$. Повышение электронодонорных свойств заместителей, как у атома азота, так и карбонильного атома углерода приводит к его усилению. Сравнение значений $\delta(^{29}\text{Si})$ и $\Delta\delta(^{29}\text{Si})$ для производных уксусной ($\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Me}$) и пивалевой ($\text{R}^1 = \text{Me}_3\text{C}$, $\text{R}^2 = \text{Me}$, соединение **1**) кислот свидетельствует об усилении дативной связи $\text{C}=\text{O}\rightarrow\text{Si}$ в соединении **1**. Причиной этого является более сильный индуктивный эффект *трет*-бутильной группы по сравнению с метильной (значения $\sigma_{\text{I}} = 0.45\sigma^*$ составляют -0.07 и -0.05 соответственно [37]).

Кристаллы соединения **1** для рентгеноструктурного анализа были получены при кристаллизации расплава. В элементарной ячейке соединения **1** содержится одна молекула, молекулярная структура приведена на рис. 1. Основные геометрические характеристики представлены в табл. 2. Атом кремния в молекуле амида **1** имеет искаженную

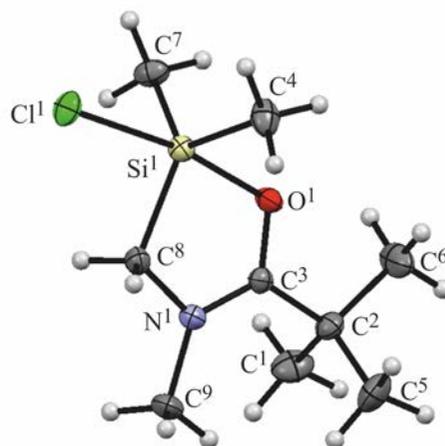


Рис. 1. Общий вид молекулы соединения **1** в кристалле (ORTEP, 50% тепловые эллипсоиды).

тригонально-бипирамидальную конфигурацию, характерную для структур с координационным узлом $\text{C}=\text{O}\rightarrow\text{SiC}_3\text{Cl}$ [38]. Атомы кислорода и хлора занимают аксиальные положения, атомы углерода находятся в экваториальных положениях. (O–Si) Хелатный пятичленный гетероцикл в молекуле **1** почти плоский, выход атома кремния из плоскости кольца составляет 0.02 \AA . Выход атома кремния из экваториальной плоскости направлен в сторону атома хлора и составляет 0.070 \AA . Степень бипирамидальности тригональной бипирамиды (η_{ax}), вычисленная по формуле Тамао [39], равна 89.9%. Степень бипирамидальности тригональной бипи-

Таблица 2. Основные геометрические характеристики соединения **1**

Связь	$d, \text{ \AA}$	Угол	$\varphi, \text{ град}$	Торсионный угол	$\theta, \text{ град}$
$\text{Si}^1\text{--C}^7$	1.862(2)	$\text{C}^7\text{Si}^1\text{C}^4$	119.5(1)	$\text{Si}^1\text{O}^1\text{C}^3\text{N}^1$	2.5(2)
$\text{Si}^1\text{--C}^4$	1.867(2)	$\text{C}^7\text{Si}^1\text{O}^1$	91.1(1)	$\text{Si}^1\text{O}^1\text{C}^3\text{C}^2$	$-176.5(1)$
$\text{Si}^1\text{--C}^8$	1.887(2)	$\text{C}^4\text{Si}^1\text{O}^1$	90.3(1)	$\text{C}^6\text{C}^2\text{C}^3\text{O}^1$	$-0.6(2)$
$\text{Si}^1\text{--O}^1$	1.943(1)	$\text{C}^8\text{Si}^1\text{O}^1$	82.8(1)	$\text{C}^1\text{C}^2\text{C}^3\text{O}^1$	$-118.9(2)$
$\text{Si}^1\text{--Cl}^1$	2.325(1)	$\text{C}^7\text{Si}^1\text{Cl}^1$	93.4(1)	$\text{C}^5\text{C}^2\text{C}^3\text{O}^1$	117.2(2)
$\text{O}^1\text{--C}^3$	1.275(2)	$\text{O}^1\text{Si}^1\text{Cl}^1$	170.9(1)	$\text{C}^6\text{C}^2\text{C}^3\text{N}^1$	$-179.5(2)$
$\text{C}^1\text{--C}^2$	1.533(2)	$\text{C}^3\text{O}^1\text{Si}^1$	115.1(1)	$\text{C}^1\text{C}^2\text{C}^3\text{N}^1$	62.2(2)
$\text{C}^2\text{--C}^3$	1.527(2)	$\text{C}^3\text{C}^2\text{C}^1$	111.3(1)	$\text{O}^1\text{C}^3\text{N}^1\text{C}^9$	$-178.7(2)$
$\text{C}^2\text{--C}^6$	1.532(2)	$\text{O}^1\text{C}^3\text{N}^1$	116.9(1)	$\text{C}^2\text{C}^3\text{N}^1\text{C}^9$	0.1(2)
$\text{C}^2\text{--C}^5$	1.540(2)	$\text{O}^1\text{C}^3\text{C}^2$	118.1(1)	$\text{C}^3\text{N}^1\text{C}^8\text{Si}^1$	0.9(2)
$\text{C}^3\text{--N}^1$	1.322(2)	$\text{N}^1\text{C}^3\text{C}^2$	125.0(1)	$\text{C}^7\text{Si}^1\text{C}^8\text{N}^1$	87.2(1)
$\text{N}^1\text{--C}^9$	1.460(2)	$\text{C}^3\text{N}^1\text{C}^9$	129.2(1)	$\text{O}^1\text{Si}^1\text{C}^8\text{N}^1$	0.3(1)
$\text{N}^1\text{--C}^8$	1.470(2)	$\text{N}^1\text{C}^8\text{Si}^1$	110.0(1)	$\text{Cl}^1\text{Si}^1\text{C}^8\text{N}^1$	$-179.9(1)$

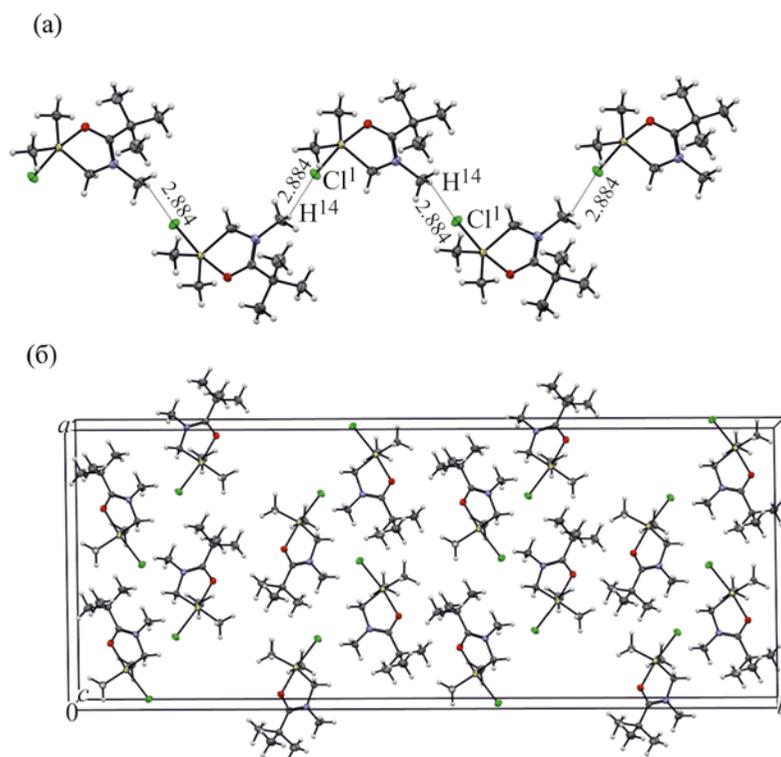
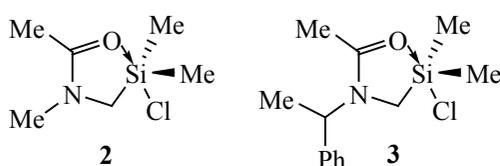


Рис. 2. Короткие контакты $\text{Cl}\cdots\text{H}-\text{C}$ в кристалле соединения **1** (а) и упаковка молекул в кристалле, вид вдоль оси $0c$ (б).

рамыды (η_c) вычислена по уточненной формуле Тамао–Кано [40] и составляет 98.9%. Величина угла ClSiO отличается от линейного угла (180°) почти на 10° [$170.9(1)^\circ$]. Следует отметить, что длины связей аксиального фрагмента $\text{Si}-\text{Cl}$ [$2.325(1) \text{ \AA}$] и $\text{Si}-\text{O}$ [$1.943(1) \text{ \AA}$] в соединении **1** типичны для координации [3+2] тригональной бипирамиды [41] и лежат в интервале значений, характерных для соединений кремния с координационным узлом $\text{C}=\text{O}\rightarrow\text{SiC}_3\text{Cl}$: N-метил-N-(диметилхлорсилилметил)ацетамида **2** [14] и N-(1-фенил)этил-N-(диметилхлорсилилметил)-ацетамида **3** [42] (схема 2, табл. 3).

Схема 2.



Кристаллическая структура соединения **1** формируется за счет слабых нековалентных взаимодействий, молекулы соединений образуют длинную зигзагообразную цепочку за счет коротких контактов $\text{Cl}^1\cdots\text{H}^{14}$ между атомами хлора и водорода группы NMe соседних молекул (рис. 2), длина которых составляет 2.884 \AA .

AIM-Анализ широко используется для оценки энергии слабых взаимодействий, в том числе дативных связей $\text{O}\rightarrow\text{Si}$ и $\text{N}\rightarrow\text{Si}$ в соединениях пентакоординированного кремния [43–47]. Топологические свойства критических точек связи $\text{O}\rightarrow\text{Si}$ [электронная плотность $\rho(r_c)$, лапласиан электронной плотности $\nabla^2\rho(r_c)$, плотность потенциальной энергии $-V(r_c)$] в соединениях **1–3** приведены в табл. 4. Энергия координационной связи оценивалась по формулам Эспинозы [$E = 1/2V(r_c)$] [48] и Афонина [$E' = 0.277 \cdot V(r_c) - 0.45$] [49].

Значения электронной плотности $\rho(r_c)$ в критической точке связи $\text{Si}-\text{O}$ составляет 0.068 , 0.068 и 0.062 ат. ед. в амидах **1**, **2** и **3** соответственно, что

Таблица 3. Геометрические параметры аксиального фрагмента соединения **1** и родственных соединений **2** и **3**

Соединение	$d, \text{Å}$		$\text{OSiCl}, \text{град}$	Σ_{eq}	$\eta_e, \%$	$\eta_{\text{ax}}, \%$	Ссылка
	$\text{O} \rightarrow \text{Si}$	$\text{Si}-\text{Cl}$					
1	1.943(1)	2.325(1)	170.88	359.68	98.9	89.9	Данная работа
2	1.945(2)	2.307(1)	170.69	359.76	99.0	90.4	[14]
3	1.974(3)	2.307(1)	170.79	359.81	99.4	92.4	[42]

Таблица 4. Топологические свойства критических точек связи Si–O: длины связей, электронная плотность, лапласиан электронной плотности, плотность потенциальной энергии и энергия координационной связи Si←O в соединениях **1–3**^a

Соединение	$d_{\text{O} \rightarrow \text{Si}}, \text{Å}$	$\rho(r_c), \text{ат. ед.}$	$\rho_b, e/\text{Å}^3$	$\nabla^2\rho(r_c), \text{ат. ед.}$	$-V(r_c), \text{ат. ед.}$	$E, \text{ккал/моль}$	$E', \text{ккал/моль}$
1	1.943(1)	0.068	0.441	0.2413	0.1040	32.63	17.62
2	1.945(1)	0.068	0.441	0.2409	0.1042	32.69	17.66
3	1.974(1)	0.062	0.401	0.2004	0.0937	29.40	15.83

^a Коэффициент для перевода ат. ед. в $e/\text{Å}^3$ равен 6.478 [50].

на 0.006–0.015 ат. ед. меньше, чем в изученных нами ранее N-[(трифторсилил)метил]карбоксамиды (0.074–0.077) [23], и близко к значениям $\rho(r_c)$ в N-{[дифтор(метил)силил]метил}-N-метилацетамиде (0.066 ат. ед.) и N-{[дифтор(метил)силил]метил}бензанилиде (0.061 ат. ед.) [22]. Энергии дативных связей в амидах **1–3**, вычисленные по формуле Эпинозы, составляют 32.63, 32.69 и 29.40 ккал/моль соответственно, что близко к значениям энергии дативной связи в N-[дифтор(метил)силил]карбоксамиды [22] и на 5–10 ккал/моль ниже по сравнению с N-[(трифторсилил)метил]карбоксамиды [23].

В то же время значения энергии в критической точке связи, оцененные по классическому уравнению Эпинозы [48], являются завышенными, что показано в недавних работах [45, 51]. Были предложены другие уравнения для оценки энергии связи в критической точке, в том числе уравнение Афонина [49], согласно которому, энергия дативных связей O→Si в соединениях **1–3** составляет ~16–17 ккал/моль.

В результате исследования синтезирован N-[хлор(диметил)силилметил]-N-метиламид пивалевой кислоты, его строение изучено методами мультядерной спектроскопии ЯМР и РСА. Сравнение значений $\delta(^{29}\text{Si})$ и $\Delta\delta(^{29}\text{Si})$ близких по стро-

ению N-[хлор(диметил)силилметил]-N-метиламидов уксусной и пивалевой кислот свидетельствует об усилении дативной связи C=O→Si в полученном соединении. Причиной этого является более сильный индуктивный эффект *трет*-бутильной группы по сравнению с метильной (σ^* составляет –0.30 и 0.00 соответственно). Длины дативных связей C=O→Si в N-[хлор(диметил)силилметил]-N-метиламидах уксусной и пивалевой кислот близки и составляют 1.945(2) и 1.943(1) Å соответственно. Однако связь Si–Cl в N-[хлор(диметил)силилметил]-N-метиламиде пивалевой кислоты длиннее на 0.018 Å, чем в соответствующем амиде уксусной кислоты [2.325(1) и 2.307(1) Å соответственно]. Кристаллическая структура N-[хлор(диметил)силилметил]-N-метиламида пивалевой кислоты формируется за счет слабых нековалентных взаимодействий $\text{Cl}^1 \cdots \text{H}^{14}$, и длина этого контакта составляет 2.884 Å. Энергия дативной связи O→Si в данном соединении, по данным QTAИМ-анализа, составляет 17.6 ккал/моль.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ^1H , ^{13}C , ^{29}Si записаны на спектрометре Bruker DPX 400 (400.13, 100.61 и 79.5 МГц соответственно) с циклогексаном или $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{O}$ в качестве внутреннего стандарта. ИК спектры заре-

гистрированы на ИК Фурье-спектрометре Varian 3100. Элементный анализ выполнен на автоматическом анализаторе CHNS Thermo Scientific Flash 2000. Температуру плавления определяли с помощью прибора Voetius Block.

Все реакции проводили в тщательно высушенной стеклянной посуде в атмосфере аргона. Перед использованием растворители очищали стандартными методами [52]. CDCl_3 перед использованием перегоняли над гидридом кальция и хранили над молекулярными ситами 4Å.

N-[Хлор(диметил)силилметил]-N-метиламид пивалеовой кислоты (1). а. К раствору N-триметилсилил-N-метиламида пивалеовой кислоты [53] (0.94 г, 5 ммоль) в 5 мл *n*-гексана прибавляли раствор (хлорметил)диметилхлорсилана (0.72 г, 5 ммоль) в 3 мл *n*-гексана. Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 2 ч и оставляли на ночь. Осадок отфильтровывали, промывали 2 мл *n*-гексана и сушили в вакууме. Выход 0.92 г (83%), бесцветные кристаллы, т. пл. 62–65°C. ИК спектр (KBr), ν , см^{-1} : 1600 (C=O). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 0.56 с (6H, Me_2Si), 1.30 с (9H, Me_3C), 2.89 с (2H, NCH_2), 3.27 с (3H, MeN). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ_{C} , м. д.: 6.64 (Me_2Si), 27.46 (Me_3C), 36.77 (Me_3C), 38.26 (MeN), 47.54 (NCH_2), 180.19 (C=O). Спектр ЯМР ^{29}Si (CDCl_3): δ_{Si} –44.2 м. д. Найдено, %: C 48.39; H 9.03; N 6.54. $\text{C}_9\text{H}_{20}\text{ClNOSi}$. Вычислено %: C 48.74; H 9.09; N 6.32.

б. К раствору N-метиламида пивалеовой кислоты (0.23 г, 2 ммоль) в бензоле (15 мл) добавляли DBU (0.31 г, 2 ммоль), и смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 2 ч. После охлаждения до 5°C добавляли раствор (хлорметил)диметилхлорсилана (0.27 г, 2 ммоль) в 5 мл бензола. Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 60 мин. Осадок гидрохлорида DBU отфильтровывали и промывали бензолом (2×2 мл). Объединенный фильтрат упаривали до 2/3 объема и добавляли 2 мл *n*-гексана. Реакционную смесь выдерживали при комнатной температуре в течение 24 ч. Образовавшийся осадок отфильтровывали и сушили в вакууме. Выход 0.28 г (64%).

Рентгеноструктурный анализ выполнен на дифрактометре Bruker D8 Venture с излучением

MoK_α (λ 0.71073) с использованием сканирования φ и ω . Структуры расшифрованы и уточнены прямыми методами с использованием комплекса программ SHELX [54]. Данные были скорректированы с учетом эффектов поглощения с использованием метода мультисканирования (SADABS). Неводородные атомы уточнены анизотропно с использованием набора программ SHELX [54].

Кристаллы соединения **1** призматические, размер 0.10×0.20×0.50 мм, $\text{C}_9\text{H}_{20}\text{ClNOSi}$, M 221.80, CCDC 1845006; пространственная группа $Fdd2$, $\theta_{\text{min}}/\theta_{\text{max}} = 2.28/30.10$; параметры элементарной ячейки: a 17.611(2), b 44.722(5), c 6.4887(8) Å, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, V 5110.5(1) Å³, Z 16, $d_{\text{выч}}$ 1.153 г/см³, $F(000)$ 2224, μ 0.362 мм⁻¹; снято 58305 отражений, из них 3739 независимых, 132 уточняемых параметра; R 2.25, R_w (по всем накоплениям) 0.055, критерий согласия по F^2 1.052, $\Delta\rho_{\text{max}}/\Delta\rho_{\text{min}} = 0.179/-0.182$ е/Å³; весовая схема $w = [\sigma^2(F_o^2) + (0.0274P)^2 + 3.1879P]^{-1}$, где $P = (F_o^2 + 2Fc^2)/3$.

Топологический анализ электронной плотности выполнен методом AIM [55] с помощью программы AIMQB (версия 19.10.12) [56] с использованием волновой функции, рассчитанной методом B3LYP/DGDZVP с помощью комплекса программ GAUSSIAN-09 [57] на геометрии, полученной из данных PCA.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Лазарева Наталья Федоровна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0877-9656>

Стерхова Ирина Владимировна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9660-915X>

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена с использованием оборудования Байкальского центра коллективного пользования Сибирского отделения РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kost D., Kalikhman I. The Chemistry of Organic Silicon Compounds. New York: Wiley, 1998. P. 1339.

2. Chuit C., Corriu R.J.P., Reye C., Young J.C. // *Chem. Rev.* 1993. Vol. 93. N 4. P. 1371. doi 10.1021/cr00020a003
3. Негребецкий В.В., Бауков Ю.И. // *Изв. АН. Сер. хим.* 1997. № 11. С. 1912; *Negrebetsky V.V., Baukov Yu.I.* // *Russ. Chem. Bull.* 1997. Vol. 46. N 11. P. 1807. doi 10.1007/BF02503766
4. Rendler S., Oestreich M. // *Synthesis.* 2005. N 11. P. 1727. doi 10.1055/s-2005-869949
5. Wang Y., Li Y., Chen Z. // *Acc. Chem. Res.* 2020. Vol. 53. N 4. P. 887. doi 10.1021/acs.accounts.0c00025
6. Fugel M., Ponomarenko M.V., Hesse M.F., Malaspina L.A., Kleemiss F., Sugimoto K., Genoni A., Röschenhaler G.-V., Grabowsky S. // *Dalton Trans.* 2019. Vol. 48. N 43. P. 16330. doi 10.1039/c9dt02772f
7. Herreros B., Carr S.W., Klinowski J. // *Science.* 1994. Vol. 263. N 5153. P. 1585. doi 10.1126/science.263.5153.1585
8. Сурпук М., Гостынский В., Покора М. // *New J. Chem.* 2019. Vol. 43. N 38. P. 15222. doi 10.1039/c9nj03719e
9. Corriu R.J.P. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2000. Vol. 39. N 8. P. 1376. doi 10.1002/(SICI)1521-3773(20000417)39:8<1376::AID-ANIE1376>3.0.CO;2-S
10. Kameo H., Nakazawa H. // *Chem. Rec.* 2017. Vol. 17. N 3. P. 268. doi 10.1002/tcr.201600061
11. Sarai N.S., Levin B.J., Roberts J.M., Katsoulis D.E., Arnold F.H. // *ACS Cent. Sci.* 2021. Vol. 7. N 6. P. 944. doi 10.1021/acscentsci.1c00182
12. Sohail M., Bassindale A.R., Taylor P.G., Male L., Coles S., Hursthouse M.B. // *Organometallics.* 2011. Vol. 30. N 3. P. 564. doi 10.1021/om1009318
13. Sohail M., Bassindale A.R., Taylor P.G., Korlyukov A.A., Arkhipov D.E., Male L., Coles S.J., Hursthouse M.B. // *Organometallics.* 2013. Vol. 32. N 6. P. 1721. doi 10.1021/om301137b
14. Шипов А.Г., Крамарова Е.П., Мурашева Т.П., Корлюков А.А., Погужих С.А., Тарасенко С.А., Негребецкий В.В., Яковлев И.П., Бауков Ю.И. // *ЖОХ.* 2011. Vol. 81. N 12. P. 1979; *Shipov A.G., Kramarova E.P., Murasheva T.P., Korlyukov A.A., Pogozhikh S.A., Tarasenko S.A., Negrebetskii V.V., Yakovlev I.P., Baukov Yu.I.* // *Russ. J. Gen. Chem.* 2011. Vol. 81. N 12. P. 2428. doi 10.1134/S1070363211120048
15. Николлин А.А., Архипов Д.Е., Шипов А.Г., Крамарова Е.П., Ковальчук Н.А., Корлюков А.А., Негребецкий В.В., Бауков Ю.И., Бессиндейл А.Р., Тейлор П., Боуден А., Быликин С.Ю. // *ХГС.* 2012. № 12. С. 1869; *Nikolin A.A., Arkhipov D.E., Shipov A.G., Kramarova E.P., Koval'chuk N.A., Korlyukov A.A., Negrebetsky V.V., Baukov Yu.I., Bassindale A., Taylor P., Bowden A., Bylikin S.Yu.* // *Chem. Heterocycl. Compd.* 2012. Vol. 47. N 12. P. 1565. doi 10.1007/s10593-012-0949-7
16. Shipov A.G., Kramarova E.P., Fang H., Arkhipov D.E., Nikolin A.A., Bylikin S.Yu., Negrebetsky V.V., Korlyukov A.A., Voronina N.A., Bassindale A.R., Taylor P.G., Baukov Yu.I. // *J. Organometal. Chem.* 2013. Vol. 741–742. P. 114. doi 10.1016/j.jorganchem.2013.05.044
17. Nikolin A.A., Kramarova E.P., Shipov A.G., Baukov Yu.I., Negrebetsky V.V., Korlyukov A.A., Arkhipov D.E., Bowden A., Bylikin S.Yu., Bassindale A.R., Taylor P.G. // *Organometallics.* 2012. Vol. 31. N 14. P. 4988. doi 10.1021/om3002697
18. Negrebetsky V.V., Kramarova E.P., Shipov A.G., Baukov Yu.I., Korlyukov A.A., Arkhipov D.E., Bassindale A.R., Taylor P.G., Bylikin S.Yu. // *J. Organometal. Chem.* 2018. Vol. 872. P. 31. doi 10.1016/j.jorganchem.2018.07.027
19. Корлюков А.А., Архипов Д.Е., Володин А.Д., Негребецкий В.В., Николлин А.А., Крамарова Е.П., Шипов А.Г., Бауков Ю.И. // *Изв. АН. Сер. хим.* 2019. № 1. С. 137; *Korlyukov A.A., Arkhipov D.E., Volodin A.D., Negrebetskii V.V., Nikolin A.A., Kramarova E.P., Shipov A.G., Baukov Yu.I.* // *Russ. Chem. Bull.* 2019. Vol. 68. N 1. P. 137. doi 10.1007/s11172-019-2429-z
20. Lazareva N.F., Sterkhova I.V., Vashchenko A.V. // *J. Mol. Str.* 2021. Vol. 1225. 129130, doi 10.1016/j.molstruc.2020.129130
21. Soldatenko A.S., Sterkhova I.V., Lazareva N.F. // *J. Organometal. Chem.* 2021. Vol. 940. 121788, doi 10.1016/j.jorganchem.2021.121788
22. Солдатенко А.С., Стерхова И.В., Лазарева Н.Ф. // *Изв. АН. Сер. хим.* 2022. № 2. С. 354; *Soldatenko A.S., Sterkhova I. V., Lazareva N.F.* // *Russ. Chem. Bull.* 2022. Vol. 71. № 2. С. 354, doi
23. Flemmich L., Moreno S., Micura R. // *Beilstein J. Org. Chem.* 2021. Vol. 17. P. 2295. Doi 10.3762/bjoc.17.147
24. Sun L., Liu B., Zhao Y., Chang J., Kong L., Wang F., Deng W.-Q., Li X. // *Chem. Commun.* 2021. Vol. 57. N 67. P. 8268. doi 10.1039/d1cc02888j
25. Zhang Y., Lin V., Li Z., Qin L., Wena H. // *J. Label Compd. Radiopharm.* 2010. Vol. 53. N 4. P. 183. doi 10.1002/jlcr.1747
26. Xu N., Shi W., Liao D.-Z., Yan S.-P., Cheng P. // *Inorg. Chem.* 2008. Vol. 47. N 19. P. 8748. doi 10.1021/ic800623v
27. Lafrance M., Fagnou K. // *J. Am. Chem. Soc.* 2006. Vol. 128. N 51. P. 16496. doi 10.1021/ja067144j
28. Breslin H.J., Kukla M.J., Tuman R.W., Rebarchak M.C., Bowden C.R. // *J. Med. Chem.* 1993. Vol. 36. N 11. P. 1597. doi 10.1021/jm00063a009
29. Gu L., Lu J., Li Q., Huang W., Wu N., Yu Q., Lu H., Zhang X. // *Chem. Biol. Drug Des.* 2021. Vol. 97. N 3. P. 592. doi 10.1111/cbdd.13796
30. Meanwell N.A. // *J. Med. Chem.* 2011. Vol. 54. N 8. P. 2529. doi 10.1021/jm1013693

31. Franz A.K., Wilson S.O. // J. Med. Chem. 2013. Vol. 56. N 2. P. 388. doi 10.1021/jm3010114
32. Yoder C.H., Smith W.D., Buckwalter B.L., Schaeffer C.D., Sullivan K.J., Lehman M.F. // J. Organometal. Chem. 1995. Vol. 492. N 2. P. 129. doi 10.1016/0022-328X(94)05297-0
33. Negrebetsky Vad.V., Shipov A.G., Kramarova E.P., Negrebetsky Vit.V., Baukov Yu.I. // J. Organometal. Chem. 1997. Vol. 530. N 1–2. P. 1. doi 10.1016/S0022-328X(96)06594-1
34. Korlyukov A.A., Pogozhikh S.A., Ovchinnikov Yu.E., Lyssenko K.A., Antipin M.Yu., Shipov A.G., Zamyshlyayeva O.A., Kramarova E.P., Negrebetsky V.V., Yakovlev I.P., Baukov Yu.I. // J. Organometal. Chem. 2006. Vol. 691. N 19. P. 3962. doi 10.1016/j.jorganchem.2006.05.047
35. Negrebetsky V.V., Taylor P.G., Kramarova E.P., Bylikin S. Yu., Belavin I. Yu., Shipov A.G., Bassindale A.R., Baukov Yu.I. // J. Organometal. Chem. 2006. Vol. 691. N 19. P. 3976. doi 10.1016/j.jorganchem.2006.05.056
36. Bassindale A.R., Borbaruah M., Glynn S.J., Parker D.J., Taylor P.J. // J. Organometal. Chem. 2000. Vol. 606. N 2. P. 125. doi 10.1016/S0022-328X(00)00263-1
37. Hansch C., Leo A., Taft R.W. // Chem. Rev. 1991. Vol. 91. N 2. P. 165. doi 10.1021/cr00002a004
38. Лукевиц Э., Пудова О. // ХГС. 1996. № 11–12. С. 1605; Lukevits E., Pudova O. // Chem. Heterocycl. Compd. 1996. Vol. 32. N 11–12. P. 1381. doi 10.1007/BF01169969
39. Tamao K., Hayashi T., Ito Y., Shiro M. // Organometallics. 1992. Vol. 11. N 6. P. 2099. doi 10.1021/om00042a026
40. Kano N., Kikuchi A., Kawashima T. // Chem. Commun. 2001. N 20. P. 2096. doi 10.1039/b106501g
41. Hammami F., Ghalla H., Nasr S. // Comp. Theor. Chem. 2015. Vol. 1070. P. 40. doi 10.1016/j.comptc.2015.07.018
42. Baukov Yu.I., Ovchinnikov Yu.E., Shipov A.G., Kramarova E.P., Negrebetsky V.V., Struchkov Yu.T. // J. Organometal. Chem. 1997. Vol. 536–537. P. 399. doi 10.1016/S0022-328X(96)06786-1
43. Fugel M., Ponomarenko M.V., Hesse M.F., Malaspina L.A., Kleemiss F., Sugimoto K., Genoni A., Röschenhaler G.-V., Grabowsky S. // Dalton Trans. 2019. Vol. 48. N 43. P. 16330. doi 10.1039/c9dt02772f
44. Sidorkin V.F., Belogolova E.F., Doronina E.P. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2015. Vol. 17. N 39. P. 26225. doi 10.1039/c5cp04341g
45. Belogolova E.F., Sidorkin V.F. // J. Mol. Str. 2004. Vol. 668. N 2–3. P.139. doi 10.1016/j.theochem.2003.10.020
46. Korlyukov A.A., Lyssenko K.A., Baukov Yu.I., Bylikin S.Yu. // J. Mol. Str. 2013. Vol. 1051. P. 49. doi 10.1016/j.molstruc.2013.07.038
47. Sidorkin V.F., Belogolova E.F., Pestunovich V.A. // Chem. Eur. J. 2006. Vol. 12. N 7. P. 2021. doi 10.1002/chem.200500498
48. Espinosa E., Molins E., Lecomte C. // Chem. Phys. Lett. 1998. Vol. 285. N 3–4. P. 170. doi 10.1016/S0009-2614(98)00036-0
49. Afonin A.V., Vashchenko A.V. Sigalov M.V. // Org. Biomol. Chem. 2016. Vol. 14. N 47. P. 11199. doi 10.1039/c6ob01604a
50. Anglada J.M., Bo C., Bofill J.M., Crehuet R., Poblet J.M. // Organometallics. 1999. Vol. 18. N 26. P. 5584. doi 10.1021/om9904697
51. Kuznetsov M.L. // Int. J. Quantum. Chem. 2019. V. 119. N 8. P. e25869. doi 10.1002/qua.25869
52. Armarego W.L.F., Chai C.L.L. Purification of Laboratory Chemicals. Butterworth-Heinemann: Elsevier, 2009. 752 p.
53. Lane T.H., Frye C.L. // J. Org. Chem. 1978. Vol. 43. N 25. P. 4890. doi 10.1021/jo00419a044
54. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. D. 2008. Vol. 64. P. 112. doi 10.1107/S0108767307043930.
55. Bader R.F.W., Matta C.F. // Found. Chem. 2013. Vol. 15. P. 253.
56. Keith T. A. AIMAll (Version 19.10.12). TK Gristmill Software, Overland Park KS, USA, 2019. <https://www.aim.tkgristmill.com>
57. 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 N.J., 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 O., Foresman J.B., Ortiz J.V., Cioslowski J., Fox D.J. Gaussian 09, Revision A.02, Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2009.

Pivalic Acid *N*-[Chloro(dimethyl)silylmethyl]-*N*-methyleamide: Synthesis and Structure

N. F. Lazareva^{a,*} and I. V. Sterkhova^a

^a *A.E. Favorsky Irkutsk Institute of Chemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Irkutsk, 664033 Russia*
**e-mail: nataly_lazareva@irioch.irk.ru*

Received March 31, 2022; revised May 6, 2022; accepted May 10, 2022

Pivalic acid *N*-[chloro(dimethylsilyl)methyl]-*N*-methyleamide was synthesized by the reaction of pivalic acid *N*-methyleamide with (chloromethyl)dimethylchlorosilane in the presence of 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene. Using the methods of multinuclear NMR spectroscopy and X-ray diffraction analysis, it was proved that the compound exists in the form of an (O–Si) chelate with an intramolecular dative bond C=O→Si, the length of which is 1.943(1) Å. The dative bond energy, according to the QTAIM analysis, is 17.6 kcal/mol. In the crystal, the molecules of the obtained amide form an endless zigzag chain due to the existence of weak non-covalent interactions (2.884 Å) between the chlorine atoms and the hydrogen atoms of the NMe group of the neighboring molecule.

Keywords: pivalic acid *N*-[chloro(dimethylsilyl)methyl]-*N*-methyleamide, (O–Si) chelate, dative bond, NMR spectroscopy, X-ray diffraction analysis

ДИЗАЙН ПОСТМЕТАЛЛОЦЕНОВЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ АРИЛИМИННОГО ТИПА ДЛЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ОЛЕФИНОВ: XIX.¹ СИНТЕЗ N-(4-АЛЛИЛОКСИ-2,3,5,6- ТЕТРАФТОРФЕНИЛ)САЛИЦИЛАЛЬДИМИНОВ И ИХ КОМПЛЕКСОВ С ДИХЛОРИДОМ ТИТАНА(IV)

© 2022 г. И. В. Олейник^а, И. И. Олейник^{а,*}

^а Новосибирский институт органической химии имени Н. Н. Ворожцова Сибирского отделения
Российской академии наук, пр. Академика Лаврентьева 9, Новосибирск, 630090 Россия
*e-mail: oleynik@nioch.nsc.ru

Поступило в редакцию 5 мая 2022 г.
После доработки 9 июня 2022 г.
Принято к печати 13 июня 2022 г.

При взаимодействии 3- и 3,5-замещенных салициловых альдегидов, содержащих в положении 3 трет-бутильную или 2-фенилпропан-2-ильную группы, с 4-аллилокси-2,3,5,6-тетрафторанилином в толуоле в присутствии *para*-толуолсульфокислоты получен ряд соответствующих (N-арил)салицилальдиминов, образующих при взаимодействии с $\text{TiCl}_2(\text{OPr-}i)_2$ комплексы дихлорида титана(IV) L_2TiCl_2 .

Ключевые слова: салициловые альдегиды, 4-аллилокси-2,3,5,6-тетрафторанилин, салицилальдаримины, комплексы дихлорида титана(IV)

DOI: 10.31857/S0044460X22080133, **EDN:** IPUKVG

Промышленное производство сверхвысокомолекулярного полиэтилена (линейный полиэтилен с молекулярной массой выше 10^6 Да) осуществляется полимеризацией этилена на гетерогенных мультицентровых катализаторах Циглера–Натта или на титан-магниевого катализаторах, оптимум производительности которых находится при повышенной температуре [2–4]. Промышленный сверхвысокомолекулярный полиэтилен характеризуется высокой степенью взаимного переплетения макромолекул.

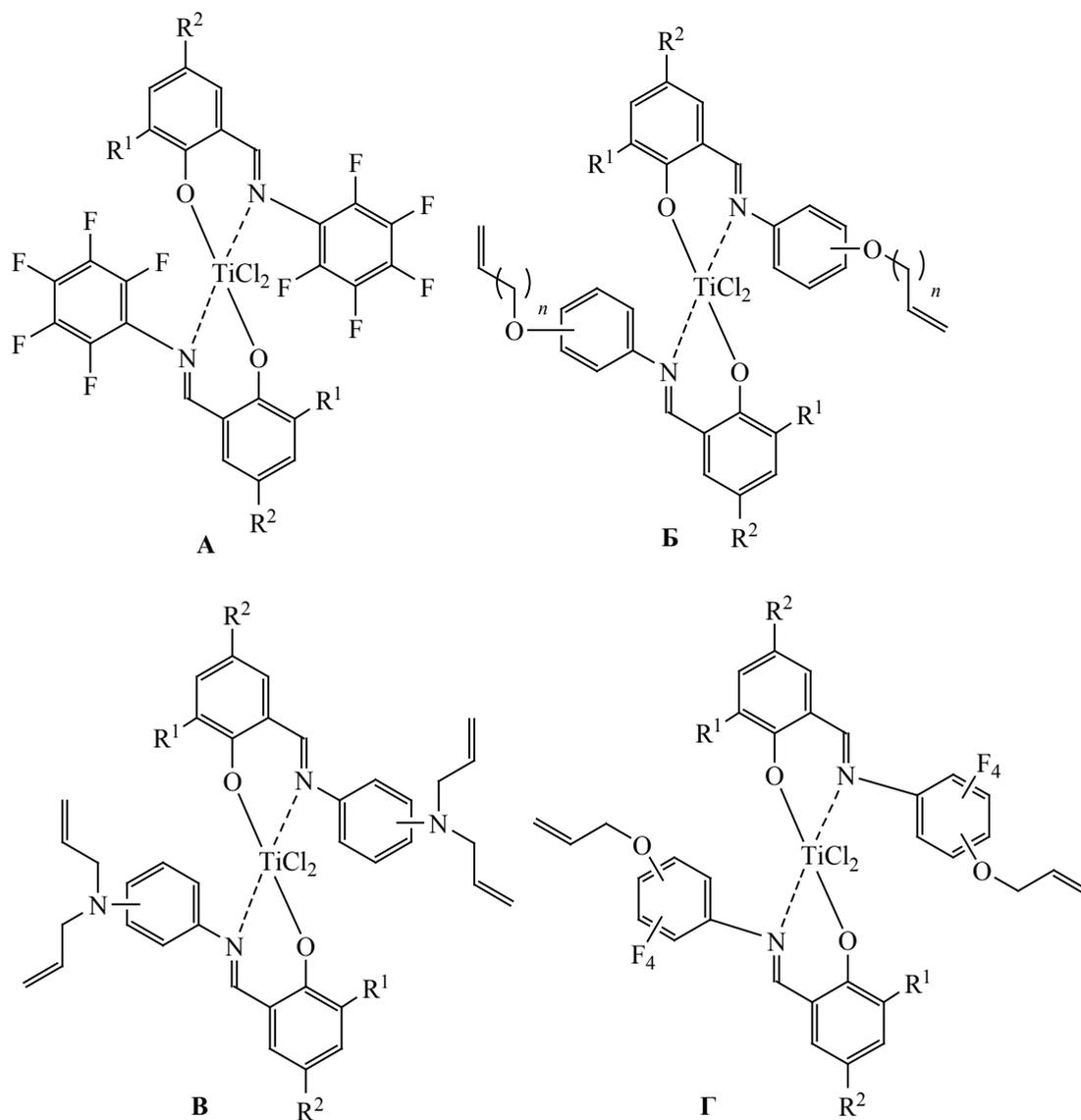
При полимеризации этилена в присутствии гомогенных катализаторов на основе салици-

лальдариминных комплексов дихлорида титана(IV), содержащих пентафторфенилиминогруппу (структура А, схема 1), образуется сверхвысокомолекулярный полиэтилен с неспутанными макромолекулами, если полимеризация проводится при низкой температуре. Однако образующийся полимер сильно налипает на внутренние стенки, мешалку и терморегулирующее оборудование реактора. Налипание полимера нарушает отвод тепла и делает невозможным управление процессом полимеризации [5–8].

В серии работ показано, что салицилальдариминные комплексы дихлорида титана(IV), содержащие аллилокси- и диаллиламинофенилиминогруппу (структуры Б и В), в процессе полиме-

¹ Сообщение XVIII см. [1].

Схема 1.



ризации самоиммобилизируются (закрепляются) на полиэтилене и продуцируют сверхвысокомолекулярный полиэтилен с низкой степенью переплетения макромолекул в форме порошка с мелкими частицами и низкой насыпной плотностью [9]. Это обусловлено тем, что в процессе полимеризации гомогенный катализатор самопроизвольно превращается в гетерогенный, а в качестве носителя выступает растущая макромолекула полиэтилена. Удивительно, что аналоги таких комплексов, не содержащие аллилокси- или диаллиламинофенил-

иминогруппу, не способны продуцировать сверхвысокомолекулярный полиэтилен. Возможность получения сверхвысокомолекулярного полиэтилена с низкой степенью переплетения макромолекул в форме порошка с мелкими частицами и низкой насыпной плотностью в условиях промышленного производства открывает перспективу разработки технологически более совершенного, экономичного и экологически чистого способа производства высокомолекулярных высокопрочных волокон из сверхвысокомолекулярного полиэтилена, ос-

нованного на твердотельной (без растворителя) деформационной обработке таких реакторных порошков, при которой происходит монолитизация реакторного порошка в ленту с последующей многократной вытяжкой, получившего название «метод холодного формования» [9, 10].

Дальнейшее совершенствование каталитической системы видится в использовании ещё неизвестных гибридных комплексов, получающихся введением атомов фтора в аллилоксифенилиминогруппу салицилальдарилиминных комплексов дихлорида титана(IV) (структура Г). Следует ожидать проявления у таких комплексов синергического эффекта – способности продуцировать сверхвысокомолекулярный полиэтилен с низкой степенью переплетения макромолекул с большей молекулярной массой и большей производительностью при повышенных температурах, поскольку в таких комплексах объединены структуры обоих комплексов А и Б.

В рамках систематического исследования влияния структурной модификации салицилальдарилиминных комплексов дихлорида титана(IV) на их активность при полимеризации этилена и свойства получающегося полиэтилена в настоящей работе описан синтез салицилальдарилиминных лигандов и комплексов дихлорида титана(IV), содержащих 4-аллилокси-2,3,5,6-тетрафторфенилиминогруппу.

В литературе отсутствуют сведения о синтезе оснований Шиффа из 4-аллилокси-2,3,5,6-тетрафторанилина. Поэтому синтез рассматриваемых (N-арил)салицилальдиминов осуществляли по аналогии с работами [1, 11] взаимодействием 3- и 3,5-замещенных салициловых альдегидов **1а–п** с 4-аллилокси-2,3,5,6-тетрафторанилином **2** (схема 2).

В отличие от нефторированных изомерных аллилоксианилинов [1, 11], реагирующих с замещенными салициловыми альдегидами в мягких условиях (кипячение в метаноле), 4-аллилокси-2,3,5,6-тетрафторанилин проявляет низкую реакционную способность при конденсации с замещенными салициловыми альдегидами **1а–п**. Высокой степени конверсии удается достичь при их длительном кипячении в толуоле в присутствии *n*-толуолсульфокислоты и CaSO₄. Выходы соот-

ветствующих иминов **3а–п** после очистки от побочных продуктов осмоления составляют 70–75%.

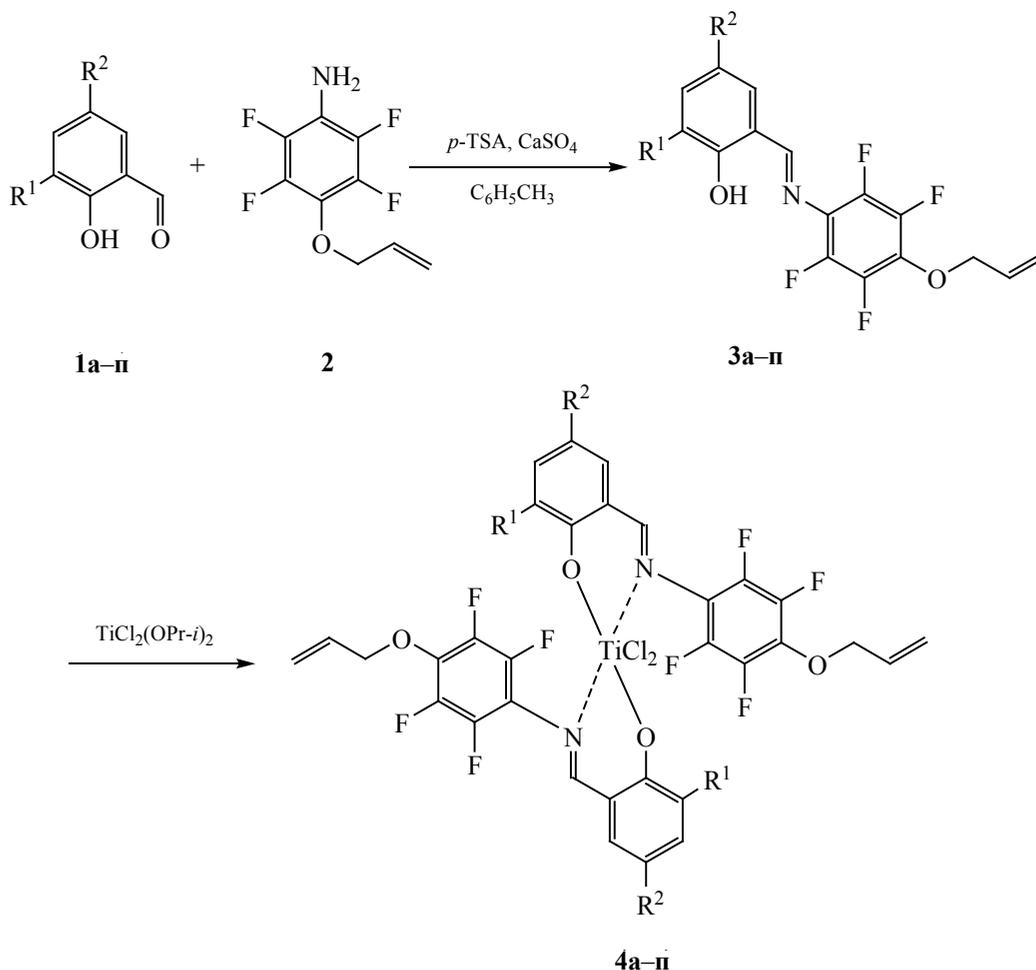
Строение салицилальдарилиминов **3а–п** установлено на основании совокупности аналитических и спектральных данных. Данные ЯМР ¹H спектроскопии позволяют предположить, что полученные основания Шиффа являются индивидуальными *E*-изомерами. В спектрах ЯМР ¹H соединений **3а–п** наряду с сигналами заместителей салицилиденового фрагмента присутствуют синглеты групп N=CH в области 8.68–8.83 м. д. и синглеты групп OH в области 12.22–13.16 м. д. Аллилоксигруппа арилиминного фрагмента оснований Шиффа **3а–п** дает характерный набор сигналов, аналогичный наблюдаемому для исходного 4-аллилокси-2,3,5,6-тетрафторанилина **2**. В спектрах ЯМР ¹⁹F присутствуют симметричные сигналы равной интенсивности в области 4.72–5.16 и 8.15–8.88 м. д. В спектрах ЯМР ¹³C сигналы атомов углерода CH₂, CH= и =CH₂ O-аллильной группы проявляются в областях 75.41–75.51, 132.00–132.18 и 120.00–120.14 м. д. соответственно, а сигналы атомов углерода иминной группы – в области 168.26–170.63 м. д.

В ИК спектрах салицилальдарилиминов **3а–п** имеется интенсивная полоса поглощения в области 1593–1614 см⁻¹, отвечающая валентным колебаниям связи C=N иминной группировки. В масс-спектрах феноксииминов **3а–п** присутствует интенсивный пик молекулярного иона.

Для синтеза комплексов **4а–п** был применен одностадийный метод, заключающийся во взаимодействии лиганда с диизопропоксититандихлоридом TiCl₂(OPr-*i*)₂, разработанный для получения комплексов с феноксииминными лигандами, содержащими объемные заместители [1, 11]. При действии эквимольных количеств раствора TiCl₂(OPr-*i*)₂ в толуоле на имины **3а–п** при комнатной температуре с высокими выходами образуются комплексы дихлорида титана(IV) **4а–п** (схема 2).

Состав комплексов **4а–п** подтверждается совокупностью аналитических и спектральных данных. В ИК спектрах комплексов присутствуют полосы поглощения в области 430–490 см⁻¹, соответствующие колебаниям связей Ti–N, а также в области 527–592 (Ti–O) и 1595–1603 см⁻¹ (C=N).

Схема 2.



$\text{R}^1 = t\text{-Bu}$, $\text{R}^2 = \text{H}$ (**a**); $\text{R}^1 = t\text{-Bu}$, $\text{R}^2 = \text{Br}$ (**б**); $\text{R}^1 = t\text{-Bu}$, $\text{R}^2 = \text{Cl}$ (**в**); $\text{R}^1 = t\text{-Bu}$, $\text{R}^2 = \text{Me}$ (**г**); $\text{R}^1 = t\text{-Bu}$, $\text{R}^2 = \text{OMe}$ (**д**);
 $\text{R}^1 = \text{R}^2 = t\text{-Bu}$ (**е**); $\text{R}^1 = t\text{-Bu}$, $\text{R}^2 = \text{CMe}_2(\text{Ph})$ (**ж**); $\text{R}^1 = \text{CMe}_2(\text{Ph})$, $\text{R}^2 = \text{H}$ (**з**); $\text{R}^1 = \text{CMe}_2(\text{Ph})$, $\text{R}^2 = \text{Br}$ (**и**); $\text{R}^1 = \text{CMe}_2(\text{Ph})$,
 $\text{R}^2 = \text{Cl}$ (**к**); $\text{R}^1 = \text{CMe}_2(\text{Ph})$, $\text{R}^2 = \text{Me}$ (**л**); $\text{R}^1 = \text{CMe}_2(\text{Ph})$, $\text{R}^2 = \text{OMe}$ (**м**); $\text{R}^1 = \text{CMe}_2(\text{Ph})$, $\text{R}^2 = t\text{-Bu}$ (**н**); $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{CMe}_2(\text{Ph})$
(**о**); $\text{R}^1 = \text{циклогексил}$, $\text{R}^2 = \text{Cl}$ (**п**).

В спектрах ЯМР ^1H комплексов **4a-n** присутствуют близкорасположенные сигналы протонов HC=N-групп в области 8.02–8.43 м. д., что указывает на присутствие нескольких стереоизомерных форм [1] комплексов **4a-n**. Остальные протоны проявляются в виде мультиплетов из-за взаимного перекрывания соответствующих сигналов стереоформ комплексов. Сигналы OH-групп, наблюдаемые в спектрах исходных иминов **3a-n**, отсутствуют.

Таким образом, впервые синтезированы основания Шиффа, содержащие 4-аллилокси-2,3,5,6-

тетрафторфенилиминогруппу, и соответствующие им (N-арил)салицилальдиминные комплексы дихлорида титана(IV). Рассматриваемые комплексы могут использоваться в каталитических системах полимеризации этилена.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Аналитические и спектральные измерения были выполнены в Химическом исследовательском центре коллективного пользования Сибирского отделения РАН.

Спектры ЯМР ^1H , ^{13}C и ^{19}F растворов соединений в CDCl_3 регистрировали на приборах Bruker AV-300 (300.1, 75.5 и 282.4 МГц для ^1H , ^{13}C и ^{19}F , соответственно) и Bruker AV-400 (400.1 и 100.6 МГц для ^1H и ^{13}C , соответственно). Химические сдвиги ^1H и ^{13}C определяли относительно остаточного сигнала хлороформа. В качестве внешнего стандарта для ядра ^{19}F использовали C_6F_6 . ИК спектры записаны на спектрометре Vector 22 в таблетках KBr. Контроль за протеканием реакций и чистотой синтезированных соединений проводили методом ТСХ на пластинах Silufol UV-254, в качестве элюента использовали хлороформ. Элементный анализ выполнен на CHNS-анализаторе Euro EA 3000. Брутто-формулы полученных соединений вычисляли из масс-спектров высокого разрешения, записанных на спектрометре DFS Thermo Electron Corporation. Температуры плавления определяли на приборе Mettler Toledo FP90 в капилляре при нагревании со скоростью 1 град/мин.

Салициловые альдегиды **1a–п** получали формилированием соответствующих фенолов по методике [11]. 4-Аллилокси-2,3,5,6-тетрафторанилин получали из 4-аллилокси-2,3,5,6-тетрафторнитробензола [12] по модифицированной методике [11].

4-Аллилокси-2,3,5,6-тетрафторанилин (**2**).

К кипящему раствору 22.57 г (100 ммоль) $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в 30 мл этанола в атмосфере аргона при перемешивании добавляли раствор 5.02 г (20 ммоль) 4-аллилокси-2,3,5,6-тетрафторнитробензола в 20 мл этанола. Смесь кипятили 2 ч, затем охлаждали до комнатной температуры и выливали в 100 мл воды. После добавления 150 мл насыщенного раствора карбоната натрия экстрагировали метил-*трет*-бутиловым эфиром (4×50 мл), экстракт сушили сульфатом магния. После отгонки растворителя остаток растворяли в 10 мл CHCl_3 , подвергали флеш-хроматографии, используя силикагель 2–25 μ , элюент – CHCl_3 –гексан (1:2), собирали первую бесцветную фракцию. Выход 3.54 г (80%), бесцветные кристаллы, т.пл. 43–44°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3403 (NH_2), 3321 (NH_2), 3213, 2950 (CH), 1668, 1512, 1421, 1362, 1192, 1153, 1032, 991, 951, 737, 669, 596. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 3.73 уш. с (2H, NH_2), 4.54 д (2H, $\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$, J 6.2 Гц), 5.25 д. к (1H, $\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$, J 10.4, 0.9 Гц), 5.31 д. к (1H, $\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$, J 17.2,

1.3 Гц), 5.94–6.07 м (1H, $\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 75.79 т ($\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$, J 2.5 Гц), 119.52 ($\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 121.49 т. т (C_F , J 14.5, 2.6 Гц), 120.14 ($\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 127.01 т. т (C_F , J 13.5, 2.3 Гц), 132.64 ($\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 136.87 д (2CF_{Ar} , J 238.7 Гц), 142.32 д (2CF_{Ar} , J 244.0 Гц). Спектр ЯМР ^{19}F , δ_{F} , м. д.: –1.1 м (2F), 3.33 м (2F). Масс-спектр, m/z : 221.0457 [M] $^+$ (вычислено для $\text{C}_9\text{H}_7\text{F}_4\text{NO}$: 221.0458).

Общая методика синтеза салицилальдариминов **3a–п.** Смесь 1.5 ммоль альдегида **1a–п**, 0.348 г (1.575 ммоль) 4-аллилокси-2,3,5,6-тетрафторанилина, 0.613 г CaSO_4 , 0.02 г *n*-толуолсульфокислоты и 20 мл безводного толуола кипятили 12–30 ч до исчезновения исходных веществ по ТСХ. Осадок отфильтровывали, промывали дихлорметаном (2×5 мл). Фильтрат упаривали, остаток хроматографировали, используя силикагель 2–25 μ , элюент – CHCl_3 –гексан (1:2), собирали первую ярко-желтую фракцию. Растворители отгоняли, для получения кристаллов остаток растирали с 5 мл метанола, осадок отфильтровывали, промывали 3 мл метанола и выдерживали в вакуум-эксикаторе.

2-[(4-Аллилокси-2,3,5,6-тетрафторфенил-имино)метил]-6-трет-бутилфенол (3a**).** Выход 75%, т. пл. 53–54°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1602 ($\text{C}=\text{N}$). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 1.45 с [9H , $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 4.72 д (2H, $\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$, J 6.1 Гц), 5.31 д. к (1H, $\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$, J 10.3, 1.0 Гц), 5.39 д. к (1H, $\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$, J 17.1, 1.2 Гц), 5.96–6.11 м (1H, $\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 6.88 т (1H_{Ar} , J 7.6 Гц), 7.22 д. д (1H_{Ar} , J 7.6, 1.4 Гц), 7.44 д. д (1H_{Ar} , J 7.6, 1.2 Гц), 8.83 с (1H, $\text{CH}=\text{N}$), 13.09 с (1H, OH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 29.17 [$\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 34.85 [$\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 75.51 т ($\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$, J 3.2 Гц), 118.60 (CH_{Ar}), 118.66 (C_{Ar}), 120.14 ($\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 122.01 т (C_F , J 11.8 Гц), 131.34 (CH_{Ar}), 131.66 (CH_{Ar}), 132.09 ($\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 134.10 т. т (C_F , J 12.7, 2.8 Гц), 137.97 (C_{Ar}), 141.07 д (2CF_{Ar} , J 249.7 Гц), 141.71 д (2CF_{Ar} , J 247.7 Гц), 160.82 (C_{Ar}), 170.10 т ($\text{CH}=\text{N}$, J 5.1 Гц). Спектр ЯМР ^{19}F , δ_{F} , м. д.: 4.86 м (2F), 8.36 м (2F). Масс-спектр, m/z : 381.1340 [M] $^+$ (вычислено для $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{F}_4\text{NO}_2$: 381.1346).

2-[(4-Аллилокси-2,3,5,6-тетрафторфенил-имино)метил]-4-бром-6-трет-бутилфенол (3b**).**

Выход 72%, т. пл. 83–84°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1595 (C=N). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 1.42 с [9H, C(CH₃)₃], 4.73 д (2H, OCH₂CH=CH₂, J 6.1 Гц), 5.30 д. к (1H, OCH₂CH=CH₂, J 10.3, 1.3 Гц), 5.37 д. к (1H, OCH₂CH=CH₂, J 17.1, 1.4 Гц), 5.94–6.07 м (1H, OCH₂CH=CH₂), 7.34 д (1H_{Ar}, J 2.4 Гц), 7.47 д (1H_{Ar}, J 2.4 Гц), 8.77 с (1H, CH=N), 13.16 с (1H, OH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 29.02 [C(CH₃)₃], 35.14 [C(CH₃)₃], 75.49 т (OCH₂CH=CH₂, J 3.3 Гц), 110.50 (C_{Ar}), 119.97 (C_{Ar}), 120.13 (OCH₂CH=CH₂), 121.31 т (C_F, J 11.8 Гц), 132.06 (OCH₂CH=CH₂), 132.85 (CH_{Ar}), 134.41 (CH_{Ar}), 134.71 т. т (C_F, J 12.2, 3.0 Гц), 140.76 (C_{Ar}), 141.20 д (2CF_{Ar}, J 250.2 Гц), 141.71 д (2CF_{Ar}, J 247.8 Гц), 159.86 (C_{Ar}), 168.49 т (CH=N, J 5.6 Гц). Спектр ЯМР ^{19}F , δ_{F} , м. д.: 5.16 м (2F), 8.88 м (2F). Масс-спектр, m/z : 459.0450 [M]⁺ (вычислено для C₂₀H₁₈BrF₄NO₂: 459.0452).

2-[(4-Аллилокси-2,3,5,6-тетрафторфенил-имино)метил]-6-*трет*-бутил-4-хлорфенол (Зв). Выход 75%, т. пл. 92–93°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1601 (C=N). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 1.43 с [9H, C(CH₃)₃], 4.73 д (2H, OCH₂CH=CH₂, J 6.2 Гц), 5.31 д. к (1H, OCH₂CH=CH₂, J 10.2, 1.1 Гц), 5.39 д. к (1H, OCH₂CH=CH₂, J 17.1, 1.4 Гц), 5.96–6.10 м (1H, OCH₂CH=CH₂), 7.20 д (1H_{Ar}, J 2.5 Гц), 7.35 д (1H_{Ar}, J 2.5 Гц), 8.78 с (1H, CH=N), 13.13 с (1H, OH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 29.00 [C(CH₃)₃], 35.13 [C(CH₃)₃], 75.49 т (OCH₂CH=CH₂, J 3.3 Гц), 119.33 (C_{Ar}), 120.12 (OCH₂CH=CH₂), 121.36 т (C_F, J 11.6 Гц), 123.39 (C_{Ar}), 129.73 (CH_{Ar}), 131.71 (CH_{Ar}), 132.07 (OCH₂CH=CH₂), 134.69 т. т (C_F, J 12.8, 2.9 Гц), 140.42 (C_{Ar}), 141.20 д (2CF_{Ar}, J 250.3 Гц), 141.72 д (2CF_{Ar}, J 247.8 Гц), 159.42 (C_{Ar}), 168.62 т (CH=N, J 5.6 Гц). Спектр ЯМР ^{19}F , δ_{F} , м. д.: 5.14 м (2F), 8.83 м (2F). Масс-спектр, m/z : 415.0959 [M]⁺ (вычислено для C₂₀H₁₈ClF₄NO₂: 415.0957).

2-[(4-Аллилокси-2,3,5,6-тетрафторфенил-имино)метил]-6-*трет*-бутил-4-метилфенол (Зг). Выход 71%, т. пл. 99–100°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1612 (C=N). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 1.44 с [9H, C(CH₃)₃], 2.30 с (3H, CH₃), 4.72 д (2H, OCH₂CH=CH₂, J 6.1 Гц), 5.31 д. к (1H, OCH₂CH=CH₂, J 10.3, 0.8 Гц), 5.39 д. к (1H, OCH₂CH=CH₂, J 17.2, 1.1 Гц), 5.97–6.10 м (1H, OCH₂CH=CH₂), 7.01 д (1H_{Ar}, J 1.8 Гц), 7.25 д (1H_{Ar}, J 1.8 Гц), 8.78 с (1H, CH=N), 12.88 с (1H, OH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 20.44 (CH₃), 29.18 [C(CH₃)₃], 34.71 [C(CH₃)₃], 75.50 т (OCH₂CH=CH₂, J 3.2 Гц), 118.33 (C_{Ar}),

120.08 (OCH₂CH=CH₂), 122.11 т (C_F, J 11.8 Гц), 127.39 (C_{Ar}), 130.92 (CH_{Ar}), 132.08 (OCH₂CH=CH₂), 132.92 (CH_{Ar}), 134.00 т. т (C_F, J 12.8, 2.8 Гц), 137.70 (C_{Ar}), 141.04 д (2CF_{Ar}, J 249.6 Гц), 141.69 д (2CF_{Ar}, J 247.1 Гц), 158.67 (C_{Ar}), 170.03 т (CH=N, J 5.2 Гц). Спектр ЯМР ^{19}F , δ_{F} , м. д.: 4.78 м (2F), 8.28 м (2F). Масс-спектр, m/z : 395.1508 [M]⁺ (вычислено для C₂₁H₂₁F₄NO₂: 395.1503).

2-[(4-Аллилокси-2,3,5,6-тетрафторфенил-имино)метил]-6-*трет*-бутил-4-метоксифенол (Зд). Выход 73%, т. пл. 103–104°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1610 (C=N). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 1.43 с [9H, C(CH₃)₃], 3.79 с (3H, OCH₃), 4.72 д (2H, OCH₂CH=CH₂, J 6.1 Гц), 5.31 д. к (1H, OCH₂CH=CH₂, J 10.3, 0.9 Гц), 5.39 д. к (1H, OCH₂CH=CH₂, J 17.1, 1.3 Гц), 5.99–6.10 м (1H, OCH₂CH=CH₂), 6.66 д (1H_{Ar}, J 3.0 Гц), 7.08 д (1H_{Ar}, J 3.0 Гц), 8.80 с (1H, CH=N), 12.78 с (1H, OH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 29.03 [C(CH₃)₃], 34.94 [C(CH₃)₃], 55.49 (OCH₃), 75.46 т (OCH₂CH=CH₂, J 3.2 Гц), 111.71 (CH_{Ar}), 117.83 (C_{Ar}), 120.06 (OCH₂CH=CH₂), 121.03 (CH_{Ar}), 121.88 т (C_F, J 11.8 Гц), 132.06 (OCH₂CH=CH₂), 134.10 т. т (C_F, J 8.5, 1.9 Гц), 139.69 (C_{Ar}), 141.07 д (2CF_{Ar}, J 249.6 Гц), 141.65 д (2CF_{Ar}, J 246.6 Гц), 151.51 (C_{Ar}), 155.59 (C_{Ar}), 169.60 т (CH=N, J 5.3 Гц). Спектр ЯМР ^{19}F , δ_{F} , м. д.: 4.84 м (2F), 8.43 м (2F). Масс-спектр, m/z : 411.1448 [M]⁺ (вычислено для C₂₁H₂₁F₄NO₃: 411.1452).

2-[(4-Аллилокси-2,3,5,6-тетрафторфенил-имино)метил]-4,6-ди-*трет*-бутилфенол (Зе). Выход 70%, т. пл. 72–73°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1608 (C=N). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 1.31 с [9H, C(CH₃)₃], 1.45 с [9H, C(CH₃)₃], 4.71 д (2H, OCH₂CH=CH₂, J 6.1 Гц), 5.31 д. к (1H, OCH₂CH=CH₂, J 10.3, 1.0 Гц), 5.39 д. к (1H, OCH₂CH=CH₂, J 17.2, 1.2 Гц), 5.96–6.11 м (1H, OCH₂CH=CH₂), 7.17 д (1H_{Ar}, J 2.4 Гц), 7.50 д (1H_{Ar}, J 2.4 Гц), 8.82 с (1H, CH=N), 12.90 с (1H, OH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 29.32 [C(CH₃)₃], 31.29 [C(CH₃)₃], 34.10 [C(CH₃)₃], 35.07 [C(CH₃)₃], 75.51 т (OCH₂CH=CH₂, J 3.2 Гц), 117.98 (C_{Ar}), 120.02 (OCH₂CH=CH₂), 122.45 т (C_F, J 12.0 Гц), 127.36 (CH_{Ar}), 129.50 (CH_{Ar}), 132.18 (OCH₂CH=CH₂), 134.02 т. т (C_F, J 12.6, 3.0 Гц), 137.44 (C_{Ar}), 140.93 (C_{Ar}), 141.04 д (2CF_{Ar}, J 249.1 Гц), 141.77 д (2CF_{Ar}, J 247.5, 158.68 (C_{Ar}), 170.63 т (CH=N, J 4.8 Гц). Спектр ЯМР ^{19}F , δ_{F} , м. д.:

4.76 м (2F), 8.19 м (2F). Масс-спектр, m/z : 437.1973 $[M]^+$ (вычислено для $C_{24}H_{27}F_4NO_2$: 437.1972).

2-[(4-Аллилокси-2,3,5,6-тетрафторфенил-имино)метил]-6-трет-бутил-4-(2-фенилпропан-2-ил)фенол (Зж). Выход 71%, т. пл. 62–63°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1606 (C=N). Спектр ЯМР 1H , δ , м. д.: 1.38 с [9H, C(CH₃)₃], 1.67 с (6H, CH₃), 4.71 д (2H, OCH₂CH=CH₂, J 6.1 Гц), 5.31 д. к (1H, OCH₂CH=CH₂, J 10.3, 1.2 Гц), 5.38 д. к (1H, OCH₂CH=CH₂, J 17.2, 1.4 Гц), 5.96–6.10 м (1H, OCH₂CH=CH₂), 7.06 д (1H_{Ar}, J 2.4 Гц), 7.13–7.27 м (5H_{Ar}), 7.29 д (1H_{Ar}, J 2.4 Гц), 8.75 с (1H, CH=N), 12.95 с (1H, OH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_C , м. д.: 29.26 [C(CH₃)₃], 29.60 [C(CH₃)₂Ph], 34.99 [C(CH₃)₃], 42.37 [C(CH₃)₂Ph], 75.49 т (OCH₂CH=CH₂, J 2.8 Гц), 117.94 (C_{Ar}), 120.03 (OCH₂CH=CH₂), 122.36 т (C_F, J 11.9 Гц), 125.63 (CH_{Ar}), 126.60 (2CH_{Ar}), 127.96 (2CH_{Ar}), 128.84 (CH_{Ar}), 131.06 (CH_{Ar}), 132.16 (OCH₂CH=CH₂), 134.05 т. т (C_F, J 13.5, 2.6 Гц), 137.49 (C_{Ar}), 140.59 (C_{Ar}), 141.01 д (2CF_{Ar}, J 249.8 Гц), 141.75 д (2CF_{Ar}, J 247.8 Гц), 150.23 (C_{Ar}), 158.85 (C_{Ar}), 170.56 т (CH=N, J 4.7 Гц). Спектр ЯМР ^{19}F , δ_F , м. д.: 4.80 м (2F), 8.22 м (2F). Масс-спектр, m/z : 499.2132 $[M]^+$ (вычислено для $C_{29}H_{29}F_4NO_2$: 499.2129).

2-[(4-Аллилокси-2,3,5,6-тетрафторфенил-имино)метил]-6-(2-фенилпропан-2-ил)фенол (Зз). Выход 70%, т. пл. 74–75°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1605 (C=N). Спектр ЯМР 1H , δ , м. д.: 1.76 с (6H, CH₃), 4.70 д (2H, OCH₂CH=CH₂, J 6.1 Гц), 5.30 д. к (1H, OCH₂CH=CH₂, J 10.3, 0.9 Гц), 5.37 д. к (1H, OCH₂CH=CH₂, J 17.2, 1.2 Гц), 5.95–6.09 м (1H, OCH₂CH=CH₂), 6.97 т (1H_{Ar}, J 7.7 Гц), 7.11–7.28 м (5H_{Ar}), 7.29 д (1H_{Ar}, J 1.3 Гц), 7.61 д. д (1H_{Ar}, J 7.7, 1.3 Гц), 8.75 с (1H, CH=N), 12.59 с (1H, OH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_C , м. д.: 29.21 [C(CH₃)₂Ph], 41.94 [C(CH₃)₂Ph], 75.43 т (OCH₂CH=CH₂, J 3.2 Гц), 118.40 (CH_{Ar}), 118.78 (C_{Ar}), 120.14 (OCH₂CH=CH₂), 122.08 т (C_F, J 12.0 Гц), 125.10 (CH_{Ar}), 125.49 (2CH_{Ar}), 127.71 (2CH_{Ar}), 131.70 (CH_{Ar}), 131.93 (CH_{Ar}), 132.01 (OCH₂CH=CH₂), 133.97 т. т (C_F, J 13.1, 1.8 Гц), 137.36 (C_{Ar}), 140.76 д (2CF_{Ar}, J 249.6 Гц), 141.60 д (2CF_{Ar}, J 247.3 Гц), 150.01 (C_{Ar}), 160.04 (C_{Ar}), 169.88 т (CH=N, J 4.8 Гц). Спектр ЯМР ^{19}F , δ_F , м. д.: 4.83 м (2F), 8.35 м (2F). Масс-спектр, m/z : 443.1505 $[M]^+$ (вычислено для $C_{25}H_{21}F_4NO_2$: 443.1503).

2-[(4-Аллилокси-2,3,5,6-тетрафторфенил-имино)метил]-4-бром-6-(2-фенилпропан-2-ил)фенол (Зи). Выход 72%, т. пл. 67–68°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1593 (C=N). Спектр ЯМР 1H , δ , м. д.: 1.73 с (6H, CH₃), 4.70 д (2H, OCH₂CH=CH₂, J 6.2 Гц), 5.29 д. к (1H, OCH₂CH=CH₂, J 10.3, 1.2 Гц), 5.37 д. к (1H, OCH₂CH=CH₂, J 17.2, 1.4 Гц), 5.93–6.07 м (1H, OCH₂CH=CH₂), 7.11–7.28 м (5H_{Ar}), 7.40 д (1H_{Ar}, J 2.4 Гц), 7.68 д (1H_{Ar}, J 2.4 Гц), 8.68 с (1H, CH=N), 12.64 с (1H, OH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_C , м. д.: 29.09 [C(CH₃)₂Ph], 42.17 [C(CH₃)₂Ph], 75.43 т (OCH₂CH=CH₂, J 3.0 Гц), 110.33 (C_{Ar}), 120.09 (OCH₂CH=CH₂), 120.16 (C_{Ar}), 121.36 т (C_F, J 11.8 Гц), 125.34 (CH_{Ar}), 125.47 (2CH_{Ar}), 127.83 (2CH_{Ar}), 132.00 (OCH₂CH=CH₂), 133.31 (CH_{Ar}), 134.58 (CH_{Ar}), 140.15 (C_{Ar}), 140.97 д (2CF_{Ar}, J 250.7 Гц), 141.61 д (2CF_{Ar}, J 247.8 Гц), 149.17 (C_{Ar}), 159.13 (C_{Ar}), 168.26 т (CH=N, J 5.1 Гц). Спектр ЯМР ^{19}F , δ_F , м. д.: 5.12 м (2F), 8.85 м (2F). Масс-спектр, m/z : 521.0603 $[M]^+$ (вычислено для $C_{25}H_{20}BrF_4NO_2$: 521.0608).

2-[(4-Аллилокси-2,3,5,6-тетрафторфенил-имино)метил]-6-(2-фенилпропан-2-ил)-4-хлорфенол (Зк). Выход 75%, т. пл. 62–63°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1606 (C=N). Спектр ЯМР 1H , δ , м. д.: 1.74 с (6H, CH₃), 4.70 д (2H, OCH₂CH=CH₂, J 6.2 Гц), 5.29 д. к (1H, OCH₂CH=CH₂, J 10.3, 1.1 Гц), 5.37 д. к (1H, OCH₂CH=CH₂, J 17.2, 1.3 Гц), 5.94–6.07 м (1H, OCH₂CH=CH₂), 7.12–7.25 м (5H_{Ar}), 7.26 д (1H_{Ar}, J 2.6 Гц), 7.55 д (1H_{Ar}, J 2.6 Гц), 8.69 с (1H, CH=N), 12.61 с (1H, OH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_C , м. д.: 29.08 [C(CH₃)₂Ph], 42.18 [C(CH₃)₂Ph], 75.44 т (OCH₂CH=CH₂, J 3.3 Гц), 119.51 (C_{Ar}), 120.10 (OCH₂CH=CH₂), 121.42 т (C_F, J 11.6 Гц), 123.29 (C_{Ar}), 125.35 (CH_{Ar}), 125.48 (2CH_{Ar}), 127.84 (2CH_{Ar}), 130.20 (CH_{Ar}), 131.93 (CH_{Ar}), 132.02 (OCH₂CH=CH₂), 134.59 т. т (C_F, J 12.5, 2.5 Гц), 139.81 (C_{Ar}), 140.96 д (2CF_{Ar}, J 250.6 Гц), 141.63 д (2CF_{Ar}, J 247.3 Гц), 149.18 (C_{Ar}), 158.70 (C_{Ar}), 168.40 т (CH=N, J 5.2 Гц). Спектр ЯМР ^{19}F , δ_F , м. д.: 5.10 м (2F), 8.81 м (2F). Масс-спектр, m/z : 477.1108 $[M]^+$ (вычислено для $C_{25}H_{20}ClF_4NO_2$: 477.1113).

2-[(4-Аллилокси-2,3,5,6-тетрафторфенил-имино)метил]-4-метил-6-(2-фенилпропан-2-ил)фенол (Зл). Выход 71%, т. пл. 100–101°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1613 (C=N). Спектр ЯМР 1H , δ , м. д.: 1.74 с (6H, CH₃), 2.36 с (3H, CH₃), 4.68 д (2H,

$\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$, J 6.1 Гц), 5.29 д. к (1H, $\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$, J 10.3, 0.8 Гц), 5.36 д. к (1H, $\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$, J 17.2, 1.2 Гц), 5.94–6.08 м (1H, $\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 7.06 д (1H_{Ar}, J 1.8 Гц), 7.09–7.25 м (5H_{Ar}), 7.41 д (1H_{Ar}, J 1.8 Гц), 8.69 с (1H, $\text{CH}=\text{N}$), 12.35 с (1H, OH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 20.54 (CH_3), 29.18 [$\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{Ph}$], 41.93 [$\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{Ph}$], 75.45 т ($\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$, J 3.2 Гц), 118.56 (C_{Ar}), 120.00 ($\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 122.34 т (C_{F} , J 12.1 Гц), 125.08 (CH_{Ar}), 125.55 (2 CH_{Ar}), 127.27 (C_{Ar}), 127.72 (2 CH_{Ar}), 131.36 (CH_{Ar}), 132.11 ($\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 133.22 (CH_{Ar}), 133.97 т. т (C_{F} , J 12.8, 2.9 Гц), 137.22 (C_{Ar}), 140.86 д (2 CF_{Ar} , J 249.7 Гц), 141.66 д (2 CF_{Ar} , J 247.8 Гц), 150.14 (C_{Ar}), 158.01 (C_{Ar}), 169.90 т ($\text{CH}=\text{N}$, J 4.8 Гц). Спектр ЯМР ^{19}F , δ_{F} , м. д.: 4.73 м (2F), 8.24 м (2F). Масс-спектр, m/z : 457.1658 [M]⁺ (вычислено для $\text{C}_{26}\text{H}_{23}\text{F}_4\text{NO}_2$: 457.1659).

2-[(4-Аллилокси-2,3,5,6-тетрафторфенил-имино)метил]-4-метокси-6-(2-фенилпропан-2-ил)фенол (3м). Выход 73%, т. пл. 102–103°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1610 ($\text{C}=\text{N}$). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 1.75 с (6H, CH_3), 3.83 с (3H, OCH_3), 4.69 д (2H, $\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$, J 6.2 Гц), 5.29 д. к (1H, $\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$, J 10.3, 1.0 Гц), 5.37 д. к (1H, $\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$, J 17.2, 1.3 Гц), 5.95–6.08 м (1H, $\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 6.72 д (1H_{Ar}, J 3.0 Гц), 7.11–7.27 м (6H_{Ar}), 8.72 с (1H, $\text{CH}=\text{N}$), 12.22 с (1H, OH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 29.13 [$\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{Ph}$], 42.01 [$\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{Ph}$], 55.58 (OCH_3), 75.41 т ($\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$, J 3.1 Гц), 112.15 (CH_{Ar}), 118.01 (C_{Ar}), 120.10 ($\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 121.39 (CH_{Ar}), 122.04 т (C_{F} , J 11.8 Гц), 125.15 (CH_{Ar}), 125.45 (2 CH_{Ar}), 127.72 (2 CH_{Ar}), 132.00 ($\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 133.95 т. т (C_{F} , J 12.6, 2.3 Гц), 139.01 (C_{Ar}), 140.79 д (2 CF_{Ar} , J 250.1 Гц), 141.58 д (2 CF_{Ar} , J 246.8 Гц), 149.69 (C_{Ar}), 151.42 (C_{Ar}), 154.82 (C_{Ar}), 169.50 т ($\text{CH}=\text{N}$, J 4.9 Гц). Спектр ЯМР ^{19}F , δ_{F} , м. д.: 4.77 м (2F), 8.39 м (2F). Масс-спектр, m/z : 473.1603 [M]⁺ (вычислено для $\text{C}_{26}\text{H}_{23}\text{F}_4\text{NO}_3$: 473.1609).

2-[(4-Аллилокси-2,3,5,6-тетрафторфенил-имино)метил]-4-трет-бутил-6-(2-фенилпропан-2-ил)фенол (3п). Выход 71%, т. пл. 76–77°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1613 ($\text{C}=\text{N}$). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 1.36 с [9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 1.78 с (6H, 2 CH_3), 4.69 д (2H, $\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$, J 6.2 Гц), 5.30 д. к (1H, $\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$, J 10.3, 1.2 Гц), 5.38 д. к (1H, $\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$, J 17.2, 1.1 Гц), 5.95–6.09 м (1H, $\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 7.11–7.29 м (6H_{Ar}), 7.65 д (1H_{Ar},

J 2.1 Гц), 8.74 с (1H, $\text{CH}=\text{N}$), 12.40 с (1H, OH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 29.28 [$\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{Ph}$], 31.31 [$\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 34.12 [$\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 42.26 [$\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{Ph}$], 75.46 т ($\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$, J 2.9 Гц), 118.10 (C_{Ar}), 120.00 ($\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 122.50 т (C_{F} , J 12.1 Гц), 125.11 (CH_{Ar}), 125.61 (2 CH_{Ar}), 127.72 (3 CH_{Ar}), 129.88 (CH_{Ar}), 132.13 ($\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 133.93 т. т (C_{F} , J 13.5, 2.5 Гц), 136.87 (C_{Ar}), 140.80 д (2 CF_{Ar} , J 249.7 Гц), 140.82 (C_{Ar}), 141.68 д (2 CF_{Ar} , J 247.3 Гц), 150.19 (C_{Ar}), 158.00 (C_{Ar}), 170.42 т ($\text{CH}=\text{N}$, J 4.3 Гц). Спектр ЯМР ^{19}F , δ_{F} , м. д.: 4.72 м (2F), 8.15 м (2F). Масс-спектр, m/z : 499.2130 [M]⁺ (вычислено для $\text{C}_{29}\text{H}_{29}\text{F}_4\text{NO}_2$: 499.2129).

2-[(4-Аллилокси-2,3,5,6-тетрафторфенил-имино)метил]-4,6-ди(2-фенилпропан-2-ил)фенол (3о). Выход 74%, т. пл. 107–108°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1614 ($\text{C}=\text{N}$). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 1.67 с (6H, CH_3), 1.71 с (6H, 2 CH_3), 4.68 д (2H, $\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$, J 6.2 Гц), 5.29 д. к (1H, $\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$, J 10.3, 1.3 Гц), 5.36 д. к (1H, $\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$, J 17.2, 1.4 Гц), 5.94–6.07 м (1H, $\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 7.13 д (1H_{Ar}, J 2.4 Гц), 7.15–7.33 м (10H_{Ar}), 7.44 д (1H_{Ar}, J 2.4 Гц), 8.68 с (1H, $\text{CH}=\text{N}$), 12.45 с (1H, OH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 29.19 [$\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{Ph}$], 30.73 [$\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{Ph}$], 42.14 [$\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{Ph}$], 42.39 [$\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{Ph}$], 75.44 т ($\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$, J 3.2 Гц), 118.04 (C_{Ar}), 120.05 ($\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 122.39 т (C_{F} , J 12.3 Гц), 125.09 (CH_{Ar}), 125.55 (2 CH_{Ar}), 125.69 (CH_{Ar}), 126.58 (2 CH_{Ar}), 127.71 (2 CH_{Ar}), 128.00 (2 CH_{Ar}), 129.09 (CH_{Ar}), 131.52 (CH_{Ar}), 132.11 ($\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 133.95 т. т (C_{F} , J 12.6, 2.8 Гц), 136.91 (C_{Ar}), 140.49 (C_{Ar}), 140.78 д (2 CF_{Ar} , J 249.3 Гц), 141.66 д (2 CF_{Ar} , J 247.3 Гц), 150.02 (C_{Ar}), 150.22 (C_{Ar}), 158.17 (C_{Ar}), 170.31 т ($\text{CH}=\text{N}$, J 4.6 Гц). Спектр ЯМР ^{19}F , δ_{F} , м. д.: 4.77 м (2F), 8.20 м (2F). Масс-спектр, m/z : 561.2289 [M]⁺ (вычислено для $\text{C}_{34}\text{H}_{31}\text{F}_4\text{NO}_2$: 561.2285).

2-[(4-Аллилокси-2,3,5,6-тетрафторфенил-имино)метил]-4-хлор-6-циклогексилфенол (3п). Выход 72%, т. пл. 112–113°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1599 ($\text{C}=\text{N}$). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 1.21–1.40 м и 1.70–1.94 м (10H, CH_2 -циклогексил), 2.99–3.10 м (1H, CH -циклогексил), 4.73 д (2H, $\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$, J 6.2 Гц), 5.32 д. к (1H, $\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$, J 10.3, 1.1 Гц), 5.39 д. к (1H, $\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$, J 17.2, 1.3 Гц), 5.96–6.10 м (1H, $\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 7.18 д (1H_{Ar}, J 2.5 Гц), 7.27 д (1H_{Ar}, J 2.5 Гц), 8.78 с (1H, $\text{CH}=\text{N}$), 12.81 с (1H, OH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} ,

м. д.: 26.18 (CH₂-циклогексил), 26.75 (2CH₂-циклогексил), 32.67 (2CH₂-циклогексил), 36.48 (CH-циклогексил), 75.47 т (OCH₂CH=CH₂, *J* 3.3 Гц), 118.93 (C_{Ar}), 120.05 (OCH₂CH=CH₂), 121.36 т (C_F, *J* 11.6 Гц), 123.85 (C_{Ar}), 129.03 (CH_{Ar}), 131.52 (CH_{Ar}), 132.06 (OCH₂CH=CH₂), 134.73 т. т (C_F, *J* 12.8, 2.8 Гц), 138.46 (C_{Ar}), 141.21 д (2CF_{Ar}, *J* 250.2 Гц), 141.69 д (2CF_{Ar}, *J* 247.3 Гц), 157.47 (C_{Ar}), 168.31 т (CH=N, *J* 5.6 Гц). Спектр ЯМР ¹⁹F, δ_F, м. д.: 5.13 м (2F), 8.84 м (2F). Масс-спектр, *m/z*: 441.1109 [*M*]⁺ (вычислено для C₂₂H₂₀ClF₄N₂O₂: 441.1101).

Общая методика синтеза комплексов 4а–п. Смесь 1 ммоль лиганда **3а–п**, 10 мл абсолютного хлористого метилена, 4.25 г толуольного раствора, содержащего 0.118 г (0.5 ммоль) TiCl₂(OP*r*-*i*)₂ перемешивали при комнатной температуре в атмосфере аргона 24 ч. Растворитель из образовавшегося темно-красного раствора отгоняли в вакууме, остаток промывали на фильтре гексаном (2×2 мл), выдерживали 1 ч в вакууме масляного насоса при 95°C. Получали соответствующие комплексы в виде красно-коричневых порошкообразных веществ.

Дихлорид бис{2-[(4-аллилокси-2,3,5,6-тетрафторфенилимино)метил]-6-*трет*-бутилфенокси}титана(IV) (4а). Выход 95%. ИК спектр, ν, см⁻¹: 1595 (C=N), 592 (Ti–O), 449 (Ti–N). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д.: 1.24–1.61 м [18H, C(CH₃)₃], 4.46–4.64 м (4H, OCH₂CH=CH₂), 5.27–5.42 м (4H, OCH₂CH=CH₂), 5.85–6.04 м (2H, OCH₂CH=CH₂), 6.78–7.54 м (6H_{Ar}), 8.08–8.21 м (2H, CH=N). Найдено, %: C 54.45; H 4.15; Cl 8.10; F 17.21; N 3.09. C₄₀H₃₆Cl₂F₈N₂O₄Ti. Вычислено, %: C 54.62; H 4.13; Cl 8.06; F 17.28; N 3.18.

Дихлорид бис{2-[(4-аллилокси-2,3,5,6-тетрафторфенилимино)метил]-4-бром-6-*трет*-бутилфенокси}титана(IV) (4б). Выход 97%. ИК спектр, ν, см⁻¹: 1601 (C=N), 577 (Ti–O), 451 (Ti–N). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д.: 1.24–1.57 м [18H, C(CH₃)₃], 4.49–4.73 м (4H, OCH₂CH=CH₂), 5.22–5.44 м (4H, OCH₂CH=CH₂), 5.88–6.10 м (2H, OCH₂CH=CH₂), 7.25–7.81 м (4H_{Ar}), 8.04–8.14 м (2H, CH=N). Найдено, %: C 46.22; H 3.35; Br 15.29; Cl 6.90; F 14.55; N 2.62. C₄₀H₃₄Br₂Cl₂F₈N₂O₄Ti. Вычислено, %: C 46.31; H 3.30; Br 15.41; Cl 6.84; F 14.65; N 2.70.

Дихлорид бис{2-[(4-аллилокси-2,3,5,6-тетрафторфенилимино)метил]-6-*трет*-бутил-

4-хлорфенокси}титана(IV) (4в). Выход 95%. ИК спектр, ν, см⁻¹: 1600 (C=N), 579 (Ti–O), 455 (Ti–N). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д.: 1.20–1.57 м [18H, C(CH₃)₃], 4.49–4.75 м (4H, OCH₂CH=CH₂), 5.26–5.44 м (4H, OCH₂CH=CH₂), 5.87–6.10 м (2H, OCH₂CH=CH₂), 7.11–7.69 м (4H_{Ar}), 8.03–8.15 м (2H, CH=N). Найдено, %: C 50.71; H 3.57; Cl 14.88; F 16.04; N 2.87. C₄₀H₃₄Cl₄F₈N₂O₄Ti. Вычислено, %: C 50.65; H 3.61; Cl 14.95; F 16.03; N 2.95.

Дихлорид бис{2-[(4-аллилокси-2,3,5,6-тетрафторфенилимино)метил]-6-*трет*-бутил-4-метилфенокси}титана(IV) (4г). Выход 96%. ИК спектр, ν, см⁻¹: 1593 (C=N), 579 (Ti–O), 430 (Ti–N). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д.: 1.21–1.43 м [18H, C(CH₃)₃], 2.25–2.32 м (6H, CH₃), 4.47–4.60 м (4H, OCH₂CH=CH₂), 5.28–5.42 м (4H, OCH₂CH=CH₂), 5.88–6.06 м (2H, OCH₂CH=CH₂), 7.01–7.39 м (4H_{Ar}), 8.02–8.13 м (2H, CH=N). Найдено, %: C 55.41; H 4.39; Cl 7.70; F 16.62; N 3.07. C₄₂H₄₀Cl₂F₈N₂O₄Ti. Вычислено, %: C 55.58; H 4.44; Cl 7.81; F 16.75; N 3.09.

Дихлорид бис{2-[(4-аллилокси-2,3,5,6-тетрафторфенилимино)метил]-6-*трет*-бутил-4-метоксифенокси}титана(IV) (4д). Выход 93%. ИК спектр, ν, см⁻¹: 1595 (C=N), 584 (Ti–O), 473 (Ti–N). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д.: 1.31–1.45 м [18H, C(CH₃)₃], 3.73–3.78 м (6H, OCH₃), 4.46–4.55 м (4H, OCH₂CH=CH₂), 5.28–5.40 м (4H, OCH₂CH=CH₂), 5.88–6.03 м (2H, OCH₂CH=CH₂), 6.54–6.66 м (2H_{Ar}), 7.08–7.17 м (2H_{Ar}), 8.08–8.17 м (2H, CH=N). Найдено, %: C 53.80; H 4.36; Cl 7.50; F 16.09; N 2.93. C₄₂H₄₀Cl₂F₈N₂O₆Ti. Вычислено, %: C 53.69; H 4.29; Cl 7.55; F 16.18; N 2.98.

Дихлорид бис{2-[(4-аллилокси-2,3,5,6-тетрафторфенилимино)метил]-4,6-ди-*трет*-бутилфенокси}титана(IV) (4е). Выход 96%. ИК спектр, ν, см⁻¹: 1595 (C=N), 565 (Ti–O), 467 (Ti–N). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д.: 1.28–1.46 м [36H, C(CH₃)₃], 4.46–4.55 м (4H, OCH₂CH=CH₂), 5.23–5.42 м (4H, OCH₂CH=CH₂), 5.87–6.04 м (2H, OCH₂CH=CH₂), 7.08–7.22 м (2H_{Ar}), 7.49–7.61 м (2H_{Ar}), 8.09–8.21 м (2H, CH=N). Найдено, %: C 58.25; H 5.37; Cl 7.10; F 15.26; N 2.89. C₄₈H₅₂Cl₂F₈N₂O₄Ti. Вычислено, %: C 58.13; H 5.29; Cl 7.15; F 15.33; N 2.82.

Дихлорид бис{2-[(4-аллилокси-2,3,5,6-тетрафторфенилимино)метил]-6-*трет*-бутил-4-(2-фенилпропан-2-ил)фенокси}титана(IV) (4ж).

Выход 92%. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1595 (C=N), 586 (Ti-O), 467 (Ti-N). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 1.18–1.37 м [18H, C(CH₃)₃], 1.65–1.68 м (12H, CH₃), 4.49–4.68 м (4H, OCH₂CH=CH₂), 5.26–5.42 м (4H, OCH₂CH=CH₂), 5.87–6.08 м (2H, OCH₂CH=CH₂), 7.07–7.50 м (14H_{Ar}), 8.08–8.15 м (2H, CH=N). Найдено, %: C 62.52; H 5.11; Cl 6.25; F 13.47; N 2.51. C₅₈H₅₆Cl₂F₈N₂O₄Ti. Вычислено, %: C 62.43; H 5.06; Cl 6.36; F 13.62; N 2.51.

Дихлорид бис{2-[(4-аллилокси-2,3,5,6-тетрафторфенилимино)метил]-6-(2-фенилпропан-2-ил)феноксид}титана(IV) (4з). Выход 95%. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1601 (C=N), 527 (Ti-O), 478 (Ti-N). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 1.69–1.87 м (12H, CH₃), 4.50–4.72 м (4H, OCH₂CH=CH₂), 5.21–5.43 м (4H, OCH₂CH=CH₂), 5.89–6.09 м (2H, OCH₂CH=CH₂), 6.43–6.56 м (2H_{Ar}), 6.97–7.88 м (14H_{Ar}), 8.15–8.42 м (2H, CH=N). Найдено, %: C 59.96; H 4.05; Cl 7.12; F 15.02; N 2.80. C₅₀H₄₀Cl₂F₈N₂O₄Ti. Вычислено, %: C 59.83; H 4.02; Cl 7.07; F 15.14; N 2.79.

Дихлорид бис{2-[(4-аллилокси-2,3,5,6-тетрафторфенилимино)метил]-4-бром-6-(2-фенилпропан-2-ил)феноксид}титана(IV) (4и). Выход 91%. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1601 (C=N), 534 (Ti-O), 447 (Ti-N). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 1.70–1.95 м (12H, CH₃), 4.51–4.72 м (4H, OCH₂CH=CH₂), 5.22–5.41 м (4H, OCH₂CH=CH₂), 5.88–6.09 м (2H, OCH₂CH=CH₂), 6.44–7.68 м (14 H_{Ar}), 8.00–8.34 м (2H, CH=N). Найдено, %: C 51.80; H 3.35; Br 13.50; Cl 6.03; F 12.98; N 2.35. C₅₀H₃₈Br₂Cl₂F₈N₂O₄Ti. Вычислено, %: C 51.70; H 3.30; Br 13.76; Cl 6.11; F 13.09; N 2.41.

Дихлорид бис{2-[(4-аллилокси-2,3,5,6-тетрафторфенилимино)метил]-6-(2-фенилпропан-2-ил)-4-хлорфеноксид}титана(IV) (4к). Выход 93%. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1603 (C=N), 542 (Ti-O), 453 (Ti-N). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 1.59–1.96 м (12H, CH₃), 4.52–4.72 м (4H, OCH₂CH=CH₂), 5.22–5.44 м (4H, OCH₂CH=CH₂), 5.88–6.09 м (2H, OCH₂CH=CH₂), 6.43–7.57 м (14 H_{Ar}), 8.04–8.35 м (2H, CH=N). Найдено, %: C 56.04; H 3.61; Cl 13.17; F 14.20; N 2.53. C₅₀H₃₈Cl₄F₈N₂O₄Ti. Вычислено, %: C 55.99; H 3.57; Cl 13.22; F 14.17; N 2.61.

Дихлорид бис{2-[(4-аллилокси-2,3,5,6-тетрафторфенилимино)метил]-4-метил-6-(2-фенилпропан-2-ил)феноксид}титана(IV) (4л). Выход 97%. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1597 (C=N), 581 (Ti-O),

451 (Ti-N). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 1.59–1.85 м (12H, CH₃), 2.18–2.44 м (6H, CH₃), 4.52–4.71 м (4H, OCH₂CH=CH₂), 5.21–5.43 м (4H, OCH₂CH=CH₂), 5.88–6.09 м (2H, OCH₂CH=CH₂), 6.45–6.60 м (2H_{Ar}), 6.89–7.70 м (12H_{Ar}), 8.08–8.34 м (2H, CH=N). Найдено, %: C 60.59; H 4.36; Cl 6.76; F 14.70; N 2.60. C₅₂H₄₄Cl₂F₈N₂O₄Ti. Вычислено, %: C 60.53; H 4.30; Cl 6.87; F 14.73; N 2.72.

Дихлорид бис{2-[(4-аллилокси-2,3,5,6-тетрафторфенилимино)метил]-4-метокси-6-(2-фенилпропан-2-ил)феноксид}титана(IV) (4м). Выход 94%. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1597 (C=N), 582 (Ti-O), 474 (Ti-N). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 1.65–1.98 м (12H, CH₃), 3.81–3.89 м (6H, OCH₃), 4.52–4.71 м (4H, OCH₂CH=CH₂), 5.21–5.43 м (4H, OCH₂CH=CH₂), 5.87–6.09 м (2H, OCH₂CH=CH₂), 6.48–6.85 м (6H_{Ar}), 7.29–7.54 м (8H_{Ar}), 8.12–8.37 м (2H, CH=N). Найдено, %: C 58.90; H 4.24; Cl 6.55; F 14.23; N 2.58. C₅₂H₄₄Cl₂F₈N₂O₆Ti. Вычислено, %: C 58.71; H 4.17; Cl 6.67; F 14.29; N 2.63.

Дихлорид бис{2-[(4-аллилокси-2,3,5,6-тетрафторфенилимино)метил]-4-трет-бутил-6-(2-фенилпропан-2-ил)феноксид}титана(IV) (4н). Выход 95%. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1595 (C=N), 563 (Ti-O), 471 (Ti-N). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 1.39–1.46 м [18H, C(CH₃)₃], 1.61–1.83 м (12H, CH₃), 4.54–4.69 м (4H, OCH₂CH=CH₂), 5.23–5.40 м (4H, OCH₂CH=CH₂), 5.90–6.08 м (2H, OCH₂CH=CH₂), 6.39–6.51 м (2H_{Ar}), 7.13–7.79 м (12H_{Ar}), 8.16–8.43 м (2H, CH=N). Найдено, %: C 62.33; H 5.19; Cl 6.29; F 13.50; N 2.45. C₅₈H₅₆Cl₂F₈N₂O₄Ti. Вычислено, %: C 62.43; H 5.06; Cl 6.36; F 13.62; N 2.51.

Дихлорид бис{2-[(4-аллилокси-2,3,5,6-тетрафторфенилимино)метил]-4,6-ди(2-фенилпропан-2-ил)феноксид}титана(IV) (4о). Выход 96%. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1597 (C=N), 542 (Ti-O), 472 (Ti-N). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 1.64–1.76 м (24H, CH₃), 4.52–4.70 м (4H, OCH₂CH=CH₂), 5.22–5.41 м (4H, OCH₂CH=CH₂), 5.88–6.09 м (2H, OCH₂CH=CH₂), 6.32–6.47 м (4H_{Ar}), 7.09–7.54 м (10H_{Ar}), 8.08–8.36 м (2H, CH=N). Найдено, %: C 65.92; H 4.97; Cl 5.65; F 12.17; N 2.25. C₆₈H₆₀Cl₂F₈N₂O₄Ti. Вычислено, %: C 65.86; H 4.88; Cl 5.72; F 12.26; N 2.26.

Дихлорид бис{2-[(4-аллилокси-2,3,5,6-тетрафторфенилимино)метил]-4-хлор-6-циклогексилфеноксид}титана(IV) (4п). Выход 92%. ИК

спектр, ν , cm^{-1} : 1603 (C=N), 546 (Ti–O), 490 (Ti–N). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 1.20–2.17 м (20H, CH_2 -циклогексил), 2.97–3.21 м (2H, CH -циклогексил), 4.51–4.76 м (4H, $\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 5.23–5.44 м (4H, $\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 5.89–6.10 м (2H, $\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 7.10–7.40 м (4H_{Ar}), 8.04–8.19 м (2H, $\text{CH}=\text{N}$). Найдено, %: C 52.94; H 3.92; Cl 14.08; F 15.27; N 2.87. $\text{C}_{44}\text{H}_{38}\text{Cl}_4\text{F}_8\text{N}_2\text{O}_4\text{Ti}$. Вычислено, %: C 52.82; H 3.83; Cl 14.18; F 15.19; N 2.80.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Олейник Ирина Владимировна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2686-3889>

Олейник Иван Иванович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7232-6200>

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы выражают благодарность Химическому исследовательскому центру коллективного пользования Сибирского отделения РАН за проведение спектральных и аналитических измерений.

ФИНАНСОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания Новосибирского института органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Олейник И.И., Олейник И.В., Иванчѳв С.С., Толстиков Г.А. // *ЖОрХ*. 2014. Т. 50. С. 1581; *Oleinik I.I., Oleinik I.V., Ivanchev S.S., Tolstikov G.A.* // *Russ. J. Org. Chem.* 2014. Vol. 50. P. 1565. doi 10.1134/S1070428014110050
2. Stürzel M., Mihan S., Mülhaupt R. // *Chem. Rev.* 2016. Vol. 116. P. 1398. doi 10.1021/acs.chemrev.5b00310
3. Kurtz S.M. *The UHMWPE Handbook: Ultra-High Molecular Weight Polyethylene in Total Joint Replacement*. London: Elsevier Academic Press, 2004.
4. *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering* / Eds H.F. Mark, N.M. Bikales, C.G. Overberger, G. Menges, J.I. Kroschwitz. New York: Wiley Interscience, 1985. Vol. 6. P. 490.
5. Makio H., Terao H., Iwashita A., Fujita T. // *Chem. Rev.* 2011. Vol. 111. P. 2363. doi 10.1021/cr100294r
6. Rastogi S., Yao Y., Ronca S., Bos J., van der Eem J. // *Macromolecules*. 2011. Vol. 44. P. 5558. doi 10.1021/ma200667m
7. Forte G., Ronca S. // *Int. J. Polym. Sci.* 2017. Article ID 7431419. doi 10.1155/2017/7431419
8. Smith P., Lemstra P.J. // *J. Mater. Sci.* 1980. Vol. 15. P. 505. doi 10.1007/BF02396802
9. Oleynik I.V., Shundrina I.K., Oleyinik I.I. // *Polym. Adv. Technol.* 2020. Vol. 31. P. 1921. doi 10.1002/pat.4917
10. Озерин А.Н., Иванчев С.С., Чвалун С.Н., Аулов В.А., Иванчева Н.И., Bakeev Н. Ф. // *Высокомолек. соед. (А)*. 2012. Т. 54. С. 1731; *Ozerin A.N., Ivanchev S.S., Chvalun S.N., Aulov V.A., Ivancheva N.I., Bakeev N.F.* // *Polym. Sci. (A)*. 2012. Vol. 54. P. 950. doi 10.1134/S0965545X12100033
11. Олейник И.И., Олейник И.В., Зайцев Д.Е., Иванчѳв С.С., Толстиков Г.А. // *ЖОрХ*. 2014. Т. 50. С. 201; *Oleinik I.I., Oleinik I.V., Zaitsev D.E., Ivanchev S.S., Tolstikov G.A.* // *Russ. J. Org. Chem.* 2014. Vol. 50. P. 191. doi 10.1134/S1070428014020092
12. Barber A.M., Hardcastle I.R., Rowlands M.G., Nutley B.P., Marriott J.H., Jarman M. // *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 1999. Vol 9. P. 623. doi 10.1016/S0960-894X(99)00043-8

Design of Postmetallocene Catalytic Systems of Arylimine Type for Olefin Polymerization XIX. Synthesis of *N*-(4-Allyloxy-2,3,5,6-tetrafluorophenyl)salicylaldimines and Their Complexes with Titanium(IV) Dichloride

I. V. Oleynik^a and I. I. Oleynik^{a,*}

^a*N.N. Vorozhtsov Novosibirsk Institute of Organic Chemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, 630090 Russia*

**e-mail: oleynik@nioch.nsc.ru*

Received May 5, 2022; revised June 9, 2022; accepted June 13, 2022

The reaction of 3- and 3,5-substituted salicylic aldehydes containing *tert*-butyl or 2-phenylpropan-2-yl groups in position 3 with 4-allyloxy-2,3,5,6-tetrafluoroaniline in toluene in the presence of *para*-toluenesulfonic acid was used to obtain a series of corresponding (*N*-aryl)salicylaldimines, which form complexes of titanium(IV) dichloride L₂TiCl₂ upon interaction with TiCl₂(OPr-*i*)₂.

Keywords: salicylic aldehydes, 4-allyloxy-2,3,5,6-tetrafluoroaniline, salicylaldarylimines, titanium(IV) dichloride complexes

СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ИОДИДНЫХ КЛАСТЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ МЕДИ(I) С ДИАЛКИЛЦИАНАМИДНЫМИ ЛИГАНДАМИ

© 2022 г. Ю. Н. Тойкка^а, А. С. Мерещенко^а, Г. Л. Старова^а, Н. А. Бокач^{а,*}

^а Санкт-Петербургский государственный университет, Университетская наб. 7–9, Санкт-Петербург, 199034 Россия
*e-mail: n.bokach@spbu.ru

Поступило в редакцию 27 мая 2022 г.
После доработки 16 июня 2022 г.
Принято к печати 19 июня 2022 г.

Реакцией CuI с диалкилцианамидами получены кластерные комплексы меди(I) $[\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{NCNR}_2)_4]$ ($\text{R}_2 = \text{Me}_2, \text{Et}_2, \text{C}_4\text{H}_8, \text{C}_5\text{H}_{10}, \text{C}_4\text{H}_8\text{O}$), а также координационный полимер *катена*- $[\text{CuI}(\text{NCNMe}_2)]_n$. Структура полученных соединений установлена на основании данных рентгеноструктурного анализа, а также данными атомно-эмиссионной спектроскопии (Cu), CHN элементного анализа, рентгенофазового анализа и ИК спектроскопии. Показано, что при комнатной температуре полученные кластеры люминесцируют в твердой фазе с максимумом эмиссии в диапазоне 554–600 нм при облучении на длине волны 365 нм.

Ключевые слова: диалкилцианамиды, иодидные комплексы меди(I), кубановые кластеры, рентгеноструктурный анализ, люминесценция

DOI: 10.31857/S0044460X22080145, **EDN:** IPWJWK

Галогенидные комплексы меди(I) привлекают постоянный интерес исследователей в связи с их значимой ролью катализаторов органических реакций [1, 2], участием комплексов в фотокаталитических процессах [3, 4], перспективами использования для создания новых материалов с фото- и электролюминесцентными [5], сорбционными [5] и сенсорными свойствами [6]. В частности, кубаноподобные кластеры меди(I) с ядром Cu_4X_4 (X – атом галогена, например, иода) и различными органическими N- и P-донорными лигандами люминесцируют как в растворе, так и в твердой фазе [5]. Высокая структурная гибкость фрагмента Cu_4I_4 делает комплексы на основе такого ядра чувствительными к изменениям во внешней среде, и способными к проявлению сольватохромной, термохромной и механохромной люминесценции [5, 7].

Несмотря на большое разнообразие органических лигандов, образующих комплексы с ядром Cu_4I_4 [5, 7, 8], известен только один комплекс подобного типа с нитрилами, а именно с ацетонитрилом, для которого отмечается малая устойчивость [9]. Одно из направлений исследований авторов данной работы связано с синтезом и изучением свойств нитрильных и диалкилцианамидных комплексов переходных металлов. Лиганды NCR и NCNR_2 структурно подобны, при этом свойства образуемых ими комплексов могут существенно различаться [10, 11]. Отмечается, что пушпульные лиганды NCNR_2 проявляют более выраженные σ -донорные свойства и как правило образуют более прочные комплексы, чем NCR [11]. Также диалкилцианамидные и нитрильные лиганды различаются по реакционной способности на количественном и качественном уровне [10, 11]. Исходя

из различия в свойствах нитрильных и диалкилцианамидных лигандов и отсутствия в литературе данных о диалкилцианамидных комплексах на основе Cu_4I_4 , представлялось важным исследовать возможность образования кластерных комплексов меди(I) с диалкилцианамидами для установления их структурных особенностей и свойств.

В следующих разделах рассмотрены получение и строение комплексов меди(I) $[\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{NCNR}_2)_4]$ [$\text{R}_2 = \text{Me}_2$ (**1**), Et_2 (**2**), C_4H_8 (**3**), C_5H_{10} (**4**), $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ (**5**)]. Обсуждаются структурные особенности кластеров **2–5**, кристаллосольвата $1 \cdot 1/2\text{Me}_2\text{NCN}$, а также координационного полимера *катена* $[\text{CuI}(\text{NCNMe}_2)]_n$ (**6**), установленные на основании данных рентгеноструктурного анализа (РСА). Рассмотрены некоторые свойства соединений **1–5** и параметры люминесценции кластеров в твердой фазе.

Синтез и строение кластерных комплексов и координационного полимера меди(I). Соединения **1–5** были получены по реакции иодида меди с 3-кратным избытком соответствующего неразбавленного диалкилцианамидом при 60°C (**1** и **2**) или с 3-кратным избытком R_2NCN в растворе EtCN (**3**), CHCl_3 (**4**) или MeCN (**5**) при комнатной температуре. Индивидуальные соединения **1** и **2** выделены из реакционных смесей добавлением Et_2O (**1**) или гексана (**2**) с последующей кристаллизацией комплексов из растворов при -18°C в течение суток. Соединения **3–5** выделены в кристаллическом состоянии при медленном упаривании реакционных смесей при комнатной температуре в течение суток. Комплексы **1–5** представляли собой порошки от белого до светло-кремового цвета, которые заметно люминесцировали при комнатной температуре (**1**, **2** – желто-оранжевым, **3**, **4** – желтым, **5** – желто-зеленым цветами) при облучении светом 365 нм. Соединения **2–5** относительно стабильны на воздухе при комнатной температуре и не теряли люминесцентных свойств в течение нескольких суток (**2** – примерно 1–2 сут, **3–5** – до 10 сут). При пониженной температуре ($0\text{--}5^\circ\text{C}$) соединения **1–5** стабильны до месяца под слоем маточного раствора. Образец **1** при комнатной температуре и контакте с влагой воздуха неустойчив и переставал люминесцировать через 10–20 мин. Разложение соединения **1** до CuI было подтверждено данными рентгенофазового анализа (РФА). Подобная

низкая термическая устойчивость отмечалась ранее для ацетонитрильных аналогов – аддукта $[\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{NCMe})_4] \cdot (\text{дибензо-18-краун-6})$ и комплекса брутто-состава $\text{CuI} \cdot \text{NCMe}$, первый разлагался при 55°C (5 мм рт. ст.) и второй – при 0°C и атмосферном давлении [9].

Данные СНН элементного анализа и данные атомно-эмиссионной спектроскопии (Cu) для комплексов **1–5** хорошо согласуются с расчетными величинами для бессольватных кластеров. Соединения **1–5** были охарактеризованы с использованием ИК спектроскопии. В ИК спектрах соединений присутствует одна интенсивная полоса в области $2237\text{--}2249\text{ см}^{-1}$, соответствующая валентным колебаниям нитрильной группы лиганда. Полоса поглощения умеренно сдвинута в высокочастотную область (примерно на $20\text{--}30\text{ см}^{-1}$) относительно соответствующей полосы свободного цианамидом ($2210\text{--}2220\text{ см}^{-1}$), что подтверждает торцевую координацию NCNR_2 к металлуцентру и свидетельствует о незначительной электрофильной активации органических лигандов в составе комплексов меди(I) [11, 12]. Данные РФА мелкокристаллических образцов кластеров **2–5** соответствуют результатам, полученными методом РСА для соответствующих кристаллов, что свидетельствует об идентичности использованных для проведения РСА кристаллов и полученных количественно образцов, а также об однородности последних. Для соединения **1** было показано, что при проведении рентгенофазового анализа при комнатной температуре происходит разложение образца вследствие разогрева (примерно до 50°C) под действием рентгеновского облучения, и основной определяемой фазой является $\gamma\text{-CuI}$. Для образца **1** был проведен рентгенофазовый анализ при 100 и 323 К (в условиях быстрой регистрации), полученные в таких условиях порошкограммы и параметры кристаллической ячейки не совпадали с данными для охарактеризованных методом РСА комплексов меди(I) с диметилцианамидом – кристаллосольвата кластера $1 \cdot 1/2\text{Me}_2\text{NCN}$ и координационного полимера **6**. Тем не менее, на основании данных физико-химических методов анализа, данных изучения люминесценции и сопоставления результатов для всей группы комплексов **1–6**, можно предположить, что структура соединения **1** может соответствовать составу кластера $[\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{NCNMe}_2)_4]$.

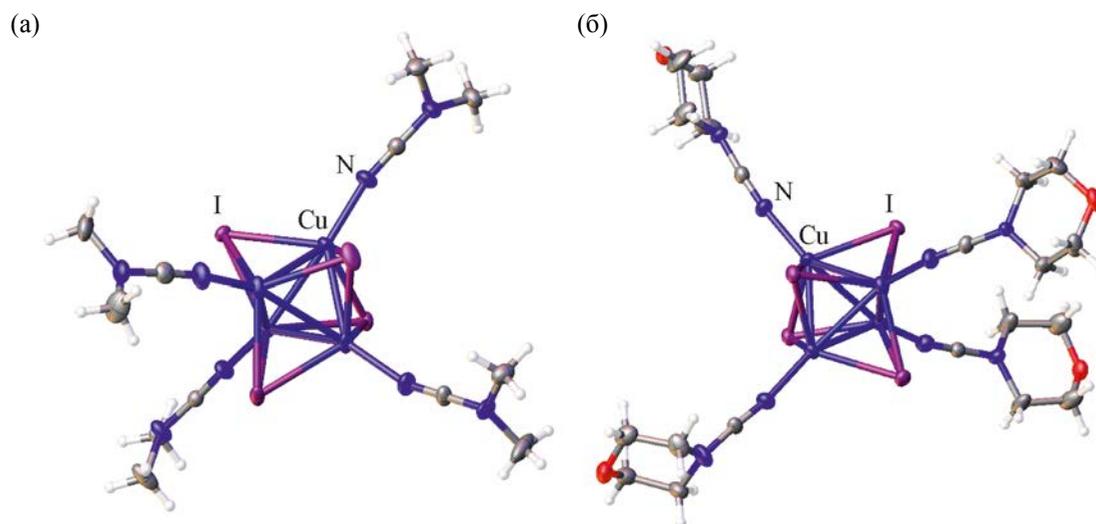


Рис. 1. Общий вид молекулярной структуры кластеров $1 \cdot 1/2\text{Me}_2\text{NCN}$ (а) и **5** (б). Для сольвата $1 \cdot 1/2\text{Me}_2\text{NCN}$ изображена только одна кристаллографически независимая молекула соединения **1**, молекула NCNMe_2 не указана. Здесь и далее термальные эллипсоиды показаны с вероятностью 50%.

Получение кристаллов и структурные особенности комплексов меди(I). Пригодные для проведения РСА кристаллические образцы соединений $1 \cdot 1/2\text{Me}_2\text{NCN}$ и **2–5** получены при смешении приготовленных при комнатной температуре растворов CuI в ацетонитриле и соответствующего R_2NCN в хлороформе (молярное соотношение $\text{CuI}:\text{R}_2\text{NCN} = 1:3$) и дальнейшем медленном упаривании растворов при 5°C в течение 5–7 сут. Комплекс **1** кристаллизовался с растворителем в виде сольвата $1 \cdot 1/2\text{Me}_2\text{NCN}$, другие кластеры **2–5** были закристаллизованы в виде индивидуальных соединений. Координационный полимер *катушка*- $[\text{CuI}(\text{NCNMe}_2)]_n$ **6** был получен при добавлении двукратного избытка Me_2NCN к раствору CuI в ацетонитриле и выдерживании раствора на холоду (5°C , 5–7 сут) в виде нескольких прозрачных призматических кристаллов, которые были охарактеризованы методом РСА.

Кристаллосольват $1 \cdot 1/2\text{Me}_2\text{NCN}$ кристаллизуется в пространственной группе $P-1$. Его структура содержит два кристаллографически независимых кластера **1** и одну молекулу Me_2NCN (рис. 1, S1–S3, см. Дополнительные материалы). Другие кластеры меди кристаллизуются в пространственных группах $P-1$ (**2**) и $Pbcn$ (**3**, **4** и **5**) и каждая из структур образована одним видом

кристаллографически независимых молекул соответствующего кластера $[\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{NCNR}_2)_4]$. Все структуры содержат искаженное кубаноподобное ядро Cu_4I_4 , четыре атома меди которого дополнительно связаны с четырьмя молекулами диалкилцианамидов. В кластерах расстояния $\text{Cu}-\text{I}$ лежат в диапазоне 2.6359(8)–2.7374(7) ($1 \cdot 1/2\text{Me}_2\text{NCN}$), 2.6476(11)–2.7080(11) (**2**), 2.6565(10)–2.7264(10) (**3**), 2.6500(5)–2.7058(6) (**4**) и 2.6435(6)–2.7221(7) Å (**5**). Расстояния $\text{Cu}-\text{Cu}$ составляют 2.6276(10)–2.7525(10) ($1 \cdot 1/2\text{Me}_2\text{NCN}$), 2.6693(14)–2.7864(14) (**2**), 2.6424(13)–2.7207(13) (**3**), 2.6678(8)–2.7635(7) (**4**) и 2.6594(9)–2.7473(8) Å (**5**), что является характерным для кластеров с ядром Cu_4I_4 и N -донорными лигандами, например в комплексе $[\text{Cu}_4\text{I}_4\text{Py}_4]$ (2.5923(7)–2.721(1) Å) [13, 14], комплексах $[\text{Cu}_4\text{I}_4\text{L}_4]$ [L = пиперидин, N -метилпиперидин, хинуклидин, 3-хинкулидиол; 2.595(2)–2.962(2) Å] [14], аддукте $[\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{NCMe})_4] \cdot (\text{дибензо-18-краун-6})$ [2.726(5)–2.846(5) Å] [15]. Эти расстояния меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов по Бонди соответствующих атомов $\{\Sigma r(\text{Cu}, \text{Cu}) = 2.8 \text{ Å}$ [16]}. Длины связей $\text{Cu}-\text{N}$ составляют 1.973(5)–1.992(4) ($1 \cdot 1/2\text{Me}_2\text{NCN}$), 1.981(6)–1.992(7) (**2**), 1.967(3)–1.986(3) (**4**), 1.987(3)–1.991(3) (**4**) и 1.987(3)–1.991(3) Å (**5**); они сопоставимы с таковыми в нитрильном кластере $[\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{NCMe})_4] \cdot (\text{ди-}$

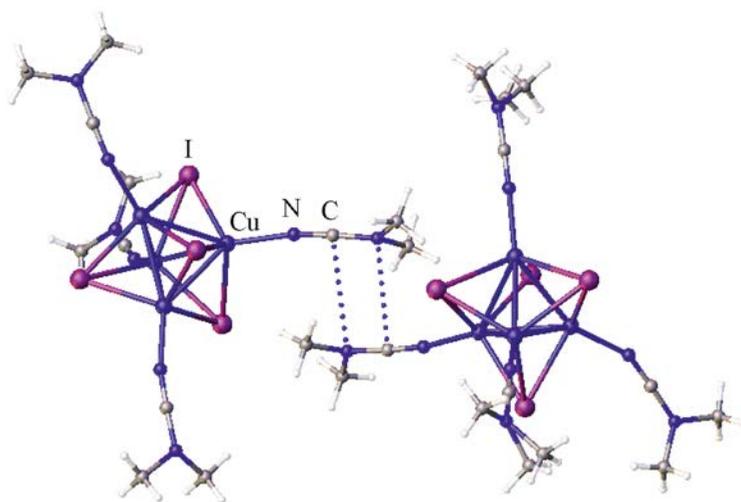


Рис. 2. Фрагмент молекулярной структуры сольвата $1 \cdot 1/2 \text{Me}_2\text{NCN}$, демонстрирующий π - π -стекинг-взаимодействие между лигандами Me_2NCN . Короткие контакты между атомами показаны пунктирными линиями, молекула кристаллизационного Me_2NCN не указана.

бензо-18-краун-6) [1.99(2)–2.01(2) Å] [15] и в полимерном комплексе с ядром Cu_4I_4 на основе бифункционального нитрила $[\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{NCCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CN})_2]_n$ [1.947(13)–2.00(2) Å] [17], также близки к значениям длины связи в моноядерных тетраэдрических комплексах $[\text{Cu}(\text{NCNR}_2)_4](\text{BF}_4)$ [$\text{R}_2 = \text{Me}_2, \text{C}_5\text{H}_{10}, \text{C}_4\text{H}_8\text{O}$; 1.9661(16)–2.0150(16) Å] [18] и немного меньше соответствующего расстояния в $[\text{Cu}(\text{tpm})(\text{NCNC}_5\text{H}_{10})](\text{BF}_4)$ (tpm = 3,5-диметилпиразолат; 1.883(8) Å) [19]. Углы Cu–N–C равны 153.4(4)–172.8(4)° ($1 \cdot 1/2 \text{Me}_2\text{NCN}$), 165.9(6)–172.8(8)° (2), 159.7(6)–169.5(6)° (3), 156.6(3)–173.1(3)° (4) и 162.0(4)–173.9(4)° (5). Длины связей и валентные углы цианамидных лигандов являются типичными для данного вида лигандов в составе комплексов меди(I) [18–20].

Межмолекулярные взаимодействия в структурах $1 \cdot 1/2 \text{Me}_2\text{NCN}$, 2, 3, 4 и 5 представлены в основном слабыми водородными связями C–H \cdots I, C–H \cdots O (4), C–H \cdots N ($1 \cdot 1/2 \text{Me}_2\text{NCN}$). Также в структуре $1 \cdot 1/2 \text{Me}_2\text{NCN}$ наблюдается π - π -стекинг координированных цианамидов (рис. 2) с расстояниями C \cdots N [C⁴–N^{8A} 3.439(6) и C^{10A}–N⁴ 3.389(7) Å], слегка превышающими или меньшими суммы ван-дер-ваальсовых радиусов Роуланда [21] соответствующих атомов [$\Sigma_{\text{вдв}}(\text{C}, \text{N}) = 3.41$ Å]. При-

мечательно, что в структурах 2–5 не наблюдается таких коротких контактов, наименьшее межатомное расстояние фрагментов NCN [C¹–C¹ 3.697(13) Å] цианамидных лигандов в структуре 2 заметно больше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов Роуланда [21] [$\Sigma_{\text{вдв}}(\text{C}, \text{C}) = 3.54$ Å], а в структурах 3–5 расстояния между фрагментами NCN двух ближайших диалкилцианамидных лигандов превышают 4 Å.

Супрамолекулярная организация кристаллических кластеров различна. В соединениях $1 \cdot 1/2 \text{Me}_2\text{NCN}$ и 2 молекулы кластеров выстроены в идущие параллельно друг другу колонны вдоль одной из кристаллографических осей (рис. 3, S4, см. Дополнительные материалы). Пространство между колоннами заполнено амидными заместителями лигандов R_2NCN или молекулами кристаллизационного растворителя ($1 \cdot 1/2 \text{Me}_2\text{NCN}$), молекулы в колоннах также отделены друг от друга амидными заместителями. В структурах изоструктурных соединений 3–5 молекулы кластера образуют рыхлые слои в плоскости *ac* и разделены пространством, занятым амидными заместителями лигандов (рис. 3, S5, S6, см. Дополнительные материалы).

Структура координационного полимера 6 (рис. S7, см. Дополнительные материалы) состоит из бесконечных цепей $[\text{Cu}(\mu\text{-I})(\text{NCNMe}_2)]_n$, в

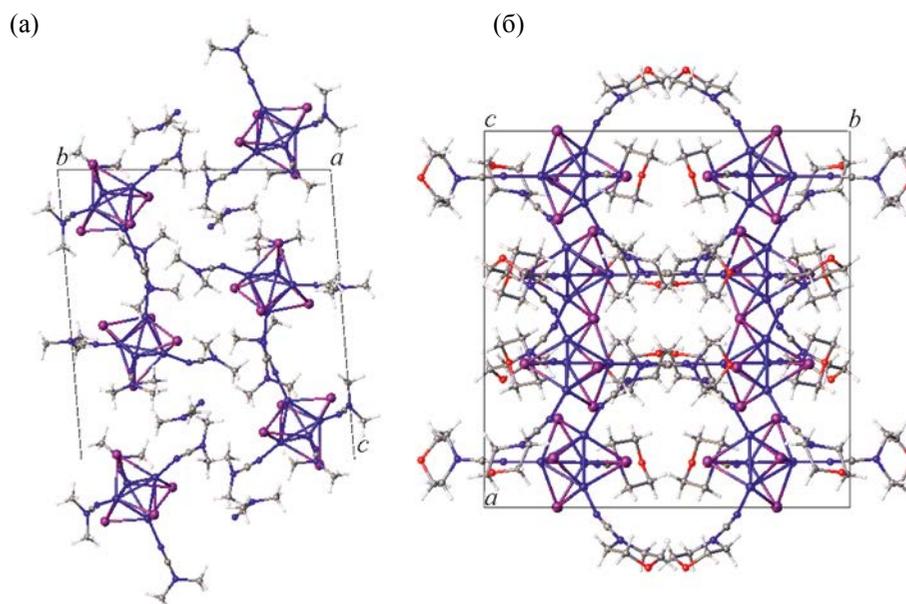


Рис. 3. Общий вид молекулярной упаковки для кластеров $1 \cdot 1/2\text{Me}_2\text{NCN}$ вдоль оси a (а) и c (б).

которых длины связей Cu–I составляют 2.6185(7), 2.6525(8) и 2.7035(6) Å. Расстояния Cu–Cu равны 3.0391(14) и 2.7543(13) Å, последнее расстояние меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов по Бонди (2.8 Å) [16]. Длина связи Cu–N составляет 1.994(4) Å и сопоставима с соответствующим параметром в кластерах **1–5**. Угол Cu–N–C [161.1(4)°] отклоняется от линейного. Другие параметры диметилцианамидного лиганда в координационном полимере **6** [C^1N^1 1.163(6) и C^1N^2 1.301(7) Å; ($\text{N}^1\text{C}^1\text{N}^2$) 178.4(5)°] являются типичными для координированных диалкилцианамидов [18, 19]. Бесконечные цепи связаны между собой слабыми водородными связями C–H...I.

Таким образом, иодид меди(I) и диалкилцианамиды NCNR_2 с различными заместителями NR_2 (NMe_2 , NEt_2 , NC_4H_8 , NC_5H_{10} , $\text{NC}_4\text{H}_8\text{O}$) способны образовывать четырехъядерные кубаноподобные кластеры $[\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{NCNR}_2)_4]$. Нековалентные взаимодействия и супрамолекулярная организация кристаллических комплексов зависят от заместителя NR_2 диалкилцианамидного лиганда. Наибольшее разнообразие коротких контактов установлено для структуры $1 \cdot 1/2\text{Me}_2\text{NCN}$, в которой помимо слабых водородных связей присутствует π – π -стекинг координированных цианамидов. Для

производного диметилцианамид также показана возможность образования полимерной формы $[\text{CuI}(\text{NCNMe}_2)]_n$.

Исследование фотофизических свойств. Все кластеры **1–5** проявляют люминесцентные свойства при комнатной температуре, тогда как координационный полимер **6** не люминесцирует при тех же условиях. Для исследования спектральных свойств комплексов **1–5** были записаны спектры поглощения в УФ и видимой области. В спектрах поглощения растворов соединений **1–5** (рис. 4а) присутствует одна широкая полоса с максимумом примерно при 360–365 нм, которая, вероятно, соответствует электронному переходу в состоянии с переносом заряда с кластера Cu_4I_4 на лиганд [22].

Спектры эмиссии (рис. 4б, табл. 1) соединений **1–5** в твердом состоянии записывали при возбуждении светом длинной волны 365 нм при комнатной температуре. В спектрах соединений **1** и **2** присутствует два максимума в диапазонах 418–422 нм и 580–600 нм, более интенсивным является длинноволновый максимум. В спектрах соединений **3**, **4** и **5** проявляется только одна полоса при 581, 578 и 554 нм соответственно. Коротковолновый максимум в спектрах кластеров **1** и **2** соответствует флуоресценции, характеризующейся

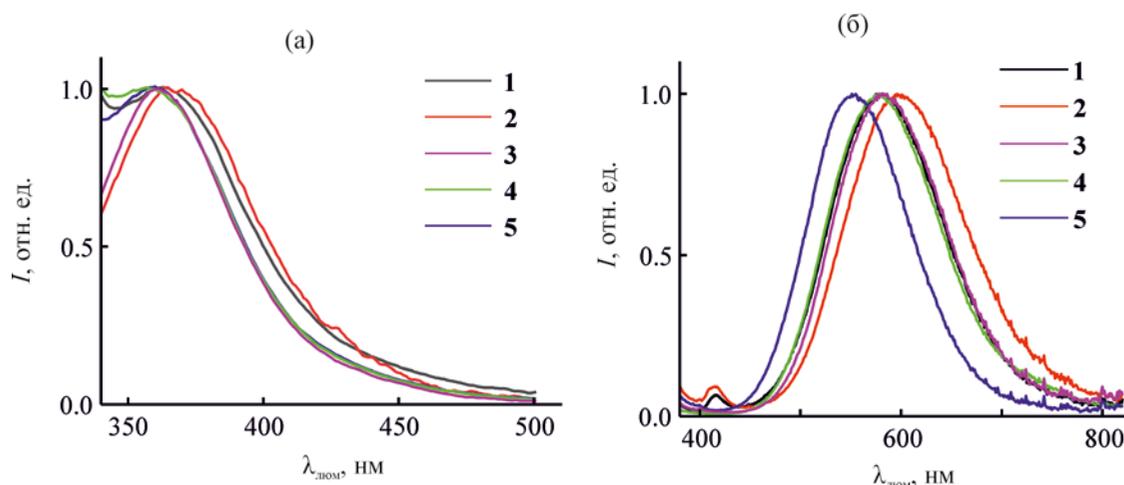


Рис. 4. Нормированные спектры поглощения (а) и люминесценции при возбуждении светом длиной волны 365 нм (б) соединений 1–5.

крайне короткими временами жизни (<0.3 нс, что меньше разрешения прибора), тогда как длинноволновая эмиссия для соединений 1–5 относится к фосфоресценции с временами жизни до нескольких микросекунд (табл. 1). Длинноволновая эмиссия хорошо согласуется с описанной в литературе для комплексов кубанового типа $[\text{Cu}_4\text{L}_4\text{L}_4]$ (L = N-донорные лиганды: Ру, замещенные пиридины, анилины, амины, MeCN; эмиссия в области 550–630 нм при комнатной температуре в твердой фазе) [22], которая обусловлена кластер-центрированными переходами (смешанным металл–металл $d \rightarrow s,p$ и галогенид \rightarrow металл) [8, 22]. Коротковолновая эмиссия в кластерах 1 и 2 может быть связана с образованием возбужденного состояния в результате внутрилигандных $\pi-\pi^*$ -переходов в NCNR_2 и/или

переходов галогенид–лиганд [22]. Все соединения неустойчивы при записи спектров эмиссии, наименее устойчивым оказался комплекс 1, который быстро, в течение нескольких минут, разрушался при регистрации спектра. Следует отметить, что помимо описанных иодидных кластеров, известно множество люминесцирующих комплексов меди кубанового типа $[\text{Cu}_4\text{X}_4\text{L}_4]$ (X – галогенид, L – N-, P-донорный лиганд), а также комплексов меди(I) другой ядерности, люминесценция которых также обусловлена переходами металл–металл и галогенид–металл, но параметры их люминесценции могут отличаться от параметров тетраядерных иодидных аналогов в зависимости от природы галогенидного лиганда, органического лиганда и ядерности комплекса [22]. Люминесцирующие

Таблица 1. Временные константы кинетических кривых затухания люминесценции и квантовые выходы люминесценции соединений 1–5 при возбуждении светом длиной волны 365 нм^a

№	КВП		ДВП		
	λ_{max} , нм	τ , нс	λ_{max} , нм	τ_1 , нс	τ_2 , нс
1	418	< 0.3	580	311 ± 5	2090 ± 30
2	422	< 0.3	600	320 ± 5	2190 ± 20
3			581	316 ± 4	2140 ± 40
4			578	329 ± 5	2270 ± 50
5			554	318 ± 4	2180 ± 40

^a КВП и ДВП – коротковолновая и длинноволновая полосы люминесценции, соответственно.

моноядерные комплексы меди(I) тоже известны, но их люминесценция как правило определяется внутрилигандными переходами в органическом лиганде и/или переходами металл–органический лиганд [8].

Таким образом, реакцией CuI с NCNR₂ были получены четырехъядерные кластеры [Cu₄I₄(NCNR₂)₄], структура которых установлена на основании данных РСА и комплекса физико-химических методов анализа. Эти соединения, аналогично описанным ранее кубаноподобным кластерам с ядром Cu₄I₄, флуоресцируют в твердой фазе при комнатной температуре. Природа заместителя NR₂ диалкилцианамидного лиганда определяет строение и свойства соединений. Соединения с объемным циклическим заместителем NR₂ (NC₄H₈, NC₅H₁₀ и NC₄H₈O) изоструктурные, тогда как комплексы с R₂ = NMe₂ (охарактеризован РСА в виде сольвата с Me₂NCN) и NEt₂ обладают отличающимися кристаллическими упаковками. Комплекс с наименее стерически затрудненным лигандом Me₂NCN отличается наименьшей устойчивостью, разлагаясь при нагревании или при хранении при комнатной температуре в течение нескольких минут, тогда как остальные кластеры более устойчивы при этих же условиях. Различия в устойчивости полученных кластеров в твердой фазе могут быть связаны с их разной супрамолекулярной организацией и, как следствие, разной энергией кристаллической решетки. Полученные комплексы [Cu₄I₄(NCNR₂)₄] обладают люминесцентными свойствами в твердой фазе с максимумом эмиссии в диапазоне 554–600 нм, характерном для кубановых комплексов с ядром Cu₄I₄.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Диалкилцианамиды, иодид меди(I) и все растворители получены из коммерческих источников и использованы без предварительной очистки. Атомно-эмиссионная спектроскопия (Cu) выполнена на оптическом эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой ICPE-9000. Стандартные образцы меди для градуировочных растворов приготовлены из стандартов MERCK в 0.1 М. HNO₃. Градуировочные растворы имели концентрацию в диапазоне 0.01–100.0 мг/л. Спектральный анализ растворов образцов проводили

при 100-кратном разведении. CHN элементный анализ выполнен на элементном CHNS(O) анализаторе LECO-932. Содержание меди определено на основании данных атомно-эмиссионной спектроскопии. Инфракрасные спектры регистрировали с помощью ИК Фурье-спектрометра для исследования в области среднего ИК диапазона IRAffinity-1 с использованием KBr в качестве матрицы. Рентгенофазовый анализ порошков проводили на дифрактометре D2Phaser (Bruker), Cu-анод, при 30 кВ и 10 мА, при 100 (**1**) и 323 К.

Для записи спектров поглощения насыщенные растворы кластеров в диэтиловом эфире (**1**), гексане (**2**), или ацетонитриле (**3–5**) были помещены в кювету толщиной 1 мм. Измерения спектров поглощения проводили на спектрофотометре СФ-2000. Спектры люминесценции и кинетика люминесценции были измерены с помощью спектрофлуориметра Fluorolog-3 (Horiba Jobin Yvon). Для записи спектров люминесценции тонкий слой свежеприготовленных порошков соединений **1** и **2** был нанесен между кварцевых стекол, а кластеров **3–5** – на предметные стекла с углеродным скотчем во избежание дополнительного отражения. Кинетические кривые затухания люминесценции были описаны двух-экспоненциальной затухающей функцией:

$$I(t) = I_0 + I_1 \cdot \exp(-t/\tau_1) + I_2 \cdot \exp(-t/\tau_2),$$

где τ_1 и τ_2 – временные константы.

Рентгеноструктурный анализ соединений **1**·1/2Me₂NCN и **2–6** проводили при 100 К на дифрактометрах XtaLAB Synergy, Single source at home/near, HyPix (**1**, **3–6**) и SuperNova, Single source at offset/far, HyPix3000 (**2**) с использованием монохромного CuK_α-излучения (λ 1.54184 Å). Поглощение учитывали эмпирически в программе CrysAlisPro 1.171.40.71a (Rigaku Oxford Diffraction, 2020) с применением алгоритма SCALE3 ABSPACK, что указано в cif-файлах, а максимальные пики остаточной плотности (табл. S1, Дополнительные материалы) не превышают 2.16. Структуры решены с помощью программы ShelXT [23] и уточнены методом наименьших квадратов в ShelXL [24], включенных в программный пакет OLEX 2 [25]. Параметры

кристаллических структур и данные уточнения приведены в табл. S1. Все структуры депонированы в Кембриджском центре кристаллографических данных (CCDC 2084638, 2084881, 2085114, 2085137, 2085726 и 2172759).

Общая методика синтеза кластеров $[\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{NCNR}_2)_4]$. а. Синтез кластеров **1** и **2**. 19.1 мг (0.1 ммоль) CuI растворяли в 24 (**1**) или 35 мкл (**2**) (0.3 ммоль) R_2NCN при 60°C, затем полученный гомогенный раствор охлаждали до комнатной температуры и добавляли к нему 2 мл диэтилового эфира (**1**) или 2 мл гексана (**2**). Образующийся бесцветный раствор оставляли при –18°C на сутки, после чего отделяли сформировавшийся бесцветный или светло-кремовый осадок декантацией и сушили на воздухе при комнатной температуре.

б. Синтез кластеров **3–5**. К 19.1 мг (0.1 ммоль) CuI и 29 (**3**), 33 (**4**) или 31 мкл (**5**) (0.3 ммоль) R_2NCN ($\text{R}_2 = \text{C}_4\text{H}_8$, **3**, C_5H_{10} , **4**, $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$, **5**) прибавляли 2–3 мл пропониотриила (**3**), хлороформа (**4**) или ацетонитрила (пропониотриила) (**5**). Образующуюся суспензию (**5**) или раствор (**3** и **4**) оставляли на медленное упаривание при комнатной температуре в открытой виале до минимального объема (0.1–0.2 мл) на 1–2 сут, после чего твердый остаток сушили на воздухе между листами фильтровальной бумаги при комнатной температуре.

Кластер 1. Выход 21.2 мг (81%). ИК спектр (KBr), ν , cm^{-1} : 2926 сл (C–H), 2249 ср. с ($\text{N}\equiv\text{C}$). Найдено, %: C 14.04; H 2.39; N 10.47; Cu 24.72. $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_2\text{CuI}$. Вычислено, %: C 13.83; H 2.32; N 10.75; Cu 24.39.

Кластер 2. Выход 22.0 мг (76%). ИК спектр (KBr), ν , cm^{-1} : 2976, 2932, 2880 ср. сл (C–H), 2237 с ($\text{N}\equiv\text{C}$). Найдено, %: C 20.47; H 3.42; N 9.18; Cu 22.59. $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}_2\text{CuI}$. Вычислено, %: C 20.81; H 3.49; N 9.71; Cu 22.02.

Кластер 3. Выход 20.8 мг (72.5%). ИК спектр (KBr), ν , cm^{-1} : 2973, 2878 ср. сл (C–H), 2240 с ($\text{N}\equiv\text{C}$). Найдено, %: C 20.59; H 2.88; N 9.58; Cu 23.07. $\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_2\text{CuI}$. Вычислено, %: C 20.96; H 2.81; N 9.78; Cu 22.17.

Кластер 4. Выход 21.8 мг (72.5%). ИК спектр (KBr), ν , cm^{-1} : 2944, 2862 ср. сл (C–H), 2240 с ($\text{N}\equiv\text{C}$). Найдено, %: C 24.05; H 4.06; N 8.91; Cu 19.58. $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_2\text{CuI}$. Вычислено, %: C 23.97; H 3.35;

N 9.32; Cu 21.14.

Кластер 5. Выход 23.1 мг (76%). ИК спектр (KBr), ν , cm^{-1} : 2966, 2920, 2857 сл (C–H), 2239 с ($\text{N}\equiv\text{C}$), 1112 с (C–O). Найдено, %: C 20.51; H 2.35; N 9.44; Cu 22.24. $\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_2\text{CuIO}$. Вычислено, %: C 19.85; H 2.66; N 9.26; Cu 21.00.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Тойкка Юлия Николаевна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2926-0079>

Мерещенко Андрей Сергеевич, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9390-1446>

Старова Галина Леонидовна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1153-3999>

Бокач Надежда Арсеньевна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8692-9627>

БЛАГОДАРНОСТЬ

Физико-химические измерения проводили в ресурсных центрах «Рентгенодифракционные методы исследования», «Методы анализа состава вещества», «Оптические и лазерные методы исследования» и «Термогравиметрические и калориметрические методы исследования» Санкт-Петербургского государственного университета.

ФИНАНСОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (22-13-00078, структурные и фотофизические исследования) и Российского фонда фундаментальных исследований (20-33-90240, синтетическая часть).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Дополнительные материалы для этой статьи доступны по doi 10.31857/S0044460X22080145 для авторизованных пользователей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gaillard S., Cazin C.S.J., Nolan S.P. // Acc. Chem. Res. 2012. Vol. 45. N 6. P. 778. doi 10.1021/ar200188f

2. *Sambiagio C., Marsden S.P., Blacker A.J., McGowan P.C.* // *Chem. Soc. Rev.* 2014. Vol. 43. N 10. P. 3525. doi 10.1039/c3cs60289c
3. *Shi D.Y., Zheng R., Sun M.J., Cao X.R., Sun C.X., Cui C.J., Liu C.S., Zhao J.W., Du M.* // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2017. Vol. 56. N 46. P. 14637. doi 10.1002/anie.201709869
4. *Reiser O.* // *Acc. Chem. Res.* 2016. Vol. 49. N 9. P. 1990. doi 10.1021/acs.accounts.6b00296
5. *Troyano J., Zamora F., Delgado S.* // *Chem. Soc. Rev.* 2021. Vol. 50. N 7. P. 4606. doi 10.1039/d0cs01470b
6. *Zhang L.C., Lin F.Y., Ye M., Tian D.J., Jin J.W., Huang Y.P., Jiang Y.Q., Wang Y.R., Chen X.* // *Sens. Actuators (B)*. 2021. Vol. 346. Article ID 130566. doi 10.1016/j.snb.2021.130566
7. *Perruchas S.* // *Dalton Trans.* 2021. Vol. 50. N 35. P. 12031. doi 10.1039/D1DT01827B
8. *Armaroli N., Accorsi G., Cardinali F., Listorti A.* // *Top. Curr. Chem.* 2007. Vol. 280. P. 69. doi 10.1007/128_2007_128(2007)
9. *Von Hardt H.D., Stoll H.-J.* // *Z. anorg. allg. Chem.* 1978. Vol. 442. N P. 221.
10. *Бокач Н.А.* // *Коорд. хим.* 2018. Т. 44. № 2. С. 79; *Bokach N.A.* // *Russ. J. Coord. Chem.* 2018. Vol. 44. N 4. P. 227. doi 10.1134/s1070328418040012
11. *Bokach N.A., Kukushkin V.Y.* // *Coord. Chem. Rev.* 2013. Vol. 257. N 15–16. P. 2293. doi 10.1016/j.ccr.2013.03.002
12. *Накамото К.* ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1991. 536 с.
13. *Kelly A.W., Handy J.V., Nicholas A.D., Barnes F.H., Patterson H.H., Wojtas L., Pike R.D.* // *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* 2017. Vol. 27. N 1. P. 90. doi 10.1007/s10904-017-0584-y
14. *Mazzeo P.P., Maini L., Petrolati A., Fattori V., Shankland K., Braga D.* // *Dalton Trans.* 2014. Vol. 43. N 25. P. 9448. doi 10.1039/C4DT00218K
15. *Jasinski J.P., Rath N.P., Holt E.M.* // *Inorg. Chim. Acta.* 1985. Vol. 97. N 1. P. 91. doi 10.1016/S0020-1693(00)87995-5
16. *Bondi A.* // *J. Phys. Chem.* 1964. Vol. 68. N 3. P. 441. doi 10.1021/j100785a001
17. *Heller M., Sheldrick W.S.* // *Z. anorg. allg. Chem.* 2004. Vol. 630. N 12. P. 1869. doi 10.1002/zaac.200400165
18. *Melekhova A.A., Novikov A.S., Panikorovskii T.L., Bokach N.A., Kukushkin V.Y.* // *New J. Chem.* 2017. Vol. 41. N 23. P. 14557. doi 10.1039/c7nj02798b
19. *Melekhova A.A., Novikov A.S., Dubovtsev A.Y., Zolotarev A.A., Bokach N.A.* // *Inorg. Chim. Acta.* 2019. Vol. 484. N P. 69. doi 10.1016/j.ica.2018.09.024
20. *Kuang S.M., Cuttell D.G., McMillin D.R., Fanwick P.E., Walton R.A.* // *Inorg. Chem.* 2002. Vol. 41. N P. 3313. doi 10.1021/ic0201809
21. *Rowland R.S., Taylor R.* // *J. Phys. Chem.* 1996. Vol. 100. N 18. P. 7384. doi 10.1021/jp953141+
22. *Ford P.C., Cariati E., Bourassa J.* // *Chem. Rev.* 1999. Vol. 99. N 12. P. 3625. doi 10.1021/cr960109i
23. *Sheldrick G.* // *Acta Crystallogr. (A)*. 2015. Vol. 71. N 1. P. 3. doi 10.1107/S2053273314026370
24. *Sheldrick G.* // *Acta Crystallogr. (C)*. 2015. Vol. 71. N 1. P. 3-8. doi 10.1107/S2053229614024218
25. *Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J., Howard J.A.K., Puschmann H.* // *J. Appl. Crystallogr.* 2009. Vol. 42. N 2. P. 339. doi 10.1107/S0021889808042726

Synthesis, Structure, and Luminescent Properties of Copper(I) Iodide Clusters Bearing Dialkylcyanamide Ligands

Y. N. Toykka^a, A. S. Mereshchenko^a, G. L. Starova^a, and N. A. Bokach^{a,*}

^a St. Petersburg State University, St. Petersburg, 199034 Russia

*e-mail: n.bokach@spbu.ru

Received May 27, 2022; revised June 16, 2022; accepted June 19, 2022

The reaction of CuI with dialkylcyanamides yielded copper(I) cluster complexes [Cu₄I₄(NCNR₂)₄] (R₂ = Me₂, Et₂, C₄H₈, C₅H₁₀, C₄H₈O), as well as the coordination polymer *catena*-[CuI(NCNMe₂)_n]. The structures of the obtained compounds were determined by single-crystal X-ray diffraction analysis, as well as by atomic emission spectroscopy (Cu), CHN elemental analysis, X-ray phase analysis, and IR spectroscopy. The prepared clusters luminesce at room temperature in the solid state with an emission maximum in the range of 554–600 nm upon irradiation at 365 nm.

Keywords: dialkylcyanamides, copper(I) iodide complexes, cubane clusters, X-ray diffraction analysis, luminescence

РЕАКЦИЯ МЕТАЛЛООБМЕНА ОКТА(4-БРОМФЕНИЛ)ТЕТРААЗАПОРФИРИНАТА Mg(II) С ХЛОРИДОМ ОЛОВА(II) В ДМСО И ДМФА

© 2022 г. С. В. Звездина^{a,*}, Н. Ж. Мамардашвили^a

^a Институт химии растворов имени Г. А. Крестова Российской академии наук,
ул. Академическая 1, Иваново, 153040 Россия

*e-mail:svvr@isc-ras.ru

Поступило в редакцию 28 апреля 2022 г.

После доработки 2 июня 2022 г.

Принято к печати 6 июня 2022 г.

Спектрофотометрическим методом изучена реакция металлообмена окта-(4-бромфенил)тетраазпорфирина Mg(II) с SnCl₂ в ДМФА и ДМСО. Определены кинетические параметры реакции металлообмена. Скорость реакции металлообмена в ДМФА в ~10000 раз больше, чем в ДМСО.

Ключевые слова: окта-(4-бромфенил)тетраазпорфирилат Mg(II), окта-(4-бромфенил)тетраазпорфирилат Sn(IV), металлопорфирины, реакция металлообмена, кинетика реакции

DOI: 10.31857/S0044460X22080157, **EDN:** IQASRR

Комплексы порфиринов с металлами, проявляющими переменную валентность, могут найти применение в электронике, катализе и биомедицине [1]. Способность порфиринов Sn(IV) дополнительно аксиально координировать электронодонорные молекулы или фрагменты молекул, позволяет им выступать в качестве основы при конструировании полифункциональных супрамолекулярных ансамблей. Порфирилат Sn(IV) – идеальный каркас для построения аксиальных соединений [2].

Для фотодинамической терапии рака разрабатываются сенсibilизаторы на основе порфирина [3, 4]. Сенсibilизаторы на основе порфиринов Sn(IV) с аксиально координированными антиоксидантами могут быть прототипами систем, которые бы одновременно доставляли в очаг поражения сенсibilизаторы и антиоксиданты [5–7].

Среди большого разнообразия макрогетероциклических соединений тетраазпорфирины (ТАР) и их комплексы обладают уникальными фи-

зико-химическими свойствами и возможностью модификации как координационного центра, так и периферии молекулы. Комплексы тетраазпорфирина Sn(IV), родственные по своей структуре комплексам порфиринов, менее изучены из-за их трудной доступности. С целью разработки эффективных методов синтеза труднодоступных металлокомплексов селективно модифицированных тетраазпорфиринов нами проведено исследование реакции металлообмена (1) окта(4-бромфенил)тетраазпорфирина магния [MgТАР(PhBr)₈] с SnCl₂ в ДМФА и ДМСО (MP и M'P – металлопорфирины, M'X_n(Solv)_{m-n} и MX_n(Solv)_{m-n} – сольваток комплексы металлов).



Изменение электронных спектров поглощения в ходе реакции металлообмена MgТАР(PhBr)₈ со SnCl₂ в ДМФА и ДМСО представлено на рис. 1, 2.

В ходе реакции металлообмена в ДМФА сначала образуется комплекс олова со степенью окисления

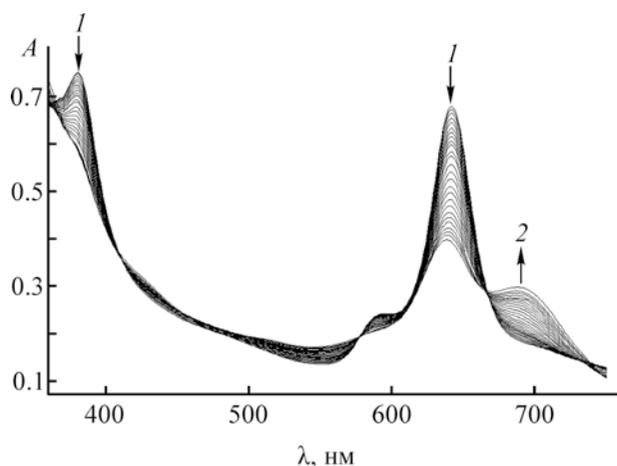


Рис. 1. Изменение ЭСП в ходе реакции металлообмена MgTAP(PhBr)_8 с SnCl_2 в ДМСО. $c_{\text{MgTAP(PhBr)}_8} 2.5 \times 10^{-5}$ моль/л, $c_{\text{SnCl}_2} 1.25 \times 10^{-2}$ моль/л в начальный момент времени (1), через 180 мин (2), $T 363$ К.

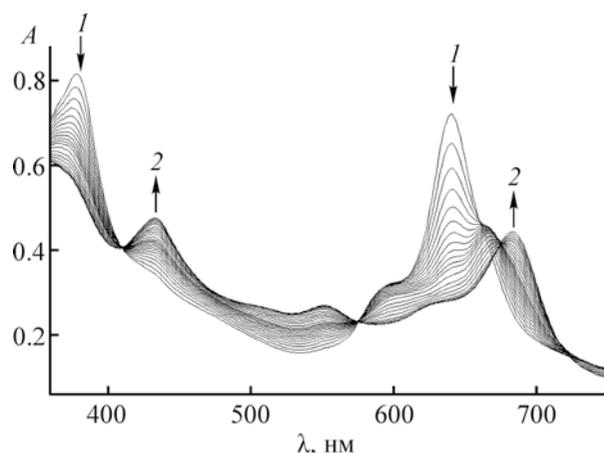


Рис. 2. Изменение ЭСП в ходе реакции металлообмена MgTAP(PhBr)_8 с SnCl_2 в ДМФА. $c_{\text{MgTAP(PhBr)}_8} 2.5 \times 10^{-5}$ моль/л, $c_{\text{SnCl}_2} 2.5 \times 10^{-3}$ моль/л в начальный момент времени (1), через 35 мин (2), $T 358$ К.

+2 ($\lambda 663$ нм). Далее в течение 3–5 мин происходит окисление Sn(II)TAP(PhBr)_8 до Sn(IV)TAP(PhBr)_8 ($\lambda 683$ нм) (рис. 2). В ходе реакции в ДМСО сразу происходит образование Sn(IV)TAP(PhBr)_8 ($\lambda 688$ нм, рис. 1).

Порядок реакции по соли в ходе металлообмена в ДМФА, определенный при 338, 348, 358 К как тангенс угла наклона прямолинейной зависимости $\log k_{\text{эф}} = f(\lg c_{\text{соли}})$, равен единице (рис. 3). Скорость реакции металлообмена в ДМФА описывается уравнением первого порядка по магниевому ком-

плексу, о чем свидетельствует прямолинейная зависимость $\log(c_{\text{MgTAP(PhBr)}_8}^0 / c_{\text{MgTAP(PhBr)}_8})$ от времени прохождения реакции τ (рис. 4).

В общем виде кинетическое уравнение реакции металлообмена MgTAP(PhBr)_8 с SnCl_2 в ДМФА имеет вид (2). По-видимому, реакция металлообмена MgTAP(PhBr)_8 с SnCl_2 в ДМФА и ДМСО протекает по бимолекулярному ассоциативному механизму [8].

$$-dc_{\text{MgTAP(PhBr)}_8} / dt = k_v [\text{MgTAP(PhBr)}_8] [\text{SnCl}_2]. \quad (2)$$

Таблица 1. Скорости обмена Mg^{2+} на Sn^{2+} в комплексе MgTAP(PhBr)_8 в ДМСО ($c_{\text{MgTAP(PhBr)}_8} 2.5 \times 10^{-5}$, моль/л)

$c_{\text{SnCl}_2} \times 10^2$, моль/л	T , К	$k_{\text{эф}} \times 10^5$, с^{-1}	$k_v \times 10^3$, л/(моль·с)	E_a , кДж/моль	ΔS^\ddagger , Дж/(моль·К)
1.25	298	0.014 ^a	0.01	99±2	-51±
	353	7.58±0.24	6.06		
	358	12.30±0.30	9.84		
	363	19.32±0.20	15.46		
1.00	298	0.013 ^a	0.01	95±4	-65±
	353	6.50±0.21	6.50		
	358	10.00±0.32	10.10		
	363	15.85±0.38	15.85		
0.75	298	0.011 ^a	0.01	97±4	-61±
	353	5.01±0.21	6.68		
	358	8.11±0.29	10.81		
	363	12.49±0.33	16.65		

^a Рассчитанное значение.

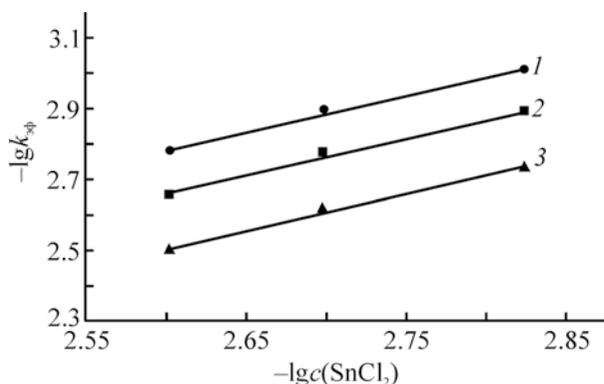


Рис. 3. Зависимость $\lg k_{\text{эф}}$ от $\lg c(\text{SnCl}_2)$ в реакции металлообмена $\text{MgTAP}(\text{PhBr})_8$ с SnCl_2 в ДМФА при 338 (1), 348 (2), 358 К (3).

В ходе изучения влияния природы растворителя на скорость реакции металлообмена нами установлено (табл. 1, 2), что скорость реакции металлообмена в ДМФА в 11667 раз больше, чем в ДМСО. По мере увеличения сольватирующей способности растворителя, как правило, возрастает прочность сольватной оболочки соли, препятствующей металлообмену, поэтому наиболее эффективны в реакции металлообмена раствори-

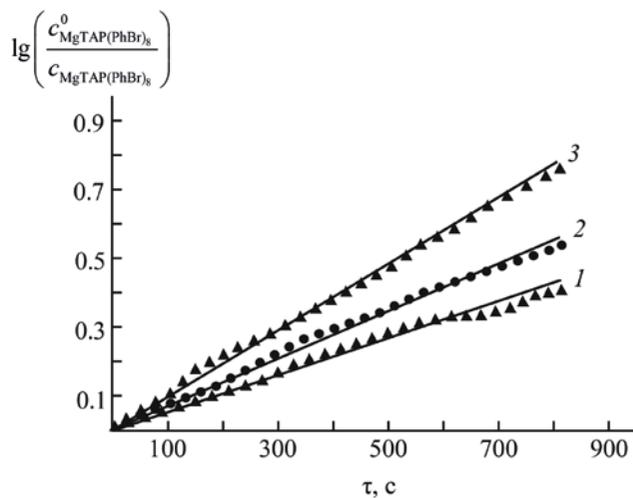


Рис. 4. Зависимость $\lg \left(\frac{c_{\text{MgTAP}(\text{PhBr})_8}^0}{c_{\text{MgTAP}(\text{PhBr})_8}} \right)$ от времени

взаимодействия $\text{MgTAP}(\text{PhBr})_8$ с SnCl_2 в ДМФА. $c_{\text{SnCl}_2} 2.0 \times 10^{-3}$ моль/л, 338 (1), 348 (2), 358 К (3).

тели с умеренно выраженной электронодонорной функцией.

Для выявления влияния природы сольватосоли на скорость реакции металлообмена сопоставлены истинные константы скоростей реакции металлообмена $\text{MgTAP}(\text{PhBr})_8$ с SnCl_2 , CoCl_2 [9], CuCl_2 [9], MnCl_2 [10] в ДМФА. По увеличению скорости металлообмена в ДМФА хлориды металлов можно расположить в ряд: $\text{CoCl}_2 < \text{MnCl}_2 < \text{SnCl}_2 < \text{CuCl}_2$.

Таблица 2. Скорости обмена Mg^{2+} на Sn^{2+} в комплексе $\text{MgTAP}(\text{PhBr})_8$ в ДМФА ($c_{\text{MgTAP}(\text{PhBr})_8} 2.5 \times 10^{-5}$, моль/л)

$c_{\text{SnCl}_2} \times 10^3$, моль/л	T , К	$k_{\text{эф}} \times 10^3$, с^{-1}	k_v , л/(моль·с)	E_a , кДж/моль	ΔS^\ddagger , Дж/(моль·К)
2.5	298	0.35 ^a	0.14	32±10	-211±33
	338	1.67±0.09	0.67		
	348	2.10±0.06	0.84		
	358	3.16±0.12	1.26		
2.0	298	0.27 ^a	0.14	33±4	-212±16
	338	1.28±0.07	0.64		
	348	1.70±0.08	0.85		
	358	2.44±0.10	1.22		
1.5	298	0.21 ^a	0.14	32±5	-217±17
	338	0.98±0.40	0.65		
	348	1.29±0.05	0.86		
	358	1.84±0.08	1.23		

^a Рассчитанное значение.

Таким образом, в результате спектрофотометрического исследования реакции металлообмена окта(4-бромфенил)тетраазапорфирината магния с хлоридом олова(II) в ДМФА и ДМСО определены кинетические параметры реакции металлообмена и выявлено влияние природы растворителя: скорость реакции металлообмена в ДМФА более чем в 10000 раз превышает скорость обмена в ДМСО. Полученные данные могут быть использованы в синтезе труднодоступных комплексов природных и синтетических порфиринов, при создании селективных макроциклических рецепторов под определенный тип субстрата.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Хлорид олова прокаливали 4 ч при 200°C, ДМФА и ДМСО – коммерческие реактивы (Merck). Окта(4-бромфенил)тетраазапорфиринат Mg(II) синтезировали по известной методике [11].

Методы химической кинетики и спектроскопии для исследования реакции металлообмена подробно описаны в работах [12–14]. Кинетические измерения проводили в термостатируемой кювете спектрофотометра Cary 100 Varian при заданной температуре. Через определенные промежутки времени измеряли оптическую плотность раствора MgTAP(PhBr)₈ и соли на длине волны, соответствующей максимуму полосы поглощения порфирината (λ 640 нм в ДМФА; λ 641 нм в ДМСО). Измерения проводили в температурных интервалах 338–358 К (ДМФА) и 353–363 К (ДМСО).

Текущую концентрацию MgTAP(PhBr)₈ определяли по уравнению (3), эффективные константы скорости реакции ($k_{\text{эф}}$) рассчитывали по уравнению (4), энергию активации (E_a) – по уравнению Аррениуса (5), изменение энтропии активации (ΔS^\ddagger) – по уравнению (6).

$$c = c^0 (A_\infty - A_t) / (A_\infty - A_0), \quad (3)$$

$$k_{\text{эф}} = (1/\tau) \ln(c^0/c), \quad (4)$$

$$E_a = 19.1 \frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1} \lg \frac{k_2}{k_1}, \quad (5)$$

$$\Delta S^\ddagger = 8.314 \ln k_v^{298} + \frac{E_a}{298} - 253.22. \quad (6)$$

Здесь A_0 , A_t и A_∞ – оптические плотности раствора в начальный момент времени, в момент времени t и после завершения реакции соответственно, c^0 и c – начальная и текущая концентрации комплекса Mg, k_1 и k_2 – истинные константы скорости, $k_v = k_{\text{эф}}/c_{\text{соли}}^n$, n – порядок реакции по соли.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Звездина Светлана Вениаминовна, ORCID: <http://orcid.org/0000-0001-6474-5085>

Мамардашвили Нугзар Жораевич, ORCID: <http://orcid.org/0000-0001-9778-5227>

ФИНАНСОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках госзадания (тема «Тетрапиррольные макрогетероциклические соединения – взаимосвязь физико-химических и прикладных свойств», № 122040500043-7) с привлечением оборудования Верхневолжского регионального центра физико-химических исследований.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Порфирины: спектроскопия, электрохимия, применение / Под ред. Н.С. Ениколопана. М.: Наука, 1987. 384 с.
2. Shetti V.S., Pareek Y., Ravikanth M. // *Coord. Chem. Rev.* 2012. Vol. 256. P. 2816. doi 10.1016/j.ccr.2012.09.013
3. Boyle R.W., Dolphin D. // *Photochem. Photobiol.* 1996. Vol. 64. P. 469. doi 10.1111/j.1751-1097.1996.tb03093.x
4. Kessel D., Morgan A., Garbo G.M. // *Photochem. Photobiol.* 1991. Vol. 54. N 2. P. 193. doi 10.1111/j.1751-1097.1991.tb02006.x
5. Mamardashvili G.M., Lazovskiy D.A., Maltceva O.V., Mamardashvili N.Zh., Koifman O.I. // *Inorg. Chim. Acta.* 2019. Vol. 486. P. 468. doi 10.1016/j.ica.2018.11.003
6. Khodov I.A., Alper G.A., Mamardashvili G.M., Mamardashvili N.Zh. // *J. Mol. Struct.* 2015. Vol. 1099. P. 174. doi 10.1016/j.molstruc.2015.06.062
7. Khodov I.A., Nikiforov M.Y., Alper G.A., Mamardashvili G.M., Mamardashvili N.Zh., Koffman O.I. // *J. Mol. Struct.* 2015. Vol. 1081. P. 426. doi 10.1016/j.molstruc.2014.10.070

8. Березин М.Б., Звездина С.В., Березин Б.Д. // Коорд. хим. 2007. Т. 33. №7. С. 499; *Berezin M.B., Zvezdina S.V., Berezin B.D.* // Russ. J. Coord. Chem. 2007. Vol. 33. N 7. P. 488. doi 10.1134/S1070328407070032
9. Звездина С.В., Чиждова Н.В., Мамардашвили Н.Ж. // ЖОХ. 2014. Т. 84. Вып. 11. С. 1891; *Zvezdina S.V., Chizhova N.V., Mamardashvili N.Zh.* // Russ. J. Gen. Chem. 2014. Vol. 84. N 11. P. 2187. doi 10.1134/S10703632141110231
10. Звездина С.В., Мамардашвили Н.Ж. // ЖОХ. 2015. Т. 85. Вып. 6. С. 1009; *Zvezdina S.V., Mamardashvili N.Zh.* // Russ. J. Gen. Chem. 2015. Vol. 85. N 6. P. 1474. doi 10.1134/S1070363215060195
11. Звездина С.В., Мальцева О.В., Чиждова Н.В., Мамардашвили Н.Ж. // Макрогетероциклы. 2014. Т. 7. № 3. С. 276. doi 10.6060/mhc140492m
12. Звездина С.В., Чиждова Н.В., Мамардашвили Н.Ж. // ЖНХ. 2017. Т. 62. № 4. С. 519; *Zvezdina S.V., Chizhova N.V., Mamardashvili N.Z.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2017. Vol. 62. N 4. P. 517. doi 10.7868/S0044457X17040249
13. Звездина С.В., Чиждова Н.В., Мамардашвили Н.Ж. // ЖФХ. 2017. Т. 91. № 3. С. 417; *Zvezdina S.V., Chizhova N.V., Mamardashvili N.Z.* // Russ. J. Phys. Chem. (A). 2017. Vol. 91. N 3. P. 437. doi 10.7868/S0044453717030347
14. Звездина С.В., Мамардашвили Н.Ж., Коифман О.И. // ЖНХ. 2016. Т. 61. № 3. С. 408; *Zvezdina S.V., Mamardashvili N.Z., Koifman O.I.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2016. Vol. 61. N 3. P. 389. doi 10.1134/S0036023616030244

Metal Exchange Reaction of Mg(II) Octa(4-bromophenyl)-tetraazaporphyrinate with Tin Chloride in DMSO and DMF

S. V. Zvezdina^{a,*} and N. Z. Mamardashvili^a

^a *G.A. Krestov Institute of Solutions Chemistry, Russian Academy of Sciences, Ivanovo, 153045 Russia*

^{*}*e-mail: svvr@isc-ras.ru*

Received April 28, 2022; revised June 2, 2022; accepted June 6, 2022

Metal exchange reaction of Mg(II)-octa-(4-bromophenyl)tetraazaporphyrin with SnCl₂ in DMF and DMSO was studied by spectrophotometric method. The kinetic parameters of the metal exchange reaction were determined. The influence of the nature of the solvent on the rate of the metal exchange reaction was revealed.

Keywords: Mg(II) octa(4-bromophenyl)tetraazaporphyrinate, Sn(IV) octa(4-bromophenyl)tetraazaporphyrinate, metalloporphyrins, metal exchange reaction, kinetics

ЭКСТРАКЦИЯ АКТИНИДОВ И ЛАНТАНИДОВ ИЗ АЗОТНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ ПОЛИФОСФИНИЛ БЕНЗОЛАМИ

© 2022 г. А. Н. Туранов^a, В. К. Карандашев^b, О. И. Артюшин^c, Г. В. Костикова^d,
А. М. Федосеев^d, В. К. Брель^{c,*}

^a Институт физики твердого тела имени Ю. А. Осипьяна Российской академии наук, Черноголовка, 142432 Россия

^b Институт проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов Российской академии наук,
Черноголовка, 142432 Россия

^c Институт элементоорганических соединений имени А. Н. Несмеянова Российской академии наук,
ул. Вавилова 28, Москва, 119334 Россия

^d Институт физической химии и электрохимии имени А. Н. Фрумкина Российской академии наук,
Москва, 119991 Россия

*e-mail: v_brel@mail.ru

Поступило в редакцию 29 апреля 2022 г.

После доработки 6 мая 2022 г.

Принято к печати 10 мая 2022 г.

Изучена экстракция микроколичеств U(VI), Th(IV), Am(III) и лантанидов(III) из азотнокислых растворов полифосфинилбензолами. Определена стехиометрия извлекаемых комплексов, рассмотрено влияние строения экстрагента, концентрации HNO₃ в водной фазе и природы органического растворителя на эффективность извлечения ионов металлов в органическую фазу. Установлено, что соединения, в молекуле которых дифенилфосфорильные группы присоединены непосредственно к бензольному кольцу и находятся в *орто*-положении, обладают наиболее высокой экстракционной способностью по отношению к актинидам и лантанидам.

Ключевые слова: экстракция, уран(VI), торий(IV), америций(III), лантаниды(III), полифосфинилбензолы

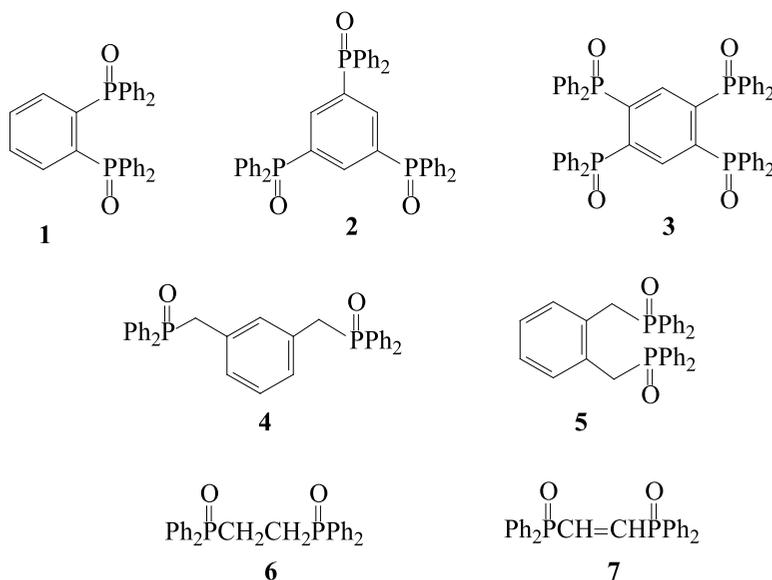
DOI: 10.31857/S0044460X22080169, **EDN:** IQIBKK

Известно, что большинство бидентатных нейтральных фосфорорганических соединений, в частности диоксиды алкилендифосфинов, обладают исключительной экстракционной способностью по отношению ко многим актинидам и лантанидам в азотнокислых средах [1]. Строения этих реагентов оказывает существенное влияние на их селективность и экстракционную способность, что было показано ранее [2–5]. Так, например, замена алкильных радикалов у атомов фосфора в молекуле диоксида метилдифосфина на арильные приводит к значительному увеличению экстракционных свойств по отношению к Am(III)

и Ln(III) [4]. При этом существенно подавляется экстракция HNO₃, что позволяет проводить извлечение актинидов и лантанидов из азотнокислых растворов [6]. Причины такого явления, названного эффектом аномального арильного упрочнения экстрагируемых комплексов [4] неоднократно обсуждались в литературе [1, 4, 7–9].

В последнее время заметно возрос интерес к применению в экстракционной практике полифункциональных фосфорорганических реагентов [10–13]. Показано, что лиганды, полученные путем введения нескольких функциональных групп, к пространственно предорганизованной струк-

Схема 1.



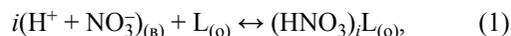
турной основе, например к бензольному кольцу, обладают более высокой экстракционной способностью по отношению к ионам актинидов и лантанидов(III), чем их моно аналоги [14]. Было установлено влияние длины линкера между бензольным кольцом и функциональной группой на экстракционные свойства. При его увеличении наблюдается существенное снижение степени экстракции ионов металлов [15].

В предыдущей работе [16] было показано, что 1,2,4,5-тетра(дифенилфосфинил)бензол **3** обладает высокой экстракционной способностью по отношению к U(VI), Th(IV) и Ln(III) в азотнокислых средах. Экстракционная способность этого соединения значительно выше, чем его аналога, в молекуле которого функциональные группы $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})$ присоединены не непосредственно к бензольному кольцу, а через короткие метиленовые группы [17].

Цель данной работы – исследование влияния количества фосфорсодержащих групп в молекуле экстрагента и порядка их расположения в бензольном кольце на эффективность экстракции актинидов и лантанидов из азотнокислых растворов. Для этого нами рассмотрено межфазное распределение U(VI), Th(IV), Am(III) и Ln(III) между растворами HNO_3 и органической фазой, содержащей соединения **1–3** (схема 1). Эффективность экстракции

ионов металлов этими экстрагентами сопоставлена с литературными данными по экстракции ионов металлов соединениями **4–7** в сопоставимых условиях.

Процесс экстракции ионов металлов нейтральными фосфорорганическими соединениями из азотнокислых растворов сопровождается взаимодействием HNO_3 с экстрагентом, приводящим к снижению концентрации свободного экстрагента в органической фазе. Поэтому предварительно исследована экстракция HNO_3 растворами соединений **1** и **2** в дихлорэтано. Данные по распределению HNO_3 между ее водными растворами и растворами экстрагентов (рис. 1) указывают на то, что при $[\text{HNO}_3] > 3$ моль/л отношение концентрации HNO_3 , связанной в комплексы с экстрагентом, и исходной концентрации экстрагента в органической фазе превышает 1 для соединения **1** или **2** для соединения **2**, т. е. в комплексообразовании с HNO_3 участвуют все группы $\text{P}=\text{O}$ молекулы экстрагентов (L). Исходя из этого, процесс экстракции HNO_3 может быть описан уравнением (1):



где символами (о) и (в) обозначены компоненты органической и водной фазы, $i = 1$ и 2 (для соединения **1**) или $1, 2$ и 3 (для соединения **2**) – число

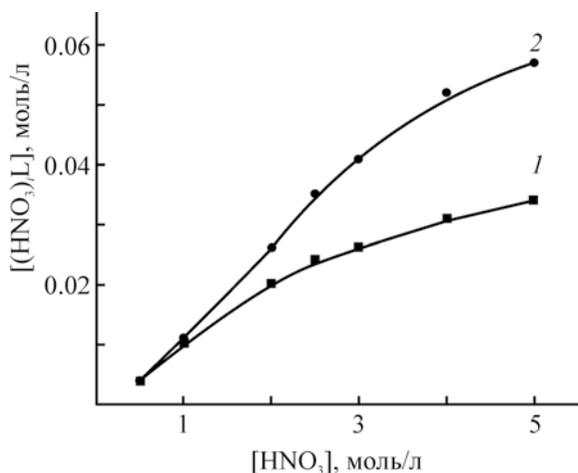


Рис. 1. Экстракция азотной кислоты растворами 0.02 моль/л соединений 1 (1) и 2 (2) в дихлорэтане.

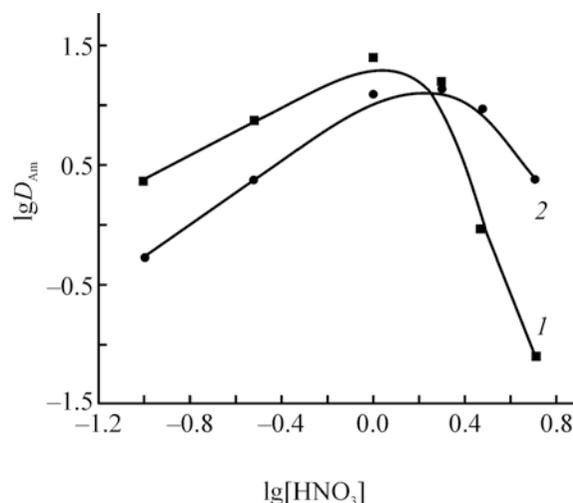


Рис. 2. Зависимость коэффициентов распределения Am(III) от концентрации HNO₃ в водной фазе при экстракции растворами 0.01 моль/л соединений 1 (1) и 2 (2) в дихлорэтане.

молекул HNO₃ в экстрагируемом сольвате. Эффективные константы экстракции HNO₃ (K_1 , K_2 и K_3) выражаются уравнением (2):

$$K_i = \frac{[(HNO_3)_i L]}{[L] a^i}, \quad (2)$$

где a – активность HNO₃ в равновесной водной фазе ($a = [H^+][NO_3^-] \gamma_{\pm}^2$); $[L]$ – равновесная концентрация свободного экстрагента в органической фазе). Значения K_1 , K_2 и K_3 рассчитаны нелинейным методом наименьших квадратов с использованием уравнений (3) для соединения 1 и (4) для соединения 2:

$$y/[L]_{(исх)} = (K_1 a + 2K_2 a^2)/(1 + K_1 a + K_2 a^2), \quad (3)$$

$$y/[L]_{(исх)} = (K_1 a + 2K_2 a^2 + 3K_3 a^3)/(1 + K_1 a + K_2 a^2 + K_3 a^3), \quad (4)$$

где y – общая концентрация комплексов HNO₃ с экстрагентом в органической фазе, $[L]_{(исх)}$ – исход-

ная концентрация экстрагента, приведены в табл. 1. Для сравнения приведены значения констант экстракции HNO₃ растворами соединений 3 и 4 в дихлорэтане.

Можно видеть, что увеличение числа донорно-активных групп в молекуле экстрагента приводит к увеличению соэкстракции HNO₃ и снижению концентрации свободного экстрагента в органической фазе.

Рассмотрено влияние концентрации HNO₃ в равновесной водной фазе на изменение коэффициентов распределения Am(III) при экстракции растворами соединений 1 и 3 в дихлорэтане (рис. 2). Наблюдаемая при этом зависимость $D_{Am} - [HNO_3]$ с максимумом соответствует экстракции координационно-сольватированных нитратов Am(III) и связана с высаливающим действием ионов NO₃⁻ и связыванием экстрагента азотной кислотой. По-

Таблица 1. Эффективные константы экстракции HNO₃ растворами соединений 1–3 и 6 в дихлорэтане

Соединение	K_1	K_2	K_3	K_4
1	1.81±0.09	0.16 ±0.02	–	–
2	1.92±0.09	0.19±0.02	0.072±0.03	–
3 [16]	1.84±0.08	0.176±0.008	(6.52±0.3)×10 ⁻²	(8.56±0.4)×10 ⁻⁴
6 [18]	1.16	0.42	–	–

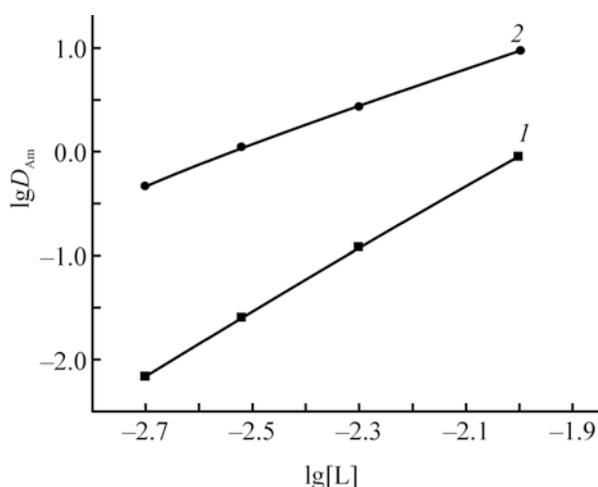


Рис. 3. Зависимость коэффициентов распределения Am(III) от концентрации соединений **1** (*1*) и **2** (*2*) в дихлорэтано при экстракции из растворов 3 моль/л HNO₃.

ложение максимума на кривой зависимости D_{Am} –[HNO₃] смещается в область большей кислотности водной фазы при экстракции соединением **3**. В области низкой концентрации [HNO₃] соединение **1** экстрагирует Am(III) более эффективно, чем фосфинилбензол **3**. При [HNO₃] > 2 моль/л в системе с соединением **1** отмечается более резкое снижение D_{Am} с ростом [HNO₃], чем при экстракции соединением **3**. Это может быть связано с различием в стехиометрии экстрагируемых комплексов. Методом сдвига равновесия показано, что соединение **1** экстрагирует Am(III), главным образом, в виде трисольватов, тогда как фосфинилбензол **3** – в виде

Таблица 2. Коэффициенты распределения Am(III) при экстракции соединениями **1–7** из 2 моль/л растворов HNO₃

Соединение	Концентрация, моль/л	Разбавитель	lgD _{Am}
1	0.01	Дихлорэтан	1.20
2	0.01	Дихлорэтан	-2.5
3	0.01	Дихлорэтан	1.13
4 [20]	0.025	Хлороформ	-1.7
5 [20]	0.025	Хлороформ	<-4
6 [19]	0.01	Дихлорэтан	-1.2
7 [19]	0.01	Дихлорэтан	1.2

дисольватов (рис. 3). Увеличение сольватного числа приводит к более заметному влиянию увеличения концентрации HNO₃ на снижение экстракции Am(III) соединением **1**, и при [HNO₃] > 2 моль/л это соединение экстрагирует Am(III) значительно менее эффективно, чем фосфинилбензол **3** (рис. 2).

Сопоставление данных по экстракции Am(III) реагентами **1–7** (табл. 2) показало, что соединение **1** с фениленовым мостиком между P(O)-группами экстрагирует Am(III) значительно более эффективно, чем диоксид **6** с этиленовым мостиком. Ранее было показано, что увеличение длины алкиленового мостика в молекуле диоксида тетрафенилметиленидифосфина **8** приводит к разрушению системы сопряженных связей, возникающих при образовании шестичленного хелатного цикла в результате комплексообразования диоксида **8** с ионами актинидов и лантанидов [6]. В результате этого диоксид **6** экстрагирует Am(III) значительно менее эффективно, чем диоксид тетрафенилметиленидифосфина [6]. Напротив, наличие винилового мостика в молекуле диоксида **7**, не смотря на образовании семичленного цикла, приводит к восстановлению системы сопряженных связей. Это приводит к значительному повышению D_{Am} в системе с диоксидом **7** [19]. По-видимому, с этим же связана высокая экстракционная способность соединения **1**. Увеличение числа фосфорильных групп в молекуле соединения **3** не приводит к значительному увеличению D_{Am} . Можно предположить, что в комплексообразовании с ионом Am(III) участвуют две P(O)-группы этого реагента, находящиеся в *орто*-положении. Низкая экстракционная способность соединения **2**, в молекуле которого все три P(O)-группы находятся в *мета*-положении, может быть связана с увеличением расстояния между координирующими группами этого лиганда, что препятствует бидентатной координации с ионом металла. По этой же причине экстракционная способность диоксида **5** значительно ниже, чем соединения **1**. Однако дальнейшее увеличение расстояния между P(O)-группами приводит к увеличению D_{Am} в системе с диоксидом **6**. Возможные причины в различии экстракционной способности диоксидов **4** и **5** обсуждались в работах [20, 21].

Для сравнения экстракционной способности соединений **1–7** по отношению к Ln(III) на рис. 4

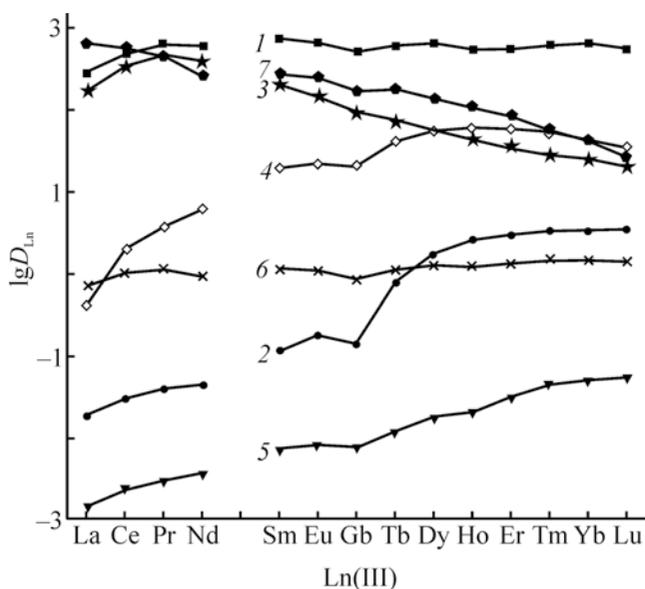


Рис. 4. Коэффициенты распределения Ln(III) при экстракции растворами 0.01 моль/л соединений 1–3 (1–3), 4 (4) [22], 5 (5) [22], 6 (6) [23] и 8 (7) [23] в дихлорэтаноле из растворов 3 моль/л NH_4NO_3 .

представлены данные по экстракции Ln(III) из раствора нитрата аммония, чтобы исключить влияние соэкстракции азотной кислоты. В условиях этого эксперимента наибольшей экстракционной способностью относительно к Ln(III) обладает диоксид **1**, экстрагирующий почти все Ln(III) даже лучше, чем диоксид тетрафенилметилдифосфина **8** – один из наиболее эффективных фосфорорганических экстрагентов [1]. Увеличение эффективности рассматриваемых экстрагентов при извлечении Eu(III) в ряду $5 < 2 < 6 < 4 < 3 < 8 < 1$ в целом совпадает с порядком изменения D_{Am} в ряду этих соединений при экстракции Am(III) из азотнокислых растворов (табл. 2).

При экстракции ионов Ln(III) растворами диоксида тетрафенилметилдифосфина и соединения **3** наблюдается тенденция уменьшения D_{Ln} с увеличением атомного номера (Z) лантанида (рис. 4). Такой же характер зависимости $D_{\text{Ln}}-Z$ отмечался также при экстракции Ln(III) оксидами карбамоилметилфосфинов [24] и был объяснен увеличением энергии гидратации ионов Ln^{3+} вследствие уменьшения их ионных радиусов с возрастанием Z [24]. При экстракции ионов Ln(III) растворами соединений **2**, **4** и **5** наблюдается увеличение D_{Ln} с

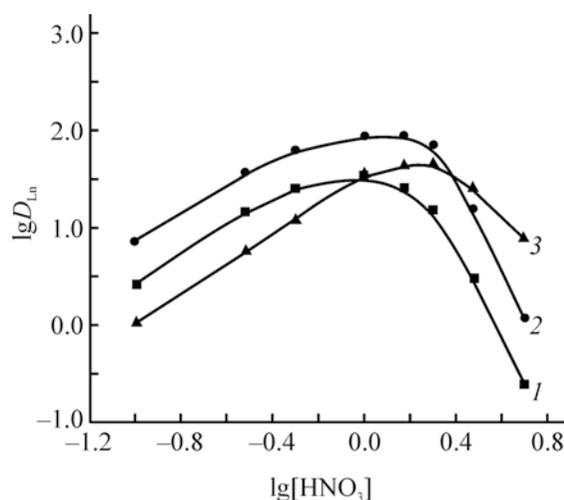


Рис. 5. Зависимость коэффициентов распределения Ln(III) от концентрации HNO_3 в водной фазе при экстракции растворами 0.02 моль/л соединения **1** в дихлорэтаноле. 1 – La, 2 – Eu, 3 – Lu.

увеличением Z , что обычно связывают с увеличением устойчивости комплексов Ln(III) с жесткими (по Пирсону) лигандами по мере увеличения плотности заряда ионов Ln^{3+} с увеличением Z [25]. При экстракции ионов Ln(III) растворами соединений **1** и **6** величины D_{Ln} относительно мало изменяются в ряду Ln(III). По-видимому, в системах с этими лигандами влияние двух факторов (увеличение прочности экстрагируемых комплексов и снижение энергии гидратации ионов Ln^{3+}), способствующих переходу ионов ионов Ln^{3+} в органическую фазу и действующих в противоположном направлении с увеличением Z , взаимно компенсируется.

При изучении влияния концентрации HNO_3 в водной фазе на экстракцию Ln(III) раствором соединения **1** в дихлорэтаноле получены зависимости $D_{\text{Ln}}-[\text{HNO}_3]$ с максимумом (рис. 5), как и при экстракции Am(III) (рис. 2). Положение максимума на кривой зависимости $D_{\text{Ln}}-[\text{HNO}_3]$ смещается в область большей кислотности водной фазы по мере увеличения Z от La(III) к Lu(III). В области низкой концентрации $[\text{HNO}_3]$ соединение **1** экстрагирует Ln(III) более эффективно, чем диоксид **3** [16]. При $[\text{HNO}_3] > 2$ моль/л в системе с соединением **1** отмечается более резкое снижение D_{Ln} с ростом

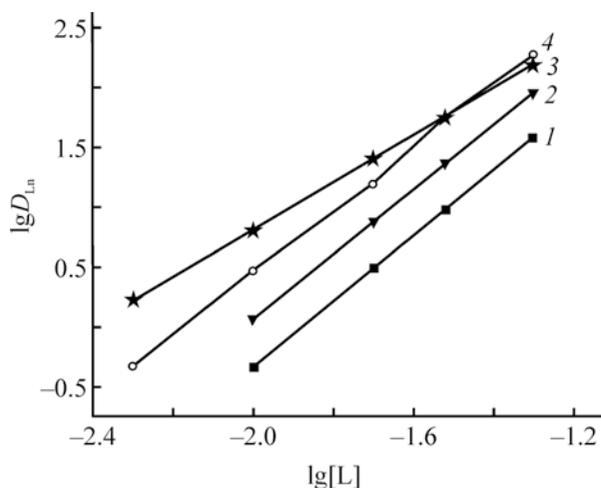


Рис. 6. Зависимость коэффициентов распределения Ln(III) от концентрации соединения **1** в дихлорэтано при экстракции из раствора 3 моль/л HNO₃. 1 – La, 2 – Ce, 3 – Lu, 4 – Eu.

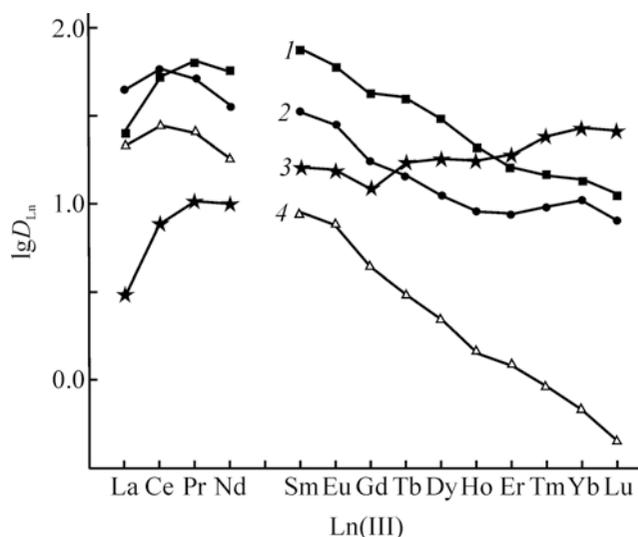


Рис. 7. Коэффициенты распределения Ln(III) при экстракции растворами 0.02 моль/л соединений **1** (1, 3) и **3** (2, 4) в дихлорэтано из растворов 0.5 (1, 4) и 3 (2, 3) моль/л HNO₃.

[HNO₃], чем при экстракции соединением **3** [16]. Это приводит к тому, что при [HNO₃] > 2 моль/л соединение **1** экстрагирует легкие Ln(III) значительно менее эффективно, чем диоксид **3** (рис. 6).

Стехиометрическое соотношение Ln(III)–экстрагент **1** в экстрагируемых комплексах опреде-

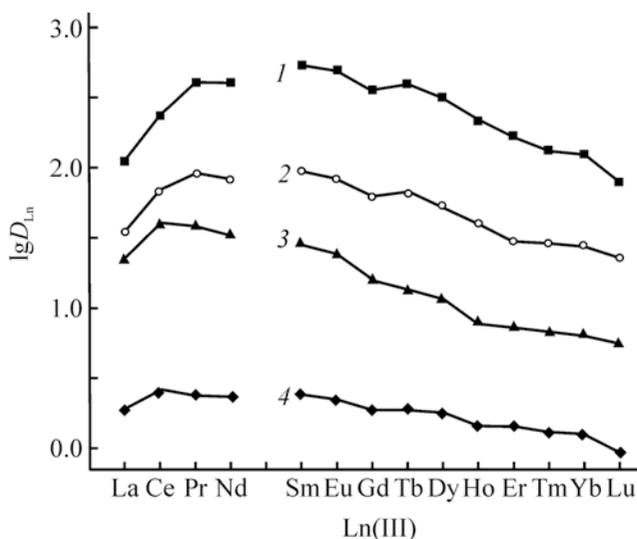


Рис. 8. Коэффициенты распределения Ln(III) при экстракции растворами 0.02 моль/л соединения **1** в нитробензоле (1), дихлорэтано (2), *o*-дихлорбензоле (3) и хлороформе (4) из растворов 1 моль/л HNO₃.

лено методом сдвига равновесия. Полученные данные (рис. 6) показали, что соединение **1** в дихлорэтано экстрагирует легкие Ln(III) из азотнокислых растворов в форме трисольватов, тяжелые Ln(III) в виде дисольватов. В аналогичных условиях соединением **1** экстрагируют Ln(III) в форме дисольватов [16].

При экстракции ионов Ln(III) растворами соединения **1** характер зависимости $D_{Ln}-Z$ заметно изменяется с ростом концентрации HNO₃ (рис. 6). В области низкой концентрации HNO₃ экстракция в ряду Ln(III) возрастает от La(III) к Sm(III), а затем уменьшается с увеличением Z . При [HNO₃] > 2 моль/л наблюдается увеличение D_{Ln} от La(III) к Lu(III) с увеличением Z . Противоположный характер зависимости $D_{Ln}-Z$ отмечался в системе с соединением **3** (рис. 7) [16].

При экстракции Am(III) и Ln(III) из раствора 3 моль/л HNO₃ растворами 0.02 моль/л соединений **1** и **3** в дихлорэтано коэффициенты разделения Am(III) и Eu(III) составляют 0.48 и 1.2. В системе с соединением **3** величина $\beta_{Am/Ln}$ возрастает в ряду Ln(III) с увеличением Z от 0.78 (Am/La) до 4.2 (Am/Lu).

Природа органического растворителя оказывает существенное влияние на эффективность экс-

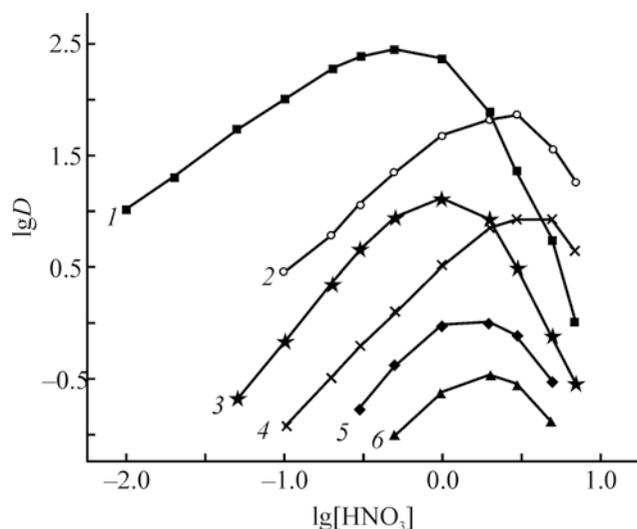


Рис. 9. Зависимость коэффициентов распределения U (1, 2, 5) и Th (3, 4, 6) от концентрации HNO_3 в водной фазе при экстракции растворами 0.0001 моль/л соединений 1 (1, 3) и 3 [16] (2, 4) и 0.01 моль/л соединения 2 (5, 6) в дихлорэтане.

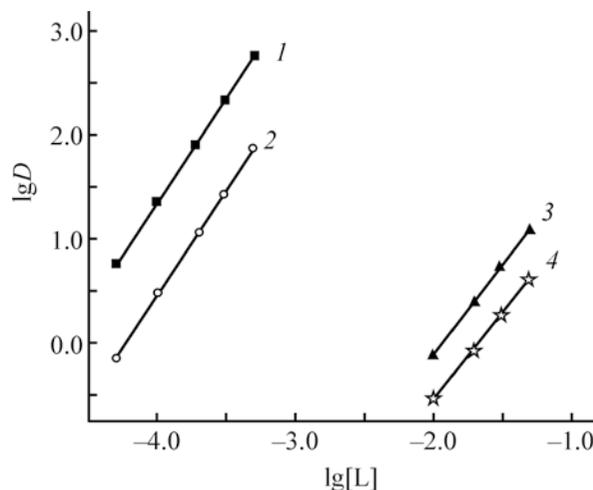


Рис. 10. Зависимость коэффициентов распределения U (1, 3) и Th (2, 4) от концентрации соединений 1 (1, 2) и 2 (3, 4) в дихлорэтане при экстракции из раствора 3 моль/л HNO_3 .

тракции Ln(III) соединением 1 из азотнокислых растворов. Значения D_{Ln} возрастают в ряду: хлороформ < *o*-дихлорбензол < дихлорэтан < нитробензол по мере увеличения их сольватирующей способности (рис. 8). Аналогичные зависимости наблюдалась при экстракции Ln(III) соединением 3 [16], оксидами карбаоилметилфосфинов [26] и диоксидом 8 [27].

Соединения 1–3 экстрагируют U(VI) и Th(IV) более эффективно, чем Ln(III) и Am(III). При изучении влияния концентрации HNO_3 в водной фазе на экстракцию U(VI) и Th(IV) растворами соединений 1 и 2 в дихлорэтане получены зависимости D – $[\text{HNO}_3]$ с максимумами (рис. 9). Также как и при экстракции Ln(III) и Am(III) положение максимума на кривых зависимости D – $[\text{HNO}_3]$ смещается в область большей кислотности водной фазы при экстракции соединением 3. В области низкой концентрации HNO_3 соединение 1 экстрагирует U(VI) и Th(IV) более эффективно, чем диоксид 3. С ростом концентрации HNO_3 различие в эффективности экстракции соединениями 1 и 3 снижается, и при $[\text{HNO}_3] > 2$ моль/л соединение 1 экстрагирует U(VI) и Th(IV) менее эффективно, чем диоксид 3 (рис. 9). Соединение 2 демонстрирует значительно меньшую экстракционную способность по от-

ношению к U(VI) и Th(IV), чем соединения 1 и 3 (рис. 9).

Стехиометрическое соотношение металл–экстрагент в экстрагируемых комплексах определено методом сдвига равновесия. Полученные данные (рис. 10) показали, что соединение 1 экстрагирует U(VI) и Th(IV) из азотнокислых растворов в основном в форме дисольватов, а соединение 2 – в виде моно- и дисольватов (угловой наклон зависимости $\lg D$ – $\lg [L]$ равен 1.68 ± 0.1). В аналогичных условиях соединение 3 экстрагирует U(VI) в виде моно- и дисольватов, а Th(IV) – в виде дисольвата [16].

Для сравнения экстракционной способности соединений 1–7 по отношению к U(VI) и Th(IV) в табл. 3 представлены данные по экстракции U(VI) и Th(IV) из азотнокислых растворов. В этих условиях эффективность экстракции U(VI) и Th(IV) соединениями 1 и 3 значительно выше, чем диоксидами 4 и 6. Отметим, что соединения 1–3 и 5 экстрагируют U(VI) более эффективно, чем Th(IV), тогда как при экстракции диоксидом 6, а также диоксидом тетрафенилметилendifосфина $D_{Th} > D_U$ [28].

Представленные данные показали, что соединения 1 и 3, в молекуле которых дифенилфосфи-

Таблица 3. Коэффициенты распределения U(VI) и Th(IV) при их экстракции из 2 моль/л раствора HNO₃ растворами экстрагентов в дихлорэтане

Экстрагент	Концентрация, моль/л	$\lg D_U$	$\lg D_{Th}$
1	0.0001	1.90	0.92
2	0.01	0.0	-0.48
3 [16]	0.0001	1.82	0.84
5 [30]	0.01	0.52	-0.85
6 [30]	0.01	1.25	2.79

нильные группы связаны непосредственно с бензольным кольцом и находятся в *орто*-положении, обладают высокой экстракционной способностью по отношению к актинидам и лантанидам в азотнокислых средах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез соединений **1** и **3** описан в предыдущих работах [16, 29]. Соединение **2** синтезировано по методике [30]. В качестве органических растворителей использовали 1,2-дихлорэтан, нитробензол, *о*-дихлорбензол и хлороформ марки ХЧ. Растворы экстрагентов в органических растворителях готовили по точным навескам.

Распределение Ln(III), U(VI) и Th(IV) в экстракционных системах изучали на модельных растворах 0.3–7.0 моль/л HNO₃. Исходные водные растворы с концентрацией каждого элемента 2×10^{-6} моль/л готовили растворением соответствующих нитратов в воде с последующим добавлением HNO₃ до требуемой концентрации. Все Ln(III) (кроме Pm) присутствовали в исходных водных растворах. Используемые реактивы соответствовали марке ХЧ.

Опыты по экстракции проводили в пробирках с притертыми пробками при температуре $21 \pm 1^\circ\text{C}$ и соотношении объемов органической и водной фаз 1:1. Контакт фаз осуществляли на роторном аппарате для перемешивания со скоростью 60 об/мин в течение 1 ч. Предварительно установлено, что этого времени достаточно для установления постоянных значений коэффициентов распределения (D).

Содержание Ln(III), U(VI) и Th(IV) в исходных и равновесных водных растворах определяли методом масс-спектрометрии с ионизацией пробы в индуктивно связанной плазме с использованием

масс-спектрометра XSeries II (Thermo Scientific, США). Содержание элементов в органической фазе определяли по разнице концентраций в водном растворе до и после экстракции. Коэффициенты распределения элементов рассчитывали как отношение их концентраций в равновесных фазах. Погрешность определения коэффициентов распределения не превышала 5%. Коэффициенты распределения ²⁴¹Am(III) определяли как отношение γ -активности аликвот равновесных органической и водной фаз. Концентрацию HNO₃ в равновесных водных фазах определяли потенциометрическим титрованием раствором NaOH. Концентрацию HNO₃ в равновесной органической фазе определяли таким же образом после реэкстракции HNO₃ водой. Параллельно определяли содержание HNO₃ в органической фазе при экстракции кислоты чистым дихлорэтаном (холостой опыт). Результаты холостого опыта учитывали при расчете общей концентрации комплексов HNO₃ с экстрагентом в органической фазе.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Туранов Александр Николаевич, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5064-191X>

Карандашев Василий Константинович ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0684-272X>

Артюшин Олег Иванович ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6333-5973>

Костикова Галина Валерьевна ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5740-0038>

Федосеев Александр Михайлович ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3615-4063>

Брель Валерий Кузьмич ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4645-3251>

ФИНАНСОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках государственного задания Института физики твердого тела им. Ю.А. Осипьяна РАН, Института проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов РАН, Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН и Института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН на 2022 год, а также Российского научного фонда (грант № 20-13-00329, синтез исследуемых соединений).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

В.К. Брель является членом редколлегии Журнала общей химии. Остальные авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Розен А.М., Крупнов Б.В. // Усп. хим. 1996. Т. 65. № 11. С. 1052; *Rozen A.M., Krupnov B.V.* // Russ. Chem. Rev. 1996. Vol. 65. N 11. P. 973. doi 10.1070/RC1996v065n11ABEN000241
2. *Siddall T.H.* // J. Inorg. Nucl. Chem. 1963. Vol. 25. P. 883. doi 10.1016/0022-1902(63)80376-0
3. *Mrochek J.E., Banks V.C.* // J. Inorg. Nucl. Chem. 1965. Vol. 27. P. 589. doi 10.1016/0022-1902(65)80265-2
4. Розен А.М., Николотова З.И., Карташева Н.А., Юдина К.С. // Докл. АН СССР. 1975. Т. 222. № 5. С. 1151.
5. Розен А.М., Николотова З.И., Карташева Н.А. // Радиохимия. 1986. Т. 28. № 3. С. 407.
6. Розен А.М., Волк В.И., Вахрушин А.Ю., Захаркин Б.С., Карташева Н.А., Крупнов Б.В., Николотова З.И. // Радиохимия. 1999. Т. 41. № 3. С. 205; *Rozen A.M., Volk V.I., Vakhrushin A.Yu., Zakharkin B.S., Kartasheva N.A., Krupnov B.V., Nikolotova Z.I.* // Radiochemistry. 1999. Vol. 41. N 3. P. 215.
7. Кабачник М.И., Мясоедов Б.Ф., Мاستрюкова Т.А., Поликарпов Ю.М., Чмутова М.К., Нестерова Н.П. // Изв. АН. Серия хим. 1996. № 11. С. 2624.
8. Цветков Е.Н., Евреинов В.И., Бондаренко Н.А., Сафронова З.В. // ЖОХ. 1996. Т. 66. № 7. С. 1081.
9. Сударушкин С.К., Моргалюк В.П., Тананаев И.Г., Грибов Л.А., Мясоедов Б.Ф. // Изв. АН. Сер. хим. 2006. № 4. С. 609.
10. *Leoncini A., Huskens J., Verboom W.* // Chem. Soc. Rev. 2017. Vol. 46. P. 7229. doi 10.1039/C7CS00574A
11. *Wilson A.M., Bailey P.J., Tasker P.A.* // Chem. Soc. Rev. 2014. Vol. 43. P. 123. doi 10.1039/C3CS60275C
12. *Werner E.J., Biros S.M.* // Org. Chem. Front. 2019. Vol. 6. P. 2067. doi 10.1039/C9QO00242A
13. Аляпишев М.Ю., Бабаин В.А., Устынюк Ю.А. // Усп. хим. 2016. Т. 85. № 9. С. 943; *Alyapyshev M.Yu., Babain V.A., Ustynyuk Yu.A.* // Russ. Chem. Rev. 2016. Vol. 85. N 9. P. 943. doi 10.1070/RCR4588
14. *Ansari S.A., Mohapatra P.K., Leonchini A., Huskens J., Verboom W.* // Dalton Trans. 2017. Vol. 46. P. 11355. doi 10.1039/C7DT01954H
15. *Ansari S.A., Leonchini A., Mohapatra P.K., Huskens J., Verboom W.* // Dalton Trans. 2018. Vol. 47. P. 13631. doi 10.1039/C8DT02750A
16. *Turanov A.N., Karandashev V.K., Artyushin O.I., Brel V.K.* // Solvent Extr. Ion Exch. 2020. Vol. 38. P. 166. doi 10.1080/07366299.2019.1708001
17. *Myasoedov B.F., Bodrin G.V., Chmutova M.K., Kochetkova N.E., Medved' T.Ya., Polykarpov Yu.M., Kabachnik M.I.* // Solvent Extr. Ion Exch. 1983. Vol. 1. P. 689.
18. Розен А.М., Беркман З.А., Бертина Л.Э., Денисов Д.А., Зарубин А.И., Коссых В.Г., Николотова З.И., Юдина К.С. // Радиохимия. 1976. Т. 18. № 4. С. 493.
19. Розен А.М., Николотова З.И., Карташева Н.А., Медведь Т.Я., Нестерова Н.П., Юдина К.С., Кабачник М.И. // Радиохимия. 1976. Т. 18. № 6. С. 846.
20. Чмутова М.К., Бодрин Г.В., Литвина М.Н., Матвеева А.Г., Матросов Е.И., Поликарпов Ю.М., Хиженяк П.Л., Мясоедов Б.Ф., Кабачник М.И. // Радиохимия. 1989. Т. 31. № 1. С. 83.
21. Розен А.М. // Радиохимия. 1990. Т. 19. № 4. С. 54.
22. Туранов А.Н., Карандашев В.К., Баулин В.Е., Кириллов Е.В., Кириллов С.В., Рычков В.Н., Цивадзе А.Ю. // ЖНХ. 2015. Т. 60. № 8. С. 1117; *Turanov A.N., Karandashev V.K., Baulin V.E., Kirillov E.V., Kirillov S.V., Rychkov V.N., Tsivadze A.Yu.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2015. Vol. 60. N 8. P. 1015. doi 10.1134/S0036023615080203
23. *Turanov A.N., Karandashev V.K., Baulin V.E., Yarkovich A.N., Safronova Z.V.* // Solvent Extr. Ion Exch. 2009. Vol. 27. P. 551. doi 10.1080/07366290903044683
24. *Horwitz E.P., Martin K. A., Diamond H., Kaplan L.* // Solv. Extr. Ion Exch. 1986. Vol. 4. N 3. P. 449. doi 10.1080/07366298608917877
25. *Nash K.L., Jensen M.P.* // Sep. Sci. Technol. 2001. Vol. 36. N 5–6. P. 1257. doi 10.1081/SS-100103649
26. Шадрин А.Ю., Бабаин В.А., Киселева Р.Н. // Радиохимия. 1993. Т. 35. № 1. С. 45.

27. Шадрин А.Ю., Смирнов И.В., Киселева Р.Н., Нестерова Н.П., Поликарпов Ю.М., Кабачник М.И. // Радиохимия. 1993. Т. 35. № 1. С. 51.
28. Туранов А. Н., Карандашев В. К., Харитонов А.В., Сафронова З.В., Яркевич А. Н. // Радиохимия. 2000. Т. 42. № 4. С. 349.
29. Matveeva A.G., Artyushin O.I., Pasechnik M.P., Stash A.I., Vologzhanina A.V., Matveev S.V., Godovikov I.A., Aysin R.R., Moiseeva A.A., Turanov A.N., Karandashev V.K., Brel V.K. // Polyhedron. 2021. Vol. 198. 115085. doi 10.1016/j.poly.2021.115085
30. Ban X., Sun Y., Huang B., Jiang W. // Org. Electronics. 2016. Vol. 33. 9. doi 10.1016/j.orgel.2016.02.041

Extraction of Actinides and Lanthanides from Nitric Acid Solutions with Polyphosphinyl Benzenes

A. N. Taranov^a, V. K. Karandashev^b, O. I. Artyushin^c, G. V. Kostikova^d,
A. M. Fedoseev^d, and V. K. Brel^{c,*}

^a Yu.A. Ossipyan Institute of Solid State Physics of the Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, 142432 Russia

^b Institute of Problems of Microelectronics Technology and Especially Pure Materials of the Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, 142432 Russia

^c A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of the Russian Academy of Sciences, Moscow, 119991 Russia

^d A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow, 119991 Russia

* e-mail: v_brel@mail.ru

Received April 29, 2022; revised May 6, 2022; accepted May 10, 2022

The extraction of trace amounts of U(VI), Th(IV), Am(III), and lanthanides(III) from nitric acid solutions with polyphosphinyl benzenes was studied. The stoichiometry of the extracted complexes is determined, the influence of the extractant structure, the concentration of HNO₃ in the aqueous phase and the nature of the organic solvent on the efficiency of extraction of metal ions into the organic phase is considered. It was found that compounds in the molecule of which diphenylphosphoryl groups are attached directly to the benzene ring and are in the ortho position have the highest extraction ability with respect to actinides and lanthanides.

Keywords: extraction, uranium(VI), thorium(IV), americium(III), lanthanides(III), polyphosphinyl benzenes

ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ И РОСТ КРИСТАЛЛИТОВ В ПРОЦЕССЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ СИСТЕМЫ



© 2022 г. А. Ю. Бугаева^{а,*}, Л. Ю. Назарова^а, В. А. Белый^а, Ю. И. Рябков^а

^а Институт химии Федерального исследовательского центра Коми научного центра Уральского отделения Российской академии наук, ул. Первомайская 48, Сыктывкар, 167982 Россия

*e-mail: bugaeva-ay@chemi.komisc.ru

Поступило в редакцию 26 апреля 2022 г.

После доработки 31 мая 2022 г.

Принято к печати 2 июня 2022 г.

Получен композиционный материал с матрицей на основе диоксида циркония, стабилизированного оксидами церия и иттрия, наполненной слоистыми частицами гексаалюмината лантана и усиленной нановолокнами оксида алюминия. Определены величины энергии активации формирования полиморфных модификаций ZrO_2 , размер кристаллитов матрицы композиционного материала, исследованы фазообразование и степень кристалличности образовавшихся фаз в системе $\text{ZrO}_2(\text{CeO}_2, \text{Y}_2\text{O}_3)\text{--La}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{Al}_{11}\text{O}_{18}\text{--Al}_2\text{O}_3$ в зависимости от совместного внесения стабилизирующих добавок и нановолокон Al_2O_3 .

Ключевые слова: диоксид циркония, стабилизирующие добавки, армирующие волокна, фазовый переход

DOI: 10.31857/S0044460X22080170, **EDN:** IQKWNE

Диоксид циркония (ZrO_2), обладающий трансформационным механизмом упрочнения, – один из наиболее известных керамических материалов. Гидроксид циркония в зависимости от условий дегидратации в интервале температур 150–300°C образует метастабильные низкотемпературные кубические или тетрагональные ($t\text{'-ZrO}_2$) модификации диоксида циркония, а также моноклинную фазу ($m\text{'-ZrO}_2$). В интервале температур выше 325–525°C все низкотемпературные модификации переходят в моноклинную фазу [1]. В интервале температур 500–1000°C в зависимости от прекурсора, способа получения и скорости нагревания [1, 2] кристаллизация аморфного ZrO_2 происходит разными путями и сопровождается переходом низкотемпературных модификаций ($t\text{'-ZrO}_2$ и $m\text{'-ZrO}_2$) в высокотемпературную моноклинную фазу ($m\text{-ZrO}_2$). В интервале температур 1100–1170°C [2, 3] высокотемпературная моноклинная

модификация ($m\text{-ZrO}_2$) трансформируется в высокотемпературную тетрагональную ($t\text{-ZrO}_2$) модификацию. Выше 2300°C [1] диоксид циркония переходит в кубическую фазу ($c\text{-ZrO}_2$), стабильную до 2680°C [3]. Полиморфные превращения сопровождаются резким уменьшением удельной поверхности образцов. Трансформация моноклинной фазы в высокотемпературную тетрагональную представляет собой бездиффузионный мартенситный обратимый фазовый переход с изменением объема ячейки.

Предотвращение катастрофического характера разрушения изделий – одна из важнейших задач материаловедения. Повышение прочности керамических материалов на основе диоксида циркония достигается как снижением размера зерен и ограничением возможности их агломерации при нагревании, так и введением стабилизирующих добавок – оксидов щелочноземельных или редкоземельных

элементов. Использование наноразмерных частиц, полученных золь-гель методом [4–8] или гидротермальным методом [9–11], позволяет снизить размер зерен и идеально подходит для формирования материалов на основе ZrO_2 . Химический состав стабилизирующих добавок и их количество [12–15] оказывают влияние на фазообразование за счет повышения подвижности и количества кислородных вакансий, на морфологию и размер частиц ZrO_2 , что приводит к изменению механических свойств и термостабильности материала.

Трещиностойкость материала повышается в присутствии нитевидных [16–19] и пластинчатых элементов [5, 20, 21] в матрице. В композитах ZrO_2 , армированных волокнами и наполненных пластинчатыми частицами, реализуется не только присущий диоксиду циркония механизм трансформационного упрочнения, но и механизмы упрочнения, которые включают в себя разрыв волокна, вытягивание волокна, соединение берегов трещины мостиками, отклонение траектории трещины, разветвление трещин и переориентацию трещины на границах раздела матрица–частица. Перечисленные механизмы могут взаимодействовать друг с другом, и при определенных обстоятельствах взаимодействие может носить синергетический характер [22]. Использование в композите кристаллитов различного габитуса позволяет минимизировать рост микротрещин и понизить хрупкость композита [1, 5].

Ранее были получены керамические наполненные композиты, имеющие составы (мол%): $[78ZrO_2-21(CeO_2, Y_2O_3)]-La_{0.85}Y_{0.15}Al_{11}O_{18}$, 78:22 (C1), и $([78ZrO_2-21(CeO_2, Y_2O_3)]-La_{0.85}Y_{0.15}Al_{11}O_{18})-Al_2O_3$, 99.75[78:22]:0.25 (C2) [6]. Из композиционного материала, синтезированного с использованием золь-гель состояния исходных компонентов, состоящего из матрицы диоксида циркония, стабилизированного CeO_2 и Y_2O_3 , наполненной $La_{0.85}Y_{0.15}Al_{11}O_{18}$ (C1) и армированной нановолокнами Al_2O_3 (C2), методом горячего прессования получена мелкозернистая керамика с размерами зерен в 3 раза меньше и с твердостью по Виккерсу на 25% выше, чем у керамики того же химического и фазового состава, полученной методом полусухого прессования и обжиге по керамической технологии. К недостаткам способа получения композита относится приме-

нение дорогостоящего метода горячего прессования. Улучшить характеристики композитов, полученных обжигом по керамической технологии, можно, изменив количество стабилизирующих добавок CeO_2 при одинаковом количестве Y_2O_3 и способ получения нановолокон Al_2O_3 .

Методами ТГ–ДСК были определены интервалы термических эффектов, возникающих при термообработке ксерогелей керамических композиционных материалов на основе ZrO_2 [23]. Введение нановолокон Al_2O_3 и стабилизирующих добавок CeO_2 и Y_2O_3 снижает температуру фазообразования при формировании композиционного материала.

Нами представлены результаты изучения вклада стабилизирующих добавок CeO_2 и Y_2O_3 и нановолокон Al_2O_3 , полученных различными методами, в формирование полиморфных модификаций ZrO_2 , определены размеры кристаллитов и степень кристалличности образовавшихся фаз в системе $ZrO_2-(CeO_2, Y_2O_3)-La_{0.85}Y_{0.15}Al_{11}O_{18}-Al_2O_3$. Матрица композиционного материала формируется из гидратированных оксидов металлов ZrO_2 , CeO_2 и Y_2O_3 . Наполнитель формируется из гидратированных оксидов металлов в соответствии с составом смеси гексаалюминат лантана–оксид иттрия $La_{0.85}Y_{0.15}Al_{11}O_{18}$, количество которого во всех образцах постоянно. Слоистый гексагональный алюминат лантана образуется ступенчато в результате твердофазной реакции при добавлении La_2O_3 к Al_2O_3 , в качестве промежуточной фазы возникает моноалюминат лантана, который в дальнейшем реагирует с Al_2O_3 , образуя гексаалюминат $LaAl_{11}O_{18}$ [24]. Гексаалюминат лантана, модифицированный оксидом иттрия, синтезирован по методике [6, 25, 27].

Материал усилен алюмооксидными нановолокнами $Al_2O_3^{ОНК}$ и $Al_2O_3^{АП}$ различного происхождения. Нановолокна Al_2O_3 имеют один и тот же химический состав. Их различие заключается в методах получения из разных прекурсоров. Нановолокна Al_2O_3 различаются фазовым составом, который для термообработанных нановолокон $Al_2O_3^{ОНК}$ представлен фазой $\alpha-Al_2O_3$, а для термообработанных нановолокон $Al_2O_3^{АП}$ – фазами $\alpha-Al_2O_3$ (в количестве не менее 95%) и $\theta-Al_2O_3$ (в количестве не более 5%) [23].

Таблица 1. Составы композиционных материалов [23]

Образец	Состав, мол%
B1	$[88\text{ZrO}_2-11\text{CeO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3]:\text{La}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{Al}_{11}\text{O}_{18} = 78:22$
B2	$([88\text{ZrO}_2-11\text{CeO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3]:\text{La}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{Al}_{11}\text{O}_{18}):\text{Al}_2\text{O}_3^{\text{ОНК}} = 99.75(78:22):0.25$
B3	$([88\text{ZrO}_2-11\text{CeO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3]:\text{La}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{Al}_{11}\text{O}_{18}):\text{Al}_2\text{O}_3^{\text{АП}} = 99.75(78:22):0.25$
C1	$[78\text{ZrO}_2-21\text{CeO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3]:\text{La}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{Al}_{11}\text{O}_{18} = 78:22$
C2	$([78\text{ZrO}_2-21\text{CeO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3]:\text{La}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{Al}_{11}\text{O}_{18}):\text{Al}_2\text{O}_3^{\text{ОНК}} = 99.75(78:22):0.25$
C3	$([78\text{ZrO}_2-21\text{CeO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3]:\text{La}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{Al}_{11}\text{O}_{18}):\text{Al}_2\text{O}_3^{\text{АП}} = 99.75(78:22):0.25$

Термообработанные нановолокна $\text{Al}_2\text{O}_3^{\text{ОНК}}$ имеют размер 50–100 нм в поперечном сечении и длину до 1–2 см [26], а термообработанные нановолокна $\text{Al}_2\text{O}_3^{\text{АП}}$ – 200–300 нм в поперечном сечении и длину 300–1000 нм [23]. Таким образом, длина нановолокон $\text{Al}_2\text{O}_3^{\text{ОНК}}$ в 20000–33000 раз больше длины нановолокон $\text{Al}_2\text{O}_3^{\text{АП}}$, а диаметр в поперечном сечении нановолокон $\text{Al}_2\text{O}_3^{\text{ОНК}}$ в 3–4 раза меньше диаметра волокон $\text{Al}_2\text{O}_3^{\text{АП}}$.

Золи $\text{La}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{Al}_{11}\text{O}_{18}$, $(1-x-y)\text{ZrO}_2-(x-y)\text{CeO}_2-y\text{Y}_2\text{O}_3$, где $x = 0.11-0.22$, $y = 0.1$, и нановолокна Al_2O_3 использовали для получения композита по схеме [6]. Принципиальная особенность предложенного способа – формирование частиц дисперсной фазы сложного состава, основанное на росте частиц дисперсной фазы зольей, образо-

вавшихся на поверхности нановолокон Al_2O_3 . В табл. 1 приведен исходный состав композиционных материалов.

Для серии образцов с постоянным количеством гидратированных оксидов металлов (в соответствии с составом $\text{La}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{Al}_{11}\text{O}_{18}$) исследовано влияние доли стабилизирующих добавок в композиционном материале и метода получения волокон Al_2O_3 на величину энергии активации E_a . Зависимости Аррениуса формирования модификаций ZrO_2 в температурных интервалах 271–420 и 1100–1170°C [23] приведены для образцов **B1–B3** (рис. 1). Кинетические параметры формирования низкотемпературных модификаций диоксида циркония и трансформации высокотемпературной моноклинной модификации диоксида циркония

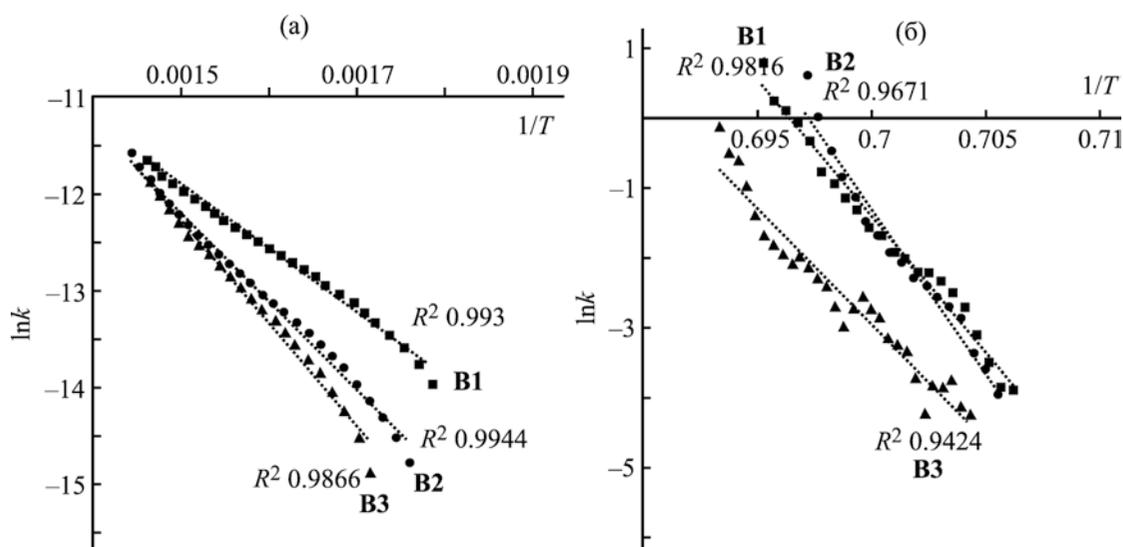


Рис. 1. Зависимости Аррениуса формирования модификаций ZrO_2 в температурных интервалах 271–420°C (а) и 1100–1170°C (б) для образцов **B1–B3**.

Таблица 2. Кинетические параметры формирования низкотемпературных модификаций ZrO_2 и трансформации высокотемпературной моноклинной модификации диоксида циркония $m-ZrO_2$ в высокотемпературную тетрагональную модификацию $t-ZrO_2$ ($m-ZrO_2 \rightarrow t-ZrO_2$) в температурных интервалах 271–420°C (порядок реакции $n = 3$) и 1100–1170°C (порядок реакции $n = 2$)

Образец	271–420°C		1100–1170°C	
	E_a , Дж/моль	R^2	E_a , кДж/моль	R^2
B1	54	0.9867	3236	0.9816
B2	76	0.9944	3910	0.9671
B3	88	0.9866	2776	0.9424
C1	83	0.9822	2464	0.9449
C2	80	0.9930	4182	0.9703
C3	65	0.9906	3819	0.9938

($m-ZrO_2$) в высокотемпературную тетрагональную модификацию $t-ZrO_2$ в диапазонах указанных температур представлены в табл. 2.

В интервале температур 271–420°C формирование фаз $m'-ZrO_2$ и $t'-ZrO_2$ протекает в присутствии воды в нанокристаллах [10]. В отсутствие нановолокон в образцах **B1** и **C1** с увеличением доли SeO_2 от 11 до 21 мол% энергия активации формирования фаз $m'-ZrO_2$ и $t'-ZrO_2$ возрастает на 29 кДж/моль (на 35%) (рис. 2а, **C1**), т. е. величина E_a зависит от количества стабилизирующих добавок, что согласуется с работой [28]. Расчет методом Горовица–Метцгера [29] дает величины E_a одного порядка для фазообразования в систе-

ме ZrO_2-GeO_2 , протекающего в данном интервале температур, и согласуется с результатами (рис. 2), полученными по методике Борчарда–Дэниелса [30].

При получении образца **C1** в отсутствие алюмооксидных нановолокон в интервале температур 1100–1170°C снижение энергии активации фазового перехода $m-ZrO_2 \rightarrow t-ZrO_2$ на 771 кДж/моль достигается за счет увеличения количества стабилизирующих добавок SeO_2 в 2 раза при одинаковом количестве Y_2O_3 (рис. 2б, **C1**).

В присутствии нановолокон $Al_2O_3^{ОНК}$ и $Al_2O_3^{АП}$ (доли стабилизирующих добавок в материале: 21 мол% SeO_2 и 1 мол% Y_2O_3) энергия активации

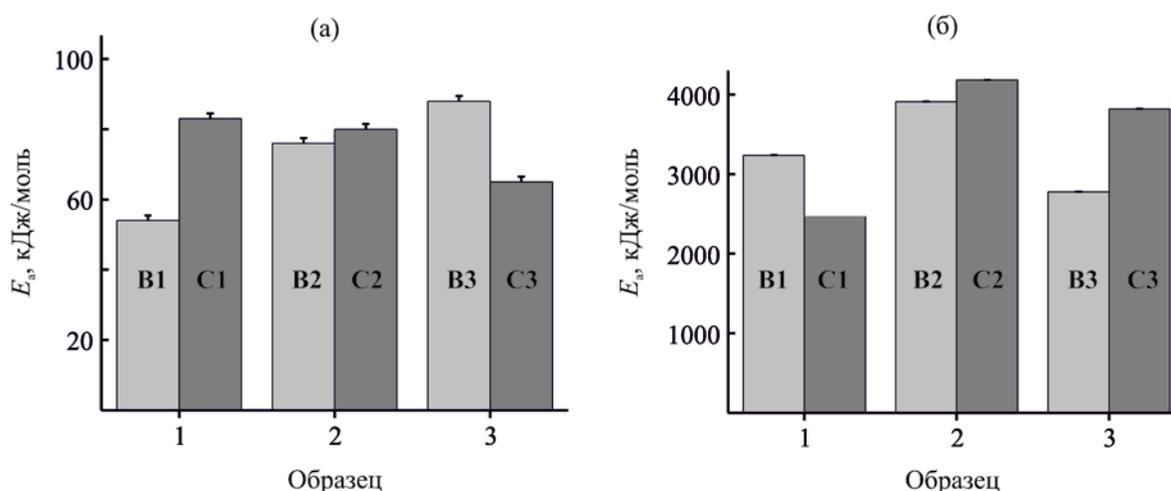


Рис. 2. Энергии активации формирования фаз $m'-ZrO_2$ и $t'-ZrO_2$ в интервале температур 271–420°C (а) и фазового перехода $m-ZrO_2 \rightarrow t-ZrO_2$ в интервале температур 1100–1170°C (б) в образцах композиционного материала **B1** и **C1**, **B2** и **C2**, **B3** и **C3** (табл. 1). E_a , кДж/моль

Таблица 3. Фазовый состав и размер частиц матрицы композиционного материала, обожженного при температурах 550 и 1170°C

Образец	Фазовый состав, об%				Размер частиц ^a , нм			
	550°C		1170°C		550°C		1170°C	
	c(t')-ZrO ₂	m'-ZrO ₂	c(t)-ZrO ₂	m-ZrO ₂	c(t')-ZrO ₂	m'-ZrO ₂	c(t)-ZrO ₂	m-ZrO ₂
B1	–	–	95	5 (следы)			16	–
B2	–	–	95	5 (следы)			16	–
B3	–	–	98	2 (следы)			11	–
C1	3 (следы)	97	98	2 (следы)	–	20	12	–
C2	56	44	96	4 (следы)	7	13	7	–
C3	100	–	90	10	11	–	11	105

^a Оценка размера области когерентного рассеяния.

формирования фаз m'-ZrO₂ и t'-ZrO₂ снижается на 3 кДж/моль (9%) и на 18 кДж/моль (22%) соответственно (рис. 2а, **C2** и **C3**). Снижение энергии активации перехода m-ZrO₂ → t-ZrO₂ на 460 кДж/моль (15%) происходит только в присутствии нановолокон Al₂O₃^{АП} и при меньшем количестве стабилизирующих добавок (рис. 2б, **B3**).

Снижение энергии активации формирования фаз m'-ZrO₂ и t'-ZrO₂ происходит при увеличении количества стабилизирующей добавки CeO₂ в 2 раза в присутствии нановолокон Al₂O₃^{ОНК} и Al₂O₃^{АП}, а снижение энергии активации перехода m-ZrO₂ → c(t)-ZrO₂ – при совместном введении меньшего количества стабилизирующих добавок CeO₂ и нановолокон Al₂O₃^{АП}.

Высокотемпературный переход m-ZrO₂ → c(t)-ZrO₂ определяется активацией массопереноса, приводящего к увеличению размеров нанокристаллов и повышению доли c(t)-ZrO₂ за счет транспорта вещества от равновесной m-ZrO₂ к неравновесной c(t)-ZrO₂ полиморфной модификации ZrO₂ [10, 11]. Добавление в ZrO₂ легирующих добавок La³⁺, Y³⁺ приводит к образованию метастабильных фаз: тетрагональной t, моноклинной m и кубической c (структура флюорита). Примеси замещают ионы циркония в катионной решетке, возникают кислородные вакансии, происходит смещение ионов кислорода, на рентгенограммах появляются расщепленные рефлексy, которые соответствуют тетрагональной фазе ZrO₂ [31]. При введении в состав композита на основе ZrO₂ алю-

моксидных нановолокон, полученных свободным вакуумным спеканием [19], во всех спеченных образцах в качестве основной присутствует тетрагональная модификация ZrO₂, а различное количество нановолокон в композитах сказывается на количестве кубической и моноклинной модификаций ZrO₂.

Фазообразование в системе ZrO₂(CeO₂,Y₂O₃)–La_{0,85}Y_{0,15}Al₁₁O₁₈–Al₂O₃ изучали в процессе обжига при 550 и 1170°C. В табл. 3 показан результат влияния комплексного воздействия всех компонентов: стабилизирующих добавок, гексаалюмината лантана и алюмооксидных нановолокон на образование фаз m'-ZrO₂ и c(t')-ZrO₂ в матрице композиционного материала. После термообработки материала при 550°C идентифицирована фаза церианита CeO₂. Увеличение количества стабилизирующих добавок привело к формированию низкотемпературных модификаций ZrO₂ (**C1–C3**), в то время как образцы, содержащие на 10 мол% меньше стабилизирующих добавок (**B1–B3**), рентгеноаморфны (рис. 3а). После термообработки материала при 1170°C в объеме матрицы идентифицировано не менее 90 об% фазы c(t)-ZrO₂ и не более 10 об% фазы m-ZrO₂. В образцах **B1**, **B2** и **B3** (11 мол% CeO₂ и 1 мол% Y₂O₃) отмечено расщепление пиков ZrO₂ в областях 2θ 34–35 и 59–60°, что соответствует присутствию двух фаз m-ZrO₂ и c(t)-ZrO₂. С увеличением количества стабилизирующей добавки CeO₂ (с 11 до 21 мол%) происходит незначительное смещение пиков 2θ 34 и

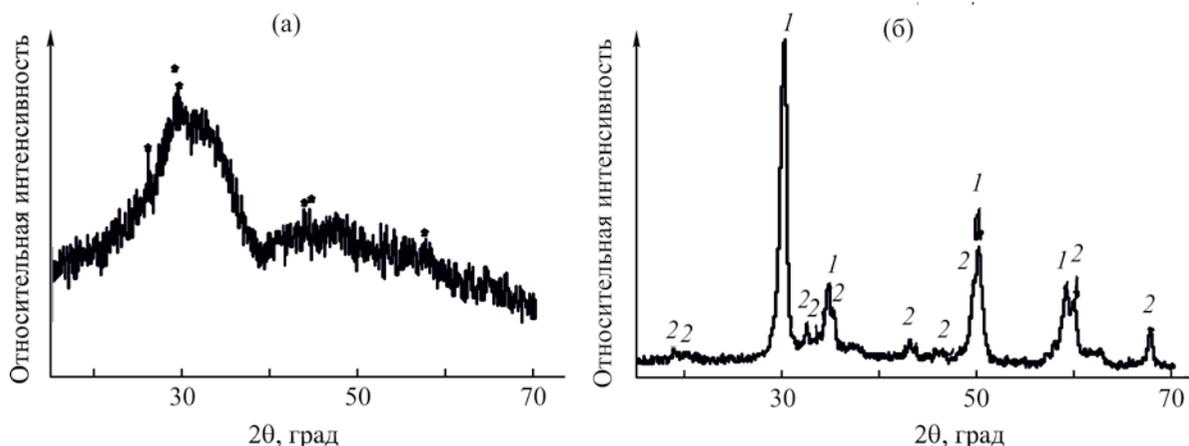


Рис. 3. Дифрактограммы образца **B3**, обожженного при температурах 550 (а), 1170°C (б). Фазы: * – CeO_2 , 1 – c(t)-ZrO_2 , 2 – $\text{La}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{Al}_{11}\text{O}_{18}$.

59° в сторону меньших углов, по-видимому, из-за образования твердых растворов замещения ZrO_2 с псевдокубической (флюоритоподобной) структурой. Присутствие кубической или тетрагональной фазы ZrO_2 подтверждается высоко интенсивным пиком [2θ 30°, $\text{hkl}(111)$ для c-ZrO_2 и $\text{hkl}(101)$ для t-ZrO_2]. Однако появление наряду с указанным пиком расщепленного пика (2θ 50° [32]) явно указывает на присутствие тетрагональной структуры ZrO_2 (рис. 3б).

Доля фазы c(t)-ZrO_2 при практически постоянном количестве слоистых частиц $\text{La}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{Al}_{11}\text{O}_{18}$ во всех составах зависит как от количества стабилизирующих добавок, так и от способа получения армирующих волокон. Фазовый состав матрицы как в отсутствие нановолокон Al_2O_3 (**B1** и **C1**), так и в присутствии $\text{Al}_2\text{O}_3^{\text{ОНК}}$ (**B2** и **C2**) после термообработки при 1170°C практически не изменился. Введение волокон $\text{Al}_2\text{O}_3^{\text{АП}}$ приводит к изменению соотношения тетрагональной и моноклинной модификаций в сторону уменьшения количества c(t)-ZrO_2 от 98 до 90%. Большое количество фазы c(t')-ZrO_2 образуется при меньшем количестве стабилизирующих добавок в присутствии $\text{Al}_2\text{O}_3^{\text{АП}}$ (табл. 3). Это объясняется тем, что образование фазы c(t')-ZrO_2 в образце **B3** происходит при меньшей энергии активации, чем в образце **C3** (рис. 2б). Таким образом, совместное введение стабилизирующих добавок и нановолокон Al_2O_3

в состав композиционного материала приводит к образованию не менее 90% фазы c(t)-ZrO_2 .

Результаты определения размера частиц по формуле Селякова–Шерера сильно завышаются из-за широкого распределения частиц по размерам [33]. Нами исследовано влияние количества стабилизирующих добавок CeO_2 и введения алюмооксидных нановолокон, полученных различными способами, на размеры частиц матрицы композиционного материала. После термообработки в интервале температур 1100–1200°C первичный размер частиц ZrO_2 без каких-либо добавок составляет около 100 нм [34]. В системе $\text{ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3$, полученной в гидротермальных условиях, по мере увеличения доли Y_2O_3 размер частиц уменьшается и составляет 5–12 нм [9]. В равновесных твердых растворах $\text{CeO}_2\text{--ZrO}_2$, полученных оригинальным золь-гель методом обратного соосаждения с последующей пролонгированной термообработкой в течение 5–50 ч при 700–1100°C [12], образуются агрегаты со средним размером 680–1040 нм. Дегидратация методом сушки при избыточном давлении приводит к ламеллярной структуре, состоящей из частиц с размером 11–21 нм.

С повышением температуры обжига от 550 до 1170°C уменьшаются размеры частиц c(t)-ZrO_2 , их рост замедляется при дегидратации кристаллитов [10] и формировании слоистых частиц $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}$ [21] в композиционном материале. После термо-

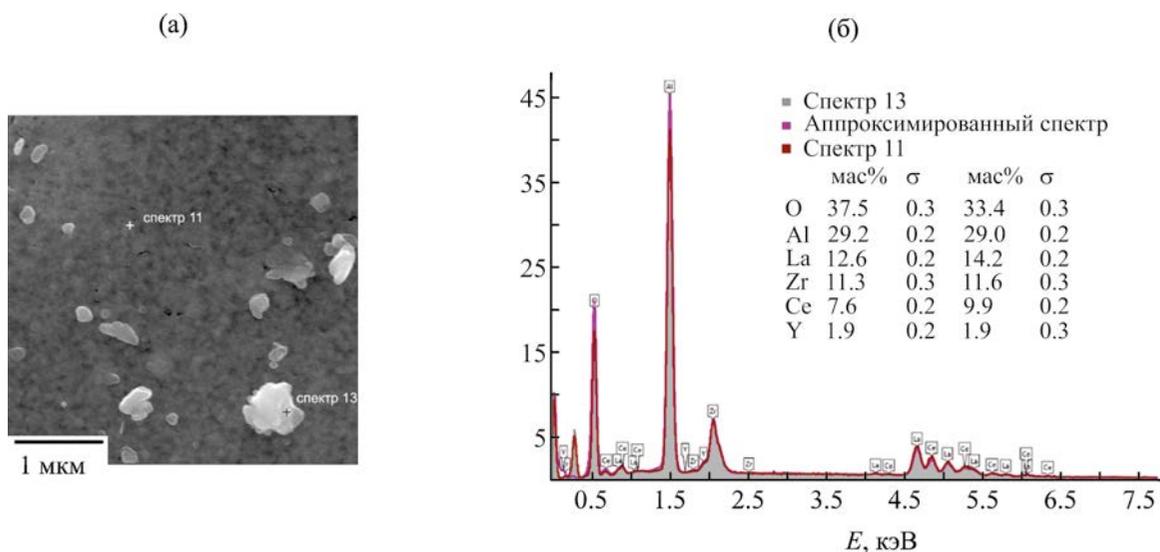


Рис. 4. Изображение сканирующей электронной микроскопии (режим вторичных электронов) поверхности образца **B3**, обожженного при 1170°C (а) (увеличение в 59500 раз) и элементный состав (б), по данным СЭМ/ЭДС в областях, указанных на фрагменте (а).

обработки при 1170°C в образцах **B1**, **C1** размер первичных частиц c(t)-ZrO₂ уменьшился с 16 до 12 нм, а в образцах **B2**, **C2** – с 16 до 7 нм вследствие увеличения количества стабилизирующих добавок CeO₂ в 2 раза при постоянном количестве Y₂O₃. В образцах **B3**, **C3** при тех же условиях синтеза размер первичных частиц c(t)-ZrO₂ оставался практически неизменным (11 нм, табл. 3). Наблюдаемое снижение размеров частиц c(t)-ZrO₂ указывает на то, что присутствие Al₂O₃^{ОНК} в керамической матрице приводит к измельчению кристаллической структуры. Возможно, это связано с более высокой диффузией атомов, вызванной скольжением по границам зерен [35].

Микроструктура поверхности образцов композиционных материалов, обожженных при 1170°C, изучена в режиме вторичных электронов. Результаты рентгеноспектрального анализа (энергодисперсионные спектры, ЭДС) поверхности образцов композиционных материалов показаны на примере образца **B3**, обожженного при 1170°C (рис. 4б). На общем фоне серых агломератов с размерами от 60×75 до 150×180 нм на поверхности видны белые агломераты с размерами от 60×75 до 610×680 нм (рис. 4а). Согласно полученным ЭДС, элементный состав (ат%) поверхности в разных точках (спектры 11 и 13) практически идентичен.

Таким образом, на сохранение первичного размера частиц ZrO₂ оказывает влияние ряд факторов: золь-гель метод приготовления порошка, стабилизирующее действие введенных в ZrO₂ добавок CeO₂ и Y₂O₃, введение слоистых частиц La_{0.85}Y_{0.15}Al₁₁O₁₈ и нановолокон Al₂O₃^{ОНК} и Al₂O₃^{АП}. Первичные размеры частиц хорошо сохраняются при введении нановолокон, обоих видов, но максимально сохраняются при введении нановолокон Al₂O₃^{ОНК} (табл. 3), что объясняется влиянием размеров нановолокон, полученных разными способами.

Степень кристалличности [36] оказывает значительное влияние на твердость, плотность, прозрачность материала [37]. Метод получения на-

Таблица 4. Степень кристалличности (%) фаз образцов композиционного материала, обожженных при 1170°C

Образец	c(t)-ZrO ₂	m-ZrO ₂	La _{0.85} Y _{0.15} Al ₁₁ O ₁₈
B1	89	–	88
B2	69	–	51
B3	100	–	100
C1	100	–	73
C2	81	–	60
C3	94	100	100

новолокна влияет на степень кристалличности образцов, обожженных при 1170°C (табл. 4). Степень кристалличности фазы $c(t)\text{-ZrO}_2$ 89% в отсутствие нановолокон (образец **B1**), а в присутствии нановолокон $\text{Al}_2\text{O}_3^{\text{АП}}$ (образец **B3**) – 100%. Введение нановолокон $\text{Al}_2\text{O}_3^{\text{ОНК}}$ в состав материала снижает степень кристалличности фазы $c(t)\text{-ZrO}_2$ до 69 (**B2**) и до 81% (**C2**). При увеличении количества стабилизирующих добавок CeO_2 в 2 раза при одинаковом количестве Y_2O_3 достигается 100%-ная степень кристалличности фазы $c(t)\text{-ZrO}_2$. Такой же результат получен при введении нановолокон $\text{Al}_2\text{O}_3^{\text{АП}}$ в материал, матрица которого стабилизирована добавкой в 2 раза меньшего количества CeO_2 при одинаковом количестве Y_2O_3 , в связи с тем, что алюмооксидные нановолокна играют роль центров зародышеобразования [38] при кристаллизации матричной фазы [39].

Степень кристалличности фазы $\text{La}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{Al}_{11}\text{O}_{18}$ в отсутствие волокон составила 88 и 73% для образцов **B1** и **C1** соответственно. Введение армирующих нановолокон $\text{Al}_2\text{O}_3^{\text{ОНК}}$ приводит к уменьшению степени кристалличности фазы $\text{La}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{Al}_{11}\text{O}_{18}$ почти в 2 раза, тогда как при введении армирующих нановолокон $\text{Al}_2\text{O}_3^{\text{АП}}$ вне зависимости от количества стабилизирующих добавок степень кристалличности фазы $\text{La}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{Al}_{11}\text{O}_{18}$ достигает 100% в обоих образцах **B3** и **C3** (табл. 4).

В присутствии нановолокон $\text{Al}_2\text{O}_3^{\text{АП}}$ достигается наноструктурированность фаз композиционного материала в кристаллическом состоянии после термообработки при 1170°C, тогда как присутствие нановолокон $\text{Al}_2\text{O}_3^{\text{ОНК}}$ приводит только к образованию аморфно-кристаллических фаз (табл. 4).

Таким образом, стабилизирующие добавки влияют на фазовые переходы ZrO_2 в присутствии нановолокон Al_2O_3 различного происхождения. При комбинированном введении меньшего количества стабилизирующей добавки CeO_2 и алюмооксидных нановолокон, полученных электровзрывом, энергия активации полиморфного высокотемпературного перехода $m\text{-ZrO}_2 \rightarrow c(t)\text{-ZrO}_2$ снижается на 460 кДж/моль и сохраняется наноструктурированность фаз композиционного материала в кристаллическом состоянии после термообработки. Снижению размера частиц композиционного материала и ограничению их агломерации при нагрева-

нии способствует совместное введение пластинчатых частиц гексаалюмината лантана, нановолокон оксида алюминия и стабилизирующих добавок оксида иттрия и оксида церия.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Компоненты керамического композиционного материала сложного состава синтезированы золь-гель методом [23]. Нановолокна Al_2O_3 получены двумя методами из разных прекурсоров: по оригинальной методике из органо-неорганического композита с использованием золь-гель состояния исходных компонентов [26] и из алюминиевой проволоки методом электровзрыва (ЗАО «Новосибирские наноматериалы») [40] (обозначены как $\text{Al}_2\text{O}_3^{\text{ОНК}}$ и $\text{Al}_2\text{O}_3^{\text{АП}}$ соответственно). Волокна вводили в состав композиционного материала на конечной стадии получения золя, дисперсная фаза которого включает в себя все компоненты материала, полученного по предложенной [27] и проверенной схеме [6].

Обжиг образцов композиционного материала проводили на воздухе в электрических печах с карборундовыми нагревателями при 550 и 1170°C со скоростью нагревания 10 град/мин с изотермической выдержкой 1 ч на воздухе.

Термические превращения композиционного материала изучали методом синхронного термического анализа (ТГ–ДСК) на приборе NETZSCH STA 409 PC. Измерения выполнены в динамическом режиме от 25 до 1400°C со скоростью нагревания 10 град/мин в алундовых тиглях на воздухе.

Для оценки вклада стабилизирующих добавок и волокон в формирование полиморфных модификаций ZrO_2 рассчитана энергия активации (E_a) в температурных интервалах 271–420 и 1100–1170°C из зависимостей Аррениуса по методам Коутса–Редферна [41] и Борчарда–Дэниелса [30] соответственно. Стандартное отклонение ± 1.5 кДж/моль.

Фазовый состав образцов композиционного материала установлен методом рентгеновской порошковой дифрактометрии (XRD-6000 Shimadzu, CuK_α -излучение). Полнопрофильный анализ рентгенодифракционных картин и уточнение структур методом Ритвельда проведены с помощью программы PowderCell v.2.4 [42] и базы данных

ICSD [43]. Оценку размера области когерентного рассеяния в полученных образцах материала проводили по ширине дифракционных линий на половине высоты с использованием формулы Селякова–Шеррера [44]. Ошибка измерений $\pm 1\%$. Методом широкоугольной рентгеновской дифракции определены степени кристалличности (относительной, прогнозируемой или гипотетической доли кристаллической фазы, %) для всех образцов, обожженных при 1170°C , по формуле (1) [45]. Ошибка измерений $\pm 5\%$.

$$\% \text{cryst} = I_{\text{integr } 100\%} / I_{\text{integr}} + I_{\text{am}}. \quad (1)$$

Микроструктуру образцов композиционных материалов изучали на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) MIRA3 TESCAN. Рентгено-спектральный анализ образцов композиционных материалов выполнен на рентгеновском спектрометре Oxford Instruments.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Бугаева Анна Юлиановна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3412-2888>

Назарова Людмила Юрьевна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2884-4056>

Белый Владимир Александрович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5410-9587>

Рябков Юрий Иванович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5669-9063>

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы выражают благодарность Е.М. Тропникову (Институт геологии Федерального исследовательского центра Коми научного центра Уральского отделения РАН) и Уткину А.А. (Сыктывкарский государственный университет им. Питирима Сорочкина) за съемку поверхности образцов на сканирующем электронном микроскопе и их рентгено-спектральный анализ.

ФИНАНСОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке в рамках научного проекта научно-образовательного центра (№ 122040100040-0) и научно-исследовательской работы (тема № 1021051101544-1-1.4.3) с использованием оборудования Центра

коллективного пользования «Химия» Института химии Федерального исследовательского центра Коми научного центра Уральского отделения РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пахомов Н.А. Научные основы приготовления катализаторов: введение в теорию и практику. Новосибирск: СО РАН, 2011. 262 с.
2. Химия и технология редких и рассеянных элементов / Под ред. К.А. Большакова. М.: ВШ, 1976. Т. 2. С. 205.
3. Ермоленко И.Н., Ульянова Т.М., Витязь П.А., Федорова И.Л. Волокнистые высокотемпературные керамические материалы. Минск: Наука и техника, 1991. 255 с.
4. Подзорова Л.И., Ильичева А.А., Пенькова О.И., Антонова О.С., Баикин А.С., Сиротинкин В.П. // Неорг. матер. 2021. Т. 57. № 2. С. 203. doi 10.31857/S0002337X2102010X; Podzorova L.I., Il'icheva A.A., Pen'kova O.I., Antonova O.S., Baikin A.S., Sirotinkin V.P. // Inorg. Mater. 2021. Vol. 57. N 2. P. 192. doi 10.1134/S0020168521020102
5. Naga S.M., Elshaer M., Awaad M., Amer A.A. // Mater. Chem. Phys. 2019. Vol. 232. P. 23. doi 10.1016/j.matchemphys.2019.04.055
6. Бугаева А.Ю., Лоухина И.В., Филиппов В.Н., Дудкин Б.Н. // ЖОХ. 2017. Т.87. Вып. 10. С. 1693; Bugaeva A.Yu., Loukhina I.V., Filippov V.N., Dudkin B.N. // Russ. J. Gen Chem. 2017. Vol. 87. N 10. P. 2351. doi 10.1134/S1070363217100164
7. Подзорова Л.И., Ильичева А.А., Кутузова В.Е., Сиротинкин В.П., Антонова О.С., Баикин А.С., Коновалов А.А., Пенькова О.И. // ЖНХ. 2021. Т. 66. № 8. С. 1063. doi 10.31857/S0044457X21080225; Podzorova L.I., Il'icheva A.A., Kutuzova V.E., Sirotinkin V.P., Antonova O.S., Baikin A.S., Kononov A.A., Pen'kova O.I. // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. Vol. 66. N 8. P. 1169. doi 10.1134/S0036023621080222
8. Ёров Х.Э., Баранчиков А.Е., Кискин М.А., Сидоров А.А., Иванов В.К. // Коорд. хим. 2022. Т. 48. № 2. С.98. doi 10.31857/s0132344x22020013; Yorov Kh.E., Baranchikov A.E., Kiskin M.A., Sidorov A.A., Ivanov V.K. // Russ. J. Coord. Chem. 2022. Vol. 48. P. 89. doi 10.1134/s1070328422020014
9. Shuklina A.I., Smirnov A.V., Fedorov B.A., Almjasheva O.V. // Nanosystems: Phys. Chem. Math. 2020. Vol. 11. N6. P. 729. doi 10.17586/2220-8054-2020-11-6-729-738

10. *Альмяшева О.В., Денисова Т.А.* // ЖОХ. 2017. Т. 87. Вып. 1. С. 3; *Almjasheva O.V., Denisova T.A.* // Russ. J. Gen. Chem. 2017. Vol. 87. N 1. P. 1. doi 10.1134/S1070363217010017
11. *Альмяшева О.В., Смирнов А.В., Федоров Б.А., Томкович М.В., Гусаров В.В.* // ЖОХ. 2014. Т. 84. Вып. 5. С. 711; *Almjasheva O.V., Smirnov A.V., Fedorov B.A. Tomkovich M.V., Gusarov V.V.* // Russ. J. Gen. Chem. 2014. Vol. 84, N 5. P. 804. doi 10.1134/S1070363214050028
12. *Kurapova O.Y., Shugurov S.M., Vasil'eva E.A., Konakov V.G., Lopatin S.I.* // J. Alloys Compd. 2019. Vol. 776. P. 194. doi 10.1016/j.jallcom.2018.10.265
13. *Kul'met'eva V.B., Porozova S.E., Gilev V.G., Vokhmyanin D.S.* // Refract. Ind. Ceram. 2019. Vol. 59. N 6. P. 599. doi 10.1007/s11148-019-00280-7
14. *Панова Т.И., Глушкова В.Б., Нефедова М.Ю.* // Физ. хим. стекла. 2005. Т. 31. № 2. С. 323; *Panova T.I., Glushkova V.B., Nefedova M.Yu.* // Glass Phys. Chem. 2005. Vol. 31. N 2. P. 240. doi 10.1007/s10720-005-0048-2
15. *Бакрадзе М.М., Доронин О.Н., Артеменко Н.И., Стехов П.А., Мараховский П.С., Столярова В.Л.* // ЖНХ. 2021. Т. 66. № 5. С. 695. doi 10.31857/S0044457X21050032; *Bakradze M.M., Doronin O.N., Artemenko N.I., Stekhov P.A., Marakhovskii P.S., Stolyarova V.L.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. Vol. 66. N 5. С. 789. doi 10.1134/S003602362105003X
16. *Abdullah M., Ahmad J., Mehmood M.* // Composites (B). 2012. Vol. 43. P. 1785. doi 10.1016/j.compositesb.2012.01.021
17. *Pfeifer S., Demirci P., Duran R., Stolpmann H.* // J. Eur. Ceram. Soc. Vol. 36. N 3. 2016. P. 725. doi 10.1016/j.jeurceramsoc.2015.10.028
18. *Leonov A.A.* // Materials Today: Proceedings. 2019. Vol. 11. P. 66. doi 10.1016/j.matpr.2018.12.108
19. *Леонов А.А., Абдульменова Е.В., Калашиников М.П., Лу Ц.* // Вопр. материаловед. 2020. Т. 4. № 104. С. 132. doi 10.22349/1994-6716-2020-104-4-132-143
20. *Kern F., Gommeringer A.* // J. Ceram. Sci. Technol. 2018. Vol. 9. N 1. P. 93. doi 10.4416/JCST2017-00046
21. *Fujii T., Muragaki H., Hatano H., Hirano S.* // Ceram. Trans. 1991. Vol. 22 (Ceram. Powder Sci. 4). P. 141.
22. *Шевченко В.Я., Баринов С.М.* Техническая керамика. М: Наука, 1993. 187с.
23. *Бугаева А.Ю., Лоухина И.В., Дудкин Б.Н., Белый В.А.* // Труды КИЦ РАН. Химия и материаловедение. 2018. Т. 9. № 1. С. 551; *Bugaeva A.Yu., Loukhina I.V., Dudkin B.N., Belyi V.A.* // Transactions Kola Sci. Centre. Chem. Mater. 2018. Vol 2. N 1. Pt. 2. C. 551. doi 10.25702/KSC.2307-5252.2018.9.1.551-555
24. *Barrera-Solano C., Esquivias L.* // J. Am. Ceram. Soc. 1999. Vol. 82. N 5. P.1318. doi 10.1111/J.1151-2916.1999.TB01914.X
25. *Dudkin B.N., Bugaeva A.Y., Zainullin G.G., Filiprov V.N.* // Refract. Indust. Ceram. 2004. Vol. 45. N 1. P. 31. doi 10.1023/B:REFR.0000023348.19718.73
26. *Дудкин Б.Н., Кривошапкин П.В.* // Коллоид. ж. 2008. Т. 70. № 1. С. 26; *Dudkin B.N., Krivoschapkin P.V.* // Colloid J. 2008. Vol. 70. N 1. P. 20. doi 10.1007/s10595-008-1004-3
27. *Дудкин Б.Н., Бугаева А.Ю., Зайнуллин Г.Г.* // Конструкции из композиционных материалов. 2010. № 1. С.9.
28. *Токий Н.В., Перекрестов Б.И., Савина Д.Л., Даниленко И.А.* // Физика твердого тела. 2011. Т. 53. Вып. 9. С.1732; *Tokiy N.V., Perekrestov B.I., Savina D.L., Danilenko I.A.* // Phys. Solid State. 2011. Vol. 53. N 9. P. 1827. doi 10.1134/S1063783411090290
29. *Козик В.В., Борило Л.Н.* // Изв. вузов. Сер. хим. и хим. технол. 2006. Т. 49. № 9. С. 106.
30. Standard Method for Estimating Kinetic Parameters by Differential Scanning Calorimeter Using the Borchardt and Daniels Method // ASTM International. E 2041–01. 2001.
31. *Borik M.A., Gerasimov M.V., Lomonova E.E., Milovich F.O., Myzina V.A., Ryabochkina P.A., Sidorova N.V., Tabachkova N.Yu.* // Mater. Chem. Phys. 2019. Vol. 232. P. 28. doi 10.1016/j.matchemphys.2019.04.047
32. *Aruna S.T., Rajam K.S.* // Mater. Res. Bull. 2004. Vol. 39. P. 157. doi 10.1016/j.materresbull.2003.10.005
33. *Scardi P., Leoni M.* // Acta Crystallogr. (A). 2001. Vol. 57. P. 604. doi 10.1107/s0108767301008881
34. *Кучук И.С., Альмяшева О.В.* // Наносистемы: физ., хим., мат. 2012. Т. 3. № 3. С.123; *Kuchuk I.S., Al'myasheva O.V.* // Nanosystems: Phys., Chem., Mathem. 2012. Vol. 3. N 3. P. 123.
35. *Ghosh S., Swaroop S., Fielitz P., Borchardt G., Chokshi A.H.* // J. Eur. Ceram. Soc. 2011. Vol. 31. P. 1027. doi 10.1016/j.jeurceramsoc.2010.12.027
36. *Секушин Н.А., Кочева Л.С., Демин В.А.* // Хим. раст. сырья. 1999. № 1. С. 59.
37. *Тагер А.А.* Физико-химия полимеров. М.: Научный мир, 2007. 573 с.
38. *Мосеенков С.И., Заворин А.В., Ищенко А.В., Серкова А.Н., Селютин А.Г., Кузнецов В.Л.* // ЖСХ. 2020. Т. 61. № 4. С.659. doi 10.26902/JSC_id54040; *Moseenkov S.I., Zavorin A.V., Ishchenko A.V., Serkova A.N., Selyutin A.G., Kuznetsov V.L.* // J.

- Struct. Chem. 2020. Vol. 61. P. 628. doi 10.1134/S0022476620040174
39. Цетлин М.Б., Теплов А.А., Белоусов С.И., Чвалун С.Н., Головкова Е.А., Крашенинников С.В., Голубев Е.К., Пичкур Е.Б., Дмитрияков П.В., Бузин А.И. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейронные исследования. 2018. № 3. С. 83. doi 10.7868/S0207352818030137
40. Назаренко О.Б., Ильин А.П., Тихонов Д.В. Электрический взрыв проводников. Получение нанопорошков металлов и тугоплавких неметаллических соединений. Кишинев: Lambert Academic Publishing, 2012. 284 с.
41. Уэндландт У. Термические методы анализа. М.: Мир, 1978. 526 с.
42. Kraus W., Nolze G. // J. Appl. Cryst. 1996. Vol. 29. P. 301. doi 10.1107/S0021889895014920
43. Belsky A., Hellenbrandt M., Karen V.L., Luksch P. // Acta Crystallogr. (B). 2002. Vol. 58. N 3. P. 364. doi 10.1107/s0108768102006948
44. Егоров-Тисменко Ю.К. Кристаллография / Под ред. В.С. Урусова. М.: КДУ, 2005. 592 с.
45. Rietveld H. // J. Appl. Cryst. 1969. Vol. 2. P. 65. doi 10.1107/S0021889869006558

Phase Transformations of Zirconium Dioxide and Crystal Growth During Heat Treatment $\text{ZrO}_2(\text{CeO}_2, \text{Y}_2\text{O}_3)\text{-La}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{Al}_{11}\text{O}_{18}\text{-Al}_2\text{O}_3$ System

A. Yu. Bugaeva^{a,*}, L. Yu. Nazarova^a, V. A. Belyi^a, and Yu. I. Ryabkov^a

^a Institute of Chemistry of the Federal Research Center of the Komi Research Center of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Syktyvkar, 167982 Russia

*e-mail: bugaeva-ay@chemi.komisc.ru

Received April 26, 2022; revised May 31, 2022; accepted June 2, 2022

A composite material with a matrix based on zirconia stabilized with cerium and yttrium oxides, filled with layered particles of lanthanum hexaaluminate and reinforced with aluminum oxide nanofibers, was obtained. The values of the activation energy for the formation of polymorphic modifications of ZrO_2 , the size of the crystallites of the matrix of the composite material were determined, the phase formation and the crystallinity degree of the formed phases in the $\text{ZrO}_2(\text{CeO}_2, \text{Y}_2\text{O}_3)\text{-La}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{Al}_{11}\text{O}_{18}\text{-Al}_2\text{O}_3$ system were studied depending on the joint introduction of stabilizing additives and Al_2O_3 nanofibers.

Keywords: zirconium dioxide, stabilizing additives, reinforcing fibers, phase transition

АТОМНО-СЛОЕВОЕ ОСАЖДЕНИЕ И ТЕРМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ АЛЮМИНИЙ-ВАНАДИЕВЫХ ОКСИДНЫХ ТОНКИХ ПЛЕНОК

© 2022 г. А. И. Абдулагатов^а, А. М. Максумова^а, Д. К. Палчаев^а,
М. Х. Рабаданов^а, И. М. Абдулагатов^{а,*}

^а Дагестанский государственный университет, ул. Гаджиева 43а, Махачкала, 367000 Россия

*e-mail: ilmutdina@gmail.com

Поступило в редакцию 11 марта 2022 г.

После доработки 11 мая 2022 г.

Принято к печати 19 мая 2022 г.

Алюминий-ванадиевые оксидные ($Al_xV_yO_z$) нанопленки получены методом атомно-слоевого осаждения с использованием триметилалюминия, оксохлорида ванадия и воды. Рост пленок исследовали в режиме *in situ* методом кварцевого пьезоэлектрического микровзвешивания и *ex situ* осаждением на Si(100). При температуре осаждения 115°C наблюдали линейный рост пленок и самоограниченный характер поверхностных реакций. Были получены два типа пленок $Al_{2.1}V_{0.4}O_{4.1}Cl_{0.1}$ и $Al_{1.1}V_{0.9}O_{4.4}Cl_{0.2}$, которые имели аморфную структуру. Элементный анализ пленок показал присутствие ~2 ат% примесей хлора. Термической обработкой пленок $Al_{1.1}V_{0.9}O_{4.4}Cl_{0.2}$ в интервале температур от 500 до 550°C на воздухе были получены гетероструктурированные покрытия $Al_2O_3-V_2O_5$. Отжиг при 500°C привел к спонтанному формированию кристаллического V_2O_5 путем образования переохлажденных нанок капель оксида ванадия. При 550°C наблюдали формирование кристаллической нанопленки и монокристаллических нанонитей V_2O_5 . Термической обработкой при 630°C получены наноразмерные зародыши триклинного $AlVO_4$.

Ключевые слова: атомно-слоевое осаждение, пленки $Al_xV_yO_z$, монокристаллы V_2O_5 , $AlVO_4$, ортованадат алюминия

DOI: 10.31857/S0044460X22080182, **EDN:** IQMDWS

Алюминий-ванадиевые смешанные оксиды ($Al_xV_yO_z$), гетерогенные смеси $Al_2O_3-V_2O_5$ и ортованадат алюминия ($AlVO_4$) применяются или имеют перспективы применения в качестве катализаторов [1, 2], электродов литий-ионных батарей [3, 4], активных материалов газовых сенсоров [5, 6], ионных сепараторов [7] и высокотемпературной сухой смазки [8, 9]. В числе особых свойств $AlVO_4$ можно отметить аномалию Шоттки в теплоемкости [10, 11]; привлекательным являются также продвинутые по сравнению с V_2O_5 фотоэлектронные свойства [12, 13]. Легирование ионами Al^{3+} является одним из способов управления температуры структурного фазового перехода в VO_2 [14, 15].

Ранее пленки $Al_xV_yO_z$ были получены из газовой фазы магнетронным [9] и импульсным лазерным напылением [16], а также золь-гель методом в комбинации с центрифугированием [6]. В данной работе впервые рассмотрен процесс получения тонких пленок $Al_xV_yO_z$ методом термического атомно-слоевого осаждения. Под названием «молекулярное наслаивание» метод атомно-слоевого осаждения был впервые разработан в начале 60-х годов прошлого столетия [17, 18] советскими учеными В.Б. Алесковским и С.И. Кольцовым [19, 20].

Предлагаемый способ роста $Al_xV_yO_z$ можно представить как комбинацию двух процессов:

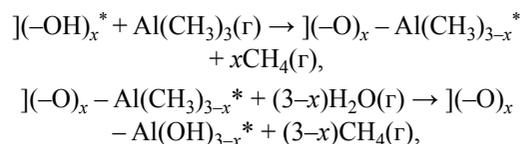
атомно-слоевого осаждения Al_2O_3 и V_2O_5 . Для осаждения Al_2O_3 методами атомно-слоевого осаждения в качестве прекурсора алюминия ранее применялись: хлорид алюминия, бромид алюминия, хлорид диметилалюминия, триметилалюминий, триэтилалюминий, этоксид алюминия, изопропоксид алюминия и др. в комбинации с O_2 , H_2O или O_3 [21]. Среди них наиболее изученным и широко используемым в атомно-слоевом осаждении процессом роста Al_2O_3 является комбинация $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ и H_2O . Химия поверхности Al_2O_3 считается «эталонной» [22] и является относительно хорошо изученной [23, 24]. Триметилалюминий является привлекательным прекурсором алюминия ввиду его высокой летучести, термической стабильности и высокой реакционной способности.

Оксиды ванадия методом атомно-слоевого осаждения ранее получали с использованием: триизопропоксида ванадия $[\text{VO}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3]$, ванадилацетилацетоната $[\text{VO}(\text{acac})_2]$, тетраakis(этилметиламино)ванадия(IV) $[\text{V}(\text{EtMeN})_4]$, трис(диизопропилацетамидинат)ванадия(III) $[\text{V}(\text{iPr-MeAMD})_3]$, а также оксобис(2,2,6,6-тетраметил-3,5-гептадионат)ванадия(IV) $[\text{VO}(\text{tmhd})_2]$ в комбинации с H_2O , H_2O_2 , O_2 или O_3 [25]. Несмотря на популярность данных металлоорганических соединений, их использование не редко ведет к формированию пленок с примесями, что связано с их низкой термической стабильностью или реакционной способностью [25]. В связи с этим, галогениды ванадия обладают рядом преимуществ. Так, VOCl_3 обладает достаточным давлением паров при комнатной температуре, термически стабилен и может быть относительно легко синтезирован. Кроме этого поверхностные реакции VOCl_3 достаточно хорошо изучены [26].

В данной работе атомно-слоевое осаждение $\text{Al}_x\text{V}_y\text{O}_z$ осуществляли с использованием в качестве прекурсоров алюминия триметилалюминия, ванадия – VOCl_3 , а кислорода – H_2O . Комбинация данных прекурсоров для осаждения пленок $\text{Al}_x\text{V}_y\text{O}_z$ используется впервые. Целью данной работы является изучение физико-химических аспектов роста пленок $\text{Al}_x\text{V}_y\text{O}_z$, формирования гетероструктур Al_2O_3 – V_2O_5 и AlVO_4 отжигом на воздухе полученных пленок.

Исследование атомно-слоевого осаждения Al_2O_3 и V_2O_5 методом кварцевого пьезоэлек-

трического микровзвешивания. Химию поверхностного процесса роста пленки Al_2O_3 , состоящего из повторяющихся полуреакций между триметилалюминием и H_2O , можно представить следующим образом:



где] – поверхность, * – поверхностные реакционные группы, x – количество CH_3 -лигандов, высвобождаемых после напуска триметилалюминия или доля OH -групп, реагирующих с одной молекулой триметилалюминия. В предложенных реакциях предполагается формирование стехиометрического Al_2O_3 , и CH_4 является единственным газофазным продуктом реакции [27].

На рис. 1а приведены данные, полученные методом кварцевого пьезоэлектрического микровзвешивания (КПМ), по изменению прироста массы для десяти циклов атомно-слоевого осаждения Al_2O_3 при установившемся режиме формирования пленки (после нуклеации).

Осаждение проводили при 115°C и использовали параметры цикла 1/25/1/25, где время напуска $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ и H_2O составляло 1 с, время продувки – 25 с. Представленные данные демонстрируют хорошо воспроизводимый прирост массы от цикла к циклу и линейность роста пленки со временем. Приближенный вид данных КПМ для трех циклов представлен на рис. 1б. Напуск $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ приводит к приросту массы 26.6 нг/см^2 , а следующий за ним напуск H_2O – к увеличению на 4.7 нг/см^2 . Увеличение массы после напуска H_2O соответствует механизму реакции, где поверхностные метильные группы замещаются на гидроксильные. Полученное значение общего прироста массы за цикл 31.3 нг/см^2 хорошо согласуется с ранее опубликованными значениями [22, 28]. Данное значение прироста массы за цикл ниже расчетного для монослоя $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, равного 139.2 нг/см^2 , что говорит о субмонослойном режиме роста пленки.

Используя полученные данные КПМ, из отношения общего прироста массы, приходящегося на один цикл ($\Delta m_{\text{Б}}$), к приросту массы после напуска $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ ($\Delta m_{\text{А}}$) из уравнения (1) получили $x = 1.8$.

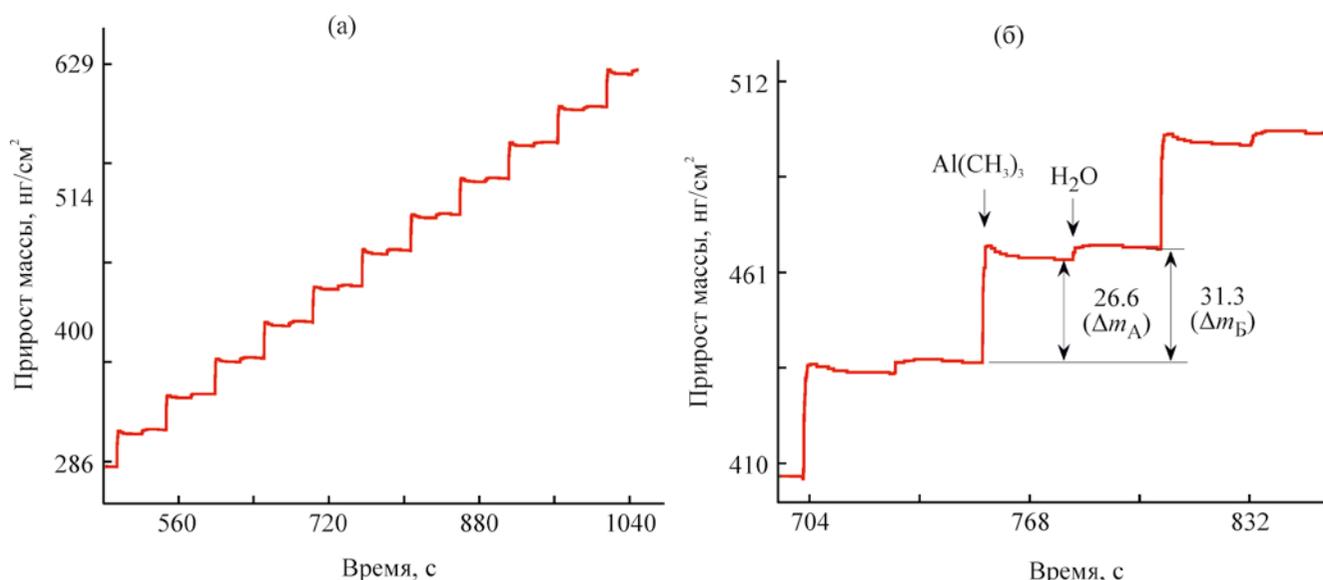


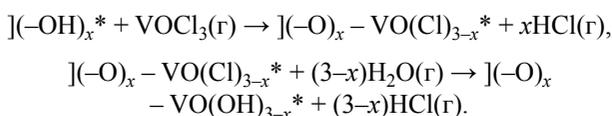
Рис. 1. Данные КПМ по изменению прироста массы, наблюдаемого в процессе роста Al_2O_3 для 10 (а) и 3-х (б) циклов атомно-слоевого осаждения при 115°C .

$$\frac{\Delta m_B}{\Delta m_A} = \frac{M(\text{AlO}_{1.5})}{M[\text{Al}(\text{CH}_3)_3] - xM(\text{CH}_4)}, \quad (1)$$

где M – молярная масса.

Схожее значение x , равное ~ 1.7 , было ранее получено и в других работах для атомно-слоевого осаждения Al_2O_3 при 125°C [27]. Стехиометрический Al_2O_3 образуется при значении x , равном 1.5, что ниже экспериментальных. В связи с этим, формирование стехиометрического оксида алюминия объясняли сопутствующими процессами дегидроксилирования и удаления H_2O [27].

Рост V_2O_5 , состоящий из двух повторяющихся реакций VOCl_3 и H_2O , может быть представлен следующим образом:



Здесь при взаимодействии VOCl_3 с гидроксильной поверхностью должен образоваться монослой ванадийоксохлоридных групп, а последующий напуск H_2O должен привести к замещению хлор-лигандов на гидроксильные и, соответственно, регенерации первоначальных функциональных групп.

На рис. 2а представлены КПМ данные по изменению массы в процессе атомно-слоевого осаждения V_2O_5 на пленке Al_2O_3 при 115°C . На рисунке также показан последний цикл атомно-слоевого осаждения Al_2O_3 .

В процессе роста пленки использовали параметры цикла 3/30/3/30. Высокая концентрация поверхностных ОН-групп и сорбированная вода на Al_2O_3 способствуют значительному приросту массы во время первого цикла, равному 29.0 ng/cm^2 . Снижение массы после напуска H_2O соответствует процессу замещения поверхностных Cl-групп на гидроксильные. В отличие от процесса атомно-слоевого осаждения Al_2O_3 (рис. 1а) с увеличением количества циклов происходит затухание роста пленки; прирост массы на пятом цикле составил 12.3 ng/cm^2 . На рис. 2б представлены данные по изменению прироста массы за цикл от количества циклов VOCl_3 и H_2O при 90, 115, 135 и 200°C на Al_2O_3 . Вне зависимости от температуры осаждения, примерно после 15 циклов, прирост массы от цикла к циклу становится незначительным и стабилизируется в пределах $2.5\text{--}7.5 \text{ ng/cm}^2$ в зависимости от температуры. При этом прирост массы за цикл при 200°C был наибольшим. В процессе роста пленки на поверхности формируется поливанадатный монослой с мостиковыми связя-

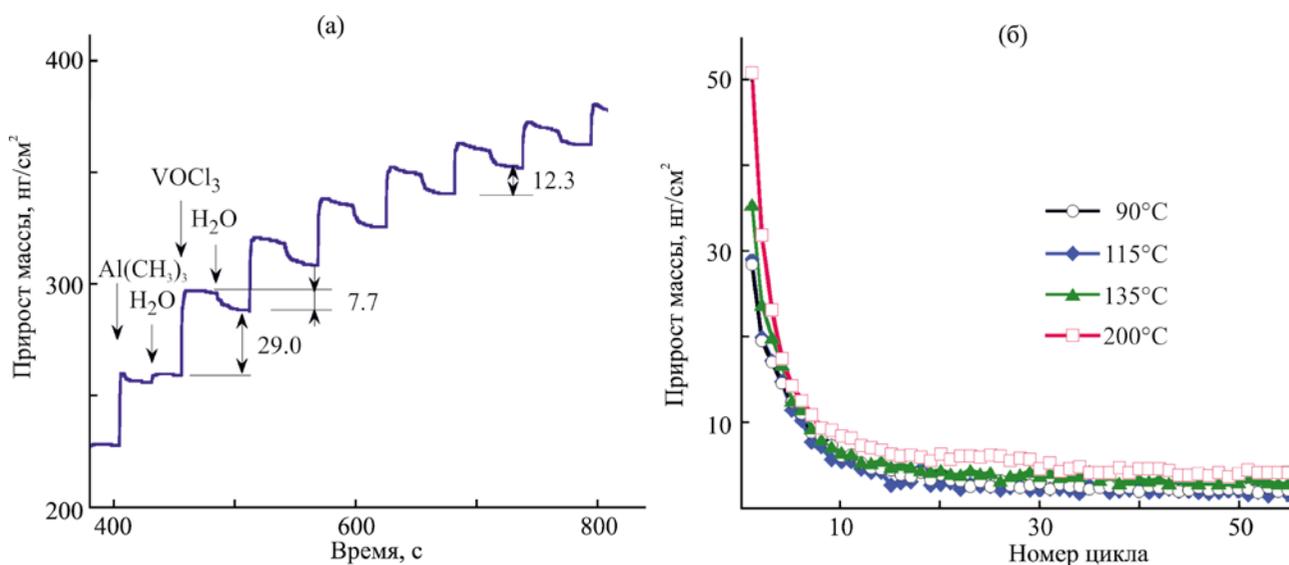


Рис. 2. Данные КПМ, полученные в процессе атомно-слоевого осаждения оксида ванадия на пленке Al_2O_3 : (а) прирост массы со временем; (б) изменение прироста массы от цикла к циклу при температуре от 90 до 200°C.

ми [29, 30], что в итоге приводит к снижению количества гидроксильных групп, необходимых для продолжения роста пленки [31]. Общий прирост массы после 50 циклов составил примерно 150.4 нг/см^2 , что близко к расчетному значению для одного монослоя кристаллического V_2O_5 [29]. Схожий механизм реакции VOCl_3 с гидроксильной поверхностью наблюдали в ряде других работ [26, 32]. Данные рис. 2 также указывают на то, что присутствие алюминийоксидных слоев может обеспечить восстановление реакционных групп, необходимых для роста $\text{Al}_x\text{V}_y\text{O}_z$.

Исследование роста пленок $\text{Al}_x\text{V}_y\text{O}_z$ методом кварцевого пьезоэлектрического микровзвешивания. Атомно-слоевое осаждение $\text{Al}_x\text{V}_y\text{O}_z$ осуществляли за счет поверхностных реакций паров $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$, VOCl_3 и H_2O . Полученные пленки обозначили как $1\text{Al}1\text{VO}$ и $1\text{Al}8\text{VO}$, где коэффициенты соответствуют количеству субциклов $\text{Al}(\text{CH}_3)_3/\text{H}_2\text{O}$ и $\text{VOCl}_3/\text{H}_2\text{O}$ в суперцикле атомно-слоевого осаждения. Для осаждения $1\text{Al}1\text{VO}$ использовали восьмиступенчатый суперцикл, состоящий из поочередного напуска $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$, H_2O , VOCl_3 , H_2O и продувок между ними, что схематично показано на рис. 3.

На рис. 4 показаны КПМ данные по изменению массы при напуске и продувке реагентов в процес-

се осаждения $1\text{Al}1\text{VO}$ пленок при 115°C. При этом использовали параметры цикла $1/30/3/30/2/30/3/30$, где $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ напускали в течение 1 с, VOCl_3 – 2 с, H_2O – 3 с. Время продувки составляло 30 с. Общий прирост массы в суперцикле составил 75.6 нг/см^2 , где прирост массы после субцикла $\text{Al}(\text{CH}_3)_3/\text{H}_2\text{O}$ составил 35.6 нг/см^2 , а $\text{VOCl}_3/\text{H}_2\text{O}$ – 40.0 нг/см^2 . Значения прироста массы после субциклов $\text{Al}(\text{CH}_3)_3/\text{H}_2\text{O}$ и $\text{VOCl}_3/\text{H}_2\text{O}$ были выше значений, полученных в процессах атомно-слоевого осаждения Al_2O_3 (31.3 нг/см^2 , рис. 1б) и атомно-слоевого осаждения V_2O_5 (2.5 нг/см^2 , рис. 2б) при тех же условиях.

Данные по зависимости прироста массы за суперцикл от продолжительности напуска $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$, VOCl_3 и H_2O приведены на рис. 5. Эксперименты проведены для определения самонасыщаемости поверхностных реакций. Для этого использовали временной параметр одного суперцикла $s/30/1/30/s/30/1/30$, где s – варьируемое время напуска триметилалюминия и VOCl_3 . Время напуска триметилалюминия и VOCl_3 варьировали одновременно в интервале времени от 1 до 5 с. Как видно из рис. 5, прирост массы за цикл медленно возрастает с увеличением времени напуска $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ и VOCl_3 , что говорит о неидеальном самонасыщении. На рисунке также представлены результаты

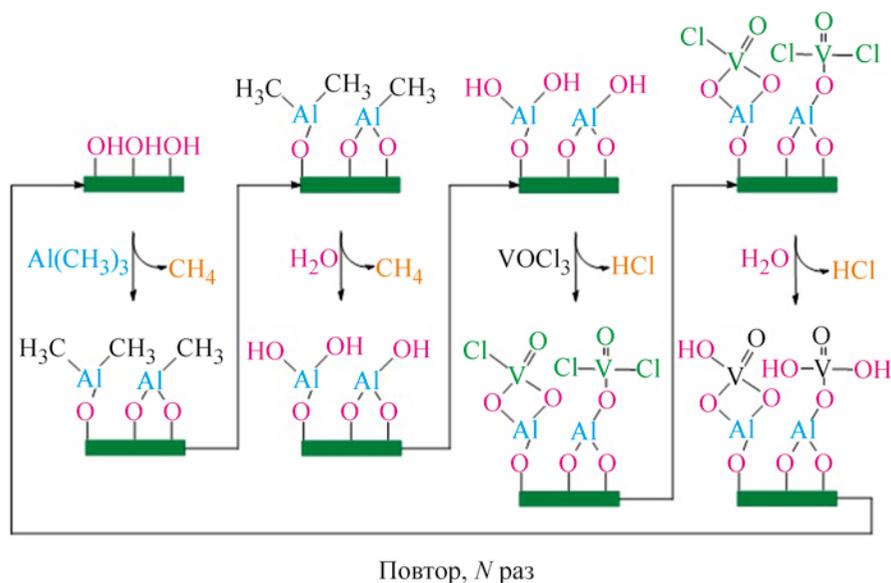


Рис. 3. Очередность подачи реагентов в суперцикле процесса атомно-слоевого осаждения $\text{Al}_x\text{V}_y\text{O}_z$ (1Al1VO).

для H_2O . Эти данные получены для времени напуска и продувки в суперцикле 1/30/s/30/1/30/s/30, где s – варьируемое время напуска H_2O . Полученная кривая насыщения для H_2O показала самоограниченный характер поверхностных процессов.

Для увеличения содержания ванадия в получаемых пленках осаждение проводили также с

использованием одного субцикла $\text{Al}(\text{CH}_3)_3/\text{H}_2\text{O}$ и 8 субциклов $\text{VOCl}_3/\text{H}_2\text{O}$ в суперцикле (пленки 1Al8VO). На рис. 6 приведены данные КПМ для одного атомно-слоевого осаждения суперцикла 1Al8VO, проводимого с временными параметрами напуска и продувки 2/30/3/30/[(1/30/3/30) × 8] при 115°C . Прирост массы после субцикла

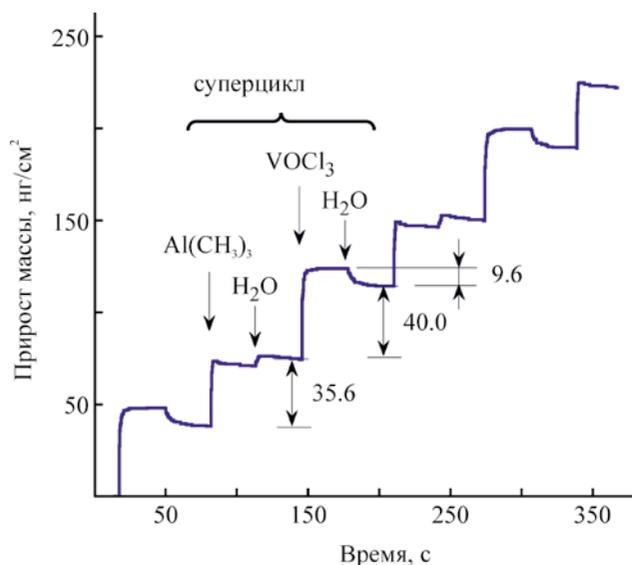


Рис. 4. Данные КПМ, полученные в процессе роста $\text{Al}_x\text{V}_y\text{O}_z$ (1Al1VO) при 115°C .

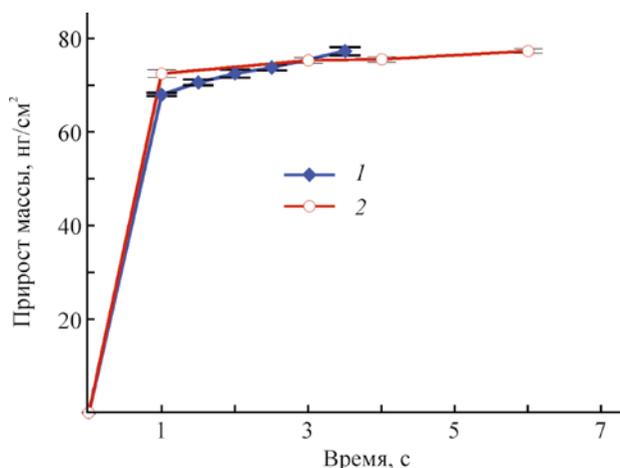


Рис. 5. Данные КПМ по характеру насыщения VOCl_3 , $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ (1) и H_2O (2), полученные для атомно-слоевого осаждения $\text{Al}_x\text{V}_y\text{O}_z$ (1Al1VO) при 115°C .

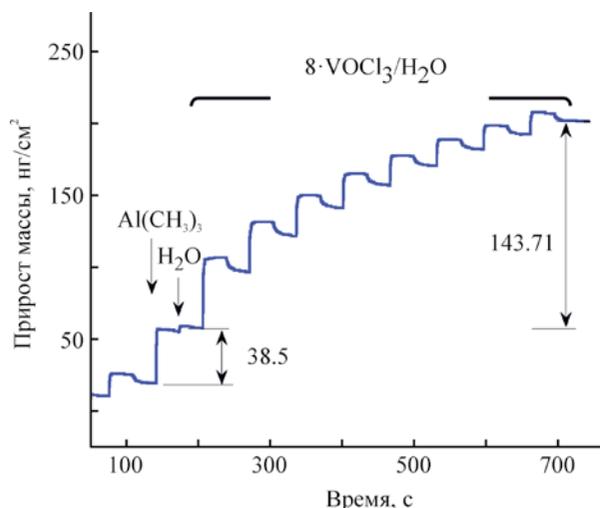


Рис. 6. Сигнал КПМ в процессе одного суперцикла атомно-слоевого осаждения $Al_xV_yO_z$ (1A18VO) при 115°C .

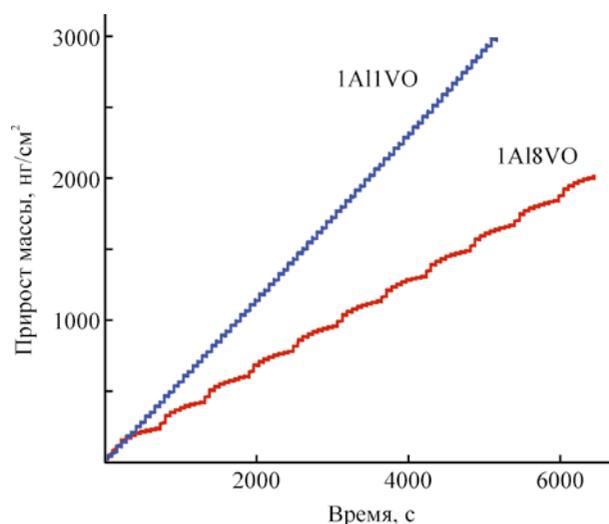


Рис. 7. Зависимость прироста массы по времени в процессе атомно-слоевого осаждения 1A11VO и 1A18VO при 115°C .

$Al(CH_3)_3/H_2O$ составил 38.5 ng/cm^2 , а после восьми $VOCl_3/H_2O$ субциклов – 143.71 ng/cm^2 . Прирост массы после $Al(CH_3)_3/H_2O$ для 1A18VO выше значений для 1A11VO и Al_2O_3 , где эти значения равны 35.6 и 31.3 ng/cm^2 соответственно. Значение количества CH_3 -лигандов, высвобождаемых после запуска $Al(CH_3)_3$ (значение x), рассчитанное для пленки 1A18VO, приняло значение 1.5 , что ниже в сравнении с данными для атомно-слоевого осаждения 1A11VO (1.6) и Al_2O_3 (1.8), т. е. количество CH_3 -групп на поверхности после запуска $Al(CH_3)_3$ с введением $VOCl_3/H_2O$ циклов увеличивается. Предположительно, данное изменение химии поверхности субцикла $Al(CH_3)_3/H_2O$ связано со снижением концентрации реакционных OH -групп и протеканием поверхностных реакций за счет увеличения концентрации терминального кислорода ванадия, который может участвовать в формировании донорно-акцепторных (семиполярных) связей типа $(O)_3 \equiv V=O^+ - Al(CH_3)_3^-$ за счет перехода пары свободных электронов ванадильной группы атому алюминия. Возможность формирования схожих комплексов ранее демонстрировалась в реакциях молекулярного наслаивания [26].

КПМ данные по зависимости прироста массы от времени осаждения в процессе атомно-слоевого осаждения 1A11VO и 1A18VO при 115°C представ-

лены на рис. 7. Из рисунка видно, что рост пленок имеет линейный характер. Угол наклона линии прироста массы для процесса 1A11VO выше и, соответственно, скорость роста пленки в данном случае выше, чем для 1A18VO.

Характеризация пленок $Al_xV_yO_z$ *ex situ*. Для *ex situ* анализа пленки осаждали на подложке Si(100) с естественным слоем оксида кремния при 115°C . Временные параметры суперцикла для пленок 1A11VO составляли $2/30/3.5/30/2/30/3.5/30$, а для 1A18VO $1.5/30/3/30/[(4/30/3/30) \times 8]$.

Эллипсометрия, анализ отражения и дифракции рентгеновских лучей. Постоянные роста, полученные с помощью анализа отражения рентгеновских лучей, составили 2.5 и $5.5 \text{ \AA/суперцикл}$ для 1A11VO и 1A18VO соответственно. Для сравнения: постоянная роста для атомно-слоевого осаждения Al_2O_3 при 115°C составляет примерно 1.0 \AA/цикл . Из данных по отражению рентгеновских лучей, плотность пленок 1A11VO и 1A18VO составила 3.23 и 3.24 г/см^3 соответственно.

Для сравнения: плотность аморфной атомно-слоевого осаждения пленки Al_2O_3 , полученной при той же температуре, равна 3.0 г/см^3 , а плотность кристаллического V_2O_5 из справочных данных равна 3.35 г/см^3 [33]. Значения постоянной

роста (ПР) можно также получить расчетным путем из уравнения (2):

$$\text{ПР} = \Delta m_{\text{Б}} \times \rho^{-1}, \quad (2)$$

где $\Delta m_{\text{Б}}$ – экспериментальное значение прироста массы за один суперцикл ($\text{нг}/\text{см}^2$), ρ – плотность пленки из данных по отражению рентгеновских лучей ($\text{г}/\text{см}^3$). Расчетные значения постоянной роста составили 2.34 и 5.62 $\text{Å}/\text{суперцикл}$ для 1Al1VO и 1Al8VO соответственно, что близко к значениям, полученным методом анализа отражения рентгеновских лучей. Пленка 1Al1VO толщиной 312.65 Å имела среднеквадратичную шероховатость 5.14 Å , а пленка 1Al8VO толщиной 767.13 Å – 5.03 Å .

Показатели преломления для пленок 1Al1VO и 1Al8VO при длине волны 633 нм составили 1.76 ± 0.1 и 2.04 ± 0.1 соответственно. Для сравнения: показатель преломления атомно-слоевого осаждения пленок Al_2O_3 составляет 1.58, а кристаллического V_2O_5 ~2.55 [34]. Показатели преломления смешанных оксидов выше значения для Al_2O_3 и с увеличением содержания ванадия показатель преломления увеличивается. При оценке полученных данных надо учитывать, что показатель преломления может зависеть от толщины пленки [35, 36].

Дифракционный анализ полученных $\text{Al}_x\text{V}_y\text{O}_z$ пленок показал, что все они имели аморфную структуру.

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС). Элементный анализ пленок для пленки 1Al1VO показал следующий результат: O (41.15 ат%), C (33.20 ат%), V (3.76 ат%), Al (20.69 ат%), Cl (1.19 ат%), а для пленки 1Al8VO – O (44.33 ат%), C (33.86 ат%), V (9.41 ат%), Al (10.53 ат%), Cl (1.88 ат%). В соответствии с данными РФЭС далее в статье пленки 1Al1VO будут обозначаться $\text{Al}_{2.1}\text{V}_{0.4}\text{O}_{4.1}\text{Cl}_{0.1}$, а 1Al8VO – $\text{Al}_{1.1}\text{V}_{0.9}\text{O}_{4.4}\text{Cl}_{0.2}$. Увеличение количества субциклов $\text{VOCl}_3/\text{H}_2\text{O}$ от одного (1Al1VO) до восьми (1Al8VO) привело к увеличению концентрации ванадия примерно в 2.5 раза. Присутствие примесей углерода обусловлено загрязнением поверхности образцов при контакте с воздухом в промежутке между осаждением и РФЭС-анализом. После распыления Ag^+ концентрация углерода была ниже чувствительности РФЭС. Данные элементного анализа, полученные после распыле-

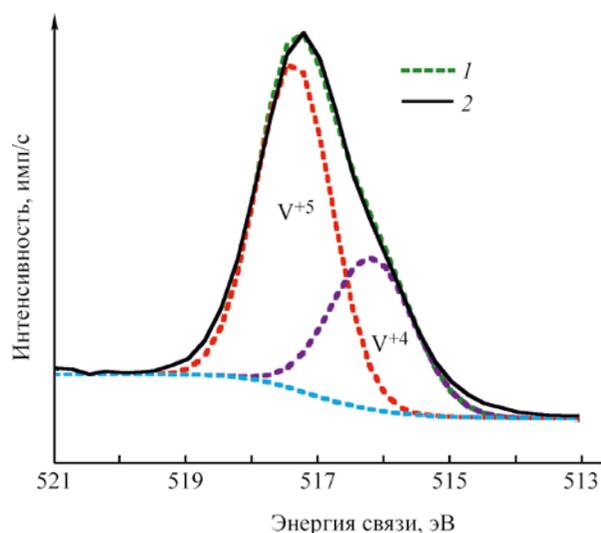
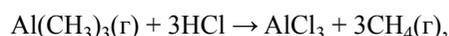


Рис. 8. Спектр РФЭС линии $V2p_{3/2}$ высокого разрешения для пленки $\text{Al}_{1.1}\text{V}_{0.9}\text{O}_{4.4}\text{Cl}_{0.2}$. 1 – модель, 2 – данные РФЭС.

ния, не использовались для определения состава пленок из-за возможного изменения процентного соотношения Al/V в пленке [37]. Примеси хлора в образцах могут находиться как в форме не полностью гидратированных связей V–Cl, так и в виде связей Al–Cl. Последние могут образоваться в результате взаимодействия триметилалюминия с не полностью удаленным продуктом реакции (HCl) по схеме:



где $\Delta G(150^\circ\text{C}) = -154$ ккал/моль. AlCl_3 имеет температуру плавления 192.6°C [33], что выше температуры осаждения (115°C). Данная реакция может являться причиной неидеальной кривой насыщения для триметилалюминия и VOCl_3 , наблюдаемой на рис. 5.

Для детального определения химического состояния ванадия в пленке $\text{Al}_{1.1}\text{V}_{0.9}\text{O}_{4.4}\text{Cl}_{0.2}$ провели РФЭС сканирование высокого разрешения в области $V2p_{3/2}$ (рис. 8). Вычитание фонового составляющего проводили методом Ширли. Разложение функцией Гаусса фотоэлектронной линии пика $V2p_{3/2}$ показывает две компоненты, соответствующие состояниям окисления V^{4+} (517.34 эВ) и V^{5+} (516.16 эВ) соответственно [38]. Присутствие V^{4+} компоненты говорит о частичном восстановлении

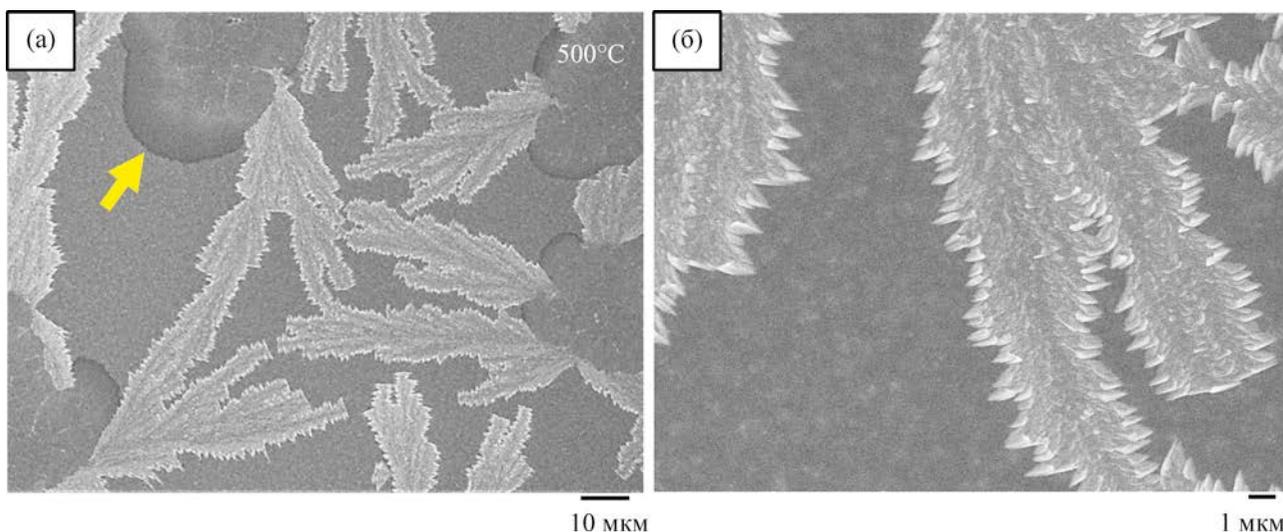
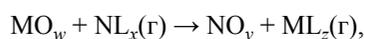


Рис. 9. РЭМ-Изображения поверхности пленки $\text{Al}_{1.1}\text{V}_{0.9}\text{O}_{4.4}\text{Cl}_{0.2}$ после отжига на воздухе в течение 2 ч при 500°C ; (а) общий вид, (б) приближенный вид той же подложки.

ванадия в процессе роста пленки. Из рисунка относительная концентрация V^{+5} выше, чем V^{+4} , однако надо иметь в виду, что при комнатной температуре на воздухе может произойти окисление поверхности пленки [38, 39], что может изменить процентное соотношение V^{+5} и V^{+4} . Восстановление катионов оксидов металлов в реакциях с $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ также наблюдали в ряде других работ [40–42].

Для обоих типов пленок содержание алюминия превышает содержание ванадия. Используя уравнение, предложенное в работе [43], основанное на правиле смесей и КПМ данных по приросту массы для индивидуальных субциклов в суперцикле, получили расчетное значение относительной концентрации ванадия в сравнении с алюминием для $1\text{Al}1\text{VO}$, которое составило 0.55. Это значение выше экспериментально полученного из данных РФЭС – 0.15. Схожее отклонение от правила смесей наблюдали и в других процессах осаждения легированных и наноламинатных пленок [32, 44, 45]. Среди причин такого поведения систем называют так называемый эффект «конверсии» [41, 46]. В общем виде конверсию оксидов ранее представляли в виде реакции:



где М – металл исходного оксида, а N и L – металл и лиганд напускаемого прекурсора, соответ-

ственно [46]. Данный процесс схож с процессами изоморфного замещения. В реакциях оксидов с $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ эффект конверсии связывают с высокой термодинамической стабильностью Al_2O_3 в сравнении с конвертируемым оксидом [47]. Оксид алюминия имеет значение энергии Гиббса образования (ΔG_f°), равное -378.2 ккал/моль [48], что ниже значения -339.3 ккал/моль [48] для V_2O_5 и говорит о термодинамически возможной конверсии оксида ванадия. Одним из хорошо известных примеров конверсии является процесс конверсии слоя ZnO в AlO_x при росте атомно-слоевого осаждения пленок $\text{Al}_x\text{Zn}_y\text{O}_z$, которая выражалась потерей массы при напуске $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ на ZnO [46, 49]. Как отмечалось ранее, необходимым условием конверсии является возможность оксида металла образовывать летучие комплексные соединения с лигандами напускаемого газофазного прекурсора [46]. В данном случае напуск $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ ведет к увеличению прироста массы. Это может говорить об отсутствии химического механизма образования летучих комплексов ванадия с метильными группами, которое ведет к частичному уменьшению количества ванадия.

Отжиг $\text{Al}_x\text{V}_y\text{O}_z$ пленок. Полученные на кремниевой подложке пленки подвергались термической обработке в течение 2 часов на воздухе при 450 , 500 , 550 и 630°C . Толщина пленок, использованных для отжига $\text{Al}_{2.1}\text{V}_{0.4}\text{O}_{4.1}\text{Cl}_{0.1}$ и

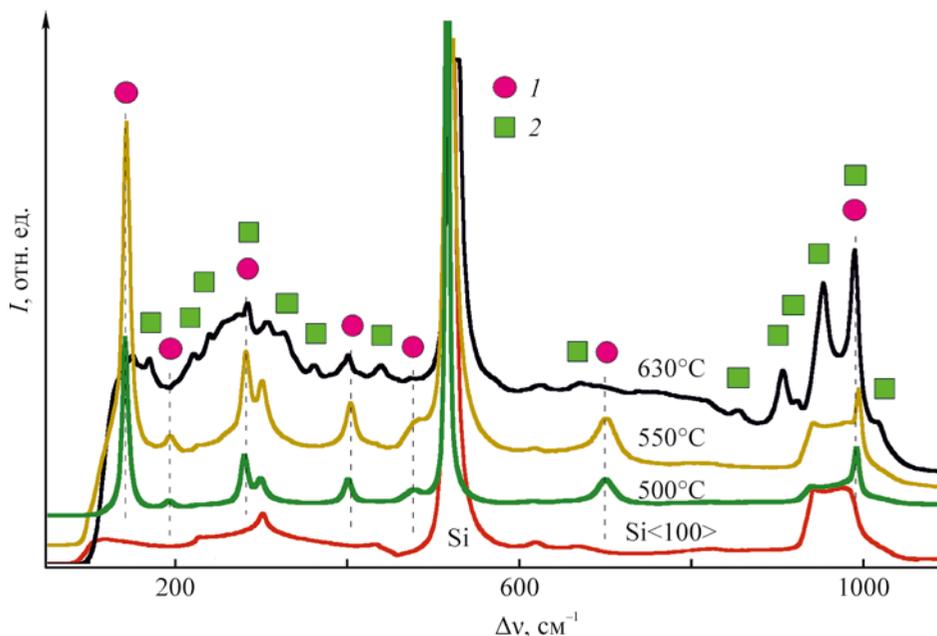


Рис. 10. Рамановские спектры атомно-слоевого осаждения пленок $\text{Al}_{1.1}\text{V}_{0.9}\text{O}_{4.4}\text{Cl}_{0.2}$ после отжига при 500, 550 и 630°C в течение 2 ч на воздухе в сравнении со спектром подложки Si(100) без покрытия. 1 – орторомбический V_2O_5 , 2 – триклинный AlVO_4 .

$\text{Al}_{1.1}\text{V}_{0.9}\text{O}_{4.4}\text{Cl}_{0.2}$, составляла 312.65 и 767.13 Å соответственно. На рис. 9 приведены изображения, полученные с помощью растровой электронной микроскопии (РЭМ), поверхности пленки $\text{Al}_{1.1}\text{V}_{0.9}\text{O}_{4.4}\text{Cl}_{0.2}$ после отжига при 500°C. Здесь можно заметить структуры в виде капель (показано *стрелкой*), соединенные с выростами, напоминающими «куриные лапки», которые при рассмотрении в приближенном виде (рис. 9б) имеют грануловидную структуру. На рис. 10 представлены рамановские спектры образцов $\text{Al}_{1.1}\text{V}_{0.9}\text{O}_{4.4}\text{Cl}_{0.2}$ после термообработки при различных температурах в сравнении со спектром подложки Si(100) без покрытия. Спектральная картина образца после отжига при 500°C указывает на формирование орторомбической фазы монокристаллического V_2O_5 [50]. Показанные на рис. 9 структуры представляют собой результат кристаллизации «переохлажденных» капель оксида ванадия. Фазовая сепарация при данных условиях отжига согласуется с данными фазовой диаграммы системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--V}_2\text{O}_5$ [51]. V_2O_5 имеет относительно низкую температуру плавления, равную 690°C [33], однако образование жидкой фазы может происходить задолго до достижения температуры плавления и зависит от

размера нагреваемых частиц [52].

Спонтанная кристаллизация и переохлаждение капель происходит в результате увеличения их размера, так как их температура плавления увеличивается с увеличением размера, при этом размер капель, предположительно, увеличивается за счет эффекта Оствальдовского созревания [53]. Комбинация направленного Оствальдовского созревания конденсированных из газовой фазы капель V_2O_5 на SiO_2 и их последующее переохлаждение в атмосфере инертного газа была ранее представлена как способ пространственно-контролируемого синтеза ряда нанонитей VO_2 заданной длины [54]. Кроме этого появление капель оксида ванадия говорит о том, что покрытие может вести себя как жидкая смазка, начиная при температурах значительно ниже температуры плавления V_2O_5 [33].

На рис. 11 показана поверхность образца пленки $\text{Al}_{1.1}\text{V}_{0.9}\text{O}_{4.4}\text{Cl}_{0.2}$ после отжига при 550°C. На поверхности сформировалась прерывистая пленка, частично покрытая наноразмерными нитями и выростами в виде гребней. На рис. 11б можно заметить пористую структуру подложки, образовавшуюся в результате фазовой сепарации. Пики

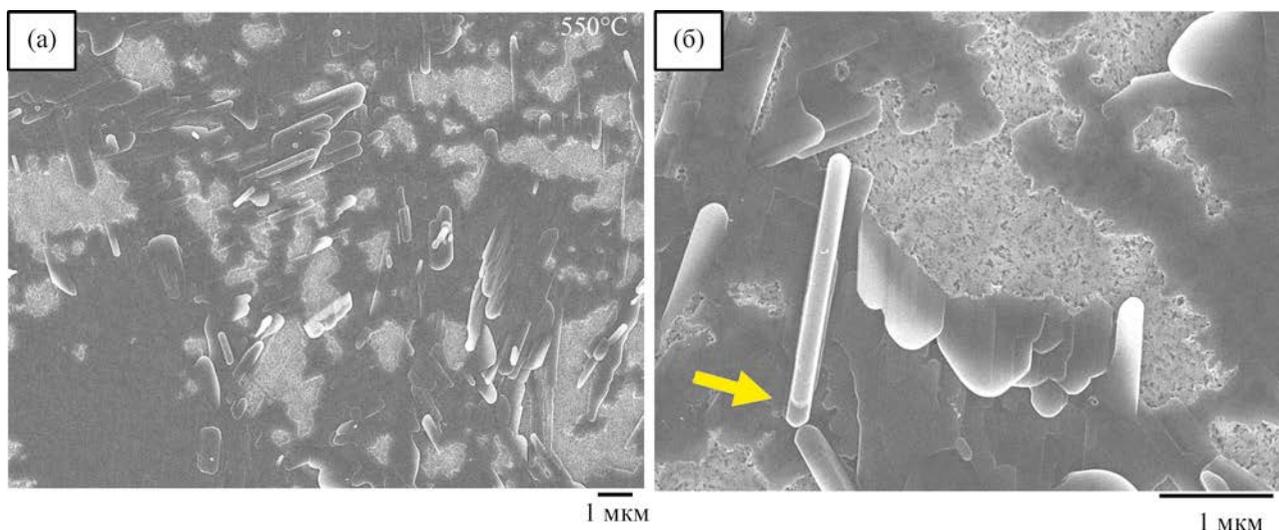


Рис. 11. РЭМ-Изображения поверхности пленки $\text{Al}_{1.1}\text{V}_{0.9}\text{O}_{4.4}\text{Cl}_{0.2}$ после отжига на воздухе в течение 2 ч при 550°C ; (а) общий вид, (б) приближенный вид той же подложки.

на рамановском спектре данного образца (рис. 10) схожи с пиками орторомбического V_2O_5 после нагрева при 500°C , но имеют более высокую интенсивность. Присутствие орторомбического V_2O_5 подтверждается также дифракционными картинками, полученными рентгеновской дифрактометрией (не показано). На рис. 11б наблюдается также «достройка» нанонити V_2O_5 (указано *стрелкой*) вдоль наиболее энергетически выгодной плоскости $\langle 001 \rangle$ [55]. Как отмечалось ранее, монокристаллический V_2O_5 со своей слоистой структурой играет роль активного материала в твердых тонкопленочных смазках, содержащих ванадий [8].

В нашей предыдущей работе при отжиге атомно-слоевого осаждения пленок $\text{Ti}_x\text{V}_y\text{O}_z$ нанонити монокристаллического V_2O_5 формировались уже при 450°C за счет темплатного эффекта анатазного TiO_2 [32, 56].

По сравнению с $\text{TiO}_2\text{-V}_2\text{O}_5$ формирование нанонитей V_2O_5 в случае $\text{Al}_{1.1}\text{V}_{0.9}\text{O}_{4.4}\text{Cl}_{0.2}$, возможно, связано с отсутствием темплатного эффекта (кристаллизация Al_2O_3 требует более высоких температур) и низким значением поверхностного натяжения Al_2O_3 ($\sim 68\text{--}70 \times 10^{-6}$ Дж/см²) по сравнению с TiO_2 ($\sim 40 \times 10^{-6}$ Дж/см²) [57], что может способствовать медленной диффузии атомов ванадия, поскольку им необходимо преодолеть более

сильные силы сцепления с оксидом алюминия, чем с TiO_2 [58].

На рис. 12 показана поверхность подложки после отжига при 630°C . Подложка покрыта наночастицами удлиненной формы с длиной примерно от 5 до 15 мкм. Рамановские спектры данного образца показали присутствие одновременно двух кристаллических фаз: триклинного AlVO_4 [59] и орторомбического V_2O_5 [50]. Таким образом, фазовая сепарация и следующая после этого твердофазная реакция $\text{V}_2\text{O}_5 + \text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow 2\text{AlVO}_4$ ведет к образованию зародышей кристаллического AlVO_4 . Вероятно, формирование AlVO_4 происходит только на поверхности, где скорость диффузии значительно выше, чем в толще пленки. Сложность синтеза AlVO_4 , вероятно, связана с перитектическим характером твердофазной реакции [60]. Возможно, для формирования сплошной пленки требуется более длительное время отжига [61, 62]. Формирование AlVO_4 согласуется с данным фазовой диаграммы для данной температуры, а также с экспериментальными работами со спеканием частиц Al_2O_3 и V_2O_5 [62].

Отжиг пленок $\text{Al}_{1.1}\text{V}_{0.9}\text{O}_{4.4}\text{Cl}_{0.2}$ при 450°C или $\text{Al}_{2.1}\text{V}_{0.4}\text{O}_{4.1}\text{Cl}_{0.1}$ при 500°C не привел к какому-либо заметным изменениям на поверхности и к формированию кристаллической фазы.

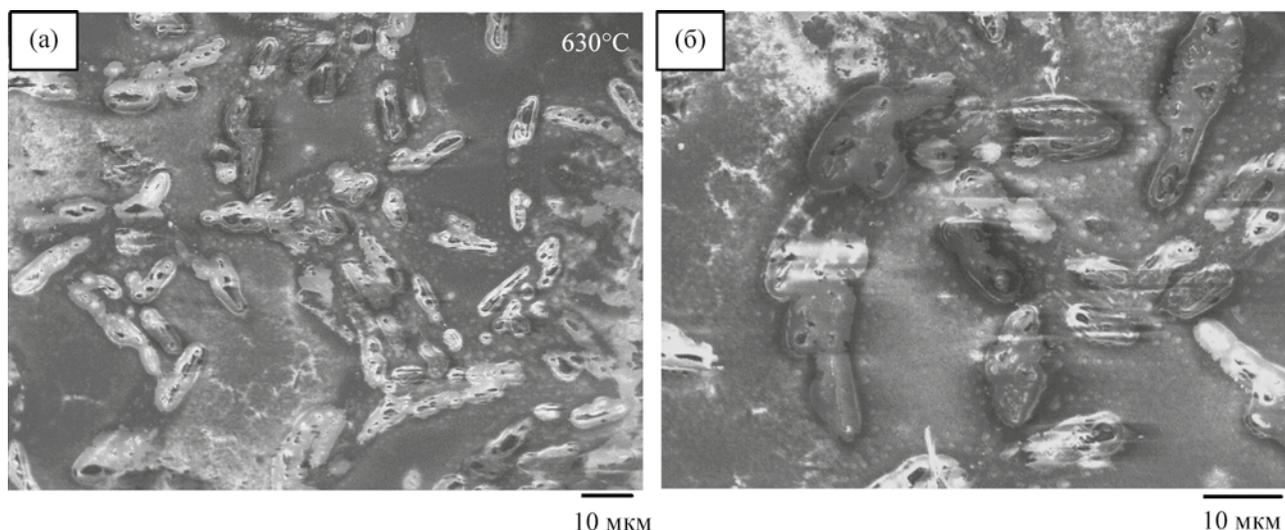


Рис. 12. РЭМ-Изображения поверхности пленки $\text{Al}_{1.1}\text{V}_{0.9}\text{O}_{4.4}\text{Cl}_{0.2}$ после отжига на воздухе в течение 2 ч при 630°C ; (а) общий вид, (б) приближенный вид той же подложки.

В данной работе атомно-слоевое осаждение алюминий-ванадиевых смешанных оксидов продемонстрировано с использованием $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$, VOCl_3 и H_2O . КПМ-Мониторинг атомно-слоевого осаждения процесса при 115°C показал линейность роста пленок с количеством циклов и самоограничиваемость поверхностных реакций. Несмотря на низкое значение постоянной роста пленки V_2O_5 с использованием VOCl_3 и H_2O , VOCl_3 показал высокую эффективность в процессе роста $\text{Al}_x\text{V}_y\text{O}_z$. По данным РФЭС концентрация ванадия была ниже расчетного значения, исходя из правила смесей, что связывали с процессами конверсии пленки. Термическая обработка на воздухе $\text{Al}_{1.1}\text{V}_{0.9}\text{O}_{4.4}\text{Cl}_{0.2}$ пленок привела к наноструктурированию и формированию монокристаллов V_2O_5 за счет самоорганизации, что является примером диссипативных систем. Отжиг при 500°C привел к фазовой сепарации Al_2O_3 и V_2O_5 , формированию на поверхности подложки каплей оксида ванадия, их переохлаждению и спонтанной кристаллизации за счет увеличения их размера. Увеличение размера каплей происходит по механизму остальдовского созревания. Данный эффект может быть в дальнейшем использован для контролируемого синтеза наноструктур кристаллического V_2O_5 или VO_2 . Отжиг при 550°C привел к усилению фазовой сепарации, на поверхности образовалась прерывистая пленка с выростами монокристал-

лических нитей V_2O_5 . В результате твердофазной реакции Al_2O_3 и V_2O_5 при 630°C на поверхности образовались наноструктуры, состоящие из зародышей триклинного AlVO_4 .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Атомно-слоевое осаждение алюминий-ванадиевых оксидных пленок проводили на оборудовании компании ООО «АСО НаноТех» (Махачкала, Россия). Для осаждения использовали вакуумную камеру с горячими стенками, которую продували потоком инертного газа. В качестве газа носителя использовали азот особой степени чистоты (ООО «Гермес-газ», 99.999%). Давление N_2 в реакторе поддерживали около отметки ~ 1.0 Торр. Чистота $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ (CAS 75241, Sigma-Aldrich) и VOCl_3 (CAS 7727186, Sigma-Aldrich) составляла ≥ 97.0 и 99.0 соответственно. VOCl_3 загружали в контейнер для дозирования в атмосфере инертного газа. Воду использовали хроматографического класса чистоты (CAS 7732185, каталожный номер W5-1, Fisher Chemical). VOCl_3 и H_2O перед использованием дегазировали. Все реагенты использовались при комнатной температуре.

Мониторинг процесса роста пленок проводили в режиме реального времени с использованием *in situ* кварцевого пьезоэлектрического микровзвешивания (КПМ) [22]. Разрешение КПМ по массе

составляет ~ 0.3 нг/см². Погрешности КПМ для каждой из точек в кривых насыщения прекурсоров рассчитывали по стандартным отклонениям ~ 10 измерений. Для *ex situ* анализа полученных пленок в качестве подложек использовали полированные с одной стороны кремниевые пластины Si(100) размером 1.5×1.5 см со слоем естественного оксида кремния толщиной ~ 20 Å. До использования подложки очищали ацетоном, изопропанолом, деионизированной водой и высушивали в потоке N₂ (ОСЧ). До начала осаждения подложки выдерживали в реакционной камере в течение ~ 30 мин.

Спектроскопический эллипсометр (J.A. Woollam) использовали для определения оптических свойств полученных тонких пленок в диапазоне длин волн от 240 до 800 нм. Для моделирования оптических свойств использовали программное обеспечение и файлы, поставленные с эллипсометром (J.A. Woollam). Данные отражения и дифракции рентгеновских лучей получены с помощью дифрактометра высокого разрешения (Bede D1, Bede Scientific). Дифрактометр снабжен медным анодом с длиной волны рентгеновского излучения $\lambda 1.54$ Å. Ток нити накала составлял 40 мА при напряжении 40 кВ. С помощью отражения и дифракции рентгеновских лучей была получена информация о толщине, плотности, поверхностной среднеквадратичной шероховатости и кристаллической структуре полученных пленок. Данные рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (Physical Electronics PHI Model 5600) получены с использованием монохроматического AlK _{α} -рентгеновского источника (1486.6 эВ) с энергией прохода 187.0 эВ и размером шага 0.8 эВ. С помощью РФЭС определяли атомарный состав и энергию связей в полученных пленках.

Отжиг пленок на воздухе проводили путем помещения образцов в печь при заданной температуре, где выдерживали их в течение двух часов. Точность поддержания температуры в печи составляла ± 0.1 °С. Одни и те же образцы не подвергали отжигу дважды. Изображения высокого разрешения поверхности атомно-слоевого осаждения пленок до и после термической обработки были получены растровым электронным микроскопом (РЭМ, JEOL JSM-7401F) с ускоряющим напряжением в пределах 3.0–5.0 кВ и током пучка 1–10 А. Спектры комбинационного рассеяния сняты

на микрорамановском спектрометре Horiba Jobin Yvon с Ar⁺ лазером длиной волны 532 нм с размером пятна пробы ~ 1.7 мм. Мощность лазера – 50 мВт.

Время напуска и продувки прекурсоров во время одного цикла атомно-слоевого осаждения Al₂O₃ или V₂O₅ обозначали как $t_1/t_2/t_3/t_4$, где t_1 – время напуска VOCl₃ или Al(CH₃)₃, t_2 и t_4 – время продувки, t_3 – время напуска H₂O. Один суперцикл атомно-слоевого осаждения Al_xV_yO_z обозначали как $t_1/t_2/t_3/t_4/t_5/t_6/t_7/t_8$, где t_1 – время напуска Al(CH₃)₃; t_2 , t_4 , t_6 , t_8 – время продувки; t_3 , t_7 – время напуска H₂O, t_5 – время напуска VOCl₃. Содержание ванадия в пленках Al_xV_yO_z варьировали изменением количества субциклов ($t_5/t_6/t_7/t_8$) в суперцикле. Парциальное давление Al(CH₃)₃ при напуске в течение 1 с составляло ~ 130 мТорр, H₂O – ~ 50 мТорр. Парциальное давление VOCl₃ при напуске в течение 3 с составляло ~ 10 мТорр, H₂O – ~ 50 мТорр.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Абдулагатов Азиз Ильмутдинович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8026-6612>

Палчаев Даир Каирович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3364-5927>

Рабаданов Муртазали Хулатаевич, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1857-7652>

Абдулагатов Ильмутдин Магомедович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6299-5280>

ФИНАНСОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания (FZNZ-2020-0002, А.М. Максумова, Д.К. Палчаев, И.М. Абдулагатов).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Fu X.L., Tang W.M., Ji L., Chen S.F. // Chem. Eng. J. 2012. Vol. 180. P. 170. doi 10.1016/j.cej.2011.11.032
2. Scheurell K., Scholz G., Kemnitz E. // J. Solid State Chem. 2007. Vol. 180. N 2. P. 749. doi 10.1016/J.JSSC.2006.12.003

3. *Baddour-Hadjean R., Farcy J., Pereira-Ramos J.P., Baffier N.* // J. Electrochem. Soc. 1996. Vol. 143. N 7. P. 2083. doi 10.1002/CHIN.199646019
4. *Lim S.H., Kim D.H., Byun J.Y., Kim B.K., Yoon W.Y.* // Electrochim. Acta. 2013. Vol. 107. P. 681. doi 10.1016/j.electacta.2013.06.045
5. *Palomares-Sánchez S., Chumakov Y., Ponce-Castañeda S., Watts B., Leccabue F., Bocelli G.* // J. Mater. Sci. 2007. Vol. 42. P. 8690. doi 10.1007/S10853-007-1800-X
6. *Leyer B., Schmelz H., Gobel H., Meixner H., Scherg T., Knozinger H.* // Thin Solid Films. 1997. Vol. 310. N 1–2. P. 228. doi 10.1016/S0040-6090(97)00412-4
7. *Dhara S., Sarkar S., Basu S., Chattopadhyay P.* // Appl. Radiat. Isot. 2009. Vol. 67. N 10. P. 1764. doi 10.1016/j.apradiso.2009.05.005
8. *Franz R., Mitterer C.* // Surf. Coat. 2013. Vol. 228. P. 1. doi 10.1016/J.SURFCOAT.2013.04.034
9. *Landälv L., Carlström C., Lu J., Primetzhofer D., Jöesaar M., Ahlgren M., Göthelid E., Alling B., Hultman L., Eklund P.* // Thin Solid Films. 2019. Vol. 688. Article ID 137369. doi 10.1016/j.tsf.2019.06.019
10. *Cheshnitskii S.M., Kozhevnikov V.L., Fotiev A.A.* // Inorg. Mater. 1985. Vol. 21. N 6. P. 854.
11. *Cheshnitskii S.M., Kozhevnikov V.L., Fotiev A.A., Surat L.L.* // Inorg. Mater. 1985. Vol. 21. N 2. P. 291.
12. *Pradeep I., Kumar E.R., Suriyanarayanan N., Mohanraj K., Srinivas C., Mehar M.V.K.* // New J. Chem. 2018. Vol. 42. N 6. P. 4278. doi 10.1039/C7NJ03607H
13. *Wang C.C., Lu C.L., Shieu F.S., Shih H.C.* // Materials. 2021. Vol. 14. N 2. Article ID 359. doi 10.3390/ma14020359
14. *Macchesney J.B., Guggenheim H.J.* // J. Phys. Chem. Solids. 1969. Vol. 30. N 2. P. 225. doi 10.1016/0022-3697(69)90303-5
15. *Liu K., Lee S., Yang S., Delaire O., Wu J.Q.* // Mater. Today. 2018. Vol. 21. N 8. P. 875. doi 10.1016/J.MATOD.2018.03.029
16. *Castro-Rodriguez R., Pena J.L., Ares O., Leccabue F., Watts B.E., Melioli E.* // Mater. Lett. 2005. Vol. 59. N 24–25. P. 3027. doi 10.1016/S0924-4247(03)00233-4
17. *Кольцов С.И.* // Тезисы докл. Научно-технической конференции ЛТИ им. Ленсовета. Ленинград, 1963. С. 27
18. *Кольцов С.И., Алесковский В.Б.* // Тезисы докл. Научно-технической конференции ЛТИ им. Ленсовета. Ленинград, 1965. С. 67
19. *Malygin A.A., Drozd V.E., Malkov A.A., Smirnov V.M.* // Chem. Var. Dep. 2015. Vol. 21. N 10–12. P. 216. doi 10.1002/cvde.201502013
20. *Малыгин А.А.* // Тезисы докл. III Международного семинара «Атомно-слоевое осаждение: Россия, 2021». Санкт-Петербург, 2021. С. 13.
21. *Ponraj J.S., Attolini G., Bosi M.* // Crit. Rev. Solid State Mater. Sci. 2013. Vol. 38. N 3. P. 203. doi 10.1080/10408436.2012.736886
22. *Elam J.W., Groner M.D., George S.M.* // Rev. Sci. Instrum. 2002. Vol. 73. N 8. P. 2981. doi 10.1063/1.1490410
23. *Puurunen R.L.* // J. Appl. Phys. 2005. Vol. 97. N 12. P. 121301. doi 10.1063/1.1940727
24. *George S.M.* // Chem. Rev. 2010. Vol. 110. N 1. P. 111. doi 10.1021/cr900056b
25. *Prasadam V.P., Bahlawane N., Mattelaer F., Rampelberg G., Detavernier C., Fang L., Jiang Y., Martens K., Parkin I., Papakonstantinou I.* // Mater. Today Chem. 2019. Vol. 12. P. 396. doi 10.1016/J.MTSCHEM.2019.03.004
26. *Малыгин А.А.* // ЖОХ. 2002. Т. 72. № 4. С. 617; *Malygin A.A.* // Russ. J. Gen. Chem. 2002. Vol. 72. N 4. P. 575. doi 10.1023/A:1016344516638
27. *Wind R.W., Fabreguette F.H., Sechrist Z.A., George S.M.* // J. Appl. Phys. 2009. Vol. 105. N 7. Article ID 074309. doi 10.1063/1.3103254
28. *Wind R.A., George S.M.* // J. Phys. Chem. (A). 2010. Vol. 114. N 3. P. 1281. doi 10.1021/jp9049268
29. *Weckhuysen B.M., Keller D.E.* // Catal. Today. 2003. Vol. 78. N 1–4. P. 25. doi 10.1016/S0920-5861(02)00323-1
30. *Haber J.* // Catal. Today. 2009. Vol. 142. N 3–4. P. 100. doi 10.1016/j.cattod.2008.11.007
31. *Malygin A.A.* // Compos. Interfaces. 1998. Vol. 5. N 6. P. 561. doi 10.1163/156855498X00072
32. *Абдулагатов А.И., Максумова А.М., Палчаев Д.К., Рабаданов М.Х., Абдулагатов И.М.* // ЖПХ. 2021. Т. 94. № 7. С. 835; *Abdulagatov A.I., Maksumova A.M., Palchaev D.K., Rabadanov M.Kh., Abdulagatov I.M.* // Russ. J. Appl. Chem. 2021. Vol. 94. N 7. P. 890. doi 10.1134/S1070427221070053
33. CRC Handbook of Chemistry and Physics. Cleveland: CRC Press, 2007.
34. *Schneider K.* // J. Mater. Sci.: Mater. Electron. 2020. Vol. 31. P. 10478. doi 10.1007/s10854-020-03596-0
35. *Jakschik U.S.S., Hecht T., Gutsche M., Seidl H., Bartha J.W.* // Thin Solid Films. 2003. Vol. 425. P. 216. doi 10.1016/S0040-6090(02)01262-2
36. *Kumar P., Wiedmann M.K., Winter C.H., Avrutsky I.* // Appl. Opt. 2009. Vol. 48. N 28. P. 5407. doi 10.1364/AO.48.005407
37. *Chenakin S.P., Silvy R.P., Kruse N.* // J. Phys. Chem. (B). 2005. Vol. 109. № 30. P. 14611. doi 10.1021/JP051944J
38. *Hryha E., Rutqvist E., Nyborg L.* // Surf. Interface Anal. 2012. Vol. 44. N 8. P. 1022. doi 10.1002/SIA.3844

39. *Tangirala M., Zhang K., Nminibapiel D., Pallem V.R., Dussarrat C., Cao W., Adam T., Johnson C.S., Elsayed-Ali H., Baumgart H.* // *ECS J. Solid State Sci. Technol.* 2014. Vol. 3. N 6. P. N89. doi 10.1149/2.006406JSS
40. *Bellenger F., Houssa M., Delabie A., Afanasiev V., Conard T., Caymax M., Meuris M., Meyer K.De., Heyns M.M.* // *J. Electrochem. Soc.* 2008. Vol. 155. N 2. P. G33. doi 10.1149/1.2819626
41. *DuMont J.W., Marquardt A.E., Cano A.M., George S.M.* // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2017. Vol. 9. N 11. P. 10296. doi 10.1109/EDTM50988.2021.9421056
42. *Abdulagatov A.I., Sharma V., Murdzek J.A., Cavanagh A.S., George S.M.* // *J. Vac. Sci. Technol. (A).* 2021. Vol. 39. N 2. Article ID 022602. doi 10.1116/6.0000834
43. *Larsson F., Keller J., Primetzhofner D., Riekehr L., Edoff M., Torndahl T.* // *J. Vac. Sci. Technol. (A).* 2019. Vol. 37. N 3. Article ID 030906. doi 10.1116/1.5092877
44. *Mackus A.J.M., Schneider J.R., MacIsaac C., Baker J.G., Bent S.F.* // *Chem. Mater.* 2019. Vol. 31. N 4. P. 1142. doi 10.1021/ACS.CHEMMATER.8B02878
45. *Coll M., Napari M.* // *Apl. Mater.* 2019. Vol. 7. N 11. Article ID 110901. doi 10.1063/1.5113656
46. *Myers T.J., Cano A.M., Lancaster D.K., Clancey J.W., George S.M.* // *J. Vac. Sci. Technol. (A).* 2021. Vol. 39. N 2. Article ID 021001. doi 10.1116/6.0000680
47. *George S.M.* // *Acc. Chem. Res.* 2020. Vol. 53. N 6. P. 1151. doi 10.1021/acs.accounts.0c00084
48. H. S. C. Chemistry. Version 10. Program for calculating the thermodynamics of chemical reactions, 2020.
49. *Elam J.W., George S.M.* // *Chem. Mater.* 2003. Vol. 15. N 4. P. 1020. doi 10.1021/CM020607+
50. *Su Q., Liu X.Q., Ma H.L., Guo Y.P., Wang Y.Y.* // *J. Solid State Chem.* 2008. Vol. 12. N 7–8. P. 919. doi 10.1007/s10008-008-0515-5
51. *Dąbrowska G., Tabero P., Kurzawa M.* // *J. Ph. Equilibria Diffus.* 2009. Vol. 30. N 3. P. 220. doi 10.1007/S11669-009-9503-4
52. *Baletto F., Ferrando R.* // *Rev. Modern Phys.* 2005. Vol. 77. N 1. P. 371. doi 10.1103/REVMODPHYS.77.371
53. *Kim M., Lee B., Lee S., Larson C., Baik J.M., Yavuz C., Seifert S., Vajda S., Winans R., Moskovits M., Stucky G., Wodtke A.* // *Nano Lett.* 2009. Vol. 9. N 12. P. 4138. doi 10.1021/nl902357q
54. *Lee H., Yang U.J., Kim K.N., Park S., Kil K.H., Kim J.S., Wodtke A., Choi W., Kim M., Baik J.M.* // *Nano Lett.* 2019. Vol. 19. N 7. P. 4306. doi 10.1021/acs.nanolett.9b00684
55. *Glushenkov A.M., Stukachev V.I., Hassan M.F., Kuvshinov G.G., Liu H.K., Chen Y.* // *Cryst. Growth Des.* 2008. Vol. 8. N 10. P. 3661. doi 10.1021/cg800257d
56. *Vejux A., Courtine P.* // *J. Solid State Chem.* 1978. Vol. 23. N 1–2. P. 93. doi 10.1016/0022-4596(78)90055-5
57. *Overbury S.H., Bertrand P.A., Somorjai G.A.* // *Chem. Rev.* 1975. Vol. 75. N 5. P. 547. doi 10.1021/CR60297A001
58. *Spivey J., Agarwal S., Knözinger H., Taglauer E.* // *Catal.* 1993. Vol. 10. P. 1. doi 10.1039/9781847553225-00001
59. *Brázdová V., Ganduglia-Pirovano M., Sauer J.* // *J. Phys. Chem. (B).* 2005. Vol. 109. N 1. P. 394. doi 10.1021/JP046055V
60. *Touboul M., Popot A.* // *J. Therm. Anal. Calorim.* 1986. Vol. 31. N 1. P. 117. doi 10.1007/BF01913892
61. *Lewis D.B., Creasey S., Zhou Z., Forsyth J., Ehiasarian A., Hovsepian P., Luo Q., Rainforth W.M., Münz W.* // *Surf. Coat. Technol.* 2004. Vol. 177. P. 252. doi 10.1016/J.SURFCOAT.2003.09.041
62. *Черницкий С.М., Фомиев А.А., Сырат Л.Л.* // *ЖХХ.* 1983. Т. 28. № 5. С. 1342.

Atomic Layer Deposition and Thermal Transformations of Aluminum-Vanadium Oxide Thin Films

A. I. Abdulagatov^a, A. M. Maksumova^a, D. K. Palchaev^a,
M. Kh. Rabadanov^a, and I. M. Abdulagatov^{a,*}

^a Dagestan State University, Makhachkala, 367000 Russia

*e-mail: ilmutdina@gmail.com

Received March 11, 2022; revised May 11, 2022; accepted May 19, 2022

Aluminum-vanadium oxide ($\text{Al}_x\text{V}_y\text{O}_z$) nanofilms were deposited by atomic layer deposition method using trimethylaluminum, vanadium oxochloride and water. Film growth was studied using *in situ* quartz crystal microbalance and *ex situ* analysis on Si(100). At a deposition temperature of 115°C, linear film growth and a self-limiting nature of surface reactions were observed. Two types of amorphous films $\text{Al}_{2.1}\text{V}_{0.4}\text{O}_{4.1}\text{Cl}_{0.1}$ and $\text{Al}_{1.1}\text{V}_{0.9}\text{O}_{4.4}\text{Cl}_{0.2}$ were obtained. Elemental analysis of the films showed the presence of ~2 at% chlorine impurities. By thermal treatment of $\text{Al}_{1.1}\text{V}_{0.9}\text{O}_{4.4}\text{Cl}_{0.2}$ films in the temperature range from 500 to 550°C in air, Al_2O_3 - V_2O_5 heterostructured coatings were obtained. Annealing at 500°C led to spontaneous formation of crystalline V_2O_5 through the formation of supercooled vanadium oxide nanodroplets. At 550°C, the formation of a crystalline nanofilm and single-crystal V_2O_5 nanowires was observed. Thermal treatment at 630°C yielded nanosized nuclei of triclinic AlVO_4 .

Keywords: atomic layer deposition, $\text{Al}_x\text{V}_y\text{O}_z$ films, single crystal V_2O_5 , AlVO_4 , aluminum orthovanadate