СОДЕРЖАНИЕ

Том 91, номер 10, 2021	
Некоторые итоги тензиметрического исследования летучих ингибиторов коррозии В. И. Трусов	1479
Энтальпия сублимации замещенных n-оксидов пиридина Н. В. Белова, Н. И. Гиричева, Ю. А. Жабанов, В. П. Андреев, Г. В. Гиричев	1483
Давление пара и термодинамика сублимации L-триптофана В. Б. Моталов, М. А. Коробов, А. М. Дунаев, В. В. Дунаева, Л. С. Кудин	1490
Прочность внутримолекулярной водородной связи в бифенил-2-илметаноле и бифенил-4-илметаноле <i>А. А. Самаров, С. П. Веревкин</i>	1499
(Аллиламино)силаны: синтез, свойства и перспективы использования при получении новых материалов С. В. Сысоев, А. В. Мареев, И. П. Цырендоржиева, Е. А. Максимовский, А. В. Исаков, О. В. Маслова, М. Л. Косинова	1511
Кристаллическая структура молекулярного комплекса тетрафторида кремния с 4-фенилпиридином Е. И. Давыдова, А. В. Вировец, Е. В. Пересыпкина, А. Ю. Тимошкин	1519
Термическое разложение комплексов гидрида алюминия с триметиламином и N-гетероциклическим карбеном Д. А. Дойников, А. С. Завгородний, И. В. Казаков, Д. В. Кравцов, А. М. Чернышева, Н. А. Щербина, А. Ю. Тимошкин	1524
Термические свойства β-иминокетонатов кобальта(II) С. И. Доровских, П. А. Стабников, Л. Н. Зеленина, С. В. Сысоев, Н. Б. Морозова	1533
Тензиметрическое исследование диссоциации трис(2,2,6,6-тетраметилгептан-3,5-дионато)иттрия(III) в газовой фазе Л. Н. Зеленина, Т. П. Чусова	1541
Термодинамическое исследование комплексов иридия(I) как основа технологии химического газофазного осаждения К. В. Жерикова, А. М. Макаренко, К. И. Караковская, Л. Н. Зеленина, С. В. Сысоев, Е. С. Викулова, Н. Б. Морозов	1548
Высокотемпературное масс-спектрометрическое исследование системы TiO_2 – Al_2O_3 В. Л. Столярова, В. А. Ворожцов, Д. В. Шемчук, С. И. Лопатин, О. А. Богданов	1558
Парообразование и термодинамические свойства системы CeO_2 — TiO_2 — ZrO_2 <i>С. И. Лопатин, С. М. Шугуров, О. Ю. Курапова</i>	1568
Одностадийный синтез 2-[(2-карбоксифенил)амино]-6-формилникотиновой кислоты при фотолизе 2-азидобензойной кислоты в присутствии слабых оснований А. В. Будруев, Д. Ю. Джонс, М. А. Гиричева, Д. А. Давыдов, А. В. Покровская	1573
Синтез и биологические свойства новых производных 3-пиразолил-6-гидразинилпиридазина Т. А. Гомкцян, Р. С. Шаинова, А. В. Карапетян, А. П. Енгоян	1580
Гидролиз замещенных 3-(тиен-2-ил)имино-3 <i>H</i> -фуран-2-онов и противовоспалительная активность продуктов реакции Д. А. Шипиловских, Р. Р. Махмудов, А. Е. Рубцов, С. А. Шипиловских	1587
Синтез новых 2-арил-4-[1,2-бис(диалкоксифосфорил)- винил]-5-этокси-1,3-оксазолов П. А. Журавлева, А. И. Колина, Н. И. Свинцицкая, А. В. Догадина	1594
Дихлорфосфаты окта-2-гидроксиэтилированных каликс[4]резорцинов — прекурсоры в синтезе водорастворимых фосфатов и амидофосфатов на платформе каликс[4]резорцина Э. М. Гибадуллина, А. Д. Мухаметьянова, А. Р. Каюпов, М. А. Пудовик, А. Р. Бурилов	1601
Кислотно-основные и комплексообразующие свойства N,N-бис(карбоксиметил)-О,О'-диизопропиламинометилфосфоната И И Мирзаянов А Р Гарифзянов Ф В Левятов	1609

Триподальный фосфиноксидный лиганд с тетразольными функциональными группами Т. В. Баулина, И. Ю. Кудрявцев, О. В. Быховская, М. П. Пассчник,	1/17
Л. В. Аникина, А. В. Вологжанина, В. А. Кочмарик, В. К. Брель	1617
краткие сообщения	
Получение замещенных биссемикарбазидов взаимодействием гексаметилендиизоцианата с производными гидразина	
А. С. Скрылькова, Д. М. Егоров, Р. В. Тарабанов	1627
Синтез новых 2-(6 <i>H</i> -индоло[2,3- <i>b</i>]хиноксалин-6-ил)-1-фенилэтан-1-онов	
В. Э. Мельниченко, Т. Н. Кудрявцева, А. Ю. Ламанов, Т. А. Кудрявцев, Е. В. Грехнева	1632
Синтез и оптические свойства наночастиц бемита различной формы,	
допированных ионами 3 <i>d</i> -элементов	
Н. В. Губина, А. А. Маркарян, Д. С. Колоколов, Н. П. Бобрышева,	1.627
М. Г. Осмоловский, О. М. Осмоловская	1637

К 90-летию со дня рождения А.В. Суворова

УДК 620.197.3

НЕКОТОРЫЕ ИТОГИ ТЕНЗИМЕТРИЧЕСКОГО ИССЛЕДОВАНИЯ ЛЕТУЧИХ ИНГИБИТОРОВ КОРРОЗИИ

© 2021 г. В. И. Трусов*

Санкт-Петербургский государственный морской технический университет, Лоцманская ул. 3, Санкт-Петербург, 190121 Россия *e-mail: Vtrui2008@mail.ru

Поступило в Редакцию 22 апреля 2021 г. После доработки 22 апреля 2021 г. Принято к печати 10 мая 2021 г.

Обсуждены результаты изучения статическим методом с мембранным нуль-манометром Новикова— Суворова давления и состава пара комплексных солей аминов, применяемых в качестве ингибиторов атмосферной коррозии металлов. Показано существенное влияние полученных данных на разработку ингибирующих материалов нового поколения.

Ключевые слова: статический тензиметрический метод, летучие ингибиторы коррозии

DOI: 10.31857/S0044460X21100012

В технологиях временной противокоррозионной защиты (консервации) металлов используются ингибиторы атмосферной коррозии контактного типа действия и летучие ингибиторы коррозии. Ингибиторы контактного типа в составе консервационных составов на основе масел, топлив или воды необходимо наносить на всю защищаемую поверхность металла, а летучие ингибиторы предназначены для внутренней консервации оборудования или изделий в упакованном состоянии. Они обладают заметной летучестью и поэтому внутри изолирующего экрана способны адсорбироваться из газовой фазы на всех поверхностях изделия, включая его труднодоступные участки. Величиной давления насыщенного пара ингибитора определяется скорость его доставки к защищаемой поверхности и срок максимального защитного действия из-за потерь вследствие негерметичности изолирующего экрана. Наиболее оптимальным считается давление пара порядка 10⁻⁴ мм рт. ст. при 20°C [1]. Наиболее известным ингибитором является нитрит дициклогексиламина. При повышении давления пара срок защитного действия даже при условии надежной герметизации составляет не более 2 лет, а при понижении свойство летучести практически исчезает, так как слишком мал радиус защиты. Для нитрита дициклогексиламина срок защиты в зависимости от условий хранения может быть 10 лет и более.

Механизм и кинетические закономерности ингибирования процессов коррозии исследованы лучше, чем термодинамическая сторона явления. Большинство измерений давления насыщенного пара летучих ингибиторов коррозии выполнено косвенными методами: эффузионным и методом потока в области равновесия конденсированная фаза—пар [1–4]. Поскольку процессы адсорбции ингибиторов связаны с образованием химических донорно-акцепторных связей с металлом, в которых роль донора выполняет функциональная группа молекулы ингибитора [5], большое значение имеет молекулярный состав его газовой фазы. С этой целью было проведено тензиметрическое исследование летучих ингибиторов коррозии ста-

1480 ТРУСОВ

тическим методом с мембранным нуль-манометром и методом калориметрии испарения [6, 7]. Так, например, для нитрита дициклогексиламина $1 \cdot \text{HNO}_2$, где 1 - дициклогексиламин, установлено, что процесс его сублимации сопровождается диссоциацией на исходные компоненты (1).

$$(1 \cdot \text{HNO}_2)_{\text{тв}} \rightleftharpoons (1)_{\text{газ}} + (\text{HNO}_2)_{\text{газ}},$$
 (1)
 $1gK_{P,\Pi a} = (22.75 + 0.40) - 8559 \pm 160/T,$
 $\Delta H_T^{\circ} = 161.8 \pm 3.1 \text{ кДж/моль},$
 $\Delta S_T^{\circ} = 282.8 \pm 8 \text{ Дж/(моль · K)}.$

Такое поведение нитрита дициклогексиламина в паре аналогично другим комплексным солям аминов, таким как карбонат циклогексиламин, фосфат циклогексиламина и диморфолинфенилметану (ВНХ-Л-20). Последний ингибитор мало летуч, но в атмосферных условиях под воздействием влаги легко гидролизуется и имеет тем самым значительно более высокое давление пара диссоциации.

Полученные экспериментальные данные о молекулярном составе пара летучих ингибиторов коррозии позволили применить новые подходы к их разработке. Основным разработчиком в нашей стране является Институт физической химии и электрохимии РАН им. А.Н. Фрумкина. Поскольку летучие ингибиторы коррозии диссоциируют при переходе в пар на исходные компоненты, то отпадает необходимость в синтезе таких материалов. Достаточно изучать новые смеси, варьировать их состав по ингибирующим компонентам и вести поиск максимального защитного эффекта, например, создавать эффективные ингибиторы на базе бинарных смесей аминов, один из которых генерирует ионы ОН-, а другой склонен к усилению защиты в композициях с ними. Речь идет об ингибиторе ИФХАН-118, в котором смесь летучих третичного амина и соединения класса азолов обладает синергетическим действием при защите стали [8-10].

Далее, диссоциация летучих ингибиторов коррозии в паре позволяет сделать вывод о доступности функциональной группы амина и ее способности образовывать донорно-акцепторные связи с металлом, например с железом с координацией через атом азота №:→Fe. Это самые прочные связи, сопоставимые по энергии с обычной ковалент-

Схема 1.

ной связью [5], дающие лучший защитный эффект. Но амины, к сожалению, слишком токсичны, это вещества II класса опасности для человека. Полноценной заменой аминов могут явиться производные природных материалов, например, хлорофилла. Мы использовали медные производные хлорофилла, в котором центральный атом — магний — замещен на медь(II). Молекула представляет четыре пиррольных кольца, соединенных посредством метинных групп (схема 1).

В ингибиторе ФМТ медные производные хлорофилла связаны с жирными кислотами таллового масла. При адсорбции на железе в образовании связей могут принимать участие все четыре атома азота с донорной функцией. Атомы меди обеспечивают защиту изделия от микробиологической коррозии, ингибитор имеет выраженную фунгистатическую активность по отношению к основным видам плесневых грибов. Ингибитор широко используется во многих отраслях современной промышленности.

Еще один пример использования данных тензиметрического исследования летучих ингибиторов коррозии связан с комплексной солью циклогексиламина и растительных жирных кислот C_{18} – ингибитором H-M-1. Его получают прямым синтезом (2).

$$C_6H_{11}NH_2 + HOOR \rightarrow C_6H_{11}NH_2 \cdot HOOR.$$
 (2)

Данный ингибитор интересен тем, что образующийся аддукт состава 1:1 хорошо растворим в большинстве органических растворителей и смешивается с водой.

Ингибитор чисто контактного типа действия аддукт 1:1 нелетуч, но в процессе тензиметриче-

Ингибитор	Концентрация в воде, %	Срок защиты со степенью Z×100%, мес
H-M-1	1	3–4
ЛИК-649	1	4–5
ЦГА	1	7–8
Н-М-1 (ги)	1	Не менее 30

Таблица 1. Сравнительная характеристика ингибиторов коррозии для гидроиспытаний и консервации емкостного оборудования

ского исследования карбоната циклогексиламина было проведено измерение давления пара циклогексиламина, который обладает высоким давлением насыщенного пара (~1 мм рт. ст. при 20°C).

Проведение синтеза ингибитора Н-М-1 в условиях избытка амина сопровождается параллельным образованием аддукта состава 2:1 (амин:кислота). Он неустойчив и постепенно разлагается с выделением летучего циклогексиламина. Таким образом, контактный ингибитор приобретает свойство летучего ингибитора. Такая модификация ингибитора Н-М-1(ги) предназначена для гидроиспытаний емкостного оборудования, где ингибитор используется в виде 1%-ного водного раствора, которым и проводят испытания на герметичность. При этом возможно совмещение гидроиспытаний с последующей консервацией емкости. Летучесть ингибитора Н-М-1(ги) приводит к неаддитивному усилению защиты. Были проведены сравнительные коррозионные испытания ингибиторов Н-М-1, Н-М-1(ги), ЦГА и ЛИК-649 производства компании Cortec (США), результаты которых представлены в табл. 1.

Можно отметить несколько основных причин резкого повышения эффективности защиты ингибитора H-M-1(ги) в сравнении с американским аналогом:

- это не простая смесь летучих и нелетучих веществ, а комбинация контактной и летучей форм с общим компонентом циклогексиламином, имеющим высокое давление пара (~ 1 мм рт. ст.);
- подавление гидролиза ингибитора H-M-1 по аниону в пленке влаги и стабилизация защитной концентрации ионов ОН[—];
- эффект буферной смеси слабого основания и его соли, поддержание рН в условиях суточных перепадов температуры и периодической конденсации влаги;

– связывание циклогексиламина углекислым газом с образованием карбоната – летучего ингибитора с понижением давления пара и увеличением срока защитного действия.

Таким образом, могут быть представлены следующие примеры использования результатов тензиметрического изучения давления и состава пара в прикладных исследованиях процессов ингибирования коррозии металлов. Во-первых, получило развитие новое научное направление разработки летучих ингибиторов коррозии смесового типа (материалы группы ИФХАН). Во-вторых, получен и широко внедрен не имеющий аналогов малотоксичный ингибитор коррозии с медными производными хлорофилла ФМТ. В-третьих, разработан и внедрен ингибитор, совмещающий контактную и летучую формы Н-М-1(ги), который многократно превышает защитные возможности лучшего аналога производства США. Тензиметрические исследования летучих ингибиторов коррозии выполнены достаточно давно, но их результаты успешно используются и в наши дни.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Розенфельд И.Л., Персианцева В.П.* Ингибиторы атмосферной коррозии. М.: Наука, 1985. 279 с.
- Wachter A., Skei T., Sttilman N. // Corrosion. 1951.
 Vol. 7. N 9. P. 284.
- 3. Розенфельд И.Л., Полтева М.Н., Персианцева В.П. // ЖФХ. 1961. Т. 35. № 7. С. 1474.
- Martin P.J. // Chem. Eng. Data. 1965. Vol. 10. N 3. P. 292.
- 5. *Трусов В.И.* // Защита металлов. 1985. Т. 21. № 1. С. 69.

1482 ТРУСОВ

- 6. *Трусов В.И.* // Защита металлов. 1986. Т. 22. № 6. С. 966
- 7. Красикова И.М., Григорьев А.А., Суворов А.В., Алцыбеева А.И., Виноградов П.А., Хоникевич А.А. // Защита металлов. 1985. Т. 21. № 2. С. 299.
- 8. *Андреев Н.Н., Гончарова О.А.* // Коррозия: материалы, защита. 2001. № 1. С. 22.
- Гончарова О.А., Лавринова Н.В., Андреев Н.Н., Кузнецов Ю.И. // Коррозия: материалы, защита. 2009.
 № 4. С. 23.
- Андреев Н.Н., Гончарова О.А. // Защита металлов.
 2004. Т. 40. № 3. С. 280.

Some Results of A Tensimetric Study of Volatile Corrosion Inhibitors

V. I. Trusov*

St. Petersburg State Marine Technical University, St. Petersburg, 190121 Russia *e-mail: Vtrui2008@mail.ru

Received April 22, 2021; revised April 22, 2021; accepted May 10, 2021

The results of studying the pressure and vapor composition of complex amine salts used as inhibitors of atmospheric corrosion of metals by the static method with a Novikov–Suvorov membrane null-manometer are discussed. The significant influence of the obtained data on the development of new generation inhibiting materials is shown.

Keywords: static tensimetric method, volatile corrosion inhibitors

К 90-летию со дня рождения А.В. Суворова

УДК 543.51;547.823

ЭНТАЛЬПИЯ СУБЛИМАЦИИ ЗАМЕЩЕННЫХ N-ОКСИДОВ ПИРИДИНА

© 2021 г. Н. В. Белова^a, Н. И. Гиричева^b, Ю. А. Жабанов^a, В. П. Андреев^c, Г. В. Гиричев^a, *

^а Ивановский государственный химико-технологический университет, пр. Шереметевский 7, Иваново, 153460 Россия ^b Ивановский государственный университет, Иваново, 153025 Россия ^c Петрозаводский государственный университет, Петрозаводск, 185910 Россия *e-mail: g.v.girichev@mail.ru

Поступило в Редакцию 29 июня 2021 г. После доработки 22 июля 2021 г. Принято к печати 26 июля 2021 г.

Эффузионным методом Кнудсена с масс-спектрометрическим контролем состава пара в рамках второго закона термодинамики определена энтальпия сублимации 5 замещенных N-оксидов пиридина. Энтальпия сублимации монозамещенных соединений 4-X-PyO зависит от природы заместителя X и увеличивается в ряду $CH_3 \rightarrow NO_2 \rightarrow OCH_3$. Отмечено различие в характере диссоциативной ионизации дизамещенных 2- CH_3 -4- NO_2 PyO и 3- CH_3 -4- NO_2 PyO. Рассмотрена взаимосвязь между упаковкой молекул в кристаллах и величинами $\Delta H_{\text{субл}}^o$.

Ключевые слова: N-оксиды пиридина, метод Кнудсена, масс-спектрометрия, энтальпия сублимации

DOI: 10.31857/S0044460X21100024

Многие гетероциклические N-оксиды проявляют высокую биохимическую активность [1]. Среди N-оксидов есть соединения, обладающие канцерогенной, мутагенной, гербицидной, фунгицидной, инсектицидной, бактерицидной, анальгетической, противосудорожной, рострегулирующей и апоптогенной активностью [2, 3]. Уникальная биологическая активность N-оксидов позволяет использовать их в качестве ингибиторов в борьбе с различными вирусами, в том числе, ВИЧ [4, 5] и со штаммами вируса SARS [6], а также для регуляции активности Na, K-АТФазы [7]. На основе гетероциклических N-оксидов разрабатываются лекарственные препараты. Однако полученных данных недостаточно для установления закономерностей в изменении биологической активности N-оксидов при введении заместителей.

N-Оксиды – удобные интермедиаты в реакциях нуклеофильного замещения в органическом синте-

зе [3, 8–10]. Имеются сведения об использовании некоторых N-оксидов в фотонике с целью разработки новых материалов нелинейной оптики [11].

В отличие от неокисленных аналогов N-оксиды обладают целым рядом уникальных свойств, обусловленных, в том числе доступностью реакционного центра и его высокой нуклеофильной реакционной способностью (супернуклеофильностью). Согласно многочисленным исследованиям, биохимическая активность гетероциклических N-оксидов напрямую связана с комплексоообразованием в живых организмах [12–14]. Комплексы N-оксидов с *d*-металлами обладают магнитными свойствами [15, 16]. Кроме того, N-оксиды – перспективные реагенты для экстракции ионов металлов.

Специфика свойств N-оксидов обусловлена особенностями функциональной группы $N \rightarrow O$, которая может выступать как в роли акцептора, так и в роли донора электронов. Это зависит не только

Рис. 1. Строение молекул исследованных N-оксидов 1-5.

от структуры самого N-оксида, но и от вступающего с ним в реакцию соединения. Свойства связи N→O могут изменяться в зависимости от различных заместителей в кольце. Изменение заместителей создает широкие возможности для химических модификаций N-оксидов и позволяет влиять на их свойства как комплексообразователей.

Предпринятое нами квантово-химическое исследование ряда N-оксидов [17] позволило установить влияние донорных и акцепторных заместителей на некоторые характеристики связи N \rightarrow O, а электронографическое исследование молекул 4-CH₃PyO **1** [18] и 4-NO₂PyO **2** [19] помогло уточнить их строение (рис. 1).

Нами изучены парообразование и состав газовой фазы ряда замещенных N-оксидов пиридина 1-5 эффузионным методом Кнудсена с масс-спектрометрическим контролем состава пара, фрагментация молекул при их ионизации электронами и влияние на фрагментацию природы, положения и числа заместителей в N-оксидах пиридина. Имеются лишь отрывочные, часто противоречивые, сведения об энтальпии сублимации некоторых пара-замещенных N-оксидов пиридина [20–23]. Величины $\Delta H^{\circ}_{\text{субл}}$, полученные для соединения 2 в двух разных исследованиях [20, 21], существенно различаются. В работе [21] использован микрокалориметрический метод вакуумной сублимации для определения энтальпии сублимации, а в работе [20] измерялось общее давление пара методом свободного испарения в вакууме (метод Ленгмюра). Большинство работ по исследованию термодинамики парообразования основано на измерении общего давления пара. Однако состав газовой фазы часто усложняется из-за образования олигомерных форм, присутствия летучих примесей или разложения исходного вещества. Для надежного определения термодинамических характеристик парообразования представляется важным контролировать состав газовой фазы в ходе эффузионного эксперимента.

В табл. 1 приведены относительные интенсивности токов и стехиометрия ионов, зарегистрированных в масс-спектрах соединений 1–5. Характер масс-спектров свидетельствует о присутствии молекулярных форм, об отсутствии примесей и олигомерных форм в газовой фазе над исследуемыми соединениями в условиях эксперимента. Во всех масс-спектрах наиболее интенсивен молекулярный ион.

В масс-спектрах оксидов **1**, **3** и **4** высокую интенсивность имеют ионы, обусловленные отрывом группы CH_3 . В масс-спектрах оксидов **2** и **4** имеются ионы, связанные с элиминированием атома O из группы NO_2 . Ионы $[C_5H_nN]^+$ регистрируются в масс-спектрах четырех соединений, за исключением 4- NO_2 -PyO **2**, а ион $[C_4H_n]^+$ присутствует в каждом масс-спектре.

Сравнение масс-спектров дизамещенных пиридиноксидов указывает на разницу в направлениях диссоциативной ионизации этих молекул. В масс-спектре оксида **4** присутствуют ионы $[C_5H_3NO(NO)]^+$ и $[C_5H_3NO]^+$, m/z 123, 94, и отсутствует ион $[C_5H_nNO]^+$, m/z 109. Отсутствие двух

 $I_{\rm oth}$, % Иона m/z3 1 2 4 5 [C₅H₂NOCH₂NO₂]⁺ $100 \, [M]^+$ $100 \, [M]^+$ 154 $[C_5H_4NO(NO_2)]^+$ 140 $100 \, [M]^+$ $[C_5H_3NO(NO_2)]^+$ 139 50 $[C_5H_3NO(CH_3)(NO)]^+$ 138 40 $[C_5H_4NO(OCH_3)]^+$ 125 $100 \ [M]^+$ 19 $[C_5H_4NO(NO)]^+$ 124 $[C_5H_3NO(NO)]^+$ 43 123 $[C_5H_4NO(CH_3)]^+$ 110 $100 \, [M]^+$ $[C_5H_4NO(O)]^+$ 110 21 43 $[C_5H_3NO(CH_3)]^+$ 109 10 25 20 13 $[C_5H_nNO]^+$ 94 33 $[C_5H_nN]^+$ 78 36 28 12 12 $[C_4H_nN]^+$ 66 12 20 15 $[C_5H_n]^+$ 63 15 51 38 21 10 $[C_4H_n]^+$ 11 6 $[C_3H_n]^+$ 39 32 45 10 12 [HCN]+ 27 29 35 20 9 30 8 $[CH_3]^+$ 15 17

Таблица 1. Интенсивности ионов в масс-спектрах N-оксидов 1–5

первых ионов, а также иона $[{\rm CH_3}]^+$ в масс-спектре оксида **5** указывает на то, что отрыв метильной группы из *орто*-положения к группе N \rightarrow O маловероятно в отличие от n- и m-метилзамещенных пиридиноксидов. Об этом также свидетельствуют ионы $[{\rm C_5H_3NO(CH_3)(NO)}]^+$ и $[{\rm C_5H_3NO(CH_3)}]^+$ с группами N \rightarrow O и CH₃.

Присутствие пика, соответствующего радикал-катиону [HCN] $^+$, характерно для N-гетероароматических соединений за исключением o-метилпиридиноксида. Следовательно, данный тип замещения придает особую направленность фрагментации молекулы под действием электронного удара.

Вид полученных нами масс-спектров N-оксидов пиридинового ряда с различными заместителями согласуется с видом масс-спектров насыщенных паров этих соединений [22]. Различия относительных интенсивностей ионов, по-видимому, связаны с различными условиями эксперимента.

Вид масс-спектров пиридиноксидов 1 и 2 соответствует виду масс-спектров, зарегистрированных в ходе синхронных электронографических/

масс-спектрометрических ($9\Gamma/MC$) исследований [18, 19], несмотря на то, что температура паров исследуемых соединений в $9\Gamma/MC$ экспериментах превышала температурный интервал наших исследований на 20–50°С. Это позволяет сделать вывод о термостабильности пиридиноксидов 1 и 2 в более широком интервале температур.

Для токов молекулярных ионов в масс-спектрах каждого из изученных соединений построены зависимости $ln(I \cdot T) = f(1000/T)$ (рис. 2). Каждый график представляет собой совокупность точек, полученных при последовательном увеличении и уменьшении температуры. Можно констатировать, что точки на данных зависимостях отвечают состояниям, близким к равновесным, поскольку гистерезисные явления при увеличении/уменьшении температуры выражены очень слабо. Во всех случаях функции $ln(I \cdot T) = f(1000/T)$ хорошо аппроксимируются линейными зависимостями, что характерно для парообразования, протекающего в нешироком диапазоне температур без изменения агрегатного состояния конденсированной фазы. Поскольку во всех случаях максимальная темпера-

а Группа ионов, различающихся числом атомов водорода (приведена интенсивность основного иона, входящего в группу).

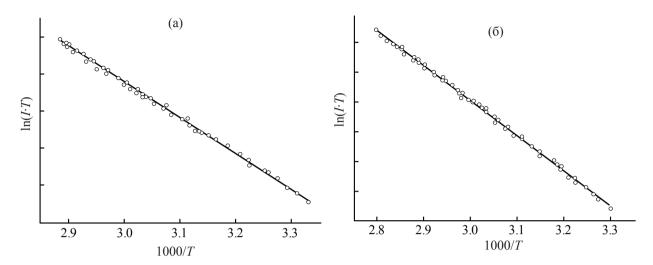


Рис. 2. Температурные зависимости $\ln(I \cdot T) = f(1000/T)$ токов молекулярных ионов в масс-спектрах молекул N-оксидов пиридинового ряда **1** и **5**, использованные для определения энтальпий сублимации (в скобках приведены режимы регистрации данных): (а) 4-CH₃PyO **1** (нагрев—охлаждение—нагрев); (б) 2-CH₃-4-NO₂PyO **5** (охлаждение—нагрев—охлаждение).

тура паров не превышала температуры плавления соединений, можно заключить, что парообразованию соответствует сублимация.

Расчет энтальпии сублимации проводили в рамках II закона термодинамики на основе уравнения Клаузиуса—Клапейрона методом линейной регрессии. Измерения проводили в интервале температур, для которого допустимо приближение $\Delta C_{\rm p}=0$. Энтальпии сублимации приведены в табл. 2 вместе с величинами $\Delta H_{\rm субл}^{\rm o}$, полученными другими методами.

Энтальпии сублимации пиридиноксидов 1 [20, 23] и 2 [20, 21], найденные разными авторами,

существенно отличаются друг от друга. Наши результаты, полученные с контролем состава газовой фазы, в пределах экспериментальной погрешности совпадают с результатами работы [20], но заметно отличаются от результатов работ [21] и [23].

Величины $\Delta H_{\rm субл}^{\rm o}$ пиридиноксидов **3** и **5** получены впервые. Несмотря на различную природу заместителей в пиридиновом цикле, полученные значения энтальпии сублимации достаточно близки между собой. Данные табл. 2 показывают, что величина $\Delta H_{\rm субл}^{\rm o}$ для монозамещенных соединений 4-X-РуО зависит от природы заместителя X в *пара*-положении и увеличивается в ряду

Таблица 2. Энтальпии сублимации N-оксидов РуО и 1-5

	$\Delta H_{ ext{cyon}}^{ ext{o}},$ кДж/моль				
Оксид	данная работа	литературная ссылка			
PyO	_	81.9(15) [24]			
		79.3(10) [25]			
1	79.6(16) при 300–347 К	79.1(1.3) при 316–341 К [20]			
		85.3(26) при 345–392 К [23]			
2	87.3(13) при 325–380 К	89.1 (2.5) при 311–335 К [20]			
		108.9(3) при 298 К [21]			
3	100.0(12) при 315–362 К	_			
4	104.6(20) при 310–358 К	106.7(20) при 345–392 К [23]			
5	98.2(16) при 303–358 К	_			

 $CH_3 \rightarrow NO_2 \rightarrow OCH_3$, причем для оксида **1** она практически совпадает с аналогичной величиной для незамещенного пиридиноксида PyO (81.9(15) [24] и 79.3(10) кДж/моль [25]).

Наши попытки найти взаимосвязь между электронными характеристиками заместителей, дипольными моментами индивидуальных молекул и величинами $\Delta H_{\text{субл}}^{\circ}$ не увенчались успехом. Мы рассмотрели кристаллическую структуру четырех из пяти соединений [26–31], для которых имеются сведения в Кембриджской структурной базе данных [32].

Кристал оксида 1 состоит из двух типов структурных звеньев, в которых две молекулы ориентированы друг к другу группами СН₃ (H···H 3.1 Å) или группами N→O (O···O 4.7 Å). Пиридиновые фрагменты в этих звеньях расположены во взаимно перпендикулярных плоскостях [27]. Подобная кристаллическая упаковка не плотная, и это облегчает сублимацию соединения 1.

Кристаллы соединений **2** [26, 28] и **5** [31] состоят из плоских слоев с расстояниямм между слоями 3.06 и 3.12 Å соответственно. В слое каждая молекула обоих соединений окружена шестью соседними молекулами и имеет по 8 ближайших контактов (2.2 < r < 2.8 Å) N \rightarrow O \cdots H \rightarrow C и NO $_2$ \cdots H \rightarrow C. Число коротких контактов (до 2.4 Å) в кристалле соединения **5** больше, чем в кристалле соединения **2**, что отражается на величинах $\Delta H_{\text{субл}}^{\circ}$ этих оксилов

Более упорядочная структура оксида **2** по сравнению с оксидом **1**, вероятно, обусловливает большую величину $\Delta H_{\text{субл}}^{\circ}$ соединения **2** (табл. 2).

Сравнение кристаллических упаковок двух дизамещенных пиридиноксидов обнаруживает их принципиальное различие. Если кристалл оксида $\mathbf{5}$ [31] состоит из плоских слоев, то кристалл соединения $\mathbf{4}$ состоит из цепей молекул, между которыми возникают короткие контакты NO_2 ····H–С и $N\rightarrow O$ ····H₃C, а также аналогичные контакты между цепями [29].

Несколько большая величина $\Delta H_{\text{субл}}^{\circ}$ соединения **4** по сравнению с оксидом **5** объясняется различным числом коротких контактов (соответственно, десять против восьми).

Таким образом, нами была исследована сублимация 5 замещенных N-оксидов пиридина: 4-CH₃PyO 1, 4-NO₂PyO 2, 4-CH₃OPyO 3, 3-CH₃-4-NO₂PyO 4 и 2-CH₃-4-NO₂PyO 5 с использованием эффузионного метода Кнудсена с масс-спектрометрическим контролем состава газовой фазы. Для оксидов 3, 5 величины $\Delta H_{\text{субл}}^{\circ}$ определены впервые. Для соединений 1 и 2 устранено имевшееся противоречие в значениях $\Delta H_{\text{субл}}^{\circ}$. Величина $\Delta H_{\text{субл}}^{\circ}$ монозамещенных оксидов 4-X-РуО зависит от природы заместителя X в *пара*-положении и возрастает в ряду CH₃ \rightarrow NO₂ \rightarrow OCH₃.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

N-Оксиды 4-нитропиридина, 2-метил-4-нитропиридина, 3-метил-4-нитропиридина, 4-метилпиридина и 4-метоксипиридина синтезированы и очищены по описанным методикам [33, 34]. Хроматографический анализ, отсутствие в масс-спектрах ионов, которые могли бы быть отнесены к летучим примесям, а также полнота выгорания препаратов по завершении эффузионного эксперимента свидетельствовали об их высокой чистоте. Эффузионный эксперимент выполнен на серийном масс-спектрометре МИ-1201, переоборудованном для термодинамических исследований [35].

При изучении насыщенных паров над исследуемыми веществами использовали эффузионную ячейку из молибдена, отношение площадь испарения/площадь эффузионного отверстия равно 1000. Ионизирующее напряжение в ионном источнике 30 В. Температуру эффузионной ячейки измеряли с помощью вольфрам-рениевой термопары BP-5/20, откалиброванной по температуре плавления олова. Масс-спектры исследуемых паров регистрировали в диапазоне температур, приведенных в табл. 1.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Белова Наталья Витальевна ORCID: https://orcid.org/0000-0002-5846-6896

Гиричева Нина Ивановна ORCID: https://orcid.org/0000-0001-7064-0693

Жабанов Юрий Александрович ORCID: https://orcid.org/0000-0001-8249-5534

Андреев Владимир Петрович ORCID: https://orcid.org/0000-0001-7584-584X

Гиричев Георгий Васильевич ORCID: https://orcid.org/0000-0003-0264-3408

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 20-13-00359).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Tae-Kyu Ha // Theor. Chem. Acc. 1977. Vol. 43. P. 337. doi 10.1007/BF00548689
- Andreev V.P., Korvacheva E.G., Nizhnik Ya.P. // Pharm. Chem. J. 2006. Vol. 40. N 7. P. 347. doi 10.1007/ s11094-006-0124-5
- Fukuhara K., Hakura A., Sera N., Tokiwa H., Miyata N. // Chem. Res.Toxicol. 1992. Vol. 5. N 2. P. 149. doi 10.1021/tx00026a001
- Albini A., Pietra S. Heterocyclic N-Oxides. Boca Raton: CRC, 1991.
- 5. Balzarini J., Stevens M., de Clercq E., Schols D., Pannecouque C. // J. Antimicrob. Chemother. 2005. Vol. 55. N 2. P. 135. doi 10.1093/jac/dkh530
- 6. Balzarini J., Stevensand M., Andrei G. // Helv. Chim. Acta. 2002. Vol. 85. P. 2961. doi 10.1002/1522-2675(200209)85:9<2961::AID-HLCA2961>3.0.CO;2-R
- 7. Balzarini J., Keyaerts E., Vijgen L., Fandermeer F., Stevens M., De Clercq E., Egberick H., van Ranst M. // J. Antimicrob. Chemother. 2006. Vol. 57. N 3. P. 472. doi 10.1093/jac/dki481
- 8. *Andersson H., Wang X., Björklund M., Olsson R., Almqvist F.* // Tetrahedron Lett. 2007. Vol. 48. N 39. P. 6941. doi 10.1016/j.tetlet.2007.07.161
- Kanyiva K.S., Nakao Y.T.H. // Angew. Chem. Int. Ed. 2007. Vol. 46. N 46. P. 8872. doi 10.1002/ anie.200703758
- Keith J.M. // J. Org. Chem. 2006. Vol. 71. N 25. P. 9540. doi 10.1021/jo061819j
- 11. Dalton R.L., Harper A.W., Ghosn R., Steier W.H., Ziari M., Fetterman H., Shi Y., Mustacich R.V., Jen A. K.-Y., Shea K.J. // Chem. Mater. 1995. Vol. 7. N 6. P. 1060. doi 10.1021/cm00054a006
- Arata H., Shimizu M., Takamiya K. // J. Biochem. 1992.
 Vol. 112. N 4. P. 470. doi 10.1093/oxfordjournals.
 jbchem.a123923
- 13. *Takekawa K., Sugihara K., Kitamura S., Tatsumi K.* // Biochem. Mol. Biol. Int. 1997. Vol. 42. N 5. P. 977. doi 10.1080/15216549700203421

- Takekawa K., Kitamura S., Sugihara K., Ohta S. // Xenobiotica. 2001. Vol. 31. N 1. P. 11. doi 10.1080/00498250010024997
- Baran P., Boča R., Breza M., Elias H., Fuess H., Jorík V., Klement R., Svoboda I. // Polyhedron. 2002. Vol. 21. N 16. P. 1561. doi 10.1016/S0277-5387(02)01020-3
- Vrbová M., Baran P., Boča R., Fuess H., Svoboda I., Linert W., Schubert U., Wiede P. // Polyhedron. 2000. Vol. 19. N 20–21. P. 2195. doi 10.1016/S0277-5387(00)00553-2
- 17. *Belova N.V., Giricheva N.I., Fedorov M.S.* // Struct. Chem. 2015. Vol. 26. N 5–6. P. 1459. doi 10.1007/s11224-015-0621-9
- 18. *Belova N.V., Girichev G.V., Kotova V.E., Korolkova K.A., Trang N.H.* // J.Mol.Struct. 2018. Vol. 1156. P. 210. doi 10.1016/j.molstruc.2017.11.070
- Belova N.V., Pimenov O.A., Kotova V.E., Girichev G.V. // J. Mol. Struct. 2020. Vol. 1217. P. 128476. doi 10.1016/j.molstruc.2020.128476
- 20. Лебедев В.П., Чиронов В.В., Кизин А.Н., Фаляхов И.Ф., Сайфуллин И.Ш., Ключников О.Р., Орлов Ю.Д., Лебедев Ю.А. // Изв. АН. Сер. хим. 1995. Т. 4. С. 660.
- Acree W.E., Tucker S.A., Ribero da Silva M.D.M.C., Matos M.A.R., Goncales J.M., Ribero da Silva M.A.V., Pilcher G. // J. Chem. Thermodynamics. 1995. Vol. 27. N 4. P. 391. doi 10.1006/jcht.1995.0038
- 22. NIST Chemistry WebBook. webbook.nist.gov/chemistry
- 23. Ribero da Silva M.A.V., Agostinha M., Matos R., Claudia Vaz M., Santos L.M.N.B.F., Pilcher G., Acree W.E., Jr., Powell J.R. // J. Chem. Thermodynamics. 1998. Vol. 30. P. 869. doi 10.1006/jcht.1998.0353
- da Silva M.L.C.P., Chagas A.P., Airoldi C. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1988. P. 2113. doi 10.1039/ DT9880002113
- 25. *Shaofeng L., Pilcher G.* // J. Chem. Thermodyn. 1988. Vol. 20. N 4. P. 463. doi 10.1016/0021-9614(88)90184-X
- Wang Y., Blessing R.H., Ross F.K., Coppens P. // Acta Crystallogr. (B). 1976. Vol. 32. N 2. P. 572. doi 10.1107/ S0567740876003439
- Morris E.K., Cousson A., Paulus W. // Z. Kristallogr. New Cryst. Struct. 1998. Vol. 213. N 1–4. P. 80. doi 10.1524/ncrs.1998.213.14.80
- Coppens P., Lehmann M.S. // Acta Crystallogr. (B). 1976.
 Vol. B32. P. 1777. doi 10.1107/S0567740876006389
- Shiro M., Yamakawa M., Kubota T. // Acta Crystallogr. (B). 1977. Vol. B33. P. 1549. doi 10.1107/ S0567740877006475
- 30. Moreno-Fuquen R., Cano F., Martinez-Ripoll M., Montaño A., Zukerman-Schpector J. // Acta

- Crystallogr. (E). 2001. Vol. 57. P. o712. doi 10.1107/ S1600536801010790
- 31. Songxian L., Shixiong L., Wenshi W., Huaxue J. // Chin. J. Struct. Chem. 1987. Vol. 6. P. 20.
- 32. Deposit no. NTPYRO11, ZZZVCO04, MNPYDO, FEXBUF. C Cambridge Structural Database System. https://www.ccdc.cam.ac.uk.
- 33. *Ochiai E.* // J. Org. Chem. 1953.Vol. 18. P. 534. doi 10.1021/jo01133a010
- 34. *Ochiai E.* Aromatic Amines Oxides. Amsterdam: Elsevier, 1967. 444 p.
- 35. *Шлыков С.А.* Дис. ...докт. хим. наук. ИГХТУ: Иваново, 2008. 320 с.

Sublimation Enthalpies of Substituted Pyridine-N-Oxides

N. V. Belova^a, N. I. Giricheva^b, Yu. A. Zhabanov^a, V. P. Andreev^c, and G. V. Girichev^a,*

^a Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Ivanovo, 153460 Russia
^b Ivanovo State University, Ivanovo, 153025 Russia
^c Petrozavodsk State University, Petrozavodsk, 185910 Russia
*e-mail: g.v.girichev@mail.ru

Received June 29, 2021; revised July 22, 2021; accepted for publication July 26, 2021

The enthalpies of sublimation of five substituted pyridine N-oxides were determined by Knudsen effusion method with mass spectrometric control of the vapor composition within the framework of the second law of thermodynamics. The enthalpy of sublimation for mono-substituted compounds 4-X-PyO depends on the nature of the substituent X and increases in the order $CH_3 \rightarrow NO_2 \rightarrow OCH_3$. A difference in the directions of dissociative ionization of double substituted 2- CH_3 -4- NO_2 -PyO and 3- CH_3 -4- NO_2 -PyO discussed. The structure of crystals is considered to establish the relationship between the packing of molecules in crystals and the values of ΔH^o_{subl} .

Keywords: pyridine-N-oxide, Knudsen method, mass spectrometry, sublimation enthalpy

К 90-летию со дня рождения А.В. Суворова

УДК 544.3

ДАВЛЕНИЕ ПАРА И ТЕРМОДИНАМИКА СУБЛИМАЦИИ L-ТРИПТОФАНА

© 2021 г. В. Б. Моталов*, М. А. Коробов, А. М. Дунаев, В. В. Дунаева, Л. С. Кудин

Ивановский государственный химико-технологический университет, пр. Шереметевский 7, Иваново, 153000 Россия *e-mail: v.motalov@gmail.com

Поступило в Редакцию 8 июня 2021 г. После доработки 6 июля 2021 г. Принято к печати 13 июля 2021 г.

Методом высокотемпературной масс-спектрометрии в интервале температур 395—493 К изучена сублимация L-триптофана. Соединение испаряется конгруэнтно в форме мономерных молекул. Эффузионным методом Кнудсена определено давление насыщенного пара при 485 К. В комбинации с масс-спектрометрическими данными для интервала температур 395—493 К рекомендовано уравнение давления $\ln(p, \Pi a) = -(19943\pm304)/T + (40.568\pm0.688)$. По методикам 2 и 3 законов термодинамики определена энтальпия сублимации при 298.15 К (167.5 \pm 1.6 кДж/моль).

Ключевые слова: L-триптофан, метод Кнудсена, высокотемпературная масс-спектрометрия, давление пара, энтальпия сублимации

DOI: 10.31857/S0044460X21100036

Аминокислоты составляют основу живых организмов и участвуют во многих биологических процессах. Изучение парообразования аминокислот важно для установления закономерностей, связывающих структуру биологически активных веществ и их термодинамические свойства. Аминокислоты уникальны тем, что в кристаллическом состоянии они существуют в виде цвиттер-ионов, образующих различные внутри- и межмолекулярные водородные связи, а в газовую фазу переходят в форме нейтральных молекул. Парообразование аминокислот хорошо исследовано [1-6], но термодинамические свойства многих аминокислот остаются малоизученными или противоречивыми, в основном, из-за их низкой термической устойчивости, ограничивающей применение многих тензиметрических методов. В этом плане перспективна высокотемпературная масс-спектрометрия [7], позволяющая получить энтальпии сублимации аминокислот при невысоких давлениях исследуемого пара.

L-Триптофан — незаменимая ароматическая протеиногенная аминокислота, предшественник биологически активных веществ (серотонина, мелатонина, витамина B_3 и др.), играющих важную роль в жизнедеятельности живых организмов [8, 9]. Термодинамические аспекты парообразования L-триптофана изучены недостаточно, давление пара этой аминокислоты не определено. Единственное экспериментальное значение энтальпии сублимации было получено в рамках метода некалиброванной высокотемпературной масс-спектрометрии на основе измеренных температурных зависимостей ионных токов [4] и требует проверки.

Нами измерено давление насыщенного пара L-триптофана методом высокотемпературной масс-спектрометра эффузионным методом Кнудсена и получены энтальпии сублимации по методикам второго и третьего законов термодинамики с привлечением термодинамических функций L-триптофана в кристаллическом и газообразном состоянии.

Структура молекулы триптофана и термодинамические функции идеального газа. Исследования строения структуры конформеров триптофана ведутся на протяжении последних 40 лет. Первые расчеты были выполнены с помощью полуэмпирических методов CNDO и INDO и определены различные энергетические характеристики (сродство к протону, энергия ионизации и др.) [10]. Энергетические свойства также были определены методами BLYP [11] и B3LYP/MP2/ P3//6-311G(d,p) [12].

Методом B3LYP/6-31G**(5d) исследованы три возможных конформера триптофана, различающихся взаимной ориентацией карбоксильной и аминогрупп [13]. Те же самые конформеры были исследованы в рамках приближения ВР86 [14]. Однако небольшое число конформеров, взятых для расчетов, не позволяет принимать их за глобальные минимумы на поверхности потенциальной энергии. 6 конформеров триптофана исследованы методами B3LYP/6-311+G* и M05-2X/6-311+G* [15]. Методом B3LYP/6-311++G(d,p) детально исследованы 42 конформера триптофана [16]. Выполнен конформационный анализ совместно с экспериментальным измерением вращательного спектра триптофана [17] и с применением метода MP2/6-311++G(d,p) обнаружено 17 конформеров, оптимизация структур которых выполнена с использованием метода ВЗLYP/6-311++G(d,p). При исследовании конформационного состава пара триптофана методами ВЗLYР/арс-1 и МР2/ссpVDZ было установлено 26 конформеров [18]. Недавно оптимизация структуры триптофана была выполнена при помощи метода B3LYP/6-31G(d) [19].

В качестве исходных структур для конформационного анализа были выбраны результаты наиболее полного на данный момент исследования [16]. После оптимизации было обнаружено 40 конформеров, находящихся в локальных минимумах на поверхности потенциальной энергии молекулы L-триптофана (структуры двух конформеров после оптимизации оказались идентичными). Оптимальная структура конформера, обладающего наиболее низкой энергией (рис. 1), была найдена также в работах [15–17]. Для наиболее устойчивых конформеров отмечалось возникновение водородной связи между карбоксильной и аминогруппой [20].

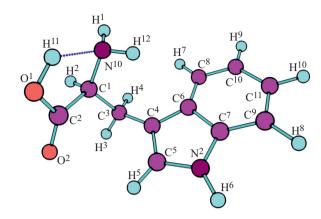


Рис. 1. Структура конформера L-триптофана с минимальной энергией.

Учитывая, что все конформеры довольно близки по энергии (разброс по энергии между наиболее и наименее оптимальными структурами составил 13.8 кДж), для определения термодинамических функций нами был рассчитан теоретический конформационный состав пара L-триптофана в интервале температур 298.15–500 К. Для каждой температуры были рассчитаны мольные доли каждого конформера χ_i (1). Величины χ_i использованы для нахождения вкладов отдельных конформеров в термодинамические функции L-триптофана в состоянии идеального газа.

$$\chi_{i} = \frac{e^{-\frac{\Delta G_{i}}{RT}}}{\sum_{j} e^{-\frac{\Delta G_{j}}{RT}}},$$

$$\Delta G_{i} = G_{i} - G_{\text{lowest}},$$
(1)

где G_{lowest} – энергия Гиббса конформера с наименьшей энергией.

Термодинамические функции рассчитаны в приближении жесткий ротатор—гармонический осциллятор по молекулярным постоянным, полученным в ходе оптимизации структуры конформеров. Оценка вкладов в функции от низколежащих возбужденных электронных уровней показала, что разница в энергиях основного и возбужденного электронных состояний больше 20000 см⁻¹ и ими можно пренебречь.

Таблица 1. Коэффициенты уравнений	(2) и (3)

Vaahhuuraun	Состояни	re
Коэффициент	идеальный газ	кристалл
b	-7.326E+01	8.897E-01
С	5.518E-03	-1.246E-06
d	-1.785E+00	5.317E-03
e	5.586E+03	2.123E+03
f	-8.808E+03	4.107E+05

Таблица 2. Термодинамические функции L-триптофана^а

TV	Идеалы	ный газ	Крис	талл
<i>T</i> , K	$H^{\circ}(T) - H^{\circ}(0)$, кДж/моль	Φ $^{\circ}(T)$, Дж/(моль·К)	$H^{\circ}(T) - H^{\circ}(0)$, кДж/моль	$\Phi^{\circ}(T)$, Дж/(моль·К)
298.15	37.081	362.181	35.644	122.388
300	37.493	362.952	36.067	123.129
350	49.527	383.457	48.461	143.048
400	63.199	403.432	62.636	162.878
450	78.389	422.981	78.538	182.780
500	94.958 442.153		96.103	202.906

а Погрешности в функциях идеального газа не превышают 2% [21], а для кристалла \sim 1% для $\Phi^{\circ}(T)$ и \sim 0.5% для $H^{\circ}(T) - H^{\circ}(0)$ [27].

Полученные в результате описанных расчетов термодинамические функции $H^{\circ}(T)$ – $H^{\circ}(0)$ и $\Phi^{\circ}(T) = -[G^{\circ}(T)$ – $H^{\circ}(0)]/T$ аппроксимированы в температурном интервале 298.15–500 К уравнениями (2), (3).

$$\Phi^{\circ}(T) = bx^2 + cx^{-1} + dx + ex^2 + fx^3$$
 (Дж/(моль·К);
$$x = T \times 10^{-4}), \tag{2}$$
 $H^{\circ}(T)$ - $H^{\circ}(0) = 10(-2bx^{-1} - c + dx^2 + 2ex^3 + 3fx^4)$ (кДж/моль;
$$x = T \times 10^{-4}). \tag{3}$$

Коэффициенты в уравнениях (2) и (3) приведены в табл. 1, а функции в табулированном виде – в табл. 2. По нашей оценке, относительная погрешность в функциях идеального газа L-триптофана не превышает 2% [21].

Термическая стабильность L-триптофана. Отсутствие разложения препарата в ходе массспектрометрических экспериментов подтверждено с помощью сопоставления ИК спектров (Дополнительные материалы, рис. S1), измеренных для порошкообразного исходного образца и остатка вещества после эксперимента в ячейке Кнудсена. Термограмма L-триптофана (Дополнительные материалы, рис. S2), полученная методом термогравиметрического анализа, указывает на начало заметного разложения соединения лишь при приближении к температуре плавления (>530 K). Этот вывод соответствует литературным данным [22]: для L-триптофана т. пл. 555 K (разл.).

В масс-спектре L-триптофана зарегистрированы два основных пика с т/z 204, 130, относящиеся к молекулярному иону $[C_{11}H_{12}N_2O_2]^+$ ($[M]^+$) и к фрагментному иону $[C_9H_8N]^+$, представляющему собой ионизованный углеводородный радикал аминокислоты ($[R]^+$). Количество других фрагментных ионов в масс-спектре невелико, ионов с большими массами, чем у молекулярного иона, не обнаружено. Масс-спектр качественно согласуется с данными базы NIST [23], относящимися к более высокой энергии электронов 70 эВ. Для основных ионов измерены кривые эффективности ионизации (рис. 2), и методом исчезающего тока с использованием в качестве стандарта энергии ионизации молекулы H₂O (12.621±0.002 эВ [23]) определены энергии появления ионов: 9.0±0.5 эВ $([R]^+)$ и 7.7±0.5 эВ $([M]^+)$. Последняя из этих величин согласуется с энергией ионизации молекулы L-триптофана (7.07-7.34 [13], 7.27-7.62 [12], 7.3±0.2 [24], 7.8±0.1 эВ [25]). На основе представ-

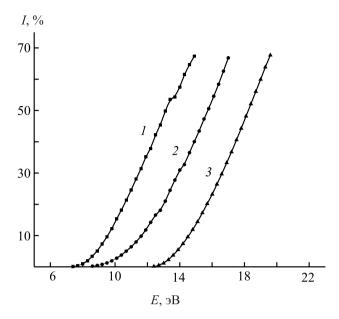


Рис. 2. Кривые эффективности ионизации: $I - [M]^+$, $2 - [R]^+$, $3 - \text{H}_2\text{O}^+$.

ленных данных сделан вывод о том, что в изученном диапазоне температур L-триптофан сублимируется конгруэнтно в форме мономерных молекул.

Давление p насыщенного пара L-триптофана определено классическим эффузионным методом по уравнению Герца–Кнудсена (4).

$$p = \frac{\Delta m}{\Delta t} \frac{1}{sC} \sqrt{\frac{2\pi RT}{M}}.$$
 (4)

Здесь Δm — убыль массы вследствие эффузии вещества за время испарения Δt , s — геометрическая площадь эффузионного отверстия, C — коэффициент Клаузинга, R — универсальная газовая постоянная, T — температура, M — молярная масса.

В эффузионном эксперименте применяли ячейку 2 (см. Экспериментальную часть). Эффективная площадь эффузии sC определена в экспериментах с цинком (справочное давление [26]). Усредненное значение $sC = (3.40\pm0.66)\times10^{-8}$ м² рассчитано на основе значений 3.27×10^{-8} (673 K), 3.98×10^{-8} (637 K), 3.37×10^{-8} (661 K) и 2.99×10^{-8} м² (621 K).

В эксперименте с L-триптофаном, проведенном при 485 K, найдены параметры $\Delta m = (1.3\pm0.1)\times 10^{-6}$ кг и $\Delta t = (2.340\pm0.036)\times10^4$ с. Молярная мас-

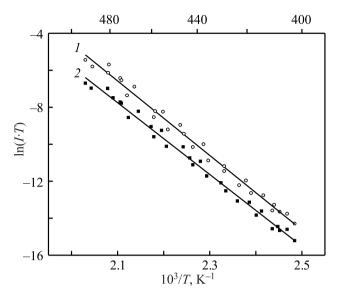


Рис. 3. Температурная зависимость ионных токов (серия 3). $I - \ln(I([R]^+)T) = -(20140\pm394)/T + (35.718\pm0.891), <math>2 - \ln(I([M]^+)T) = -(19409\pm353)/T + (33.006\pm0.799)$.

са L-триптофана 0.20423 кг/моль. Расчет по уравнению (4) дает величину давления $(5.76\pm1.65)\times10^{-1}$ Па. Полученная величина p использована для калибровки масс-спектрометра, т. е. для определения отношения k/σ , входящего в уравнение (5).

$$p = \frac{k}{\sigma} IT. \tag{5}$$

Здесь k — константа чувствительности масс-спектрометра, I — полный ионный ток, T — температура, σ — полное сечение ионизации молекулы.

Калибровку выполняли только для серий 2 и 3 (см. Экспериментальную часть), в которых измерялись оба иона $[M]^+$ и $[R]^+$. На этой основе мог быть корректно рассчитан полный ионный ток с учетом полного вклада всех пиков в соответствии с масс-спектром (рис. 2). В результате конверсии произведений IT в давления рекомендовано уравнение (6) давления L-триптофана для температурного интервала 395–493 К.

$$ln(p, \Pi a) = -(19943\pm304)/T + (40.568\pm0.688).$$
 (6)

Энтальпия сублимации при средней температуре интервала измерений, $\Delta_{\text{subl}}H^{\circ}(T_{\text{m}})$, определена из уравнения Клапейрона–Клаузиуса, представленного в интегральной линеаризованной форме (7).

Conug	ATV TV	T V	$\Delta_{ m subl} H^{\circ}($	$(T_{ m m})$, кДж/моль $^{ m a}$	A 119(209.15) william/years	
Серия	ΔT , K	T _m , K	$I([R]^+)$	$I([R]^+)+I([M]^+)$	$\Delta_{\text{subl}}H^{\circ}(298.15)$, кДж/моль	
			Данная	я работа		
1	395–489	437	166.4±1.8			
2	404–472	442	166.5±3.0	$165.7\pm2.8\ (-0.8)^6$		
3	403-493	442	167.4±3.3	$165.7\pm3.2\ (-1.7)^6$		
4	398–474	440	167.5±1.2			
5	421–482	450	168.5±2.7			
Среднее	395–493	442	167.2±1.1 ^B	166.0±1.1 ^г	167.5±1.6 ^д	
					166.6±8.6e	
			Данные ј	работы [4]	•	
	425–475	450	184.4±2.3 [™]		186.0±4.1 [™]	

Таблица 3. Энтальпии сублимации L-триптофана

$$ln(IT) = -\Delta_{sub}H^{\circ}(T_{m})/RT + C.$$
 (7)

Здесь I — ионный ток, T — температура, R — универсальная газовая постоянная, C — константа.

Произведение IT пропорционально давлению пара p, как следует из уравнения (5). Пересчет величины $\Delta_{\rm subl}H^{\circ}(T_{\rm m})$ к температуре 298.15 К выполняли по уравнению Кирхгофа (8). Описанная процедура известна как методика определения энтальпии сублимации по второму закону термодинамики.

$$\Delta_{\text{sub}}H^{\circ}(298.15 \text{ K}) = \Delta_{\text{sub}}H^{\circ}(T_{\text{m}}) - \Delta_{\text{sub}}[H^{\circ}(T_{\text{m}}) - H^{\circ}(298.15 \text{ K})].$$
 (8)

Температурные зависимости ионных токов $[M]^+$ (серии 2, 3) и $[R]^+$ (серии 1–5) измерялись при энергии ионизирующих электронов 40 эВ. Они представлены в форме $\ln(IT) = f(10^3/T)$ (рис. 3) для одной из серий в качестве примера. Угловые коэффициенты зависимостей для ионов $[M]^+$ и $[R]^+$ согласуются в пределах погрешностей, что подтверждает сделанный ранее вывод о происхождении данных ионов из единого молекулярного предшественника, а именно из молекулы L-триптофана.

В табл. 3 приведены результаты обработки данных. Отметим, что энтальпии сублимации, основанные на измерениях для доминирующего иона $[R]^+$, полученные в различных сериях и, в том числе, с различными ячейками 1 и 2 (см. Экспериментальную часть), согласуются. Для серий 2 и 3, в которых измерялись оба иона $[M]^+$ и $[R]^+$, также приведены величины, основанные на суммарных ионных токах (графа 5). Они систематически ниже (в среднем на ~1.2 кДж/моль) величин в графе 4, поскольку угловой коэффициент зависимости для $[M]^+$ немного ниже (рис. 3). В связи с тем, что измерения, основанные на суммарных ионных токах, более корректны, в качестве итогового мы приняли значение при температуре эксперимента $\Delta_{\text{subl}}H^{\circ}(442 \text{ K}) = 166.0\pm1.1 \text{ кДж/моль, полученное}$ усреднением данных в графе 4 и уменьшенное на 1.2 кДж/моль.

Пересчет величины энтальпии сублимации к температуре 298.15 К по уравнению (6) выполнен с термодинамическими функциями L-триптофана в состоянии идеального газа и в кристаллическом состоянии (табл. 2). Функции кристаллического соединения [27] были рассчитаны на основе экс-

^а Со знаком «±» дана стандартная погрешность, если не указано иное.

⁶ В скобках дано отклонение от значений в предыдущем столбце.

В Статистическая погрешность, рассчитанная по методу Стьюдента (доверительный интервал – 95%).

г Средняя величина, скорректированная на полные ионные токи (см. комментарий в тексте).

^д Погрешность учитывает статистическую погрешность и систематические погрешности в температуре и термодинамических функциях $H^{\circ}(T) - H^{\circ}(0)$.

^е Величина, полученная по 3 закону термодинамики; погрешность учитывает статистическую погрешность и систематические погрешности в давлении пара, температуре и термодинамических функциях.

^ж Погрешности величин приведены как в работе [4].

периментальных измерений теплоемкости. Табулированные в температурном диапазоне 5–370 К функции [27] были аппроксимированы нами уравнениями (2), (3) и экстраполированы к температуре $T_{\rm m}$. Предполагается, что экстраполяция не вносит существенной дополнительной погрешности в функции, поскольку распространяется на близкий и узкий интервал температур (см. Дополнительные материалы, рис. S3). Величина корректировки $\Delta_{\rm subl}[H^{\rm o}(T_{\rm m})-H^{\rm o}(298.15~{\rm K})]$ в уравнении (7) составила \sim 1.5 кДж/моль, что сопоставимо с оцениваемыми погрешностями в термодинамических функциях.

Как видно из табл. 3, определенная нами по методике второго закона термодинамики энтальпия сублимации при 298.15 К заметно ниже величины, найденной этим же методом на основе данных работы [4]. Наши измерения выполнены в более широком интервале температур, что существенно при обработке данных.

Рекомендованное давление L-триптофана [уравнение (6)] и имеющиеся термодинамические функции (табл. 2) позволили рассчитать энтальпию его сублимации по методике третьего закона термодинамики по уравнению (9).

$$\Delta_{\text{sub}} H^{\circ}(298.15 \text{ K}) = T \Delta_{\text{sub}} \Phi^{\circ}(T) - RT \ln(p/p^{\circ}) + \Delta_{\text{sub}} [H^{\circ}(T) - H^{\circ}(298.15 \text{ K})].$$
 (9)

Здесь $p^{\circ} = 10^5 \, \text{Па} - \text{стандартное давление}.$

Эта величина, равная 166.6 ± 8.6 кДж/моль, хорошо согласуется с полученной нами по второму закону величиной, что позволяет сделать вывод о надежности полученных нами результатов и рекомендовать значение с меньшей погрешностью, $\Delta_{\text{subl}}H^{\circ}(298.15\text{ K}) = 167.5\pm1.6$ кДж/моль.

Энтальпия сублимации, определенная ранее [4], по-видимому, заметно завышена. В связи с этим возникает вопрос о степени надежности энтальпий сублимации других ароматических аминокислот (L-фенилаланина, L-тирозина) [4] и необходимость повторного исследования этих аминокислот.

На основе рекомендованной энтальпии сублимации с привлечением литературных данных по энтальпии образования L-триптофана в кристаллическом состоянии, $\Delta_f H^{\circ}(\text{L-try, cr, 298.15 K}) = -414.2\pm2.0 \ кДж/моль [27], рассчитана энтальпия образования данного соединения в состоянии иде-$

ального газа: $\Delta_f H^{\circ}(L-try, g, 298.15 \text{ K}) = -246.7\pm2.6$ кДж/моль. Она хорошо согласуется с величиной -247.6 ± 5.0 кДж/моль, рассчитанной методом изодесмических реакций [28].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Расчеты структуры и молекулярных параметров (межъядерных расстояний и частот колебаний) L-триптофана выполнены в рамках теории функционала электронной плотности при помощи гибридного обменно-корреляционного функционала B3LYP [29, 30] с использованием корреляционно-согласованных валентно-трехэкспонентных базисных наборов Даннинга сс-рVTZ [31] в среде Gaussian03 [32].

Использован магнитный масс-спектрометр с ординарной фокусировкой МИ1201 (ПО «Электрон»), модифицированный для высокотемпературных исследований и оснащенный испарителем с эффузионной ячейкой Кнудсена. Комбинированный источник ионов позволяет в общем случае проводить анализ как нейтральных (режим ионизации электронами), так и заряженных (режим термоионной эмиссии) компонентов пара. В ходе исследований установлено, что термоионная эмиссия для молекулярных кристаллов (в частности, для аминокислот) не характерна, и поэтому в настоящей работе изучался молекулярный состав пара в режиме ионизации электронами. Подробное описание установки и ее схематическое представление даны ранее [33]. В рамках настоящего исследования применялись цилиндрические односекционные молибденовые эффузионные ячейки (см. ниже), которые нагревали тепловым излучением проволочной вольфрам-рениевой печи сопротивления. Температуру измеряли стандартной вольфрам-рениевой (W/Re20-W/Re5) термопарой, приваренной точечной сваркой к дну эффузионной ячейки. Калибровку термопары проводили по точкам плавления чистых металлов (Ag, Li); предельная абсолютная погрешность измерения температуры оценивается в ± 3 K.

Молекулярные формы ионизировали электронами, эмитируемыми с вольфрамового ленточного катода. Энергия электронов изменялась от 3 до 100 эВ. Система регистрации состояла из вторично-электронного умножителя Hamamatsu R595 (Hamamatsu Photonics), работающего в режиме из-

мерения прямого тока, и пикоамперметра Keithley 6485 (Tektronix). Чувствительность системы регистрации 10^{-18} A.

Исследуемый препарат L-триптофана имел чистоту ≥0.99% (Sigma Aldrich). Образцы загружали в эффузионные ячейки двух различных размеров. Ячейку 1 с размерами 20×10 мм (внутренние высота×диаметр) и диаметром эффузионного отверстия 0.5 мм (отношение площадей испарения и эффузии около 400) использовали в масс-спектрометрических экспериментах (загрузки 1-4). Ячейку 2 с размерами 10×5 мм и диаметром отверстия 0.2 мм (отношение площадей испарения и эффузии около 600) использовали в масс-спектрометрическом эксперименте (загрузка 5) и в эффузионных экспериментах с количественным испарением навески. Ячейка 2 плотно вставляется в открытую ячейку 1, что обеспечивает более локализованную и однородную изотермическую зону.

Сублимацию L-триптофана изучали в диапазоне температур 395-493 К. Всего выполнено 5 серий измерений, в каждой из которых использовали свежую порцию аминокислоты. Нагрев и стабилизация температуры в первой точке измерений занимала около 2 ч, после чего происходило понижение или повышение температуры с шагом 5–10 К. Установление равновесия на каждом шаге занимало 15-30 мин, о чем судили по неизменности ионных токов во времени. В большинстве серий при проведении циклов нагревания и охлаждения существенного гистерезиса ионных токов не наблюдалось. Это позволяет сделать вывод о достижении термодинамического равновесия в эффузионной ячейке. Надежность получаемых результатов проверяли по сублимации высокочистого цинка (0.999999%, Chempur). Из наклона температурной зависимости ионного тока $I(Zn^+)$, измеренной в интервале температур 461-600 К, получена усредненная в 5 сериях величина энтальпии сублимации цинка $\Delta_{\rm s}H^{\rm o}(531~{\rm K})=127\pm$ 4 кДж/моль, которая находится в согласии с величиной 129.1 кДж/моль (при той же температуре), взятой из базы данных ИВТАНТЕРМО [26].

Для выполнения термического анализа использован прибор синхронного термического анализа STA 449 F3 Jupiter (Netzsch), откалиброванный и протестированный в соответствии со стандартными требованиями, описанными в руководстве к

прибору. Навеску помещали в закрытый тигель из Al_2O_3 . Измерения проводили в диапазоне температур 300–773 К. Использован режим нагрева со скоростью 5 град/мин в атмосфере аргона.

Для измерения ИК спектров поглощения и отражения порошкообразного L-триптофана использован Фурье-спектрометр с приставкой диффузионного отражения Tensor 27 (Bruker Optics). Спектральный диапазон прибора 400–4000 см⁻¹.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Моталов Владимир Борисович, ORCID: https://orcid.org/0000-0003-1504-3022

Дунаев Анатолий Михайлович, ORCID: https://orcid.org/0000-0002-3399-0341

Дунаева Валерия Валерьевна, ORCID: https://orcid.org/0000-0001-6281-178X

Кудин Лев Семенович, ORCID: https://orcid. org/0000-0003-1241-0683

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы выражают признательность Е.В. Тюниной (Институт химии растворов РАН им. Г.А. Крестова) за предоставление препарата L-триптофана, Н.А. Ермолаевой и Л.Б. Смирновой (Центр коллективного пользования Ивановского государственного химико-технологического университета) за регистрацию ИК спектров и выполнение термогравиметрического анализа образцов.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Научное исследование выполнено при поддержке Ивановского государственного химико-технологического университета (грант № 04-ISUCT/1-21).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Дополнительные материалы для этой статьи доступны по doi 10.31857/S0044460X21100036 для авторизованных пользователей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Svec H.J., Clyde D.D. // J. Chem. Eng. Data. 1965. Vol. 10. N 2. P. 151. doi 10.1021/je60025a024
- de Kruif C.G., Voogd J., Offringa J.C.A. // J. Chem. Thermodyn. 1979. Vol. 11. N 7. P. 651. doi 10.1016/0021-9614(79)90030-2
- Sabbah R., Minadakis C. // Thermochim. Acta. 1981.
 Vol. 43. N 3. P. 269. doi 10.1016/0040-6031(81)85184-2
- Tyunina V.V., Krasnov A.V., Tyunina E.Yu., Badelin V.G., Girichev G.V. // J. Chem. Thermodyn. 2014.
 Vol. 74. P. 221. doi 10.1016/j.jct.2014.02.003
- Tyunina V.V., Krasnov A.V., Tyunina E.Yu., Badelin V.G., Rybkin V.V. // J. Chem. Thermodyn. 2019. Vol. 135. P. 287. doi 10.1016/j.jct.2019.04.006
- 6. Štejfa V., Pokorný V., Miranda C.F.P., Fernandes Ó.O.P., Santos L.M.N.B.F. // ChemPhysChem. 2020. Vol. 21. N 9. P. 938. doi 10.1002/cphc.202000078
- Drowart J., Chatillon C., Hastie J., Bonnell D. // Pure Appl. Chem. 2005. Vol. 77. N 4. P. 683. doi 10.1351/ pac200577040683
- 8. *Sainio E.-L.*, *Pulkki K.*, *Young S.N.* // Amino Acids. 1996. Vol. 10. N 1. P. 21. doi 10.1007/BF00806091
- 9. Richard D.M., Dawes M.A., Mathias C.W., Acheson A., Hill-Kapturczak N., Dougherty D.M. // Int. J. Tryptophan Res. 2009. Vol. 2. P. 45. doi 10.4137/ijtr. s2129
- Wright L.R., Borkman R.F. // J. Am. Chem. Soc. 1980.
 Vol. 102. N 20. P. 6207. doi 10.1021/ja00540a006
- Kishor Sh., Dhayal S., Mathur M., Ramaniah L.M. // Mol. Phys. 2008. Vol. 106. N 19. P 2289. doi 10.1080/00268970802422577
- Close D.M. // J. Phys. Chem. A. 2011. Vol. 115. N 13. P. 2900. doi 10.1021/jp200503z
- 13. *Dehareng D., Dive G. //* Int. J. Mol. Sci. 2004. Vol. 5. N 11. P. 301. doi 10.3390/i5110301
- Ramaniah L.M., Chakrabarti A., Kshirsagar R.J., Kamal C., Banerjee A. // Mol. Phys. 2011. Vol. 109. N 6. P. 875. doi 10.1080/00268976.2011.558027
- Baek K.Y., Fujimura Y., Hayashi M., Lin S.H., Kim S.K. // J. Phys. Chem. (A). 2011. Vol. 115. N 34. P. 9658. doi 10.1021/jp200826z
- Kaczor A., Reva I.D., Proniewicz L.M., Fausto R. // J. Phys. Chem. (A). 2007. Vol. 111. N 15. P. 2957. doi 10.1021/jp070097c
- Sanz M.E., Cabezas C., Mata S., Alonso J.L. // J. Chem. Phys. 2014. Vol. 140. N 20. P. 204308. doi 10.1063/1.4876001
- Yuan Y., Mills M.J.L., Popelier P.L.A., Jensen F. // J. Phys. Chem. (A). 2014. Vol. 118. N 36. P. 7876. doi 10.1021/jp503460m
- 19. Крауклис И.В., Тулуб А.В., Штыров А.А. // ЖСХ. 2017. Т. 58. № 7. С. 1305; Krauklis I.V., Tulub A.V.,

- Shtyrov A.A. // J. Struct. Chem. 2017. Vol. 58. N 7. P. 1263. doi 10.1134/S0022476617070010
- 20. *Dunaeva V.V., Girichev G.V., Giricheva N.I.* // ChemChemTech. 2020. Vol. 63. N 3. P. 37. doi 10.6060/ivkkt.20206303.6112
- Chao J., Hall K.R., Marsh K.N., Wilhoit R.C. // J. Phys. Chem. Ref. Data 1986. Vol. 15. N 4. P. 1369. doi 10.1063/1.555769
- 22. *Lide D.R.* CRC Handbook of Chemistry and Physics. Boca Raton: CRC Press, 2007. P. 3.
- 23. NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69 / Eds P.J. Linstrom, W.G. Mallard, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 20899. doi 10.18434/T4D303
- 24. Wilson K.R., Jimenez-Cruz M., Nicolas C., Belau L., Leone S.R., Ahmed M. // J. Phys. Chem. (A). 2006. Vol. 110. N 6. P. 2106. doi 10.1021/jp0543734
- Plekan O., Feyer V., Richter R., Coreno M., Prince K.C. // Mol. Phys. 2008. Vol. 106. N 9–10. P. 1143. doi 10.1080/00268970801974875
- Belov G.V., Iorish V.S., Yungman V.S. // CALPHAD: Comput. Coupling Phase Diagrams Thermochem. 1999.
 Vol. 23. N 2. P. 173. doi 10.1016/S0364-5916(99)00023-1
- 27. Lukyanova V.A., Druzhinina A.I., Pimenova S.M., Ioutsi V.A., Buyanovskaya A.G., Takazova R.U., Sagadeyev E.V., Gimadeev A.A. // J. Chem. Thermodyn. 2017. Vol. 105. P. 44. doi 10.1016/j.jct.2016.09.041
- 28. *Dorofeeva O.V., Ryzhova O.N.* // J. Phys. Chem. (A). 2014. Vol. 118. N 19. P. 3490. doi 10.1021/jp501357y
- 29. *Kim K., Jordan K.D.* // J. Phys. Chem. 1994. Vol. 98 N 40. P. 10089. doi 10.1021/j100091a024
- Stephens P.J., Devlin F.J., Chabalowski C.F., Frisch M.J. // J. Phys. Chem. 1994. Vol. 98. N 45. P. 11623. doi 10.1021/j100096a001
- 31. *Dunning T.H. Jr.* // J. Chem. Phys. 1989. Vol. 90. P. 1007. doi 10.1063/1.456153
- 32. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Montgomery Jr. J.A., 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 T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Klene M., Li X., Knox J.E., Hratchian H.P., 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., 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 03, Revision C.02, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.

 Pogrebnoi A.M., Kudin L.S., Kuznetsov A.Yu., Butman M.F. // Rapid Commun. Mass Spectrom.
 1997. Vol. 11. N 14. P. 1536. doi 10.1002/ (SICI)1097-0231(199709)11:14%3C1536::AID-RCM31%3E3.0.CO;2-D

Vapor Pressure and Sublimation Thermodynamics of L-Tryptophan

V. B. Motalov*, M. A. Korobov, A. M. Dunaev, V. V. Dunaeva, and L. S. Kudin

Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Ivanovo, 153000 Russia *e-mail: v.motalov@gmail.com

Received June 8, 2021; revised July 6, 2021; accepted July 13, 2021

The sublimation of L-tryptophan was studied by high-temperature mass spectrometry in the temperature range of 395-493 K. It was found that the compound evaporates congruently in the form of monomeric molecules. For the first time, the Knudsen method was used to determine the saturated vapor pressure at T 485 K, which, in combination with mass spectrometric data, made it possible to recommend the pressure equation $\ln(p, Pa) = -(19943\pm304)/T + (40.568\pm0.688)$, which is related to the studied interval. The enthalpy of sublimation was determined by the techniques of the 2nd and 3rd laws of thermodynamics to be equal to 167.5 ± 1.6 kJ/mol at 298.15 K.

Keywords: L-tryptophan, Knudsen method, high-temperature mass spectrometry, vapor pressure, sublimation enthalpy

К 90-летию со дня рождения А.В. Суворова

УДК 547.622

ПРОЧНОСТЬ ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНОЙ ВОДОРОДНОЙ СВЯЗИ В БИФЕНИЛ-2-ИЛМЕТАНОЛЕ И БИФЕНИЛ-4-ИЛМЕТАНОЛЕ

© 2021 г. А. А. Самаров^{а,*}, С. П. Веревкин^{b,c}

^а Санкт-Петербургский государственный университет, Университетская наб. 7–8, Санкт-Петербург, 199034 Россия ^b Центр компетенции CALOR, Университет Ростока, Росток, 18059 Германия ^c Самарский государственный технический университет, Самара, 443001 Россия *e-mail: samarov@yandex.ru

> Поступило в Редакцию 25 июня 2021 г. После доработки 4 июля 2021 г. Принято к печати 7 июля 2021 г.

Абсолютное давление пара над твердыми и жидкими бифенил-2-илметанолом и бифенил-4-илметанолом измерены методом транспирации. Стандартные молярные энтальпии испарения/сублимации получены из температурной зависимости давления пара. Стандартная молярная энтальпия плавления бифенил-2-илметанола измерена с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии. Проведен сравнительный анализ литературных данных о фазовых переходах твердое тело—газ, жидкость—газ и твердое тело—жидкость и собственных экспериментальных результатов на основании соотношения структура—свойство и квантово-химических расчетов. Высокоуровневые квантово-химические методы G3MP2 и G4 использованы для оценки соответствия между экспериментальными и теоретическими результатами. Конформационный анализ бифенил-2-илметанола показал возможность образования водородной связи между гидроксильной группой и ароматическим циклом. Прочность внутримолекулярной водородной связи в бифенил-2-илметаноле и бифенил-4-илметаноле оценена с помощью термохимических и квантово-химических расчетов.

Ключевые слова: давление пара, энтальпия испарения, энтальпия сублимации, энтальпия плавления, энтальпия образования, квантово-химические расчеты, внутримолекулярная водородная связь

DOI: 10.31857/S0044460X21100048

Внутримолекулярные водородные связи играют важную структурную и функциональную роль в биологических и синтетических молекулярных системах [1]. Качественное проявление внутримолекулярной водородной связи обычно обнаруживается с помощью инфракрасной спектрометрии. Например, в ИК спектрах бензилового спирта в CCl_4 проявляются полосы поглощения свободных функциональных групп О–H (3635 см $^{-1}$) и группы О–H, участвующей во внутримолекулярной водородной связи $OH\cdots\pi$ между атомом водорода функ-

циональной группы и π электронами бензольного кольца (3615 см⁻¹) [2].

Бифенил-2-илметанол и бифенил-4-илметанол аналогичны бензиловому спирту по форме молекул (схема 1). Инфракрасные спектры бифенил-2-илметанола также указывают на образование внутримолекулярной водородной связи [3]. Анализ ИК спектров различных конформеров бифенил-2-илметанола, для которых характерны разные комбинации углов взаимной ориентации бензольных колец друг относительно друга и ги-

Схема 1.

бензиловый спирт

бифенил-2-илметанол

бифенил-4-илметанол

дроксиметильной группы относительно бензольного кольца, позволил сделать вывод, что образование водородных связей приводит не только к укорочению межмолекулярных связей, но и к увеличению угла между бензольным циклом и гидроксиметильной группой [3].

Количественная оценка внутримолекулярных водородных связей – сложная задача [4]. Для оценки прочности внутримолекулярной водородной связи в гидроксиметилзамещенных бифенилах мы изучили термохимические свойства этих соединений.

Давление паров и термодинамика сублимации/испарения. Экспериментальные температурные зависимости давления паров p_i бифенил-2-илметанола и бифенил-4-илметанола, измеренные методом транспирации, описываются корреляционным уравнением (1) [5].

$$R\ln(p_i/p_{\text{ref}}) = a + \frac{b}{T} + \Delta_{\text{cr,l}}^{\text{g}} C_{\text{p,m}}^{\circ} \ln\left(\frac{T}{T_0}\right). \tag{1}$$

Здесь R 8.31446 Дж/(К·моль) — молярная газовая постоянная; эталонное давление $p_{\rm pref}$ 1 Па; a и b — настраиваемые параметры; $\Delta_{\rm cr,l}^{\rm g} C_{\rm p,m}^{\rm o}$ — разность молярных теплоемкостей газовой и кристаллической

(или жидкой) фаз соответственно (табл. 1); произвольная температура T_0 298.15 K.

Экспериментальные абсолютные давления p_i , стандартные молярные энтальпии сублимации/испарения и стандартные молярные энтропии сублимации/испарения приведены в табл. 2.

Уравнение (2) использовали для определения энтальпий сублимации/испарения бифенилилметанолов по экспериментальным температурным зависимостям давления пара, измеренным нами. Энтропии сублимации/испарения при температурах T (табл. 2) получены с использованием уравнения (3), p_0 0.1 МПа. Коэффициенты a и b в уравнении (1), а также значения $\Delta_{\rm cr,l}^{\rm g} H_{\rm m}^{\rm o}(T)$ и $\Delta_{\rm cr,l}^{\rm g} S_{\rm m}^{\rm o}(T)$ см. в табл. 2.

$$\Delta_{\text{cr.I}}^{g} H_{\text{m}}^{\text{o}}(T) = -b + \Delta_{\text{cr.I}}^{g} C_{\text{p,m}}^{\text{o}} T,$$
 (2)

$$\Delta_{\text{cr,I}}^{g} S_{\text{m}}^{o}(T) = \Delta_{\text{cr,I}}^{g} H_{\text{m}}^{o} / T + R \ln(p_{i}/p^{0}).$$
 (3)

Суммарная неопределенность определения энтальпий сублимации/испарения включает в себя следующие неопределенности: экспериментальные условия транспирации, неопределенность давления пара и неопределенности, связанные с поддержанием температуры 298.15 К [5, 9]. Свод-

Таблица 1. Величины молярных теплоемкостей $C_{p,m}^{\circ}$ (кристалла или жидкости) и разностей теплоемкостей $\Delta_{\mathrm{cr,l}}^{\mathrm{c}}C_{p,m}^{\circ}$ при 298.15 К

Соединение	<i>C</i> _{p,m} (cr), Дж/(моль·К)	$-\Delta^{\rm g}_{{ m cr,l}} C^{\circ}_{ m p,m}, \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \$	$C_{p,m}^{\circ}(l),$ Дж/(моль·К) ^б	$-\Delta_{\overline{l}}^{s}C_{p,m}^{\circ},$ Дж/(моль·K) a
Бифенил-2-илметанол	269±11 [6]	41.1	332.7	97.1
Бифенил-4-илметанол	256±3 [6]	39.2	332.7	97.1

^а Оценено эмпирическим методом [7].

б Оценено методом групповых вкладов [8].

Таблица 2. Результаты метода транспирации: абсолютное давление пара p_i , стандартная молярная энтальпия сублимации/испарения $\Delta_{cr}^g {}_{l} S_{m}^o$ и стандартная молярная энтропия сублимации/испарения $\Delta_{cr}^g {}_{l} S_{m}^o$

суолимации/испарения $\Delta_{\text{cr,I}}^{\text{cr,II}}$ и стандартная молярная энтропия суолимации/испарения $\Delta_{\text{cr,IS}}$								
T, K ^a	<i>т</i> , мг ^б		$T_{\rm a},{ m K}^{\scriptscriptstyle \Gamma}$		p_i , Па $^{\mathrm{Д}}$	$u(p_i,),$ Па $^{\mathrm{e}}$	$\Delta_{\mathrm{cr,l}}^{\mathrm{g}}H_{\mathrm{m}}^{\circ}(T),$ кДж/моль	$\Delta^{\mathrm{g}}_{\mathrm{cr,l}}S^{\circ}_{\mathrm{m}}(T),$ Дж/(моль·К)
Бифенил-2-илметанол, $\Delta_{\rm r}^{\rm s}H_{\rm m}^{\circ}$ (298.15 K) = (88.5±1.2) кДж/моль								
$\ln(p_i/p_{\text{ref}}) = \frac{367.2}{R} - \frac{117488.5}{RT} - \frac{97.1}{R} \ln \frac{T}{298.15}$								
328.3	1.68	42.46	293.2	2.54	0.95	0.03	85.6	164.7
333.2	0.95	13.50	293.2	7.36	1.68	0.05	85.2	164.2
338.3	1.67	16.32	293.2	7.36	2.45	0.07	84.7	162.0
343.2	1.74	10.80	293.2	5.40	3.84	0.10	84.2	160.8
348.3	1.84	7.609	293.2	7.36	5.78	0.17	83.7	159.1
353.2	2.01	2.250	293.2	5.40	8.87	0.25	83.2	155.2
358.4	1.78	5.400	293.2	5.40	13.47	0.36	82.7	158.0
363.4	1.84	3.150	293.2	5.40	19.46	0.51	82.2	156.7
368.2	1.82	1.575	293.2	5.40	27.60	0.72	81.7	153.9
370.8	1.85	1.310	293.2	2.54	33.64	0.87	81.5	153.3
374.1	1.79	1.014	293.2	2.54	42.03	1.08	81.1	152.4
375.9	1.90	0.972	293.2	2.54	46.50	1.19	81.0	151.7
	•	Бифе	нил-4-илмє	етанол, $\Delta_{\mathrm{cr}}^{\mathrm{g}}H_{\mathrm{r}}^{\mathrm{g}}$	(298.15 K)	$= (115.6 \pm 2)$	2.3) кДж/моль	
			$ln(p_i/p_{ref})$	$=\frac{435.9}{R}-\frac{14}{R}$	+//00.3 _ 4	$\frac{1.1}{200.1}$ ln $\frac{1}{200.1}$		
				K	KI	K 298.1	15	
333.4	0.55	123.3	293.2	6.89	0.11	0.01	114.2	228.2
336.4	0.71	102.4	293.2	6.89	0.16	0.01	114.1	228.4
343.3	0.56	34.47	293.2	6.89	0.39	0.01	113.8	227.9
348.3	0.51	17.24	293.2	6.89	0.71	0.02	113.6	227.5
353.3	0.68	13.79	293.2	6.89	1.18	0.03	113.4	226.6
358.2	0.67	8.158	293.2	6.89	1.96	0.05	113.2	225.8
363.3	0.69	4.596	293.2	6.89	3.60	0.10	113.0	225.9
368.2	0.66	2.873	293.2	6.89	5.52	0.16	112.7	224.7
373.3	0.66	1.724	293.2	6.89	9.07	0.25	112.5	224.1
376.3	0.82	1.724	293.2	6.89	11.35	0.31	112.4	223.3

 $[\]overline{a}$ Температура насыщения, u(T) 0.1 К.

ка значений стандартных молярных энтальпий сублимации/испарения бифенил-2- и 4-илметанолов приведена в табл. 3.

$$\begin{split} & \Delta_{\rm l}^{\rm g} H_{\rm m}^{\rm o}(298.5~{\rm K}), \, \kappa \text{Дж/моль} \\ & = \Delta_{\rm l}^{\rm g} H_{\rm m}^{\rm o}(T_{\rm исп}, {\rm K}) - (\Delta_{\rm l}^{\rm g} C_{\rm p,m}^{\rm o})[(T_{\rm исп}, {\rm K}) - 298.5~{\rm K}]. \end{split} \tag{4}$$

^б Масса перенесенного образца, конденсированного при 273 К.

^в Объем азота, u(V) 0.005 дм³, используемый для переноса образца массой m, u(m) 0.0001 г.

 $^{^{\}Gamma}$ $T_{\rm a}$ — температура, при которой измеряли расход газа мыльно-пленочным расходомером.

 $^{^{\}rm J}$ Давление пара при температуре T, рассчитанное с помощью итерационной процедуры из величины m и остаточного давления пара при температуре конденсации.

^е Неопределенность $u(p_i, \Pi a) = 0.005 + 0.025(p_i, \Pi a)$ для давлений ниже 5 Па и $u(p_i, \Pi a) = 0.025 + 0.025(p_i, \Pi a)$ для давлений от 5 до 3000 Па. Неопределенности значений T, V, p, m и $\Delta_{\text{сr},l}^{\text{g}}H_{\text{m}}^{\text{o}}$ – это стандартные неопределенности при доверительной вероятности 0.95 и k = 2, рассчитанные в соответствии с описанной процедурой [5, 9]. Стандартная неопределенность определения энтальпии сублимации/испарения $u(\Delta_{\text{cr},l}^{\text{g}}H_{\text{m}}^{\text{o}})$ включает неопределенности за счет экспериментальных условий транспирации, неопределенности давления пара, неопределенности, связанные с корреляционным уравнением и поддержанием температуры 298.15 К.

Таблица 3. Энтальпии сублимации/испарения бифенил-2- и 4-илметанола

Соединение	Ma	Диапазон Т, К	$\Delta_{\mathrm{cr,l}}^{\mathrm{g}}H_{\mathrm{m}}^{\circ}(T_{\mathrm{uch}})$	$\Delta_{\rm cr,l}^{\rm g} H_{\rm m}^{\rm o} (298.15 \ {\rm K})^{\rm f}$	Ссылка
Бифенил-2-илметанол (l)	С	326.2	85.6±0.6	88.3±1.0 ^B	[6]
	T	328.3–375.9	83.3±1.1	88.5±1.2	Данная работа
				88.4±0.8 г	
Бифенил-2-илметанол (cr)	K	317.3 д	107.9±1.7	108.6±1.8	[6]
	K	314.6 д	106.0±1.4	106.7±1.5	[6]
	PhT			106.7±1.3	табл. 4
				$107.3 \pm 0.9^{\circ}$	
Бифенил-4-илметанол (cr)	C	348.6	105.7±1.7	(107.1 ± 1.8)	[6]
	T	333.4–376.3	113.3±2.2	115.6±2.3	Данная работа
Бифенил-4-илметанол (1)	PhT			93.1±2.7	табл. 4
2-Метилбифенил				65.3±0.4	[10]
4-Метилбифенил				69.4±0.4	[10]
2-Этилбифенил				65.2±0.6	[11]
4-Этилбифенил				71.9±1.3	[12]

^а Методы: С – микрокалориметрия Кальве, Т – метод транспирации, К – эффузионный метод Кнудсена, PhT – рассчитанная по фазовым переходам разница между энтальпиями сублимации и плавления, приведенная в табл. 4.

Энтальпия испарения бифенил-2-илметанола $\Delta_{H_m}^{\text{o}}$ (298.15 K) = 88.5±1.2 кДж/моль (табл. 2), измеренная нами, хорошо согласуется с величиной $H_{\rm m}^{\circ}(298.15~{\rm K}) = 88.3 \pm 1.0~{\rm кДж/моль}$ (табл. 3), непосредственно измеренной калориметрическим методом [6]. Энтальпия сублимации $\Delta_{\rm cr.l}^{\rm g} H_{\rm m}^{\rm o}(298.15~{\rm K}) =$ $88.5 + 18.2 = 106.7 \pm 1.3$ кДж/моль (табл. 4), рассчитанная на основе полученного результата для энтальпии испарения и энтальпии плавления, $\Delta_{\rm cr}^{\rm l} H_{\rm m}^{\rm o}(298.15~{\rm K}) = 18.2 \pm 0.4~{\rm кДж/моль}~{\rm в}~{\rm пределах}$ экспериментальной неопределенности (табл. 3) согласуется с результатами измерений методом Кнудсена [6]. Чтобы достигнуть большей надежности, мы рассчитали средневзвешенное значение $\Delta_{cr}^g H_m^o(298.15 \text{ K}) = 107.1 \pm 0.9 \text{ кДж/моль, которое}$ было рекомендовано для термохимических расчетов (неопределенность была принята в качестве весового коэффициента).

$$\begin{split} & \Delta_{\rm cr}^{\rm l} H_{\rm m}^{\rm o}(298.5~{\rm K}), \, \kappa \text{Дж/моль} \\ &= \Delta_{\rm cr}^{\rm l} H_{\rm m}^{\rm o}(T_{\rm плав}, {\rm K}) - (\Delta_{\rm cr}^{\rm g} C_{\rm p,m}^{\rm o})[(T_{\rm плав}, {\rm K}) - 298.5~{\rm K}]. \end{split} \label{eq:delta_cross}$$

Энтальпия сублимации $\Delta_{\rm cr}^{\rm g} H_{\rm m}^{\rm o}(298.15~{\rm K}) = 115.6\pm2.3~{\rm кДж/моль}$ (табл. 2) для бифенил-4-илметанола, измеренная нами, не согласуется с величиной $\Delta_{\rm cr}^{\rm g} H_{\rm m}^{\rm o}(298.15~{\rm K}) = 107.3\pm1.8~{\rm кДж/моль}$ (табл. 3), непосредственно измеренной калориметрическим методом [6]. Чтобы подтвердить полученный результат, мы рассчитали энтальпию испарения $\Delta_{\rm F}^{\rm e} H_{\rm m}^{\rm o}(298.15~{\rm K}) = 115.6 - 22.5 = 93.1\pm2.7~{\rm кДж/моль}$ (табл. 4), исходя из полученных нами

⁶ Неопределенности в энтальпиях испарения и сублимации выражаются в виде расширенной неопределенности (доверительная вероятность 0.95 при k=2). Она включает неопределенности, связанные с экспериментальными условиями и подгоночным уравнением, с определением давления паров, и неопределенность пересчета сублимации/энтальпий испарения на стандартную температуру 298.15 K [5, 9].

^в Экспериментальные энтальпии испарения $\Delta_{\rm Hm}^{\rm eq}$, измеренные при $T_{\rm исn}$, были пересчитаны на температуру 298.15 К по уравнению (4) [7], в котором $\Delta_{\rm cr}^{\rm eq} C_{\rm p,m}^{\rm eq}$ и $\Delta_{\rm FC}^{\rm eq}$ взяты из табл. 4. Неопределенности пересчета энтальпий плавления с $T_{\rm пл}$ на стандартную температуру оценены в 30% от всей пересчетной поправки [13].

^г Средневзвешенное значение (за весовой коэффициент принималась погрешность). Погрешность определения энтальпии сублимации/испарения выражается как расширенная погрешность (доверительная вероятность 0.95 при k = 2). Величина в скобках была исключена при усреднении. Значения, выделенные жирным шрифтом, рекомендованы для термохимических расчетов.

^д Температурный интервал лежит между 313 и 323 K, но в оригинальной работе [6] конкретный интервал для каждой серии не указан.

 106.7 ± 1.3^{H}

115.6±2.3^B

 $\Delta_{\rm cr}^{\rm l} H^{\circ}_{\rm m}$, $\Delta_{\rm cr}^{\rm g} H_{\rm m}^{\rm o}$, $\Delta^{g}H_{m}^{\circ}$, $\Delta_{\rm rr}^{\rm l} H_{\rm m}^{\rm o}$ при $T_{\rm пп}$ кДж/моль^б кДж/моль кДж/моль T_{nn} , K Соединение кДж/моль при 298.15 К 2 3 5 6 Бифенил-2-илметанол 324.2±0.3 19.7±0.1 [14] 323.7±0.5 18.5±1.0 [15]

Таблица 4. Термодинамические параметры фазовых переходов гидроксиметилзамещенных бифенилова

 19.0 ± 0.2 19.6±0.1^B

 18.2 ± 0.4

22.5±1.4

88.5±1.2°

93.1±2.7e

323.1±0.3

 323.7 ± 0.3

 375.0 ± 0.3

Таблица 5. Термохимические данные для замещенных бифенилов (298.15 K, p° 0.1 МПа)^а

Соединение	$\Delta_{\mathrm{f}}H_{\mathrm{m}}^{\circ}(\mathrm{cr}),$ кДж/моль	$\Delta_{\mathrm{cr}}^{\mathrm{g}}H_{\mathrm{m}}^{\circ},$ кДж/моль $^{\mathrm{f}}$	$\Delta_{ m f} H^{ m o}_{ m m}({ m g})_{ m эксп},$ кДж/моль	$\Delta_{\mathrm{f}}H^{\circ}_{\mathrm{m}}(\mathrm{g})_{\mathrm{теор}},$ кДж/моль $^{\mathrm{B}}$
Бифенил (сг)	81.8±0.2 [18]	97.9±1.1 [18]	179.7±1.1	_
Бифенил-2-илметанол (сг)	-107.9 ± 3.7	106.7±1.3	-1.2±3.9	0.8±1.9
Бифенил-3-илметанол	_	_	_	-1.2±1.9
Бифенил-4-илметанол (cr)	-121.5±4.2 [6]	115.6±2.3	-5.9±4.8	-1.0±1.9

^а Неопределенности приняты равными удвоенному стандартному отклонению.

Бифенил-4-илметанол

величин энтальпии сублимации и энтальпии плавления $\Delta^{l}_{cr}H_{m}^{\circ}(298.15 \text{ K}) = 22.5 \pm 1.4 \text{ кДж/моль. Какой}$ результат предпочтительнее? Сравним энтальпию испарения $\Delta_m^{\rm SH} H_m^{\rm o}(298.15~{\rm K}) = 88.5 \pm 1.2~{\rm кДж/моль}$ (табл. 2) для бифенил-2-илметанола с энтальпией испарения $\Delta_{\rm H}^{\rm o}$ (298.15 K) = 93.1±2.7 кДж/моль (табл. 4) для бифенил-4-илметанола. Энтальпия испарения 2-замещенного бифенила значительно ниже, чем у 4-замещенного изомера. Такая же тенденция наблюдалась для аналогичных по структуре метил- и этилзамещенных изомеров (табл. 3). Сходство тенденций, наблюдаемых для бифенилов, замещенных метильной, этильной и гидроксиметильной группами, косвенно подтверждает полученные нами результаты для бифенил-4-илметанола. Этот вывод дополнительно подтвержден с помощью квантово-химических расчетов.

Подтверждение полученных экспериментальных результатов квантово-химическими расчетами. По общему признанию, квантово-химические композитные методы в настоящее время являются ценным инструментом для расчета теоретических стандартных молярных энтальпий образования в газовой фазе, $\Delta_t H_m^o(g, 298.15 \text{ K})$, с «химической точностью» (условно на уровне 4-5 кДж/моль) [16, 17]. Мы использовали методы G3MP2 и G4 для расчета теоретических величин $\Delta_{\rm f}H_{\rm m}^{\circ}({\rm g},\ 298.15\ {\rm K})$ бифенилметанолов с целью проверки наших экспериментальных результатов. Экспериментальные стандартные молярные энтальпии образования в кристаллической фазе, $\Delta_{\rm f}H_{\rm m}^{\rm o}$ (cr. 298.15), были определены ранее [6] (табл. 5). Энтальпии сублимации бифенилилметанолов, необходимые для получения экспе-

^{27.0±0.1 [14]} ^а Неопределенности представлены в виде расширенных неопределенностей (доверительная вероятность 0.95 при k=2).

⁶ Экспериментальные энтальпии плавления $\Delta_{cr}^{l}H_{m}^{o}$, измеренные при T_{nn} , приведены к 298.15 K с помощью уравнения (5) [7], в котором $\Delta_{\mathrm{cr}}^{\mathrm{g}}C_{\mathrm{p,m}}^{\mathrm{o}}$ и $\Delta_{\mathrm{IC},\mathrm{p,m}}^{\mathrm{g}}$ взяты из табл. 1. Неопределенности пересчета энтальпий плавления с $T_{\mathrm{пл}}$ на стандартную температуру оценена в 30% от всей пересчетной поправки [13].

в Средневзвешенное значение (с экспериментальной неопределенностью, используемой в качестве весового коэффициента).

Баличение, измеренное методом транспирации (табл. 2).

д Рассчитано как сумма величин в столбцах 4 и 5 данной таблицы.

е Рассчитано как разность величин в столбцах 6 и 4 данной таблицы.

^б Из табл. 3.

^в Среднее теоретическое значение, рассчитанное методами G3MP2 и G4 (табл. 6).

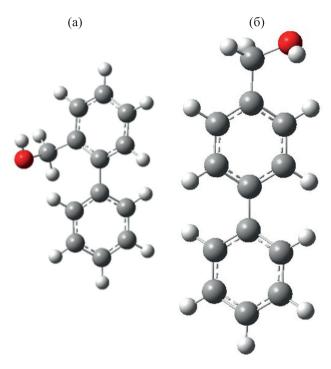


Рис. 1. Наиболее стабильные конформеры бифенил-2-илметанола (а) и бифенил-4-илметанола (б).

риментальных значений $\Delta_f H_m^{\circ}(g, 298.15 \text{ K})$, приведены в табл. 3. Экспериментальные значения $\Delta_f H_m^{\circ}(g, 298.15 \text{ K})$ приведены в табл. 5. Соответствие между теоретическими и экспериментальными значениями $\Delta_f H_m^{\circ}(g, 298.15 \text{ K})$ свидетельствует о взаимной согласованности данных.

Конформационный анализ и оптимизацию структур бифенилилметанолов проводили с использованием метода силового поля ММFF94 [19]. Мы обнаружили несколько конформеров с низкой энергией для всех молекул, но их энергии оказались близкими друг к другу в пределах 1–2 кДж/моль. Поэтому окончательные высокоуровневые расчеты были выполнены для наиболее стабильных конформеров (рис. 1).

Значения H_{298} , рассчитанные методами G3MP2 и G4 (табл. S1 и S2, Дополнительные материалы), были преобразованы в стандартные молярные энтальпии образования $\Delta_f H_m^o$ (g 298.15 K)_{теор} с помощью уравнений реакции атомизации (6) и равновесия (7) [20].

$$C_m H_n = mC + nH, (6)$$

$$\begin{array}{c} OH \\ + \end{array}$$

$$OH \\ OH \\ OH \\ (7)$$

Энтальпии образования, полученные из реакции атомизации, иногда систематически отклоняются от экспериментальных значений [21]. Установлены простые линейные корреляции (8), (9)

Таблица 6. Расчет теоретических энтальпий образования в газовой фазе при 298.15 К

Соединение	G3MP2		G4		
	$\Delta_{\mathrm{f}}H_{\mathrm{m}}^{\mathrm{o}}(\mathrm{g})_{\mathrm{AT}}$ (корр), кДж/моль $^{\mathrm{a}}$	$\Delta_{ m f} H^{ m o}_{ m m}({ m g})_{ m AT}$ (равн.), кДж/моль $^{ m f}$	$\Delta_{\mathrm{f}}H_{\mathrm{m}}^{\mathrm{o}}(\mathrm{g})_{\mathrm{AT}}$ (корр), кДж/моль ^в	$\Delta_{ m f} H^{ m o}_{ m m}({ m g})_{ m AT} \ ({ m pash.}), \ { m кДж/моль}^{ m 6}$	$\Delta_{\mathrm{f}}H_{\mathrm{m}}^{\mathrm{o}}(\mathrm{g})_{\mathrm{теор}},$ кДж/моль $^{\Gamma}$
Бифенил-2-илметанол	-2.4±4.1	2.0±3.8	0.6±3.5	2.7±3.8	0.8±1.9
Бифенил-3-илметанол	-4.3±4.1	0.2±3.8	−1.6±3.5	0.5±3.8	-1.2±1.9
Бифенил-4-илметанол	-4.0±4.1	0.5±3.8	-1.5±3.5	0.6±3.8	-1.0±1.9

^а Рассчитано методом G3MP2 в соответствии с процедурой атомизации, уравнение (6), и исправлено с помощью эмпирического уравнения (8). Расширенная неопределенность ± 4.1 кДж/моль [27].

⁶ Рассчитано по уравнению равновесия (7). Неопределенность включает только экспериментальные неопределенности, связанные с участниками реакции.

^в Рассчитано методом G4 в соответствии с реакцией атомизации, уравнение (6), и исправлено с помощью эмпирического уравнения (9). Расширенная неопределенность ±3.5 кДж/моль [28].

^г Средневзвешенное теоретическое значение, рассчитанное методами G3MP2 и G4 (экспериментальные неопределенности использованы в качестве весовых коэффициентов).

между энтальпиями образования, полученными из реакции атомизации, и найденными экспериментально.

$$\Delta_{\mathrm{f}}H_{\mathrm{m}}^{\circ}(\mathrm{g})_{\mathrm{теор}},$$
 кДж/моль = 1.0302 $\Delta_{\mathrm{f}}H_{\mathrm{m}}^{\circ}(\mathrm{g},\mathrm{AT})$ + 9.7,
$$R^{2}=0.9999~\mathrm{(G3MP2)}, \tag{8}$$

$$\Delta_{\rm f} H_{\rm m}^{\circ}({\rm g})_{\rm теор}$$
, кДж/моль = 1.0084 $\Delta_{\rm f} H_{\rm m}^{\circ}({\rm g,AT})$ + 3.6,
$$R^2 = 0.9999 \, ({\rm G4}). \tag{9}$$

Экспериментальные и квантово-химические значения энтальпий образования, использованные для установления этих корреляций, приведены в Дополнительных материалах (табл. S1–S4). Используя эти корреляции, мы рассчитали скорректированные энтальпии образования замещенных бифенилилметанолов (табл. 6).

Результаты расчета энтальпии равновесной реакции, $\Delta_r H_m^o(g)$, приведены в табл. S5 (см. Дополнительные материалы). Результаты, полученные с использованием методов DFT MPW1PW91/6-31G(d), B3LYP/6-31G(d) и B3LYP/6-311+G(d,p)[6], находятся в хорошем согласии (табл. S5) с нашими высокоуровневыми расчетами (G3MP2 и G4). Однако определение энтальпий образования по равновесной реакции имеет существенное преимущество из-за очевидной компенсации ошибок левой и правой частей уравнения (7). Используя экспериментальные энтальпии образования в газовой фазе $\Delta_f H_m^o(g, 298.15 \text{ K})$ для бензилового спирта [24], бензола [25] и бифенила [18] из табл. S6, мы получили теоретические значения энтальпии образования бифенилметанолов методами G3MP2 и G4. Результаты квантово-химических расчетов приведены в табл. 6.

Из табл. 6 видно, что экспериментальные результаты очень хорошо согласуются с расчетными, полученными как при использовании квантово-химического метода G3MP2, так и метода G4, а также уравнений атомизации и равновесия. По этой причине мы усреднили теоретические данные для каждого соединения, и окончательные теоретические значения энтальпии образования в газовой фазе $\Delta_f H_m^{\circ}(g)_{\text{теор}}$ приведены в последних столбцах табл. 5, 6. Хорошее соответствие экспериментальных и теоретических стандартных молярных эн-

тальпий образования бифенилилметанолов можно рассматривать как доказательство внутренней согласованности термохимических результатов, полученных нами (табл. 5), которые теперь можно рекомендовать в качестве надежных эталонных характеристик для дальнейших термохимических расчетов с замещенными бифенилами. Энтальпия сублимации бифенил-4-илметанола, использованная в табл. 5 для получения экспериментального значения $\Delta_f H_m^o(g)$, приводит к более близкому согласию между экспериментом и теорией, чем в работе [6], доказывая надежность полученного нами результата.

Внутримолекулярная водородная связь в бифенилилметанолах и в бензиловом спирте. Гибкие молекулы бензилового спирта и бифенилилметанолов склонны к образованию слабых внутримолекулярных водородных связей. Для образования внутримолекулярной H-связи необходимо наличие группы с донорными электронами и других групп с электроноакцепторными свойствами. В молекулах ароматических спиртов группа OH – акцептор электронов, а π -электроны бензольного кольца могут выполнять роль донора. Такие внутримолекулярные водородные связи OH могут образовываться, если расстояние между донором и акцептором составляет около 3 Å [26].

Бензиловый спирт и бифенил-4-илметанол имеют аналогичные структуры. Есть ли разница в прочности внутримолекулярной водородной связи группы ОН с бензольным кольцом в бензиловом спирте и с двумя бензольными циклами в бифенил-4-илметаноле? В газовой фазе молекула бензилового спирта неплоская (рис. 2), наиболее стабильная конформация стабилизируется внутримолекулярным взаимодействием ОН… т (рис. 2). Проведенный нами поиск конформаций бензилового спирта привел к двум стабильным конформациям. Конформация А с протоном группы ОН, ориентированным к бензольному кольцу, имеет наименьшую энергию и наиболее стабильна (углы $\alpha \approx 36$, β 56°). Аналогичный угол α 36° соответствует менее стабильной конформации Б, в которой протон группы ОН развернут на угол β 170° в направлении, противоположном бензольному кольцу. Энергия конформации Б на 3.6 кДж/моль больше, чем энергия конформации А. В наиболее устойчивой конформации расстояние между про-

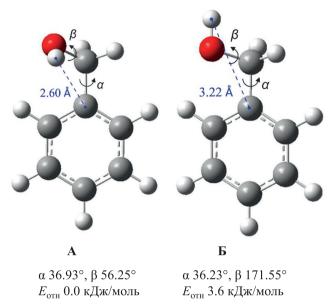


Рис. 2. Стабильные конформеры бензилового спирта.

тоном группы ОН и ближайшим атомом углерода в бензольном кольце \sim 2.6 Å (рис. 2), что свидетельствует о стабилизации молекулы бензилового спирта за счет образования водородной связи.

Стабильные конформации бифенил-4-илметанола имеют двугранные углы, подобные углам бензилового спирта. В наиболее стабильном конформере ${\bf B}$ бифенил-4-илметанола углы α 36° и β 56°, а в менее устойчивом $\Gamma-\alpha$ 36° и β 171°. Как и в бензиловом спирте, поворот протона в гидроксильной группе бифенил-4-илметанола в направлении, противоположном бензольным циклам, увеличивает энергию молекулы на 3.8 кДж/моль. Следовательно, наиболее устойчивая конформация ${\bf B}$ бифенил-4-илметанола также стабилизируется внутримолекулярным взаимодействием ОН··· π (рис. 3).

Результаты конформационного анализа могут косвенно использоваться для оценки прочности внутримолекулярных водородных связей. Различие в энергии между конформерами **A** и **Б** бензилового спирта (3.6 кДж/моль, рис. 2) можно объяснить различной прочностью водородных связей, поскольку конформер **Б** можно рассматривать как конформер с группой ОН, повернутой на 180° вокруг простой связи С–СН₂. Неудивительно, что для бифенил-4-илметанола прочность водород-

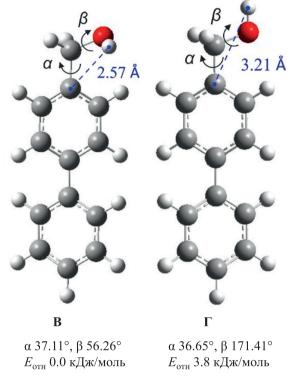


Рис. 3. Стабильные конформеры бифенил-4-илметанола.

ной связи в 3.8 кДж/моль, определенная таким же образом как разница между конформерами ${\bf B}$ и ${\bf \Gamma}$ (рис. 3), совпадает с прочностью связи в бензиловом спирте.

Стабильные конформации бифенил-2-илметанола предполагают внутримолекулярное взаимодействие ОН··· π (рис. 4) в двух направлениях. В первом случае водородная связь направлена к собственному кольцу, к которому присоединена группа СН₂—ОН. Во втором случае связь направлена на соседнее кольцо.

В наиболее стабильных конформациях бифенил-2-илметанола, которые были зафиксированы нами, протон гидроксильной группы направлен на собственное бензольное кольцо (рис. 4, конформации Д–Ж), как в бензиловом спирте и в бифенил-4-илметаноле. Наиболее устойчивая конформация отличается положением протона в группе ОН под углом β 50°, но по стерическим причинам гидроксиметильная группа повернута под углом α 90° к бензольному кольцу. В этой конформации расстояние между протоном группы ОН и ближай-

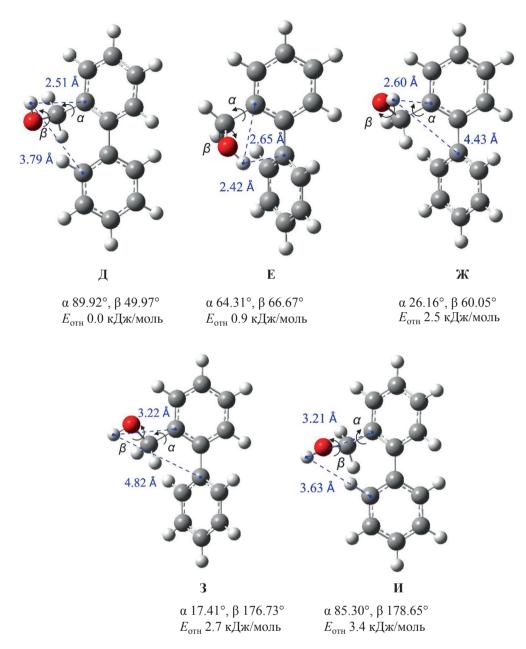


Рис. 4. Стабильные конформеры бифенил-2-илметанола.

шим атомом углерода бензольного кольца 2.51 Å (в бензиловом спирте -2.60 Å, бифенил-4-илметаноле -2.57 Å). Если гидроксиметильная группа направлена к соседнему бензольному кольцу, энергия молекулы увеличивается на 0.9 кДж/моль, а расстояние от протона группы ОН до ближайших атомов углерода бензольных колец составляет 2.42 (соседнее кольцо) и 2.65 Å (собственное кольцо).

На прочность водородных связей в бифе-ЖУРНАЛ ОБЩЕЙ ХИМИИ том 91 $\, {
m M}_{\odot} \, 10 \, 2021 \,$ нил-2-илметаноле влияют стерические отталкивания между группой CH_2 –OH и бензольными кольцами. Как видно из рис. 4, водородная связь, ориентированная на собственное кольцо (конформеры Д и Ж) близка по прочности к связи, ориентированной на соседнее кольцо (конформер Е), различие между ними не превышает 2.5 кДж/моль (рис. 4). Конформации 3 и И с атомом водорода в группе OH, развернутым на 175° , характеризуют-

ся наиболее сильным увеличением энергии (2.7—3.4 кДж/моль). Количественная оценка прочности водородной связи с ОН группой, повернутой на 180° , очень приблизительна, потому что p-орбитали кислорода взаимодействуют с π -системой бензольного кольца, и этот вклад снижает реальную прочность связи.

Для количественной оценки прочности внутримолекулярной водородной связи мы дополнительно применили процедуру групповой аддитивности [27]. Согласно этой процедуре, молекула строится из вкладов (табл. S7, Дополнительные материалы), полученных из наборов простых молекул (например, алканов, спиртов и т. д.). Если в рассматриваемой молекуле есть некоторые дополнительные вклады (несвязные взаимодействия), их можно увидеть по разнице между экспериментальной величиной и суммой вкладов групп. Таким образом, энергии внутримолекулярных водородных связей -15.3 кДж/моль в бифенил-4-илметаноле и -10.6 кДж/моль в бифенил-2-илметаноле были рассчитаны как разность между экспериментальными энтальпиями образования $\Delta_f H_m^{\circ}(g, 298.15 \text{ K})$ и суммой соответствующих групповых вкладов, перечисленных в таблице S7. Эти значения немного выше, чем значения, определенные по результатам конформационного анализа. Однако они ближе к реальности, потому что значения $\Delta_f H_m^o(g, 298.15 \text{ K})$ соответствуют естественному распределению наиболее стабильных конформеров в отличие от вышеприведенного анализа, основанного на немногих стабильных конформерах. Прочность внутримолекулярной водородной связи в бифенил-2-илметаноле, определенная с помощью процедуры групповой аддитивности, ниже, чем в бифенил-4-илметаноле. Очевидная причина снижения прочности водородной связи в бифенил-2-илметаноле – стерические препятствия, характерные для орто-замещенных бензолов. Снижение прочности водородной связи определяется не только расстоянием протона группы ОН до бензольного кольца, но и стерическим отталкиванием гидроксиметильной группы от соседнего бензольного цикла.

Таким образом, методом транспирации определены молярные энтальпии испарения/сублимации бифенилметанолов. Молярная энтальпия плавления 2-бифенилметанола измерена методом диф-

ференциальной сканирующей калориметрии. На основании термодинамических свойств, измеренных в этой работе и представленных в литературе, рекомендованы величины энтальпии испарения и образования 2-бифенилметанола и 4-бифенилметанола. Энтальпии образования этих соединений в газовой фазе рассчитаны квантово-химическими методами G3MP2 и G4. Конформационный анализ бифенилметанолов и сравнение с аналогичными структурами показали, что водородная связь $(OH \cdots \pi)$ является фактором, стабилизирующим молекулы 2-бифенилметанола и 4-бифенилметанола, расстояние между атомом водорода и ароматическим кольцом в этом случае не превышает 3 Å и составляет 2.51 Å для 2-бифенилметанола и 2.57 Å для 4-бифенилметанола. Прочность водородной связи в молекуле 2-бифенилметанола определяется не только расстоянием протона ОН-группы до фенильного кольца, но и стерическим отталкиванием гидроксиметильной группы от соседних фенильных колец.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Твердые образцы производных бифенил-2-илметанола (CAS 2928-43-0, 99%, Sigma-Aldrich) и бифенил-4-илметанола (CAS 3597-91-9, 98%, Sigma-Aldrich), использованы без дополнительной очистки. Чистоту определяли с помощью газового хроматографа, оснащенного капиллярной колонкой HP-5 и пламенно-ионизационным детектором. В образцах для экспериментов по транспирации (переноса) не было обнаружено примесей в количествах, превышающих массовую долю 0.0009.

Давления паров бифенил-2-илметанола и бифенил-4-илметанола, измеренные при различных температурах методом транспирации, использованы для определения стандартных молярных энтальпий сублимации $\Delta_{\rm cr}^{\rm g}H_{\rm m}^{\rm o}$ и стандартных молярных энтальпий испарения $\Delta_{\rm cr}^{\rm g}H_{\rm m}^{\rm o}$ [5, 9]. Температуру плавления и стандартную молярную энтальпию плавления бифенил-2-илметанола $\Delta_{\rm cr}^{\rm l}H_{\rm m}^{\rm o}$ измеряли с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) [28]. Квантово-химические композитные методы G3MP2 [22] и G4 [23] из программы Gaussian 16 [29] использованы для расчета значений энтальпий H_{298} для наиболее стабильных конформеров. Значения H_{298} окончательно преобразованы в $\Delta_{\rm r}H_{\rm m}^{\rm o}({\rm g})$ и интерпретированы.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Самаров Артемий Андреевич, ORCID: https://orcid.org/0000-0002-9385-1335

Веревкин Сергей Петрович, ORCID: https://orcid.org/0000-0002-0957-5594

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке Правительства РФ (постановление №220 от 9 апреля 2010 г., договор №14.Z50.31.0038).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Дополнительные материалы для этой статьи доступны по doi 10.31857/S0044460X21100048 для авторизованных пользователей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Castellano R.* // Molecules. 2014. Vol. 19. P. 15783. doi 10.3390/molecules191015783
- 2. Варфоломеева В.В., Терентьев В.А. // ЖОХ. 1998. Т. 68. № 12. С. 1999.
- Babkov L., Baran J., Davydova N., Trukhachev S. // J. Mol. Struct. 2004. Vol. 700. P. 55. doi 10.1016/j. molstruc.2003.12.050
- 4. Varfolomeev M.A., Abaidullina D.I., Solomonov B.N., Verevkin S.P., Emel'yanenko V.N. // J. Phys. Chem. (B). 2010. Vol. 114. P. 16503. doi 10.1021/jp108459r
- Verevkin S.P., Sazonova A.Y., Emel'yanenko V.N., Zaitsau D.H., Varfolomeev M.A., Solomonov B.N., Zherikova K.V. // J. Chem. Eng. Data. 2015. Vol. 60. P. 89. doi 10.1021/je500784s
- Pinto S.S., Bernardes C.E.S., Diogo H.P., Minas da Piedade M.E. // J. Chem. Thermodyn. 2007. Vol. 39. P. 1384. doi 10.1016/j.jct.2007.03.002
- 7. *Acree W., Chickos J.S.* // J. Phys. Chem. Ref. Data. 2016. Vol. 45. P. 033101. doi 10.1063/1.4948363
- Chickos J.S., Hosseini S., Hesse D.G., Liebman J.F. // Struct. Chem. 1993. Vol. 4. P. 271. doi 10.1007/ BF00673701
- 9. *Emel'yanenko V.N.*, *Verevkin S.P.* // J. Chem. Thermodyn. 2015. Vol. 85. P. 111. doi 10.1016/j. jct.2015.01.014
- 10. Nazmutdinov A.G., Nesterov I.A., Nazmutdinov T.A., Nesterova T.N., Tarazanov S.V., Vostrikov S.V., Pashchenko L.L., Miroshnichenko E.A., Verevkin S.P. //

- Fluid Phase Equilib. 2012. Vol. 335. P. 88. doi 10.1016/j. fluid.2012.08.020
- 11. Chirico R.D., Hossenloop I.A., Nguyen A., Strube M.M., Steele W.V. // NIPER Rep. 1987. P. 247.
- 12. *Ткаченко Е.С.* Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Москва, 2011. 189 с.
- 13. *Gobble C., Chickos J., Verevkin S.P.* // J. Chem. Eng. Data. 2014. Vol. 59. P. 1353. doi 10.1021/je500110d
- Diogo H.P., Pinto S.S., Ramos J.J.M. // J. Therm. Anal. Calorim. 2006. Vol. 83. P. 361. doi 10.1007/s10973-005-7275-6
- Baran J., Davydova N.A., Drozd M., Pietraszko A. // J. Phys. Condens. Matter. 2006. Vol. 18. P. 5695. doi 10.1088/0953-8984/18/24/010
- Zaitseva K.V., Emel'yanenko V.N., Agapito F., Pimerzin A.A., Varfolomeev M.A., Verevkin S.P. // J. Chem. Thermodyn. 2015. Vol. 91. P. 186. doi 10.1016/j. jct.2015.07.025
- 17. Emel'yanenko V.N., Zaitseva K.V., Agapito F., Martinho Simões J.A., Verevkin S.P. // J. Chem. Thermodyn. 2015. Vol. 85. P. 155. doi 10.1016/j.jct.2015.02.001
- Zaitsau D.H., Emel'yanenko V.N., Pimerzin A.A., Verevkin S.P. // J. Chem. Thermodyn. 2018. Vol. 122. P. 1. doi 10.1016/j.jct.2018.02.025
- 19. Verevkin S.P., Emel'yanenko V.N., Notario R., Roux M.V., Chickos J.S., Liebman J.F. // J. Phys. Chem. Lett. 2012. Vol. 3. P. 3454. doi 10.1021/jz301524c
- Wheeler S.E., Houk K.N., Schleyer P.V.R., Allen W.D. // J. Am. Chem. Soc. 2009. Vol. 131. P. 2547. doi 10.1021/ ja805843n
- Verevkin S.P., Emel'yanenko V.N., Pimerzin A.A., Vishnevskaya E.E. // J. Phys. Chem. (A). 2011.
 Vol. 115. P. 1992. doi 10.1021/jp1090526
- Curtiss L.A., Redfern P.C., Raghavachari K., Rassolov V., Pople J.A. // J. Chem. Phys. 1999. Vol. 110. P. 4703. doi 10.1063/1.478385
- 23. Curtiss L.A., Redfern P.C., Raghavachari K. // J. Chem. Phys. 2007. Vol. 126. P. 084108. doi 10.1063/1.2436888
- 24. *Verevkin S.P., Vasiltsova T.V.* // J. Chem. Eng. Data. 2004. Vol. 49. P. 1717. doi 10.1021/je049823k
- Roux M.V., Temprado M., Chickos J.S., Nagano Y. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 2008. Vol. 37. P. 1855. doi 10.1063/1.2955570
- 26. *Pimentel G.C., McClellan A.L.* // Annu. Rev. Phys. Chem. 1971. Vol. 22. P. 347. doi 10.1146/annurev. pc.22.100171.002023
- 27. Verevkin S.P., Zaitsau D.H., Emel'yanenko V.N., Zhabina A.A. // Fluid Phase Equilib. 2015. Vol. 397. P. 87. doi 10.1016/j.fluid.2015.03.038
- 28. Emel'yanenko V.N., Zaitsau D.H., Shoifet E., Meurer F., Verevkin S.P., Schick C., Held C. // J. Phys. Chem. (A). 2015. Vol. 119. P. 9680. doi 10.1021/acs.jpca.5b04753

29. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Scalmani G., Barone V., Petersson G.A., Nakatsuji H., Li M.C.X., Marenich A.V., Bloino J., Janesko B.G., Gomperts R., Mennucci D.J.F.B., Hratchian H.P., Ortiz J.V., Izmaylov A.F., Sonnen-

berg J.L., Williams-Young D., Ding F., Lipparini F., Egidi F., Goings J., Peng B., Petrone A., Henderson T., Ranasinghe D., Zakrzewski V.G., Gao J., Rega N., Zheng G., Liang W., Hada M. Gaussian 16, Revision C.01 Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2016.

Strength of Intramolecular Hydrogen Bonding in 2-Biphenylmethanol and 4-Biphenylmethanol

A. A. Samarov^{a,*} and S. P. Verevkin^{b,c,*}

^a St. Petersburg State University, St. Petersburg, 199034 Russia
 ^b Competence Centre CALOR, University of Rostock, Rostock, 18059 Germany
 ^c Samara State Technical University, Samara, 443001 Russia
 *e-mail: samarov@yandex.ru

Received June 25, 2021; revised July 4, 2021; accepted July 7, 2021

The absolute vapor pressures over the solid and liquid 2-biphenylmethanol and 4-biphenylmethanol were measured using the transpiration method. The standard molar enthalpies of vaporization/sublimation were derived from the temperature dependence of vapor pressures. The standard molar enthalpy of fusion of 2-biphenylmethanol was measured using DSC. The available data on solid-gas, liquid-gas and solid-liquid phase transitions available in the literature have been collected, combined with own experimental results and evaluated using the structure-property relationships and quantum-chemical calculations. The high-level G3MP2 and G4 quantum-chemical methods were used to establish consistency of the experimental and theoretical results. Conformational analysis of 2-biphenylmethanol showed the possible presence of a hydrogen bond between the hydroxyl group and the aromatic ring. The strength of the intramolecular hydrogen bonding in 2-biphenylmethanol and 4-biphenylmethanol was assessed from thermochemistry and quantum-chemical calculations.

Keywords: vapour pressure, enthalpy of vaporization, enthalpy of sublimation, enthalpy of fusion, enthalpy of formation, quantum-chemical calculations, intramolecular hydrogen bonding

К 90-летию со дня рождения А.В. Суворова

УДК 544.344;546.287;539.23;547.1'128'333.2

(АЛЛИЛАМИНО)СИЛАНЫ: СИНТЕЗ, СВОЙСТВА И ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ НОВЫХ МАТЕРИАЛОВ

© 2021 г. С. В. Сысоев^{a, *, А. В. Мареев b , И. П. Цырендоржиева b , Е. А. Максимовский a , А. В. Исаков a , О. В. Маслова a , М. Л. Косинова a}

^а Институт неорганической химии имени А. В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук, пр. Академика Лаврентьева 3, Новосибирск, 630090 Россия

Поступило в Редакцию 11 июня 2021 г. После доработки 11 июня 2021 г. Принято к печати 23 июня 2021 г.

Разработаны методики получения и очистки диметилди(аллиламино)силана, этилди(аллиламино)силана и метилтри(аллиламино)силана. Индивидуальность и строение соединений подтверждены данными элементного анализа, ИК и ЯМР ¹H, ¹³C, ²⁹Si спектроскопии. По данным тензиметрии, полученные соединения обладают достаточной летучестью и термической устойчивостью для использования в качестве исходных веществ при получении пленок методом химического осаждения из газовой фазы. Найдены термодинамические характеристики процесса испарения. Методом термодинамического моделирования определен состав и температурные границы возможных фазовых комплексов в равновесии с газовой фазой. Этилди(аллиламино)силан был использован для получения высокопрозрачных пленок гидрогенизированного карбонитрида кремния методом плазмохимического осаждении из газовой фазы.

Ключевые слова: аллиламиносиланы, давление насыщенного пара, термодинамическое моделирование, система Si-C-N-H, плазмохимическое осаждение из газовой фазы, пленки SiC_xN_y : H

DOI: 10.31857/S0044460X2110005X

Использование метода плазмохимического осаждения из газовой фазы в синтезе новых материалов требует расширения набора исходных летучих веществ, природа которых играет важную роль при получении пленок с заданными составом и свойствами. Элементоорганические соединения кремния применяются в синтезе пленок Si-C-N-H [1, 2]. Достоинство этих реагентов — нетоксичность, стабильность, достаточная летучесть, а также присутствие в их молекулах готовых фрагментов для формирования пленок. Функциональные характеристики пленок SiC_xN_y :Н низкая диэлектрическая постоянная, высокая твердость, терми-

ческая и коррозионная стойкость, низкий коэффициент трения, оптическая прозрачность в широком диапазоне спектра, контролируемые в широком диапазоне показатель преломления и оптическая ширина запрещенной зоны – позволяют надеяться на развитие прикладных направлений, основанных на использовании этого материала [1–5]. Карбонитриды привлекли внимание исследователей, работающих в области создания высокоэффективных литий-ионных аккумуляторов. Поиск новых анодных материалов не прекращается и изучаются обогащенные углеродом пленки SiCN, BCN, Si(B)CN [6–9]. Композит, состоящий из карбони-

^b Иркутский институт химии имени А. Е. Фаворского Сибирского отделения Российской академии наук, ул. Фаворского 1, Иркутск, 664033 Россия *e-mail: tv@niic.nsc.ru

MeSiCl₃ + NH₂ Et₃N HN-Si N Me H HN-Si N Me H HN-Si R² SiCl₂ + NH₂ Et₂O,
$$\Delta$$
, 2 cyr HN-Si R² R¹ R² R² R¹ 2, 3

 $R^1 = R^2 = Me(2)$; $R^1 = Et$, $R^2 = H(3)$.

трида кремния и углерода в виде листов графена или кластеров графита, может быть получен из газовой фазы при разложении кремнийорганических соединений.

Соединения, используемые как исходные вещества в химическом осаждении из газовой фазы, должны обладать достаточной летучестью, быть термически устойчивыми к разложению при испарении, обладать значительной разницей температур между испарением и разложением, иметь высокую химическую чистоту, обладать длительным сроком хранения, низкой степенью опасности и

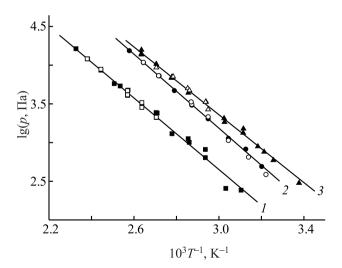


Рис. 1. Температурная зависимость давлений насыщенного пара соединений $MeSi[N(H)All]_3$ (1), $Me_2Si[N(H)All]_2$ (2), $EtSi(H)[N(H)All]_2$ (3). Нагревание — *сплошные* символы, охлаждение — *светлые* символы.

низкой себестоимостью [1]. Нами разработан синтез ряда (аллиламино)силанов, исследованы их свойства и определены возможности их использования в качестве исходных веществ при получении пленок методом плазмохимического осаждения из газовой фазы.

Метилтри(аллиламино)силан $MeSi[N(H)All]_3$ 1, диметилди(аллиламино)силан $Me_2Si[N(H)All]_2$ 2 и этилди(аллиламино)силан $EtSi(H)[N(H)All]_2$ 3 получены классическим аминированием соответствующих хлорсиланов в присутствии триэтиламина как акцептора хлороводорода (схема 1).

Аллиламиносилан 2 получен ранее [10], соединения 1, 3 синтезированы впервые. Соединение 3, в отличие от силанов 1 и 2, менее стойко при хранении и перегонке, что существенно затрудняет его очистку. Это может быть связано с меньшей стабильностью гидросиланов в сравнении с их алкил- или арилзамещенными. Полученные соединения охарактеризованы с использованием набора физико-химических методов. По данным спектроскопии ЯМР, их чистота составляет не менее 99.5%.

Для характеристики веществ как реагентов в химическом осаждении из газовой фазы и выбора оптимальных условий осаждения необходимы данные по давлению насыщенного пара и термической устойчивости этих соединений. Температурные зависимости давления насыщенных паров веществ, полученные статическим методом, приведены на рис. 1.

Соединение	ΔT , K	na	$\ln(p/p^{\circ}) \pm t \cdot \sigma = A - B/T$ $\sigma^{2} = f(T)$	$\Delta H(T^*)^6,$ кДж/моль	$\Delta S^{\circ}(T^{*})^{6},$ Дж/(моль·К)	
MeSi[N(H)All] ₃ (1)	322–430	25	$ \begin{array}{r} 10.56 - 5328/T \\ 5736/T^2 - 27.96/T + 0.0341 \end{array} $	44.3±0.8	88±2	
$Me_2Si[N(H)All]_2(2)$	310–388	18	$ 12.32 - 5503/T \\ 3248/T^2 - 17.79/T + 0.0244 $	45.8±0.5	102±2	
$EtSi(H)[N(H)All]_2(3)$	296–380	23	11.35 - 5470/T	42.0±1	94±3	

 $12359/T^2 - 67.78/T + 0.0931$

Таблица 1. Температурные зависимости давления насыщенного пара и термодинамические характеристики испарения (аллиламино)силанов 1–3

Соединения 1–3 обладают достаточно хорошей летучестью и термической устойчивостью в исследованном интервале температур. Соединения $Me_2Si[N(H)All]_2$ и $EtSi(H)[N(H)All]_2$ 3 с одинаковой молярной массой близки по летучести и имеют существенно более высокое давление пара, чем соединение MeSi[N(H)All], 1 с большей молярной массой. Хорошее согласие величин, полученных при нагревании и охлаждении, отсутствие остаточного давления после нагрева свидетельствуют о термической стабильности соединений 1 и 2 в исследованном температурном интервале. Соединение 3 испаряется с частичным разложением на верхней границе температурного интервала, результаты приведены с учетом соответствующих поправок.

Величины давления насыщенного пара исследованных соединений различаются на 2 порядка, что необходимо учитывать при задании температуры источника исходного вещества в процессах химического осаждения из газовой фазы. Статистическая обработка экспериментальных данных минимизацией суммы квадратов стандартизованных отклонений давлений [11] приведена в виде линейной зависимости (1). Рассчитаны температурные зависимости давления насыщенного пара и термодинамические характеристики процессов испарения соединений 1-3. Так как температурные зависимости теплоемкостей отсутствуют, величины энтальпии и энтропии процессов парообразования отнесены к средней температуре исследованного интервала (табл. 1). Систематических отклонений экспериментальных величин давления от рассчитанных не наблюдается.

$$\ln(p/p^{\circ}) \pm t \cdot \sigma = -\Delta_{\text{HCII}} H(T) / RT + \Delta_{\text{HCII}} S^{\circ}(T) / R. \tag{1}$$

Здесь t — коэффициент Стьюдента, σ — дисперсия рассчитанного по этому уравнению давления.

Для выбора оптимальных условий проведения осаждения из газовой фазы в проточном реакторе необходимо знать, какие конденсированные фазы и при каких условиях могут образовываться в равновесных условиях в зоне осаждения. С этой целью использован метод термодинамического моделирования, позволяющий рассчитать равновесный состав осаждаемых фаз, парциальные давления газообразных компонентов системы при варьировании в широких пределах условий проведения осаждения (температура, давление, состав реакционной атмосферы, соотношение входящих газовых потоков). Подобные расчеты проведены ранее для ряда кремнийорганических соединений [1, 12].

Один из наиболее информативных способов представления результатов термодинамического моделирования, особенно при использовании в качестве исходных реагентов элементоорганических соединений, — это построение диаграмм химического осаждения из газовой фазы, на основе которых прогнозируется состав осаждаемых фазовых комплексов в зависимости от типа реагента, условий проведения осаждения и среды, в которой его проводят. Рассчитаны диаграммы, показывающие результаты моделирования в системе Si–C–N–H в широких интервалах температур 300–1200 K, давлений 1.33–1333 Па, отношений входных потоков газов (инертный газ, H₂) и прекурсора (0–50).

 $^{^{}a}$ n — число экспериментальных точек.

^б *Т** – средняя температура исследованного интервала.

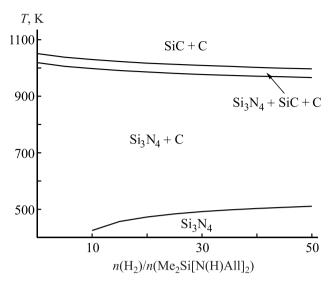


Рис. 2. Диаграмма химического осаждения из газовой фазы. Зависимость температуры фазовых границ от отношения H_2 /реагент при общем давлении в системе p 13.3 Π a.

На рис. 2 приведена типичная диаграмма осаждения из газовой фазы в одинаковых по составу системах $EtSi(H)[N(H)All]_2-H_2$ и $Me_2Si[N(H)All]_2-H_2$. Исходные реагенты **3** и **2** выбраны для демонстрации результатов термодинамических расчетов, а также для получения пленок, потому что они обладают достаточно высоким давлением насыщенного пара и в их составе находится меньше углерода, чем в соединении **1**. Диаграмма для системы $MeSi[N(H)All]_3-H_2$ отличается лишь более высоким количеством водорода, необходимого для образования индивидуальной фазы Si_3N_4 .

Из соединений **2** и **3** с соотношением Si:N = 1:2(3) при проведении осаждения в среде водорода при заданном отношении H_2 :реагент = 5 и выше возможно получение в области низких температур чистого нитрида кремния. При повышении температуры должно происходить осаждение Si_3N_4 с примесью углерода. Как и при проведении осаждения с инертным газом-носителем или при термическом разложении, существует довольно узкая температурная область, в которой возможно совместное осаждение Si_3N_4 , SiC и C (или образование карбонитрида кремния переменного состава SiC_xN_y :H). При высоких температурах должна образовываться смесь SiC—C. Температуры фазовых

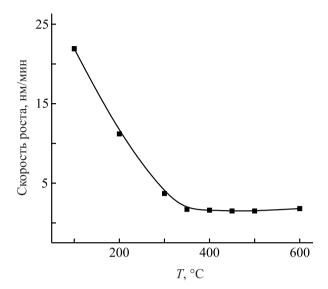


Рис. 3. Температурная зависимость скорости осаждения пленок $SiC_{\nu}N_{\nu}$:H.

границ мало зависят от соотношения Si/C и Si/H в исходном реагенте и повышаются с возрастанием общего давления в системе.

Пленки получали методом плазмохимического осаждения из газовой фазы с использованием исходной смеси паров этилди(аллиламино)силана и гелия. Изучены влияние температуры синтеза на скорость осаждения пленок, их элементный состав, морфологию поверхности и оптические свойства. Получены сплошные, однородные пленки без каких-либо особенностей, что характерно для аморфных пленок SiC_xN_y :H [1]. Пленки имеют четкую границу с подложкой.

Скорость роста пленок с увеличением температуры осаждения сначала уменьшается и в интервале 623–873 К остается постоянной (рис. 3). Элементный состав пленок определяли методом энергодисперсионной спектроскопии на специально синтезированных структурах SiC_xN_y :H/Ge(110). Зависимость элементного состава от температуры синтеза представлена на рис. 4. Покрытия содержат углерод, кремний, азот и кислород (методом энергодисперсионной спектроскопии не определяется водород). С возрастанием температуры осаждения количество углерода увеличивается, а доля азота и кремния снижается. Все покрытия

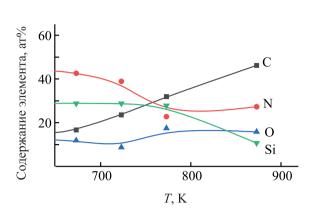


Рис. 4. Температурная зависимость элементного состава пленок.

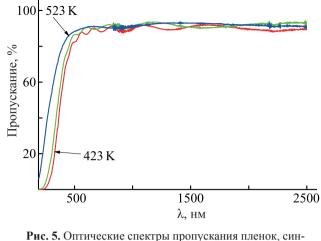


Рис. 5. Оптические спектры пропускания пленок, синтезированных в интервале температур 423–523 К.

обладают хорошими оптическими свойствами. Показатель преломления изменяется в интервале 1.57—1.73 при увеличении температуры синтеза от 373 до 773 К. Низкотемпературные пленки имеют высокий коэффициент пропускания (рис. 5). Величина оптической ширины запрещенной зоны изменяется от 2.38 до 2.60 эВ при увеличении температуры осаждения.

Совокупность всех полученных данных дает основание предполагать возможность использования (аллиламино)силанов в плазмохимическом осаждении из газовой фазы для формирования пленок SiC_xN_y :H.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР 1 Н (400.1 МГц), 13 С (100.6 МГц) и 29 Si (79.5 МГц) записаны на спектрометре Bruker AVANCE 400 МНz. Химические сдвиги приведены с использованием остаточных сигналов растворителя CDCl₃ (1 H и 13 C) или гексаметилдисилоксана (29 Si. Анализ методом ГХ/МС выполнены на спектрометре Shimadzu GCMS-QP5050A (ЭУ, 70 эВ), колонка SPB-5 (43 м × 0.20 мм × 0.33 мкм), газ-носитель — гелий, скорость потока — 1.0 мл/мин.

Метилтри(аллиламино)силан (1). В атмосфере аргона к смеси 23.0 г (0.40 моль) аллиламина и 40.7 г (0.40 моль) триэтиламина в 400 мл абсолютного диэтилового эфира прибавляли по каплям в течение 2–3 ч раствор 18.2 г (0.12 моль)

метилтрихлорсилана в 200 мл абсолютного эфира. Реакционную смесь кипятили 2 сут при перемешивании, затем фильтровали. Осадок промывали 200 мл диэтилового эфира. Объединенный фильтрат упаривали, остаток фракционировали в вакууме. Выход 17.8 г (69%), т. кип. 83-85°C (400 Па). Спектр ЯМР ¹Н, б, м. д.: 0.02 с (3Н, Me), 0.74 с (3H, NH), 3.40 т (6H, $^3J_{\rm HH}$ 6.5), 4.98 д $(3H, {}^{2}J_{HH}\ 10.4), 5.15$ д $(3H, {}^{2}J_{HH}\ 17.2), 5.92$ м (3H). Спектр ЯМР 13 С, $\delta_{\rm C}$, м. д.: -3.40 (Me), 43.59 (CH₂), 112.21 (=CH₂), 140.86 (=CH). Спектр ЯМР ²⁹Si: δ_{Si} -22.08 м. д. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 211 (3) $[M]^+$, 156 (9), 155 (9), 154 (20), 141 (14), 139 (17), 127 (13), 113 (16), 112 (10), 101 (9), 100 (73), 99 (38), 98 (100), 97 (59), 96 (13), 84 (14), 82 (13), 70 (10), 60 (13), 56 (29), 45 (10), 44 (11), 41 (14).

Диметилди(аллиламино)силан (2) получали аналогично из 28.55 г (0.5 моль) аллиламина, 50.60 г (0.5 моль) триэтиламина и 25.8 г (0.2 моль) свежеперегнанного диметилдихлорсилана. После ректификации в вакууме выход 28.77 г (84%), т. кип. 40° С (267 Па). Спектр ЯМР 1 Н (CDCl₃), δ , м. д.: 0.05 с (6H, Me₂Si), 0.68 с (2H, NH), 3.38 т (4H, $^{3}J_{\rm HH}$ 5.9), 4.98 д (2H, $^{2}J_{\rm HH}$ 9.9), 5.13 д (2H, $^{2}J_{\rm HH}$ 17.0), 5.92 м (2H). Спектр ЯМР 13 С (CDCl₃), δ _C, м.д.: -1.48 (Me), 43.91 (CH₂), 112.63 (=CH₂), 141.02 (=CH). Спектр ЯМР 29 Si (CDCl₃): δ _{Si} -6.48 м. д (ср. [10]).

Этилди(аллиламино)силан (3) получен аналогично из $11.4 \, \Gamma \, (0.20 \, \text{моль})$ аллиламина, $20.24 \, \Gamma$

(0.20 моль) триэтиламина и 15.49 г (0.12 моль) свежеперегнанного этилдихлорсилана. 12.6 г (75%), т. кип. 112-115°С (400 Па). Спектр ЯМР 1 Н, δ , м. д.: 0.58 к (2H, Et, $^{3}J_{HH}$ 7.9), 0.81 с (2H, NH) 0.97 т (3H, Et, ${}^3J_{\rm HH}$ 7.9), 3.41 т (4H, ${}^3J_{\rm HH}$ 6.4), 4.39 с (SiH), 4.98 д (2H, ${}^2J_{\rm HH}$ 10.2), 5.14 д (2H, $^2J_{\rm HH}$ 17.0), 5.91 м (2H). Спектр ЯМР 13 С, $\delta_{\rm C}$, м. д.: 6.55 (CH₃CH₂), 7.27 (CH₃CH₂), 44.50 (CH₂), 113.05 (=CH₂), 140.93 (=CH). Спектр ЯМР ²⁹Si: δ_{Si} –16.40 м. д. Масс-спектр, m/z (I_{отн}, %): 170 (2) [M]⁺, 169 (6), 142 (15), 141 (65), 129 (9), 128 (24), 127 (23), 124 (14), 115 (14), 114 (36), 113 (62), 112 (78), 110 (14), 100 (28), 99 (38), 88 (19), 86 (100), 85 (56), 84 (99), 82 (63), 71 (11), 70 (13), 59 (18), 58 (29), 57 (40), 56 (61), 55 (12), 46 (21), 44 (34), 43 (12), 41 (33), 39 (16).

Тензиметрическое изучение испарения. Температурные зависимости давления насыщенного пара синтезированных соединений определены статическим методом с использованием стеклянного мембранного нуль-манометра ложечного типа [12, 13]. Погрешность измерения давления этим методом не превышала ±66 Па, погрешность поддержания и измерения температуры $\pm 0.5^{\circ}$. Изучаемое вещество находилось в вакууме в замкнутом объеме, ограниченном чувствительной мембраной. Прогиб мембраны при изменении давления в системе с помощью механических и оптических устройств определяли относительно некоторого нулевого положения и компенсировали изменением внешнего (по отношению к мембране) давления газа, которое измеряли манометром. Для каждого соединения проводили несколько серий экспериментов, начиная от комнатной температуры в режимах нагревания и охлаждения, а для соединения $EtSi(H)[N(H)All]_2$ 3 – две серии экспериментов с веществом, полученным в двух разных синтезах.

Термодинамическое моделирование саждения из газовой фазы. Сущность метода термодинамического моделирования и задачи расчета равновесия сводится к минимизации свободной энергии Гиббса системы при заданных соотношениях потоков элементов, определяемых составом вещества и реакционной атмосферы [14]. Полагалось, что газовые смеси подчиняются закону Дальтона, а все конденсированные фазы имеют постоянный состав. Моделирование проводили с

использованием базы данных и прикладной программы расчета равновесий Банка данных по свойствам материалов электронной техники [1, 15]. В качестве исходной термодинамической информации использовали стандартные термодинамические характеристики индивидуальных веществ: $\Delta_{\rm r}H^{\circ}(298~{\rm K}), S^{\circ}(298~{\rm K}), C_{\rm p}^{\circ}=f(T)$. При выборе необходимых для вычислений величин термодинамических характеристик за основу взяты величины из фундаментального справочного издания [16].

В расчетах учитывали кристаллические фазы Si, C, SiC, Si_3N_4 и 91 молекулярную форму газовой фазы. Термодинамические характеристики тройных и четверных соединений (например, карбонитрида или оксикарбонитрида кремния) и возможных их соединений с водородом отсутствуют.

Пленки SiC_xN_v:Н получали методом плазмостимулированного химического осаждения из газовой фазы в кварцевом реакторе туннельного типа с емкостным типом возбуждения от высокочастотного генератора RFMN-300-XIII (частота 13.56 МГц), мощность ВЧ разряда 70 Вт. Парциальное давление этилди(аллиламино)силана в реакторе 2 Па, гелия 8 Па. Зону роста пленки нагревали до 373-873 К с помощью печи сопротивления. Объекты исследований представляли собой пленки (15-200 нм) на подложке размером 10× 10 мм². Толшину пленок оценивали по сколу образца с помощью сканирующей электронной микроскопии. Толщину и показатель преломления пленок определяли методом нулевой монохроматической эллипсометрии на приборе ЛЭФ-3М (\lambda 632.8 нм). Скорость роста пленки рассчитывали как отношение толщины пленки к времени ее синтеза. Типы химических связей определяли методом ИК спектроскопии. ИК спектры регистрировали на ИК фурье-спектрометре SCIMITAR FTS 2000 в диапазоне от 4000 до 400 см⁻¹ с разрешением 1 cm⁻¹. Спектры комбинационного рассеяния света получали на спектрометре Triplemate в области 400-3200 см-1. Топографию поверхности пленок изучали методом растровой электронной микроскопии с использованием прибора JEOL JSM 6700 Г. Химический состав пленок исследовали методом энергодисперсионной спектроскопии с использованием приставки EX 23000BU к микроскопу JEOL JSM 6700F. Детектирование исследуемых пленок проводили при действии пучка электронов с энергией 5 кэВ. Спектры пропускания в видимой области записывали на спектрофотометре Shimadsu UV_3101PC в диапазоне 200–2000 нм.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Сысоев Сергей Викторович, ORCID: https://orcid.org/0000-0003-1932-6812

Мареев Александр Владимирович, ORCID: https://orcid.org/0000-0003-1554-7722

Максимовский Евгений Анатольевич, ORCID: https://orcid.org/0000-0002-1555-2719

Косинова Марина Леонидовна, ORCID: https://orcid.org/0000-0002-3517-3484

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы выражают благодарность В.Р. Шаяпову и И.В. Юшиной (Институт неорганической химии СО РАН) за исследование пленок методами эллипсометрии и спектрофотометрии.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект РФФИ-BRICS №18-53-80016, синтез соединений и разработка плазмостимулированного химического осаждения из газовой фазы) и Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания (тензиметрические исследования, моделирование химического осаждения из газовой фазы).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кузнецов Ф.А., Воронков М.Г., Борисов В.О., Игуменов И.К., Каичев В.В., Кеслер В.Г., Кириенко В.В., Кичай В.Н., Косинова М.Л., Кривенцов В.В., Лебедев М.С., Лис А.В., Морозова Н.Б., Никулина Л.Д., Рахлин В.И., Румянцев Ю.М., Смирнова Т.П., Суляева В.С., Сысоев С.В., Титов А.А., Файнер Н.И., Цырендоржиева И.П., Чернявский Л.И., Яковкина Л.В. Фундаментальные основы процессов химического

- осаждения пленок и структур для наноэлектроники. Серия «Интеграционные проекты СО РАН». Вып. 37. Новосибирск: Изд. СО РАН, 2013. 176 с.
- Silicon Carbide Materials, Processing and Applications in Electronic Devices / Ed. M. Mukherjee. Rijeka, Croatia: InTech, 2011. 546 p.
- 3. *Katamune Y., Mori H., Morishitab F., Izumi A.* // Thin Solid Films. 2020. Vol. 695. P. 137750. doi 10.1016/j. tsf.2019.137750
- Wrobel A.M., Uznanski P. // Plasma Process Polym. 2021. Vol. 18. Article no. e2000240. doi 10.1002/ ppap.202000240
- Wrobel A.M., Uznanski P. Plasma Process Polym. 2021. Vol. 18. Article no. e2000241. doi 10.1002/ ppap.202000241
- Reinold L.M., Yamada Y., Graczyk-Zajac M., Munakata H., Kanamura K., Riedel R. // J. Power Sources. 2015.
 Vol. 282. P. 409. doi 10.1016/j.jpowsour.2015.02.074
- Graczyk-Zajac M., Wimmer M., Neumann C., Riedel R. //
 J. Solid State Electrochem. 2015. Vol. 19. P. 2763. doi
 10.1007/s10008-015-2814-y
- 8. Bhat Sh., Sasikumar P.V.W., Molina-Luna L., Graczyk-Zajac M.J., Kleebe H.-J., Riedel R. // C (J. Carbon Res.). 2016. Vol. 2. P. 9. doi 10.3390/c2020009
- 9. *Bhandavat R.*, *Singh G.* // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2012. Vol. 4. P. 5092. doi 10.1021/am3015795
- Kraushaar K., Herbig M., Schmidt D., Wagler J., Bohme U., Kroke E. // Z. Naturforsch. 2017. Bd 72. S. 909. doi 10.1515/znb-2017-0149
- 11. *Титов В.А., Коковин Г.А.* // Сб. науч. тр. «Математика в химической термодинамике» / Под ред. Г.А. Коковина. Новосибирск: Наука, 1980. С. 98.
- 12. Ermakova E.N., Sysoev S.V., Nikulina L.D., Tsyrendorzhieva I.P., Rakhlin V.I., Kosinova M.L. // Thermochim. Acta. 2015. Vol. 622. P. 2. doi 10.1016/j. tca.2015.02.004
- 13. *Суворов А.В.* Термодинамическая химия парообразного состояния. Л.: Химия, 1970. С. 44.
- Golubenko A.N., Kosinova M.L., Titov V.A., Titov A.A., Kuznetsov F.A. // Thin Solid Films. 1997. Vol. 293. P. 11.
- 15. *Киселева Н.Н.* Компьютерное конструирование неорганических соединений: использование баз данных и методов искусственного интеллекта. М.: Наука, 2005. С. 13.
- 16. Глушко В.П., Гурвич Л.В., Вейц И.В., Медведев В.А., Хачкурузов Г.А., Юнгман В.С., Бергман Г.А., Байбуз В.Ф., Иориш В.С., Аристова Н.М., Вдовин В.Н., Горбов С.И., Горохов Л.Н., Гусаров А.В., Демидо-

ЖУРНАЛ ОБЩЕЙ ХИМИИ том 91 № 10 2021

ва М.С., Дорофеева О.В., Ежов Ю.С., Ефимов М.Е., Ефимова А.Г., Ефремов Ю.М., Зицерман В.Ю., Кулемза В.А., Куратова Л.Ф., Леонидов В.Я., Московская М.Ф., Назаренко И.И., Осина Е.Л., Пржевальский И.Н., Рогаикий А.Л., Ртишева Н.П., Рябо-

ва В.Г., Сидорова И.В., Толмач П.И., Томберг С.Э., Фокин Л.Р., Хайт Ю.Г., Хандамирова Н.Э., Ходеев Ю.С., Шенявская Е.А., Юрков Г.Н., Якобсон А.Я., Термодинамические свойства индивидуальных веществ. М.: Наука, 1979. Т. 2. Кн. 2. 395 с.

(Allylamino)silanes: Synthesis, Properties and Prospects of Use in Producing New Materials

S. V. Sysoev^{a,*}, A. V. Mareev^b, I. P. Tsyrendorzhieva^b, E. A. Maksimovskiy^a, A. V. Isakov^a, O. V. Maslova^a, and M. L. Kosinova^a

Received June 11, 2021; revised June 11, 2021; accepted June 23, 2021

Methods for the preparation and purification of dimethyldi(allylamino)silane, ethyldi(allylamino)silane, and methyltri(allylamino)silane were developed. The individuality and structure of the compounds were confirmed by the data of elemental analysis, IR and ¹H, ¹³C, ²⁹Si NMR spectroscopy. According to tensimetric data, the obtained compounds have sufficient volatility and thermal stability to be used as starting materials in the production of films by chemical vapor deposition. The thermodynamic characteristics of evaporation were found. The composition and temperature boundaries of possible phase complexes in equilibrium with the gas phase were determined by the method of thermodynamic modeling. Ethyldi(allylamino)silane can be used to obtain highly transparent films of hydrogenated silicon carbonitride by plasma chemical vapor deposition.

Keywords: allylaminosilanes, saturated vapor pressure, thermodynamic modeling, Si–C–N–H system, plasma-chemical vapor deposition, SiC_xN_y :H films

К 90-летию со дня рождения А.В. Суворова

УДК 541.49:(546.286;546.121;547.821.2)

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА МОЛЕКУЛЯРНОГО КОМПЛЕКСА ТЕТРАФТОРИДА КРЕМНИЯ С 4-ФЕНИЛПИРИДИНОМ

© 2021 г. Е. И. Давыдова a,* , А. В. Вировец b , Е. В. Пересыпкина b , А. Ю. Тимошкин a

^a Санкт-Петербургский государственный университет, Университетская наб. 7–9, Санкт-Петербург, 199034 Россия

^b Университет Регенсбурга, Регенсбург, 93053 Германия

* e-mail: e.davydova@spbu.ru

Поступило в Редакцию 7 июля 2021 г. После доработки 7 июля 2021 г. Принято к печати 13 июля 2021 г.

Методом рентгеноструктурного анализа установлена кристаллическая структура молекулярного комплекса тетрафторида кремния с 4-фенилпиридином SiF_4 2ppy. Хотя 4-фенилпиридин имеет более высокое сродство к протону, чем пиридин, длина связи Si-N в кристаллическом SiF_4 2Py на 0.03(2) Å короче, чем в SiF_4 2ppy. Рассчитанные методом M06-2X/def2-TZVP энергии донорно-акцепторных связей Si-N в SiF_4 2Py (220.6 кДж/моль) и в SiF_4 2ppy (225.0 кДж/моль) согласуются с несколько большим сродством к протону 4-фенилпиридина.

Ключевые слова: тетрафторид кремния, 4-фенилпиридин, молекулярные комплексы, кристаллическая структура, квантово-химические расчеты

DOI: 10.31857/S0044460X21100061

Молекулярные комплексы (аддукты) представляют важный класс координационных соединений, образованных в результате донорно-акцепторного взаимодействия акцепторов электронов кислот Льюиса с донорами электронов – основаниями Льюиса [1]. Соединения с донорно-акцепторной связью играют важную роль в процессах экстракции, ректификации, катализе, синтезе лекарственных препаратов, а также при получении тугоплавких и полупроводниковых материалов. Тетрагалогениды элементов 14 группы – типичные кислоты Льюиса – образуют молекулярные комплексы с различными N-, Р-, О-, S-донорными лигандами [2]. Среди них фториды – наиболее сильные акцепторы [3], однако их молекулярные комплексы наименее исследованы из-за высокой гигроскопичности фторидов и их взаимодействия со стеклом при высоких температурах. Структурно охарактеризованы шесть комплексов SiF₄ с N-донорными лигандами [4–10].

Нами методом рентгеноструктурного анализа установлена структура нового комплекса тетрафторида кремния с 4-фенилпиридином (рру). При нагревании смеси трифторида сурьмы и 4-фенилпиридина в вакуумированной стеклянной ампуле были получены кристаллы, рентгеноструктурный анализ которых показал, что они представляют собой молекулярный комплекс тетрафторида кремния с 4-фенилпиридином состава $1:2-\mathrm{SiF_4}\cdot2$ рру (рис. 1), образующийся, вероятно, в результате взаимодействия $\mathrm{SbF_3}$ со стеклом.

Кристаллографические данные и параметры уточнения для комплекса $\mathrm{SiF_4}$ - $\mathrm{2ppy}$ представлены в табл. 1. Координационный полиэдр атома кремния представляет собой псевдооктаэдр, в экваториальной плоскости которого располагаются 4 атома фтора, а аксиальные позиции занимают 2 атома азота лиганда. Фрагмент $\mathrm{SiF_4}$ практически плоский. Валентные углы FSiF близки к

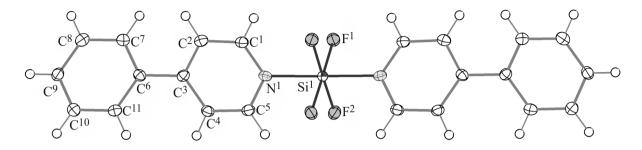


Рис. 1. Общий вид молекулы комплекса SiF_4 · 2ppy в кристалле (ССDC 2092594).

90° (максимальное отклонение 0.4°), угол NSiN 179.4(3)°. Молекулы 4-фенилипиридина находятся в *транс*-положении по отношению друг к другу; двугранный угол между пиридиновыми кольцами лигандов 34.9(5)°. Длина связи Si–N 1.961(3) Å, что на 0.031–0.043 Å больше, чем в комплексах с монодентатными лигандами (пиридином [4] и этиламином [5]), но на 0.011–0.085 Å меньше, чем в комплексах с бидентатными лигандами (2,2'-би-

пиридином [7, 8], 1,10-фенантролином [9] и тетраметилэтилендиамином [10]). В кристаллической упаковке между пиридиновыми и бензольными кольцами соседних молекул наблюдается π -стекинг (расстояние между плоскостями ароматических систем 3.66 Å, рис. 2).

Хотя сродство к протону у пиридина ниже, чем у 4-фенилпиридина (930.0 и 939.7 кДж/моль соответственно [11]), длина связи Si–N в кристалличе-

Таблица 1. Кристаллографические данные и параметры рентгеноструктурного анализа комплекса SiF_4 2ppy

Параметр	Значение		
Формула	C ₂₂ H ₁₈ F ₄ N ₂ Si		
M	414.47		
T, K	100(2)		
λ, Å	1.54178 (Cu <i>K</i> α)		
Сингония	Моноклинная		
Пространственная группа	C2		
a, Å	11.6996(3)		
b, Å	10.7881(3)		
c, Å	7.32630(16)		
β, град	107.132(3)		
V, Å ³	883.67(4)		
Z	2		
$d_{\rm BM4}$, $\Gamma/{\rm cm}^3$	1.558		
μ , mm ⁻¹	1.652		
F(000)	428		
Область сканирования по θ , град	5.68–77.415		
Интервалы индексов отражений	$-14 \le h \le 14$; $13 \le k \le 13$; $-9 \le l \le 7$		
Количество измеренных отражений	3440		
Количество отражений с $I \ge 2\sigma(I)$	3324		
Добротность по F^2	1.162		
$R_1[I \ge 2\sigma(I)]$	0.0455		
wR_2 (по всем отражениям)	0.1575		
Параметр абсолютной структуры	-0.01(3)		

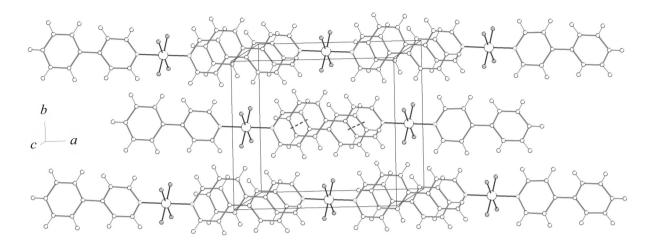


Рис. 2. Фрагмент упаковки молекул комплекса SiF_4 · 2рру в кристалле.

ском комплексе $SiF_4 \cdot 2Py$ [4] на 0.03(2) Å короче, чем в $SiF_4 \cdot 2ppy$. Однако расстояние между атомами кремния и азота в $SiF_4 \cdot 2Py$ [4] определено с большой погрешностью. Для оценки прочности донорно-акцепторной связи нами были выполнены квантово-химические расчеты структурных и энергетических характеристик комплексов. Рассчитанные характеристики оптимизированных молекул в газовой фазе и экспериментальные данные для молекул в кристалле приведены в табл. 2.

В газовой фазе длина донорно-акцепторной связи комплекса SiF_4 с 4-фенилпиридином на 0.003 Å короче, чем в комплексе с пиридином, что свидетельствует о более прочной связи Si-N в $SiF_4\cdot 2$ рру по сравнению с $SiF_4\cdot 2$ Ру и согласуется со сродством к протону лигандов.

Энергию донорно-акцепторной связи Si–N рассчитывали по формуле (1) [12].

$$E_{\text{cB}}(\text{Si-N}) = 1/2(E_{\text{дисc}} + E_{\text{nep}}(\text{SiF}_4) + 2E_{\text{nep}}(\text{L}) + 1/2E_{\text{BSSE}}).$$
 (1)

Здесь $E_{\rm cB}({
m Si-N})$ — энергия донорно-акцепторной связи, $E_{\rm дисc}$ — энергия диссоциации комплекса на фрагменты, $E_{\rm nep}({
m SiF_4})$ и $E_{\rm nep}({
m L})$ — энергия перестройки ${
m SiF_4}$ и лигандов соответственно, $E_{
m BSSE}$ — ошибка суперпозиции базисных наборов.

Полученные данные представлены в табл. 2. Энергии донорно-акцепторной связи Si–N в комплексах SiF $_4$ ·2Py и SiF $_4$ ·2ppy (220.6 и 225.0 кДж/моль соответственно) согласуются с несколько большей величиной сродства к протону у 4-фенилпиридина.

Таблица 2. Рассчитанные на уровне теории M06-2X/def2-TZVP и экспериментальные характеристики комплексов $SiF_4\cdot 2Py$ и $SiF_4\cdot 2Py$ и $SiF_4\cdot 2Py$

Поможения	Расч	ет (газ)	Эксперимент (кристалл)		
Параметр	SiF ₄ ·2Py	SiF ₄ ·2ppy	SiF ₄ ·2Py [4]	SiF ₄ ·2ppy	
d(Si–N), Å	1.951	1.948	1.93(2)	1.961(3)	
d(Si–F), Å	1.656	1.658	1.64(2)	1.663(3), 1.664(3)	
NSiN, град	180.0	180.0	180.0(9)	179.4(3)	
$E_{ m дис}$, кДж/моль	127	131			
$E_{\text{пер}}(\text{SiF}_4)$, кДж/моль	305	310			
$E_{\text{пер}}(L)$, кДж/моль	2.8	2.9			
$E_{ m BSSE}$, кДж/моль	6.3	6.4			
$E_{\rm cs}({ m Si-N})$, кДж/моль	220.6	225.0			

Таким образом, методом PCA монокристаллов впервые определена структура комплекса $SiF_4\cdot 2$ ppy. Длина донорно-акцепторной связи в кристаллическом $SiF_4\cdot 2$ ppy на 0.03 Å больше, чем в $SiF_4\cdot 2$ py, тогда как результаты квантово-химических расчетов (сродство к протону, длина и энергия ДА-связи) свидетельствуют о большей прочности связи Si–N в комплексе с 4-фенилпиридином. По-видимому, структура комплекса $SiF_4\cdot 2$ py требует уточнения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

SbF₃ (98%) использовали без дополнительной очистки. 4-Фенилпиридин (Sigma-Aldrich, 97%) очищали многократной сублимацией в вакууме, чистоту контролировали методами ИК спектроскопии и масс-спектрометрии.

Кристаллы комплекса $SiF_4 \cdot 2ppy$ были случайно получены при нагревании смеси SbF_3 и 4-фенилпиридина в стеклянной вакуумированной ампуле при 96–116°C. SbF_3 (0.062 г, 0.347 ммоль) и 4-фенилпиридин (0.109 г, 0.702 ммоль) смешивали в ампуле в атмосфере сухого аргона, затем ампулу вакуумировали. Исходное соотношение реагентов 1:2.02. Реакционную смесь выдерживали при 96–116°C в течение 3 сут до образования кристаллов, пригодных для PCA.

Дифракционные эксперименты выполнены на автоматическом четырехкружном дифрактометре Rigaku XtaLAB Synergy, оборудованном микрофокусной рентгеновской трубкой с медным анодом (λ 1.54178 Å) и HPC детектором HyPix. Компоненты двойника разделены с помощью модуля Ewald Explorer, входящего в состав матобеспечения дифактометра (пакет CrysAlisPro). Структура решена, опираясь на интенсивности рефлексов от обоих компонент двойника с помощью программы SHELXT и уточнена полноматричным МНК в анизотропном приближении с помощью программы SHELXL-2018/3 [13, 14]. В табл. 1 приведены основные кристаллографические параметры и характеристики рентгеноструктурного эксперимента. Полный набор кристаллографических характеристик (CIF файл) депонирован в Кембриджском центре структурных данных под депозитарным кодом ССDС-2092594.

Квантово-химические расчеты выполняли с использованием стандартного пакета программ

Gaussian 16 [15] гибридным методом функционала плотности с дисперсионной поправкой М06-2X [16] в сочетании с базисным набором def2-TZVP [17]. Геометрическая структура всех соединений полностью оптимизирована с последующим колебательным анализом. Все структуры отвечают минимуму на поверхности потенциальной энергии. Энергию донорно-акцепторной связи рассчитывали как сумму энергии диссоциации комплекса на компоненты и энергии перестройки донорного и акцепторного фрагментов с учетом ошибки суперпозиции базисных наборов (BSSE) [12]. Энергии перестройки донора и акцептора при комплексообразовании рассчитывали как разность полных энергий свободного фрагмента и фрагмента в геометрии комплекса. Ошибка суперпозиции базисных наборов, рассчитанная методом противовеса [18], невелика (6.3 и 6.4 кДж/моль для комплексов SiF₄ с пиридином и 4-фенилпиридином соответственно), что свидетельствует о достаточной полноте использованного базисного набора.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Давыдова Елена Иоановна, ORCID: https://orcid.org/0000-0001-8613-4218

Вировец Александр Викторович, ORCID: https://orcid.org/0000-0002-8843-8503

Пересыпкина Евгения Владимировна, ORCID: https://orcid.org/0000-0002-9870-9928

Тимошкин Алексей Юрьевич, ORCID: https://orcid.org/0000-0002-1932-6647

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 18-13-00196) с использованием оборудования ресурсных центров «Рентгенодифракционные методы исследования» и «Вычислительный центр» Научного парка Санкт-Петербургского государственного университета.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Гурьянова Е.Н., Гольдштейн И.П., Ромм И.П.* Донорно-акцепторная связь. М.: Химия, 1973. 400 с.
- Davydova E.I., Sevastianova T.N., Suvorov A.V., Timoshkin A.Y. // Coord. Chem. Rev. 2010. Vol. 254. P. 2031. doi 10.1016/j.ccr.2010.04.001
- 3. Timoshkin A.Y., Davydova E.I., Sevastianova T.N., Suvorov A.V., Frenking G. // J. Mol. Struct.: THEOCHEM. 2006. Vol. 767. P. 103. doi 10.1016/j. theochem.2006.05.011
- Bain V.A., Killean R.C.G., Webster M. // Acta Crystallogr. (B). 1969. Vol. 25. P. 156. doi 10.1107/ S0567740869001890
- Rutt O.J., Cowley A.R., Clarke S.J. // Acta Crystallogr.
 (E). 2007. Vol.63. P. o3406. doi 10.1107/ S1600536807032102
- 6. Mitzel N.W., Vojinović K., Foerster T., Robertson H.E., Borisenko K.B., Rankin D.W.H. // Chem. Eur. J. 2005. Vol. 11. P. 5114. doi 10.1002/chem.200500359
- 7. Adley A.D., Bird P.H., Fraser A.R., Onyszchuk V. //
 Inorg. Chem. 1972. Vol. 11. P. 1402. doi 10.1021/
 ic50112a048
- 8. Gelmboldt V.O., Ganin E.V., Botoshansky M.M., Anisimov V.Y., Prodan O.V., Kravtsov V.C., Fonari M.S. // J. Fluor. Chem. 2014. Vol. 160. P. 57. doi 10.1016/j. jfluchem.2014.01.014
- 9. Чехлов А.Н., Ткачев В.В., Лермонтов С.А. // ЖСХ. 2003. Т. 44. № 6. С. 1165; Chekhlov A.N., Tkachev V.V., Lermontov S.A. // J. Struct. Chem. 2003. Vol. 44. N 6. P. 1080. doi 10.1023/B:JORY.0000034818.60427.2d
- 10. Cheng F., Hector A.L., Levason W., Reid G., Webster M., Zhang W. // Chem. Commun. 2009. P. 1334. doi 10.1039/b822236c

- 11. NIST Chemistry WebBook, https://webbook.nist.gov/chemistry/
- 12. Timoshkin A.Y., Davydova E.I., Sevastianova T.N., Suvorov A.V., Schaefer H.F. // Int. J. Quant. Chem. 2002. Vol. 88. P. 436. doi 10.1002/qua.10073
- Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. (A). 2015. Vol. 71.
 P. 3. doi 10.1107/S2053273314026370
- Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. (C). 2015. Vol. 71.
 P. 3. doi 10.1107/S2053229614024218
- 15. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Scalmani G., Barone V., Petersson G.A., Nakatsuji H., Li X., Caricato M., Marenich A.V., Bloino J., Janesko B.G., Gomperts R., Mennucci B., Hratchian H.P., Ortiz J.V., Izmaylov A.F., Sonnenberg J.L., Williams-Young D., Ding F., Lipparini F., Egidi F., Goings J., Peng B., Petrone A., Henderson T., Ranasinghe D., Zakrzewski V.G., Gao J., Rega N., Zheng G., Liang W., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Throssell K., Montgomery J.A., Jr., Peralta J.E., Ogliaro F., Bearpark M.J., Heyd J.J., Brothers E.N., Kudin K.N., Staroverov V.N., Keith T.A., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A.P., Burant J.C., Iyengar S.S., Tomasi J., Cossi M., Millam J.M., Klene M., Adamo C., Cammi R., Ochterski J.W., Martin R.L., Morokuma K., Farkas O., Foresman J.B., Fox D.J. Gaussian 16, Revision A.03; Gaussian, Wallingford (CT), 2016.
- 16. *Zhao Y., Truhlar D.G.* // Theor. Chem. Acc. 2008. Vol. 120. P. 215. doi 10.1007/s00214-007-0310-x
- 17. *Weigend F., Ahlrichs R.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2005. Vol. 7. P. 3297. doi 10.1039/B508541A
- Boys S.F., Bernardi F. // Mol. Phys. 1970. Vol. 19.
 P. 553. doi 10.1080/00268977000101561

Crystal Structure of Molecular Complex of Silicon Tetrafluoride with 4-Phenylpyridine

E. I. Davydova^{a,*}, A. V. Virovets^b, E. V. Peresypkina^b, and A. Yu. Timoshkin^a

St. Petersburg State University, St. Petersburg, 199034 Russia
 University of Regensburg, Regensburg, 93053 Germany
 *e-mail: e.davydova@spbu.ru

Received July 7, 2021; revised July 7, 2021; accepted July 13, 2021

The crystal structure of molecular complex of silicon tetrafluoride with 4-phenylpyridine, SiF_4 :2ppy was determined for the first time by X-ray single crystal structural analysis. It was shown, that despite of higher proton affinity of 4-phenylpyridine comparing to pyridine, the Si-N bond length in the solid SiF_4 ·Py is by 0.03 Å shorter than in SiF_4 ·ppy. The computed at M06-2X/def2-TZVP level of theory the Si-N donor-acceptor bond energies are 220.6 and 225.0 kJ/mol for SiF_4 ·2Py and SiF_4 ·2ppy, respectively, that is in good agreement with slightly higher proton affinity of 4-phenylpyridine.

Keywords: silicon tetrafluoride, 4-phenylpyridine, molecular complexes, crystal structure, quantum chemical computations

К 90-летию со дня рождения А.В. Суворова

УДК 541.49;546.62;546.112

ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ КОМПЛЕКСОВ ГИДРИДА АЛЮМИНИЯ С ТРИМЕТИЛАМИНОМ И N-ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИМ КАРБЕНОМ

© 2021 г. Д. А. Дойников, А. С. Завгородний, И. В. Казаков, Д. В. Кравцов, А. М. Чернышева, Н. А. Щербина, А. Ю. Тимошкин*

Санкт-Петербургский государственный университет, Университетская наб. 7–9, Санкт-Петербург, 199034 Россия *e-mail: a.y.timoshkin@spbu.ru

Поступило в Редакцию 27 июля 2021 г. После доработки 27 июля 2021 г. Принято к печати 9 августа 2021 г.

Статическим тензиметрическим методом с мембранным нуль-манометром изучено разложение комплексов гидрида алюминия с триметиламином и N-гетероциклическим карбеном -1,3-бис(2,6-диизопропилфенил)-1,3-дигидро-2H-имидазол-2-илиденом. Комплекс $AlH_3 \cdot NMe_3$ переходит в пар в виде мономерных молекул и при $70-80^{\circ}$ С медленно разлагается в ненасыщенном паре на твердый алюминий, газообразные триметиламин и водород. Разложение сопровождается индукционным периодом, длительность которого уменьшается при повышении температуры. Термическое разложение комплекса AlH_3 с карбеном медленно протекает при $170-200^{\circ}$ С, скорость разложения практически не зависит от температуры.

Ключевые слова: молекулярные комплексы, гидрид алюминия, триметиламин, N-гетероциклический карбен, тензиметрия, термическое разложение

DOI: 10.31857/S0044460X21100073

Гидрид алюминия – перспективный источник водорода для водородной энергетики [1, 2]. Известны структуры полиморфных модификаций гидрида алюминия: α -AlD₃ и α' -AlD₃ [3], β -AlD₃ [4] и у-AlD₃ [5], исследована кинетика их разложения волюметрическим методом [6] и методом твердотельной спектроскопии ЯМР [2, 7]. Кинетика разложения всех изученных полиморфов гидрида алюминия практически одинакова: наблюдается небольшой индукционный период (степень разложения $\alpha < 0.04$), после которого разложение быстро ускоряется (0.04 $< \alpha < 0.7$), а затем замедляется ($\alpha > 0.7$) [6]. Модификация γ -AlH₂ медленно разлагается уже при комнатной температуре с образованием примерно равных количеств металлического алюминия и более стабильной модификации α-AlH₃ [2]. Индукционный период уменьшается при уменьшении размера частиц твердого AlH₃ [7].

Практическое использование гидрида алюминия ограничено его малой растворимостью и малой термической стабильностью, однако его донорно-акцепторные комплексы с основаниями Льюиса [8] находят более широкое применение. С триметиламином гидрид алюминия образует комплексы 1:1 и 1:2. Комплекс AlH₃·NMe₃ широко используется в реакциях гидроалюминирования [9], в качестве восстановителя [10–12], служит исходным соединением (прекурсором) для получения покрытий и пленок металлического алюминия методами химического парофазного осаждения из газовой фазы (CVD — chemical vapor deposition) [13, 14] и лазерно-индуцируемого парофазного осаждения [15]. В комплексе AlH₃·2NMe₃ атом

Схема 1.

алюминия имеет координационное число 5 (тригональная бипирамида) как в газовой [16], так и в твердой фазе [17]. Ниже 218.3 К AlH₃·2NMe₃ претерпевает обратимый фазовый переход, связанный с переходом от разупорядоченных конформеров к молекулам в заслоненной конформации [17].

Термическое разложение сорбированного при 150 К комплекса AlH₃·2NMe₃ на поверхности GaAs сопровождается выделением триметиламина [18], при повышенных температурах на поверхности арсенида галлия осаждается чистый алюминий.

Разложение комплекса $AlH_3 \cdot NMe_3$ исследовалось в ряде работ [19–21]. Разложение газообразного комплекса может быть описано уравнением (1) [21].

$$AlH_3 \cdot NMe_{3(\Gamma)} = Al_{(TB)} + 3/2H_{2(\Gamma)} + NMe_{3(\Gamma)}.$$
 (1)

Термическое разложение $AlH_3 \cdot NMe_3$ при $111^{\circ}C$ в закрытой системе замедляется при увеличении массы навески [21], что связано с образованием полимерных соединений $(AlH_3)_n \cdot NMe_3$ в конденсированной фазе.

Использование более сильных доноров (NHC) позволяет существенно повысить термическую устойчивость гидридов элементов 13 группы. В отличие от свободного AlH₃, комплекс AlH₃·IMes [IMes – 1,3-бис(мезитил)-1,3-дигидро-2*H*-имида-3ол-2-илиден], синтезированный в обменной реакции AlH₃·NMe₃ с IMes, плавится при 246°C [22]. Структурно охарактеризованный [23] комплекс AlH₃·IDipp [IDipp – 1,3-бис(2,6-диизопропилфенил)-1,3-дигидро-2*H*-имидазол-2-илиден] устойчив в дейтеротолуоле при 110°C [24], образует комплексы с Cr(CO)₄ и Mo(CO)₄ [25], однако его термические превращения при повышенных температурах не исследовались.

Статический тензиметрический метод [26] удобен для исследования разложения гидридных систем, поскольку позволяет обнаружить малые (10⁻⁶ г) количества молекулярного водорода [27]. С использованием автоматического тензиметра [28] нами исследовано термическое разложение комплексов гидрида алюминия с основаниями Льюиса различной силы и летучести: с триметиламином AlH₃·NMe₃ и с 1,3-бис(2,6-диизопропилфенил)-1,3-дигидро-2*H*-имидазол-2-илиденом AlH₃·IDipp (схема 1).

Термическое разложение комплекса AlH₃·NMe₃ исследовали как в конденсированной фазе (в условиях насыщенного пара), так и после полного перехода комплекса в газовую фазу (ненасыщенный пар). В насыщенном паре необратимое разложение комплекса с заметной скоростью начинается при 61°С. Принимая за условную скорость разложения увеличение концентрации газообразных веществ в единицу времени, можно оценить энергию активации разложения $AlH_3 \cdot NMe_3$ (E_a 114± 19 кДж/моль) в интервале температур 61-81°С. Полученная величина близка к значению 117 кДж/моль [21] и в пределах погрешности согласуется с энергией активации разложения модификации α-АІН₃ (102 кДж/моль) [6]. Энергия активации несколько ниже рассчитанного значения энтальпии диссоциации газообразного комплекса AlH₃·NMe₃ на газообразные компоненты: 140.6 кДж/моль на G4 уровне теории [29] и 144.8 кДж/моль на CCSD/DZP//CISD/DZP уровне теории [30]. После опыта в реакционной камере был обнаружен порошкообразный алюминий.

При разложении комплекса $AlH_3 \cdot NMe_3$ в ненасыщенном паре навеску вещества выбирали с таким расчетом, чтобы комплекс полностью перешел в пар до начала необратимого термического разложения (при температуре $\sim 40^{\circ}$ C). Низкая степень

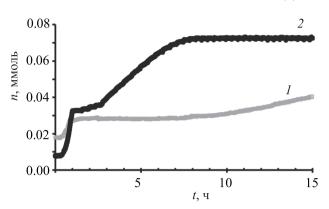


Рис. 1. Начальный участок зависимости количества газа в системе от времени при разложении AlH_3 · NMe_3 при 70°C (оп. № 1, I) и при 80°C (оп. № 2, I).

диссоциации (\sim 2×10⁻⁶) газофазного AlH₃·NMe₃ на газофазные компоненты при 80°C и общем давлении 20 мм рт. ст., рассчитанная с использованием рекомендованных термодинамических характеристик [29], позволяет пренебречь равновесной диссоциацией комплекса на газообразные компоненты в условиях проведения тензиметрических опытов. Предварительный эксперимент (оп. № 1) проводили при 70°C (ниже температуры плавления комплекса AlH₃·NMe₃ 76°C [19]). Начальный участок кривой соответствует переходу комплекса в пар. В точке выхода в ненасыщенный пар средняя молекулярная масса пара 82±12 г/моль в пределах погрешности согласуется с молекулярной массой комплекса AlH₃·NMe₃ (89.1 г/моль). Большая погрешность в определении молекулярной массы пара обусловлена неточностью при взятии малых навесок комплекса.

После выхода в ненасыщенный пар при 70° С наблюдается продолжительный (7 ч) индукционный период (рис. 1), после которого происходит необратимое разложение по уравнению (1). Разложение протекает медленно, кривая имеет s-образный вид, характерный для разложения гидрида алюминия [2, 6, 7]. Отношение количества выделившихся газов к количеству исходного комплекса 2.1 достигается только через 39 ч после начала эксперимента (степень разложения α 0.84).

Последующие серии измерений проводили при 80°С. Индукционный период существенно уменьшается по времени (1.5 ч), разложение про-

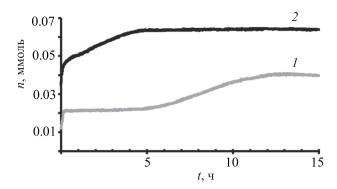


Рис. 2. Начальный участок зависимости количества газа в системе от времени при разложении $AlH_3 \cdot NMe_3$ при 80°C (дроп-тензиметрия), I — начальная навеска (оп. № 5), 2 — после введения второй навески в тензиметр (оп. № 6).

текает быстрее (рис. 1) и заканчивается через 8 ч после начала эксперимента (отношение количества выделившихся газов к количеству исходного комплекса 2.3, α 0.91). Так как при медленном нагревании системы до 80°С может протекать разложение в конденсированной фазе, в последующих экспериментах использовали метод дроп-тензиметрии, заключающийся в том, что внутренний объем тензиметра быстро помещали в предварительно нагретый до 80°С термостат. Это позволяло существенно сократить время нагревания системы. Дроп-тензиметрия успешно использована ранее для исследования термического разложения неустойчивого амидоборана кальция [27].

Для выяснения особенности разложения были проведены опыты с добавлением в реакционную систему новых навесок комплекса после окончания разложения. Эксперименты проводили как без удаления газообразных продуктов разложения, так и с их предварительным удалением с помощью форвакуумного насоса. При разложении второй навески комплекса в том же объеме без удаления газообразных продуктов индукционный период отсутствует (оп. № 6, рис. 2), что можно объяснить сохранением активных центров разложения на поверхности стеклянной системы [14, 31] в восстановительной атмосфере молекулярного водорода. Это согласуется с наблюдением: если при разложении α-AlH₃ при 100°C понизить температуру до 23°C, то реакция разложения полностью останавливается, а при последующем повышении температуры до 100°C сразу же возобновляется без индукционного периода [6].

Напротив, после предварительного удаления газообразных продуктов от первой навески разложение второй навески сопровождается индукционным периодом (оп. № 8, рис. 3). Это может быть связано с дезактивацией активных центров следами кислорода, попадающими в реакционную камеру при работе форвакуумного насоса. Активными центрами могут быть реакционноспособные частицы металлического алюминия, которые могут окисляться следами кислорода. При разложении гидрида алюминия в стеклянных ампулах в спектре ЯМР ²⁷Al зафиксирован сигнал при 30 м. д., отвечающий оксиду алюминия, который отсутствовал при разложении в тефлоновых кюветах [7]. Образование оксида алюминия связано с реакцией пирофорного алюминия со стеклом [7].

Таким образом, сформировавшиеся активные центры не дезактивируются в восстановительной атмосфере водорода, но теряют свои свойства за счет реакции со следами кислорода.

Для описания наблюдаемой S-образной зависимости предположили, что кинетика определяется разложением в твердой фазе на поверхности стеклянной системы, а индукционный период связан с образованием активных центров разложения на стенках сосуда. Подобное предположение основано на подобии кинетики разложения комплекса AlH₃·NMe₃ в ненасыщенном паре и кинетики разложения твердого AlH₃ [6, 7, 14, 21]. Эксперимен-

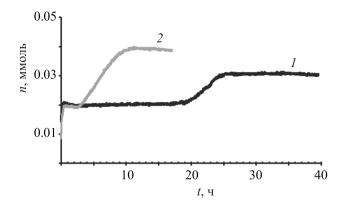


Рис. 3. Зависимость количества газа в системе от времени при разложении AlH_3 · NMe_3 при 80°C (дроп-тензиметрия). I — начальная навеска (оп. № 7, 1), 2 — после удаления летучих продуктов разложения и введения второй навески (оп. № 8, 2).

тально определенный первый порядок реакции [2] соответствует модели нуклеации и роста, в которой фаза AlH_3 – ядро нуклеации. Индукционный период объясняется образованием кластеров, включающих до 9 молекул AlH_3 [6].

Обзор современных кинетических моделей описания кинетики твердофазных процессов представлен в работе [32]. Обработку результатов экспериментов в области ненасыщенного пара проводили в рамках модели Аврами–Ерофеева [33–35], связывающей константу скорости k процесса и степень превращения α (2). Степень превращения α определяли по уравнению (3).

Таблица 1. Сводные данные экспериментов по термическому разложению AlH₃·NMe₃ в ненасыщенном паре

№ опыта ^а	T, K	<i>m</i> , мг	<i>V</i> , мл	$t_{ m инд}$, ч	x	k, c ⁻¹	A, c^{-1}	n_{ras}/n_0
1	343	2.3±0.3	40.35	7	3.96	1.7×10 ⁻⁵	1.6×10 ¹²	2.09
2	353	2.2±0.3	28.80	1.5	3.01	5.4×10 ⁻⁵	5.2×10 ¹²	2.27
3	353	1.5±0.2	29.64	_	3.31	6.8×10 ⁻⁵	6.5×10^{12}	2.45
4^{6}	353	1.7±0.5	28.44	12	10	1.8×10 ⁻⁵	1.7×10^{12}	2.06
5 (д)	353	0.7±0.4	48.72	5	3.76	3.1×10 ⁻⁵	2.9×10^{12}	1.91
6 (д)в	353	0.9±0.5	50.36	_	2.40	9.4×10 ⁻⁵	8.9×10^{12}	2.52
7 (д)	353	1.4±0.5	48.77	19	10	1.2×10 ⁻⁵	1.2×10^{12}	1.58
8 (д)б	353	1.3±0.5	47.16	2	2.99	4.2×10 ⁻⁵	3.9×10^{12}	2.00
9	353	2.0±0.3	43.68	4	5.19	3.4×10^{-5}	3.2×10^{12}	2.14
10 ^B	353	1.6±0.3	45.35	_	2.67	9.5×10 ⁻⁵	9.1×10^{12}	1.55

a (д) — дроп-тензиметрия.

б Добавка навески к предыдущему опыту с удалением летучих продуктов разложения.

^в Добавка навески к предыдущему опыту без удаления летучих продуктов разложения.

$$kt = \left[-\ln\left(1 - \alpha\right)\right]^{\frac{1}{x}},\tag{2}$$

$$\alpha = \frac{n - n_0}{n_\infty - n_0}.\tag{3}$$

Здесь n — текущее, n_0 — исходное (после выхода в ненасыщенный пар), n_∞ — конечное количество газа в системе.

Суть используемой модели Аврами-Ерофеева [6, 32-35] заключается в том, что на рост реакционных центров накладывается ограничение: реакционные центры мешают друг другу, когда они перекрываются. Для различной геометрии и различного расположения реакционных центров характерны различные значения x в уравнении (2). Для каждого опыта итеративной оптимизацией на основании минимизации среднеквадратичного отклонения выбиралось лучшее значение х из диапазона от 0 до 10. Для большей части проведенных опытов оптимизированные значения х лежат в диапазоне от 3 до 4. Для опытов № 5 и 8 x = 10. Используя полученные значения х, для каждого опыта рассчитывали константы скорости; из энергии активации 114.8 кДж/моль по уравнению Аррениуса оценены значения предэкспоненциальных множителей А. Результаты обработки результатов представлены в табл. 1. Коэффициенты A при 80°C по порядку близки к величине $k_B T/h = 7.36 \times 10^{12}$, полученной по теории Поляни-Вигнера [36, 37].

Константа скорости разложения комплекса $AlH_3 \cdot NMe_3$ при $80^{\circ}C$ находится в интервале от 1.2×10^{-5} до 9.5×10^{-5} с⁻¹, что больше, чем скорость разложения AlH_3 при $60^{\circ}C$ (4×10^{-6} с⁻¹) [6].

При термостатировании комплекса AlH₃·IDipp при 323 К в течение 3 сут увеличения количества газообразных продуктов не наблюдалось, заметное увеличение давления в системе наблюдали при 373 К. Скорость реакции крайне низкая, так что даже при длительном термостатировании увеличение давления в системе, значительно превышающее погрешность измерения давления, наблюдается только при высоких температурах (выше 413 К).

В каждом отдельном опыте по термостатированию скорость увеличения давления не зависит от времени, что позволяет сделать вывод о том, что скорость разложения комплекса не зависит

от степени разложения вещества, и, следовательно, реакция разложения имеет нулевой порядок. Кроме того, скорость увеличения количества газообразных веществ в системе не зависит от температуры, средняя скорость $5.3\pm2.2\times10^{-11}$ моль/с. При термостатировании при 453 К в первые 35 ч скорость разложения в 3 раза выше, однако в конце опыта она уменьшается до наблюдаемой в предыдущих и последующих экспериментах. По окончании опыта при 453 К при охлаждении до комнатной температуры наблюдали конденсацию летучих продуктов разложения в количестве 0.017± 0.001 ммоль, что свидетельствует о протекании другого процесса, полностью завершающегося за 35 ч (помимо разложения комплекса AlH₃·IDipp). Это (в пределах погрешности) согласуется с оценкой избыточного количества вещества (0.015± 0.001 ммоль) по отношению к предполагаемому при той же скорости разложения, что и в предыдущих опытах, и свидетельствует о независимости процессов разложения.

После завершения термостатирования при 453 К количество газа в системе составило 0.086 ммоль, из них 0.069 ммоль – водород. Таким образом, степень разложения АІН₃·IDipp 43% в предположении, что в газовой фазе присутствуют соединения, конденсирующиеся при охлаждении до комнатной температуры. По окончании опыта в системе наблюдали металлическое зеркало алюминия на стеклянных стенках и желтый порошок, который, согласно данным спектров ЯМР ¹Н в дейтеробензоле, представляет собой IDipp с примесью 1,3-бис(2,6-диизопропилфенил)-4,5-дигидро-1H-имидазола (IDippH₂). Сравнение интенсивности сигналов атомов водорода изопропильных групп СН (2.96 м. д. для ІДірр [38] и 3.88 м. д. для IDippH₂ [39]) показывает, что количество гидрированного карбена ІДіррН2 в смеси составляет 5.8%. Термическое разложение AlH₃·IDipp может быть описано уравнением (4), однако параллельно происходит частичное гидрирование N-гетероциклического карбена.

$$AlH_3 \cdot IDipp_{(TB)} \rightarrow Al_{TB} + IDipp_{(TB)} + 1.5 H_{2(\Gamma)}.$$
 (4)

Таким образом, комплекс гидрида алюминия с более сильным донором — с N-гетероциклическим карбеном, в отличие от комплекса с триметиламином, имеет большую температуру и меньшую скорость разложения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все операции по синтезу соединений проводили в перчаточном боксе InertLab 2GB или с использованием линии Шленка в атмосфере высокочистого аргона или в стеклянных цельнопаянных вакуумированных системах. Хлорид триметиламмония (Ч) очищали двукратной сублимацией в вакууме, создаваемом форвакуумным насосом Vacuubrand RE 2.5 (остаточное давление 10^{-1} – 10^{-2} мм рт. ст.). Алюмогидрид лития (Sigma Aldrich, 95%) использовали без дополнительной очистки. Диэтиловый эфир (Вектон, Ч) осущали над натрием с бензофеноном, а дейтеробензол (Sigma Aldrich, 99.6%) – над сплавом Na/K, растворители перегоняли, дегазировали в вакууме и хранили над предварительно прогретыми в вакууме цеолитами (4 Å). Спектры ЯМР измеряли на приборе Bruker Avance 400 при комнатной температуре с использованием TMS (¹H. ¹³C) и 1 M. AlCl₂ (²⁷Al) в качестве внешних стандартов.

Комплекс AlH₃·NMe₃ получали при взаимодействии хлорида триметиламмония с алюмогидридом лития по стандартной методике [40]. К смеси 2.18 г (22.8 ммоль) хлорида триметиламмония и 1.40 г (36.9 ммоль) алюмогидрида лития прибавляли 15 мл диэтилового эфира при охлаждении жидким азотом. Смесь выдерживали 2 ч при -60÷-70°C и медленно нагревали до комнатной температуры для окончания реакции, затем охлаждали до -60÷-70°C и отгоняли ~80% диэтилового эфира, откачивая форвакуумным насосом. Реакционную смесь нагревали на водяной бане до 40°C и отгоняли при постоянной откачке продукт реакции и остатки эфира, пропуская газы через U-образную трубку, охлаждаемую до -60÷-70°C. В U-образной трубке конденсировался белый порошок, легко сублимирующийся при малейшем нагревании. Спустя 2 ч отгонку прекращали, U-образную трубку плотно закрывали, помещали в бокс, в атмосфере высокочистого аргона извлекали 0.48 г (5.4 ммоль) порошкообразного AlH₃·NMe₃. Выход 24%. Спектр ЯМР 1 Н (дейтеробензол- d_{6}), б, м. д.: 1.88 c (9H, CH₃), 4.06 уш. c (3H, AlH₃). Спектр ЯМР 13 С (дейтеробензол- d_6): δ_C 47.56 м. д. Спектр ЯМР ²⁷Al (дейтеробензол- d_6): δ_{Al} 137.3 м. д. Результаты ЯМР-исследования согласуются с литературными данными [17].

Комплекс AlH₃·IDipp, $\{[(CH_3)_2CH]_2C_6H_3\}_2$ · N₂C₃H₂AlH₃, получали по методике [23]. 1,3-Бис(2,6-диизопропилфенил)-1,3-дигидро-2Hимидазол-2-илиден (IDipp) (0.8 г. 2.06 ммоль) растворили в 15 мл диэтилового эфира и добавили к раствору LiAlH₄ (0.08 г, 2.06 ммоль) в 5 мл диэтилового эфира при -45°C. Полученную смесь перемешивали 1 сут с самопроизвольным разогреванием до комнатной температуры. После удаления эфира продукт реакции трижды экстрагировали толуолом с последующим отфильтровыванием LiH. После удаления толуола получили 760 мг продукта реакции. Спектр ЯМР ¹Н (дейтеробензол- d_6) δ , м. д.: 1.07 д (12H, CH₃, 3J 6.9 Γ ц), 1.42 д (12H, CH₃, ${}^{3}J$ 6.9 Гц), 2.71 уш. с (4H, CH), 3.67 уш. с (3H, AlH₃), 6.47 уш. с (2H, N₂C₃H₂), 7.12 д $(4H, H^{M}, {}^{3}J_{HH}, 7.7 \Gamma \underline{\text{u}}), 7.25 \text{ т} (2H, H^{n}, {}^{3}J_{HH}, 7.6 \Gamma \underline{\text{u}}).$ Результаты ЯМР-исследования согласуются с литературными данными [23].

В спектре наблюдались сигналы побочного соединения $IDippH_2$ [39] в количестве, определенном по соотношению интегральных интенсивностей, 8%. Уменьшение температуры синтеза до -80° С позволило понизить долю $IDippH_2$, однако полностью избавиться от его образования не удается.

Тензиметрические измерения проводили статическим тензиметрическим методом с мембранным нуль-манометром [26] с использованием автоматического тензиметра [27, 28]. Внутренний объем тензиметра промывали концентрированной азотной кислотой и тщательно отмывали дистиллированной водой для удаления возможных загрязнений. Все операции проводили в стеклянных вакуумированных цельнопаянных системах, тщательно высущенных при нагревании в вакууме. Глубокий вакуум (остаточное давление менее 10^{-4} мм рт. ст.) создавали путем замораживания жидким азотом отсека с предварительно прогретыми цеолитами и последующим отпаиванием этого отсека.

Навески комплекса $AlH_3 \cdot NMe_3$ в стеклянных ампулах с тонкостенной мембраной готовили сублимацией образца внутрь ампулы в вакууме, затем ампулы припаивали к внутреннему объему тензиметра, прибор вакуумировали. После достижения глубокого вакуума стеклянную ампулу механически разбивали и конденсировали $AlH_3 \cdot NMe_3$ во внутренний объем тензиметра, за-

мораживая жидким азотом. Не прекращая замораживания, отпаивали внутренний объем тензиметра от стеклянной системы. Подобная схема введения вещества в тензиметр позволяла исключить термическое воздействие на исследуемое соединение до начала эксперимента.

Разложение AlH₃·NMe₃ в насыщенном паре (масса навески 53.3±0.5 мг, объем системы 36.96 мл) проводили при ступенчатом нагревании системы от 23 до 81°C с шагом 5° и термостатированием при каждой температуре в течение 40 мин. По окончании эксперимента для определения объема газообразных продуктов проводили опыт по замораживанию системы жидким азотом.

При термическом разложении комплекса $AlH_3 \cdot IDipp$ навеску 45.94 мг (0.1071 ммоль) с примесью ~3% дигидрокарбена $IDippH_2$ помесщали в тензиметр объемом 14.91 мл. Дальнейшие эксперименты проводили следующим образом: быстрый нагрев (за ~1–1.5 ч) установка до температуры термостатирования, термостатирование в течение 3 сут и медленное охлаждение до комнатной температуры. При переходе к следующему циклу температуру термостатирования увеличивали на 10° С, максимальная температура — 200° С. После некоторых циклов термостатирования проводили охлаждение установки жидким азотом для конденсации всех газообразных продуктов в системе, за исключением молекулярного водорода.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Дойников Дмитрий Александрович, ORCID: https://orcid.org/0000-0002-9395-4326

Завгородний Артем Сергеевич, ORCID: https://orcid.org/0000-0002-1729-184X

Казаков Игорь Владимирович, ORCID: https://orcid.org/0000-0003-1078-960X

Кравцов Денис Вадимович, ORCID: https://orcid.org/0000-0002-5288-4608

Чернышева Анна Михайловна, ORCID: https://orcid.org/0000-0002-1894-4355

Щербина Надежда Андреевна, ORCID: https://orcid.org/0000-0002-1123-9717

Тимошкин Алексей Юрьевич, ORCID: https://orcid.org/0000-0002-1932-6647

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы выражают благодарность ресурсному центру Санкт-Петербургского государственного университета «Магнитно-резонансные методы исследования» за проведенные измерения.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 23-43-04404).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Graetz J., Reilly J.J., Yartys V.A., Maehlen J.P., Bulychev B.M., Antonov V.E., Tarasov B.P., Gabis I.E. // J. Alloys Compd. 2011. Vol. 509 P. 517. doi 10.1016/j. jallcom.2010.11.115
- Hwang S.-J., Bowman Jr. R.C., Graetz J., Reilly J.J., Langley W., Jensen C.M. // J. Alloys Compd. 2007. Vol. 446–447. P. 290. doi 10.1016/j.jallcom.2007.01.115
- 3. *Brinks H.W., Istad-Lem A., Hauback B.C.* // J. Phys. Chem. (B). 2006. Vol. 110. P. 25833. doi 10.1021/jp0630774
- Brinks H.W., Langley W., Jensen C.M., Graetz J., Reilly J.J., Hauback B.C. // J. Alloys Compd. 2007. Vol. 433. P. 180. doi 10.1016/j.jallcom.2006.06.072
- 5. Yartys V.A., Denys R.V., Maehlen J.P., Frommen C., Fichtner M., Bulychev B.M., Emerich H. // Inorg. Chem. 2007. Vol. 46. P. 1051. doi 10.1021/ic0617487
- Graetz J., Reilly J.J. // J. Phys. Chem. (B). 2005. Vol. 109. P. 22181. doi 10.1021/jp0546960
- 7. Тарасов В.П., Муравлев Ю.Б., Бакум С.И., Новиков А.В. // Докл. АН. 2003. Т. 393. Вып. 6. С. 788; Tarasov V.P., Muravlev Y.B., Bakum S.I., Novikov A.V. // Doklady. Phys. Chem. 2003. Vol. 393. P. 353. doi 10.1023/B:DOPC.0000010342.35835.cc
- Jones C., Koutsantonis G.A., Raston C.L. // Polyhedron. 1993. Vol. 12. N 12. P. 1829. doi 10.1016/S0277-5387(00)81421-7
- Roesky H.W. // Inorg. Chem. 2004. Vol. 43. N 23. P. 7284. doi 10.1021/ic0400641
- Phillips N.A., White A.J.P., Crimmin M.R. // Adv. Synth. Catal. 2019. Vol. 361. N 14. P. 3351. doi 10.1002/ adsc.201900234
- Pineda L.W., Jancik V., Starke K., Oswald R.B., Roesky H.W. // Angew. Chem. Int. Ed. 2006. Vol. 45. N 16. P. 2602. doi 10.1002/ange.200504337

ЖУРНАЛ ОБЩЕЙ ХИМИИ том 91 № 10 2021

- Hensen K., Lemke A., Stumpf T., Bolte M., Fleischer H., Pulham C., Gould R.O., Harris S. // Inorg. Chem. 1999. Vol. 38. N 21. P. 4700. doi 10.1021/ic9905695
- 13. *Blakeney K.J., Winter C.H.* // Chem. Mater. 2018. Vol. 30. N 6. P. 1844. doi 10.1021/acs.chemmater.8b00445
- 14. *Gladfelter W.L., Boyd D.C., Jensen K.F.* // Chem. Mater. 1989. Vol. 1. N 3. P. 339. doi 10.1021/cm00003a013
- Glass J.A, Hwang S.-D., Datta S., Robertson B., Spencer J.T. // J. Phys. Chem. Solids. 1996. Vol. 57. N 5. P. 563. doi 10.1016/0022-3697(96)80011-4.
- 16. Мастрюков В.С., Голубинский А.В., Вилков Л.В. // ЖСХ. 1979. Т. 20. С. 921; Mastryukov V.S., Golubinskii A.V., Vilkov L.V. // J. Struct. Chem. 1979. Vol. 20. P. 788. doi 10.1007/bf00746779
- Humphries T.D., Sirsch P., Decken A., McGrady G.S. // J. Mol. Struct. 2009. Vol. 923. P. 13. doi 10.1016/j. molstruc.2008.12.022
- Wee A.T.S., Murrell A.J., Singh N.K., O'Hare D., Foord J.S. // Chem. Commun. 1990. Vol. 1. P. 11. doi 10.1039/C39900000011
- Duffy S., Nolan P.F., Rushworth S.A., Leese A.B., Jones A.C. // Adv. Mat. Optics Electronics. 1997.
 Vol. 7. N 5. P. 233. doi 10.1002/(SICI)1099-0712(199709)7:5<233::AID-AMO311>3.0.CO;2-I.
- 20. Heitsch C.W. // Nature. 1962. Vol. 195. N 4845. P. 995. doi 10.1038/195995b0
- 21. Нечипоренко Г.Н., Петухова Л.Б., Розенберг А.С. // Вестн. АН СССР 1975. Т. 24. № 8. С. 1761; Nechiporenko G.N., Petukhova L.B., Rozenberg A.S. // Russ. Chem. Bull. 1975. Vol. 24. N 8. P. 1584. doi 10.1007/BF01099999
- Arduengo III A.J., Rasika Dias H.V., Calabrese J.C., Davidson F. // J. Am. Chem. Soc. 1992. Vol. 114. P. 9724. doi 10.1021/ja00050a098
- 23. Baker R.J., Davies A.J., Jones C., Kloth M. // J. Organomet. Chem. 2002. Vol. 656. P. 203. doi 10.1016/S0022-328X(02)01592-9
- Schneider H., Hock A., Bertermann R., Radius U. // Chem. Eur. J. 2017. Vol. 23. P. 12387. doi 10.1002/ chem.201702166
- 25. Abdalla J.A.B., Riddlestone I.M., Turner J., Kaufman P.A., Tirfoin R., Phillips N., Aldridge S. //

- Chem. Eur. J. 2014. Vol. 20. P. 17624. doi 10.1002/ chem.201405018
- 26. *Суворов А.В.* Термодинамическая химия парообразного состояния. Л.: Химия, 1970. 208 с.
- 27. Дойников Д.А., Казаков И.В., Краснова И.С., Тимошкин А.Ю. // ЖФХ. 2017. Т. 91. № 8. С. 1429; Doinikov D.A., Kazakov I.V., Krasnova I.S., Timoshkin A.Y. // Russ. J. Phys. Chem. 2017. Vol. 91. N 8. P. 1603. doi 10.1134/S0036024417080088
- 28. Давыдова Е.И., Дойников Д.А., Казаков И.В., Краснова И.С., Севастьянова Т.Н., Суворов А.В., Тимошкин А.Ю. // ЖОХ. 2019. Т. 89. Вып. 6. С. 843; Davydova E.I., Doinikov D.A., Kazakov I.V., Krasnova I.S., Sevast'yanova T.N., Suvorov A.V., Timoshkin A.Y. // Russ. J. Gen. Chem. 2019. Vol. 89. P. 1069. doi 10.1134/S1070363219060021
- Wong B.M., Lacina D., Nielsen I.M.B., Graetz J., Allendorf M.D. // J. Phys. Chem. (C). 2011. Vol. 115. P. 7778. doi 10.1021/jp112258s
- 30. *Marsh C.M.B.*, *Schaefer III H.F.* // J. Phys. Chem. 1995. Vol. 99. P. 195. doi 10.1021/j100001a033
- 31. Bahlawane N., Kohse-Höinghaus K., Premkumar P.A., Lenoble D. // Chem. Sci. 2012. Vol. 3. N 4. P. 929. doi 10.1039/C1SC00522G
- 32. *Khawam A., Flanagan D.R.* // J. Phys. Chem. (B). 2006. Vol. 110. N. 35. P. 17315. doi 10.1021/jp062746a
- 33. *Avrami M.* // J. Chem. Phys. 1939. Vol. 7. N. 12. P. 1103. doi 10.1063/1.1750380
- 34. *Avrami M.* // J. Chem. Phys. 1940. Vol. 8. N 2. P. 212. doi 10.1063/1.1750631
- Avrami M. // J. Chem. Phys. 1941. Vol. 9. N 2. P. 177. doi 10.1063/1.1750872
- 36. *Polanyi M., Wigner E.* // Z. Phys. Chem. 1928. Vol. 139A. N. 1. P. 439. doi 10.1515/zpch-1928-13930
- Shannon R.D. // Trans. Faraday Soc. 1964. Vol. 60.
 P. 190. doi 10.1039/tf9646001902
- 38. *Bantreil X., Nolan S.P.* // Nature Protocols. 2011. Vol. 6. P. 69. doi 10.1038/nprot.2010.177
- 39. *Al-Rafia S.M.I., Malcolm A.C., Liew S.K., Ferguson M.J., Rivard E. //* J. Am. Chem. Soc. 2011. Vol. 133. P. 777. doi 10.1021/ja1106223
- 40. *Ruff J.K.*, *Hawthorne M.F.* // J. Am. Chem. Soc. 1960. Vol. 82. P. 2141. doi 10.1021/ja01494a013

Thermal Decomposition of Complexes of Aluminium Hydride With Trimethylamine and N-Heterocyclic Carbene

D. A. Doinikov, A. S. Zavgorodnii, I. V. Kazakov, D. V. Kravtcov, A. M. Chernysheva, N. A. Shcherbina, and A. Yu. Timoshkin*

St. Petersburg State University, St. Petersburg, 199034 Russia *e-mail: a.y.timoshkin@spbu.ru

Received July 27, 2021; revised July 27, 2021; accepted August 9, 2021

Thermal decomposition of aluminium hydride complexes with trimethylamine and N-heterocyclic carbene 1,3-bis-(2,6-diisopropylphenyl)-1,3-dihydro-2*H*-imidazole-2-ylidene (IDipp) was studied using static tensimetry method with membrane null-manometer. Complex AlH₃·NMe₃ vaporizes in monomeric form and slowly decomposes in unsaturated vapor at 70–80°C into solid aluminium and gaseous trimethylamine and hydrogen. Decomposition is accompanied by the induction period, which lowers upon temperature increase. Complex AlH₃·IDipp slowly decomposes at 170–200°C, the decomposition rate is independent from the temperature.

Keywords: molecular complexes, aluminium hydride, trimethylamine, N-heterocyclic carbene, tenzimetry, thermal decomposition

К 90-летию со дня рождения А.В. Суворова

УДК 546.73:547.44;541.66;536.6

ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА β-ИМИНОКЕТОНАТОВ КОБАЛЬТА(II)

© 2021 г. С. И. Доровских*, П. А. Стабников, Л. Н. Зеленина, С. В. Сысоев, Н. Б. Морозова

Институт неорганической химии имени А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук, пр. Академика Лаврентьева 3, Новосибирск, 630090 Россия
*e-mail: dorov@niic.nsc.ru

Поступило в Редакцию 28 июня 2021 г. После доработки 28 июня 2021 г. Принято к печати 13 июля 2021 г.

Методами термогравиметрии, дифференциальной сканирующей калориметрии и потока исследованы термические свойства β-иминокетонатов [R²C(NR¹)CHC(O)R²] кобальта(II), получен качественный ряд летучести комплексов. Комплексы не разлагаются до температур плавления и не претерпевают фазовых переходов. Для комплекса (R¹ = H, R² = Me) измерена температурная зависимость сублимации $\ln(p/p_0)$ = 32.02-16822/T(K) при 402.6–433.7 K и вычислены величины $\Delta_{\rm субл}H_{T*}^{\circ}=140\pm4$ кДж/моль и $\Delta_{\rm субл}S_{T*}^{\circ}=266\pm10$ Дж/(К моль).

Ключевые слова: β-иминокетонаты кобальта(II), давление насыщенного пара, термодинамические характеристики сублимации и плавления

DOI: 10.31857/S0044460X21100080

Наноматериалы на основе кобальта широко востребованы в различных областях, включая катализ [1], сенсорные приложения [2] и т. п. Перспективно применение тонких слоев Co_3O_4 в качестве фотоэлектродов для генерации водорода из воды [3–5]. Для получения слоев Co_3O_4 используются различные методы [6–9], среди которых химическое осаждение из газовой фазы (CVD) представляется одним из предпочтительных методов нанесения однородных слоев Co_3O на различные материалы и подложки сложной формы [10–12].

При химическом осаждении из газовой фазы эффективное управление составом, микроструктурой и толщиной функционального слоя достигается за счет варьирования параметров, которые в свою очередь предопределяются исходным соединением-прекурсором, его физико-химическими и термическими свойствами. Прекурсор должен обладать высокой летучестью (иметь давление пара более 10⁻³ Торр при температурах источника),

устойчивостью в конденсированном состоянии в источнике при нагревании, а разложение его паров должно происходить в температурном интервале, отличающемся от температурного интервала его сублимации [13].

Для осаждения наноматериалов на основе Co_3O_4 в качестве прекурсоров используются β -дикетонаты кобальта(III): $\text{Co}(\text{tmhd})_3$ [14], $\text{Co}(\text{acac})_3$ [15] [асас — пентан-2,4-дион (ацетилацетон), tmhd — 2,2,6,6-тетраметилгептан-3,5-дион]. Ввиду тенденции к олигомеризации β -дикетонатов кобальта(II), за исключением $\text{Co}(\text{tmhd})_2$ [16], в качестве прекурсоров используются их аддукты с диаминами, аминоспиртами [17–19]. Перспективная альтернатива β -дикетонатам кобальта(II) — мономерные β -иминокетонаты кобальта(II).

Варьирование заместителя при донорном атоме азота в таких комплексах открывает дополнительные возможности управления их физико-химическими свойствами, а также пути химического

дизайна гетерометаллических соединений-прекурсоров [20]. Несмотря на достаточное количество работ, посвященных синтезу, исследованию реакционной способности и строения β-иминокетонатов кобальта(II) [21–24], практически отсутствуют количественные данные о летучести этих соединений, детально не исследована их термостабильность в конденсированном состоянии, что

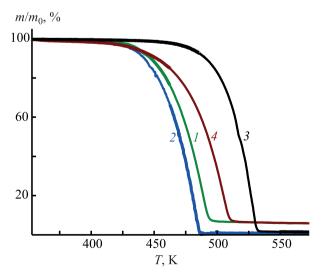


Рис. 1. Кривые потери массы комплексов 1-4.

сдерживает применение β -иминокетонатов кобальта(II) в химическом осаждении из газовой фазы.

Нами исследованы термическое поведение и фазовые превращения твердое тело—жидкость, твердое тело—пар для серии β -иминокетонатов кобальта(II) $\text{Co}[R^2\text{C}(\text{NR}^1)\text{CHC}(\text{O})R^2]_2$: 1, R^1 = H, R^2 = Me [Co(imacac)₂], 2, R^1 = R^2 = Me [Co(Meimacac)₂], 3, R^1 = H, R^2 = t-Bu [Co(imtmhd)₂], 4, R^1 = Me, R^2 = t-Bu [Co(Meimtmhd)₂], и проведено сравнение летучести комплексов с их ближайшими аналогами 5, 6 (схема 1).

Поведение β -иминокетонатов кобальта(II) в конденсированной фазе при нагревании в интервале температур 298–600 К исследовали методом термогравиметрии (ТГ). В условиях ТГ экспериментов комплексы 2, 3 переходят в газовую фазу количественно, потеря массы комплексов 1, 4 – 94–95% (рис. 1). На основании данных ТГ-экспериментов проведен сравнительный анализ летучести β -иминокетонатов кобальта(II) при температуре, соответствующей 50% потери массы, и получен следующий ряд: 2 (469.2 K)>1 (477.2 K)>4 (492.1 K)>3 (517.4 K). В ряду исследуемых соединений наивысшей летучестью обладают комплексы 1, 2, что, по-видимому, обусловлено их относительно малыми молекуляр-

ЖУРНАЛ ОБЩЕЙ ХИМИИ том 91 № 10 2021

Комплекс	$T_{\Pi\Pi}$, K	$\Delta_{\scriptscriptstyle{\Pi}\Pi}H^{\circ}_{T_{\scriptscriptstyle{\Pi}\Pi}},$ кДж/моль	$\Delta_{\scriptscriptstyle \Pi\Pi}$ $S^\circ_{T_{\scriptscriptstyle \Pi\Pi}}$, Дж/(К·моль)
$[Co(imacac)_2](1)$	445.8±0.5	39±0.6	87.5±0.8
$[Co(Meimacac)_2]$ (2)	448.4±0.5	23.8±0.4	53±0.6
$[Co(imtmhd)_2]$ (3)	505.5±0.5	41±0.6	81.1±0.8
$[Co(Meimtmhd)_2]$ (4)	421.3±0.5	26±0.4	61.8±0.6

Таблица 1. Температуры плавления комплексов 1—4 и термодинамические величины плавления с погрешностью для доверительного интервала p 95%

ными массами по сравнению комплексами 3, 4. Введение метильных заместителей к донорным атомам азота способствует увеличению летучести комплексов 2, 4 по сравнению с их незамещенными аналогами 1, 3. Согласно литературным данным, замена алкильных заместителей при донорных атомах азота на метоксигруппы сопровождается уменьшением летучести β-иминокетонатов кобальта(II) [25].

Термическую стабильность комплексов 1–4 в конденсированной фазе и фазовые превращения твердое тело—жидкость исследовали методом дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК). В исследованном диапазоне температур (от 298.1 К до плавления, $T_{\rm пл}$) комплексы 1–4 не разлагаются и не претерпевают фазовых переходов (кроме плавления), что указывает на перспективность их использования для химического осаждения из газовой фазы в широком интервале температур. Измеренные температуры плавления и теплоты плавления $\Delta_{\rm пл}H_{\rm Tnл}^{\rm o}$ комплексов и вычисленные величины энтропии ($\Delta_{\rm пл}S_{\rm Tnn}^{\rm o}$) представлены в табл. 1.

Сопоставление показало близость термодинамических величин $\Delta_{\rm пл}H_{\rm Tnn}^{\circ}$ и $\Delta_{\rm пл}S_{\rm Tnn}^{\circ}$ в па́рах N-метилзамещенных (2, 4) и N-незамещенных (1, 3) β-иминокетонатов кобальта(II), что может быть обусловлено однотипностью упаковок молекул 2, 4 и 1, 3 в кристаллах [26].

Введение метильного заместителя сопровождается понижением температуры плавления комплекса **4** более чем на 80 К относительно его аналога **3**, тогда как температуры плавления комплексов **1**, **2** близки. Согласно литературным данным, замена в комплексе **2** метильной группы при донорном атоме азота на пропильную $\{\text{Co}(\text{MeC}(\text{NPr})\text{CHC}(\text{O})\text{Me})_2, T_{\text{пл}} \text{ 436-437} \text{ K}\}$

[25]} сопровождается незначительным понижением $T_{\text{пл}}$ β -иминокетонатов кобальта(II). Удлинение алкильной цепи заместителя при донорном атоме азота [комплекс 2 vs $\text{Co}(\text{MeC}(\text{NPr})\text{CHC}(\text{O})\text{Me})_2$] не оказало существенного влияния на упаковку молекул комплексов в кристаллах [25, 26].

Данные масс-спектрометрии подтвердили существование комплексов 1-4 в газовой фазе в виде мономеров, которым соответствовали молекулярные пики (табл. 2). Фрагментация комплексов сопровождалась появлением ионов, относящихся к В-иминокетонатам, и наиболее интенсивных фрагментов, включающих кобальт: $[Co(L^1)]^+$, $[Co(L^2)]^+$, $[Co(L^3)]^+$, $[Co(L^4)]^+$ (табл. 2). Присутствие ионов $[CoL^{1}(L^{1} - CH_{3})]^{+}, [CoL^{2}(L^{2} - CH_{3})]^{+}, [CoL^{3}(L^{3} - CH_{3})]^{+}]$ $(C_4H_0)^{+}$ и $[CoL^4(L^3 - CH_2C_4H_0)]^{+}$ может указывать на то, что фрагментация комплексов в парах сопровождается отщеплением терминальных заместителей в лигандах. Продукты разложения лигандов – $[CO]^+$, $[H_2O]^+$, $[CHCO]^+$ и т. д. (табл. 2). В масс-спектре комплекса 2 присутствует мало интенсивный пик, относящийся к $[Co]^+$, m/z 58.9 (6%), что указывает на возможность использования комплекса 2 для получения металлических слоев метолом осажления.

Давление насыщенных паров комплекса 1 (фазовый переход твердое тело–пар) было измерено методом потока в диапазоне температур 402.6–433.7 К. Обработку экспериментальных данных (табл. 3) проводили методом наименьших квадратов с использованием рекомендованной функции [27]. Была получена зависимость (1) давления насыщенного пара от температуры.

$$\ln(p/p_0) = 32.02 - 16822/T \text{ (K)} \pm 2\sigma, \tag{1}$$

$$\sigma^2 = 233812/T^2 - 554/T + 1.32; p_0 = 101325 \text{ \Pia}.$$

Из уравнения (1) для комплекса **1** вычислили термодинамические величины сублимации:

ЖУРНАЛ ОБЩЕЙ ХИМИИ том 91 № 10 2021

Таблица 2. Данные масс-спектрометрии для комплексов 1-4

	Комплекс 1, T 373 K ($L^1 = imac$	cac)		Комплекс 2 , <i>T</i> 363 K (L ² = Meimaca	c)
m/z	ион	I _{OTH} , %	m/z	ион	<i>I</i> _{отн} , %
255	$[Co(L^1)_2]^+$	100	283	$[\text{Co}(\text{L}^2)_2]^+$	100
240	$[CoL^{1}(L^{1}-CH_{3})]^{+}$	24	268	$[CoL_2(L^2 - CH_3)]^+$	12
157	$[\operatorname{Co}(\operatorname{L}^1)]^+$	66	254	$[CoL_2(L^2-C_2H_4)]^+$	10
99	$[\mathrm{HL^1}]^+$	32	186	$[CH_3CoL^2]^+$	16
84	[CH ₃ COCH ₂ CNH] ⁺	35	171	$[\text{CoL}^2]^+$	40
57	$[CH_3COCH_2]^+$	14	170	$[Co(L^2 - H)]^+$	50
43	[CH ₃ CO] ⁺	42	142	$[\mathrm{Co}(\mathrm{L}^2 - \mathrm{NCH_3})]^+$	14
28	[CO] ⁺	37	141	$[Co(L^2 - C_2H_6)]^+$	6
18	[H ₂ O] ⁺	20	113	$[HL^2]^+$	90
			58.9	[Co] ⁺	6
	Комплекс 3 , T 408 K ($L^3 = imtm$	nhd)		Комплекс 4 , <i>T</i> 393 K (L ⁴ = Meimtmh	d)
m/z	ион	I _{OTH} , %	m/z	ион	I _{OTH} , %
423	$[Co(L^3)_2]^+$	100	451	$[Co(L^4)_2]^+$	10
366	$[Co(L^3)(L^3-C_4H_9)]^+$	20	378	$\{CoL_4[L^4-CH_2(C_4H_9)]\}^+$	4
241	$[\operatorname{Co}(\mathrm{L}^3)]^+$	24	365	$\{CoL^{4}[L^{4}-CH_{3}N(C_{4}H_{9})]\}^{+}$	12
183	$[HL^3]^+$	25	255	$[\operatorname{Co}(\operatorname{L}^4)]^+$	9
126	$[HL^3 - C_4H_9]^+$	32	240	$[CoL^4 - CH_3]^+$	5
57	$[C_4H_9]^+$	83	239	$[\mathrm{CoL^4} - \mathrm{CH_4}]^+$	4
41	[CHCO]+	43	225	$[Co(L^4 - NCH_3)]^+$	2
18	[H ₂ O] ⁺	28	197	$[HL^4]^+$	3

 $\Delta_{\text{субл}}H_{T^*}^{\circ} = 140\pm4$ кДж/моль и $\Delta_{\text{субл}}S_{T^*}^{\circ} = 266\pm10$ Дж/(К·моль) при средней температуре T^* , поскольку данные о температурной зависимости теплоемкости отсутствуют, при доверительном интервале 95 (табл. 4). По данным ДСК вычислены термодинамические величины испарения комплекса 1: $\Delta_{\text{исп}}H_{T^*}^{\circ} = 101$ кДж/моль и $\Delta_{\text{исп}}S_{T^*}^{\circ} = 179$ Дж/(К·моль). Для сравнения в табл. 4 добавлены данные для ряда производных кобальта(II, III) (схема 1, комплексы 5, 6) [28, 29].

На рис. 2 представлены температурные зависимости давления насыщенного пара комплекса 1 в сравнении с его аналогами 5, 6, из которых по соответствующим уравнениям (табл. 4) при 403.4 К был построен ряд летучести (p): 6 $(1.7\ \Pi a) < 1$ $(5.9\ \Pi a) < 5$ $(25.3\ \Pi a)$. Таким образом, в ряду ацетилацетонатных производных кобальта комплекс 1 по своей летучести занимает промежуточное положение между β -дииминатом кобальта(II) 5 и β -дикетонатом кобальта(III) 6. В ряду ацетилацетонатных производных кобальталетучесть изменялась

на 1.5 порядка. Таким образом, полученные данные указывают на перспективность применения в химическом осаждении из газовой фазы N-замещенных β-иминокетонатов кобальта(II), которые могут быть использованы для получения как оксидных так и металлических слоев кобальта.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Элементный анализ С, Н, N образцов выполнен на анализаторе CARLO-ERBA-11008. ИК спектры исследуемых соединений снимали на спектрометре Scimitar FTS 2000 в области 375–4000 см⁻¹. Образцы готовили прессованием в виде таблеток с КВг. Отнесение полос в ИК спектрах проводили путем сравнения с опубликованными данными [30]. Масс-спектры комплексов 1–4 регистрировали на масс-спектрометре высокого разрешения с прямым вводом (Thermo Scientific Double Focusing Sector) с энергией ионизирующих электронов 40 эВ при 363–408 К, р 1.3×10⁻⁵ Па. Предельная разрешающая способность прибора в диапазоне

 m_i , мг 6 ν (He), дм³/ч^в V(He), дм^{3 г} T_i , K^{μ} T_k , K p_a , Πa^a p_i , Π a 295.1 99458 1.84 4.048 49.60 423.2 23.0 295.0 99325 23.3 1.84 4.600 44.13 423.2 294.1 100658 17.7 1.84 1,472 106.1 433.2 295.0 99592 19.6 0.94 3.290 112.0 433.7 295.2 99992 25.0 1.84 70.13 428.6 3.128 294.4 14.1 2.00 4.000 30.93 418.2 100125 7.000 295.0 98792 13.2 2.00 413.2 16.40 295.2 99592 19.0 1.84 30.360 5.47 402.6

Таблица 3. Экспериментальные величины насыщенных давлений паров комплекса 1

Таблица 4. Температурные зависимости давления насыщенных паров (Па) над твердыми комплексами и стандартные энтальпии и энтропии сублимации при 298 K

Комплекс	Метод ^а	ΔT , K	n	$\ln(p/p_0) = A - B/T(K)$		$\ln(p/p_0) = A - B/T (K)$ $\Delta_{\text{субл}} H_{T^*}^{\circ},$ кДж/моль	
				A	В	кдж/моль	Дж/(К моль)
1	П	402.6–433.7	8	32.02	16822	140±4	266±10
	В	_	_	21.5	12106	101	179
5	П	382-427	7	26.45	14007	116.5±1.1	220.1±2.7
6	K	350–415	7	24.89	14436	120±4	207±7

 $^{^{}a}$ П – метод потока; К – эффузионный метод Кнудсена, В – вычислено с использованием данных ДСК по уравнению аддитивности: $(\Delta_{\text{субл}}H_{T^*}^{\circ}=\Delta_{\text{исп}}H_{T^*}^{\circ}+\Delta_{\text{п.л.}}H_{T\text{п.л.}}^{\circ}; \Delta_{\text{субл}}S_{T^*}^{\circ}=\Delta_{\text{исп}}S_{T^*}^{\circ}+\Delta_{\text{п.л.}}S_{T\text{п.л.}}^{\circ}), n$ – количество экспериментальных точек.

массовых чисел 1000 а. е. м. – не менее 800 а. е. м. на уровне 10% высоты пика. Термогравиметрический анализ комплексов 1-4 проводили на приборе Netzsch TG 209 F1 Iris с прилагаемым пакетом программ Proteus analysis. Macca навесок 10±2 мг. Эксперименты проводили в атмосфере Не $(30.0 \text{ мл/мин, тигель } Al_2O_3, 10 \text{ град/мин}).$ Дифференциально-сканирующее калориметрическое исследование комплексов 1-4 проводили на приборе Setaram DSC 111 со скоростью 1 град/мин. Навески веществ 10-20 мг, взятые с точностью 0.001 г. Измерения (3 эксперимента) проводили в вакуумированых стеклянных ампулах в интервале температур от 298 до температуры плавления. На термограммах комплексов 1-4 присутствовал всего один пик (плавление). Ошибки определения температур фазовых переходов и тепловых эффектов (менее 1.5% и 0.5 K) оценены из калибровочных данных ($C_6H_5COOH,$ In, Sn).

Измерение давления насыщенного пара комплекса 1 методом потока проводили на установке, схема которой приведена на рис. 3. Сатуратор (1) с известной навеской исследуемого вещества (2) $(\sim 0.1 \, \Gamma)$ помещали в печь (3). Приемник сатуратора (4), где при проведении опыта вещество конденсировалось, находился при комнатной температуре. Массу навески сублимированного вещества определяли взвешиванием с точностью $\pm 5 \times 10^{-5}$ г. Температуру испарения вещества измеряли Pt-Pt/Rh термопарой (5) и вольтметром (6) с точностью 0.5 К. В качестве газа-носителя использовали гелий (ОСЧ) (7), который предварительно очищали над цеолитами (8). Скорость газа-носителя регулировали моностатом (9) и измеряли

а Атмосферное давление.

б Масса вещества, сконденсировавшегося при комнатной температуре.

в Скорость потока газа-носителя.

г Объем прошедшего в течение опыта газа при комнатной температуре и атмосферном давлении.

д Температура насыщения.

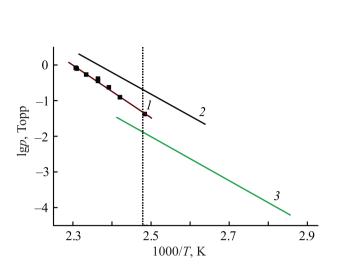


Рис. 2. Температурные зависимости давления насыщенного пара комплексов 1(1), 5(2), 6(3).

реометром (10) с инертной по отношению к проходящему газу жидкостью. Давление в системе измеряли ртутным манометром (11). Относительная погрешность определения давления \pm 5%.

Давление насыщенного пара (p_i) рассчитывали по уравнению (2), а объем газа (V) по уравнению (3).

$$p_i = m_i \cdot R \cdot T_k / V \cdot M, \tag{2}$$

$$V = (v_{\text{He}} + v_{\text{i}}) \cdot R \cdot T_{k}/p_{\text{a}}. \tag{3}$$

Здесь m_i — масса навески в приемнике, M — молярная масса вещества, V — объем газа при комнатной температуре (T_k) и атмосферном давлении p_a , $v_{\rm He}$ и v_i — количество молей гелия и исследуемого вещества в газовой фазе соответственно.

Данные экспериментальных измерений для комплекса **1** приведены в табл. 3.

Иминокетоны синтезировали по известным методикам с выходами 50–85% аминированием (аммиаком или металамином) соответствующих β-дикетонов (Hacac, Htmhd) [26]. Натриевые соли β-иминокетонатов получали при взаимодействии β-иминокетонов (0.03 моль) с Na (0.03 моль, 0.69 г) в метаноле.

Комплексы 1–4 получали в инертной атмосфере в метаноле при взаимодействии $CoCl_2$ (0.02 моль, 2.58 г) с натриевой солью соответ-

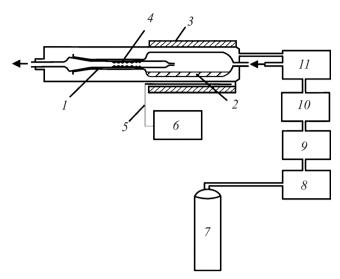


Рис. 3. Схема установки метода потока. I – сатуратор; 2 – исследуемое вещество; 3 – печь; 4 – конденсат; 5 – термопара; 6 – блок контроля и измерения температуры; 7 – баллон с газом-носителем; 8 – блок осушки газа; 9 – моностат; 10 – реометр; 11 – ртутный манометр.

ствующего β -иминокетона (0.03 моль) и очищали методом зонной вакуумной сублимации (p 7 Па, T 373—473 K).

Комплекс [Co(imacac)₂] (1). Выход 70%. ИК спектр, v, см $^{-1}$: 3283 c, 3059 c, 2953 сл, 1591 c, 1573 c, 1524 c, 1464 пл, 1432 c 1389 c, 1273 cp, 1248 cp, 1179 c, 1022 cp, 933 cp, 824 cp, 766 cp, 731 сл, 687 cp, 658 cp, 624 сл, 549 сл, 483 с. Найдено, %: С 47.1; H 6.4; N 10.6. $C_{10}H_{16}CoN_2O_2$. Вычислено, %: С 47.0; H 6.3; N 10.9. M 256.2.

Комплекс [Co(Meimacac)₂] (2). Выход 65%. ИК спектр, v, см⁻¹: 2981сл, 2914 ср, 2866 сл, 1585 с, 1573 с, 1507 с, 1457 ср, 1423 с, 1389 с, 1273 ср, 1223 ср, 1132 ср, 1092 ср, 996 ср, 938 с, 859 ср, 762 ср, 681 ср, 646 ср, 603 ср, 467 с. Найдено, %: С 51.0; H 6.9; N 10.0. $C_{12}H_{20}CoN_2O_2$. Вычислено, %: С 50.8; H 7.1; N 90.9. M 283.1.

Комплекс [Co(imtmhd)₂] (3). Выход 80%. ИК спектр, v, см⁻¹: 3356 ср, 2958 с, 2867 ср, 1565 с, 1499 с, 1478 ср, 1421 ср, 1370 ср, 1328 с, 1241 ср, 1220 ср, 1170 ср, 1021 сл, 930 с, 880 ср, 801 ср, 696 сл, 664 ср, 515 сл. Найдено, %: С 62.2; Н 9.2; N 6.0. С₂₂Н₄₀СоN₂О₂. Вычислено, %: С 62.4; Н 9.5; N 6.66. *М* 423.4.

Комплекс [Co(Meimtmhd)₂] (4). Выход 65%. ИК спектр, ν , см⁻¹: 2957 c, 2923 сл, 1564 c, 1501 c,

ЖУРНАЛ ОБЩЕЙ ХИМИИ том 91 N 10 2021

1451 ср, 1459 с, 1382 с, 1356 с, 1264 с, 1202 с, 1151 ср, 1097 ср, 900 с, 774 с, 734 с, 627 ср, 520 ср, 449 ср. Найдено, %: С 63.9; Н 9.5; N 6.1. $\rm C_{24}H_{44}CoN_2O_2$. Вычислено, %: С 63.8; Н 9.7; N 6.2. M 453.3.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы выражают благодарность коллективу Центра коллективного пользования Института неорганической химии СО РАН за анализ комплексов методами термогравиметрии (П.Е. Плюснину), ИК спектроскопии (Л.А. Шелудяковой) и элементного анализа (А.П. Зубаревой).

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа поддержана Министерством науки и высшего образования Российской Федерации, проект № 121031700314-5.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Доровских Светлана Игоревна, ORCID: https://orcid.org/0000-0002-1314-3065

Зеленина Людмила Николаевна, ORCID: https://orcid.org/0000-0002-5027-5278

Сысоев Сергей Викторович, ORCID: https://orcid.org/0000-0003-1932-6812

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Nandi D.K., Manna J., Dhara A., Sharm, P., Sarkar S.K. // J. Vac. Sci. Technol. (A). 2016. Vol. 34. P. 021515. doi 10.1116/1.4941245
- 2. *Bagade A.A., Rajpure K.Y.* // J. Alloys Compd. 2016. Vol. 657. P. 414. doi 10.1016/j.jallcom.2015.10.115
- 3. Gasparotto A., Barreca D., Bekermann D., Devi A., Fischer R.A., Fornasiero P., Gombac V., Lebedev O.I., Maccato C., Montini T., van Tendeloo G., Tondello E. // J. Am. Chem. Soc. 2011. Vol. 133. P. 19362. doi 10.1021/ja210078d
- Ebadi M., Mat-Teridi M.A., Sulaiman M.Y., Basirun W.J., Asim N., Ludin N.A., Ibrahim M.A., Sopian K. // RSC Adv. 2015. Vol. 5. P. 36820. doi 10.1039/C5RA04008F
- Deng X., Tüysüz H. // ACS Catal. 2014. Vol. 4. P. 3701. doi 10.1021/cs500713d
 - ЖУРНАЛ ОБЩЕЙ ХИМИИ том 91 № 10 2021

- Thota S., Kumar A., Kumar J. // Mater. Sci. Eng.
 (B). 2009. Vol. 164. N 1. P. 30. doi 10.1016/j. mseb.2009.06.002
- 7. *Liao C.L., Lee Y.H., Chang S.T., Fung, K.Z.* // J. Power Sources. 2006. Vol. 158. N 2. P.1379. doi 10.1016/j. jpowsour.2005.10.014
- 8. *Liu Y., Mi C., Su L., Zhang X.* // Electrochim. Acta 2008. Vol. 53. I. 5. P. 2507. doi 10.1016/j. electacta.2007.10.020
- 9. Carraro G., Maccato C., Gasparotto A., Kaunisto K., Sada C., Barreca D. // Plasma Processes Polym. Vol. 2016. I. 13. P. 191. doi 10.1002/ppap.201500106
- Ariffin S.N., Lim H.N., Talib Z.A., Pandikumar A., Huang N.M. // Int. J. Hydrogen Energy 2015. Vol. 40. N 5. P. 2115. doi 10.1016/j.ijhydene.2014.11.131
- 11. *Schmid S., Hausbrand R., Jaegermann W. //* Thin Solid Films 2014. Vol. 567. P. 8. doi 10.1016/j.tsf.2014.07.029
- 12. *Maruyama T., Arai S.* // J. Electrochem. Soc. 1996. Vol. 143. P. 1383. doi 10.1149/1.1836646
- 13. Karakovskaya K.I., Dorovskikh S.I., Vikulova E.S., Ilyin I.Y., Zherikova K.V., Basova T.V., Morozova N.B. // Coatings. 2021. Vol. 11. N 1. P. 78. doi 10.3390/coatings11010078
- Burriel M., Garcia G., Santiso J., Hansson A.N., Linderoth S., Figueras A. // Thin Solid Films. 2005. Vol. 473. N 1. P. 98. doi 10.1016/j.tsf.2004.07.081
- Alema F., Osinsky A., Mukhopadhyay P., Schoenfeld W.V. // J. Cryst. Growth. 2019. Vol. 525. P. 125207. doi 10.1016/j.jcrysgro.2019.125207
- 16. Barreca D., Massignan C., Daolio S., Fabrizio M., Piccirillo C., Armelao L., Tondello Eu. // Chem. Mater. 2001. Vol. 13. N 2. P. 588. doi 10.1021/cm001041x
- 17. Barreca D., Bekermann D., Comini E., Devi A., Fischer R.A., Gasparotto A., Gavagnin M., Maccato C., Sada C., Sberveglieri G., Tondello E. // Sensor Actuat. (B). 2011. Vol. 160. N 1. P. 79. doi 10.1016/j.snb.2011.07.016
- Pasko S., Hubert-Pfalzgraf L.G., Abrutis A., Vaissermann J. // Polyhedron 2004. Vol. 23. N 5. P. 735. doi 10.1016/j.poly.2003.11.044
- Gulino A., Dapporto P., Rossi P., Anastasi G., Fragalà I. // J. Mater. Chem. 2004. Vol. 14. P. 2549. doi 10.1039/B404307C
- Bekermann D., Rogalla D., Becker H.-W., Winter M., Fischer R.A., Devi A. // Eur. J. Inorg. Chem. 2010. P. 1366. doi 10.1002/ejic.200901037
- 21. Santhosh Kumar S.K., Li Y., Gnanou Y., Baisch U., Champouret Y., Poli R., Robson K.C.D., McNeil W.S. // Chem. Asian J. 2009. Vol. 4. N 8. P. 1257. doi 10.1002/asia.200900084
- 22. Sherwood R.K., Kent C.L., Patrick B.O., McNeil W.S. // Chem. Commun. 2010. Vol. 46. N 14. P. 2456. doi 10.1039/B922030E

- Lugo A.F., Richards A.F. // Inorg. Chim. Acta. 2010.
 Vol. 363. N 10. P. 2104. doi 10.1016/j.ica.2010.02.019
- Debnath S., Arulsamy N., Mehn M.P. // Inorg. Chim. Acta. 2019. Vol. 486. N 2. P. 441. doi 10.1016/j. ica.2018.10.051
- junge Puring K., Zywitzki D., Taffa D.H., Rogalla D., Winter M., Wark M., Devi A. // Inorg. Chem. 2018.
 Vol. 57. N 9. P. 5133. doi 10.1021/acs.inorgchem.8b00204
- 26. Доровских С.И., Пирязев Д.А., Стабников П.А., Морозова Н.Б. // ЖСХ. 2019. Т.60. № 7. С. 1100: Dorovskikh S.I., Piryazev D.A., Stabnikov P.A., Morozova N.B. // J. Struct. Chem. 2019. Vol. 60. P. 1052. doi 10.1134/S0022476619070059

- 27. Зеленина Л.Н., Титов А.А., Чусова Т.П. // ЖФХ. 2005. Т. 79. № 1. С. 43; Zelenina L.N., Titov A.A., Chusova T.P. //Rus. J. Phys.Chem. A. 2005. Vol. 79. N 1. P. 43.
- 28. Dorovskikh S.I., Hairullin R.R., Sysoev S.V., Kriventsov V.V., Panin A.V., Shubin Y.V., Morozova N.B., Gelfond N.V., Korenev S.V. // Surf. Eng. 2016. Vol. 32. N 1. P. 8. doi 10.1179/1743294414Y.0000000424
- Semyanikov P.P., Igumenov I.K., Trubin S.V., Asanov I.P. // J. Phys. IV France. 2001. Vol. 11. P. 995. doi 10.1051/ jp4:20013125
- 30. Dorovskikh S.I., Alexeyev A.V., Kuratieva N.V., Basova T.V., Kiselev V.G., Sheludyakova L.A., Shubin Yu.V., Morozova N.B., Igumenov I.K. // J. Organomet. Chem. 2013. Vol. 741–742. P.122. doi 10.1016/j.jorganchem.2013.05.001

Thermal Properties of Cobalt(II) β-Iminoketonates

S. I. Dorovskikh*, P. A. Stabnikov, L. N. Zelenina, S. V. Sysoev, and N. B. Morozova

Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Novosibirsk 630090, Russia *e-mail: dorov@niic.nsc.ru

Received June 28, 2021; revised June 28, 2021; accepted for publication July 13, 2021

For the first time, thermogravimetry, differential scanning calorimetry, and flow methods were used to investigate thermal properties of series of cobalt(II) β -iminoketonates [R²C(NR²)CHC(O)R¹. The qualitative volatility row of the complexeswas been obtained by TG method. According to DSC data, the prepared complexes do not decompose up to melting, and they do not undergo any phase transitions. For complex (R¹ = H, R² = Me), the temperature dependence of the sublimation process $\ln(p/p_0) = 32.02 - 16822/T(K)$ at 402.6-433.7 K was measured, and $\Delta_{\text{sub}}H_{T*}^{n}=140\pm4$ kJ/mol, $\Delta_{\text{sub}}S_{T*}^{n}=266\pm10$ J/(K·mol) values were calculated.

Keywords: cobalt(II) β-iminoketonates, vapor pressure, thermodynamics of sublimation and melting processes

К 90-летию со дня рождения А.В. Суворова

УДК 544.3;546.05;547.442

ТЕНЗИМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ДИССОЦИАЦИИ ТРИС(2,2,6,6-ТЕТРАМЕТИЛГЕПТАН-3,5-ДИОНАТО)ИТТРИЯ(III) В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ

© 2021 г. Л. Н. Зеленина*, Т. П. Чусова

Институт неорганической химии имени А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук, пр. Академика Лаврентьева 3, Новосибирск, 630090 Россия *e-mail: zelenina@niic.nsc.ru

Поступило в Редакцию 9 июня 2021 г. После доработки 2 июля 2021 г. Принято к печати 3 июля 2021 г.

Давление насыщенного и ненасыщенного пара трис(2,2,6,6-тетраметилгептан-3,5-дионато)иттрия(III), $Y(thd)_3$, измерено статическим методом с мембранным нуль-манометром в широком интервале температур (179.5–418°C) и давлений (300–5220 Па). Рассчитанная из полученных данных средняя молекулярная масса газа в ненасыщенном паре однозначно указывает, что газовая фаза над жидким соединением состоит из молекул димера $Y_2(thd)_6$. Из температурной зависимости молекулярной массы следует, что в ненасыщенном паре димер диссоциирует на мономер $Y(thd)_3$, а при более высокой температуре мономер диссоциирует до $Y(thd)_2$. Рассчитаны термодинамические характеристики диссоциации и уточнены термодинамические параметры испарения $Y(thd)_3$, хорошо согласующиеся с данными масс-спектрометрии и электронографии пара $Y(thd)_3$.

Ключевые слова: статическая тензиметрия, диссоциация, термодинамические характеристики

DOI: 10.31857/S0044460X21100097

В-Дикетонатные комплексы иттрия используются в качестве удобных и относительно недорогих прекурсоров для металлорганического химического осаждения из паровой фазы тонких пленок сверхпроводящих фаз [1], а также для получения пленок оксида иттрия (У2О3), обладающего уникальной комбинацией диэлектрических, оптических и термических свойств. Оксид иттрия имеет высокую диэлектрическую проницаемость (є 10 [2]), широкий диапазон оптической передачи (0.25-8 мкм [3]) и высокую температуру плавления (2705 К) [4]. Трис(2,2,6,6-тетраметилгептан-3,5-дионато) иттрий(III) чаще всего используют в качестве прекурсора для нанесения высокотемпературных защитных покрытий (диоксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия) на детали газовых турбин [5-8], поскольку он обладает достаточной термической стабильностью и его можно испарять при повышенных температурах, создавая высокие концентрации паров в зоне осаждения и большие скорости роста покрытий. Для максимального использования преимуществ и наиболее эффективной организации осаждения металлоорганических соединений из газовой фазы необходимы подробные сведения о физико-химических свойствах прекурсора, о его термической устойчивости, о давлении насыщенного и ненасыщенного пара, о молекулярных формах, присутствующих в газовой фазе в широком диапазоне температур, о зависимости состава пара от температуры. Такая информация может быть получена методом статической тензиметрии с мембранным нуль-манометром.

Ранее (оп. № 1–3) был изучен насыщенный и ненасыщенный пар Y(thd)₃ и сделан вывод о су-

№ опыта	ΔT, °C	Δp , Па	Исходная концентрация Y в образце, Γ -ат/ π , $\times 10^4$	т, г	V, мл	Исходная концентрация $Y(thd)_3$, г/л
4	181.0–366	350-3510	6.015	0.0153	39.82	0.38
5	181.5–403	300-5010	5.300	0.0150	43.98	0.34
6	185.0-401	390–3610	3.660	0.0161	68.80	0.23
7	179.5–418	320-5220	4.520	0.0218	75.44	0.29

Таблица 1. Условия проведения экспериментов

ществовании полимерных форм в газовой фазе [9]. Количественные характеристики деполимеризации до мономера, а также дальнейшей диссоциации мономера рассчитать не удалось из-за недостатка экспериментальных данных по ненасыщенному пару. Диссоциация мономера Y(thd)₃ в газовой фазе до устойчивого радикала Y(thd)₂ при температурах выше 573 К была доказана методами масс-спектрометрии и электронографии [10, 11]. Термодинамические характеристики процессов, происходящих в газовой фазе Y(thd)₃, до сих пор не определены. Поэтому нами детально изучены термодинамические процессы диссоциации Y(thd)₃ в газовой фазе.

Давление насыщенного [над $Y(thd)_3(ж)$] и ненасыщенного пара $Y(thd)_3$ измерено в четырех экспериментах (оп. № 4–7) с различными массами исследуемого соединения и объемами манометра. Эксперименты проводили в широком интервале температур (179.5–418°C), давлений (300–5220 Па)

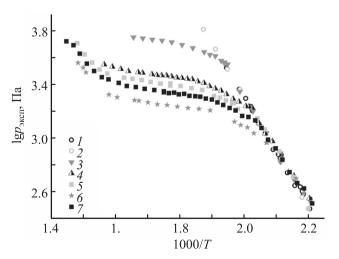


Рис. 1. Экспериментальные данные в координатах $\lg p - 1000/T$, полученные в оп. № 1–3 [9] и 4–7.

и концентраций (0.23–0.38 г/л). Условия проведения экспериментов представлены в табл. 1, экспериментальные данные – на рис. 1. На этом же рисунке приведены данные опытов № 1–3 [9], поскольку они включены в совместную обработку опытов № 1–7.

Экспериментальные данные по насыщенному пару с различными исходными концентрациями $Y(thd)_3$ лежат на одной прямой, что свидетельствует о моновариантности процесса. Данные по насыщенному пару (7 экспериментов, 68 точек) обработаны методом наименьших квадратов с использованием функции Ψ [12] (1).

$$\Psi = \sum_{i=1}^{N} \sum_{j=1}^{ni} \left[p_{\Re \text{CH}}^{(ij)} - p_{\text{pacy}}^{(ij)} \right]^{2} / W_{ij},$$

$$W_{ij} = \Delta p_{ij}^{2} + \left(\frac{dp}{dT} \right)_{ij}^{2} \Delta T_{ij}^{2}.$$
(1)

Здесь N — количество экспериментов; n_i — число экспериментальных точек в i-том эксперименте; $p_{\rm эксп}^{(ij)}$ — экспериментально измеренное давление; $p_{\rm pacq}^{(ij)}$ — давление, рассчитанное с помощью уравнения изотермы; W_{ij} — весовая функция, учитывающая погрешности давления и температуры.

Функция Ψ использует принцип максимального правдоподобия в методе наименьших квадратов для оценки термодинамических параметров процесса. Искомыми параметрами были энтальпия и энтропия испарения при средней температуре, поскольку данные по теплоемкости рассматриваемого комплекса отсутствуют. Минимизацию функции Ψ в пространстве искомых параметров проводили с помощью программы, реализующей алгоритм модифицированного метода Ньютона—Гаусса с выбором шага по направлению. Полученные ре-

ЖУРНАЛ ОБЩЕЙ ХИМИИ том 91 № 10 2021

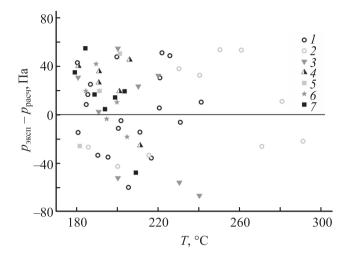


Рис. 2. Отклонения экспериментально измеренных давлений от рассчитанных по уравнению $\ln(p/p^0) = f(T)$.

зультаты хорошо согласуются с предыдущей работой [9], но имеют меньшую неопределенность значений из-за большего количества экспериментальных точек.

$\ln(p/p^0) \pm 2\sigma = A - B/T;$ $\sigma^2 = f(T)$	$\Delta_{\text{исп}}H_{509}^{\circ},$ кДж/моль	$\Delta_{\text{исп}}S_{509}^{\circ},$ Дж/(моль·К)
14.367 – 9153.3/ <i>T</i> ;	76.10±0.40	119.45±0.78
$588.87/T^2 - 2.268/T + 0.00219$		

 p^0 – стандартное давление, 10^5 Па; $\sigma^2 = f(T)$ – дисперсия рассчитанного давления.

По отклонению экспериментально измеренных давлений от рассчитанных по уравнению $\ln(p/p^0) = \mathrm{f}(T)$ (рис. 2) видно, что разброс точек носит случайный характер, а отклонения не превышают предельно допустимых значений, рассчитанных из погрешностей измерений температуры и давления, что указывает на отсутствие систематических ошибок в экспериментах.

Давление ненасыщенного пара [вся навеска $Y(thd)_3$ перешла в газовую фазу] измерено в пяти экспериментах (оп. № 3 [9] и 4–7). Молекулярная масса газовой фазы, рассчитанная по закону идеального газа в точках выхода в ненасыщенный пар [отклонение от линии температурной зависимости давления испарения $Y(thd)_3$], близка к молекулярной массе димера $Y_2(thd)_6$ (1277.4 г/моль) (рис. 3). С повышением температуры молекулярная масса

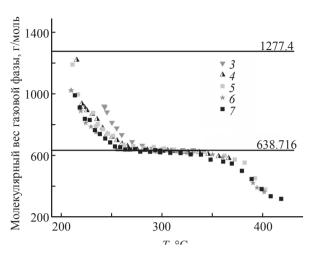


Рис. 3. Температурная зависимость средней молекулярной массы ненасыщенного пара.

уменьшается до массы мономера (638.7 г/моль) и в интервале температур 260–330°С остается практически постоянной. При более высоких температурах молекулярная масса начинает уменьшаться, что означает распад мономера на более мелкие фрагменты.

На основании данных по температурной зависимости молекулярной массы ненасыщенного пара предложена двухступенчатая (2), (3) модель диссоциации в газовой фазе.

$$Y_2(thd)_6(ra3) = 2Y(thd)_3(ra3),$$
 (2)

$$Y(thd)_3(ra3) = Y(thd)_2(ra3) + thd(ra3).$$
 (3)

Химические формы, участвующие в реакции (3), определены масс-спектрометрическими и электронографическими методами, рассмотрена особая устойчивость молекулярной формы $Y(thd)_2$ [10, 11]. Изменение координационного числа иттрия от 6 до 4 содействует упрочнению связей Y–O, плоское строение молекулы $Y(thd)_2$ способствует образованию π -связи между иттрием и лигандом. Вследствие этого связывание $Y(thd)_2$ и thd в молекулу $Y(thd)_3$ стерически затруднено и происходит очень медленно.

В общем случае, система независимых химических реакций принятой физико-химической модели газовой фазы имеет вид (4).

Таблица 2.	Термодинамические	характеристики	реакций	$(2), (3)^a$	
------------	-------------------	----------------	---------	--------------	--

Реакция	$\ln K_{\rm p} \pm 2\sigma = A - B/T; \ \sigma^2 = f(T)$	$\Delta_{ m np}H^{\circ}_{572},$ кДж/ моль	$\Delta_{\rm np}S_{572}^{\circ},$ Дж/(моль·К)
2	-5440/T + 9.9	45.2 ± 1.7	82.1 ± 3.4
3	$ 10452/T^2 - 41.799/T + 0.04181 \\ -14150/T + 20.2 \\ 34757/T^2 - 103.15/T + 0.07653 $	117.6 ± 3.1	167.8 ± 4.6

^а Температурная зависимость константы равновесия $\ln K_{\rm p} \pm 2\sigma = {\rm A} - {\rm B}/T; \ \sigma^2 = f(T) -$ дисперсия рассчитанной константы; энтальпия $(\Delta_{\rm np} H_{572}^{\circ})$ и энтропия $(\Delta_{\rm np} S_{572}^{\circ})$ при средней температуре исследованного интервала $(T\ 572\ {\rm K})$.

$$\begin{cases}
\ln K_{x} = \sum_{h=1}^{4} \infty_{xh} \ln p_{(h)}^{(ij)} = \frac{\Delta S_{x}^{\circ}(T_{cp})}{R} - \frac{\Delta H_{x}^{\circ}(T_{cp})}{RT^{(ij)}} \\
\frac{n_{\text{thd}}^{i} R T^{(ij)}}{V^{i}(T^{(ij)})} = \sum_{h=1}^{4} \gamma p_{h}^{(ij)} \\
\frac{n_{Y}^{i} R T^{(ij)}}{V^{i}(T^{(ij)})} = \sum_{h=1}^{3} \beta p_{h}^{(ij)}
\end{cases}$$
(4)

Здесь i — номер эксперимента; j — номер экспериментальной точки в i-том эксперименте, x — номер независимой химической реакции (x = 2, 3), h — номер молекулярной формы (h = 1,...4), K_x — константа равновесия реакции x, p_h — парциальное давление формы h; T, V — температура и объем соответственно; $n_x^{(i)}$ — суммарное количество молей иттрия в i-том эксперименте; $n_{thd}^{(i)}$ — суммарное количество молей thd в i-том эксперименте; $\Delta H_x^{(i)}(T_{cp})$, $\Delta S_x^{(i)}(T_{cp})$ — стандартные энтальпия и энтропия реакции x; β — количество атомов иттрия в форме h; γ — количество частиц thd в форме h; α_{xh} — стехиометрический коэффициент формы h в реакции x.

При фиксированных значениях температуры, констант равновесия и концентраций иттрия и thd система уравнений (4) имеет единственное решение относительно парциальных давлений всех молекулярных форм ненасыщенного пара [13].

Общее давление в j-той экспериментальной точке i-того эксперимента рассчитывали (5) по закону Дальтона. Сравнивая его с экспериментальным давлением, уточняли константы равновесий.

$$p_{\text{tot}}^{(ij)} = \sum_{h=1}^{4} p_h^{(ij)}.$$
 (5)

Поскольку данные по теплоемкости компонентов реакций (2), (3) отсутствуют, полученные термодинамические характеристики относятся к средней температуре измерений ($T_{\rm cp}$). Искомыми параметрами были энтальпии и энтропии реакций. Уточняли также концентрацию иттрия в каждом опыте. Отклонения рассчитанных концентраций от экспериментальных не превышали неопределенность, связанную с точностью определения массы образца и объема манометра.

Для расчета термодинамических параметров и исходных концентраций применяли нелинейный метод наименьших квадратов с использованием функции Ψ [12], которую применяли при обработке экспериментальных данных по насыщенному пару, но $p_{\rm p}^{(ij)}$ в данном случае рассчитывали не только с помощью изотерм реакций, но и с применением закона Дальтона. Полученные результаты обработки (5 опытов, 114 точек) представлены в табл. 2.

Отклонения экспериментальных давлений от рассчитанных по принятой модели (рис. 4) не превышают предельных ошибок измерений и носят случайный характер, что свидетельствует об отсутствии серьезных систематических ошибок в экспериментах.

В качестве примера (рис. 5) представлены величины измеренного общего давления и рассчитанных парциальных давлений компонентов реакций (2), (3) в ненасыщенном паре (оп. № 7). С учетом результатов исследования ненасыщенного пара сделан вывод, что газовая фаза над жидким $Y(thd)_3$ состоит из димера $Y_2(thd)_6$. Что касается конденсированной фазы, то твердый $Y(thd)_3$, по данным рентгенофазового анализа, соответствует орторомбической фазе мономолекулярного

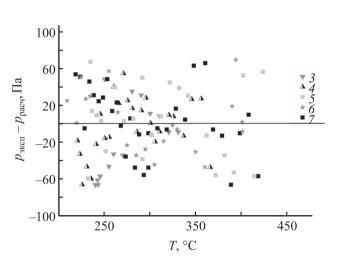


Рис. 4. Отклонения экспериментально измеренных давлений от рассчитанных по принятой модели диссоциации газовой фазы $Y(thd)_3$.

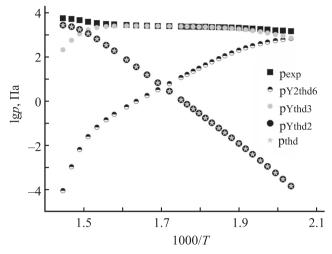


Рис. 5. Величины измеренного общего давления и рассчитанных парциальных давлений участников реакций (1) и (2) в ненасыщенном паре (оп. № 7) в координатах $\lg p-1000/T$.

 $Y(thd)_3$ [14]. Состав жидкой фазы ранее не изучался, но из наших данных по насыщенному пару следует, что жидкость представляет собой либо димер, либо мономер, но не их смесь, поскольку изученное равновесие моновариантно. Теплота плавления $Y(thd)_3$, измеренная нами методом ДСК [9], имеет достаточно большую величину (42.4± 0.5 кДж/моль) по сравнению с ближайшим аналогом $Sc(thd)_3$ (21.6±1.3 кДж/моль), которая получена методом ДСК [15]. В ненасыщенном паре исключается димеризация $Sc(thd)_3$.

Таким образом, методом статической тензиметрии с мембранным нуль-манометром изучен насыщенный и ненасыщенный пар $Y(thd)_3$. Из данных по насыщенному пару уточнены термодинамические параметры испарения $Y(thd)_3$, получены константы диссоциации газовой фазы $Y(thd)_3$, а также энтальпии и энтропии этих процессов. Над жидким соединением насыщенный пар $Y(thd)_3$ состоит из молекул димера $Y_2(thd)_6$. Полученную информацию рекомендуется использовать для эффективной организации осаждения металлоорганических соединений из газовой фазы при получении покрытий из иттрия.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез и идентификация исследуемых образцов $Y(thd)_3$ подробно описаны ранее [9]. Синтезированный образец $Y(thd)_3$, представляющий собой белый порошок, идентифицирован методами элементного и рентгенофазового анализов. По результатам анализов, получен однофазный образец $Y(thd)_3$ с суммарным количеством примесей менее 0.1 масс. %.

Для измерения давления насыщенного и ненасыщенного пара $Y(thd)_3$ использовали статический метод с мембранным нуль-манометром системы Новикова—Суворова [16]. Основные характеристики установки [17, 18]: предельная ошибка измерения давлений с учетом ошибки компенсации, ошибки измерения катетометром и неточностей, связанных с необратимым температурным дрейфом нулевого положения, не превышала 70 Па. Величина предельной ошибки измерения температуры, оцененная из калибровок термопары Pt-PtRh по реперным веществам (In, Pb, Cd), не превышала 0.3°C. Точность термостатирования — ± 0.1 °C. Объем мембранного нуль-манометра, определяемый как разность между массой манометра, запол-

ненного водой, и пустого, измеряли с точностью $0.05~{\rm cm}^3$. Точность определения массы образца $-0.0001~{\rm r}$.

Методика заполнения мембранных нуль-манометров, предусматривающая предварительный прогрев последних в вакууме (1.3 Па) при 373 К в течение 0.5 ч, позволила избавиться от балластного давления, вызываемого остатками влаги и воздуха, адсорбированными на стенках рабочей камеры.

Измерения проводили как при нагревании манометра, так и при охлаждении. Совпадение измеренных давлений на прямом и обратном ходе – критерий того, что эти давления относятся к равновесной системе. Время, требуемое для установления равновесия, – около 30 мин. Измерения в интервале 350–418°C, в котором происходит диссоциация мономера Y(thd)₃, проводили только при нагревании манометра, дожидаясь постоянства давления и температуры во времени (~1 ч), поскольку обратная реакция идет очень медленно.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Зеленина Людмила Николаевна, ORCID: https://orcid.org/0000-0002-5027-5278.

Чусова Тамара Петровна, ORCID: https://orcid.org/0000-0001-5246-0138.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания (№ НИОКТР AAAA-A17-117040610358-8).

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы выражают благодарность К.В. Жериковой (Институт неорганической химии СО РАН) за синтез образцов $Y(thd)_3$.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- MacManus-Driscoll J.L. // Annu. Rev. Mater. Sci. 1998. Vol. 28. P. 421.
- 2. CRC Hand Book of Chemistry and Physics / Ed. D.R. Lide. Boca Raton: CRC Press, 2008–2009.
- Harris D.C. // Infrared Phys. Technol. 1998. Vol. 39. N 4. P. 185.
- 4. Swamy V., Dubrovinskaya N.A., Dubrovinsky L.S. // J. Mater. Res. 1999. Vol. 14. N 2. P. 456.
- Igumenov, I.K., Aksenov, A.N. // Therm. Eng. 2017.
 Vol. 64. P. 865. doi 10.1134/S0040601517120035
- 6. Tu R., Goto T. // Mater Trans. 2005. Vol. 46. P. 1318.
- 7. *Vargas Garcia J.R.*, *Goto T.* // Sci. Technol. Adv. Mater. 2003. Vol. 4. P. 397. doi 10.1016/S1468-6996(03)00048-2
- 8. Wahl G., Nemetz W., Giannozzi M., Rushworth S., Baxter D., Archer N., Cernuschi F., Boyle N. // J. Eng. Gas Turb. Power. 2000. Vol. 123. P. 520.
- Zelenina L.N., Chusova T.P., Zherikova K.V., Nazarova A.A., Igumenov I.K. // J. Thermal Anal. Calorim. 2018. Vol. 133. P. 1157. doi 10.1007/s10973-018-7241-8
- Гиричев Г.В., Гиричева Н.И., Белова Н.В., Кауль А.Р., Кузьмина Н.П., Горбенко О.Ю. // ЖНХ. 1993. Т. 38.
 № 2. С. 342.
- Belova N.V., Giricheva N.I., Girichev G.V., Shlykov S.A., Kharlanova E.V., Kuzmina N.P., Kaul A.R. // J. Str. Chem. 1997. Vol. 38. N 3. P. 395.
- 12. *Титов В.А., Коковин Г.А.* // Математические методы в химической термодинамике. Новосибирск: Наука. 1980. С. 98.
- 13. Зельдович Я.Б. // ЖФХ. 1938. Т. 11. № 5. С. 685.
- 14. Громилов С.А., Байдина И.А., Прохорова С.А., Стабников П.А. // ЖСХ. 1995. Т. 36. № 3. С. 559.
- Zherikova K.V., Zelenina L.N., Chusova T.P., Gelfond N.V., Morozova N.B. // J. Chem. Thermodyn. 2016.
 Vol. 101. P. 162. doi 10.1016/j.jct.2016.05.020
- 16. *Суворов А.В.* Термодинамическая химия парообразного состояния. Л.: Химия, 1970. С. 46.
- Zelenina L.N., Titov V.A., Chusova T.P., Stenin Yu.G., Titov A.A. // J. Chem. Thermodyn. 2003. Vo. 35. P. 1601. doi 10.1016/S0021-9614(03)00123-X
- Zelenina L.N., Chusova T.P., Vasilyeva I.G. // J. Chem. Thermodyn. 2013. Vol. 57. P. 101. doi 10.1016/j. jct.2012.08.005

Tensimetric Study of Dissociation of Tris(2,2,6,6-tetramethylheptan-3,5-dionato)yttrium(III) in a Gas Phase

L. N. Zelenina* and T. P. Chusova

Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, 630090 Russia *e-mail: zelenina@niic.nsc.ru

Received June 9, 2021; revised July 2, 2021; accepted July 3, 2021

The saturated and unsaturated vapor pressure of tris(2,2,6,6-tetramethylheptane-3,5-dionato)yttrium(III), Y(thd)₃, was measured by the static method with a membrane zero manometer in a wide temperature range $(179.5-418^{\circ}\text{C})$ and pressures (300-5220 Pa). The average molecular weight of the gas in the unsaturated vapor calculated from the data obtained unambiguously indicates that the gas phase above the liquid compound consists of $Y_2(\text{thd})_6$ dimer molecules. From the temperature dependence of the molecular weight, it follows that in an unsaturated vapor, the dimer dissociates into the monomer $Y(\text{thd})_3$, and at a higher temperature, the monomer dissociates to $Y(\text{thd})_2$. The thermodynamic characteristics of dissociation were calculated and the thermodynamic parameters of the $Y(\text{thd})_3$ evaporation were refined, which are in good agreement with the data of mass spectrometry and electron diffraction of the $Y(\text{thd})_3$ vapor.

Keywords: static tensimetry, dissociation, thermodynamic characteristics

К 90-летию со дня рождения А.В. Суворова

УДК 661.893:547.442:661.974:536.42

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСОВ ИРИДИЯ(I) КАК ОСНОВА ТЕХНОЛОГИИ ХИМИЧЕСКОГО ГАЗОФАЗНОГО ОСАЖДЕНИЯ

© 2021 г. К. В. Жерикова*, А. М. Макаренко, К. И. Караковская, Л. Н. Зеленина, С. В. Сысоев, Е. С. Викулова, Н. Б. Морозова

Институт неорганической химии имени А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук, пр. Академика Лаврентьева 3, Новосибирск, 630090 Россия
*e-mail: ksenia@niic.nsc.ru

Поступило в Редакцию 8 июня 2021 г. После доработки 24 июня 2021 г. Принято к печати 3 июля 2021 г.

Получены данные о давлении насыщенного пара и плавлении дикарбонил(гексафторацетилацетонато)-иридия [Ir(CO)₂(hfac)]. Рассчитаны термодинамические характеристики его плавления и сублимации. Проведены единая обработка зависимостей p–T, отнесение параметров сублимации к стандартной температуре и термодинамическое моделирование состава конденсированных фаз в системе прекурсор—газ—реагент для трех соединений иридия(I): [Ir(CO)₂(hfac)], [Ir(CO)₂(acac)] и [Ir(cod)(hfac)] (асас — ацетилацетонат-ион, соd — циклоокта-1,5-диен). Результаты формируют основу для выбора прекурсора и определения оптимальных условий осаждения покрытий на основе иридия(I).

Ключевые слова: давление насыщенного пара, энтальпия/энтропия сублимации и плавления, комплексы иридия(I), β -дикетонат, CVD-диаграмма

DOI: 10.31857/S0044460X21100103

В медицинской сфере используются покрытия на основе иридия благодаря его высокой биосовместимости и коррозионной стойкости в биологических средах. Иридий и его оксид эффективны в качестве электрохимически активного контактного слоя в нейро- и кардиоэлектродах для стимуляции и диагностики [1–3], а также в качестве защитного слоя для материалов имплантатов [4]. Гетероструктуры на основе металлических иридиевых покрытий с микро- или нанообъектами из серебра обладают улучшенным антибактериальным действием по сравнению с монометаллическими серебряными аналогами [5].

Для получения покрытий на медицинских объектах сложной формы перспективно применение процессов химического осаждения из газовой

фазы (CVD) и атомно-слоевое осаждение [6-8]. Тенденция к использованию в медицине углеродных материалов и полимеров [9–11] требует решения новых задач, связанных с понижением температуры осаждения (≤350°C) из газовой фазы, что обусловлено порогом термической стабильности новых материалов-носителей. Решение может быть достигнуто за счет подбора специального летучего прекурсора и/или использования дополнительной активации химического осаждения из газовой фазы. Соединения Ir(I) с карбонильными и β-дикетонатными лигандами [Ir(CO)₂(L)] весьма перспективны, поскольку разлагаются при низких температурах вне зависимости от используемого газа-реагента [6], а присутствие в составе лигандов СО позволяет рассчитывать на возможную фотостимуляцию деструкции комплекса [12].

Важную основу эффективности химического осаждения из газовой фазы составляют количественные данные о парообразовании (температурные зависимости давления насыщенных паров) и термическом поведении в конденсированной фазе (термическая устойчивость, фазовые переходы) используемого прекурсора. Совокупность этих данных определяет режим испарителя в реакторе химического осаждения из газовой фазы, позволяя прецизионно контролировать количество вещества, подаваемого в зону реакции при температуре парообразования. Дополнительный инструмент оптимизации условий осаждения - термодинамическое моделирование, которое позволяет определить равновесный состав конденсированных фаз и продуктов разложения прекурсора в зоне реакции при изменении условий осаждения (температура, общее давление, природа газа-реагента, стехиометрия реакционной газовой смеси) [13, 14]. При получении покрытий на основе иридия эта информация позволяет контролировать образование металлической и оксидной фазы. Величины давления насыщенных паров и термодинамические параметры сублимации имеются только для простейшего представителя карбонильных комплексов иридия(I) – ацетилацетонатного комплекса $[Ir(CO)_2(acac)]$ [15, 16].

Нами исследован наиболее летучий комплекс иридия данного класса, включающий гексафторацетилацетонат-ион, [Ir(CO)₂(hfac)] (схема 1), и сопоставлены термодинамические параметры (плавление, сублимация) и результаты термодинамического моделирования осаждения этого соединения и его ближайших аналогов – [Ir(CO)₂(acac)] и [Ir(cod)(hfac)] (соd – циклоокта-1,5-диен), с целью выявления влияния анионного и нейтрального лигандов.

Соединение $[Ir(CO)_2(hfac)]$ получено по методике [15, 17] при взаимодействии комплекса [Ir(cod)(hfac)] с монооксидом углерода в инертной

Схема 1.

$$\begin{array}{c|c} H_3C & F_3C & F_3C \\ & & & & \\ & & & \\ H_3C & & & \\ & & & \\ Ir(CO)_2(acac)] & [Ir(CO)_2(hfac)] & [Ir(cod)(hfac)] \end{array}$$

ЖУРНАЛ ОБЩЕЙ ХИМИИ том 91 № 10 2021

атмосфере. Этот способ наиболее удобен и прост для синтеза карбонильных комплексов иридия(I). Состав комплекса [Ir(CO)₂(hfac)] подтвержден методами PCA, элементного анализа и ИК спектроскопии [17].

Фазовый переход твердое тело-жидкость. Термическое поведение комплекса [Ir(CO)₂(hfac)] в конденсированной фазе исследовали методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Исследуемое соединение не претерпевает никаких фазовых переходов и не разлагается в условиях калориметрического эксперимента в диапазоне от комнатной до температуры плавления. Получены следующие значения температуры плавления (T_{nn}) и термодинамических характеристик энтальпии ($\Delta_{\rm nn}H^{\circ}$) и энтропии ($\Delta_{\rm nn}S^{\circ}$) плавления с погрешностями для 95%-ного доверительного интервала: $T_{\rm пл}$ 400.0±0.5 K, $\Delta_{\rm пл}H^{\circ}=22.2\pm$ 0.3 кДж/моль, $\Delta_{\rm пл}S^{\circ}=55.6\pm0.4$ Дж/(К·моль). Рассматривая влияние концевых заместителей в β-дикетонатном лиганде, следует отметить, что замена групп СГ₃ на СН₃ приводит к уже наблюдавшемуся нами для серии β-дикетонатов иридия(I) с циклооктадиеном [18] увеличению температуры плавления $\{T_{\text{пл}} 418\pm 1 \text{ K}, [Ir(CO)_2(acac)] [15]\}$. Замена нейтрального карбонильного лиганда на циклооктадиен лишь незначительно понижает температуру плавления комплекса [Ir(cod)(hfac)]: $T_{\rm пл}$ 390.3±0.5 К [18]. Такие легкоплавкие соединения, как [Ir(CO)₂(hfac)] и [Ir(cod)(hfac)], безусловно, будут востребованы в химическом осаждении из газовой фазы. В этом случае молярные энтальпии и энтропии плавления в совокупности с соответствующими характеристиками сублимации могут быть полезны для оценки параметров испарения комплексов Ir(I).

Фазовый переход твердое тело \rightarrow газ. Давления насыщенных паров [Ir(CO)₂(hfac)] измеряли методом потока в диапазоне температур 323–368 К. Полученные экспериментальные данные (рис. 1) обрабатывали по уравнению (1) [19, 20].

$$R \ln(p/p_0) = a + b/T + \Delta_{\text{cv}\delta\pi} C_p^{\circ} \cdot \ln(T/T_0). \tag{1}$$

Здесь a и b — подгоночные параметры, $\Delta_{\text{субл}}C_{\text{p}}^{\circ}$ — разность молярных изобарных теплоемкостей газовой и твердой фаз, T_0 —произвольно выбранная температура (298.15 K) p_0 1 Па.

Из уравнения (1) стандартная молярная энтальпия ($\Delta_{\text{субл}}H_T^\circ$) и энтропия ($\Delta_{\text{субл}}S_T^\circ$) сублимации при температурах T могут быть получены по уравнениям (2), (3).

$$\Delta_{\text{субл}} H_T^{\circ} = -b + \Delta_{\text{субл}} C_{\text{p}}^{\circ} T, \tag{2}$$

$$\Delta_{\text{субл}} S_T^{\circ} = \Delta_{\text{субл}} H_T^{\circ} / T + R \ln(p/10^5 p_0). \tag{3}$$

Уравнение (1) широко используется для аппроксимации давления насыщенных паров органических соединений [20-22]. Оно позволяет надежно экстраполировать давления насыщенных паров за пределы экспериментального диапазона температур, позволяя получить значения давления пара, а также термодинамические характеристики [по уравнениям (2) и (3)] практически при любой температуре. Эта возможность имеет практическую пользу, поскольку точная оценка давления паров металлсодержащего прекурсора при любой температуре расширяет рамки оптимизации химического осаждения из газовой фазы. Однако для В-дикетонатов металлов это уравнение кажется невыполнимым, поскольку доступные величины молярных изобарных твердофазных теплоемкостей $C_{\rm p}^{\rm o}$ (тв) немногочисленны, а газовых – практически отсутствуют. В таком случае уравнение (1) превращается в классическое двухпараметрическое линейное уравнение Клаузиуса-Клапейрона, возможности экстраполяции которого, как известно, очень ограниченны, что приводит к очевидной потере качества прогнозирования давления пара [23].

Тем не менее, все известные значения давления паров для металлсодержащих соединений с органическими лигандами аппроксимированы по уравнению Клаузиуса—Клапейрона, в котором коэффициенты *а* и *b* отвечают за энтропию и энтальпию парообразования соответственно и относятся к средней температуре экспериментального интервала. Именно эти данные обычно приводятся в оригинальной литературе и в основном используются при проведении химического осаждения из газовой фазы [23—25].

Чтобы решить проблемы, связанные с линейной обработкой данных, в серии недавних работ мы инициировали разработку нескольких методов

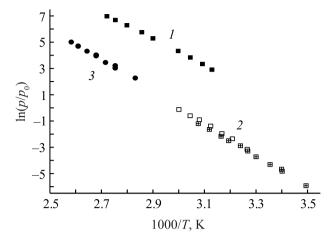


Рис. 1. Температурные зависимости давления насыщенных паров [Ir(CO)₂(hfac)] (1), [Ir(CO)₂(acac)] (2) [15, 16] и [Ir(cod)(hfac)] (3) [18], p_0 1 Па.

оценки величин $\Delta_{\text{субл}}C_p^{\circ}$, успешно протестировав их на ферроцене [26], алкилферроценах [27] и на β -дикетонатах железа(III) [28] и иридия(I, III) [18]. Применение каждого из методов индивидуально и определяется только наличием имеющихся исходных данных. Один из методов подразумевает использование простой эмпирической корреляции (4) [29].

$$-\Delta_{\text{cv}\delta_{\Pi}}C_{\text{p}}^{\circ} = 0.75 + C_{\text{p}}^{\circ}(\text{TB}) \cdot 0.15. \tag{4}$$

Эта корреляция разработана для молекул, в которых металл отсутствует как структурная единица. Однако для ферроцена и его алкильных производных [26, 27], а также для β -дикетонатных комплексов иридия(I) [18] мы продемонстрировали с помощью надежных экспериментальных величин C_p^{α} (тв) и квантово-химических расчетов, что уравнение (4) справедливо и для соединений, включающих металл.

Для нахождения величины $C_p^{\alpha}(TB)$ [Ir(CO)₂(hfac)] применяли предложенную в работах [26–28] и успешно протестированную на разнолигандных β -дикетонатных комплексах иридия(I) с циклооктадиеном [18] методику, которая основана на принципе групповой аддитивности [29, 30]. Она подразумевает использование соединений с надежными экспериментальными данными об их твердофазной теплоемкости в качестве базовых молекул, в которых замена концевых за-

Гаолица 1. Гемпературные зависимости давления насыщенных паров (р, Па) над твердыми комплексами и стандарт-									
ные энтальпии ($\Delta_{\text{субл}}H_{298.15}^{\circ}$) и энтропии ($\Delta_{\text{субл}}S_{298.15}^{\circ}$) сублимации при 298.15 К ^а									
					15 Ib	15, JIB			

Соединение	Метод ^б	ΔT , K	$n^{\scriptscriptstyle \mathrm{B}}$	$ln(p/p_0)=f(T)$ [уравнение (1)]	$\Delta_{ ext{cyGil}}H_{298.15}^{ m cyGil},$ k $ extstyle (34.00)$ K	Дж/(К-моль)
[Ir(CO) ₂ (hfac)]	П	319–368	9	$\ln\left(\frac{p_i}{p_0}\right) = \frac{333.3}{R} - \frac{97631.9}{RT} - \frac{43.2}{R}\ln\left(\frac{T}{298.15}\right)$	84.7±1.5	194.3±3.2
[Ir(CO) ₂ (acac)] [15]	К	306–333	7	$\ln\left(\frac{p_i}{p_0}\right) = \frac{318.1}{R} - \frac{104930.0}{RT} - \frac{34.1}{R}\ln\left(\frac{T}{298.15}\right)$	94.8±3.3	188.3±6.5
[Ir(CO) ₂ (acac)] [16]	К	286–326	11	$\ln\left(\frac{p_i}{p_0}\right) = \frac{312.4}{R} - \frac{103742.8}{RT} - \frac{34.1}{R}\ln\left(\frac{T}{298.15}\right)$	93.6±2.0	182.6±3.8
[Ir(CO) ₂ (acac)] ^r				$ \ln\left(\frac{p_i}{p_0}\right) = \frac{313.8}{R} - \frac{104041.0}{RT} - \frac{34.1}{R}\ln\left(\frac{T}{298.15}\right) $	93.9±1.7	184.1±3.3
[Ir(cod)(hfac)] [18]	П	353–387	12	$\ln\left(\frac{p_i}{p_0}\right) = \frac{349.7}{R} - \frac{1113361.0}{RT} - \frac{58.4}{R}\ln\left(\frac{T}{298.15}\right)$	96.0±2.6	196.0±5.0

^а При величинах энтальпий и энтропий сублимации приведены расширенные неопределенности (*k* = 2), рассчитанные согласно описанной методике [21, 22] и включающие неопределенности, связанные с условиями проведения эксперимента, обработки и с отнесением характеристик к эталонной температуре 298.15 К.

местителей в β -дикетонатных лигандах с соответствующими значениями вкладов, скомпилированных для органических фрагментов [30], позволяет рассчитать C_p° (тв) других родственных молекул.

Из-за полного отсутствия информации о твердофазной теплоемкости β -дикетонатов металлов с карбонилами мы были вынуждены применить более сложную методику. В качестве исходной молекулы был выбран комплекс [Ir(cod) (hfac)] с рассчитанной [18] величиной C_p° (тв, 298.15 K) 384.6 Дж/(К·моль). Из указанной величины вычитали вклад циклооктадиена (cod) 170.4 Дж/(К·моль) (4[C_cH] + 4[C_cH₂]), добавляли вклад двух карбонильных групп [CO]_{кетопе} 34.5 Дж/(К·моль) [30]. В результате для [Ir(CO)₂(hfac)] получена величина C_p° (тв). Ошибка такой оценки твердофазной теплоемкости комплексов не превышает 32 Дж/(К·моль). Рас-

считанную по уравнению (4) величину $\Delta_{\text{субл}}C_p^{\circ} = 43.2~\text{Дж/(K·моль)}$ использовали для обработки тензиметрических данных и расчета энтальпии и энтропии сублимации при 298.15 K (табл. 1).

С целью исследования влияния замены остатков лигандов на летучесть нами были привлечены опубликованные ранее величины давления насыщенных паров [Ir(CO)₂(acac)] [15, 16] и [Ir(cod)(hfac)] [18]. Для единообразной обработки данных по уравнению (1) использовали величины $\Delta_{\text{субл}}C_p^{\circ} = -34.1$ ([Ir(CO)₂(acac)]) и -58.4 ([Ir(cod)(hfac)] [18]) Дж/(К·моль), рассчитанные по уравнению (4). Твердофазная теплоемкость [Ir(CO)₂(acac)] вычислена по описанной выше схеме с использованием [Ir(cod)(acac)] { C_p° (тв, 298.15 K) 323.6 Дж/(К·моль) [18]} в качестве базовой молекулы и составила 222.2 Дж/(К·моль).

Представленные в табл. 1 термодинамические характеристики сублимации отнесены к эталон-

⁶ П – метод потока; К – эффузионный метод Кнудсена.

^в Количество экспериментальных точек.

^г Приведены средневзвешенные величины (в качестве весового фактора принята неопределенность, k = 2) энтальпий и энтропий сублимации, рассчитанные из данных двух источников [15, 16]. С использованием этих средневзвешенный величин сформировано соответствующее уравнение $\ln(p/p_0) = f(T)$. Эти величины и уравнение использованы для дальнейших расчетов.

ной температуре 298.15 К. Однако, применяя подходящие уравнения, всегда можно рассчитать $\Delta_{\text{субл}}H_T^{\circ}$ и $\Delta_{\text{субл}}S_T^{\circ}$, так же как и давление насыщенных паров прекурсора, при любой температуре Т ниже точки плавления, обеспечив, тем самым, корректное сравнение термических свойств соединений, исследованных в разных условиях (см. рис. 1), и, наоборот, температуру, соответствующую определенному значению давления пара, что часто необходимо при проведении экспериментов по химическому осаждению из газовой фазы. Рассматриваемые нами соединения образуют следующий ряд летучести при 298.15 К (р): $[Ir(CO)_2(acac)]$ (0.0146 Πa) < [Ir(cod)(hfac)] (0.0254 Π а) << [Ir(CO)₂(hfac)] (2.01 Π а). Величины давления пара (в скобках) рассчитывали по соответствующим уравнениям из табл. 1. В этом ряду комплекс [Ir(CO)₂(hfac)] отличает очень высокая летучесть: замена двух групп CF_3 на CH_3 (hfac \rightarrow acac) сопровождается снижением давления паров комплексов на ~2.1 порядка, а при замене карбонильных групп на циклический диен (2CO \rightarrow cod) при сохранении гексафторацетилацетонатного лиганда - на ~1.9 порядка.

Термодинамическое моделирование фазового состава. В качестве газа-реагента для получения иридиевых покрытий в химических газофазных процессах преимущественно используют водород или кислород [6-8]. Восстановительная атмосфера применяется для осаждения металлического иридия, причем необходимо строго подбирать условия во избежание включения примесей углерода, образующегося при неполном выгорании лигандного окружения металла в прекурсоре [31]. В окислительной атмосфере в зависимости от условий осаждения возможно формирование как оксида иридия, так и металлических покрытий [6-8]. В последнем случае подбор параметров химического осаждения из газовой фазы осложняется необходимостью выполнения следующих требований: температура, давление и количество кислорода должны обеспечивать отжиг углеродных примесей и при этом не приводить к образованию примеси оксидной фазы [31]. Как правило, условия получения заданных покрытий определяют в результате многочисленных экспериментов и исследований [31-33]. Термодинамическое моделирование позволяет существенно сократить эту работу, предоставляя общие сведения о влиянии параметров процесса (температура, общее давление, природа газа-реагента, его концентрация и т. д.) на состав конденсированных фаз. Дополнительное преимущество использования расчетов — возможность определения области образования смешанных покрытий Ir—IrO₂, которые за счет синергизма могут проявлять улучшенный функциональный отклик [34].

Термодинамическое моделирование равновесного фазового состава выполнено для всех рассматриваемых прекурсоров – [Ir(CO)₂(hfac)], $[Ir(CO)_2(acac)]$ и [Ir(cod)(hfac)] – с целью создания основы для оптимизации экспериментальных условий осаждения иридиевых покрытий в зависимости от природы прекурсора. Расчеты проведены для кислорода и водорода в качестве газов-реагентов. Общее давление задавали в диапазоне 133-13330 Па, типичном для реакторов низкого давления, используемых в химических газофазных процессах. Температуру реактора (T) и мольное (n)отношение газа-реагента к прекурсору (Ir_{прекурсор}) варьировали в широком диапазоне. Типичные расчетные CVD-диаграммы, представляющие собой зависимости температур равновесных межфазных границ от мольного соотношения вводимых реагентов, представлены на рис. 2 и 3.

Профили фазовых кривых для трех соединений имеют сходство. Различия между использованием кислорода и водорода в качестве газового реагента заключаются в отсутствии формирования оксидной фазы и в возможности образования металлического иридия без примеси углерода в области существенно более низких температур, но при гораздо большем расходе газа и в весьма узком температурном интервале при использовании восстановительной среды. Эти тенденции согласуются с экспериментальными результатами по осаждению покрытий на основе наиболее изученного β-дикетонатного прекурсора иридия [Ir(acac)₃] [31].

В присутствии водорода происходит образование фазы иридия в основной области исследованного диапазона с появлением графита при повышении температуры и понижении концентрации газа-реагента. Температурные границы фаз Ir и Ir + C опускаются и смещаются в сторону увеличе-

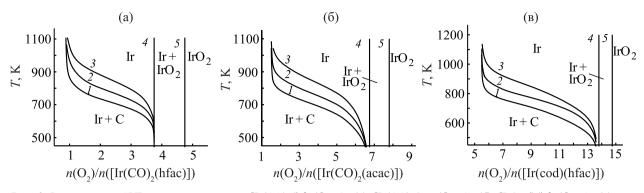


Рис. 2. Равновесные CVD-диаграммы систем $[Ir(CO)_2(hfac)] + O_2$ (a), $[Ir(CO)_2(acac)] + O_2$ (б), $[Ir(cod)(hfac)] + O_2$ (в), по-казывающие температуры фазовых границ Ir + C/Ir при общем давлении 133 (1), 1333 (2), 13330 Па (3) в зависимости от стехиометрии исходной газовой смеси. Температура фазовых границ $Ir/Ir + IrO_2$ (4) и $Ir + IrO_2/IrO_2$ (5) от давления не зависит.

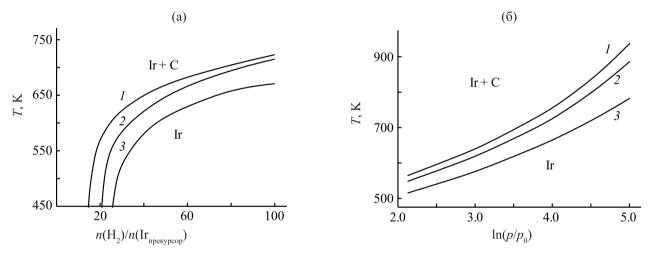


Рис. 3. Равновесные CVD-диаграммы систем [Ir(CO)₂(acac)] + H₂ (I), [Ir(CO)₂(hfac)] + H₂ (I), [Ir(cod)(hfac)] + H₂ (I), по-казывающие температуры фазовых границ Ir/Ir + C в зависимости от стехиометрии исходной газовой смеси при общем давлении 1333 Па (a) и в зависимости от общего давления (I0 1 Па) при соотношении I1 Па) при соотношении I1 Па) при соотношении I1 Па) при соотношении I2 (I1 Па) при соотношении I3 (I2 Па) при соотношении I3 (I3 Па) при соотношении I4 (I4 Па) при соотношении I4 (I5 Па) при соотношении I4 (I5 Па) при соотношении I4 (I6 Па) при соотношении I4 (I7 Па) при соотношении I4 (I8 Па) при соотношении I4 (I8 Па) при соотношении I4 (I9 Па) при соотношении I8 (I9 Па) при соотношении I9 Па) при соотношении I9 (I9 Па) при соотношении I9 Па) при соотношении

ния относительного количества газа-реагента при введении в комплекс фтора (hfac) и лиганда с большим количеством углерода (cod), уменьшая область существования фазы чистого иридия в ряду [Ir(CO)₂(acac)] — [Ir(CO)₂(hfac)] — [Ir(cod)(hfac)] (рис. 3а). Для получения более чистых иридиевых покрытий в условиях газофазного осаждения из [Ir(cod)(hfac)] необходимо подавать большее количество водорода в реактор и поддерживать невысокую температуру. Кроме температуры необходимо контролировать общее давление, поскольку с его уменьшением происходит понижение температуры образования графита (рис. 3б).

Использование кислорода инвертирует температурные области существования $Ir\ u\ Ir\ +\ C,\ u$

образование чистой фазы иридия становится возможным только при повышении температуры. Температурные границы фаз Ir + С и Ir опускаются с увеличением относительного количества газа-реагента и при снижении общего давления в реакторе. Для карбонильных соединений при удваивании количества кислорода и при изменении давления с 13330 до 133 Па границы образования металлической фазы смещаются в низкотемпературную область примерно на 200 и 100 К соответственно (рис. 2а, б). Однако область существования фаз Ir + С и Ir на парофазных диаграммах систем с участием кислорода весьма ограничена, поскольку при дальнейшем увеличении количества газа-реагента начинается образование оксидной фазы иридия с

	· · · · · ·	L (/2(/3/	1		
<i>T</i> , K ^a	р _а , Па ^б	m_i , м $\Gamma^{ m B}$	v°(Ar), дм³/ч г	<i>V</i> (Ar), дм ^{3 д}	p_i , Па
344.8	100791	13.65	1.020	0.37	199.1
350.1	100791	15.49	1.026	0.27	317.2
357.3	100791	25.55	1.019	0.25	542.8
333.6	99725	11.06	1.376	0.80	76.21
323.4	99725	10.16	1.376	2.06	28.20
328.4	99992	16.57	1.086	2.00	46.43
319.6	99992	11.50	1.484	3.71	18.32
367.5	99725	14.80	1.483	0.07	1073
363.1	100525	12.68	1.024	0.09	801.4

Таблица 2. Давление насыщенных паров [Ir(CO)₂(hfac)], измеренное методом потока

формированием двух последовательных областей $Ir + IrO_2$ и IrO_2 (рис. 2). Температуры фазовых границ Ir и $Ir + IrO_2$ (4), $Ir + IrO_2$ и IrO_2 (5) не зависят от давления и определяются только соотношением кислорода к прекурсору, которое определяется природой прекурсора: образование оксидной фазы начинается при соотношениях 3.75 [$Ir(CO)_2$ (hfac)], 7.75 [$Ir(CO)_2$ (acac)] и 13.75 [Ir(cod)(hfac)]. Таким образом, для получения покрытий металлического иридия в окислительной атмосфере рационально использовать циклооктадиеновый прекурсорь. Введение фтора в состав прекурсора уменьшает область образования металлической фазы.

Полученные данные о термодинамических свойствах комплексов иридия(I) расширяют возможности химического осаждения из газовой фазы, в том числе, полезны для разработки новых низкотемпературных процессов нанесения покрытий на основе Ir и IrO_2 на медицинские материалы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Элементный анализ выполнен в Химическом исследовательском центре коллективного пользования Сибирского отделения РАН по методике [35]. Погрешности определения элементов не превышали 0.5 мас%. ИК спектры регистрировали на спектрометре Scimitar FTS 2000 (4000–400 см⁻¹, таблетки с KBr), положение полос поглощения совпадает с литературными данными [17].

Дикарбонил(**гексафторацетилацетонато**)-**иридий**(**I**) [**Ir**(**CO**)₂(**hfac**)] синтезирован в инертной атмосфере в аппаратуре Шленка путем пропускания тока монооксида углерода через циклооктадиенильный комплекс [**Ir**(cod)(**hfac**)], растворенный в гексане [15, 17]. Перед использованием соединение очищали сублимацией при пониженном давлении (p 7 Па, T 353 K). Выход 75%. Найдено, %: С 18.7; Н 0.5; F 25.3. $C_7H_1F_6IrO_4$. Вычислено, %: С 18.5; H 0.2; F 25.0.

Для определения фазовых переходов в конденсированной фазе использовали ДСК. Образцы [Ir(CO)₂(hfac)] исследовали на сканирующем калориметре DSC 111 Setaram в вакуумированных стеклянных ампулах. Массу образцов варьировали от 0.0115 до 0.0132 г, скорость нагрева -1 град/ мин. За температуру фазового перехода принимали начало соответствующего пика ДСК. Величины энтальпии рассчитывали с использованием калибровочного пика по току (закон Джоуля-Ленца). Ошибка в измерениях тепловых эффектов и температуры с учетом калибровочных экспериментов с бензойной кислотой (т. пл. 394.95 К) и индием (т. пл. 429.76 К) составила менее 1.0% и 0.5°. Для исследуемого комплекса проведено 3 эксперимента.

Для измерения давления насыщенных паров над твердым [$Ir(CO)_2(hfac)$] использовали метод потока. ~ 0.3 г комплекса, перемешанного со стеклянными шариками диаметром 1 мм, помещали в

а Температура насыщения.

⁶ Атмосферное давление.

^в Масса перенесенного вещества, сконденсировавшегося при комнатной температуре 297.2 К.

^г Скорость потока газа-носителя.

^д Объем газа, прошедшего в течение опыта при комнатной температуре при атмосферном давлении.

источник (стеклянная трубка диаметром 1.2 см). В качестве газа-носителя использовали аргон особой чистоты, скорость потока аргона варьировали от 1.0 до 1.5 л/ч, погрешность не превышала 2%. Аргон пропускали через источник с веществом при постоянной температуре (с точностью $\pm 0.5^{\circ}$), при этом происходил перенос образца в приемник и его конденсация при комнатной температуре. Массу навески определяли взвешиванием с точностью $\pm 5 \times 10^{-5}$ г.

Давление насыщенного пара p_i при температуре T_i рассчитывали по уравнению (5).

$$p_i = m_i \cdot R \cdot T_{\kappa} / V \cdot M_i; \ V = (n_{Ar} + n_i) \cdot R \cdot T_{a} / P_{a}. \tag{5}$$

Здесь m_i — масса навески в приемнике, M_i — молярная масса вещества, V — объем газа при комнатной температуре T_κ и атмосферном давлении p_a ; n_{Ar} и n_i — количество молей аргона и вещества в газовой фазе соответственно. Погрешность не более $\pm 5\%$. Первичные данные представлены в табл. 2.

Термодинамические расчеты равновесных CVD-диаграмм выполнены с использованием методики, базы данных и прикладной программы расчета равновесий Банка данных по свойствам материалов электронной техники (Институт неорганической химии СО РАН) [13, 36]. Расчет равновесного состава основан на принципе минимизации функции свободной энергии Гиббса G в условиях сохранения материального баланса системы. В качестве исходной информации использовали стандартные термодинамические характеристики ($\Delta_f H_{298}^{\circ}$, S_{298}° , $C_p^{\circ} = f(T)$) конденсированных и газообразных индивидуальных веществ, включенные в расчет. Моделирование проводили для комплексов $[Ir(CO)_2(hfac)]$, $[Ir(CO)_2(acac)]$ и [Ir(cod)(hfac)] в предположении полного превращения прекурсора, а также идеального поведения газовых веществ; температуру (Т) варьировали в интервале 450–1100 К, общее давление – $p_{\text{обш}} = 1 - 13330 \text{ Па, исходные мольные соотно-}$ шения газа-реагента (Н2 или О2) и комплекса – $n(H_2$ или $O_2)/n(Ir_{\text{прекурсор}})) = 0 - 100$. Таким образом, была смоделирована система Ir-C-O-(F)-H с учетом возможности образования четырех конденсированных фаз: Ir, IrO₂, C (графит), C (алмаз) – и до 96 молекулярных форм газовой фазы, находящихся с ними в термодинамическом равновесии.

ЖУРНАЛ ОБЩЕЙ ХИМИИ том 91 № 10 2021

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Жерикова Ксения Васильевна, ORCID: https://orcid.org/0000-0001-7938-1456

Макаренко Александр Михайлович, https://orcid.org/0000-0001-8714-6595

Караковская Ксения Игоревна, ORCID: https://orcid.org/0000-0002-8431-7683

Зеленина Людмила Николаевна, ORCID: https://orcid.org/0000-0002-5027-5278

Викулова Евгения Сергеевна, ORCID: https://orcid.org/0000-0001-8574-7522

Морозова Наталья Борисовна, ORCID: https://orcid.org/0000-0003-3739-4982

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа проведена при поддержке Российского научного фонда (проект № 20-15-00222).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Cogan S.F. // Ann. Rev. Biomed. Eng. 2008. Vol. 10.
 P. 275. doi 10.1146/annurev.bioeng.10.061807.160518
- Anter E., McElderry T.H., Contreras-Valdes F.M., Li J., Tung P., Leshem E., Josephson M.E. // Heart Rhythm. 2016. Vol. 13. N 10. P. 2048. doi 10.1016/j. hrthm.2016.05.029
- 3. *Jang H., Lee J.* // J. Energ. Chem. 2020. Vol. 46. P. 152. doi 10.1016/j.jechem.2019.10.026
- Li M., Wang Y.B., Zhang X., Li Q.H., Liu Q., Cheng Y., Wei S.C. // Mater. Sci. Eng. (C). 2013. Vol. 33. N 1. P. 15. doi 10.1016/j.msec.2012.07.026
- Abuayyash A., Ziegler N., Gessmann J., Sengstock C., Schildhauer T.A., Ludwig A., Köller M. // Adv. Eng. Mater. 2018. Vol. 20. N 2. P. 1700493. doi 10.1002/ adem.201700493
- Karakovskaya K.I., Dorovskikh S.I., Vikulova E.S., Ilyin I.Y., Zherikova K.V., Basova T.V., Morozova N.B. // Coatings. 2021. Vol. 11. N 1. P. 78. doi 10.3390/ coatings11010078
- 7. *Hämäläinen J., Ritala M., Leskelä M.* // Chem. Mater. 2014. Vol. 26. N 1. P. 786. doi 10.1021/cm402221y
- Emslie D.J., Chadha P., Price J.S. // Coord. Chem. Rev. 2013. Vol. 257. N 23–24. P. 3282. doi 10.1016/j. ccr.2013.07.010

- 9. *Jagur-Grodzinski J.* // Polym. Adv. Technol. 2006. Vol. 17. N 6. P. 395. doi 10.1002/pat.729
- Teo A.J., Mishra A., Park I., Kim Y.J., Park W.T., Yoon Y.J. // ACS Biomater. Sci. Eng. 2016. Vol. 2. N 4. P. 454. doi 10.1021/acsbiomaterials.5b00429
- Bhong S.Y., More N., Choppadandi M., Kapusetti G. // SN Appl. Sci. 2019. Vol. 1. N 1. P. 1. doi 10.1007/ s42452-018-0082-z
- Sidorenko G.V. // Radiochemistry. 2010. Vol. 52. N 6. P. 638. doi 10.1134/S1066362210060159
- 13. Фундаментальные основы процессов химического осаждения пленок и структур для наноэлектроники / Под ред. Т.П. Смирновой. Новосибирск: Изд. СО РАН, 2013. 176 с.
- 14. *Lozanov V.V., Baklanova N.I., Shayapov V.R., Berezin A.S.* // Cryst. Growth Des. 2016. Vol. 16. N 9. P. 5283. doi 10.1021/acs.cgd.6b00824
- Morozova N.B., Semyannikov P.P., Trubin S.V., Stabnikov P.P., Bessonov A.A., Zherikova K.V., Igumenov I.K. // J. Therm. Anal. Calorim. 2009. Vol. 96. N 1. P. 261. doi 10.1007/s10973-008-9551-8
- Jesse A.C., Ernsting J.M., Stufkens D.J., Vrieze K. // Thermochim. Acta. 1978. Vol. 25. N 1. P. 69. doi 10.1016/0040-6031(78)80041-0
- 17. Викулова Е.С., Ильин И.Ю., Караковская К.И., Пирязев Д.А., Морозова Н.Б. // ЖСХ. 2015. Т. 56. Вып. 6. С. 1267; Vikulova E.S., Ilyin I.Y., Karakovskaya K.I., Piryazev D.A., Morozova N.B. // J. Struct. Chem. 2015. Vol. 56. N 6. P. 1267. doi 10.1134/S0022476615060335
- Vikulova E.S., Karakovskaya K.I., Ilyin I.Y., Kovaleva E.A., Piryazev D.A., Zelenina L.N., Zherikova K.V. //
 Phys. Chem. Chem. Phys. 2021. Vol. 23. N 16. P. 9889
 doi 10.1039/D1CP00464F
- Kulikov D., Verevkin S.P., Heintz A. // J. Chem. Eng. Data. 2001. Vol. 46. P. 1593. doi 10.1021/je010187p
- Kulikov D.V., Verevkin S.P., Heintz A. // Fluid Phase Equilib. 2001. Vol. 192. P. 187. doi 10.1016/S0378-3812(01)00633-1
- 21. *Emel'yanenko V.N., Verevkin S.P.* // J. Chem. Thermodyn. 2015. Vol. 85. P. 111. doi 10.1016/j. jct.2015.01.014
- Verevkin S.P., Sazonova A.Y., Emel'yanenko V.N., Zaitsau D.H., Varfolomeev M.A., Solomonov B.N., Zherikova K.V. // J. Chem. Eng. Data. 2015. Vol. 60. P. 89. doi 10.1021/je500784s

- 23. Carraro G., Maccato C., Gasparotto A., Barreca D., Walter M., Mayrhofer L., Moseler M., Venzo A., Seraglia R., Marega C. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2015. Vol. 17. P. 11174 doi 10.1039/C5CP00435G
- 24. *Igumenov I.K., Basova T.V., Belosludov V.R.* Volatile precursors for films deposition: vapor pressure, structure and thermodynamics. Application of Thermodynamics to Biological and Materials Science. Rijeka: InTech, 2011. P. 521. doi 10.5772/13356
- Johnson M.G., Raj Bharath S., Arockiasamy S., Maiyalagan T., Selvakumar J., Nagaraja K.S. // Inorg. Nano-Metal Chem. 2017. Vol. 47. N 12. P. 1635. doi 10.1080/24701556.2017.1357591
- 26. Zherikova K.V., Verevkin S.P. // Fluid Phase Equilib. 2018. Vol. 472. P. 196. doi 10.1016/j.fluid.2018.05.004
- Verevkin S.P., Emel'yanenko V.N., Zherikova K.V., Zelenina L.N., Zaitsau D.H., Pimerzin A.A. // Chem. Phys. Lett. 2020. Vol. 739. P. 136911. doi 10.1016/j. cplett.2019.136911
- Zherikova K.V., Verevkin S.P. // RSC Adv. 2020. Vol. 10.
 P. 38158. doi 10.1039/D0RA06880B
- Chickos J.S., Hosseini S., Hesse D.G., Liebman J.F. // Struct. Chem. 1993. Vol. 4. P. 271. doi 10.1007/ BF00673701
- 30. *Acree W., Chickos J.S.* // J. Phys. Chem. Ref. Data. 2016. Vol. 45. P. 033101. doi 10.1063/1.4948363
- 31. *Yang S., Yu X., Tan C., Wang Y., Ma H., Liu K., Cai, H.* // Appl. Surf. Sci. 2015. Vol. 329. P. 248. doi 10.1016/j. apsusc.2014.12.146
- 32. Kawano K., Furukawa T., Takamori M., Tada K.I., Yamakawa T., Oshima N., Shimizu M. // ECS Trans. 2006. Vol. 1. N 5. P. 133.
- 33. Kim S.W., Kwon S.H., Kwak D.K., Kang S.W. // J. Appl. Phys. 2008. Vol. 103. N 2. P. 023517. doi 10.1063/1.2836965
- 34. Zhou Z.H., Sun W., Zaman W.Q., Cao L.M., Yang J. // Chem. Eng. Commun. 2018. Vol. 205. N 7. P. 966. doi 10.1080/00986445.2018.1423970
- Fadeeva V.P., Tikhova V.D., Nikulicheva O.N., Oleynik I.I., Oleynik I.V. // J. Struct. Chem. 2010. Vol. 51.
 P. 186. doi 10.1007/s10947-010-0211-z
- 36. *Kuznetsov F.A., Titov V.A., Borisov S.V., Vertopra-khov V.N.* // CODATA Bull. Abstr. 11th Int. CODATA Conf. 1988. N 68. P. 9.

Thermodynamic Study of Iridium(I) Complexes as a Base of Chemical Gas-Phase Deposition Technology

K. V. Zherikova*, A. M. Makarenko, K. I. Karakovskaya, L. N. Zelenina, S. V. Sysoev, E. S. Vikulova, and N. B. Morozova

Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, 630090 Russia *e-mail: ksenia@niic.nsc.ru

Received June 8, 2021; revised June 24, 2021; accepted July 3, 2021

For the first time, data on the saturated vapor pressure and melting of dicarbonyl(hexafluoroacetylacetonato) iridium, $[Ir(CO)_2(hfac)]$, were obtained. The main thermodynamic characteristics of melting and sublimation of the compound were calculated. Uniform processing p-T dependences, assigning sublimation parameters to standard temperature, and condensed phase composition thermodynamic modeling of the precursor-reagent gas systems were carried out for three iridium(I) compounds: $[Ir(CO)_2(hfac)]$, $[Ir(CO)_2(acac)]$ and [Ir(cod)(hfac)] (acac = acetylacetonate ion, cod = cyclooctadiene-1,3). The results form the basis for choosing a precursor and determining the optimal deposition conditions for iridium-containing coatings.

Keywords: saturated vapor pressure, enthalpy/entropy of sublimation and melting, iridium(I) complexes, β -diketonate, CVD diagram

К 90-летию со дня рождения А.В. Суворова

УДК 544.35.032.72

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЕ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СИСТЕМЫ ТіО₂–Al₂O₃

© 2021 г. В. Л. Столярова^{a,*}, В. А. Ворожцов^{a,b}, Д. В. Шемчук^b, С. И. Лопатин^{a,b}, О. А. Богданов^b

^а Санкт-Петербургский государственный университет, Университетская наб. 7–9, Санкт-Петербург, 199034 Россия ^b Институт химии силикатов имени И. В. Гребенщикова Российской академии наук, Санкт-Петербург, 199034 Россия *e-mail: v.stolyarova@spbu.ru

> Поступило в Редакцию 31 мая 2021 г. После доработки 31 мая 2021 г. Принято к печати 23 июня 2021 г.

Представлены результаты изучения испарения и термодинамических свойств системы ${\rm TiO_2-Al_2O_3}$ в интервале температур 2250–2710 К методом высокотемпературной масс-спектрометрии. Идентифицирован состав пара, определены парциальные давления пара ${\rm TiO_2}$, ${\rm TiO}$ и Al над исследованными образцами в указанном температурном интервале. Определены активности компонентов и избыточная энергия Гиббса в расплаве системы ${\rm TiO_2-Al_2O_3}$ при 2345 K, свидетельствующие о незначительных отклонениях от идеальности.

Ключевые слова: термодинамические свойства, испарение, система оксид титана-оксид алюминия, высокотемпературная масс-спектрометрия

DOI: 10.31857/S0044460X21100115

Широкое применение люминесцентных материалов предъявляет новые требования к комплексу их физико-химических свойств. Среди них одно из наиболее актуальных - термостойкость люминофоров, применяющихся в мощных источниках света – прожекторах, фарах для автомобилей и железнодорожного транспорта, а также в авиатехнике. Именно для этих приложений в последние годы разрабатываются стеклокристаллические или поликристаллические термостойкие люминесцентные [1, 2] и композиционные материалы [3]. При разработке стеклокерамики нового поколения с заданными люминесцентными свойствами добавление зародышеобразователей (ТіО2 наряду с АІ₂О₃ [4–7]), например, в кордиеритовую керамику приводит к объемной кристаллизации и образованию материалов с мелкозернистой микроструктурой с повышенной прочностью и с характерным фиолетовым или синим цветом. Однако эксплуатация таких материалов при высоких температурах может лимитироваться, в частности, протеканием селективного испарения компонентов, приводящего к изменению физико-химических свойств стеклокерамики [8].

Согласно фазовой диаграмме [9] (рис. 1), в системе TiO_2 – Al_2O_3 было идентифицировано только одно термически прочное соединение Al_2TiO_5 , плавящееся конгруэнтно при 2133 К. Экспериментальных данных об испарении и термодинамических свойствах системы TiO_2 – Al_2O_3 при высоких температурах не найдено. Термическая устойчивость керамики, полученной на основе

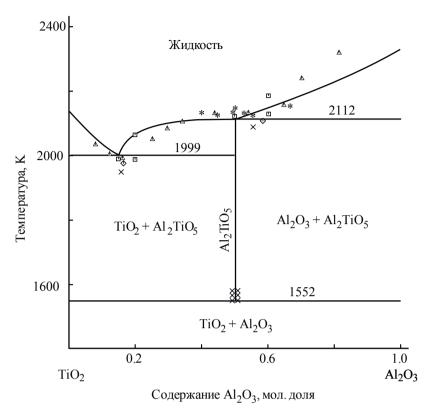


Рис. 1. Фазовая диаграмма системы TiO_2 – Al_2O_3 [9].

 Al_2TiO_5 , была изучена ранее [10]. Температурная зависимость энергии Гиббса образования Al_2TiO_5 из оксидов рассчитана в температурном интервале 298–2174 К [11].

Испарение и термодинамические свойства индивидуальных оксидов титана и алюминия при высоких температурах изучались неоднократно, результаты систематизированы и детально обсуждаются в монографиях [12, 13]. Следует отметить, что парциальные давления молекулярных форм пара над ${\rm TiO}_2$ и ${\rm Al}_2{\rm O}_3$ в изотермических условиях значительно различаются.

 ${\rm Al_2O_3}$ испаряется конгруэнтно в виде атомарных алюминия и кислорода, а также AlO и ${\rm Al_2O}$ (1)–(3).

$$Al_2O_3(\mathfrak{X}) = 2 Al(\Gamma) + 3 O(\Gamma), \tag{1}$$

$$Al_2O_3(\mathfrak{X}) = 2 AlO(\Gamma) + O(\Gamma), \tag{2}$$

$$Al_2O_3(\mathfrak{X}) = Al_2O(\Gamma) + 2 O(\Gamma). \tag{3}$$

В температурном интервале 2340–2490 К при постоянной температуре соотношение парциаль-

ЖУРНАЛ ОБЩЕЙ ХИМИИ том 91 № 10 2021

ных давлений молекулярных форм пара над Al_2O_3 остается постоянным вплоть до полного испарения образца. Температурные зависимости парциальных давлений газообразных Al, AlO и Al_2O могут быть представлены уравнениями (4)–(6) [14].

$$\log p(A1) [\Pi a] = -(26777 \pm 1373)/T + (10.98 \pm 0.57), (4)$$

$$\log p(AIO) [\Pi a] = -(30446 \pm 1600)/T + (11.46 \pm 0.66), (5)$$

$$log p(Al_2O) [\Pi a] = -(29796 \pm 2113)/T + (11.53 \pm 0.88). (6)$$

Диоксид титана в температурном интервале 1900–2100 К переходит в пар в виде ${\rm TiO_2}$, ${\rm TiO}$ и атомарного кислорода [15–18]. Частичная потеря кислорода приводит к изменению состава конденсированной фазы от ${\rm TiO_{2.000}}$ до ${\rm TiO_{1.973}}$ [19]. Указанное нарушение стехиометрии приводит к изменению соотношения парциальных давлений ${\rm TiO_2}$ и ${\rm TiO}$.

В температурном интервале 2000—2300 K зависимости (7,8) [19] парциальных давлений оксидов титана над ${\rm TiO_2}$ от температуры принято считать наиболее достоверными [12, 13].

Таблица 1. Состав образцов **1–3** системы TiO_2 - Al_2O_3 , по результатам синтеза и согласно данным рентгенофлуоресцентного анализа ($P\Phi_{JA}$)^а

Образец	Син	нтез	РФлА		Синтез			РФлА			
Образец	TiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Ti	Al	О	Ti	Al	О	
1	25	75	25.4	74.6	5.56	33.33	61.11	7.08	24.95	67.96	
2	33	67	30.0	70.0	7.60	30.88	61.52	8.61	24.11	67.28	
3	50	50	42.8	57.2	12.50	25.00	62.50	11.76	18.88	69.05	

^а Содержание оксидов дано в мол%, элементов – в ат%.

Таблица 2. Результаты рентгенофазового анализа (РФА) исследуемых образцов **1–3** системы TiO_2 – Al_2O_3 , полученных на первом этапе синтеза при 1573 K и на втором заключительном этапе синтеза при 1873 K

Образец	Температура синтеза, К	Основные фазы, идентифицированные методом РФА	Визуальная характеристика полученного образца
1	1573	Преобладающая фаза — Al_2O_3 [20], второстепенная фаза — TiO_2 [21], также присутствует фаза Al_2TiO_5 [22]	Плотно спеченное керамическое тело с мелкой равномерной пористостью. Трудно измельчался в агатовой ступке. Образец разбивался на мелкие фракции в стальной форме
	1873	Преобладающая фаза $-Al_2O_3$, второстепенная фаза $-Al_2TiO_5$	Плотное керамическое тело с равномерной пористостью. Образец измельчался в агатовой ступке
2	1573	Примерно одинаковое количество фаз TiO_2 и Al_2O_3 , фаза Al_2TiO_5 присутствует в незначительных количествах	Плотно спеченное керамическое тело с мелкой равномерной пористостью. Образец трудно измельчался в агатовой ступке, был разбит на мелкие фракции в стальной форме.
	1873	Преобладающая фаза — Al_2TiO_5 , второстепенная фаза — Al_2O_3	Плотное керамическое тело с равномерной пористостью. Образец измельчался в агатовой ступке
3	1573	Преобладающая фаза — ${\rm TiO_2}$, второстепенная фаза — ${\rm Al_2O_3}$, фаза ${\rm Al_2TiO_5}$ присутствует в незначительных количествах	Плотно спеченное керамическое тело с мелкой равномерной пористостью. Трудно измельчался в агатовой ступке. Образец разбивался на мелкие фракции в стальной форме
	1873	Преобладающая фаза — $\mathrm{Al_2TiO_5}$	Плотное керамическое тело с равномерной пористостью. Образец измельчался в агатовой ступке

$$log p(TiO_2) [\Pi a] = -25120/T + 10.54,$$
 (7)

$$\log p(\text{TiO}) [\Pi a] = -25450/T + 10.96.$$
 (8)

Таким образом, информация о высокотемпературном описании системы ${\rm TiO_2-Al_2O_3}$ носит весьма фрагментарный характер. В связи с этим, нами изучено испарение и определены термодинамические свойства системы ${\rm TiO_2-Al_2O_3}$ при высоких температурах масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена.

Образцы керамики **1–3** системы TiO_2 – Al_2O_3 (табл. 1) получены методом твердофазного синтеза. Идентификация полученных образцов выполнена методами рентгенофазового и рентгено-флуоресцентного анализа. Как следует из данных, приведенных в табл. 1 и 2, а также на рис. 2, основные фазы в образцах **1–3** – корунд Al_2O_3 [20], TiO_2 [21] и Al_2TiO_5 [22]. Как следует из данных табл. 2 и рис. 2, оптимальная температура синтеза образцов **1–3** составляет 1873 К.

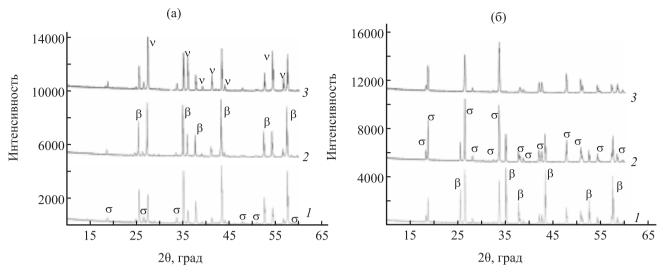


Рис. 2. Дифрактограммы образцов **1–3** (табл. 1), полученных в системе TiO_2 – Al_2O_3 ; β – корунд Al_2O_3 [20], ν – TiO_2 [21], σ – Al_2TiO_5 [22]; образцы синтезированы при 1573 K (а), при 1873 K (б). I – 25 мол% TiO_2 , 75 мол% Al_2O_3 ; 2 – 33 мол% TiO_2 , 67 мол% Al_2O_3 ; 3 – 50 мол% TiO_2 , 50 мол% Al_2O_3 .

В интервале температур 2250–2710 К масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена изучено испарение и термодинамические свойства системы ТіО2-АІ2О3. Для определения состава пара над рассматриваемой системой проведено полное изотермическое испарение соединения Al₂TiO₅ (образец **3**) и образцов **1**, **2** (25 и 33 мол% ТіО2 соответственно). При 2250 К в масс-спектрах пара над образцами 1–3 и над индивидуальным оксидом титана были идентифицированы ионы TiO^{+} и TiO_{2}^{+} . При повышении температуры до 2350 К в масс-спектре пара было отмечено появление ионов Al^+ , AlO^+ и Al_2O^+ . Интенсивность ионов WO_3^+ и WO_2^+ – продуктов взаимодействия исследуемых образцов с материалом камеры, изготовленной из вольфрама, - была на уровне фоновых сигналов в масс-спектре.

Все идентифицированные в масс-спектре пара над образцами системы TiO_2 – Al_2O_3 ионы – это продукты прямой ионизации соответствующих газообразных молекулярных форм пара. Об этом свидетельствовали найденные величины энергий появления указанных ионов, в пределах погрешности измерений совпадающие со значениями энергий ионизации соответствующих молекул [23]. Измеренные энергии появления ионов $(\pm 0.3 \text{ pB})$: TiO_2^+ (10.3), TiO^+ (7.0), Al^+ (6.0), AlO^+ (9.6), Al_2O^+ (7.8).

На кривой эффективности ионизации TiO^+ при величине энергии ионизации (14.5 ± 0.3) эВ наблюдался перелом, свидетельствующий о том, что ионы TiO^+ образуются как при прямой ионизации молекул TiO, так и при диссоциативной ионизации TiO_2 . Для определения соотношения интенсивностей молекулярных ионов TiO^+ и TiO_2^+ величины соответствующих ионных токов найдены при ионизации на 3 эВ. Полученное соотношение было принято во внимание при расшифровке масс-спектров пара над образцами системы TiO_2 — Al_2O_3 .

Парциальные давления молекулярных форм пара над образцами **1–3** определяли методом сравнения ионных токов (9).

$$p_i = \frac{I_i^+ T_i \sigma_s \gamma_s}{I_s^+ T_s \sigma_i \gamma_i}.$$
 (9)

Здесь p_i — парциальное давление молекулярной формы пара i, I_i^+ - интенсивность ионного тока, возникающего при ионизации соответствующей молекулярной формы пара, с поправкой на изотопное распределение, отн. ед., T— температура, K, σ_i — сечение ионизации, γ_i — коэффициент конверсии вторично-электронного умножителя, пропорциональный $1/\sqrt{M_i}$, где M_i — молекулярная масса рассматриваемой формы пара. Индексы i и s от-

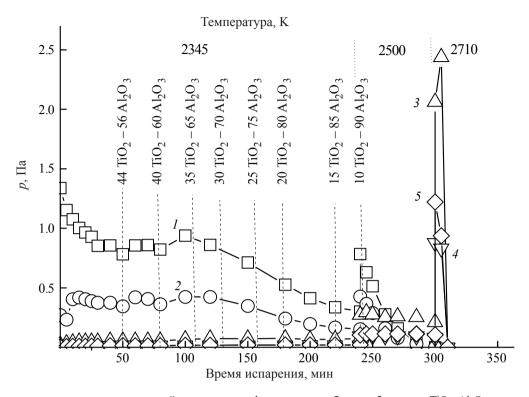


Рис. 3. Зависимость парциальных давлений молекулярных форм пара над образцом **3** системы TiO_2 – Al_2O_3 , соответствующим соединению Al_2TiO_5 , от времени испарения и температуры. Цифры отвечают молекулярным формам пара: I – TiO_2 , 2 – TiO_3 – Al, 4 – AlO, 5 – Al_2O . Над кривыми указаны составы конденсированной фазы исследуемой системы, рассчитанные по методу полного изотермического испарения в соответствующие моменты времени при изотермических выдержках при 2345, 2500 и 2710 К.

носятся к изучаемому соединению и к стандарту давления соответственно.

В качестве внутреннего стандарта давления использовали золото, рекомендуемое ИЮПАК, [24]. Сечения ионизации атомов взяты из работы [25]. Сечения ионизации молекулярных форм пара, как правило, вычисляются по методу аддитивности. Экспериментально установлено [26], что метод аддитивности дает не всегда корректные результаты, поэтому при вычислении сечений ионизации атомов золота, титана и алюминия были приняты результаты, приведенные в работе [24]. При вычислении сечений ионизации TiO2, TiO, AlO и Al2O были использованы величины, рекомендованные в работах [25, 26]. В частности, согласно рекомендациям [25], $\sigma(TiO)/\sigma(Ti) = 0.85$, $\sigma(TiO_2)/\sigma(TiO) =$ 0.45, $\sigma(AlO)/\sigma(Al) = 0.65$, $\sigma(Al_2)/\sigma(Al) = 1.8$. Al_2O можно представить как монооксид Al₂. Тогда $\sigma(Al_2O)/\sigma(Al) = 1.17.$

Зависимости парциальных давлений молекулярных форм пара над образцом 3, соответствующим соединению Al_2TiO_5 , от времени испарения при изотермических выдержках при 2345, 2500 и 2710 К приведены на рис. 3. Над кривыми указаны составы конденсированной фазы исследуемой системы, рассчитанные по методу полного изотермического испарения [27] в соответствующие моменты времени (табл. 3). Необходимо подчеркнуть, что значения парциальных давлений молекулярных форм пара над системой TiO_2 - Al_2O_3 , рассчитанные по изотерме испарения, в пределах погрешности соответствовали величинам, найденным при испарении исходных составов 1 и 2, как следует из сопоставления результатов (табл. 3).

Активность диоксида титана в системе ${\rm TiO_2-Al_2O_3}$ была определена методом дифференциальной масс-спектрометрии при использовании сдвоенной эффузионной камеры. В один отсек эф-

Таблица 3. Парциальные давления молекулярных форм пара над образцом **3** системы TiO_2 – Al_2O_3 , соответствующим соединению Al_2TiO_5 , в зависимости от времени испарения при изотермических выдержках при 2345, 2500 и 2710 K, рассчитанные по методу полного изотермического испарения [27] в соответствующие моменты времени

D	Состав па	ра мол%		p_i , Па					a_i	
Время испарения,			<i>T</i> , K							
МИН	TiO ₂	Al_2O_3		TiO ₂	TiO	Al	AlO×10	Al ₂ O×10	TiO ₂	Al_2O_3
0	0.50	0.50	2349	1.34	0.27	0.02	0.05	0.03	0.5	0.52
5	0.49	0.51	2349	1.15	0.23	0.03	0.09	0.06	0.49	0.52
10	0.49	0.51	2345	1.08	0.40	0.04	0.11	0.07	0.48	0.51
15	0.48	0.52	2346	1.00	0.42	0.05	0.11	0.07	0.44	0.52
20	0.48	0.52	2347	0.96	0.40	0.05	0.11	0.08	0.42	0.52
25	0.47	0.53	2346	0.93	0.39	0.05	0.11	0.09	0.41	0.52
30	0.47	0.53	2345	0.85	0.37	0.05	0.11	0.10	0.38	0.52
40	0.46	0.54	2352	0.86	0.38	0.05	0.11	0.12	0.35	0.52
50	0.44	0.56	2353	0.78	0.34	0.05	0.15	0.15	0.32	0.52
60	0.43	0.57	2353	0.86	0.42	0.05	0.15	0.12	0.35	0.52
70	0.42	0.8	2359	0.86	0.41	0.05	0.15	0.12	0.33	0.53
80	0.40	0.60	2359	0.82	0.36	0.05	0.15	0.12	0.31	0.58
100	0.37	0.63	2370	0.94	0.42	0.07	0.15	0.17	0.32	0.63
120	0.33	0.67	2367	0.86	0.42	0.07	0.15	0.18	0.30	0.67
a	0.33	0.67	2355	0.76	0.28	0.19	_	_	0.36	_
150	0.27	0.73	2368	0.71	0.35	0.07	0.15	0.19	0.25	0.72
a	0.25	0.75	2376	0.45	0.12	0.25	_	_	0.28	_
180	0.21	0.79	2372	0.53	0.24	0.07	0.15	0.20	0.18	0.77
200	0.17	0.83	2371	0.41	0.20	0.07	0.19	0.20	0.14	0.82
220	0.14	0.87	2362	0.34	0.17	0.07	0.18	0.20	0.12	0.86
240	0.10	0.90	2375	0.30	0.15	0.07	0.15	0.20	0.10	0.88
240	0.10	0.90	2477	0.78	0.43	0.27	0.93	1.03	0.09	0.91
245	0.08	0.92	2491	0.63	0.36	0.29	0.94	1.12	0.07	0.93
250	0.04	0.96	2499	0.51	0.29	0.27	0.94	1.13	0.05	0.94
260	0.04	0.96	2500	0.28	0.16	0.25	0.94	1.13	0.03	0.96
270	0.02	0.98	2489	0.16	0.08	0.26	0.94	1.12	0.02	0.98
285	0.01	0.99	2489	0.04	0.03	0.25	0.94	1.12	0.01	1.00
300	0	1.00	2491	0	0	0.21	0.81	1.04	0	1.00
300	0	1.00	2711	0	0	2.06	8.77	12.21		
305	0	1.00	2705	0	0	2.44	8.31	9.37		
310	0	1.00	2701	0	0	0	0	0	1 2	

^а Значения парциальных давлений молекулярных форм пара, определенные при испарении исходных образцов 1 и 2.

фузионной камеры загружали изучаемый образец, а во второй — образец сравнения, индивидуальный ${\rm TiO_2}$. Величина активности диоксида титана $a({\rm TiO_2})$ была найдена из соотношения (10).

$$a(\text{TiO}_2) = \frac{p(\text{TiO}_2)}{p^0(\text{TiO}_2)} = \frac{I(\text{TiO}_2^+)}{I^0(\text{TiO}_2^+)}.$$
 (10)

В уравнении (10) парциальное давление TiO₂ было заменено на пропорциональную ему величину произведения интенсивности на температуру (11).

ЖУРНАЛ ОБЩЕЙ ХИМИИ том 91 № 10 2021

$$p_i = kI_iT, \tag{11}$$

где k – коэффициент чувствительности прибора.

Полученные активности TiO_2 в системе TiO_2 – Al_2O_3 при 2345 К были аппроксимированы уравнением (12) Редлиха–Кистера [28].

$$\ln \frac{a_{\text{TiO}_2}}{x_{\text{TiO}_2}} = x_{\text{Al}_2\text{O}_3}^2 \left[B + C(4x_{\text{TiO}_2} - 1) + D(x_{\text{TiO}_2} - x_{\text{Al}_2\text{O}_3}) (5x_{\text{TiO}_2} - x_{\text{Al}_2\text{O}_3}) \right].$$
(12)

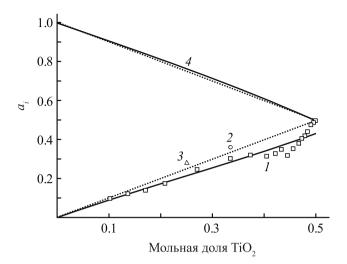


Рис. 4. Зависимость активности TiO_2 и Al_2O_3 в системе TiO_2 – Al_2O_3 при 2345 К. I – TiO_2 , исходный состав образца **3**; 2 – TiO_2 , исходный состав образца **2**; 3 – TiO_2 , исходный состав образца **1**; 4 – Al_2O_3 , рассчитано по уравнению Гиббса–Дюгема. Кривые соответствуют результатам аппроксимации по уравнению Редлиха–Кистера [28], уравнения (12) и (14).

Здесь B, C и D — аппроксимационные коэффициенты. В результате аппроксимации активности TiO_2 по уравнению (12) найдены коэффициенты $B = -0.276 \pm 0.047$ и $C = -0.294 \pm 0.084$. Попытка использования уравнения (12) с тремя аппроксимационными коэффициентами привела к получению коэффициента D, который статистически незначимо отличался от нуля. Результаты аппроксимации активности TiO_2 в системе TiO_2 — Al_2O_3 при 2345 К по уравнению (12) приведены на рис. 4. Активность оксида алюминия в расплаве TiO_2 — Al_2O_3 при 2345 К рассчитана по уравнению Γ иббса—Дюгема (рис. 4).

Полученная концентрационная зависимость активности ${\rm TiO_2}$ в системе ${\rm TiO_2}{\rm -Al_2O_3}$ согласно уравнению (12) соответствует зависимостям (13), (14) избыточной энергии Гиббса и активности ${\rm Al_2O_3}$ от концентрации в рассматриваемой системе при 2345 K.

$$\frac{\Delta G^E}{RT} = x_{\text{TiO}_2} x_{\text{Al}_2\text{O}_3} [B + C(x_{\text{TiO}_2} - x_{\text{Al}_2\text{O}_3})], \quad (13)$$

$$a_{\text{Al}_2\text{O}_3} = x_{\text{Al}_2\text{O}_3} \exp(x_{\text{TiO}_2}^2 [B + C(4x_{\text{TiO}_2} - 3)].$$
 (14)

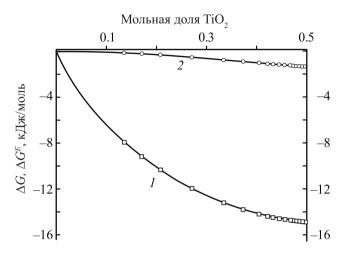


Рис. 5. Энергия Гиббса образования из оксидов (I) и избыточная энергии Гиббса (2) в системе TiO_2 – Al_2O_3 при 2345 K.

В уравнениях (13), (14) коэффициенты B и C соответствуют коэффициентам в уравнении (12): $B=-0.276\pm0.047$, $C=-0.294\pm0.084$. На рис. 5 приведены полученные величины избыточной энергии Гиббса и энергии Гиббса образования из оксидов в системе TiO_2 — Al_2O_3 при 2345 K.

Измерение температурных зависимостей произведения интенсивности ионных токов TiO_2^+ и TiO_2^+ на температуру в температурном интервале 1925-2113 К в масс-спектре пара над Al_2TiO_5 , а также определение парциальных давлений оксидов титана позволило получить зависимости (15), (16) парциальных давлений TiO_2 и TiO от температуры.

$$\log p(\text{TiO}_2, \text{Pa}) = -\frac{30766 \pm 1983}{T} + (13.89 \pm 0.97), \quad (15)$$

$$\log p(\text{TiO}_2, \text{Pa}) = -\frac{31814 \pm 4229}{T} + (13.95 \pm 2.09). \quad (16)$$

Соотношение парциальных давлений TiO_2 и TiO в этом температурном интервале в среднем равно 7:3. Измерение температурной зависимости интенсивностей ионных токов TiO_2^+ и TiO^+ от температуры позволило определить энтальпию диссоциации алюмината титана (17), равную 776 \pm

75 кДж при средней температуре измерений 2019 К.

$$\begin{split} \text{Al}_2 \text{TiO}_5(\kappa \text{p.}) &= 0.7 \text{TiO}_2 \; (\text{r}) + 0.3 \text{TiO} \; (\text{r}) + 0.3 \text{O} \; (\text{r}) \\ &+ \text{Al}_2 \text{O}_3 \; (\kappa \text{p.}). \end{split} \tag{17}$$

Пересчитанная на температуру 298 К с использованием данных работ [29, 30] величина энтальпии реакции диссоциации алюмината титана (17), равная 810.2±78 кДж, позволила определить стандартную энтальпию образования алюмината титана (–2628±80 кДж/моль). Эта величина хорошо согласуется с приведенной в справочнике [30] (–2628.8 кДж/моль) и в монографии [31] (–2635.5 кДж/моль).

Таким образом, нами впервые изучены процессы испарения и определены термодинамические свойства в системе ${\rm TiO_2-Al_2O_3}$ при высоких температурах. До 2350 К в паре над рассматриваемой системой преобладают молекулярные формы ${\rm TiO_2}$ и ${\rm TiO}$. Найденные активности компонентов и избыточная энергия Гиббса при 2345 К свидетельствуют о незначительных отрицательных отклонениях системы от идеального поведения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы системы ТіО2-АІ2О3 были получены методом твердофазного синтеза. Исходные компоненты Al_2O_3 (Ч) и TiO_2 (ЧДА) смешивали 7 ч в среде изопропилового спирта в смесителе Turbula (100 мл) с использованием корундовых шаров $(d\ 5\ \text{мм})$. Навеска шихты 10 г, масса шаров 30 г, масса спирта 15 г. Все компоненты, включая спирт и шары, занимали объем ~45–50 мл. После смешивания смесь сушили 16 ч в сушильном шкафу на воздухе при 318 К. Сухую смесь просеивали через сито (диаметр ячеек 0.315 мм) и прессовали на формах диаметром 14.55 и 24.88 мм. Образцы спекали 6.5 ч в печи с хромит-лантановыми нагревателями при 1573 К в открытых корундовых тиглях, от 293 до 1573 К нагревали в течение 3.5 ч. После спекания полученные образцы представляли собой твердые и плотно спеченные таблетки. Для того чтобы полученные образцы можно было растереть в агатовой ступке, их сначала раздавливали на гидравлическом прессе в стальной пресс-форме, а затем полученные куски размером не более 2 мм перетирали в агатовой ступке в течение 1 ч. В процессе перетирания порошки периодически просеивали через сито (диаметр ячеек 0.200 и 0.090 мм). Полученные порошки контролировали методами рентгено-флуоресцентного и рентгенофазового анализа.

После прохождения промежуточного контроля образцы 1–3 запрессовывали в форме диаметром 24.88 мм. Количество таблеток для каждого состава — 1 шт. После прессования составы помещали в корундовые тигли объемом 20 мл, которые помещались в печь с хромит-лантановыми нагревателями при 1023 К и выдерживали 6 ч при 1873 К. Образцы остывали 5 ч вместе с печью. Полученные образцы раздавливали в стальной форме и перетирали в агатовой ступке.

Идентификацию полученных образцов проводили методами рентгенофазового и рентгено-флуоресцентного анализа. Рентгенофазовый анализ исходных компонентов и полученных в результате синтеза порошков проводили на многофункциональном порошковом дифрактометре Rigaku SmartLab 3 в диапазоне углов 20 5-60° $(CuK_{\alpha}$ -излучение, Ni-фильтр, шаг 0.01°). Анализ дисперсности и морфологии порошков проводили с помощью СЭМ Tescan Vega 3SBH (Чехия); микрорентгеноспектральный анализ химического состава проводили с помощью рентгеновского энергодисперсионного микроанализатора Aztec X-Act Oxford Instruments (кремниевый дрейфовый детектор). Для достоверности расчета данных энергодисперсионного анализа площадь спектров составляла минимум 500000 импульсов.

Изучение состава пара и определение термодинамических свойств системы проводили методом высокотемпературной дифференциальной масс-спектрометрии на масс-спектрометре МС-1301 при ионизирующем напряжении 30 В. Образцы испаряли из сдвоенной эффузионной камеры Кнудсена, изготовленной из вольфрама. Соотношение площадей испарения и эффузии не менее 100:1. Для определения молекулярных предшественников ионов в масс-спектрах пара над исследуемой системой были определены величины энергий появления методом исчезающего ионного тока. Аппаратуру предварительно калибровали по давлению пара фторида кальция [29].

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Столярова Валентина Леонидовна, ORCID: https://orcid.org/0000-0001-7798-4405

Ворожцов Виктор Алексеевич, ORCID: https://orcid.org/0000-0002-6931-1865

Шемчук Дарья Валерьевна, ORCID: https://orcid.org/0000-0002-5288-865X

Лопатин Сергей Игоревич, ORCID: https://orcid.org/0000-0002-6060-5349

Богданов Олег Анатольевич, ORCID: https://orcid.org/0000-0003-0209-4023

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и Комитета по науке Министерства образования, науки, культуры и спорта Республики Армения (проект № 20-53-05013).

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы выражают благодарность Криогенному отделу научного парка Санкт-Петербургского государственного университета за предоставление жидкого азота.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

В.Л. Столярова и С.И. Лопатин являются членами редколлегии Журнала общей химии. Остальные авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Zhao Y., Xu H., Zhang X., Zhu G., Yan D., Yu A. // J. Eur. Ceram. Soc. 2015. Vol. 35. N 13. P. 3761. doi 10.1016/j. jeurceramsoc.2015.05.017
- Tian P., Peng Z., Du X., Zheng W., Yuan J. // Glass Phys. Chem. 2019. Vol. 45. N 3. P. 208. doi 10.1134/ S1087659619030143
- 3. Sychev M.M., Shilova O.A., Matveichikova P.V., Khamova T.V., D'yachenko S.V., Zhernovoi A.I., Kopitsa G.P. // Glass Phys. Chem. 2019. Vol. 45. N 6. P. 513. doi 10.1134/S1087659619060233
- Shao H., Liang K., Zhou F., Wang G., Hu A. // Mater. Res. Bull. 2005. Vol. 40. N 3. P. 499. doi 10.1016/j. materresbull.2004.11.005
- Zdaniewski W. // J. Mater. Sci. 1973. Vol. 8. N 2. P. 192. doi 10.1007/BF00550667

- Wange P., Höche T., Rüssel C., Schnapp J.D. // J. Non-Cryst. Solids. 2002. Vol. 298. N 2–3. P. 137. doi 10.1016/S0022-3093(02)00950-X
- Hunger A., Carl G., Gebhardt A., Rüssel C. // J. Non-Cryst. Solids. 2008. Vol. 354. N 52–54. P. 5402. doi 10.1016/j.inoncrysol.2008.09.001
- 8. *Stolyarova V.L.*, *Semenov G.A.* Mass spectrometric study of the vaporization of oxide systems. Chichester: John Wiley, 1994. 434 p.
- 9. *Ilatovskaia M., Savinykh G., Fabrichnaya O. //* J. Phase Equilibria Diffus. 2017. Vol. 38. N 3. P. 175. doi 10.1007/s11669-016-0509-4
- Kim I.J. // J. Ceram. Process. Res. 2010. Vol. 11. N 4. P 411
- 11. *Kaufman L.* // Physica. B+C. 1988. Vol. 150. N 1–2. P. 99. doi 10.1016/0378-4363(88)90111-8
- 12. *Казенас Е.К., Цветков Ю.В.* Испарение оксидов. М.: Наука, 1997. 543 с.
- 13. *Казенас Е.К., Цветков Ю.В.* Термодинамика испарения оксидов. М.: Изд. ЛКИ, 2008. 480 с.
- 14. Бондарь В.В., Лопатин С.И., Столярова В.Л. // Неорг. матер. 2005. Т. 41. № 4. С 434; Bondar' V.V., Lopatin S.I., Stolyarova V.L. // Inorg. Mater. 2005. Vol. 41. N 4. P. 362. doi 10.1007/s10789-005-0138-5
- Gilles P.W., Carlson K.D., Franzen H.F., Wahlbeck P.G. // J. Chem. Phys. 1967. Vol. 46. N 7. P. 2461. doi 10.1063/1.1841070
- Gilles P.W., Franzen H.F., Duane Stone G., Wahlbeck P.G. // J. Chem. Phys. 1968. Vol. 48. N 5. P. 1938. doi 10.1063/1.1668994
- 17. Gilles P.W., Hampson P.J., Wahlbeck P.G. // J. Chem. Phys. 1969. Vol. 50. N 2. P. 989. doi 10.1063/1.1671100
- 18. *Hampson P.J.*, *Gilles P.W.*// J. Chem. Phys. 1971. Vol. 55. N 8. P. 3708. doi 10.1063/1.1676654
- 19. *Семенов Г.А., Лопатин С.И., Кулигина Л.А.* // Вестн. СПбГУ. Сер. 4 (физика, химия). 1994. Т. 1. Вып. 4. С. 46
- Finger L.W., Hazen R.M. // J. Appl. Phys. 1978. Vol. 49.
 N 12. P. 5823. doi 10.1063/1.324598
- 21. *Meagher E.P.*, *Lager G.A.* // Can. Mineral. 1979. Vol. 17. N 1. P. 77.
- 22. *Morosin B., Lynch R.W.* // Acta Crystallogr. (B). 1972. Vol. 28. N 4. P. 1040. doi 10.1107/S0567740872003681
- 23. Lias S.G., Bartmess J.E., Liebman J.F., Holmes J.L., Levin R.D., Mallard W.G. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1988. Vol. 17. N Suppl. 1. P. 861.
- 24. *Paule R.C., Mandel J. //* Pure Appl. Chem. 1972. Vol. 31. N 3. P. 371. doi 10.1351/pac197231030371
- Mann J.B. // J. Chem. Phys. 1967. Vol. 46. N 5. P. 1646. doi 10.1063/1.1840917
- Drowart J., Chatillon C., Hastie J., Bonnell D. // Pure Appl. Chem. 2005. Vol. 77. N 4. P. 683. doi 10.1351/ pac200577040683

- Sidorov L.N., Shol'ts V.B. // Int. J. Mass Spectrom. Ion. Phys. 1972. Vol. 8. N 5. P. 437. doi 10.1016/0020-7381(72)80014-7
- 28. *Redlich O., Kister A.T.* // Ind. Eng. Chem.1948. Vol. 40. N 2. P. 345. doi 10.1021/ie50458a036
- 29. Термические константы веществ / Под ред. В.П. Глушко. М: Наука, 1978–1982.
- Barin I. Thermochemical Data of Pure Substances.
 Weinheim: VCH Verlagsgesellschaft mbH, 1995. 1885 p.
- Бабушкин В.И., Матвеев Г.М., Мчедлов-Петросян О.П. Термодинамика силикатов. М.: Стройиздат, 1986. 408 с.

High Temperature Mass Spectrometric Study of the TiO₂-Al₂O₃ System

V. L. Stolyarova^{a,*}, V. A. Vorozhtcov^{a,b}, D. V. Shemchuk^b, S. I. Lopatin^{a,b}, and O. A. Bogdanov^b

^a St. Petersburg State University, St. Petersburg, 199034 Russia
 ^b Institute of Silicate Chemistry of Russian Academy of Sciences, St. Petersburg, 199034 Russia
 *e-mail: v.stolyarova@spbu.ru

Received May 31, 2021; revised May 31, 2021; accepted June 23, 2021

The results of studying the vaporization processes and thermodynamic properties of the TiO_2 – Al_2O_3 system in the temperature range 2250–2710 K using the high temperature mass spectrometric method were presented. Identification of the vapor composition over the system under the study and determination of the TiO_2 , TiO_3 , and Al partial vapor pressures were carried out in the temperature range mentioned. The component activities and excess Gibbs energy were determined in the melts of the TiO_2 – Al_2O_3 system at the temperature 2345 K evidencing insignificant deviations from the ideality in the system under the study.

Keywords: thermodynamic properties, vaporization, titanium oxide-alumina system, high temperature mass spectrometry

К 90-летию со дня рождения А.В. Суворова

УДК 544.35.032.72

ПАРООБРАЗОВАНИЕ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СИСТЕМЫ CeO₂-TiO₂-ZrO₂

© 2021 г. С. И. Лопатин a,b,* , С. М. Шугуров a , О. Ю. Курапова a,c

^a Санкт-Петербургский государственный университет, Университетская наб. 7/9, Санкт-Петербург, 199034 Россия ^b Институт химии силикатов имени И.В.Гребенщикова Российской академии наук, Санкт-Петербург, 199034 Россия ^c Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, 195251 Россия *e-mail: sergeylopatin2009@yandex.ru

Поступило в Редакцию 9 июня 2021 г. После доработки 29 июня 2021 г. Принято к печати 3 июля 2021 г.

Изучены процессы испарения системы ${\rm TiO_2-CeO_2-ZrO_2}$ методом высокотемпературной масс-спектрометрии. Найденные активности ${\rm TiO_2}$ и ${\rm CeO_2}$ при 2250 К свидетельствуют о положительном отклонении от идеальных величин для ${\rm TiO_2}$ и об увеличении коэффициента активности ${\rm CeO_2}$ по сравнению с бинарной системой ${\rm CeO_2-ZrO_2}$.

Ключевые слова: термодинамические свойства, испарение, система оксид титана—оксид церия, высокотемпературная масс-спектрометрия

DOI: 10.31857/S0044460X21100127

Твердые растворы на основе диоксида циркония, стабилизированного оксидами редкоземельных элементов, – перспективные материалы для получения термобарьерных покрытий, применяемых при конструировании реактивных двигателей и газовых турбин [1–3]. Керамическое покрытие обычно состоит из оксида циркония, стабилизированного 4–6 мол% оксида иттрия (Y–Zr). Такой состав обладает очень низкой термической проводимостью и остается стабильным при номинальных рабочих температурах ~1573 К. Однако многократное повторение циклов нагревание—охлаждение, особенно в присутствии водяных паров, приводит к разрушению тетрагональной фазы, что сопровождается появлением трещин в покрытии.

Одновременное замещение Zr⁴⁺ двумя ионами с большим и меньшим радиусом по сравнению с ионом циркония (например, Ti⁴⁺, Ta⁵⁺, Nb⁵⁺, Ce⁴⁺ [4–6]) может значительно улучшить характеристики термобарьерного покрытия, особенно сопро-

тивление тепловому удару. Совместное введение диоксидов циркония ТіО2 и СеО2 не приводит к образованию анионных вакансий, однако способствует увеличению степени тетрагональности - соотношения параметров c/a тетрагональной ячейки [7, 8]. Для керамик на основе твердых растворов $(Ce_{0.15}Ti_r)Zr_{0.85-r}O_7$ (x = 0.05, 0.10, 0.15) был получен более высокий, по сравнению с покрытием Y–Zr, коэффициент термического расширения при значительно улучшенных механических свойствах и трещиностойкости [9]. Фазовая стабильность трехкомпонентных керамик оказалась сравнима с покрытием Y-Zr при 1573 К. Введение дополнительного компонента в систему CeO₂-ZrO₂ может значительно улучшить высокотемпературные характеристики покрытия за счет уменьшения летучести компонентов твердого раствора.

Согласно литературным данным [10, 11], характер парообразования диоксидов титана, церия и циркония значительно различаются. Диоксид

титана в температурном интервале $1900-2100~{\rm K}$ переходит в пар в виде ${\rm TiO_2}$, ${\rm TiO}$ и атомарного кислорода. Область гомогенности конденсированной фазы при изотермической выдержке изменяется от ${\rm TiO_{2.000}}$ до ${\rm TiO_{1.973}}$ за счет частичной потери кислорода, и соотношение парциальных давлений $p({\rm TiO_2})/p({\rm TiO})$ уменьшается. Диоксид церия переходит в пар в температурном интервале $2000-2300~{\rm K}$ преимущественно в виде ${\rm CeO_2}$. Доля ${\rm CeO}$ в паре не превышает 3-4% [12]. Диоксид циркония испаряется при температурах $2700-2800~{\rm K}$ в виде ${\rm ZrO_2}$ [10, 11].

Характер парообразования и термодинамические свойства систем CeO_2 – ZrO_2 , CeO_2 – Y_2O_3 и CeO_2 – Y_2O_3 – ZrO_2 изучены при 2150 К [12, 13]. Во всех вышеперечисленных системах в пар в первую очередь переходит диоксид церия. Эти системы характеризуется значительным отрицательным отклонением всех компонентов от идеальности.

Нами изучено парообразование и определены термодинамические характеристики системы из трех оксидов TiO₂—CeO₂—ZrO₂ в двух составах: с добавкой 5 и 10 мол% диоксида титана. Данная система характеризуется наиболее широкой областью тетрагональных твердых растворов, согласно экспериментальной фазовой диаграмме [8], по сравнению с аналогичными трехкомпонентными системами, и имеет потенциальное практическое применение в качестве термобарьерного покрытия [7–9].

Синтез и идентификация образцов 5 ТіО2-9 CeO₂-86 ZrO₂ и 10 TiO₂-18 CeO₂-72 ZrO₂ (соотношение оксидов в мол%) подробно описаны [14, 15]. В масс-спектрах пара над изученными образцами, начиная от температуры 2100 К, фиксировались пики ионов TiO^+ , TiO_2^+ , CeO^+ и CeO_2^+ с энергиями появления 7.0, 10.2, 5.5 и 9.7 \Rightarrow B (\pm 0.3). Анализ масс-спектров пара, величины энергий появления ионов в масс-спектре и сравнение их с энергиями ионизации соответствующих молекул [16] свидетельствуют о том, что пар над изученными образцами в интервале температур 2100–2150 К состоит из смеси TiO, TiO2, CeO, CeO2 и атомарного кислорода. Диоксид циркония в указанном температурном интервале в пар не переходит и накапливается в конденсированной фазе. В масс-спектре пара над образцами ионные токи Zr⁺, ZrO⁺ и ZrO₂ фиксировались только после повышения температуры до 2700 К. При этой температуре интенсивность ионов церия и титана снижалась до уровня фона. В связи с этим активность диоксида циркония методом высокотемпературной дифференциальной масс-спектрометрии экспериментально определить невозможно.

Величины активностей и коэффициентов активности компонентов конденсированной фазы определяли по уравнениям (1)–(4).

$$a(\operatorname{TiO}_{2}) = \frac{p(\operatorname{TiO}_{2})}{p^{0}(\operatorname{TiO}_{2})} = \frac{I(\operatorname{TiO}_{2}^{+})}{I^{0}(\operatorname{TiO}_{2}^{+})},$$
 (1)

$$a(\operatorname{CeO}_2) = \frac{p(\operatorname{CeO}_2)}{p^0(\operatorname{CeO}_2)} = \frac{I(\operatorname{CeO}_2^+)}{I^0(\operatorname{CeO}_2^+)},$$
 (2)

$$\gamma = \frac{a_i}{x_i},\tag{3}$$

$$p = kIT. (4)$$

Здесь a – активность, γ – коэффициент активности, x_i – мольная доля i-того компонента, p – парциальное давление, I – интенсивность ионного тока. В уравнениях (1) и (2) парциальные давления оксидов титана и церия заменены на пропорциональные им величины интенсивностей ионных токов согласно уравнению (4); k – коэффициент чувствительности прибора, T – температура, K. Индекс «0» соответствует парциальным давлениям TiO_2 и CeO_2 над соответствующими индивидуальными оксилами.

При определении активностей диоксидов титана и церия в конденсированной фазе первоначально в качестве стандартов использовали индивидуальные ${\rm TiO_2}$ и ${\rm CeO_2}$, попеременно загружаемые в сравнительную ячейку эффузионной камеры. В течение достаточно длительного времени интенсивность ионного тока ${\rm CeO_2^+}$ в масс-спектре пара над индивидуальным диоксидом церия при постоянной температуре оставалась постоянной, что давало возможность корректно определять активность ${\rm CeO_2^+}$.

В масс-спектре индивидуального диоксида титана наблюдалось быстрое уменьшение соотношения интенсивностей ${\rm TiO_2^+/TiO^+_+}$, что не позволяло

1								
Состав образца, мол. доля			C	a_i	γ_i			
TiO ₂	CeO ₂	ZrO ₂	TiO ₂	CeO ₂	TiO ₂	CeO ₂		
0.10	0.18	0.72	0.12	0.053	1.2	0.29		
_	0.18	0.82	_	0.020^{a}	_	0.11 ^a		
0.05	0.09	0.86	0.16	0.024	3.2	0.27		
_	0.09	0.91	_	0.010^{a}	_	0.11 ^a		

Таблица 1. Зависимости активностей и коэффициентов активности диоксидов титана и церия в конденсированной фазе систем TiO_2 – CeO_2 – ZrO_2 и CeO_2 – ZrO_2 при 2250 K

получить удовлетворительную воспроизводимость экспериментальных данных и приводило к завышению величин $a(TiO_2)$. Причины уменьшения парциального давления ТіО2 при испарении диоксида титана изучены в работах [17-22]. В качестве стандарта активности диоксида титана в конденсированной фазе применили конгруэнтно испаряющийся оксид титана Ті₃О₅ [18, 22]. Парциальное давление TiO₂ над оксидом Ti₃O₅ сохраняется постоянным вплоть до полного испарения. Правомерность использования Ti₃O₅ в качестве стандарта активности ТіО₂ подтверждена сравнительным испарением оксидов ТіО2 и Ті3О5 из сдвоенной однотемпературной эффузионной камеры Кнудсена. В одну из ячеек помещали достаточно большое количество TiO₂, а в другую - Ti₃O₅. Интенсивность ионного тока ТіО2 в масс-спектре пара над диоксидом титана оставалась постоянной в течение 20–30 мин. В этот промежуток времени измеряли отношение величин ионных токов TiO₂⁺/TiO₂⁺ в масс-спектрах пара над ТіО2 и Ті3О5. В температурном интервале 2060-2160 К это отношение составило 2.0±0.1. При определении активности ТіО2 в изученных образцах и при использовании Ті₃О₅ в качестве стандарта в уравнение (1) вносили соответствующую поправку. Полученные результаты представлены в табл. 1.

Из данных табл. 1 видно, что величины активности диоксида церия в системе TiO_2 – CeO_2 – ZrO_2 характеризуются отрицательным отклонением от идеальных, а диоксида титана — положительным. Введение в систему CeO_2 – ZrO_2 диоксида титана значительно повышает величины активности и коэффициента активности CeO_2 по сравнению с бинарной системой при одинаковой мольной доле CeO_2 . Это приводит к повышению как парциаль-

ного давления CeO_2 , так и общего давления пара над системой TiO_2 – CeO_2 – ZrO_2 и ухудшает термическую устойчивость системы CeO_2 – ZrO_2 . Поскольку поведение бинарных систем TiO_2 – CeO_2 и TiO_2 – ZrO_2 при высокой температуре не изучено, то проследить характер и степень отклонения величин активности от идеальных для диоксида титана невозможно.

Причина положительного отклонения активности диоксида титана от идеальной и увеличения величины активности диоксида церия в системе TiO_2 — CeO_2 — ZrO_2 может быть связана с различием кислотно-основных свойств компонентов, образующих систему. Кислотно-основные свойства оксидов можно охарактеризовать количественно, используя величины электроотрицательности. Вычислением электроотрицательности титана, церия, циркония и кислорода по Малликену [23], а также определением электроотрицательности диоксидов титана, церия и циркония по методу, предложенному в работе [24], получены величины (эВ): 6.23 (TiO_2), 6.05 (CeO_2) и 6.24 (ZrO_2).

Существенное различие кислотно-основных свойств оксидов, как правило, приводит к увеличению термической устойчивости систем, образованных этими оксидами. В данном случае, величины электроотрицательности различаются между собой незначительно, что не позволяет сделать вывод о наличии сильного кислотно-основного взаимодействия между оксидами, образующими систему, что подтверждается и фазовыми диаграммами бинарных систем CeO₂–ZrO₂, TiO₂–CeO₂ и TiO₂–ZrO₂ [25]. Термически устойчивые химические соединения существуют только в системе TiO₂–ZrO₂. В системах CeO₂–ZrO₂ и TiO₂–CeO₂

а Данные из работы [6].

присутствуют твердые растворы различных модификаций. Конкуренция между оксидами ТіО2 и ZrO₂, обладающими практически одинаковыми кислотно-основными свойствами, приводит к ослаблению межмолекулярного взаимодействия между CeO_2 и TiO_2 , а также CeO_2 – ZrO_2 , и к увеличению активности CeO2 и TiO2 в конденсированной фазе. Бинарные системы BaO-SiO₂ [26] и CaO-SiO₂ [27] характеризуются отрицательным отклонением всех компонентов от идеальных величин. Введение в эти системы ТіО2 приводит к инверсии отклонения активности оксида кремния от идеального значения [28-30]. Величины активности диоксида титана также характеризуются положительными отклонениями от идеальных. Одна из вероятных причин положительного отклонения от идеальной активности ТіО2 и увеличения коэффициента активности СеО2 по сравнению с отрицательным отклонением в бинарной системе CeO₂-ZrO₂ - наличие участков несмешиваемости системы CeO2-TiO2-ZrO2 в температурном интервале 2100-2200 К.

В заключение необходимо отметить, что несмотря уменьшение термической устойчивости системы при $2100-2200~\rm K$, связанное с введением в систему $\rm CeO_2-ZrO_2$ диоксида титана, можно надеяться на высокую фазовую и механическую стабильность изученных керамик при рабочих температурах покрытий порядка $1500-1600~\rm K$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Работа выполнена методом высокотемпературной дифференциальной масс-спектрометрии на масс-спектрометре МС-1301 при ионизирующем напряжении 30 В. Испарение образцов производили из сдвоенной однотемпературной камеры Кнудсена, изготовленной из вольфрама. Нагрев камеры с образцом осуществлялся электронной бомбардировкой, температуру измеряли оптическим пирометром ЭОП-66 с точностью ±10°C в температурном интервале 1900-2200 К. При измерениях термодинамической активности компонентов конденсированной фазы в одну из секций сдвоенной камеры загружали изучаемый образец, а во вторую, сравнительную, - попеременно индивидуальные оксиды ТіО2 и СеО2. Аппаратуру калибровали измерением давления паров фторида кальция и сравнением полученных значений со справочными данными [30].

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Лопатин Сергей Игоревич ORCID https://orcid.org/0000-0002-6060-5349

Шугуров Сергей Михайлович ORCID https://orcid.org/0000-0002-3075-7229

Курапова Ольга Юрьевна ORCID https://orcid.org/0000-0002-7148-7755

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы выражают благодарность сотрудникам Криогенного отдела Научного парка Санкт-Петербургского государственного университета за предоставление жидкого азота.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (государственное задание 0784-2020-0027).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

С.И. Лопатин является членом редколлегии Журнала общей химии. Остальные авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Padture N.P., Gell M., Jordan E.H. // Science. 2002.
 Vol. 296. P. 280. doi 10.1126/science.1068609
- Hardwicke C.U., Lau Y.C. // J. Therm. Spray Technol. 2013. Vol. 22. N 5. P. 564. doi 10.1007/s11666-013-9904-0
- Cao X.Q., Vassen R., Stöver D. // J. Eur. Ceram. Soc. 2004. Vol. 24. P. 1. doi 10.1016/S0955-2219(03)00129-8
- 4. *Zhao M., Pan W.* // Acta Mater. 2013. Vol. 61. P. 5496. doi 10.1016/j.actamat.2013.05.038
- Ping L., Chen I.W., Penner-Hahn J.E. // J. Am. Ceram. Soc. 1994. Vol. 77. P. 1289. doi 10.1111/j.1151-2916.1994.tb05404.x
- 6. *Meng Z., Ren X., Wei P. //* J. Am. Ceram. Soc. 2014. Vol. 97. P. 1566. doi 10.1111/jace.12886
- Rehner H.H., Preda M. // Keram. Z. 1998. Vol. 50. P. 180.
- 8. Krogstad J.A., Lepple M., Levi C.G. // Surf. Coat. Technol. 2013. Vol. 221. P. 44.

- 9. Wang J., Sun J., Jing Q., Liu B., Zhang H., Yongsheng Y., Yuan J., Dong S., Zhou X., Cao X. // J. Eur. Ceram. Soc. 2018. Vol. 38. P. 2841.
- 10. *Казенас Е.К., Цветков Ю.В.* Испарение оксидов. М.: Наука, 1997. 543 с.
- 11. *Казенас Е.К., Цветков Ю.В.* Термодинамика испарения оксидов. М.: ЛКИ, 2008. 480 с.
- 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. Kurapova O.Y., Shugurov S.M., Vasil'eva E.A., Savelev D.A., Konakov V.G., Lopatin S.I. // Ceram. Intern. 2021. Vol. 47. N 8. P. 11072. doi 10.1016/j. ceramint.2020.12.230
- Kurapova O.Yu., Glukharev A.G., Borisova A.S., Golubev S.N., Konakov V.G. // Mater. Chem. Phys. 2020. Vol. 242. N 112547. doi 10.1016/j. matchemphys.2019.122547
- Kurapova O. Yu., Golubev S.N., Glukharev A.G., Konakov V.G. // Refract. Industr. Ceram. 2020. Vol. 61. N 1. P. 112. doi 10.1007/s11148-020-00440-0
- 16. Lias S.G., Bartmess J.E., Liebman J.F., Holmes J.L., Levin R. D., Mallard W.G. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1988. Vol. 17. Suppl. 1. P. 1.
- Gilles P.W., Carlson K.D., Fransen H.F., Wahlbeck P.G. // J. Chem. Phys. 1967. Vol. 46. N 7. P. 2461. doi 10.1063/1.1841070
- 18. Wahlbeck P.G., Gilles P.W. // J. Chem. Phys. 1967. Vol. 46. N 7. P. 2465. doi 10.1063/1.1841071
- Gilles P.W., Fransen H.F., Stone G. D., Wahlbeck P.G. // J. Chem. Phys. 1968. Vol. 48. N 5. P. 1938. doi 10.1063/1.1668994
- Gilles P.W., Hampson P.J., Wahlbeck P.G. // J. Chem. Phys. 1969. Vol. 50. N 2. P. 989. doi 10.1063/1.1671100

- 21. *Hampson P.J., Gilles P.W.* // J. Chem. Phys. 1971. Vol. 55. N 8. P. 3712. doi 10.1063/1.1676654
- 22. Лопатин С.И., Шугуров С.М., Тюрнина З.Г., Тюрнина Н.Г. // Физика и химия стекла. 2021. Т. 47. № 1. С. 50; Lopatin S.I., Shugurov S.M., Tyurnina Z.G., Tyurnina N.G. // Glass Phys. Chem. 2021. Vol. 47. № 1. Р. 38. doi 10.1134/S1087659621010077
- 23. Mulliken R.S. // J. Chem. Phys. 1934. Vol. 2. P. 782.
- 24. *Витинг Л.М.* Высокотемпературные растворы-расплавы. М.: Изд/ Московск. унив., 1991. 221 с.
- 25. *Барзаковский В.П., Курцева Н.Н., Лапин В.В., Торо- пов Н.А.* Диаграммы состояния силикатных систем. Справочник. Л.: Наука, 1969. Вып. 1. 822 с.
- 26. Тюрнина З.Г., Лопатин С.И., Шугуров С.М., Столярова В.Л. // ЖОХ. 2006. Т. 76. Вып. С. 1588; Туигпіпа Z.G., Lopatin S.I., Shugurov S.M., Stolyarova V.L. // Rus. J. Gen. Chem. 2006. Vol. 76. N 10. P. 1522. doi 10.1134/S1070363206100021
- 27. Лопатин С.И., Шугуров С.М., Столярова В.Л., Тюрнина Н.Г. // ЖОХ. 2006. Т. 76. Вып. 12. С. 1966; Lopatin S.I., Shugurov S.M., Stolyarova V.L., Tyurnina N.G. // Russ. J. Gen. Chem. 2006. Vol. 76. N 12. P. 1878. doi 10.1134/S1070363206120073
- Stolyarova, V.L., Shornikov, S.I., Ivanov, G.G., Shultz, M.M. // J. Electrochem. Soc. 1991. Vol. 138. N 12. P. 3710. doi 10.1149/1.2085485
- 29. *Столярова В.Л., Лопатин С.И.* // Физика и химия стекла. 2005. Т. 31. № 2. С. 179. *Stolyarova V.L., Lopatin S.I.* // Glass Phys. Chem. 2005. Vol. 31. N 2. P. 132. doi 10.1007/s10720-005-0034-8
- 30. Stolyarova V.L., Lopatin S.I., Plotnikov E.N. // Phys. Chem. Glasses. 2005. Vol. 46. N 2. P. 119.

Vaporization and Thermodynamic Properties of the CeO₂–TiO₂–ZrO₂ System

S. I. Lopatin^{a,b,*}, S. M. Shugurov^a, and O. Yu. Kurapova^{a,c}

^a St. Petersburg State University, St. Petersburg, 199034 Russia
 ^b Institute of Silicate Chemistry of the Russian Academy of Sciences, St. Petersburg, 199034 Russia
 ^c Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University, St. Petersburg, 195251 Russia
 *e-mail: sergeylopatin2009@yandex.ru

Received June 9, 2021; revised June 9, 2021; accepted July 3, 2021

The evaporation processes of the TiO_2 – CeO_2 – ZrO_2 system were studied by high-temperature mass spectrometry. The values of TiO_2 and CeO_2 activities at a temperature of 2250 K were determined, indicating a positive deviation from the ideal behavior of TiO_2 activity and an increase in the activity coefficient of CeO_2 in comparison with the binary system CeO_2 – ZrO_2 .

Keywords: thermodynamic properties, evaporation, titanium oxide–zirconium oxide system, high-temperature mass spectrometry

УДК 547.856.1;541.141.5

ОДНОСТАДИЙНЫЙ СИНТЕЗ 2-[(2-КАРБОКСИФЕНИЛ)АМИНО]6-ФОРМИЛНИКОТИНОВОЙ КИСЛОТЫ ПРИ ФОТОЛИЗЕ 2-АЗИДОБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ В ПРИСУТСТВИИ СЛАБЫХ ОСНОВАНИЙ

© 2021 г. А. В. Будруев^{а, *}, Д. Ю. Джонс^b, М. А. Гиричева^a, Д. А. Давыдов^a, А. В. Покровская^a

^а Нижегородский государственный университет имени Н. И. Лобачевского, пр. Гагарина 23/5, Нижний Новгород, 603950 Россия ^b OOO «Репер-НН», Нижний Новгород, 603003 Россия *e-mail: budruev@gmail.com

Поступило в Редакцию 9 августа 2021 г. После доработки 9 августа 2021 г. Принято к печати 29 августа 2021 г.

2-Азидобензойная кислота в органо-водных средах при облучении в присутствии ацетатов щелочных и щелочноземельных металлов перегруппировывается в 2-[(2-карбоксифенил)амино]-6-формилни-котиновую кислоту. Строение полученного соединения установлено методами масс-спектрометрии и спектроскопии ЯМР.

Ключевые слова: арилазиды, азепины, пиридины, фотолиз, перегруппировка

DOI: 10.31857/S0044460X21100139

Ароматические азиды – хорошо известные предшественники нитренов, применяемые в синтетической химии для образования связей углерод—азот и азот—гетероатом [1–4]. При этом могут быть получены продукты со сложным гетероциклическим каркасом, потенциальная биологическая активность которых повышает интерес к разработке новых методов синтеза гетероциклов из ароматических азидов.

Практически значимые фотохимические реакции арилазидов включают расширение бензольного кольца арилнитренов в нуклеофильных средах до азепинов и присоединение нитренов по кратной связи *орто*-заместителя с образованием конденсированных азагетероциклов. Одним из примеров таких реакций является фотолиз 2-азидобензойных кислот 1, которые в щелочных спиртовых растворах ведут к образованию 2,1-бензизокса-

Схема 1.

Таблица 1. Влияние основания на выходы 2,1-бензизоксазол-3(1*H*)-она **2**, 3*H*-азепин-2-он-3-карбоновой кислоты **3** и 2-[(2-карбоксифенил)амино]-6-формилникотиновой кислоты **4** при фотолизе 2-азидобензойной кислоты

№ опы-		Мольный	Выход, %						
		избыток основания	2	3	4	общий			
1	_	-	7	30	0	37			
2	$Ba(OAc)_2$	0.5	12	9	6	27			
3		1.0	15	8	17	40			
4		1.5	18	9	26	53			
5		3.5	18	10	32	60			
6		5.0	18	10	32	60			
7		7.5	18	10	32	60			
8		10.0	17	10	33	60			
9	$Mg(OAc)_2$	1.0	19	9	29	58			
10		3.5	20	9	31	59			
11		5.0	19	9	30	58			
12		7.5	21	11	33	64			
13		10.0	17	9	27	53			
14	$Pd(OAc)_2$	1.0	20	10	5	36			
15		5.0	13	6	3	22			
16		10.0	13	4	1	19			
17	NaOAc	1.0	16	13	10	39			
18		3.5	20	9	31	60			
19		5.0	17	6	30	53			
20		7.5	18	6	32	56			
21		10.0	19	7	34	61			
22	Гликолят натрия	5.0	20	8	29	57			

зол-3(1H)-онов **2**, а в нейтральных органо-водных смесях – к 3H-азепин-2-он-3-карбоновым кислотам **3** (схема 1) [5].

В продолжение исследований рН-чувствительной фотоиндуцированной гетероциклизации 2-азидобензойной кислоты 1 было изучено влияние слабощелочной среды на направление реакции.

Значение константы диссоциации (pK_a) 2-азидобензойной кислоты 1 в воде, определенное титрованием, составляет 3.04. Поэтому для смещения кислотно-основного равновесия в сторону увеличения концентрации 2-азидобензоат-анионов в реакционную смесь добавляли ацетат бария, как соль кислоты более слабой, чем 2-азидобензойная кислота. Для проведения реакции смесь азида 1 и моногидрата ацетата бария (или другой соли уксусной кислоты) в смеси 1,4-диоксан—вода (1:1 по объему) облучали ртутно-кварцевой лампой низкого давления в течение 1 ч. Выходы продуктов реакции контролировали методом ВЭЖХ, степень конверсии азида 1 составила 70%.

По сравнению с реакцией в отсутствие ацетата бария его добавление в различных мольных избытках приводило к увеличению выходов 2,1-бензизоксазол-3(1H)-она 2 и уменьшению выходов 3H-азепин-2-он-3-карбоновой кислоты 3. Так, при 1.5-кратном мольном избытке ацетата бария, выход 2,1-бензизоксазол-3(1H)-она 2 увеличился с 7 до 18%, а выход азепина 3 снизился с 30 до 9% (табл. 1).

Так как подобный эффект наблюдался при добавлении не только ацетата бария, но и ацетатов натрия и магния, предположили, что спин-орбитальное возмущение ионов бария, облегчающее синглет-триплетный переход нитрена [6], не влияет на направление реакции. Введение в реакционную смесь ацетата свинца(II), по сравнению с добавлением других ацетатов, приводило к общему снижению выходов продуктов фотолиза, что, по-видимому, связано с опалесценцией раствора, вызванной гидролизом ацетата свинца(II), но также не влияло на соотношение выходов продуктов.

Замена солей уксусной кислоты на натриевую соль гликолевой кислоты (р K_a 3.83) также не приводила к изменению соотношения продуктов реакции, что исключило особую роль ацетат-анионов. Соотношение продуктов реакции сохранялось и при фотолизе 2-азидобензоатов лития, натрия, калия, кальция и бария (табл. 1). Однако в слабощелочных органо-водных растворах, кроме гетероциклов 2 и 3, из реакционной смеси был выделен также новый продукт. Строение этого соединения определено методами ЯМР и масс-спектрометрии с применением МАЛДИ и электронной ионизации образца (см. Дополнительные материалы).

В масс-спектрах МАЛДИ, снятых в режиме регистрации отрицательных ионов без добавления к образцу матричных соединений, присутствуют пики при m/z 284.8 и 306.7, отнесенные к депротонированным и катионированным (Na⁺) формам 2-[(2-карбоксифенил)амино]-6-формилникотиновой кислоты 4. В масс-спектре (ЭУ), снятом в режиме регистрации положительных ионов, не было обнаружено пика молекулярного иона соединения 4. Однако самый тяжелый пик с m/z 268 отнесен к молекулярному иону ангидрида кислоты 4, а пик с m/z 224 отнесен к иону декарбоксилированного ангидрида.

В спектре ЯМР ¹Н присутствуют триплеты при 7.18 (${}^3J_{\rm HH}$ 7.5 Гц) и 7.56 м. д. (${}^3J_{\rm HH}$ 7.8 Гц) и дублеты при 7.94 ($^3J_{\rm HH}$ 7.8 Гц) и 8.34 м. д. ($^3J_{\rm HH}$ 8.4 Гц), соответствующие четырем протонам ортозамещенного бензольного кольца. Дублеты при $8.63~(^4J_{\rm HH}~2.1~\Gamma {\rm II})$ и $8.81~{\rm M}$. д. $(^4J_{\rm HH}~1.9~\Gamma {\rm II})$ отнесены к двум протонам при атомах C⁴H и C⁵H пиридинового кольца, а синглет при 9.90 м. д. соответствует протону альдегидной группы ($C^{8'}H$). В спектре ЯМР ¹³С соединения **4** регистрируются сигналы карбонильных атомов углерода при 189.7 $(C^{8'})$, 167.2 $(C^{7'})$ и 168.1 м. д. (C^{7}) . Отнесение сигналов выполнено на основании данных спектров 2D-ЯМР COSY, NOESY, HSOC и HMBC. Протоны бензольного кольца при атомах C^3 (130.5 м. д.), C^4 (123.1 м. д.), C^5 (132.5 м. д.) и C^6 (123.6 м. д.), а также протоны углеродов $C^{4'}$ (140.4 м. д.) и $C^{5'}$ (155.0 м. д.) пиридинового кольца образуют две спиновые группы и не коррелируют с протоном C^{8} H альдегидной группы. В спектре HMBC 1 H $^{-13}$ C наблюдается корреляция между карбонильным атомом углерода C^7 и протоном C^3H , карбониль-

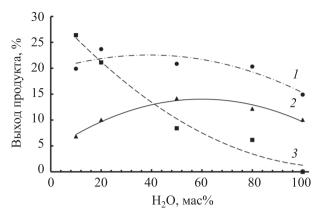


Рис. 1. Зависимость выходов 2,1-бензизоксазол-3(1H)-она **2** (I), 3H-азепин-2-он-3-карбоновой кислоты **3** (2) и 2-[(2-карбоксифенил)амино]-6-формилникотиновой кислоты **4** (3) от содержания воды в смеси 1,4-диоксан—вода при фотолизе 2-азидобензоата натрия (6 ммоль/л).

ным углеродом $C^{7'}$ и протоном $C^{4'}$ Н. Протон альдегидной группы $C^{8'}$ Н коррелирует с углеродами $C^{4'}$ и $C^{6'}$ пиридинового кольца, а протон $C^{4'}$ Н коррелирует с углеродом $C^{8'}$ альдегидной группы.

При увеличении содержания воды в реакционной смеси выходы гетероциклов 2 и 3 менялись незначительно, а выходы продукта 4 существенно уменьшались (рис. 1).

Основываясь на ранее опубликованных данных [7, 8], механизм фотоиндуцированной перегруппировки 2-азидобензойной кислоты 1 в 2-[(2-карбоксифенил)амино]-6-формилникотиновую кислоту 4 можно представить схемой 2. На стадии фотоинициирования реакции азид 1 распадается с образованием синглетного арилнитрена А. Далее нитрен А обратимо перегруппировывается в бензазирин Б и циклический кетенимин В. Так как лимитирующей стадией является образование интермедиата Б, направление дальнейших реакций зависит исключительно от превращения нитрена **А** и кетенимина **В** [6]. 2-Азидобензойная кислота 1 взаимодействует с основанием с образованием 2-азидобензоат-аниона 1', который при облучении распадается до нитрена А'.

Электронная пара карбоксилат-аниона нитрена \mathbf{A} в процессе 1,5-электроциклизации присоединяется к электронодефицитному синглетному нитрену с образованием аниона 2,1-бензизоксазол-3(1H)-она $\mathbf{2}$, который затем нейтрали-

Схема 2.

зуется водой. Кетенимин \mathbf{B} , образующийся при облучении азида $\mathbf{1}$, вступает в реакции нуклеофильного присоединения либо с водой, давая 3H-азепин-2-он-3-карбоновую кислоту $\mathbf{3}$, либо с

2,1-бензизоксазол-3(1H)-оном **2** с одновременным раскрытием изоксазольного кольца, образуя цвиттер-ион 2-антранило-1H-азепина $\Gamma \rightarrow \mathcal{I}$. За этим следует нуклеофильное присоединение ги-

дроксид-аниона к катиону азепиния Д, последовательное 6π -электроциклическое закрытие цикла $1H \rightarrow 2H$ и раскрытие цикла азиридина Ж с образованием 6-формилникотиновой кислоты 4. Следует отметить, что в этих условиях образование 2-аминобензойной кислоты и 6,12-дигидроазепино[2,1-b]хиназолинона [9] не зафиксировано.

Таким образом, фотолиз 2-азидобензойной кислоты в присутствии слабого основания в органо-водной среде инициирует перегруппировку 2-антранил-азепина Д в 2-[(2-карбоксифенил)амино]-6-формилникотиновую кислоту 4.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ¹Н и ¹³С зарегистрированы на спектрометре Varian 400 MR (400 и 100 МГц соответственно) в ДМСО- d_6 и CDCl₃. Химические сдвиги приведены относительно пика растворителя. Масс-спектры записаны на приборе Thermo Electron DSQ II, ионизация ЭУ (70 эВ) и Bruker Microflex LRF MALDI TOF, прямой ввод. Контроль за степенью конверсии азида и накоплением продуктов реакции осуществлен методом ВЭЖХ на приборе Shimadzu LC-20AD с детектором SPD-M20A, петлей 20 мкл (колонка Discovery C-18, 5 мкм, d 3 мм, 1 25 см и градиентное элюирование: этанол (10%)-2%-ная фосфорная кислота в воде (10%)-вода (80%) с линейным уменьшением последних двух компонентов до 0% к 20 мин и продолжением элюирования этанолом до 45 мин, скорость потока – 0.15 мл/мин). Фотохимические реакции проведены в кварцевом реакторе с внешним облучением сдвоенной ртутно-кварцевой лампой низкого давления БУФ-15.

2-Азидобензойная кислота (1). Раствор 2-аминобензойной кислоты (2.1 г, 15.3 ммоль) в воде (15 мл) и конц. НСІ (17 мл) охлаждали до 5°С, затем при перемешивании по каплям добавляли предварительно охлажденный раствор нитрита натрия (1.06 г, 15.3 ммоль) в 10 мл воды. После перемешивания в течение 30 мин добавляли раствор азида натрия (1.08 г, 16.6 ммоль) в 10 мл воды. Полученную смесь постепенно нагревали до комнатной температуры и перемешивали при этой температуре в течение примерно 2 ч. Наблюдалось вспенивание реакционной смеси с 2-азидобензойной кислоты. Осадок отфильтровывали,

промывали холодной водой, сушили в темноте при комнатной температуре и перекристаллизовывали из смеси гептан–бензол (1:1 по объему). Выход 1.95 г (78%), т. пл. 144°С (разл.). Спектр ЯМР 1 Н (CDCl₃), δ , м. д.: 7.32–7.18 м (2H, 3 H, 4 H), 7.61 д. д. д (1H, 5 H, 3 J_{HH} 9.0, 3 J_{HH} 7.8, 4 J_{HH} 1.7 2 Π, 8.11 д. д (1H, 6 H, 3 J_{HH} 7.9, 4 J_{HH} 1.8 2 Π, 10.65 с (1H, 2 CO₂H). Спектр ЯМР 13 С (CDCl₃), δ _C, м. д.: 119.7 (C¹), 120.9 (C⁵), 125.1 (C⁶), 133.4 (C³), 134.6 (C²), 140.4 (C⁴), 168.8 [OC(O)]. Найдено, %: С 51.20; Н 3.21; N 25.54. 2 C₇H₅N₃O₂. Вычислено, %: С 51.54; Н 3.09; N 25.76; О 19.76.

2,1-Бензизоксазол-3(1*H***)-он (2).** Смесь 2-азидобензойной кислоты (13.1 мг, 0.080 ммоль) и карбоната калия (11.2 мг, 0.081 ммоль) в 10 мл этанола облучали (2 × БУФ-15, 254 нм) при интенсивном перемешивании 50 мин. Реакционную смесь добавляли к 50 мл воды, экстрагировали бензолом и фильтровали через силикагель, растворитель испаряли при пониженном давлении без нагревания. Выход 4 мг (37%), светло-желтые кристаллы, краснеющие при комнатной температуре, т. разл. 105-110°С. Соединение хранили при –20°C. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м. д.: 7.21–7.13 м (1H, C⁵H), 7.24 т (1H, C³H, $^3J_{\text{HH}}$ 7.6 Гц,), 7.61 т (1H, C^4 H, $^3J_{HH}$ 7.6 Гц), 7.79 д (1H, C^6 H, $^3J_{HH}$ 7.8 Гц), 8.62 с (1H, NH). Спектр ЯМР ¹³С (CDCl₃), $\delta_{\rm C}$, м. д.: 112.0 (C¹), 112.8 (C³), 124.9 (C⁵), 126.0 (C⁶), 135.4 (C⁴), 155.7 (C²), 169.2 (C=O). Найдено, %: C 62.00; H 3.81; N 10.30. C₇H₅NO₂. Вычислено, %: C 62.22; H 3.73; N 10.37; O 23.68.

3Н-Азепин-2-он-3-карбоновая кислота (3). Смесь 2-азидобензойной кислоты (350 мг, 2.29 ммоль) в 12 мл ацетонитрила и 30 мл воды облучали (2 × БУФ-15, 254 нм) при интенсивном перемешивании 24 ч. Растворитель удаляли при пониженном давлении, остаток хроматографировали на силикагеле, элюент – ацетон-этанол (1:1 по объему). Выход 164 мг (50%), желтые кристаллы, т. разл. 196–200°С. Спектр ЯМР ¹Н (CDCl₃), δ , м. д.: 3.53 д. д (1H, C^3 H, $^3J_{HH}$ 5.8, $^4J_{HH}$ 2.1 Γ ц), 5.99-5.87 м (2H, C⁴H, C⁵H), 6.31-6.17 м (2H, C⁶H, C⁷H), 8.35 с (1H, NH). Спектр ЯМР ¹³С (CDCl₃), $\delta_{\rm C}$, M. A.: 52.8, 52.9 (C³), 114.8 (C⁴), 121.3 (C⁶), 125.5 (C^7) , 126.8 (C^5) , 164.6 [NHC(O)], 168.9 [OC(O)]. Найдено, %: C 55.40; H 4.81; N 8.94. C₇H₇NO₃. Вычислено, %: С 54.90; Н 4.61; N 9.15; О 31.34.

2-[(2-Карбоксифенил)амино]-6-формилникотиновая кислота (4). Навеску 56.7 мг (0.347 ммоль) азида 1 и 472 мг (3.47 ммоль, 10 экв.) тригидрата ацетата натрия растворяли в 35 мл смеси ацетонитрил-вода (6:1 по объему) и облучали (2×БУФ-15, 254 нм) при интенсивном перемешивании 2 ч. Растворитель удаляли при пониженном давлении. Остаток растворяли в воде, добавляли хлороформ и несколько капель уксусной кислоты до слабокислой реакции водной фазы, экстрагировали хлороформом и при охлаждении осаждали гексаном, фильтровали и сушили. Выход 14.9 мг (30%), жёлтый мелкокристаллический порошок. Спектр ЯМР 1 Н (ДМСО- d_{6}), δ , м. д.: 7.18 т (1H, C^4H , $^3J_{HH}$ 7.5 Γ ц), , 7.56 т (1H, C^5 H, $^3J_{HH}$ 7.8 Гц), 7.94 д (1H, C^3 H, $^3J_{HH}$ 7.8 Гц), 8.34 д (1H, C⁶H, $^3J_{\rm HH}$ 8.4 Гц), 8.63 д (1H, С⁴'H, $^4J_{\rm HH}$ 2.1 Гц), 8.81 д (1H, C^{5} H, $^{4}J_{HH}$ 1.9 Гц), 9.90 с [1H, $C^{8'}(O)$ Н]. Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl3), δ_{C} , м. д.: 110.2 $(C^{3'})$, 120.8 (C^{2}) , 123.1 (C^{4}) , 123.6 (C^{6}) , 123.8 $(C^{6'})$, $130.8 (C^3)$, $132.5 (C^5)$, $139.4 (C^1)$, $140.4 (C^4)$, 155.0 $(C^{5'})$, 157.3 $(C^{2'})$, 167.2 (C^{7}) , 168.1 $(C^{7'})$, 189.7 $(C^{8'}(O))$ H). Macc-спектр (ЭУ, 70 эВ), $m/z(I_{\text{отн}}, \%)$: 269 (4.68), $268 [M - H₂O]^+ (25.33), 225 (15.66), 224 (100), 223$ (95.44), 222 (14.73), 221 (4.92), 196 (13.51), 195 (56.56), 194 (6.6), 168 (11.2), 167 (14.01), 166 (4.86), 141 (4.26), 140 (19.32), 139 (4.84), 129 (5.75), 114 (3.4), 113 (6.36), 112 (3.54).

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Будруев Андрей Владимирович, ORCID: https://orcid.org/0000-0002-2667-1107

Джонс Дарья Юрьевна, ORCID: https://orcid. org/0000-0001-9982-7339

Гиричева Марина Антоновна, ORCID: https://orcid.org/0000-0002-2252-3780

Давыдов Денис Александрович, ORCID: https://orcid.org/0000-0002-7006-9682

Покровская Анна Васильевна, ORCID: https://orcid.org/0000-0001-9661-0898

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Дополнительные материалы для этой статьи доступны по doi 10.31857/S0044460X21100139 для авторизованных пользователей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Alderson J.M., Corbin J.R., Schomaker J.M. // Acc. Chem. Res. 2017. Vol. 50. N 9. P. 2147. doi 10.1002/ chem.201702537
- Wang Y.-C., Lai X.-J., Huang K., Yadav S., Qiu G., Zhang L., Zhou H. // Org. Chem. Front. 2021. Vol. 8. N 7. P. 1677. doi 10.1039/d0qo01360a
- 3. *Dequirez G., Pons V., Dauban P. //* Angew. Chem. 2012. Vol. 124. N 30. P. 7498. doi 10.1002/anie.201201945
- Lemir I.D., Argüello J.E., Lanterna A.E., Scaiano J.C. // Chem. Commun. 2020. Vol. 56. N 70. P. 10239. doi 10.1039/D0CC04118A
- Dzhons D.Y., Budruev A.V. // Beilstein J. Org. Chem. 2016. Vol. 12. N 1. P. 874. doi 10.3762/bjoc.12.86
- Xue J., Luk H.L., Eswaran S., Hadad C.M., Platz M.S. // J. Phys. Chem. (A). 2012. Vol. 116. N 22. P. 5325. doi 10.1021/jp3025705
- Sundberg R.J., Suter S.R., Brenner M. // J. Am. Chem. Soc. 1972. Vol. 94. N 2. P. 513. doi 10.1021/ja00757a032
- Satake K., Takaoka K., Hashimoto M., Okamoto H., Kimura M., Morosawa S. // Chem. Lett. 1996. Vol. 25. N 12. P. 1129. doi 10.1246/cl.1996.1129
- Lamara K., Smalley R.K. // Tetrahedron. 1991. Vol. 47.
 N 12–13. P. 2277. doi 10.1016/S0040-4020(01)96138-1

One-Step Synthesis of 2-[(2-Carboxyphenyl)amino]-6-formylnicotinic Acid by Photolysis of 2-Azidobenzoic Acid in the Presence of Weak Bases

A. V. Budruev^{a, *}, D. Yu. Dzhons^b, M. A. Giricheva^a, D. A. Davydov^a, and A. V. Pokrovskaia^a

^a National Research Lobachevsky State University of Nizhni Novgorod, Nizhny Novgorod, 603950 Russia

^b Reper-NN Ltd, Nizhny Novgorod, 603003 Russia

*e-mail: budruev@gmail.com

Received August 9, 2021; revised August 9, 2021; accepted August 29, 2021

2-Azidobenzoic acid in organo-aqueous media under irradiation in the presence of alkali and alkaline earth metals acetates underwent rearrangment into 2-[(2-carboxyphenyl)amino]-6-formylnicotinic acid. Structure of the resulting compound was established by MS and NMR spectroscopy methods.

Keywords: aryl azides, azepines, pyridines, photolysis, rearrangement

УДК 547.234.1;547.794

СИНТЕЗ И БИОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ 3-ПИРАЗОЛИЛ-6-ГИДРАЗИНИЛПИРИДАЗИНА

© 2021 г. Т. А. Гомкцян^а, Р. С. Шаинова^а, А. В. Карапетян^а, А. П. Енгоян^{а,b,*}

^а Научно-исследовательский центр синтеза и экспертизы пестицидов, Национальный аграрный университет Армении, ул. Теряна 74, Ереван, 0009 Армения ^b Российско-Армянский университет, Ереван, 0051 Армения *e-mail: ayengoyan@mail.ru

> Поступило в Редакцию 27 июля 2021 г. После доработки 18 августа 2021 г. Принято к печати 21 августа 2021 г.

На основе 3-пиразол-1-ил-6-гидразинилпиридазина получены новые производные пиразолилпиридазина. Биологический скрининг выявил ряд соединений, проявляющих стимулирующее действие на рост растений.

Ключевые слова: пиразол, пиридазин, пиразолилпиридазин, [1,2,4]триазоло[4,3-*b*]пиридазин, стимуляторы роста растений

DOI: 10.31857/S0044460X21100140

На основе пиразола и пиридазина синтезировано большое число соединений, которые широко используются не только в медицинской практике, но и в сельском хозяйстве в качестве химических средств защиты растений. Среди производных пиразола найдены эффективные инсектициды (ацетопрол, хлорантранилипрол, циантранилипрол, диметилан, этипрол, фипронил, изолан, пираклофос, пирафлупрол, пирипрол, пиролан, ризазол, тебуфенпирад, толфенпирад, ванилипрол) и фунгициды (биксафен, фенпиразамин, флуксапироксад, фураметпир, изопиразам, пенфлуфен, пентиопирад, пираклостробин, пираметостробин, пиразоксистробин, рабензазол, седаксан). Арсенал пестицидов на основе пиридазина включает в основном гербициды (кредазин, пиридафол, пиридат, бромпиразон, хлоридазон, димидазон, флуфенпир, метфлуразон, норфлуразон, оксапиразон, пиданон). В последние два десятилетия продолжаются исследования производных пиразола и пиридазина с целью поиска новых соединений с фунгицидной [1-8], гербицидной [9-16] и инсектицидной [4, 14] активностью.

Пиразолилпиридазины, полученные циклизацией 3-гидразинилпиридазинов, в свою очередь, обладают гипотензивной, противовоспалительной, антибактериальной и антиоксидантной активностью [17–20].

Повышение экологических требований, а также возможность приобретения вредными организмами и патогенами резистентности по отношению к химическим средствам защиты растений делают необходимым систематическое пополнение арсенала пестицидов новыми более экологически чистыми препаратами с различными механизмами действия. Целенаправленный синтез новых соединений с комбинацией указанных фармакофорных гетероциклов в одной молекуле может привести к новым биологически активным производным, к которым указанная устойчивость не сформировалась.

Цель настоящего исследования заключалась в целенаправленном синтезе новых потенциально биологически активных производных на основе 3-(3,5-диметил-1H-пиразол-1-ил)-6-гидразинил-

 $R^1 = 4 - MeOC_6H_4$ (3a), $4 - OH - 3 - MeOC_6H_3$ (36), $3 - NO_2C_6H_4$ (3b); $R^2 = H$ (4a), CH_3 (46).

пиридазина 1 (схема 1). Взаимодействие соединения 1 с роданидом калия в среде соляной кислоты приводило к образованию соли 2. В спектре ЯМР ¹Н синтезированного ранее соединения 1 [21] протоны групп NH₂ и NH наблюдаются при 4.15 и 7.80 м. д. соответственно. В спектре ЯМР ¹Н соли 2 (протонированной формы соединения 1) наблюдается лишь один очень широкий усредненный сигнал тех же протонов и протона HSCN, а сигналы атомов водорода пиридазинового и пиразольного циклов под влиянием положительного заряда претерпевают слабопольное смещение на 0.18, 0.36 и 0.08 м. д. Такой же сдвиг в слабое поле наблюдается и для сигналов соответствующих атомов углерода в спектре ЯМР ¹³С (3.8, 2.0 и 1.4 м. д.).

Возможность образования тиосемикарбазида в этой реакции исключается, поскольку в спектре ЯМР 13 С соединения **2** в области 175–180 м. д. отсутствует сигнал атома углерода двойной связи C=S, а в ИК спектре соли **2** при 2051 см $^{-1}$ проявляется полоса поглощения, соответствующая группе S—C=N.

Реакция гидразинилпиридазина 1 с различными арилальдегидами в присутствии соляной кис-

лоты при комнатной температуре приводит к арилметилиденгидразинилпиридазинам ${\bf 3a-B}$. В их спектрах ЯМР 1 Н сигналы протонов группы NH_2 исчезают, и появляется сигнал атома водорода азометиновой группы HC=N.

При взаимодействии соединения 1 с муравьиной кислотой или уксусным ангидридом были получены 6-(3,5-диметил-1H-пиразол-1-ил)[1,2,4]-триазоло[4,3-b]пиридазин 4a и 6-(3,5-диметил-1H-пиразол-1-ил)-3-метил[1,2,4]триазоло[4,3-b]пиридазин 46 соответственно. Об образовании продуктов гетероциклизации 4a, 6 свидетельствуют данные ЯМР: наряду с исчезновением сигналов протонов групп NH_2 и NH появляются сигналы, соответствующие протону триазольного цикла в спектре MP M соединения M и метильной группы в спектре соединения M выходы, температуры плавления и данные элементного анализа полученных соединений представлены в табл. M

При взаимодействии соединения 1 с хлористым бензоилом образуется N'-[6-(3,5-диметил-1H-пиразол-1-ил)пиридазин-3-ил]бензоилгидразид 5 (схема 1), а с нитритом натрия в среде уксусной кислоты – соответствующий азид 6 (схема 2).

Схема 2.

Реакции соединения 1 с этилизотиоцианатом и арилизоцианатами в среде абсолютного бензола приводят к N-этилгидразин-1-карботиоамиду 7 и N-арилгидразин-1-карбоксамидам 8а, 6 соответственно. В спектрах ЯМР ¹Н этих соединений наблюдаются по три сигнала, соответствующих

протонам трех групп NH, а в спектре ЯМР 13 С соединения 7 появляется сигнал атома углерода группы C=S при 181.7 м. д.

Взаимодействием соединения 1 с n-толуолсульфохлоридом в безводном толуоле протекало с обра-

Таблица 1. Выходы и физико-химические характеристики соединений 2-9

No.	Выход,		Вычислено, %			Φ	Найдено, %			
$N_{\overline{0}}$	%	Т. пл., °С	С	Н	N	Формула	С	Н	N	
2	70	152-154	45.61	4.98	37.24	$C_{10}H_{13}N_7S$	45.56	4.93	37.42	
3a	75	243–245	63.34	5.63	26.07	$C_{17}H_{18}N_6O$	63.24	5.59	26.21	
36	87	165–167	60.34	5.36	24.84	$C_{17}H_{18}N_6O_2$	60.40	5.40	24.99	
3в	73	320–322	56.97	4.48	29.07	$C_{16}H_{15}N_7O_2$	57.05	4.54	29.19	
4a	83	188–190	56.07	4.71	39.23	$C_{10}H_{10}N_6$	56.14	4.80	39.41	
46	68	145–147	57.88	5.30	36.82	$C_{11}H_{12}N_6$	57.94	5.32	37.03	
5	67	218–220	62.32	5.23	27.26	$C_{16}H_{16}N_{6}O$	62.41	5.29	27.55	
6	75	172–174	50.23	4.22	45.56	$C_9H_9N_7$	50.44	4.35	45.71	
7	72	203–205	49.47	5.88	33.65	$C_{12}H_{17}N_7S$	49.33	5.78	33.47	
8a	62	232–234	53.71	4.51	27.40	$C_{16}H_{16}CIN_7O$	53.77	4.55	27.52	
86	63	238–240	48.99	3.85	25.00	$C_{16}H_{15}Cl_2N_7O$	49.08	3.99	25.18	
9	70	208–210	53.62	5.06	23.45	$C_{16}H_{18}N_6O_2S$	53.55	5.11	23.61	

Таблица 2. Ростостимулирующая активность соединений **2**–**9** в концентрациях

1								
№	Ростостимулирующая активность a , $\%$							
	50 мг/л	25 мг/л						
2	76	80.8						
3a	70.8	76.7						
3б	63.1	56.3						
3в	88.4	85.8						
4a	65.1	64.9						
4б	87.1	82.3						
5	66.7	87.9						
6	66.5	86.9						
7	84.8	86.0						
8a	62.6	79.4						
86	49.7	54.9						
9	62.2	72.5						

^а По сравнению с гетероауксином, активность которого принимали за 100%.

зованием N'-[6-(3,5-диметил-1H-пиразол-1-ил)пиридазин-3-ил]-4-метилбензолсульфонгидразида **9**.

В молекулах некоторых синтезированных соединений могут протекать различные динамические процессы. Так, соединения 3а-в могут существовать в виде Е- и Z-изомеров. В исследуемых молекулах обменный процесс между этими двумя формами, по всей видимости, протекает со средней скоростью, по сравнению с временной шкалой ЯМР, вследствие чего в спектрах ЯМР ¹Н для некоторых атомов водорода наблюдаются усредненные уширенные сигналы. По той же причине некоторые сигналы атомов углерода в спектрах ЯМР ¹³С настолько уширены, что они не проявляются даже при значительном увеличении числа накоплений. Поэтому число сигналов атомов углерода в спектрах ЯМР ¹³С соединений **2а-в** не соответствует их истинному числу в молекулах.

Похожая картина наблюдается в случае соединений **5–8**, в молекулах которых заторможено внутреннее вращения вокруг амидной (O=C-N) или тиоамидной (S=C-N) связей, вследствие чего в спектрах ЯМР ¹Н этих соединений резонансные сигналы некоторых атомов водорода уширены, а в спектрах ЯМР ¹³С по той же причине положение сигналов некоторых атомов углерода не удается зафиксировать.

Полученные соединения были подвергнуты лабораторно-вегетационные испытаниям для определения гербицидных, фунгицидных, рострегулирующих свойств. Практически все полученные соединения продемонстрировали стимулирующее действие на рост растений. Эксперименты проводили на семенах и саженцах фасоли обыкновенной (*Phaseolus vulgaris L.*). Изучали влияние водных суспензий соединений **2–9** в концентрациях 25 и 50 мг/л на жизнеспособность семян, прорастание и рост рассады. Эти данные сравнивали с аналогичным эффектом растворов гетероауксина тех же концентраций. Активность соединений колебалась в интервале 50–88.5% по сравнению с гетероауксином (табл. 2).

В ряде случаев ростостимулирующее действие растворов с меньшей концентрацией оказалось сильнее, чем у более концентрированных растворов (2, 3a, 3в, 46, 5, 6, 7, 8a, 9). Соединения, проявившие в эксперименте активность выше 70% (2, 3a, 3в, 46, 5, 6, 7, 8a, 9), отобраны для более глубокого изучения и дальнейших полевых испытаний с применением их растворов с концентрациями менее 25 мг/л.

Таким образом синтезирован ряд производных 3-пиразолил-6-гидразинилпиридазина, которые при биологическом скрининге проявили выраженное стимулирующее действие на рост растений. Наиболее активные из них отобраны для более глубоких исследований и последующих полевых испытаний.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР 1 Н и 13 С снимали при 30° С на спектрометре ЯМР Varian Mercury-300 (300 и 75 МГц соответственно) в смеси растворителей CCl_4 –ДМСО- d_6 (3:1) с применением стандартной импульсной последовательности, в качестве внутреннего стандарта использовали ТМС. Ход реакций и чистоту полученных соединений проверяли методом ТСХ на пластинах Silufol UV-254, в качестве элюента использовали смесь ацетон–гексан, 2:1. Элементный анализ выполнен на CHNS-анализаторе Eurovector EA3000. Температуры плавления определяли капиллярным методом и не корректировали.

3-(3,5-Диметил-1*H***-пиразол-1-ил)-6-гидразинилпиридазин (1)** [21]. Т. пл. 142–145°С. Роданид 3-(3,5-диметил-1*H*-пиразол-1-ил)-6-гидразинилпиридазина (2). ИК спектр, v, см $^{-1}$: 2051 (SCN). Спектр ЯМР 1 H, δ , м. д. (J, Γ ц): 2.22 с (3H, 3-CH $_{3}$), 2.60 д (3H, 5-CH $_{3}$, J 0.8), 6.00 с (1H, CH-пиразол), 7.33 д и 8.03 д (2H, CH=CH-пиридазин, J 9.6), 9.4 уш. с (NH, NH $_{2}$, HSCN). Спектр ЯМР 13 C, δ _C, м. д.: 13.1, 13.9, 109.1, 119.6, 124.0, 140.5, 149.3, 151.1, 154.2.

Общая методика синтеза соединений 3а–в. Смесь 10 ммоль соединения 1, 15 мл воды, 15 мл 36%-ной соляной кислоты и 12 ммоль соответствующего альдегида перемешивали при комнатной температуре в течение 6 ч и оставляли на ночь. На следующий день добавляли 10–15 мл воды, осадок отфильтровывали и сушили.

3-(3,5-Диметил-1*H*-пиразол-1-ил)-6-[2-(4-метоксибензилиден)гидразинил]пиридазин (3а). Спектр ЯМР 1 H, δ , м. д. (J, Γ ц): 2.25 с (3H, 3-CH₃), 2.61 д (3H, 5-CH₃, J 0.8), 3.84 с (3H, OCH₃), 6.06 с (1H, CH-пиразол), 6.92–7.81 м (4H, C₆H₄), 7.92 д и 8.10 д (2H, CH=CH-пиридазин, J 9.8), 8.33 с (1H, HC=N), 12.5 уш. с (1H, NH). Спектр ЯМР 13 С, δ _C, м. д.: 13.1, 13.7, 54.9, 109.8, 113.8, 125.9, 127.7, 129.5, 140.8, 148.4, 148.8, 150.1, 157.8, 161.4.

3-(3,5-Диметил-1*H*-пиразол-1-ил)-6-[2-(3-метокси-4-гидроксибензилиден)гидразинил]пиридазин (36). Спектр ЯМР 1 Н, δ , м. д. (J, Γ ц): 2.24 с (3H, 3-CH₃), 2.61 д (3H, 5-CH₃, J 0.8), 3.91 с (3H, OCH₃), 6.07 с (1H, CH-пиразол), 6.85–7.62 м (3H, C₆H₃), 8.13 д и 8.26 д (2H, CH=CH-пиридазин, J 9.8), 8.47 с (1H, HC=N), 9.35 уш. с (1H, NH), 14.5 уш. с (1H, OH). Спектр ЯМР 13 С, δ _C, м. д.: 13.1, 13.6, 55.6, 109.8, 110.27, 110.29, 115.0, 123.4, 124.3, 140.8, 147.8, 150.2.

3-(3,5-Диметил-1*H*-пиразол-1-ил)-6-[2-(3-нитробензилиден)гидразинил]пиридазин (3в). Спектр ЯМР 1 H, δ , м. д. (J, Γ ц): 2.23 с (3H, 3-CH₃), 2.61 д (3H, 5-CH₃, J 0.8), 6.03 с (1H, CH-пиразол), 7.62–8.76 м (7H, C₆H₃, CH=CH, HC=N), 11.75 с (1H, NH).

6-(3,5-Диметил-1*H***-пиразол-1-ил)**[**1,2,4**]**триа-золо**[**4,3-***b*]**пиридазин (4а).** Смесь 10 ммоль соединения **1** и 5 мл муравьиной кислоты перемешивали 1–2 ч при 110°С. Полученный раствор упаривали, осадок обрабатывали водой, отфильтровывали и сушили. Спектр ЯМР 1 H, δ , м. д. (J, Γ п): 2.25 с (3H, 3-CH₃), 2.67 д (3H, 5-CH₃, J0.8), 6.08 с (1H, CH-пиразол), 7.98 д и 8.31 д (2H, CH=CH-пиридазин, J

9.9), 9.20 с (1H, CH-триазол). Спектр ЯМР 13 С, $\delta_{\rm C}$, м. д.: 13.1, 14.1, 110.3, 116.6, 125.6, 138.3, 141.4, 141.8, 150.1, 150.5.

6-(3,5-Диметил-1*H***-пиразол-1-ил)-3-метил[1,2,4]триазоло[4,3-***b***]пиридазин (46). К смеси 10 ммоль соединения 1** в 15 мл этилацетата добавляли 10 ммоль уксусного ангидрида. Полученную смесь нагревали 5–6 ч при 55–60°С при постоянном перемешивании. Растворитель упаривали, остаток обрабатывали разбавленным раствором NaHCO₃, отфильтровывали, промывали водой и сушили. Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д. (J, Γ ц): 2.25 с (3H, 3-CH₃), 2.65 с (3H, CH₃), 2.67 д (3H, 5-CH₃, J 0.8), 6.10 с (1H, CH-пиразол), 7.98 д и 8.31 д (2H, CH=CH-пиридазин, J 9.9). Спектр ЯМР ¹³С, δ _С, м. д.: 13.0, 14.2, 28.9, 110.3, 115.3, 125.7, 141.2, 142.0, 145.6, 149.6, 150.3.

N'-[6-(3,5-Диметил-1*H*-пиразол-1-ил)пиридазин-3-ил]бензоилгидразид (5). К раствору 10 ммоль соединения **1** в 10 мл ДМФА добавляли эквимолярное количество бензоилхлорида. Полученную смесь кипятили 1–2 ч, затем охлаждали и добавляли ледяную воду. Осадок отфильтровывали и сушили. Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д. (J, Γ ц): 2.24 с (3H, 3-CH₃), 2.59 д (3H, 5-CH₃, J 0.8), 6.04 с (1H, CH-пиразол), 7.45–8.15 м (5H, C₆H₅), 7.88 д и 8.24 д (2H, CH=CH-пиридазин, J 9.8), 11.49 уш. с (1H, NH), 12.20 уш. с (1H, NH). Спектр ЯМР ¹³С, δ _C, м. д.: 13.2, 13.9, 109.8, 122.4, 127.2, 127.7, 128.1, 131.5, 131.6, 140.9, 148.8, 150.0, 153.3, 165.3.

3-Азидо-6-(3,5-диметил-1*H*-пиразол-1-ил)-пиридазин (6). К смеси 10 ммоль соединения 1 и водного раствора 28 ммоль NaNO₂ при 0–5°С по каплям прибавляли 28 ммоль ледяной уксусной кислоты. Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре 3–4 ч, затем приливали 20–30 мл воды. Осадок отфильтровывали и сушили. Спектр ЯМР 1 H, δ , м. д. (J, Γ ц): 2.29 с (3H, 3-CH₃), 2.80 д (3H, 5-CH₃, J0.8), 6.18 с (1H, CH-пиразол), 8.42 д и 8.74 д (2H, CH=CH-пиридазин, J 9.7). Спектр ЯМР 13 С, δ _C, м. д.: 13.1, 14.3, 111.2, 120.6, 126.0, 141.1, 142.2, 151.1, 151.5.

2-[6-(3,5-Диметил-1*H*-пиразол-1-ил)пиридазин-3-ил]-N-этилгидразинкарботиоамид (7). К смеси 10 ммоль соединения 1 и 10 мл безводного бензола добавляли 10 ммоль C_2H_5NCS . Смесь кипятили 6 ч при перемешивании. После охлажде-

ния приливали 10 мл бензола, осадок отфильтровывали и сушили. Спектр ЯМР 1 Н, δ , м. д. (J, Γ ц): 1.15 т (3H, $\underline{\text{CH}}_{3}\text{CH}_{2}\text{N}$, J 7.1), 2.22 с (3H, 3-CH₃), 2.59 д (3H, 5-CH₃, J 0.8), 3.54 к (2H, $\underline{\text{CH}}_{3}\underline{\text{CH}}_{2}\text{N}$, J 7.1), 5.95 с (1H, $\underline{\text{CH}}_{-}$ пиразол), 7.05 д и 7.82 д (2H, $\underline{\text{CH}}_{-}$ СН-пиридазин, J 9.6), 8.00 уш. т (1H, $\underline{\text{NH}}\underline{\text{CH}}_{2}$, J 5.8), 8.82 уш. с (1H, NH), 9.25 с (1H, NH). Спектр ЯМР 13 С, δ_{C} , м. д.: 13.1, 13.7, 14.2, 38.1, 108.1, 115.2, 122.3, 140.0, 148.4, 181.7.

Общая методика синтеза соединений 8а, б. К смеси 10 ммоль соединения 1 и 15 мл безводного бензола добавляли 10 ммоль соответствующего изоцианата. Полученную смесь кипятили 6 ч при перемешивании. После охлаждения приливали 15–20 мл бензола, осадок отфильтровывали и сушили. Очищали растиранием в эфире.

2-[6-(3,5-Диметил-1*H*-пиразол-1-ил)пиридазин-3-ил]-N-(3-хлорфенил)-гидразинкарбоксамид (8а). Спектр ЯМР 1 H, δ , м. д. (J, Γ ц): 2.22 с (3H, 3-CH₃), 2.60 д (3H, 5-CH₃, J 0.8), 5.95 с (1H, CH-пиразол), 6.85–7.65 м (4H, C₆H₄), 7.30 д и 7.81 д (2H, CH=CH-пиридазин, J 9.6), 8.29 с (1H, NH), 8.81 уш. с (1H, NH), 8.93 с (1H, NH). Спектр ЯМР 13 С, δ _C, м. д.: 13.2, 13.8, 108.2, 116.3, 118.0, 121.0, 122.5, 129.2, 133.3, 140.1, 141.1, 148.5, 155.5.

2-[6-(3,5-Диметил-1*H*-пиразол-1-ил)пиридазин-3-ил]-N-(3,4-дихлорфенил)-гидразинкарбоксамид (**86**). Спектр ЯМР 1 H, δ , м. д. (J, Γ ц): 2.22 с (3H, 3-CH₃), 2.59 д (3H, 5-CH₃, J 0.8), 5.94 с (1H, CH-пиразол), 7.17 д и 7.81 д (2H, CH=CH-пиридазин, J 9.6), 7.25–7.80 м (3H, C₆H₃), 8.29 с (1H, NH), 8.73 уш. с и 8.62 уш. с (1H, NH), 9.02 с (1H, NH). Спектр ЯМР 13 С, δ _C, м. д.: 13.0, 13.6, 108.0, 117.6, 119.4, 122.1, 129.4, 129.6, 131.0,131.3, 139.5, 139.9, 148.6, 155.4.

N'-[6-(3,5-Диметил-1H-пиразол-1-ил)пиридазин-3-ил]-4-метилбензолсульфоногидразид (9). К раствору 10 ммоль соединения 1 в 10 мл безводного толуола при постоянном перемешивании при 0° С медленно добавляли 10 ммоль n-толуолсульфохлорида. Полученную смесь перемешивали еще 30 мин при 0°С, затем 30 мин при комнатной температуре и 6 ч при 110°С. Раствор упаривали, осадок обрабатывали водой, отфильтровывали и сушили. Спектр ЯМР 1 H, δ , м. д. (J, Γ ц): 2.22 с (3H, 3-CH₃), 2.40 с (3H, CH₃-толил), 2.54 д (3H, 5-CH₃, J 0.8), 5.93 с (1H, CH-пиразол), 7.22–7.78 м (6H,

 C_6H_4 , CH=CH-пиридазин), 8.76 уш. с и 9.52 уш. с (2H, 2NH). Спектр ЯМР 13 С, $\delta_{\rm C}$, м. д.: 13.1, 13.6, 20.9, 108.0, 115.3, 122.1, 127.8, 128.8, 135.5, 139.9, 142.5, 148.3, 151.2, 159.1.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Енгоян Александр Пайлакович, ORCID: https://orcid.org/0000-0003-4411-4299

Гомкцян Тируи Аветисовна, ORCID: https://orcid.org/0000-0002-2072-8467

Шаинова Роза Сергеевна, ORCID: https://orcid.org/0000-0003-0815-1041

Карапетян Армен Варданович, ORCID: https://orcid.org/0000-0001-6009-4318

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Vicentini Ch.B., Romagnoli C., Andreotti E., Mares D. // J. Agric. Food Chem. 2007. Vol. 55. P. 10331. doi 10.1021/jf072077d
- Li Y., Zhang H.-Q., Liu J., Yang X.-P., Liu Z.-J. // J. Agric. Food Chem. 2006. Vol. 54. P. 3636. doi 10.1021/ jf060074f
- Chen H., Li Z., Han Y. // J. Agric. Food Chem. 2000.
 Vol. 48. P. 5312. doi 10.1021/jf991065s
- Dai H., Li Y.-Q., Du D., Qin X., Zhang X., Yu H.-B., Fang J.-X. // J. Agric. Food Chem. 2008. Vol. 56. P. 10805. doi 10.1021/jf802429x
- Zou X.-J., Jin G.-Y., Zhang Z.-X. // J. Agric. Food Chem. 2002. Vol. 50. P. 1451. doi 10.1021/jf0109266
- 6. Wu J., Song B., Chen H., Bhadury P., Hu D. // Molecules 2009. Vol. 14. P. 3676. doi 10.3390/molecules14093676
- Hackler R.E., Arnold W.R., Dow W.C., Johnson G.W., Kaster S.V. // J. Agric. Food Chem. 1990. Vol. 38. P. 508. doi 10.1021/jf00092a039
- 8. Foks H., Wisterowicz K., Miszke A., Broiewicz K., Wisniewska K., Dabrowska-Szponar M. // Heterocycles 2009. Vol. 78. P. 961. doi 10.3987/Contents-09-78-09
- Vicentini Ch. B., Gucione S., Giurato L., Ciaccio R., Mares D., Forlani G.J. //Agric. Food Chem. 2005. Vol. 53. P. 3848. doi 10.1021/jf0500029
- Waldrep Th.W., Beck J.R., Lynch M.P., Wright F.L. // J. Agric. Food Chem. 1990. Vol. 38. P. 541. doi 10.1021/ jf00092a045

- McFadden H., Huppatz J., Couzens M., Kennard C., Lynch E. // Pestic. Sci. 1992. Vol. 36. P. 247. doi 10.1002/ps.2780360311
- 12. Ohno R., Watanabe A., Nagaoka M., Ueda T., Sakurai H., Hori M., Hirai K. J. // Pestic. Sci. 2004. Vol. 29. P. 96. doi 10.1584/jpestics.29.96
- 13. Siddall T., Ouse D., Benko Z., Garvin G., Jackson J., McQuiston J., Ricks M., Thibault Th., Turner J., VanHeertum J., Weimer M. // Pest Manag. Sci. 2002. Vol. 58. P. 1175. doi 10.1002/ps.588
- Finkelstein B., Strock Ch. // Pestic. Sci. 1997.
 Vol. 50. P. 324. doi 10.1002/(SICI)1096-9063(199708)50:4<324::AID-PS596>3.0.CO;2-D
- Xu H., Zou X-M., Zhu Y-Q., Liu B., Tao H-L., Hu X-H., Song H-B., Hu F-Zh., Wang Y., Yang H-Zh. // Pest Manag. Sci. 2006. Vol. 62. P. 522. doi 10.1002/ps.1195

- Xu H., Hu X.-H., Zou X.-M., Liu B., Zhu Y.-Q., Wang Y., Hu F.-Zh., Yang H.-Zh.J. // Agric. Food Chem. 2008.
 Vol. 56. P. 6567. doi 10.1021/jf800900h
- 17. Szilagyi G., Kasztreiner E., Tardos L., Kosa E., Jaszlits L., Cseh G., Kovacs I., Szabo N., Tolnay P., Elek S., Elekes I., Polgari I. Pat. US 4224325 (1980).
- 18. Szilagyi G., Kasztreiner E., Tardos L., Kosa E., Jaszlits L., Cseh G., Divald A., Tolnay P., Pat. US 4251658 (1981).
- Yassin F. // J. Microbiol. Antimicrob. 2010. Vol. 2. P. 93. doi 10.5897/JMA.9000043
- Ather A., Chaudhry F., Khan M., Bueno E., Khan M., Aslam N., Khan K., Athar M., Munawar M., Ashraf M., Ejaz S. // Asian J. Chem. 2013. Vol. 25. P. 7743. doi 10.14233/ajchem.2013.14590A
- 21. Gomktsyan T.A., Shainova R.S., Karapetyan A.V., Yengoyan A.P. // ChemXpress. 2016. Vol. 9. N 2. P. 183.

Synthesis and Biological Activity of New 3-Pyrazolyl-6-hydrazinylpyridazine Derivatives

T. A. Gomktsyan^a, R. S. Shainova^a, A. V. Karapetyan^a, and A. P. Yengoyan^{a,b,*}

Received July 27, 2021; revised August 18, 2021; accepted August 21, 2021

A new series of pyrazolylpyridazine derivatives was obtained on the basis of 3-pyrazol-1-yl-6-hydrazinyl-pyridazine. Biological screening has identified a number of compounds that have a stimulating effect on plant growth.

Keywords: pyrazole, pyridazine, pyrazolylpyridazine, [1,2,4]triazolo[4,3-b]pyridazine, plant growth stimulants

УДК 547.724;547.732.7

ГИДРОЛИЗ ЗАМЕЩЕННЫХ 3-(ТИЕН-2-ИЛ)ИМИНО-З*Н*-ФУРАН-2-ОНОВ И ПРОТИВОВОСПАЛИТЕЛЬНАЯ АКТИВНОСТЬ ПРОДУКТОВ РЕАКЦИИ

© 2021 г. Д. А. Шипиловских a,b , Р. Р. Махмудов a , А. Е. Рубцов a , С. А. Шипиловских a,c,*

^а Пермский государственный национальный исследовательский университет, ул. Букирева 15, Пермь, 614990 Россия ^b Пермский национальный исследовательский политехнический университет, Пермь, 614990 Россия ^c Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101 Россия *e-mail: s.shipilovskikh@metalab.ifmo.ru

> Поступило в Редакцию 3 августа 2021 г. После доработки 3 августа 2021 г. Принято к печати 17 августа 2021 г.

Гидролизом замещенных 3-(тиен-2-ил)имино-3*H*-фуран-2-онов в присутствии трифторуксусной кислоты получен ряд замещенных 4-оксо-2-тиениламинобут-2-еновых кислот. Изучена противовоспалительная активность и острая токсичность полученных замещенных 4-оксо-2-тиениламинобут-2-еновых кислот. Согласно классификации токсичности препаратов, полученные замещенные 4-оксо-2-тиениламинобут-2-еновые кислоты относятся к V классу практически нетоксичных препаратов.

Ключевые слова: тиофены Гевальда, 2,4-диоксобутановые кислоты, 3-(тиен-2-ил)имино-3H-фуран-2-оны

DOI: 10.31857/S0044460X21100152

Развитие фармацевтической отрасли является крайне важным направлением в современной медицинской химии. Поэтому внимание химиков-синтетиков в органической химии фокусируется на одной из основных задач в области создания лекарств, а именно на синтезе новых соединений с выраженной биологической активностью и низкой токсичностью. В связи с вышесказанным, безусловно, важным является поиск универсальных базовых структур для создания на их основе таких соединений для обеспечения устойчивого развития данного направления.

Одной из таких перспективных структур может стать 3-имино(гидразоно)-3H-фуран-2-он, благодаря наличию в его молекуле нескольких возможных центров для нуклеофильной атаки, что позволяет получать на его основе различные ациклические и гетероциклические структуры [1–7]. Большинство

описанных химических превращений 3-имино-(гидразоно)-3*H*-фуран-2-онов протекают с сохранением фрагмента 2,4-диоксобутановой кислоты, производные которой активно изучаются в фармацевтической химии [8–18]. Однако введение в структуру 3-имино(гидразоно)-3*H*-фуран-2-онов такого биологически активного фрагмента, как аминотиофен Гевальда, который был обнаружен во многих биологически активных и природных соединениях (схема 1) [19–24], потенциально можно расширить возможное разнообразие биологической активности таких соединений.

Ранее нами был предложен простой способ получения ряда производных 2-(2-оксофуран-3(2H)-илиденамино)-4,5,6,7-тетрагидробензо[b]тиофен-3-карбоновых кислот внутримолекулярной циклизацией (Z)-4-оксо-2- $\{3$ -(R)-4,5,6,7-тетрагидробензо[b]тиен-2-иламино $\{$ бут-2-еновых кислот под

Схема 1.

ингибитор пируватдекарбоксилазы, транскетолазы и пируватоксидазы

антимикробное (S. aureus, S. epidermidis) действие

антиаритмическое и кардиопротекторное действие

Схема 2.

 $R^2 = R^3 = Me, \ R^1 = 4 - CH_3C_6H_4\ (\textbf{a}), \ 4 - BrC_6H_4\ (\textbf{b}); \ R^1 = 4 - Br\ C_6H_4, \ R^2 = H, \ R^3 = Ph\ (\textbf{b}); \ R^2 + R^3 = (CH_2)_3, \ R^1 = 4 - CH_3C_6H_4\ (\textbf{c}), \ 4 - CH_3OC_6H_4\ (\textbf{c}), \ 2,4 - (CH_3O)_2C_6H_3\ (\textbf{x}).$

действием уксусного или пропионового ангидрида [25, 26] на основе модельного этилового эфира 2-амино-4,5,6,7-тетрагидробензо[b]тиофен-3-карбоновой кислоты, а также изучен ряд их химических свойств [27, 28] и биологическая активность [29].

Кроме того, ранее нами был изучен гидролиз на примере 2-(тиен-2-ил)имино-2*H*-фуран-3-онов, который протекает с раскрытием фуранового цикла и образованием замещенных амидов 2,4-ди-

оксобутановых кислот [30]. В настоящей работе нами продолжены исследования в данной области и изучен гидролиз замещенных 3-(тиен-2-ил)имино-3H-фуран-2-онов, а также изучена противовоспалительная активность и токсичность полученных продуктов реакции.

Установлено, что 3-(тиен-2-ил)имино-3H-фуран-2-оны **1а**—**ж** медленно взаимодействуют с водой и даже при 70°С в водном диоксане в течение 1 ч гидролизуются с выходом менее 10%. Однако

Соединение	с, мг∕кг	ЛД ₅₀ мг/кг	Замедление каррагенинового отека, %	
			4 ч	
Контроль	_	_	0.00	
2a	50	>1500	35.27	
26	50	>1500	54.00	
2в	50	>1500	33.01	
2Γ	50	>1500	44.17	
2д	50	>1500	39.95	
2e	50	>1500	44.00	
2ж	50	>1500	52.32	
Ортофен	10	74	61.00	

Таблица 1. Противовоспалительная активность соединений 2а-ж^а

добавление каталитических количеств трифторуксусной кислоты значительно увеличивает скорость реакции, которая протекала с образованием замещенных 4-оксо-2-тиениламинобут-2-еновых кислот 2а—ж с выходом до 91% (схема 2).

Соединения – **2**а-ж кристаллические вещества красного цвета, хорошо растворимые в хлороформе, ДМСО, при нагревании в толуоле, этаноле и нерастворимые в воде и алканах.

В ИК спектрах соединений **2а**—ж присутствуют полоса поглощения в области 1670–1711 см⁻¹, характерная для валентных колебаний сложноэфирной группы тиофенового кольца, и полоса поглощения в области 3189–3412 см⁻¹, характерная для валентных колебаний аминогруппы. Спектры ЯМР ¹Н соединений **2а**—ж характеризуются наличием синглета протона NH-группы при 12.58–12.82 м. д., вовлеченного во внутримолекулярную связь, а также синглета протона СН-группы при 6.47–7.08 м. д. [31].

Противовоспалительную активность полученных соединений изучали методом моделирования острого каррагенинового воспаления на беспородных мышах. Полученные данные представлены в табл. 1. Наилучшую активность показали соединения **26** и **2ж** в дозе 50 мг/кг, степень торможения каррагенинового отека для которых составила 54.00 и 52.32%. При этом острая токсичность (ЛД₅₀) соединений **2а**—ж составила > 1500 мг/кг. Согласно классификации токсичности препара-

тов, полученные соединения относятся к V классу практически нетоксичных препаратов [32].

Таким образом, в ходе проведенных исследований установлено, что гидролиз 3-(тиен-2-ил)-имино-3*H*-фуран-2-онов протекает отлично от описанного ранее гидролиза 2-(тиен-2-ил)имино-3*H*-фуран-2-онов и приводит к образованию замещенных 4-оксо-2-тиениламинобут-2-еновых кислот. Установлено, что полученные соединения обладают выраженной противовосполительной активностью и низкой токсичностью.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры записаны на приборе ФСМ-1202 в пасте в вазелиновом масле. Спектры ЯМР ¹Н и ¹³С записаны на приборе Bruker Avance III (400 и 100 МГц), внутренний стандарт — остаточный сигнал от дейтерорастворителя. Элементный анализ выполнен на приборе Leco CHNS-932. Химическую чистоту соединений и протекание реакций контролировали методом ТСХ на пластинах Sorbfil в системе диэтиловый эфир—бензол—ацетон (10:9:1), детектирование проводили в УФ свете и парами иода. Температуры плавления определяли на приборе SMP40.

Исходные замещенные 3-(тиен-2-ил)имино-3H-фуран-2-оны 1a-ж получены по методу [33], физико-химические характеристики соединений 1r [34] и 1e, ж [33] совпадают с описанными ранее.

^а Достоверность различий по сравнению с контролем p < 0.05.

Этиловый эфир 4,5-диметил-2-{[5-(4-метилфенил)-2-оксофуран-3(2H)-илиден амино}тиофен-3-карбоновой кислоты (1а). Выход 0.34 г (91%), малиновые кристаллы, т. пл. 174–175°С (толуол). ИК спектр, v, см⁻¹: 1713 (COOEt), 1798 $(CO_{\text{пактон}})$. Спектр ЯМР ¹Н (ДМСО- d_6), δ , м. д.: 1.32 т (3H, Me, $J_{\rm HH}$ 7.1 Гц), 2.12 с (3H, Me), 2.41 с (3H, Me), 2.43 с (3H, Me), 4.31 к (2H, CH₂O, J_{HH} 7.1 Гц), 7.13 с (1H, H_{Ar}), 7.39 м (2H, H_{Ar}), 7.89 м $(2H, H_{Ar})$. Спектр ЯМР 13 С (ДМСО- d_6), δ_{C_7} м. д.: 12.1, 13.6, 14.0, 21.2, 60.8, 97.6, 123.9, 126.7, 129.8, 132.4, 134.9, 137.0, 143.7, 145.2, 146.3, 162.7, 164.1, 165.8. Найдено, %: С 65.00; Н 5.18; N 3.78; S 8.65. С₂₀H₁₀NO₄S. Вычислено, %: С 65.02; Н 5.18; N 3.79; S 8.68.

Этиловый эфир (*E*)-4,5-диметил-2-{[2-оксо-5-(4-бромфенил)фуран-3(2*H*)-илиден]амино}-тиофен-3-карбоновой кислоты (16). Выход 0.38 г (88%), малиновые кристаллы, т. пл. 159–161°С (толуол). ИК спектр, v, см $^{-1}$: 1705 (COOEt), 1800 (СО $_{\text{лактон}}$). Спектр ЯМР 1 Н (ДМСО- d_{6}), δ , м. д.: 1.32 т (3H, Me, J_{HH} 7.1 Гц), 2.13 с (3H, Me), 2.44 с (3H, Me), 4.32 к (2H, CH $_{2}$ O, J_{HH} 7.1 Гц), 7.26 с (1H, H $_{\text{Ar}}$), 7.63 м (2H, H $_{\text{Ar}}$), 8.03 м (2H, H $_{\text{Ar}}$). Спектр ЯМР 13 С (ДМСО- d_{6}), δ _С, м. д.: 12.0, 13.7, 14.0, 60.9, 98.8, 125.6, 128.3, 129.3, 132.6, 135.6, 137.5, 137.8, 144.9, 146.0, 162.4, 164.1, 164.4. Найдено, %: С 52.50; Н 3.74; N 3.21; S 7.35. С $_{19}$ Н $_{16}$ ВгNО $_{4}$ S. Вычислено, %: С 52.55; Н 3.71; N 3.23; S 7.38.

Этиловый эфир (*E*)-2-{[5-(4-бромфенил)-2-оксофуран-3(2*H*)-илиден] амино}-4-фенилтиофен-3-карбоновой кислоты (1в). Выход 0.42 г (87%), красные кристаллы, т. пл. 184–185°С (толуол). ИК спектр, \mathbf{v} , см $^{-1}$: 1721 (COOEt), 1812 (СО $_{\mathrm{лактон}}$). Спектр ЯМР 1 Н (ДМСО- d_{6}), δ , м. д.: 1.14 т (3H, Ме, J_{HH} 7.1 Γ ц), 4.23 к (2H, CH $_{2}$ O, J_{HH} 7.1 Γ ц), 7.23 с (1H, H $_{\mathrm{Ar}}$), 7.44 м (4H, H $_{\mathrm{Ar}}$), 7.83 м (2H, H $_{\mathrm{Ar}}$), 8.04 м (3H, H $_{\mathrm{Ar}}$).

Этиловый эфир (*E*)-2-{[2-оксо-5-(4-метилфенил)фуран-3(2*H*)-илиден]амино}-5,6-дигидро-4*H*-циклопента[*b*]тиофен-3-карбоновой кислоты (1г). Выход 0.29 г (77%), темно-красные кристаллы, т. пл. 187–188°С (толуол). ИК спектр, v, см $^{-1}$: 1719 (COOEt), 1797 (СО $_{\text{лактон}}$). Спектр ЯМР 1 H (ДМСО- d_{6}), δ , м. д.: 1.32 т (3H, Me, J_{HH} 6.9 Гц), 2.41 м (2H, CH $_{2}$), 2.33 с (3H, Me), 2.93 м (2H, CH $_{2}$), 3.04 м (2H, CH $_{2}$), 4.28 к (2H, CH $_{2}$ O, J_{HH}

6.9 Гц), 7.37 с (1H, H_{Ar}), 7.29 м (2H, H_{Ar}), 7.75 м (2H, H_{Ar}). Найдено, %: С 66.15; H 5.00; N 3.69; S 8.43. $C_{21}H_{19}NO_4S$. Вычислено, %: С 66.12; H 5.02; N 3.67; S 8.40.

Этиловый эфир (*E*)-2-{[2-оксо-5-(4-метоксифенил)фуран-3(2*H*)-илиден]амино}-5,6-дигидро-4*H*-циклопента[*b*]тиофен-3-карбоновой кислоты (1д). Выход 0.28 г (71%), красные кристаллы, т. пл. 180–182°С (толуол). ИК спектр, v, см⁻¹: 1708 (СООЕt), 1801 (СО_{лактон}). Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-*d*₆), δ, м. д.: 1.30 т (3H, Me, *J*_{HH} 7.1 Гц), 2.40 м (2H, CH₂), 2.93 м (2H, CH₂), 3.01 м (2H, CH₂), 3.97 с (3H, MeO), 4.27 к (2H, CH₂O, *J*_{HH} 7.1 Гц), 7.17 м (2H, H_{Ar}), 7.45 с (1H, H_{Ar}), 8.00 м (2H, H_{Ar}). Найдено, %: С 63.49; H 4.85; N 3.50; S 8.04. С₂₁Н₁₉NO₅S. Вычислено, %: С 63.46; H 4.82; N 3.52; S 8.07.

Этиловый эфир (*E*)-2-{[2-оксо-5-(4-фторфенил)фуран-3(2*H*)-илиден]амино}-4,5,6,7-тетрагидробензо[*b*]тиофен-3-карбоновой кислоты (1e). Выход 0.28 г (69%), насыщенно-красные кристаллы, т. пл. 186–187°С (толуол). ИК спектр, ν , см⁻¹: 1707 (COOEt), 1804 (СО_{лактон}). Спектр ЯМР ¹H (ДМСО- d_6), δ , м. д.: 1.29 т (3H, Me, $J_{\rm HH}$ 7.1 Γ II), 1.80 м (4H, CH₂), 2.62 м (2H, CH₂), 2.81 м (2H, CH₂), 4.28 к (2H, CH₂O, $J_{\rm HH}$ 7.1 Γ II), 7.26 с (1H, $H_{\rm Ar}$), 7.98 м (2H, $H_{\rm Ar}$), 8.10 м (2H, $H_{\rm Ar}$).

Этиловый эфир (*E*)-2-{[5-(2,4-диметоксифенил)-2-оксофуран-3(2*H*)-илиден]амино}-4,5,6,7-тетрагидробензо[*b*]тиофен-3-карбоновой кислоты (1ж). Выход 0.35 г (79%), красные кристаллы, т. пл. 161–164°С (толуол). ИК спектр, v, см⁻¹: 1719 (СООЕt), 1785 (СО_{лактон}). Спектр ЯМР ¹H (ДМСО- d_6), δ , м. д.: 1.27 т (3H, Me, $J_{\rm HH}$ 7.1 Гц), 1.74 м (4H, CH₂), 2.59 м (2H, CH₂), 2.80 м (2H, CH₂), 3.89 с (3H, OMe), 4.02 с (3H, OMe), 4.26 к (2H, CH₂O, $J_{\rm HH}$ 7.1 Гц), 6.76 м (2H, H_{Ar}), 7.03 с (1H, H_{Ar}), 7.74 д (1H, H_{Ar}), $J_{\rm HH}$ 8.8 Гц).

Гидролиз замещенных 3-(тиен-2-ил)имино-3*H*-фуран-2-онов 1а-ж. Раствор 0.001 моль соединения 1а-ж в 20 мл смеси вода-диоксан (20:80) в присутствии 5 мол% трифторуксусной кислоты перемешивали при 70°С в течение 1 ч. Полученный красный раствор выдерживали 24 ч при комнатной температуре. Осадок отфильтровывали и перекристаллизовывали. Физико-химические ха-

рактеристики соединений **2а**, г-ж [29] и **2в** [34] соответствуют описанным ранее.

2-{[4,5-Диметил-3-(этоксикарбонил)тиен-2-ил]амино}-4-(4-метилфенил)-4-оксобут-2-еновая кислота (2а). Выход 0.32 г (83%), красные кристаллы, т. пл. 187–188°С (этанол). ИК спектр, v, см $^{-1}$: 1711 (COOEt), 3389 (NH). Спектр ЯМР 1 Н (ДМСО- d_{6}), δ , м. д.: 1.43 т (3H, Me, $J_{\rm HH}$ 6.9 Гц), 2.18 с (3H, Me), 2.23 с (3H, Me), 2.37 с (3H, Me), 4.45 к (2H, CH $_{2}$ O, $J_{\rm HH}$ 6.9 Гц), 7.08 с (1H, C=CH), 7.32 м (2H, H $_{\rm Ar}$), 7.87 м (2H, H $_{\rm Ar}$), 12.66 с (1H, NH).

4-(4-Бромфенил)-2-{[4,5-диметил-3-(этокси-карбонил)тиен-2-ил]амино}-4-оксобут-2-еновая кислота (2б). Выход 0.41 г (90%), красные кристаллы, т. пл. 179–180 °C (этанол). ИК спектр, v, см $^{-1}$: 1676 ш (COOEt), 3189 (NH). Спектр ЯМР 1 Н (ДМСО- d_{6}), δ , м. д.: 1.33 т (3H, Me, $J_{\rm HH}$ 7.2 Гц), 2.19 с (3H, Me), 2.24 с (3H, Me), 4.33 к (2H, CH $_{2}$ O, $J_{\rm HH}$ 7.2 Гц), 6.47 с (1H, C=CH), 7.72 м (2H, H $_{\rm Ar}$), 7.43 м (2H, H $_{\rm Ar}$), 12.71 с (1H, NH). Найдено, %: С 50.40; H 4.01; N 3.12; S 7.11. С $_{19}$ H $_{18}$ BrNO $_{5}$ S. Вычислено, %: 50.45; H 4.01; N 3.10; S 7.09.

4-(4-Бромфенил)-4-оксо-2-{[4-фенил-3-(этоксикарбонил)тиен-2-ил]амино}бут-2-еновая кислота (2в). Выход 0.41 г (83%), красные кристаллы, т. пл. 186–188°С (этанол). ИК спектр, v, см $^{-1}$: 1709 (COOEt), 3406 ш (NH). Спектр ЯМР 1 Н (ДМСО- d_{6}), δ , м. д.: 1.02 т (3H, Me, $J_{\rm HH}$ 7.1 Γ ц), 4.12 к (2H, CH $_{2}$ O, $J_{\rm HH}$ 7.1 Γ ц), 6.58 с (1H, C=CH), 7.07 с (1H, H $_{\rm Ar}$), 7.34 м (5H, H $_{\rm Ar}$), 7.73 м (2H, H $_{\rm Ar}$), 7.96 м (2H, H $_{\rm Ar}$), 12.70 с (1H, NH).

4-(4-Метилфенил)-4-оксо-2-{[3-(этоксикар-бонил)-4,5-дигидро-4*H***-циклопента**[*b*]тиен-**2-ил]амино}бут-2-еновая кислота (2г).** Выход 0.36 г (91%), красные кристаллы, т. пл. 180–181°С (этанол). ИК спектр, v, см⁻¹: 1678 (COOEt), 3405 (NH). Спектр ЯМР 1 H (ДМСО- d_{6}), δ , м. д.: 1.30 т (3H, Me, $J_{\rm HH}$ 7.1 Гц), 2.29 м (2H, CH₂), 2.37 с (3H, Me), 2.83 м (4H, CH₂), 4.27 к (2H, CH₂O, $J_{\rm HH}$ 7.1 Гц), 6.50 с (1H, C=CH), 7.32 м (2H, H_{Ar}), 7.89 м (2H, H_{Ar}), 12.72 с (1H, NH).

4-(4-Метоксифенил)-4-оксо-2-{[3-(этокси-карбонил)-4,5-дигидро-4*H***-циклопента**[*b*]тиен-**2-ил]амино}бут-2-еновая кислота (2д).** Выход 0.36 г (87%), красные кристаллы, т. пл. 189–190°С (этанол). ИК спектр, v, см⁻¹: 1678 ш (COOEt), 3405 (NH). Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-*d*₆), δ, м. д.: 1.35 т

(3H, Me, $J_{\rm HH}$ 7.1 Гц), 2.34 м (2H, CH₂), 2.86 м (4H, CH₂), 3.89 с (3H, MeO), 4.32 к (2H, CH₂O, $J_{\rm HH}$ 7.1 Гц), 6.58 с (1H, C=CH), 7.08 м (2H, H_{Ar}), 8.04 м (2H, H_{Ar}), 12.82 с (1H, NH).

4-Оксо-4-(4-фторфенил)-2-{[3-(этоксикарбонил)-4,5,6,7-тетрагидробензо[*b*]тиен-2-ил]амино}-бут-2-еновая кислота (2е). Выход 0.34 г (82%), красные кристаллы, т. пл. 181–182°С (этанол). ИК спектр, v, см $^{-1}$: 1707 (COOEt), 3412 (NH). Спектр ЯМР 1 Н (ДМСО- d_{6}), δ , м. д.: 1.33 т (3H, Me, $J_{\rm HH}$ 7.1 Γ ц), 1.73 м (4H, CH $_{2}$), 2.60 м (2H, CH $_{2}$), 2.70 м (2H, CH $_{2}$), 4.31 к (2H, CH $_{2}$ O, $J_{\rm HH}$ 7.1 Γ ц), 6.52 с (1H, C=CH), 7.33 м (2H, H $_{\rm Ar}$), 8.02 м (2H, H $_{\rm Ar}$), 12.79 с (1H, NH).

4-(2,4-Диметоксифенил)-4-оксо-2-{[3-(этоксикарбонил)-4,5,6,7-тетрагидробензо[*b*]тиен-2-ил]амино}бут-2-еновая кислота (2ж). Выход 0.39 г (84%), красные кристаллы, т. пл. 183–184°С (этанол). ИК спектр, v, см $^{-1}$: 1670 ш (COOEt), 3392 (NH). Спектр ЯМР 1 Н (ДМСО- d_{6}), δ , м. д.: 1.32 т (3H, Me, $J_{\rm HH}$ 7.1 Γ ц), 1.65 м (4H, CH $_{2}$), 2.53 м (2H, CH $_{2}$), 2.76 м (2H, CH $_{2}$), 3.85 с (3H, OMe), 3.89 с (3H, OMe), 4.31 к (2H, CH $_{2}$ O, $J_{\rm HH}$ 7.1 Γ ц), 6.58 с (1H, C=CH), 6.62–7.71 м (3H, H $_{\rm Ar}$), 12.58 с (1H, NH).

Противовоспалительная активность изучена в опытах на 30 белых беспородных крысах обоего пола массой 220-260 г. Соединения 2а-ж вводили внутрибрющинно в дозе 50 мг/кг в виде взвеси в 2%-ном крахмальном растворе за 1 ч до моделирования острого каррагенинового воспаления. Каррагениновый отек вызывали субплантарной инъекцией 0.1 мл 1%-ного раствора флогогена в заднюю лапу крысы. О противовоспалительной активности судили по изменению выраженности воспаления в динамике, которое регистрировали онкометрически через 2 и 4 ч после моделирования воспаления [35]. Контрольным животным вводили эквиобъемное количество 2%-ного крахмального раствора. Препаратом сравнения служил ортофен в дозе 10 мг/кг.

Острую токсичность (ЛД $_{50}$, мг/мл) соединений **2а**—ж определяли по методу Г.Н. Першина [36]. Соединения **2а**—ж вводили внутрибрюшинно белым мышам массой 16—18 г в виде взвеси в 2%-ной крахмальной слизи и наблюдали за поведением и гибелью животных в течение 10 сут. Статистиче-

скую обработку экспериментального материала проводили с использованием критериев достоверности Стьюдента. Эффект считали достоверным при p < 0.05 [37].

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Александр Евгеньевич Рубцов, ORCID: https://orcid.org/0000-0002-4299-3464

Сергей Александрович Шипиловских, ORCID: https://orcid.org/0000-0002-8917-2583

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке Пермского научно-образовательного центра «Рациональное недропользование» (2021 г.).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СОБЛЮДЕНИЕ ЭТИЧЕСКИХ НОРМ

Исследования выполнены в соответствии со всеми применимыми международными, национальными и институциональными руководящими принципами по уходу и использованию животных.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Шипиловских С.А., Рубцов А.Е. // ЖОрХ. 2014. Т 50.
 № 12. С. 1869; Shipilovskikh S.A., Rubtsov А.Е. // Russ.
 J. Org. Chem. 2014. Vol. 50. N 12. P. 1853. doi 10.1134/ S1070428014120288
- 2. *Mayorova O.A., Yegorova A.Y.* // Magn. Reson. Chem. 2015. Vol. 10 P. 853. doi 10.1002/mrc.4270
- 3. Шипиловских С.А., Шипиловских Д.А., Рубцов А.Е. // ЖОрХ. 2017. Т 53. № 1. С. 138; Shipilovskikh S.A., Shipilovskikh D.A., Rubtsov, А.Е. // Russ. J. Org. Chem. 2017. Vol. 53. N 1. P. 137. doi 10.1134/ \$1070428017010274
- 4. Гавкус Д.Н., Майорова О.А., Борисов М.Ю., Егорова А.Ю. // ЖОрХ. 2012. Т 48. С. 1230; Gavkus D.N., Maiorova O.A., Borisov M.Y., Egorova A.Y. // Russ. J. Org. Chem. 2012. Vol. 48. P. 1229. doi 10.1134/ s107042801209014x
- Shipilovskikh S.A., Rubtsov A.E. // J. Org. Chem. 2019.
 Vol. 84. P. 15788. doi 10.1021/acs.joc.9b00711
- Sayed H.H., Hashem A.I., Yousif N.M., El-Sayed W.A. // Arch. Pharm. 2007. Vol. 6. P. 315. doi 10.1002/ ardp.200700043

- 7. Шипиловских С.А., Рубцов А.Е. // Изв. АН. Сер. хим. 2014. № 9. С. 2205; Shipilovskikh S.A., Rubtsov A.E. // Russ. Chem. Bull. 2015. Vol. 63. P. 2205. doi 10.1007/s11172-014-0722-4
- 8. *Dias A., Bouvier D., Crepin T., McCarthy A.A., Hart D.J., Baudin F., Cusack S., Ruigrok R.W. //* Nature. 2009. Vol. 458. P. 914. doi 10.1038/nature07745
- Шипиловских С.А., Рубцов А.Е. // ЖОрХ. 2014. Т. 50.
 № 2. С. 305; Shipilovskikh S.A., Rubtsov A.E. // Russ.
 J. Org. Chem. 2014. Vol. 50. N 2. P. 298. doi 10.1134/ S1070428014020286
- Fernández-García Y., Horst S., Bassetto M., Brancale A., Neyts J., Rogolino D., Sechi M., Carcelli M., Günther S., Rocha-Pereira J. // Antivir. Res. 2020. Vol. 183. P. 104947. doi 10.1016/j.antiviral.2020.104947
- 11. Васильева А.Ю., Ваганов В.Ю., Шипиловских С.А., Рубцов А.Е. // ЖОрХ. 2018. Т. 54. № 8. С. 581; Vasileva A.Y., Vaganov V.Y., Shipilovskikh S.A., Rubtsov A.E. // Russ. J. Org. Chem. 2018. Vol. 54. № 8. P. 582. doi 10.1134/S1070428018040115
- 12. *Joksimović N., Janković N., Davidović G., Bugarčić Z. //*Bioorg. Chem. 2020. Vol. 105. P. 104343. doi 10.1016/j. bioorg.2020.104343
- 13. *Hu L., Zhang S., He X., Luo Z., Wang X., Liu W., Qin X.* // Bioorg. Med. Chem. 2012. Vol. 20. P. 177. doi 10.1016/j.bmc.2011.11.014
- Shipilovskikh S.A., Gorbunova I.A., Rubtsov A.E. // AIP Conf. Proc. 2020. Vol. 2280. P. 0018490. doi 10.1063/5.0018490
- Sharma H., Sanchez T.W., Neamati N., Detorio M., Schinazi R.F., Cheng X., Buolamwini J.K. // Bioorg. Med. Chem. Lett. 2013. Vol. 23. P. 6146. doi 10.1016/j. bmcl.2013.09.009
- Shipilovskikh S.A., Makhmudov R.R., Balandina S.Y., Rubtsov A.E. // AIP Conf. Proc. 2020. Vol. 2280. P. 0018494. doi 10.1063/5.0018494
- 17. *Nair V., Okello M.* // Molecules. 2015. Vol. 20. P. 12623. doi 10.3390/molecules200712623
- 18. Pescatori L., Métifiot M., Chung S., Masoaka T., Cuzzucoli Crucitti G., Messore A., Pupo G., Noemi Madia V., Saccoliti F., Scipione L., Tortorella S., Di Leva F.S., Cosconati S., Marinelli L., Novellino E., Le Grice F.J., Pommier Y., Marchand C., Costi R., Di Santo R. // J. Med. Chem. 2015. Vol. 58. P. 4610. doi 10.1021/acs.jmedchem.5b00159
- 19. Mohamed M.F.A., Youssif B.G.M., Shaykoon M.S.A., Abdelrahman M.H., Elsadek B.E.M., Aboraia A.S., Abuo-Rahma G.E.A. // Bioorg. Chem. 2019. Vol. 91. P. 103127. doi 10.1016/j.bioorg.2019.103127
- 20. Fyfe T.J., Zarzycka B., Lim H.D., Kellam B., Mistry S.N., Katrich V., Scammells P.J., Lane J.R., Capuano B. // J. Med. Chem. 2019. Vol. 62. P. 174. doi 10.1021/acs. imedchem.7b01565

- Fayed A.A., Alahmadi Y.M., Yousif M.N.M., Yousif N.M., Amer A.A., El-Farargy A.F., Ouf N.H., Gad F.A. // Russ. J. Gen. Chem. 2019. Vol. 89. P. 1887. doi 10.1134/ s1070363219090251
- Rossetti A., Bono N., Candiani G., Meneghetti F., Roda G., Sacchetti A. // Chem. Biodivers. 2019. Vol. 16. P. e1900097. doi 10.1002/cbdy.201900097
- 23. Thomas J., Jecic A., Vanstreels E., Berckelaer L., Romagnoli R., Dehaen W., Liekens S., Balzarini J. // Eur. J. Med. Chem. 2017. Vol. 132. P. 219. doi 10.1016/j. ejmech.2017.03.044
- Bozorov K., Nie L.F., Zhao J., Aisa H.A. // Eur. J. Med. Chem. 2017 Vol. 140. P. 465. doi 10.1016/j. ejmech.2017.09.039
- 25. *Shipilovskikh S.A., Rubtsov A.E.* // AIP Conf. Proc. 2020. Vol. 2280. P. 0018486. doi 10.1063/5.0018486
- 26. Горбунова И.А., Шипиловских Д.А., Рубцов А.Е., Шипиловских С.А. // ЖОХ. 2021. Т. 91. № 9; Gorbunova I.A., Shipilovskikh D.A., Rubtsov A.E., Shipilovskikh S.A. // Russ. J. Gen. Chem. 2021. Vol. 91. № 9. doi 10.31857/S0044460X2109
- 27. Шипиловских С.А., Ваганов В.Ю., Махмудов Р.Р., Рубцов А.Е. // ЖОХ. 2020. Т. 90. № 4. С. 513; Shipilovskikh S.A., Vaganov V.Y., Makhmudov R.R., Rubtsov A.E. // Russ. J. Gen. Chem. 2020. Vol. 90. P. 583. doi 10.1134/S1070363220040040
- Denisova E.I., Shipilovskikh S.A., Makhmudov R.R., Rubtsov A.E. // AIP Conf. Proc. 2020. Vol. 2280. P. 0018515. doi 10.1063/5.0018515
- 29. Шипиловских С.А., Махмудов Р.Р., Лупач Д.Ю., Павлов П.Т., Бабушкина Е.В., Рубцов А.Е. // Хим.фарм. ж. 2013. Т. 47. № 7. С. 26; Shipilovskikh S.A.,

- *Makhmudov R.R., Lupach D.Yu., Pavlov P.T., Babushkina E.V., Rubtsov A.E.* // Pharm. Chem. J. 2013. Vol. 47. P. 366. doi 10.1007/s11094-013-0960-z.
- 30. Панченко А.О., Шипиловских С.А., Рубцов А.Е. // ЖОрХ. 2016. Т. 52. № 2. С. 364; Panchenko A.O., Shipilovskikh S. A., Rubtsov A.E. // Russ. J. Org. Chem. 2016. Vol 52. N 1. P. 343. doi 10.1134/ S107042801603009X
- 31. *Maurin C., Bailly F., Cotelle P. //* Tetrahedron. 2004. N 31. P. 6479. doi 10.1016/j.tet.2004.06.030
- 32. Измеров Н.Ф., Саноцкий И.В., Сидоров К.К. Параметры токсикометрии промышленных ядов при однократном воздействии: Справочник. М.: Медицина, 1977. С. 196.
- 33. Шипиловских С.А., Рубцов А.Е., Залесов В.В. // ХГС. 2009. № 6. С. 832; Shipilovskikh S.A., Rubtsov A.E., Zalesov V.V. // Chem. Heterocycl. Compd. 2009. Vol. 45. P. 658. doi 10.1007/s10593-009-0334-3
- 34. Шипиловских С.А., Рубцов А.Е. // ЖОХ. 2020. T. 90. № 6. C. 837; Shipilovskikh S.A., Rubtsov A.E. // Russ. J. Gen. Chem. 2020. Vol. 90. P. 943. doi 10.1134/ S1070363220060031
- 35. Методические рекомендации по экспериментальному изучению нестероидных противовоспалительных веществ, фармакологический комитет МЗ СССР. Протокол №22 от 11 ноября 1982. Москва, 1982.
- 36. *Першин Г. Н.* Методы экспериментальной химиотерапии. М.: Медицина, 1971. С. 100, 109.
- 37. *Беленький М.Л.* Элементы количественной оценки фармакологического эффекта. Л.: Медгиз, 1963. 146 с.

Hydrolysis of Substituted 3-(Thien-2-yl)imino-3*H*-furan-2-ones and Anti-Inflammatory Activity of the Reaction Products

D. A. Shipilovskikh^{a,b}, R. R. Makhmudov^a, A. E. Rubtsov^a, and S. A. Shipilovskikh^{a,c,*}

a Perm State University, Perm, 614990 Russia
 b Perm National Research Polytechnic University, Perm, 614990 Russia
 c ITMO University, School of Physics and Engineering, St. Petersburg, 197101 Russia
 *e-mail: s.shipilovskikh@metalab.ifmo.ru

Received August 3, 2021; revised August 3, 2021; accepted August 17, 2021

The hydrolysis of substituted 3-(thien-2-yl)imino-3*H*-furan-2-ones in the presence of trifluoroacetic acid afforded a series of substituted 4-oxo-2-thienylaminobut-2-enoic acids. Anti-inflammatory activity and acute toxicity of the obtained substituted 4-oxo-2-thienylaminobut-2-enoic acids were studied. It was found that the obtained compounds have a pronounced anti-inflammatory activity and low toxicity.

Keywords: Gewald thiophenes, 2,4-dioxobutanoic acids, 3-(thien-2-vl)iminofuran-2(3H)-one

УДК 547.341;547.787.1

СИНТЕЗ НОВЫХ 2-АРИЛ-4-[1,2-БИС(ДИАЛКОКСИФОСФОРИЛ)-ВИНИЛ]-5-ЭТОКСИ-1,3-ОКСАЗОЛОВ

П. А. Журавлева, А. И. Колина, Н. И. Свинцицкая*, А. В. Догадина

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Московский пр. 26, Санкт-Петербург, 190013 Россия *e-mail: nsvincickaya@mail.ru

Поступило в Редакцию 18 июля 2021 г. После доработки 28 июля 2021 г. Принято к печати 30 июля 2021 г.

Взаимодействием тетраметилового эфира этиндифосфоновой кислоты с диэтил-2-ароиламиномалонатами получен ряд новых замещенных фосфорилированных 1,3-оксазолов — 2-арил-4-[1,2-бис(диалкок-сифосфорил)винил]-5-этокси-1,3-оксазолов. Реакция протекает стереоселективно с промежуточным образованием соответствующих Z-2-ароиламино-2-[1,2-бис(диалкоксифосфорил)винил]малонатов.

Ключевые слова: фосфорилированные 1,3-оксазолы, амидомалонаты, ацетилендифосфонаты

DOI: 10.31857/S0044460X21100164

Оксазолы – важный класс гетероциклических соединений, привлекающий внимание исследователей благодаря широкому спектру биологической активности [1-4] и синтетическому потенциалу [5]. Характер замещения оксазольного цикла играет ключевую роль в определении биологической активности (антибактериальной [6, 7], противоопухолевой [8–10], противотуберкулезной [11, 12], противовоспалительной [13, 14], антиоксидантной [15] и др.). 1,3-Оксазолы и их производные входят в состав ряда эффективных лекарственных препаратов. Среди них нестероидный противовоспалительный препарат оксапрозин [16], ингибитор агрегации тромбоцитов дитазол [17], антибиотики ризоксин [18, 19] и мадумицин II [20, 21], ингибитор вируса герпеса HSV-1 хенноксазол [22, 23], эффективный ингибитор ВИЧ-1 тиангазол [24], цитотоксический агент тантазол [25] и др.

К настоящему времени получено немалое число фосфорилированных 1,3-оксазолов (см. обзор [26]). Среди 4-фосфорилированных 1,3-оксазолов выявлены соединения, проявляющие антигипертензивное (1) [27, 28] и росторегулирующее (2, 3)

действие [29], противовирусную (4) [30] и противогрибковую [31] активность (5, схема 1).

Ранее на примере реакции ацетилендифосфоната, структурного аналога ацетилендикарбоновой кислоты, с диэтиловым эфиром 2-(4-бромбензоиламино)малоновой кислоты нами была показана возможность получения 1,3-оксазолов, содержащих в положении 4 1,2-бис(диалкоксифосфорил)винильный заместитель [32]. Введение диалкоксифосфорильной группы в оксазольное кольцо представляет большой интерес, поскольку известно, что этот фрагмент, являясь изостером карбоксильной группы, моделирует ее переходное состояние при взаимодействии с ферментами. Это делает целесообразным поиск новых ингибиторов ферментов среди подобных соединений [33, 34]. Настоящая работа посвящена синтезу ряда новых 4-фосфорилированных 1,3-оксазолов, а именно 2-арил-4-[1,2-бис(диалкоксифосфорил)винил]-5-этокси-1,3-оксазолов.

Целевые 1,3-оксазолы были получены на основе реакции тетраметилового эфира ацетилендифосфоновой кислоты **6** с диэтил-2-ароиламиномало-

Схема 1.

O P(O)(OEt)₂ OH OH OH
$$H_3$$
C OH COOH

Схема 2.

R = 2-Me (a), 4-Me (б), 2-Cl (в), 4-Cl (г), 2-NO₂ (д), 4-NO₂ (е).

натами **7а**—**е**. Взаимодействие тетраметилэтинилдифосфоната **6** с диэтил-2-ароиламиномалонатами **7а**—**е** в ацетонитриле в присутствии 1.5 экв. K_2CO_3 при комнатной температуре первоначально приводит к образованию соответствующих алкендифосфонатов **8а**—**е** — продуктов присоединения СН-компоненты по тройной связи (схема 2). Реакция протекает стреоселективно с образованием исключительно Z-изомера.

Последующее нагревание полученных 2-аро-иламино-2-[1,2-бис(диалкоксифосфорил)винил]-

ся декарбоксилированием и внутримолекулярной циклизацией по типу реакции Робинсона—Габриэля [35] с образованием 2-арил-4-[1,2-бис(диалкоксифосфорил)винил]-5-этокси-1,3-оксазолов 9а—е. Нами установлено, что целевые замещенные 1,3-оксазолы 9а—е могут быть получены напрямую взаимодействием тетраметилэтинилдифосфоната 6 с диэтил-2-ароиламиномалонатами 7а—е в ацетонитриле в присутствии 1.5 экв. K_2CO_3 при нагревании в течение 3—24 ч. Это позволяет со-

малонатов 8а-е в течение 3-12 ч сопровождает-

кратить время реакции, минуя стадию выделения промежуточно образующихся алкендифосфонатов 8. При этом легче всего протекает реакция с 2-амидомалонатами 7а и 76, имеющими метильную группу в *орто-* или *пара-*положении ариламидного фрагмента. Более длительное нагревание требуется в случае диэтил-2-[(4-нитробензоил)амино]-малонатов 7д, е. Следует отметить, что в случае 2-(2-нитрофенил)амидомалоната 7д длительное нагревание реакционной смеси привело к образованию целевого 1,3-оксазола лишь в следовых количествах, выделить который нам не удалось.

Строение полученных соединений подтверждено данными спектроскопии ЯМР ¹H, ¹³C и ³¹P. Так, в спектрах ЯМР ¹Н алкендифосфонатов **8а**-е характерным является сигнал метинового протона РСН=, представленный дублетом дублетов в области 7.00-7.60 м. д. с константами расщепления $^3J_{\rm HP}$ 52.6–56.2 и $^2J_{\rm HP}$ 18.1–21.0 Гц. В спектрах ЯМР ¹³С атомы углерода при двойной связи резонируют дублетными сигналами в области 136.96-137.66 (PCH=) и 141.02-142.22 м. д. (PC=) с константами спин-спинового взаимодействия с ядром фосфора ${}^{1}J_{\rm CP}$ 188.2–191.2 Гц. Наличие двух дублетных сигналов в спектрах ЯМР ³¹Р алкендифосфонатов 8а-е в области 13.15-14.04 м. д. с константой спин-спинового взаимодействия $^3J_{\rm pp}$ 27.8–30.8 Гц свидетельствует о Z-конфигурации кратной связи. Для сравнения в случае Е-алкендифосфонатов величина ${}^{3}J_{\rm pp}$ составляет 88–95 Гц [36].

В спектрах ЯМР 1 Н 2-арил-4-[1,2-бис(диалкоксифосфорил)винил]-5-этокси-1,3-оксазолов 9а-е также присутствует сигнал группы РСН= в области 6.76-7.00 м. д. с константами расщепления $^3J_{\rm HP}$ 45.6–60.0 и $^2J_{\rm HP}$ 12.0–13.1 Гц. Сигналы атомов углерода винильного фрагмента в спектрах ЯМР ¹³С регистрируются в слабом поле при 126.56-129.34 (РСН=) и 138.33-139.09 м. д. (РС=) с КССВ $^{1}J_{\rm CP}$ 184.6–194.2 и $^{2}J_{\rm CP}$ 8.8–12.2 Гц. Об образовании оксазольного цикла свидетельствует присутствие дублетных сигналов атомов углерода С4 и C^5 при 113.63–115.72 и 155.61–159.41 м. д. ($^2J_{\rm CP}$ 6.0-15.3 и $^3J_{\rm CP}$ 25.8–26.2 Гц) и синглетного сигнала атома C^2 в области 147.82–152.25 м. д., а также отсутствие сигналов малонатного фрагмента. Как и в случае алкендифосфонатов 8а-е, величина константы спин-спинового взаимодействия $^3J_{\rm pp}$ 24.3— 26.2 Гц для двух дублетных сигналов атомов фосфора при 12.19-12.86 и 15.91-16.78 м. д. указывает на uuc-расположение фосфонатных групп.

Таким образом, получен новый ряд 4-фосфорилированных 1,3-оксазолов на основе стереоселективной реакции тетраметилового эфира этинилдифосфоновой кислоты с замещенными 2-(ариламидо)малонатами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР 1 Н, 13 С и 31 Р регистрировали на спектрометре Bruker Avanca III HD 400 NanoBay с использованием рабочих частот 400.17 (1 Н), 100.62 (13 С) и 161.98 МГц (31 Р). Температуры плавления измеряли на столике Кофлера (VEB Wägentechnik Rapido, PHMK 81/2969). Масс-спектры (HMR-ESI) снимали на масс-спектрометре Bruker MicroTOF.

Общая методика получения соединений 8а-е. К раствору 1 ммоль тетраметилэтиндифосфоната 6 в 5 мл безводного ацетонитрила прибавляли 1 ммоль соответствующего 2-(ариламидо)малоната 7а-е и 1.5 ммоль безводного K_2CO_3 . Полученную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 7–14 ч. Контроль за ходом реакции осуществляли методом ЯМР ³¹Р. После окончания реакции осадок отфильтровывали и промывали хлористым метиленом. Фильтрат упаривали в вакууме. Остаток кристаллизовали из октана или очищали колоночной хроматографией (хлороформ-метанол).

Диэтиловый эфир Z-2-[1,2-бис(диметоксифосфорил)винил]-2-(2-метилбензоиламино)малоновой кислоты (8а). Выход 88%, бесцветные кристаллы, т. пл. 133–135°С. Спектр ЯМР ¹Н, δ, м. д.: 1.52 т (6H, <u>CH</u>₃CH₂O, ³J_{HH} 6.9 Гц), 2.66 с $(\underline{\text{CH}}_{3}\text{Ph})$, 3.84 д (6H, CH₃OP, ${}^{3}J_{\text{HP}}$ 12.0 Гц), 3.90 д (6H, CH_3OP , ${}^3J_{HP}$ 12.0 Γ II), 4.21–4.48 м (4H, $CH_3\underline{CH}_2O$), 7.00 д. д (1H, PCH, $^2J_{\rm HP}$ 20.8, $^3J_{\rm HP}$ 54.5 Гц), 7.24 д (1H, H^{мета}, ${}^{3}J_{\text{HH}}$ 8.0 Гц), 7.26 т (1H, H^{мета}, ${}^{3}J_{\text{HH}}$ 8.0 Гц), 7.66 т (1H, H^{napa}, $^3J_{\rm HH}$ 8.0 Гц), 7.69 д (1H, H^{opmo} , ${}^{3}J_{HH}$ 8.0 Гц), 7.92 с (1H, NH). Спектр ЯМР ¹³С, $\delta_{\rm C}$, м. д.: 13.76 (<u>CH</u>₃CH₂O), 22.13 (CH₃Ph), 52.43 д и 53.03 д ($\overline{\text{CH}_3}$ OP, $\overline{^2}J_{\text{CP}}$ 5.3 Гц), 63.72 (CH₂O), 68.01 д. д [\underline{C} (COOEt)₂, ${}^2J_{CP}$ 13.9, ${}^3J_{CP}$ 21.5 Гц], 125.43 и 126.19 (2Смета), 127.54 и 129.38 $(2C^{opmo})$, 131.08 (C^{napa}) , 137.16 π (РСН=, ${}^{1}J_{CP}$ 190.2 Γ ц), 138.86 (С^{ипсо}), 142.22 д (РС=, ${}^{1}J_{CP}$ 189.6 Гц), 165.75 д ($\underline{\text{C}}$ OOEt, ${}^3J_{\text{CP}}$ 8.5 Гц), 167.84 (C=O). Спектр ЯМР 31 Р, δ_{P} , м.д.: 13.15 д и 13.42 д ($^{3}J_{PP}$ 28.9 Гц).

Диэтиловый эфир Z-2-[1,2-бис(диметоксифосфорил)винил]-2-(4-метилбензоиламино)малоновой кислоты (86). Выход 90%, бесцветные кристаллы, т. пл. 125–127°С. Спектр ЯМР 1 Н, δ , м. д.: 1.24 т (6Н, <u>СН</u>₃СН₂О, $^{3}J_{\rm HH}$ 8.0 Гц), 2.37 с (CH₃Ph), 3.69 д (6H, CH₃OP, ³J_{HP} 12.0 Гц), 3.74 д (6H, CH₃OP, $^3J_{\rm HP}$ 12.0 Гц), 4.25–4.49 м (4H, $\mathrm{CH}_3\mathrm{\underline{CH}_2O}$), 7.22 д (2H, $\mathrm{H}^{\mathit{mema}}$, $^3J_{\mathrm{HH}}$ 8.0 Γ ц), 7.60 д. д $(1H, PCH, {}^{2}J_{HP} 21.0, {}^{3}J_{HP} 56.0 \Gamma ц), 7.69 д (2H, H^{opmo}),$ $^{3}J_{\rm HH}$ 8.0 Гц), 7.81 с (1H, NH). Спектр ЯМР 13 С, $\delta_{\rm C}$, м. д.: 13.81 (<u>CH</u>₃CH₂O), 21.46 (CH₃Ph), 52.85 д и 53.35 д (CH₃OP, $^2J_{\rm CP}$ 5.0 Гц), 63.40 (CH₂O), 68.31 д. д [$\underline{\mathbf{C}}$ (COOEt)₂, ${}^{2}J_{\text{CP}}$ 14.1, ${}^{3}J_{\text{CP}}$ 21.1 Γμ], 127.11 (2 \mathbf{C}^{Mema}), 129.34 (2С^{орто}), 130.58 (С^{пара}), 137.01 д (РСН=, $^{1}J_{\text{CP}}$ 191.2 Гц), 141.51 д (РС=, $^{1}J_{\text{CP}}$ 187.2 Гц), 142.63 (C^{unco}) , 165.28 д (<u>CO</u>OEt, ${}^{3}J_{CP}$ 8.1 Гц), 166.14 (C=O). Спектр ЯМР 31 Р, $\delta_{\rm P}$, м. д.: 13.76 д и 14.04 д ($^3J_{\rm PP}$ 29.2 Гц). Масс-спектр, m/z: 558.1283 [$M + Na^{+}$] (вычислено для $C_{21}H_{31}NNaO_{11}P_2$: 558.1265).

Диэтиловый эфир Z-2-[1,2-бис(диметоксифосфорил)винил]-2-(2-хлорбензоиламино)малоновой кислоты (8в). Выход 82%, масло. Спектр ЯМР 1 H, δ , м. д.: 1.25 т (6H, $\underline{\text{CH}}_{3}\text{CH}_{2}\text{O}$, $^{3}J_{\text{HH}}$ 8.0 Γ ц), 3.72 д (6H, CH₃OP, ${}^3J_{\rm HP}$ 4.0 Гц), 3.75 д (6H, CH₃OP, ³J_{HP} 4.0 Гц), 4.16–4.26 м (4H, CH₃<u>CH</u>₂O), 7.22– 7.34 м (3H, Ar), 7.49 д. д (1H, PCH, ${}^2J_{HP}$ 18.7, ${}^3J_{HP}$ 52.6 Гц),7.61 д (1H, H^{opmo}), 7.85 уш. с (1H, NH). Спектр ЯМР 13 С, $\delta_{\rm C}$, м. д.: 13.73 (<u>СН</u>₃СН₂О), 52.82 д и 53.29 д (CH₃OP, $^2J_{\rm CP}$ 5.5 Γ ц), 63.51 (<u>CH</u>₂O), 68.60 д. д [$\underline{\mathbf{C}}(\mathbf{COOEt})_2$, ${}^2J_{\mathbf{CP}}$ 16.1, ${}^3J_{\mathbf{CP}}$ 23.1 Γ ц], 127.04 (C^{Mema}) , 129.92 (C^{Mema}) , 130.54 (C^{opmo}) , 131.42 (CC1), 131.89 (С^{пара}), 133.51 (С^{ипсо}), 137.23 д (РСН=, ${}^{1}J_{CP}$ 189.2 Гц), 141.22 д (РС=, ${}^{1}J_{\text{CP}}$ 186.5 Гц), 164.89 д (<u>CO</u>OEt, ${}^{3}J_{CP}$ 7.8 Гц), 165.17 (C=O). Спектр ЯМР 31 Р, $\delta_{\rm P}$, м. д.: 13.29 д и 13.97 д ($^3J_{\rm PP}$ 30.8 Гц).

Диэтиловый эфир Z-2-[1,2-бис(диметоксифосфорил)винил]-2-(4-хлорбензоиламино)малоновой кислоты (8г). Выход 92%, бесцветные кристаллы, т. пл. 130–132°С. Спектр ЯМР 1 Н, δ , м. д.: 1.27 т (6H, $\underline{\text{CH}}_{3}\text{CH}_{2}\text{O}$, $^{3}J_{\text{HH}}$ 8.0 Гц), 3.73 д (6H, $\underline{\text{CH}}_{3}\text{OP}$, $^{3}J_{\text{HP}}$ 12.0 Гц), 3.77 д (6H, $\underline{\text{CH}}_{3}\text{OP}$, $^{3}J_{\text{HP}}$ 12.0 Гц), 4.24–4.37 м (4H, $\underline{\text{CH}}_{3}\underline{\text{CH}}_{2}\text{O}$), 7.43 д (2H, $\underline{\text{H}}^{\text{mema}}$, $^{3}J_{\text{HH}}$ 8.6 Гц), 7.57 д. д (1H, $\underline{\text{PCH}}$, $^{2}J_{\text{HP}}$ 18.6, $^{3}J_{\text{HP}}$ 53.0 Гц), 7.77 д (2H, $\underline{\text{H}}^{\text{opmo}}$, $^{3}J_{\text{HH}}$ 8.6 Гц), 7.89 уш. с (1H, $\underline{\text{NH}}$). Спектр ЯМР 13 С, δ_{C} , м. д.: 13.85 ($\underline{\text{CH}}_{3}\text{CH}_{2}\text{O}$), 52.91 д и 53.46 д ($\underline{\text{CH}}_{3}\text{OP}$, $^{2}J_{\text{CP}}$ 5.3 Гц), 63.56 ($\underline{\text{CH}}_{2}\text{O}$), 68.36 д. д [$\underline{\text{C}}(\text{COOEt})_{2}$, $^{2}J_{\text{CP}}$

14.3, ${}^3J_{\rm CP}$ 22.1 Гц], 128.60 (2С^{мета}), 129.01 (2С^{орто}), 131.84 (ССІ), 137.33 д (РСН=, ${}^1J_{\rm CP}$ 191.2 Гц), 138.42 (С^{ипсо}), 141.32 д (РС=, ${}^1J_{\rm CP}$ 188.2 Гц), 165.13 д (СООЕt, ${}^3J_{\rm CP}$ 8.1 Гц), 165.21 (С=О). Спектр ЯМР 31 Р, $\delta_{\rm P}$, м. д.: 13.59 д и 13.90 д (${}^3J_{\rm PP}$ 29.2 Гц). Массспектр, m/z: 578.0752 [M + Na $^+$] (вычислено для С ${}_{21}$ Н ${}_{31}$ СІNNаО ${}_{11}$ Р ${}_{2}$: 578.0718).

Диэтиловый эфир Z-2-[1,2-бис(диметоксифосфорил)винил)]-2-(2-нитробензоиламино)малоновой кислоты (8д). Выход 43%, масло. Спектр ЯМР 1 H, δ , м. д.: 1.33 т (6H, $\underline{\text{CH}}_{3}\text{CH}_{2}\text{O}$, $^{3}J_{\text{HH}}$ 8.0Γ ц), 3.78 д (6H, CH₃OP, $^3J_{HP}$ 11.9 Γ ц), 3.82 д (6H, CH_3OP , ${}^3J_{HP}$ 12.0 Γ ц), 4.32–4.38 м (4H, CH_3CH_2O), 7.01 д. д (1H, PCH, ${}^2J_{\rm HP}$ 20.1, ${}^3J_{\rm HP}$ 54.0 Гц), 7.57 д (1H, H^{opmo}, ${}^{3}J_{HH}$ 8.0 Гц), 7.61 т (1H, H^{napa}, ${}^{3}J_{HH}$ 8.0 Гц), 7.76 т (1H, $H^{\text{мета}}$, ${}^3J_{\text{HH}}$ 8.0 Гц), 8.17 д (1H, H^{Mema} , ${}^{3}J_{HH}$ 8.0 Гц), 8.95 уш. с (1H, NH). Спектр ЯМР 13 С, $\delta_{\rm C}$, м. д.: 13.64 ($\underline{\rm CH_3CH_2O}$), 53.79 д (CH₃OP, $^2J_{CP}$ 5.3 Гц), 54.07 д (CH₃OP, $^2J_{CP}$ 5.0 Гц), 63.72 (CH₂O), 68.48 д. д [<u>C</u>(COOEt)₂, ²J_{CP} 12.5, $^{3}J_{CP}$ 21.9 Гц], 127.48 (С opmo), 129.98 (С мema), 131.28 (C^{napa}) , 132.89 (C^{mema}) , 136.96 д $(PCH=, {}^{1}J_{CP})$ 190.7 Гц), 139.09 (С^{ипсо}), 142.17 д (РС=, ${}^{1}J_{CP}$ 189.3 Гц), 149.03 (CNO₂), 165.04 д (COOEt, ${}^{3}J_{CP}$ 8.3 Гц), 166.05 (C=O). Спектр ЯМР 31 Р, $\delta_{\rm p}$, м. д.: 13.67 д и 13.96 д ($^{3}J_{PP}$ 28.7 Гц).

Диэтиловый эфир Z-2-[1,2-бис(диметоксифосфорил)винил)]-2-(4-нитробензоиламино)малоновой кислоты (8е). Выход 69%, масло. Спектр ЯМР 1 H, δ , м. д.: 1.24 т (6H, $\underline{\text{CH}}_{3}\text{CH}_{2}\text{O}, {}^{3}J_{\text{HH}}$ 8.0 Γ ц), 3.71 д (6H, CH₃OP, $^3J_{HP}$ 12.1 Γ ц), 3.74 д (6H, CH_3OP , ${}^3J_{HP}$ 12.0 Γ ц), 4.23–4.33 м (4H, $CH_3\underline{CH}_2O$), 7.50 д. д (1H, PCH, ${}^2J_{\rm HP}$ 18.1, ${}^3J_{\rm HP}$ 56.2 Гц), 7.97 д (2H, H^{opmo}, ${}^{3}J_{\text{HH}}$ 8.0 Гц), 8.06 с (1H, NH), 8.27 д $(2H, H^{Mema}, {}^{3}J_{HH} \, 8.0 \, \Gamma$ ц). Спектр ЯМР 13 С, δ_{C} , м. д.: 13.81 (<u>CH</u>₃CH₂O), 52.94 д (CH₃OP, ²J_{CP} 5.0 Гц), 53.54 д (CH₃OP, $^2J_{\rm CP}$ 6.0 Гц), 63.70 (CH₂O), 68.70 д. д [$\underline{\mathbf{C}}(\mathbf{COOEt})_2$, ${}^2J_{\mathbf{CP}}$ 13.1, ${}^3J_{\mathbf{CP}}$ 22.1 Γ ц], 123.93 $(2C^{opmo})$, 128.40 $(2C^{mema})$, 137.66 д $(PCH=, {}^{1}J_{CP})$ 191.2 Гц), 138.94 (С^{unco}), 141.02 д (РС=, ${}^{1}J_{\text{CP}}$ 188.2 Гц), 149.89 (CNO₂), 164.35 (C=O), 164.84 д (<u>CO</u>OEt, $^3J_{\rm CP}$ 8.1 Гц). Спектр ЯМР 31 Р, $\delta_{\rm P}$, м. д.: 13.27 д и 13.62 д ($^{3}J_{\rm PP}$ 29.2 Гц).

Общая методика получения соединений 9а—е. К раствору 1 ммоль тетраметилэтиндифосфоната 6 в 5 мл безводного ацетонитрила прибавляли 1 ммоль соответствующего 2-(ариламидо)малоната 7a—е и 1.5 ммоль безводного K_2CO_3 . Полученную смесь кипятили в течение 3–24 ч. Контроль за ходом реакции осуществляли методом ЯМР ³¹Р. После окончания реакции осадок отфильтровывали и промывали хлористым метиленом. Фильтрат упаривали в вакууме. Остаток кристаллизовали из октана или очищали колоночной хроматографией (хлороформ—метанол).

Тетраметиловый эфир (Z)-1-[2-(2-метилфенил)-5-этоксиоксазол-4-ил]этен-1,2-диилдифосфоновой кислоты (9а). Выход 92%, бесцветные кристаллы, т. пл. 130-132°C. Спектр ЯМР 1 Н, δ , м. д.: 1.51 т (3H, $\underline{\text{CH}}_3\text{CH}_2\text{O}$, ${}^3J_{\text{HH}}$ 6.9 Гц), 2.60 с (3H, $\underline{\text{CH}_3\text{Ph}}$), 3.82 д (6H, $\underline{\text{CH}_3\text{OP}}$, ${}^3J_{\mathrm{HP}}$ 11.3 Гц), 3.90 д (6H, CH₃OP, ${}^{3}J_{HP}$ 11.3 Гц), 4.47 к (2H, CH₃CH₂O, $^3J_{
m HH}$ 7.0 Гц), 7.00 д. д (1H, PCH=, $^2J_{
m HP}$ 12.8, $^3J_{
m HP}$ 45.6 Гц), 7.25–7.75 м (4H, Ph). Спектр ЯМР ¹³С, $\delta_{\rm C}$, м. д.: 15.00 (<u>CH</u>₃CH₂O), 21.89 (CH₃Ph), 52.76 д и 53.49 д (CH₃OP, ${}^{2}J_{CP}$ 6.2 Гц), 71.16 (CH₂O), 114.41 д. д ($C_{\text{оксазол}}^4$, $^2J_{\text{СР}}$ 15.1, $^3J_{\text{СР}}$ 26.2 Гц), 124.97 и 125.86 (2С^{мета}), 127.04 и 129.07 (2С^{орто}), 127.52 д (РСН=, ${}^{1}J_{\text{CP}}$ 194.2 Гц), 129.54 (С^{napa}), 138.54 (C^{unco}) , 139.09 д. д $(PC=, {}^{1}J_{CP} 184.6, {}^{2}J_{CP} 8.8 \Gamma ц)$, 152.25 ($C^2_{\text{оксазол}}$), 156.39 д ($C^5_{\text{оксазол}}$, $^3J_{\text{CP}}$ 6.4 Гц). Спектр ЯМР 31 Р, $\delta_{\rm P}$, м. д.: 12.86 д и 16.78 д ($^{3}J_{\rm PP}$ 25.5 Гц).

Тетраметиловый эфир (Z)-1-[2-(4-метилфенил)-5-этоксиоксазол-4-ил]этен-1,2-диилдифосфоновой кислоты (96). Выход 95%, бесцветные кристаллы, т. пл. 123-125°C. Спектр ЯМР 1 H, δ , м. д.: 1.27 т (3H, <u>CH</u>₃CH₂O, ³J_{HH} 8.0 Гц), 2.16 с $(\underline{\text{CH}}_3\text{Ph})$, 3.58 д (6H, CH_3OP , $^3J_{\text{HP}}$ 8.0 Γ ц), 3.67 д (6H, CH₃OP, ${}^{3}J_{HP}$ 8.0 Гц), 4.25 к (2H, CH₃<u>CH</u>₂O, $^3J_{
m HH}$ 8.0 Гц), 6.76 д. д (1H, PCH=, $^2J_{
m HP}$ 12.0, $^3J_{
m HP}$ 46.0 Гц), 7.02 д (2H, H^{Mema} , $^{3}J_{HH}$ 8.0 Гц), 7.29 с (1H, NH), 7.59 д (2H, H^{opmo} , ${}^3J_{\rm HH}$ 8.0 Гц). Спектр ЯМР ¹³С, δ_{C} , м. д.: 14.73 (<u>СН</u>₃СН₂О), 21.17 (СН₃Ph), 52.55 д и 53.17 д (CH₃OP, ${}^2J_{CP}$ 6.0 Гц), 70.0 (CH₂O), 113.63 д. д (${\rm C^4}_{\rm оксазол}$, ${}^2\!J_{\rm CP}$ 15.1, ${}^3\!J_{\rm CP}$ 26.2 Гц), 123.84 (C^{napa}) , 125.42 $(2C^{mema})$, 126.56 д $(PCH=, {}^{1}J_{CP})$ 194.2 Гц), 129.30 (2С opmo), 138.33 д. д (РС=, $^{1}J_{CP}$ $184.7, {}^{2}J_{\text{CP}}$ 10.0 Гц), 140.38 (С^{ипсо}), 151.70 (С $^{2}_{\text{оксазол}}$), 155.61 д (${\rm C}^5_{\rm оксазол}$, ${}^3\!J_{\rm CP}$ 6.0 Гц). Спектр ЯМР ${}^{31}{\rm P}$, $\delta_{\rm p}$, м. д.: 12.35 д и 16.41 д ($^3J_{\rm pp}$ 24.7 Гц). Массспектр, m/z: 468.0947 [$M + Na^{+}$] (вычислено для C₁₈H₂₅NNaO₈P₂: 468.0953).

Тетраметиловый эфир (*Z*)-1-[2-(2-хлорфенил)-5-этоксиоксазол-4-ил]этен-1,2-диилдифос-

фоновой кислоты (9в). Выход 74%, масло. Спектр ЯМР 1 Н, δ , м. д.: 1.37 т (3H, $\underline{\text{CH}}_3\text{CH}_2\text{O}$, $^3J_{\text{HH}}$ 8.0 Гц), 3.52 д (6H, CH_3OP , $^3J_{\text{HP}}$ 6.0 Гц), 3.79 д (6H, CH_3OP , $^3J_{\text{HP}}$ 6.0 Гц), 4.27 к (2H, $\text{CH}_3\underline{\text{CH}}_2\text{O}$, $^3J_{\text{HH}}$ 8.0 Гц), 6.84 д. д (1H, PCH=, $^2J_{\text{HP}}$ 12.3, $^3J_{\text{HP}}$ 58.4 Гц), 7.28–7.36 м (3H, Ar). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 16.25 ($\underline{\text{CH}}_3\text{CH}_2\text{O}$), 52.79 д и 53.17 д (CH_3OP , $^2J_{\text{CP}}$ 7.0 Гц), 70.96 (CH_2O), 115.72 д. д ($\text{C}^4_{\text{оксазол}}$, $^2J_{\text{CP}}$ 15.3, $^3J_{\text{CP}}$ 26.0 Гц), 126.68 и 128.29 ($\text{С}^{\text{мета}}$), 128.02 д (PCH=, $^1J_{\text{CP}}$ 194.0 Гц), 130.07 ($^{\text{Copmo}}$), 131.69 (CCI), 132.47 ($^{\text{Cnapa}}$), 134.01 ($^{\text{Cunco}}$), 139.09 д. д (PC=, $^1J_{\text{CP}}$ 185.0, $^2J_{\text{CP}}$ 11.0 Гц), 152.25 ($^2_{\text{оксазол}}$), 156.39 д ($^2_{\text{оксазол}}$, $^3J_{\text{CP}}$ 6.4 Гц). Спектр ЯМР 31 Р, δ_{P} , м. д.: 12.86 д и 16.78 д ($^3J_{\text{PP}}$ 25.5 Гц).

Тетраметиловый эфир (Z)-1-[2-(4-хлорфенил)-5-этоксиоксазол-4-ил]этен-1,2-диилдифосфоновой кислоты (9г). Выход 87%, бесцветные кристаллы, т. пл. 128–130°С. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д.: 1.35 т (3H, $\underline{\text{CH}}_3\text{CH}_2\text{O}$, ${}^3J_{\text{HH}}$ 8.0 Γ ц), 3.54 д (6H, CH_3OP , $^3J_{HP}$ 6.1 Γ ц), 3.83 д (6H, CH_3OP , $^3J_{HP}$ 6.1 Γ ц), 4.35 к (2H, CH₃CH₂O, ³J_{HH} 8.0 Гц), 6.81 д. д (1H, PCH=, ${}^{2}J_{HP}$ 12.5, ${}^{3}J_{HP}$ 57.5 Γ ц), 7.54 д (2H, H^{Mema} , ${}^{3}J_{HH}$ 8.5Γ ц), 7.83 д (2H, H^{opmo}, $^3J_{\rm HH}$ 8.5Γ ц). Спектр ЯМР ¹³С, δ_С, м. д.: 16.72 (<u>CH</u>₃CH₂O), 52.69 д и 53.48 д $(CH_3OP, {}^2J_{CP} 6.8 \Gamma \mu), 70.83 (CH_2O), 114.91 д. д$ $(C^4_{\text{оксазол}}, {}^2J_{\text{CP}} 15.0, {}^3J_{\text{CP}} 25.8 \, \Gamma \text{ц}), \, 125.97 \, (2C^{\text{мета}}),$ 127.37 (2С opmo), 129.34 д (РСН=, $^{1}J_{CP}$ 194.0 Гц), 129.85 (C^{napa}), 131.69 (CCl), 134.01 (C^{unco}), 138.93 д. д (PC=, ${}^{1}J_{CP}$ 185.7, ${}^{2}J_{CP}$ 11.7 Гц), 150.05 (С ${}^{2}_{\text{оксазол}}$), 159.41 д ($C_{\text{оксазол}}^5$, $^3J_{\text{CP}}$ 6.4 Гц). Спектр ЯМР 31 Р, $\delta_{\rm p}$, м. д.: 12.19 д и 16.00 д ($^3J_{\rm pp}$ 25.0 Гц). Массспектр, m/z: 488.0448 [$M + Na^{+}$] (вычислено для C₁₇H₂₂ClNNaO₈P₂: 488.0401).

Тетраметиловый эфир (*Z*)-1-[2-(2-нитрофенил)-5-этоксиоксазол-4-ил]этен-1,2-диилдифосфоновой кислоты (9е). Выход 54%, масло. Спектр ЯМР 1 Н, δ , м. д.: 1.28 т (3H, $\underline{\text{CH}}_3\text{CH}_2\text{O}$, $^3J_{\text{HH}}$ 8.0 Гц), 3.74 д (6H, CH_3OP , $^3J_{\text{HP}}$ 12.0 Гц), 3.79 д (6H, CH_3OP , $^3J_{\text{HP}}$ 12.0 Гц), 4.12 к (2H, $\text{CH}_3\underline{\text{CH}}_2\text{O}$, $^3J_{\text{HH}}$ 8.0 Гц), 6.83 д. д (1H, PCH, $^2J_{\text{HP}}$ 13.1, $^3J_{\text{HP}}$ 56.4 Гц), 8.03 д (2H, opmo , $^3J_{\text{HH}}$ 8.0 Гц), 8.33 д (2H, mema , $^3J_{\text{HH}}$ 8.0 Гц). Спектр ЯМР 13 С, δ_{C} , м. д.: 15.81 ($\underline{\text{CH}}_3\text{CH}_2\text{O}$), 52.87 и 53.76 д (CH_3OP , $^2J_{\text{CP}}$ 6.0 Гц), 70.71 (CH_2O), 115.72 д. д ($\text{C}^4_{\text{оксазол}}$, $^2J_{\text{CP}}$ 15.3, $^3J_{\text{CP}}$ 26.0 Гц), 124.53 (2C^{opmo}), 125.60 (2C^{mema}), 129.34 д (PCH=, $^1J_{\text{CP}}$ 194.0 Гц), 132.01 (C^{unco}), 139.83 д. д (PC=, $^1J_{\text{CP}}$ 187.5, $^2J_{\text{CP}}$ 12.2 Гц), 147.25 (CNO_2),

147.85 ($\mathrm{C^2}_{_{\mathrm{OKCa3OJ}}}$), 159.41 д ($\mathrm{C^5}_{_{\mathrm{OKCa3OJ}}}$, $^3J_{\mathrm{CP}}$ 6.4 Гц). Спектр ЯМР ³¹Р, δ_{P} , м. д.: 12.37 д и 15.91 д ($^3J_{\mathrm{PP}}$ 26.2 Гц).

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Свинцицкая Наталья Иосифовна, ORCID: https://orcid.org/0000-0003-3715-767X

Догадина Альбина Владимировна, ORCID: https://orcid.org/ 0000-0002-2853-0324

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы выражают благодарность Н.Б. Викторову (Санкт-Петербургский государственный технологический институт) за предоставление образцов диэтил-2-ароиламиномалонатов.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 19-03-00365_A) с использованием оборудования Инжинирингового центра Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Н.И. Свинцицкая является членом редколлегии Журнала общей химии. Остальные авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Joshi S., Bisht A.S., Juyal D. // Pharm. Innov. J. 2017.
 Vol. 6. N 1. P. 109.
- Swellmeen L. // Der Pharma Chemica. 2016. Vol. 8. N 13. P. 269.
- 3. *Kakkar S., Narasimhan D.* // BMC Chem. 2019. Vol. 13. Article number 16. doi 10.1186/s13065-019-0531-9
- Zhang H.Z., Zhao Z.L., Zhou C.H. // Eur. J. Med. Chem. 2018. Vol. 144. P. 444. doi 10.1016/j. ejmech.2017.12.044
- Ram V.J., Sethi A., Nath M., Pratap R. In: The Chemistry of Heterocycles. Elsevier, 2019, P. 149. doi 10.1016/ B978-0-08-101033-4.00005-X
- Zhang W., Liu W., Jiang X., Jiang F., Zhuang H., Fu L. // Eur. J. Med. Chem. 2011. Vol. 46. N 9. P. 3639. doi 10.1016/j.ejmech.2011.05.028
- Aaglawe M.J., Dhule S.S., Bahekar S.S., Wakte P.S., Shinde D.B. // J. Kor. Chem. Soc. 2003. Vol. 47. N 2. P. 133. doi 10.5012/jkcs.2003.47.2.133
 - ЖУРНАЛ ОБЩЕЙ ХИМИИ том 91 № 10 2021

- Chiacchio M.A., Lanza G., Chiacchio U., Giofrè S.V., Romeo R., Iannazzo D., Legnani L. // Curr. Med. Chem. 2019. Vol. 26. N 41. P. 7337. doi 10.2174/0929867326 666181203130402
- Zhang X., Jia Y. // Curr. Top. Med. Chem. 2020.
 Vol. 20. N 16. P. 1468. doi 10.2174/156802662066620
 0309161444
- Yan X., Wen J., Zhou L., Fan L., Wang X., Xu Z. // Curr. Top. Med. Chem. 2020. Vol. 20. N 21. P. 1916. doi 10. 2174/1568026620666206624161151
- 11. Moraski G.C., Chang M., Villegas-Estrada A., Franzblau S.G., Möllmann M., Miller M.J. // Eur. J. Med. Chem. 2010. Vol. 45. N 5. P. 1703. doi 10.1016/j. ejmech.2009.12.074
- Lu X., Liu X., Wan B., Franzblau S.G., Chen L., Zhou C., You Q. // Eur. J. Med. Chem. 2012. Vol. 49. P. 164. doi 10.1016/j.ejmech.2012.01.007
- 13. Kuang R., Shue H.J., Blythin D.J., Shih N.Y., Gu D., Chen X., Schwerdt J., Lin L., Ting P.C., Zhu X., Aslanian R., Piwinski J.J., Xiao L., Prelusky D., Wu P., Zhang J., Zhang X., Celly C.S., Minnicozzi M., Billah M., Wang P. // Bioorg. Med. Chem. Lett. 2007. Vol. 17. P. 5150. doi 10.1016/j.bmcl.2007.06.092
- Singh N., Bhati S.K., Kumar A. // Eur. J. Med. Chem. 2008. Vol. 43. N 11. P. 2597. doi 10.1016/j. ejmech.2007.12.024
- Parveen M., Ali A., Ahmed S., Malla A.M., Alam M., Silva P.S.P., Silva M.R., Lee D.U. // Spectrochim. Acta (A). 2013. Vol. 104. P. 538. doi 10.1016/j. saa.2012.11.054
- Seidler J., McGovern S.L., Doman T.N., Shoichet B.K. // J. Med. Chem. 2003. Vol. 46. N 21. P. 4477. doi 10.1021/jm030191r
- Marcucci F., Riva R., Gomeni R., Zavattini G., Salva Lacombe P., Mussini E. // J. Pharm. Sci. 1978. Vol. 67. N 5. P. 705. doi 10.1002/jps.2600670537
- Hearn B.R., Shaw S.J., Myles D.C. // Compr. Med. Chem. II. 2007. Vol. 7. P. 81. doi 10.1016/B0-08-045044-X/00205-4
- Newman D.J., Cragg G.M., Kingston D.G.I. In: The Practice of Medicinal Chemistry / Eds C.G. Wermuth, D. Aldous, P.R.D. Rognan. Academic Press, 2015, P. 101. doi 10.1016/B978-0-12-417205-0.00005-5
- Osterman I.A., Khabibullina N.F., Komarova E.S., Kasatsky P., Kartsev V.G., Bogdanov A.A., Dontsova O.A., Konevega A.L., Sergiev P.V., Polikanov Yu.S. // Nucleic Acids Res. 2017. Vol. 45. N 12. P. 7507. doi 10.1093/nar/gkx413
- Ghosh A.K., Liu W. // J. Org. Chem. 1997. Vol. 62. N 23.
 P. 7908. doi 10.1021/jo971616i
- Ichiba T., Yoshida W.Y., Scheuer P.J., Higa T., Gravalos D.G. // J. Am. Chem. Soc. 1991. Vol. 113. N 8. P. 3173. doi 10.1021/ja00008a056

- Smith T.E., Kuo W.-H., Bock V.D., Roizen J.L., Balskus E.P., Theberge A.B. // Org. Lett. 2007. Vol. 9. N 6. P. 1153. doi 10.1021/ol070244p
- 24. *Parsons R.L., Jr., Heathcock C.H.* // J. Org. Chem. 1994. Vol. 59. N 17. P. 4733. doi 10.1021/jo00096a012
- 25. Fukuyama T., Xu L. // J. Am. Chem. Soc. 1993. Vol. 115. N 18. P. 8449. doi 10.1021/ja00071a065
- 26. Abdurakhmanova E.R., Kondratyuk K.M., Holovchenko O.V., Brovarets V.S. // J. Org. Pharm. Chem. 2018. Vol. 16. N 2. P. 13. doi 10.24959/ophcj.18.939
- Iakovenko I.N., Lukashuk O.I., Kondratyuk K.M., Golovchenko A.V., Zhirnov V.V., Brovarets V.S. // J. Org. Pharm. Chem. 2013. Vol. 11. N 3. P. 43. doi 10.24959/ ophcj.17.921
- Nizhenkovska I.V., Matskevych K.V., Golovchenko O.V., Golovchenko O.I. // Maced. Pharm. Bull. 2020.
 Vol. 66. Suppl. 1. P. 51. doi 10.33320/maced.pharm. bull.2020.66.03.025
- Tsygankova V.A., Andrusevich Ya.V., Shtompel O.I., Romaniuk O.V., Yaikova M.Yu., Hurenko A.O., Solomyanny R.M., Abdurakhmanova E.R., Klyuchko S.V., Holovchenko O.V., Bondarenko O.M., Brovarets V.S. // Int. J. Med. Biotech. & Genetics 2017. Special Issue S2:002. P. 10. doi 10.19070/2379-1020-SI02002
- 30. Abdurakhmanova E.R., Brusnakov M.Y., Golovchenko O.V., Pilyo S.G., Velychko N.V., Harden E.A., Prichard M.N., James S.H., Zhirnov V.V., Brovarets V.S.//

- Med. Chem. Res. 2020. Vol. 29. P. 1669. doi 10.1007/s00044-020-02593-6
- 31. Semenyuta I.V., Kobzar O.L., Hodyna D.M., Brovarets V.S., Metelytsia L.O. // Heliyon. 2019. Vol. 5. N 4. Article no. e01462. doi 10.1016/j.heliyon.2019. e01462
- 32. Егоров Д.М., Петросян А.А., Питерская Ю.Л., Свинцицкая Н.И., Догадина А.В. // ЖОХ. 2018. Т. 88. Вып. 11. С. 1911; Egorov D.M., Petrosyan A.A., Piterskaya Yu.L., Svintsitskaya N.I., Događina A.V. // Russ. J. Gen. Chem. 2018. Vol. 88. N 11. P. 2435. doi 10.1134/S1070363218110294
- 33. Kafarski P., Lejczak B., Kukhar V.P., Hudson H.R., Aminophosphonic and Aminophosphinic Acids Chemistry and Biological Activity. Chichester: John Wiley & Sons, 2000. P. 407.
- Mucha A., Kafarski P., Berlicki L. // J. Med. Chem.
 Vol. 54. N 17. P. 5955. doi 10.1021/jm200587f
- 35. Caillé F., Buron F., Tóth É., Suzenet F. // Eur. J. Org. Chem. 2011. Vol. 11. P. 2120. doi 10.1002/ejoc.201001691
- 36. Шехаде А., Дидковский Н.Г., Догадина А.В., Ионин Б.И. // ЖОХ. 2004. Т. 74. Вып. 10. С. 1750; Shekhade A., Didkovskii N.G., Dogadina A.V., Ionin B.I. // Russ. J. Gen. Chem. 2004. Vol. 74. N 10. P. 1627. doi 10.1007/s11176-005-0071-y

Synthesis of New 2-Aryl-4-[1,2-bis(dialkoxyphosphoryl)vinyl]-5-ethoxy-1,3-oxazoles

P. A. Zhuravleva, A. I. Kolina, N. I. Svintsitskaya*, and A. V. Dogadina

St. Petersburg State Institute of Technology (Technical University), St. Petersburg, 190013 Russia *e-mail: nsvincickaya@mail.ru

Received July 18, 2021; revised July 28, 2021; accepted July 30, 2021

A series of new substituted phosphonylated 1,3-oxazoles, 2-aryl-4-[1,2-bis(dialkoxyphosphoryl)vinyl]-5-ethoxy-1,3-oxazoles, was obtained by the reaction of ethynyldiphosphonic acid tetramethyl ester with diethyl 2-aroylaminomalonates. The reaction proceeds stereoselectively with the intermediate formation of the corresponding Z-2-aroylamino-2-[1,2-bis(dialkoxyphosphoryl)vinyl]malonates.

Keywords: phosphonylated 1,3-oxazoles, amidomalonates, acetylene diphosphonates

УДК 547.1;547.639.5

ДИХЛОРФОСФАТЫ ОКТА-2-ГИДРОКСИЭТИЛИРОВАННЫХ КАЛИКС[4]РЕЗОРЦИНОВ – ПРЕКУРСОРЫ В СИНТЕЗЕ ВОДОРАСТВОРИМЫХ ФОСФАТОВ И АМИДОФОСФАТОВ НА ПЛАТФОРМЕ КАЛИКС[4]РЕЗОРЦИНА

© 2021 г. Э. М. Гибадуллина a,* , А. Д. Мухаметьянова b , А. Р. Каюпов a , М. А. Пудовик a , А. Р. Бурилов a

^а Институт органической и физической химии имени А. Е. Арбузова, Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук», ул. Академика Арбузова 8, Казань, 420088 Россия ^b Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, 420015 Россия *e-mail: elmirak 1978@mail.ru

Поступило в Редакцию 26 июля 2021 г. После доработки 26 июля 2021 г. Принято к печати 19 августа 2021 г.

Взаимодействие кремнийорганических производных окта-2-гидроксиэтилированных каликс[4]резорцинов с оксихлоридом фосфора и последующий гидролиз полученных хлорангидридов кислот фосфора позволяет синтезировать новые водорастворимые каликс[4]резорцины с восемью фрагментами фосфорной кислоты на верхнем «ободе» молекулы. Синтезированные производные с дихлорфосфатными группами на каликсареновой платформе – удобные прекурсоры для синтеза соответствующих амидов.

Ключевые слова: фосфорилирование, водорастворимый каликс[4]резорцин, фосфаты каликс[4]резоршина

DOI: 10.31857/S0044460X21100176

Водорастворимые макроциклические соединения, обладающие молекулярной полостью, широко применяются при создании супрамолекулярных амфифильных систем [1–6], самоорганизующихся в четко определенные наноструктуры в воде, которые нашли применение в сенсорах [7, 8], органических и неорганических материалах [6, 9, 10], системах доставки лекарств [1, 11, 12]. Сложные эфиры фосфорной кислоты – важные промежуточные звенья в метаболизме углеводов, в образовании нуклеотидов и их сборке в РНК и ДНК, играют ключевую роль в процессах передачи сигналов в клетке. Внутри клетки фосфатная группа обычно служит регулируемой уходящей группой [13, 14]. Соединения фосфора предоставляют широкие

возможности для разработки лекарств, способных проходить через биологические мембраны. Макроциклические соединения с фосфатными и фофонатными фрагментами предложены в качестве систем доставки лекарственных препаратов [12, 15, 16]. Амфифильные каликс[4]арены разработаны в качестве миметиков фосфолипидов [16, 17]. Каликс[4]арены и тиакаликс[4]арены, модифицированные различными производными фосфоновых кислот, ингибируют глутатион-S-трансферазу, АТФазы гладкомышечных клеток, полимеризацию фибрина, представляют собой класс не ковалентных ингибиторов нуклеокапсида с противовирусной активностью [18-21]. В связи с этим синтез водорастворимых соединений с

 $R = C_5H_{11}(\mathbf{a}), C_7H_{15}(\mathbf{6}), C_9H_{19}(\mathbf{B}).$

фосфорными группами, имплантированными на каликсареновую матрицу, — актуальная задача. Ранее были синтезированы новые амфифильные каликс[4]резорцины 1а-в, оксиэтилированные по верхнему ободу и алкилированные по нижнему ободу молекулы [22]. Данные соединения способны регулировать поверхностную активность и каталитический эффект систем при варьировании длины алкильных заместителей на нижнем ободе. Благодаря низкому порогу концентрации агрегативной активности и настраиваемой морфологии каликс[4]резорцины 1а-в имеют дополнительные преимущества по сравнению с другими строительными блоками и могут выступать в качестве систем доставки лекарственных средств.

Нами предложен синтез водорастворимых фосфорсодержащих макроциклов с гибкой периферийной цепью на основе гидроксиэтилированных каликс[4]резорцинов с длинноцепочечными алкильными заместителями на нижнем ободе. Первоначально в синтезе фосфорзамещенных каликс[4]резорцинов был использован так называемый хлорангидридный метод, который предполагает введение в реакционную смесь третичных аминов. Однако при взаимодействии гидроксиэтилированного каликс[4]резорцина с оксихлоридом фосфора в присутствии триэтиламина происходит гидролиз продуктов реакции при их выделении, продукт реакции выделяется только в смеси с солянокислым триэтиламином. Поэтому возникла необходимость

разработать альтернативный метод синтеза фосфорпроизводных без участия основания. Один из подходов к синтезу таких соединений основан на реакциях фосфорилирования соответствующих кремнийорганических эфиров галогенидами фосфора. Силилирование окта(2-гидроксиэтил)замещенных каликс[4]резорцинов 1а-в с длинноцепочечными алкильными заместителями на нижнем ободе проводили в избытке гексаметилдисилазана при нагревании в безводном толуоле. Взаимодействие каликс[4]резорцинов 2а-в с оксихлоридом фосфора происходило по классической схеме с выделением триметилхлорсилана и образованием с высокими выходами соединений За-в с восемью остатками дихлорфосфата (схема 1). Соединения такого типа предполагают много возможностей для дальнейшей функционализации верхнего обода каликс[4]резорцинов.

Гидролиз соединений **3а**—в приводит к образованию соответствующих водорастворимых производных фосфорной кислоты **4а**—в. Из-за сильной ассоциации полученных кислот в воде сигналы в спектрах ЯМР имеют уширенный характер. Для уменьшения межмолекулярной ассоциации нами

были синтезированы натриевые соли **5а**–**в** при действии на кислоты **4а**–**в** карбоната натрия в этаноле (схема 1). Спектры ЯМР ¹Н и ¹³С становятся более информативными. Несмотря на уширенный характер сигналов в спектрах ЯМР ¹Н соединений **5а**–**в** можно наблюдать соответствующие сигналы каликсаренового остова и оксиэтильных фрагментов. Более информативны спектры ЯМР ¹³С.

Для улучшения активности многих лекарственных препаратов применяется стратегия синтеза фосфорамидных пролекарств [14, 23]. На примере соединения **3в** мы изучили возможность введения амидных групп к остаткам фосфорной кислоты на каликсареновой платформе (схема 2). Амид **6в** получен с выходом 75% при взаимодействии хлорангидрида **3в** с диэтиламином при комнатной температуре в безводном толуоле.

Структура и состав синтезированных соединений установлены на основании данных ЯМР 1 Н, 13 С, 31 Р, ИК спектроскопии, масс-спектрометрии (MALDI-TOF/TOF) и элементного анализа.

Таким образом, впервые разработан синтез водорастворимых производных фосфорной кислоты на платформе окта(2-гидроксиэтил)замещенных каликс[4]резорцинов с использованием соответствующих окта(2-дихлорфосфорилоксиэтокси)-производных каликс[4]резорцина. Полученные соединения — хорошие прекурсоры для синтеза макроциклических амидов фосфора.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ¹H, ³¹P записывали на спектрометре Bruker MSL-400 (400.13 и 161.94 МГц соответственно) при 303 К. Спектры ЯМР ¹³С снимали на приборе Bruker Avance-600 с рабочей частотой 150 МГц относительно сигналов остаточных протонов дейтерированного растворителя. ИК спектры регистрировали на спектрометре Bruker Vector-22 в интервале волновых чисел 4000–400 см⁻¹ в таблетках КВг. Масс-спектры (MALDI) регистрировали на масс-спектрометре UltraFlex III ТОF/ТОF в линейном режиме, в качестве матрицы использовали *n*-нитроанилин. Элементный анализ выполняли на приборе Carlo-Erba марки EA 1108.

Синтез гидроксиэтилированных каликс[4]резорцинов **1а**–**в** проведен по методике [22].

Общая методика синтеза соединений 2а-в. К раствору 1 ммоль октакис(2-гидроксиэтил)замещенного каликс[4]резорцина 1а-в в 5 мл безводного толуола при постоянном перемешивании в атмосфере аргона при 40–50°С добавляли по каплям 3-кратный избыток свежеперегнанного гексаметилдисилазана. Реакционную массу выдерживали при кипячении 24 (2а) или 8 ч (2б, в). Растворитель и избыток гексаметилдисилазана удаляли в вакууме, продукт реакции промывали диэтиловым эфиром и сушили в вакууме (2 ч, 20°С, 1 мм рт. ст.). Маслообразные соединения 2а-в хорошо растворимы в полярных органических растворителях.

4,6,10,12,16,18,22,24-Октакис(2-триметилси-локсиэтокси)-2,8,14,20-тетрапентилпентацик-ло[19.3.1.1^{3,7}.1^{9,13}.1^{15,19}]октакоза-1(25),3,5,7(28),9,-11,13(27),15,17,19(26),21,23-додецен (2а). Выход 1.64 г (97%). ИК спектр, v, см $^{-1}$: 1611, 1583 (аром.), 842 (Si-O). Спектр ЯМР 1 H (CDCl $_{3}$), δ , м. д.: 0.17 с [72H, Si(CH $_{3}$) $_{3}$], 0.88 г (12H, CH $_{3}$, $^{3}J_{\text{HH}}$ 6.9 Гц), 1.32 м [24H, (CH $_{2}$) $_{3}$], 1.83 м (8H, CH $_{2}$), 3.80-3.88 уш. м (32H, OC $\underline{\text{H}}_{2}$ С $\underline{\text{H}}_{2}$), 4.51 г (4H, CH, $^{3}J_{\text{HH}}$ 10.8 Гц), 6.37 с (4H, CH $_{\text{Ar}}$), 6.62 с (4H, CH $_{\text{Ar}}$). Спектр ЯМР 13 C (CDCl $_{3}$), δ _C, м. д.: -0.20 к [Si(CH $_{3}$) $_{3}$, $^{1}J_{\text{CH}}$ 118.1 Гц], 14.18 к (CH $_{3}$, $^{1}J_{\text{CH}}$ 123.0 Гц), 22.65 т (CH $_{2}$, $^{1}J_{\text{CH}}$

125.0 Гц), 27.61 т (СН $_2$, $^1J_{\rm CH}$ 125.0 Гц), 32.12 т (СН $_2$, $^1J_{\rm CH}$ 125.0 Гц), 34.83 т (СН $_2$, $^1J_{\rm CH}$ 125.0 Гц), 35.76 д (СНС $_5$ Н $_{11}$, $^1J_{\rm CH}$ 130.0 Гц), 61.45 т (СН $_2$ ОSi, $^1J_{\rm CH}$ 140.0 Гц), 69.83 т (АгОСН $_2$, $^1J_{\rm CH}$ 142.0 Гц), 100.12 д (СН $_{\rm Ar}$, $^1J_{\rm CH}$ 150.0 Гц), 125.15 (С $_{\rm Ar}$), 126.01 д (СН $_{\rm Ar}$, $^1J_{\rm CH}$ 150.0 Гц), 154.51 (С $_{\rm Ar}$ О). Масс-спектр, $\it m/z$: 1720.99 [$\it M$ + Na] $^+$, 1736.68 [$\it M$ + K] $^+$. Найдено, %: С 62.24; Н 9.39; Si 13.17. С $_{88}$ Н $_{160}$ О $_{16}$ Si $_8$. Вычислено, %: С 62.21; Н 9.49; Si 13.23.

4,6,10,12,16,18,22,24-Октакис(2-триметилси-локсиэтокси)-2,8,14,20-тетрагептилпентацик-ло[19.3.1.1^{3,7}.1^{9,13}.1^{15,19}]октакоза-1(25),3,5,7(28),9,-11,13(27),15,17,19(26),21,23-додецен (26). Выход 1.71 г (95%). ИК спектр, v, см $^{-1}$: 1610, 1584 (аром.), 842 (Si $^{-}$ O). Спектр ЯМР 1 H (CDCl $_{3}$), δ , м. д.: 0.15 с [72H, Si(CH $_{3}$) $_{3}$], 0.90 т (12H, CH $_{3}$, $^{3}J_{\text{HH}}$ 7.0 Гц), 1.35 м [40H, (CH $_{2}$) $_{5}$], 1.85 м (8H, CH $_{2}$), 3.72 $^{-}$ 3.85 уш. м (32H, OC $_{2}$ С $_{2}$), 4.55 т (4H, CH, $^{3}J_{\text{HH}}$ 10.7 Гц), 6.39 с (4H, H $_{\text{Ar}}$), 6.65 с (4H, H $_{\text{Ar}}$). Масс-спектр, m/z: 1833.11 [M + Na] $^{+}$, 1849.01 [M + K] $^{+}$, Найдено, %: С 63.54; H 9.72; Si 12.37. С $_{96}$ H $_{176}$ O $_{16}$ Si $_{8}$. Вычислено, %: С 63.66; H 9.80; Si 12.41.

4,6,10,12,16,18,22,24-Октакис(2-триметилси-локсиэтокси)-2,8,14,20-тетранонилпентацик-ло[19.3.1.1^{3,7}.1^{9,13}.1^{15,19}]октакоза-1(25),3,5,7(28),9,-11,13(27),15,17,19(26),21,23-додецен (2в). Выход 1.86 г (97%). ИК спектр, v, см $^{-1}$: 1611, 1583 (аром.), 842 (Si $^{-}$ O). Спектр ЯМР 1 H (CDCl $_{3}$), δ , м. д.: 0.12 с [72H, Si(CH $_{3}$) $_{3}$], 0.87 т (12H, CH $_{3}$, 3 J_{HH} 6.9 Гц), 1.28 м [24H, (CH $_{2}$) $_{7}$], 1.88 м (8H, CH $_{2}$), 3.76 $^{-}$ 3.83 уш. м (32H, OC $_{1}$ 2C $_{2}$ 2), 4.53 т (4H, CH, 3 J_{HH} 10.8 Гц), 6.35 с (4H, H $_{4}$ r), 6.64 с (4H, H $_{4}$ r). Масс-спектр, m 2: 1945.24 [m 4 Na] $^{+}$, 1961.05 [m 5 K $_{1}$ 7 Hайдено, %: C 64.67; H 9.89; Si 11.47. С $_{104}$ H $_{192}$ O $_{16}$ Si $_{8}$. Вычислено, %: C 64.95; H 10.06; Si 11.68.

Общая методика синтеза соединений 3а-в. К раствору 1.0 ммоль соединения 2а-в в 4 мл безводного толуола при перемешивании в атмосфере аргона медленно добавляли 2-кратный избыток оксихлорида фосфора в 2 мл безводного толуола. Реакционную смесь кипятили 16 ч. Растворитель и триметилхлорсилан удаляли в вакууме, продукт реакции промывали 3 раза пентаном и сушили в вакууме (3 ч, 20°С, 1 мм рт. ст.). Маслообразные соединения 3а-в хорошо растворимы в полярных органических растворителях.

4,6,10,12,16,18,22,24-Октакис(2-дихлорфосфорилоксиэтокси)-2,8,14,20-тетрапентилпентацикло[19.3.1.1 3,7 .1 9,13 .1 15,19]октакоза-1(25),3,5,-7(28),9,11,13(27),15,17,19(26),21,23-додецен (3а). Выход 1.97 г (96%). ИК спектр, v, см⁻¹: 1611, 1584 (аром.), 1295 (P=O), 583 (P-Cl). Спектр ЯМР ¹Н (CDCl₃), δ , м. д.: 0.82 т (12H, CH₃, $^{3}J_{HH}$ 6.9 Гц), 1.27 M [24H, (CH₂)₃], 1.81 M (8H, CH₂), 3.80–3.88 уш. м (32H, OC \underline{H}_2 C \underline{H}_2), 4.51 т (4H, CH, ${}^3J_{HH}$ 10.8 Гц), 6.37 с (4Н, Н_{Аг}), 6.62 с (4Н, Н_{Аг}). Спектр ЯМР 13 С (CDCl₃), $\delta_{\rm C}$, м. д.: 13.59 к (CH₃, $^{1}J_{\rm CH}$ 123.9 Гц), 22.12 т (СН₂, ${}^{1}J_{\rm CH}$ 126.1 Гц), 27.36 т $(CH_2, {}^{1}J_{CH} 124.3 \Gamma II), 31.64 т (CH_2, {}^{1}J_{CH} 125.3 \Gamma II),$ 34.1 т (СН₂, ${}^{1}J_{\text{CH}}$ 126.1 Гц), 35.17 д (СНС₅Н₁₁, ${}^{1}J_{\text{CH}}$ 130.4 Гц), 66.63 т (ArOCH₂, ¹J_{CH} 146.4 Гц), 69.84 т $(CH_2OP, {}^1J_{CH}151.1\Gamma II), 99.44 д (CH_{AD} {}^1J_{CH}150.2\Gamma II),$ 126.09 с (C_{Ar}), 128.92 д (CH_{Ar} , ${}^{1}J_{CH}$ 154.8 Γ ц), 153.72 $(C_{Ar}O)$. Спектр ЯМР 31 Р $(CDCl_3)$: δ_P 7.01 м. д. Масс-спектр, m/z: 2078.80 [M + Na] $^+$, 2094.68 [M + K]⁺. Найдено, %: С 37.25; Н 4.01; Сl 27.48; Р 11.95. C₆₄H₈₈Cl₁₆O₂₄P₈. Вычислено, %: С 37.38; Н 4.31; Сl 27.58; P 12.05.

4,6,10,12,16,18,22,24-Октакис(2-дихлорфосфорилоксиэтокси)-2,8,14,20-тетрагептилпентацикло[19.3.1.1^{3,7}.1^{9,13}.1^{15,19}]октакоза-1(25),3,5,7(28),-9,11,13(27),15,17,19(26),21,23-додецен (36). Выход 2.05 г (95%). ИК спектр, v, см $^{-1}$: 1610, 1583 (аром.), 1289 (P=O), 586 (P-Cl). Спектр ЯМР 1 Н (CDCl₃), 8 , м. д.: 0.85 т (12H, 1 CH₃, 3 J_{HH} 7.0 Гц), 1.25 м [40H, (CH₂)₅], 1.76 м (8H, CH₂), 3.78–3.86 уш. м (32H, OCH₂CH₂), 4.54 т (4H, CH, 3 J_{HH} 10.7 Гц), 6.41 с (4H, H_{Ar}), 6.65 с (4H, H_{Ar}). Спектр ЯМР 31 Р (CDCl₃): 8 Р 7.15 м. д. Масс-спектр, m / z : 2191.01 [M + Na] $^{+}$, 2207.18 [M + K] $^{+}$, Найдено, %: С 39.25; Н 4.71; Cl 26.08; Р 11.25. 1 C 2 H₁₀₄Cl₁₆O₂₄P₈. Вычислено, %: С 39.88; Н 4.83; Cl 26.16; Р 11.43.

4,6,10,12,16,18,22,24-Октакис(2-дихлорфосфорилоксиэтокси)-2,8,14,20-тетранонилпентацикло[19.3.1.1^{3,7}.1^{9,13}.1^{15,19}]октакоза-1(25),3,5,7(28),-9,11,13(27),15,17,19(26),21,23-додецен (3в). Выход 2.18 г (96%). ИК спектр, v, см⁻¹: 1608, 1582 (аром.), 1293 (Р=О), 590 (Р–СІ). Спектр ЯМР ¹Н (СDСІ₃), δ , м. д.: 0.88 т (12H, CH₃, ³J_{HH} 7.0 Гц), 1.29 м [56H, (CH₂)₇], 1.83 м (8H, CH₂), 3.80–3.86 уш. м (32H, ОС \underline{H}_2 С \underline{H}_2), 4.53 т (4H, CH, ³J_{HH} 10.6 Гц), 6.42 с (4H, H_{Ar}), 6.67 с (4H, H_{Ar}). Спектр ЯМР ³¹Р (CDCl₃): δ _P 7.12 м. д. Масс-спектр, m/z: 2303.10

 $[M+Na]^+$, 2319.26 $[M+K]^+$ Найдено, %: С 41.96; Н 5.01; Сl 24.68; Р 10.65. С $_{80}$ Н $_{120}$ Сl $_{16}$ О $_{24}$ Р $_{8}$. Вычислено, %: С 42.13; Н 5.30; Сl 24.87; Р 10.86.

Общая методика синтеза соединений 4а-в. К раствору 1.0 ммоль соединения 3а-в в 10 мл абсолютного диоксана добавляли 6 мл воды. Полученную смесь нагревали до 40°С и выдерживали 2 ч. Удаляли растворитель, остаток промывали диэтиловым эфиром и сушили в вакууме (3 ч, 20°С, 1 мм рт. ст.). Получены серые, низкоплавкие вещества, легкорастворимые в воде и практически не растворимые в органических растворителях.

4,6,10,12,16,18,22,24-Октакис(2-дигидроксифосфорилоксиэтокси)-2,8,14,20-тетрапентил-пентацикло[19.3.1.1^{3,7}.1^{9,13}.1^{15,19}]октакоза-1(25),-3,5,7(28),9,11,13(27),15,17,19(26),21,23-додецен (4а). Выход 1.67 г (95%), т. пл. 30–32°С. ИК спектр, v, см⁻¹: 3428 ш, 2345 (РО–Н), 1610, 1584 (аром.), 1265 (Р=О). Спектр ЯМР ³¹Р (D_2O): δ_P –0.63 м. д. Найдено, %: С 43.26; H 5.61; Р 14.02. $C_{64}H_{104}O_{40}P_8$. Вычислено, %: С 43.64; H 5.95; Р 14.07.

4,6,10,12,16,18,22,24-Октакис(2-дигидроксифосфорилоксиэтокси)-2,8,14,20-тетрагептил-пентацикло[19.3.1.1^{3,7}.1^{9,13}.1^{15,19}]октакоза-1(25),-3,5,7(28),9,11,13(27),15,17,19(26),21,23-додецен (46). Выход 1.73 (93%), т. пл. 35–37°С. ИК спектр, v. см⁻¹: 3428 ш, 2345 (РО–Н), 1602, 1582 (аром.), 1243 (Р=О). Спектр ЯМР ³¹Р (D₂O): δ_P –0.65 м. д. Найдено, %: С 45.92; H 6.31; Р 13.11. $C_{72}H_{120}O_{40}P_8$. Вычислено, %: С 46.16; H 6.46; Р 13.23.

4,6,10,12,16,18,22,24-Октакис(2-дигидроксифосфорилоксиэтокси)-2,8,14,20-тетранонил-пентацикло[19.3.1.1^{3,7}.1^{9,13}.1^{15,19}]октакоза-1(25),-3,5,7(28),9,11,13(27),15,17,19(26),21,23-додецен (4в). Выход 1.86 г (94%), т. пл. 37–38 °С. ИК спектр, v. см⁻¹: 3428 ш, 2345 (РО–Н), 1607, 1583 (аром.), 1243 (Р=О). Спектр ЯМР ³¹Р (D₂O), δ , м.д.: –0.67. Найдено, %: С 48.12; H 6.31, Р 12.41. $C_{80}H_{136}O_{40}P_8$. Вычислено, %: С 48.39; H 6.90, Р 12.48.

Общая методика синтеза натриевых солей 5а-в. К раствору 1.0 ммоль соединения **4а-в** в 10 мл этанола добавляли 17.5 ммоль Na₂CO₃. Реакционную массу нагревали до 50°С и выдерживали 2 ч. Удаляли растворитель, остаток промывали диэтиловым эфиром и сушили в вакууме (3 ч, 20°С, 1 мм рт. ст.). Полученные соединения — высокоплавкие кристаллические вещества, хорошо растворимые в воде.

4,6,10,12,16,18,22,24-Октакис(2-диоксифосфорилоксиэтокси)-2,8,14,20-тетрапентилпентацикло[19.3.1.1^{3,7}.1^{9,13}.1^{15,19}]октакоза-1(25),3,5,7(28),9,11,13(27),15,17,19(26),21,23-додецена натриевая соль (5а). Выход 1.78 г (85%), т. пл. >300°С. ИК спектр, v, см⁻¹: 1604, 1594 (аром.), 1293 (P=O). Cπεκτρ ЯМР ¹H (D₂O), δ, м. д.: 0.68 уш. с (12H, CH₃), 1.18 м [24H, (CH₂)₃], 1.71 м (8H, CH₂), 3.72–4.18 уш. м (32H, OC<u>H</u>2C<u>H</u>2), 4.40 уш. с (4H, CH), 6.67 уш. м (8H, H_{Ar}). Спектр ЯМР ¹³С (D_2O) , δ_C , м. д.: 13.94 к $(CH_3, {}^1J_{CH}$ 124.7 Γ ц), 22.17 т (CH₂, ${}^{1}J_{\text{CH}}$ 126.2 Гц), 27.13 т (CH₂, ${}^{1}J_{\text{CH}}$ 125.4 Гц), 32.12 т (CH₂, ${}^{1}J_{\text{CH}}$ 123.6 Гц), 34.82 т (CH₂, ${}^{1}J_{\text{CH}}$ 125.4 Гц), 35.43 д ($H\underline{C}C_5H_{11}$, ${}^1J_{CH}$ 128.0 Гц), 62.79 т (ArOCH₂, ${}^{1}J_{\text{CH}}$ 144.2 Гц), 70.47 т (CH₂OP, ${}^{1}J_{\text{CH}}$ 149.7 Гц), 103.00 д (СН $_{\rm Ap}$ $^1J_{\rm CH}$ 150.2 Гц), 125.91 (C_{Ar}) , 128.10 д $(CH_{Ar}, {}^{1}J_{CH} 153.32 \Gamma \mu)$, 154.87 $(C_{Ar}O)$. Спектр ЯМР 31 Р (D_2 О): δ_P 6.35 м. д. Найдено, %: С 36.09; H 4.08; Na 17.38; P 11.66. C₆₄H₈₈Na₁₆O₄₀P₈. Вычислено, %: С 36.38; Н 4.20; Na 17.41; Р 11.73.

4,6,10,12,16,18,22,24-Октакис(2-диоксифосфорилоксиэтокси)-2,8,14,20-тетрагептилпентацикло[$19.3.1.1^{3,7}.1^{9,13}.1^{15,19}$]октакоза-1(25),3,5,7(28),-9,11,13(27),15,17,19(26),21,23-додецена натриевая соль (56). Выход 2.0 г (80%), т. пл. >300°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1604, 1594 (аром.), 1295 (P=O). Спектр ЯМР 1 H (D₂O), δ , м. д.: 0.57 уш. с (12H, CH₃), 1.01 m [40H, (CH₂)₅], 1.53 m (8H, CH₂), 3.60–4.05 уш. м (32H, OC<u>H</u>₂C<u>H</u>₂), 4.33 уш. с (4H, CH), 6.50 уш. м (4H, H_{Ar}), 7.15 (4H, H_{Ar}). Спектр ЯМР 13 С (D₂O), $\delta_{\rm C}$, м. д.: 13.30 к (СН₃, $^1J_{\rm CH}$ 126.8 Гц), 21.74 т (CH₂, ${}^{1}J_{\text{CH}}$ 126.4 Гц), 26.89 т (CH₂, ${}^{1}J_{\text{CH}}$ 125.4 Гц), 28.23 т (СН₂, ${}^{1}J_{\text{CH}}$ 126.3 Гц), 28.50 т $(CH_2, {}^1J_{CH} 125.7 \Gamma \mu)$, 29.39 т $(CH_2, {}^1J_{CH} 123.8 \Gamma \mu)$, 31.18 т (CH₂, ${}^{1}J_{CH}$ 127.3 Гц), 34.54 д (HCC₇H₁₅, ${}^{1}J_{CH}$ 128.6 Гц), 62.25 т (CH₂OP, ¹J_{CH} 146.8 Гц), 69.91 т (ArOCH₂, ${}^{1}J_{\text{CH}}$ 140.2 Гц), 103.00 д (СН_{Ar}, ${}^{1}J_{\text{CH}}$ 152.1 Гц), 126.02 (C_{Ar}), 126.80 д (CH_{Ar} , $^1J_{CH}$ 153.3 Гц), 154.84 ($C_{Ar}O$). Спектр ЯМР ³¹Р (D_2O): δ_P 6.45 м. д. Найдено, %: C 36.09; H 4.08; Na 17.38; P $11.66.\ C_{64}H_{88}Na_{16}O_{40}P_{8}.\ Вычислено, %: С 36.38; Н$ 4.20; Na 17.41; P 11.73.

4,6,10,12,16,18,22,24-Октакис(2-диоксифосфорилоксиэтокси)-2,8,14,20-тетранонилпентацикло[19.3.1.1^{3,7}.1^{9,13}.1^{15,19}]октакоза-1(25),3,5,-7(28),9,11,13(27),15,17,19(26),21,23-додецена натриевая соль (5в). Выход 1.93 г (83%), т. пл. >300°С. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1608, 1584 ($C_{\rm Ar}$),

1291 (P=O). Спектр ЯМР ¹H (D₂O), δ, м. д.: 0.70 уш. с (12H, CH₃), 1.11 м [56H, (CH₂)₇], 1.60 м (8H, CH₂), 3.70–4.12 yiii. m (32H, OCH₂CH₂), 4.41 yiii. c (4H, CH), 6.57 yiii. M (4H, H_{Ar}), 7.21 (4H, H_{Ar}). Спектр ЯМР 13 С (D₂O), $\delta_{\rm C}$, м. д.: 14.12 к (CH₃, $^1J_{\rm CH}$ 124.3 Γ ц), 22.64 т (CH₂, ${}^{1}J_{\text{CH}}$ 125.3 Γ ц), 27.77 т (CH₂, $^1 J_{\rm CH}$ 123.2 Гц), 29.24 т (СН $_2$, $^1 J_{\rm CH}$ 122.8 Гц), 29.45 т $(CH_2, {}^1J_{CH} 128.6 \Gamma II), 29.84 т (CH_2, {}^1J_{CH} 124.6 \Gamma II),$ 30.32 т (CH₂, ${}^{1}J_{\text{CH}}$ 128.6 Гц), 31.99 т (CH₂, ${}^{1}J_{\text{CH}}$ 126.4 Гц), 35.29 т (СН₂, ${}^{1}J_{\text{СН}}$ 119.9 Гц), 35.61 д $(H\underline{C}C_9H_{19}, {}^1J_{CH}, 124.9 \Gamma II), 63.09 т (CH_2OP, {}^1J_{CH}, 124.9 \Gamma II)$ 144.9 Γ ц), 70.70 т (ArOCH₂, ${}^{1}J_{\text{CH}}$ 143.9 Γ ц), 102.00 д $(CH_{Ar}, {}^{1}J_{CH}, 148.3 \Gamma II), 126.12 (C_{Ar}), 128.57 д (CH_{Ar}, 128.57 d (CH_$ $^{1}J_{\rm CH}$ 145.7 Гц), 155.16 (С $_{\rm Ar}$ О). Спектр ЯМР 31 Р (D₂O): δ_P 6.38 м. д. Найдено, %: С 43.96; Н 5.01; Na 15.67; Р 10.40. $C_{80}H_{120}Na_{16}O_{24}P_8$. Вычислено, %: С 41.11; H 5.17; Na 15.74; P 10.60.

4,6,10,12,16,18,22,24-Октакис[2-бис(N,N-диэтиламино)фосфорилоксиэтокси]-2,8,14,20-тетранонилпентацикло[19.3.1.1^{3,7}.1^{9,13}.1^{15,19}]октакоза-1(25),3,5,7(28),9,11,13(27),15,17,19(26),21,23-додецен (6в). К раствору 1.0 ммоль соединения 3в в 6 мл безводного толуола при перемешивании в атмосфере аргона добавляли по каплям 36.5 ммоль диэтиламина в 2 мл толуола. Реакционную смесь выдерживали при комнатной температуре 2 ч. Полученный осадок солянокислого диэтиламина отфильтровывали, из фильтрата удаляли растворитель. Остаток промывали дистиллированной водой (2×2 мл) и диэтиловым эфиром, продукт сушили в вакууме (3 ч, 20°С, 1 мм рт. ст.). Выход 2.15 г (75%). ИК спектр, v, см⁻¹: 1604, 1593 (аром.), 1295 (P=O), 954 (P–N). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₂), δ, м. д.: 0.62 уш. с (12H, <u>CH</u>₃), 0.87 м (96H, NCH₂<u>CH</u>₃), 1.00 m [56H, (CH₂)₇], 1.58 m (8H, CH₂), 2.82 m (16H, NCH_2CH_3), 3.86–4.05 ym. M (32H, OCH_2CH_2), 4.28 ym. c (4H, CH), 6.12 c (4H, H^A), 6.97 c (4H, H^{B}). Спектр ЯМР ¹³С (CDCl₃), δ_{C} , м. д.: 13.80 к (NCH₂<u>CH₃</u>, ¹J_{CH} 125.8 Гц), 14.06 к (CH₃, ¹J_{CH} 126.2 Гц), 22.42 т (CH₂, ${}^{1}J_{\text{CH}}$ 125.1 Гц), 28.10 т (CH₂, $^{1}J_{\mathrm{CH}}$ 122.9 Гц), 29.24 т (СН $_{2}$, $^{1}J_{\mathrm{CH}}$ 124.7 Гц), 29.84 т $(CH_2, {}^1J_{CH} 124.3 \Gamma II), 29.93 т (CH_2, {}^1J_{CH} 128.4 \Gamma II),$ 30.32 т (CH₂, ${}^{1}J_{\text{CH}}$ 128.0 Гц), 31.82 т (CH₂, ${}^{1}J_{\text{CH}}$ 127.4 Γ ц), 34.47 т (CH₂, $^1J_{\rm CH}$ 126.5 Γ ц), 35.39 д (С 1 , ¹ $J_{\rm CH}$ 133.9 Гц), 39.37 т (N<u>CH</u>₂CH₃, ¹ $J_{\rm CH}$ 136.4 Гц), 62.85 т (ArOCH₂, ${}^{1}J_{\text{CH}}$ 146.7 Гц), 68.21 т (CH₂OP, $^{1}J_{\text{CH}}$ 143.8 Гц), 100.07 д (С 7 , $^{1}J_{\text{CH}}$ 147.3 Гц), 126.05 д (C^4 , ${}^1J_{\text{CH}}$ 152.2 Гц), 127.08 ($C^{2,6}$), 154.55 ($C^{3,5}$).

Спектр ЯМР ³¹Р (CDCl₃): $\delta_{\rm P}$ 17.25 м. д. Массспектр, m/z: 2889.90 [M + Na]⁺, 2905.68 [M + K]⁺, Найдено, %: С 59.97; Н 9.53; N 7.76; Р 8.62. С₁₄₄Н₂₈₀N₁₆O₂₄Р₈. Вычислено, %: С 60.31; Н 9.84; N 7.82; Р 8.64.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Гибадуллина Эльмира Мингалеевна, ORCID. https://orcid.org/0000-0003-2938-7352

Бурилов Александр Романович, ORCID. https://orcid.org/0000-0003-2938-7352

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы выражают благодарность Спектро-аналитическому центру Федерального исследовательского центра «Казанский научный центр РАН» за проведенные исследования.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Hua Y., Lan C., Chenxi H., Shengbo L., Zhichao P., Yuchao L. // Int. J. Nanomedicine. 2020. Vol. 15. P. 5873. doi 10.2147/ijn.s255637
- Supramolecular Amphiphiles / Ed. X. Zhang. Croydon: Royal Society of Chemistry, 2017. P. 171. doi 10.1039/9781788010566
- 3. *Thota B.N.S., Urner L.H., Haag R.* // Chem. Rev. 2016. Vol.116. P. 2079. doi 10.1021/acs.chemrev.5b00417
- Zhou Y., Jie K., Yao Y. // New J. Chem. 2017. Vol. 41.
 P. 916. doi 10.1039/C6NJ03026B
- 5. Bussolati R., Carrieri P., Secchi A., Arduini A., Credi A., Semeraro M. Fontana A. // Org. Biomol. Chem. 2013. Vol. 11. P. 5944. doi 10.1039/c3ob40739j
- Zhu H., Shangguan L., Shi B., Yu G., Huang F. // Mater. Chem. Front. 2018. Vol. 2. P. 2152. doi 10.1039/ C8OM00314A
- 7. *Ji X., Yao Y., Li J., Yan X., Huang F.* // J. Am. Chem. Soc. 2013. Vol. 135. P. 74. doi 10.1021/ja3108559
- Shaban A., Eddaif L. // Electroanalysis. 2021. Vol. 33.
 P. 336. doi 10.1002/elan.202060331

- 9. Cretu C., Maiuolo L., Lombardo D., Szerb E.I., Calandra P. // J. Nanomaterials. 2020. Article ID 5395048. doi:10.1155/2020/5395048
- Yu G., Jie K., Huang F. // Chem. Rev. 2015. Vol. 115.
 P. 7240. doi 10.1021/cr5005315
- 11. Shah M.R., Ali I., Ali H.S., El-Haj B.M., Imran M. Pat. US 10751285 B1 (2020).
- 12. Zheng Z., Geng W.-C., Xu Z., Guo D.-S. // Isr. J. Chem. 2019. Vol. 59. P.913. doi 10.1002/ijch.201900032
- 13. Elliott T.S., Slowey A., Yulin Yeb Y., Conway S.J. // Med. Chem. Commun. 2012. Vol. 3. P. 735. doi 10.1039/c2md20079a
- 14. Wiemer A.J., Wiemer D.F. // Top Curr. Chem. 2015. Vol. 360. P. 115. doi 10.1007/128 2014 561
- 15. *Tian H.-W., Liu Y.-C., Guo D.-S.* // Mater. Chem. Front. 2020. Vol. 4. P. 46. doi 10.1039/c9qm00489k
- 16. James E., Eggers P.K., Harvey A.R., Dunlop S.A., Fitzgerald M., Stubbs K.A., Raston C.L. // Org. Biomol. Chem. 2013. Vol. 11. P. 6108. doi 10.1039/c3ob41178h
- Fujii S., Nishina K., Yamada S., Mochizuki S., Ohta N., Takahara A., Sakurai K. // Soft Matter. 2014. Vol. 10. P. 8216. doi10.1039/c4sm01355g
- 18. Lugovskoy E.V., Gritsenko P.G., Koshel T.A., Koliesnik I.O., Cherenok S.O., Kalchenko O.I., Kalchenko V.I., Komisarenko S.V. // FEBS J. 2011. Vol. 278. P. 1244. doi 10.1111/j.1742-4658.2011.08045.x
- Vovk A.I., Kalchenko V.I., Cherenok S.A., Kukhar V.P., Muzychka O.V., Lozynsky M.O. // Org. Biomol. Chem. 2004. Vol. 2. N 21. P. 3162. doi 10.1039/B409526J.
- Trush V.V., Kharchenko S.G., Tanchuk V.Y., Kalchenko V.I., Vovk A.I. // Org. Biomol. Chem. 2015. Vol. 13. P. 8803. doi10.1039/c5ob01247c
- Humbert N., Kovalenko L., Saladini F., Giannini A., Pires M., Botzanowski T., Cherenok S., BoudierC., Sharma K.K., Real E., Zaporozhets O.A., Cianferani S., Seguin-Devaux C., Poggialini F., Botta M., Zazzi M., Kalchenko V.I., Mori M., Mely Y. // ACS Infect. Dis. 2020. Vol. 6. P. 687. doi 10.1021/acsinfecdis.9b00290
- 22. Pashirova T.N., Gibadullina E.M., Burilov A.R., Kashapov R.R., Zhiltsova E.P., Syakaev V.V., Habicher W.D., Rümmeli M.H., Latypov Sh.K., Zakharova L.Ya., Konovalov A.I. // RSC Adv. 2014. Vol. 4. P. 9912. doi 10.1039/C3RA46146G
- 23. McGuigan C., Bourdin C., Derudas M., Hamon N., Hinsinger K., Kandil S., Madela K., Meneghesso S., Pertusati F, Serpi M., Slusarczyk M., Chamberlain S., Kolykhalov A., Vernachio J., Vanpouille C., Introini A., Margolis L., Balzarin J. // Eur. J. Med. Chemi.2013. Vol. 70. P. 326. doi 10.1016/j.ejmech.2013.09.047

Octacis(2-hydroxyethylated) Calix[4]resorcinarenes Phosphorochloridates As Precursors in Production of Water-Soluble Calix[4]resorcinarene and Phosphoramidates

E. M. Gibadullina^{a,*}, A. D. Mukhamet'yanova^b, A. R. Kaupov^a, M. A. Pudovik^a, and A. R. Burilov^a

^aArbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry, Federal Research Center "Kazan Scientific Center of the Russian Academy of Sciences", Kazan, 420088 Russia ^bKazan National Research Technological University, Kazan, 420015 Russia *e-mail: elmirak 1978@mail.ru

Received July 26, 2021; revised July 26, 2021; accepted August 19, 2021

The reactions of organosilicon derivatives of octa-2-hydroxyethylated calix[4]resorcinarenes with phosphoryl trichloride and the subsequent hydrolysis of the resulting phosphorochloridates provides new water-soluble calix[4]resorcinarenes containing eight phosphorus acid fragments. It was shown that phosphorodichloridates derivatives on a calixarene platform are convenient precursors for the synthesis of phosphoramidates.

Keywords: phosphorylation, water-soluble calix[4] resorcinarene, phosphates, phosphorochloridate, phosphoramidate

УДК 546.03:541.49

КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ И КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИЕ СВОЙСТВА N,N-БИС(КАРБОКСИМЕТИЛ)-О,O'-ДИИЗОПРОПИЛАМИНОМЕТИЛФОСФОНАТА

И. И. Мирзаянов*, А. Р. Гарифзянов, Ф. В. Девятов

Казанский федеральный университет, ул. Кремлевская 18, Казань, 420008 Россия *e-mail: ildar4016@mail.ru

Поступило в Редакцию 5 августа 2021 г. После доработки 15 августа 2021 г. Принято к печати 17 августа 2021 г.

Методом рН-метрического титрования определены константы диссоциации и константы устойчивости комплексов N,N-бис(карбоксиметил)-O,O'-диизопропиламинометилфосфоната с щелочноземельными и переходными металлами. Проведен сравнительный анализ полученных констант устойчивости с аналогичными комплексами иминодиуксусной и нитрилотриуксусной кислот. Установлено, что исследуемый лиганд по сравнению с иминодиуксусной кислотой образует более прочные комплексы с ионами щелочноземельных металлов и менее прочные с ионами переходных металлов, а также менее прочные комплексы, чем нитрилотриуксусная кислота, со всеми исследуемыми катионами.

Ключевые слова: комплексоны фосфорорганические, аминофосфонаты, кислотно-основные свойства, константы устойчивости комплексов, корреляционный анализ

DOI: 10.31857/S0044460X21100188

Среди большого числа лигандов особого внимания заслуживают иминодиуксусная (H₂ida) и нитрилотриуксусная (H₃nta) кислоты и их разнообразные производные, в том числе содержащие фосфорорганические группировки [1]. Такие комплексоны находят широкое применение во многих отраслях: теплоэнергетике, нефтегазовой промышленности (в качестве ингибиторов солеотложения) [2], сельском хозяйстве (в качестве листовой и корневой подкормке растений) [3], медицине (антидоты при отравлении тяжелыми металлами, регуляторы минерального обмена, антибактерицидные и антивирусные препараты, противоаллергенные и диагностические средства) [4].

По сравнению с H_2 ida, H_3 nta образует более прочные комплексы благодаря своей высокой дентатности. Данное свойство обусловливает ее пре-

имущественное применение, однако из-за плохой растворимости в воде (0.1338 г/100 мл H_2O при 5°C) [1] использование H_3 пта в некоторых случаях затруднено. Но, несмотря на сравнительно низкую устойчивость комплексонатов, H_2 ida представляет интерес из-за наличия в структуре вторичной аминогруппы, что позволяет использовать ее как полупродукт в синтезе высокодентатных лигандов, таким образом существенно расширяя круг потенциальных комплексонов.

Все вышесказанное обусловливает интерес к поиску новых комплексонов и исследованию их химических и биологических свойств. Так, проводя фосфорилирование H_2 ida по атому азота, можно увеличить потенциальную дентатность лиганда. Раннее нами была разработана методика и осуществлен синтез N_1 N-бис(карбоксиме-

Схема 1.

HOOC NH COOH HOOC N COOH HOOC N COOH
$$H_2$$
ida H_3 nta H_2 L

тил)-O,O'-диизопропиламинометилфосфоната (H_2L) [5]. Это соединение интересно тем, что содержит в своей структуре прототропный фрагмент комплексона — аминодикарбоновой кислоты, и нейтральную фосфонатную группу. Структуры H_2 ida, H_3 nta и H_2L представлены на схеме 1.

Методом рН-метрического титрования калиевой соли H_2L были определены константы диссоциации в воде. Обозначения констант равновесий, рекомендованные IUPAC [6], приведены в табл. 1. В табл. 2 приведены значения констант диссоциации фосфоната H_2L , а также константы диссоциации для H_2 ida и H_3 nta [7].

Значения первых констант диссоциации pK_{H+H_2L} и pK_{H+HL} для H_2 ida, H_3 nta и H_2L близки, что объясняется значительной удаленностью электроноакцепторной фосфорильной группы от карбоксильных групп. Наряду с этим значение последней константы диссоциации pK_{H+L} , соответствующей депротонированию азота аминогруппы, для H_2L существенно более низкое по сравнению аналогичными константами для H_2 ida и H_3 nta. Этот факт хорошо согласуется с полученными ранее в нашей

Таблица 1. Обозначение констант равновесий, используемых в работе

Равновесие ^а	Обозначение
$H_4L = H + H_3L$	pK_{H+H_3L}
$H_3L = H + H_2L$	$pK_{H^{+}H_{2}L}$
$H_2L = H + HL$	$pK_{ m H+HL}$
HL = H + L	$pK_{ m H+L}$
$M + l(H_nL) = [M(H_nL)_l]$	$\lg K_{\mathrm{M+l}(\mathrm{H}_n\mathrm{L})}$
M + L = [ML]	$\lg K_{ ext{M+L}}$

а Заряды опущены.

группе данными о понижении основности аминогрупп в α-аминофосфорильных соединениях [8].

Также методом рН-метрического титрования были изучены комплексообразующие свойства H_2L в водном растворе с щелочноземельными и переходными металлами при соотношении $H_2L:M^{2+}=1:1$ и 2:1. Функции образования для комплексов переходных металлов приведены на рис. 1. На основании полученных данных с помощью метода математического моделирования были рассчитаны константы устойчивости $(\lg K_{M+l(H_nL)})$ комплексов металлов с H_2L (табл. 3)

В системах $H_2L:M^{2+} = 1:1$ для щелочноземельных металлов наблюдается тенденция к изменению констант устойчивости, схожая для комплексов $[Mnta]^-$: $Mg^{2+} < Ca^{2+} > Sr^{2+} > Ba^{2+}$. Комплексообразование в таких системах начинается в кислой области с образованием форм [M(HL)]⁺, доля которых не превышает 15%. Следует отметить комплексообразование с ионами Ва²⁺, для которых фиксируется накопление не только моно-, но и дипротонированной формы комплекса [Ва(H₂L)]²⁺ в сильнокислых средах. При рН > 4 доминирующей формой становится форма [ML], однако вследствие низких величин констант устойчивости связывание металла в комплексные частицы неэффективно: в нейтральной области рН в растворе присутствуют свободные ионы металла и лиганда. Накопление форм, содержащих два лиганда в координационной сфере, не наблюдается.

Иная картина наблюдается при комплексообразовании с ионами переходных металлов. В кислой области рН происходит накопление как протонированной формы $[M(HL)]^+$ (в меньшей степени), так и депротонированной [ML] (преимущественно). При рН > 3 содержание протонированной формы незначительно, при этом начинает накапливаться форма $[ML_2]^{2-}$. Особого внимания заслуживает

Таблица 2. Константы диссоциации H_2 ida, H_3 nta [7] и H_2 L

рK	H ₂ ida ^a	H ₃ nta ⁶	H ₂ L ^B
pK_{H+H_3L}	_	1.0 ± 0.2	_
pK_{H+H_2L}	1.8±0.1	1.80±0.10	1.48±0.02
$pK_{ ext{H+HL}}$	2.60±0.05	2.52±0.09	2.47±0.03
$pK_{\mathrm{H+L}}$	9.34±0.06	9.67±0.08	6.03±0.03

 $^{^{\}rm a}$ I 0.1 моль/л (NaClO₄), T 25°C.

Таблица 3. Константы устойчивости ($\lg K_{\mathrm{M+l}(\mathrm{H}_{n}\mathrm{L})}$) комплексов $\mathrm{H}_{2}\mathrm{ida}$, $\mathrm{H}_{3}\mathrm{nta}$ и $\mathrm{H}_{2}\mathrm{L}$ с металлами

M^{2+}	Форма ^а	H₂ida ⁶	H ₃ nta ⁶	H_2L^r
Mg^{2+}	MHL			0.99±0.08
	ML	2.98 [7]	5.50±0.03 [7]	2.22±0.04
Ca^{2+}	MHL			1.30±0.05
	ML	2.59[7]	6.44±0.05 [7]	3.47±0.04
Sr^{2+}	MHL			1.13±0.05
	ML	2.23 [1]	4.99±0.02 [7]	2.58±0.03
$\mathrm{Ba^{2+}}$	MH_2L			1.70±0.09
	MHL			1.80±0.09
	ML	1.67[1]	4.81±0.02 [7]	2.49±0.05
Mn^{2+}	MH_2L			2.31±0.10
	ML	4.72 [7]	7.44 [1]	3.76±0.09
	$M(HL)_2$			3.4 ± 0.30
	ML_2	7.82 [7]	10.99 [1]	6.97±0.06
Co^{2+}	MHL			2.06±0.03
	ML	6.96±0.02 [7]	10.38 [1]	6.19±0.04
	M(OH)L			15.33±0.07
	ML_2	12.30±0.07 [7]	14.39 [1]	10.61±0.06
Ni^{2+}	MHL			1.99±0.09
	ML	8.3±0.4 [7]	11.53 [1]	7.27±0.03
	ML_2	$14.5 \pm 0.4 [7]$	16.42 [1]	12.34±0.06
Cu^{2+}	MHL			3.78±0.07
	ML	10.56±0.05 [7]	12.96 [1]	8.82±0.06
	$M(HL)_2$			6.82±0.08
	ML_2	16.4±0.2 [7]	17.43 [1]	11.58±0.10
Zn^{2+}	MHL			1.21±0.09
	ML	7.15±0.09 [7]	10.67 [9]	6.30±0.03
	$M(HL)_2$			4.40±0.06
	ML_2	12.4±0.1 [7]	14.28 [9]	9.57±0.06
Cd^{2+}	MHL			1.32±0.06
	ML	5.48±0.04 в [10]	9.80 [9]	5.31±0.03
	$M(HL)_2$			3.15±0.08
	ML_2	9.72±0.10 ^B [10]	14.58 [9]	9.24±0.06

^а Заряды опущены.

^б *I* 0.1 моль/л (KNO₃), *T* 25°C.

^в *I* 0.2 моль/л (KNO₃), *T* 25°C.

^б *I* 0.1 моль/л (KNO₃), *T* 25°C.

^в *I* 0.5 моль/л (NaClO₄), *T* 25°C.

г I 0.2 моль/л (KNO₃), T 25°C.

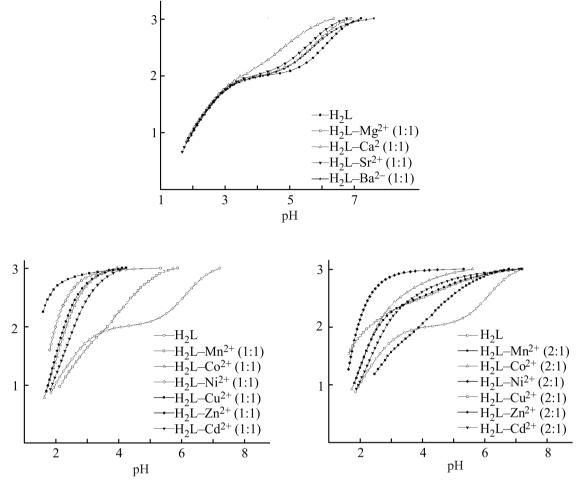


Рис. 1. Функции образования для систем H_2L-M^{2+} для щелочноземельных и переходных металлов (1:1 и 2:1).

комплексообразование в системе H_2L – Mn^{2+} , где наблюдается слабое связывание металла в комплексные формы из-за низкой склонности марганца к координации по атому азота, а также значительное накопление дипротонированной формы $[MnH_2L]^{2+}$ в области pH < 4, а форма $[MnHL]^+$, присутствующая во всех системах переходных металлов, отсутствует. В этом отношении поведение иона марганца(II) похоже на щелочноземельные металлы.

В системах $H_2L:M^{2+}=2:1$ с участием переходных металлов комплексообразование начинается с образования протонированных и депротонированной форм как с одной, так и двумя частицами лиганда в координационной сфере. По мере увеличения pH среды доля форм $[ML_2]^{2-}$ возрастает, а форм [ML] – уменьшается. При pH > 5 в пода-

вляющем большинстве случаев форма $[ML_2]^{2-}$ становится доминирующей. Для иллюстрации на рис. 2 приведено мольно-долевое распределение комплексных форм для систем H_2L-Ca^{2+} (1:1), H_2L-Co^{2+} (2:1).

В целом закономерности в изменениях констант устойчивости комплексов в ряду исследуемых металлов свидетельствуют о том, что лиганд H_2L проявляет в процессах комплексообразования большее сходство с H_3 nta, чем с H_2 ida, а также является косвенным свидетельством того, что фосфорильная группа принимает участие в комплексообразовании. Однако рост устойчивости комплексов состава [ML] наблюдается только для щелочноземельных ионов. Это связано образованием дополнительного пятичленного хелатного цикла через кислород фосфорильной группы. Для

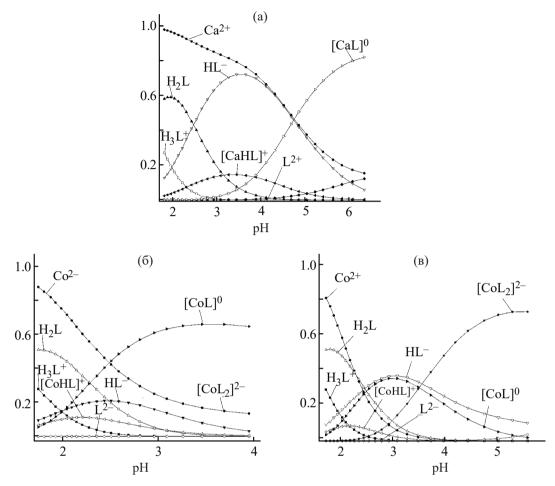


Рис. 2. Долевое распределение форм для H_2L — Ca^{2+} (1:1), H_2L — Co^{2+} (1:1, 2:1). $[H_2L] = 0.015$ моль/л, $[Ca^{2+}] = 0.014$ моль/л (a); $[H_2L] = 0.015$ моль/л, $[Co^{2+}] = 0.014$ моль/л (б); $[H_2L] = 0.020$ моль/л, $[Co^{2+}] = 0.010$ моль/л (в).

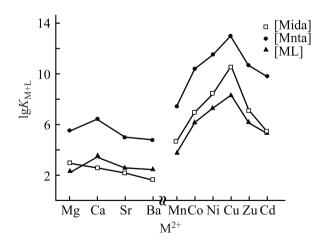
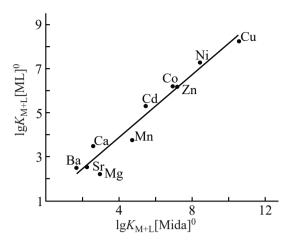


Рис. 3. Изменение констант устойчивости депротонированных комплексов состава [ML] в ряду исследуемых металлов.

переходных металлов большое влияние в комплексообразовании с комплексонами оказывает основность аминогруппы. В исследуемом лиганде наблюдается снижение устойчивости комплексов по сравнению с иминодиуксусной кислотой из-за снижения основности атома азота более чем на 3 порядка, и вклад дополнительного хелатного цикла нивелируется более слабой координацией аминогруппы. Соотношение между константами устойчивости комплексов для H_2 ida, H_3 nta и H_2 L представлено на рис. 3.

Важно установить, каким образом внедрение или замена карбоксильной группы на фосфорильную влияет на константы устойчивости комплексов соответствующих аминополикарбоновых кислот. Для выявления закономерностей



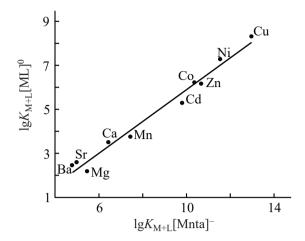


Рис. 4. Корреляция между константами устойчивости депротонированных комплексов $[Mida]^0 - [ML]^0$ и $[Mnta]^- - [ML]^0$.

в комплексообразующих свойствах исследуемых лигандов был использован принцип линейности свободных энергий. Данный подход базируется на экспериментальных данных и изначально был разработан для предсказания химических и физических свойств органических молекул, а позже успешно применен для реакций комплексообразования, который может свидетельствовать о неко-

$$\lg K_{M+L}[ML]^0 = 1.021 + 0.7115 \lg K_{M+L}[Mida]^0;$$

$$R = 0.9730,$$
(1)

$$\lg K_{M+L}[ML]^0 = -1.327 + 0.7219 \lg K_{M+L}[Mnta]^-;$$

$$R = 0.9947.$$
 (2)

тором подобии образующихся комплексов среди серии структурно схожих лигандов, а также помогает прогнозировать константы устойчивости для различных металлов [11–13].

Были построены корреляционные зависимости $\lg K_{M+L} [\mathrm{Mida}]^0 - \lg K_{M+L} [\mathrm{ML}]^0$ и $\lg K_{M+L} [\mathrm{Mnta}]^- - \lg K_{M+L} [\mathrm{ML}]^0$ (рис. 4). Между двумя этими величинами наблюдается хорошая зависимость с коэффициентами корреляции R 0.9730 и 0.9947 соответственно для доверительной вероятности P 0.95 (1), (2). Лучшую корреляцию с нитрилотриуксусной кислотой можно связать с близостью структуры комплексов и термодинамики комплексообразования H_2L и H_3 nta.

Таким образом, исследовано комплексообразование нового фосфорорганического лиганда –

N,N-бис(карбоксиметил)-О,О'-диизопропиламинометилфосфоната. Установлено, что исследуемый лиганд образует более прочные комплексы с ионами щелочноземельных металлов и менее прочные с ионами переходных металлов по сравнению с иминодиуксусной кислотой.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Потенциометрические измерения проводили на приборе ЭКСПЕРТ-001 с комбинированным стеклянным электродом ЭСК-10603 с точностью 0.001 ед. рН (погрешность ±0.005 ед. рН) в атмосфере аргона. рН-Метр калибровали по стандартным водным буферным растворам в интервале 1.65–6.86. Температуру рабочих растворов поддерживали с помощью термостата на уровне 25.0±0.1°С.

Раствор HNO₃ (титрант) готовили путем двухэтапного разбавления концентрированной HNO₃. Концентрацию устанавливали потенциометрическим титрованием стандартным раствором 0.05000 моль/л $Na_2B_4O_7$. Концентрацию ионов металлов в исходных растворах определяли стандартными методиками [14] с помощью 0.1000 моль/л раствора трилона Б.

Значения констант диссоциации лиганда и констант устойчивости комплексов были рассчитаны из данных рН-метрического титрования средней калиевой соли при постоянной ионной силе $0.2\,$ моль/л (KNO $_3$). Начальные концентрации металла и лиганда составляли $\sim (1.5-2)\times 10^{-2}\,$ моль/л.

Титрование проводилось стандартизированным раствором HNO_3 , содержащим соответствующее количество фонового электролита для доведения значения ионной силы раствора до 0.2 моль/л. Функцией образования в этом методе является функция Бьеррума \tilde{n} (количество молей оттитрованных ионов водорода, отнесенных к 1 молю лиганда).

Математическую обработку данных проводили с использованием программы CPESSP [15]. Программа позволяет производить расчет равновесного состава (прямая задача) при заданных общих значениях концентраций реагирующих компонентов, рН и констант устойчивости образующихся в системе комплексов, а также решать обратную задачу, которая заключается в расчете констант равновесий по данным различных физико-химических метолов.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Мирзаянов Ильдар Ирекович, ORCID: https://orcid.org/0000-0002-4204-201X

Гарифзянов Айрат Ризванович, ORCID: http://orcid.org/0000-0002-6613-8788

Девятов Федор Владимирович, ORCID: http://orcid.org/0000-0002-2985-1920

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 20-33-90235).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Дятлова Н.М., Темкина В.Я., Попов К.И.* Комплексоны и комплексонаты металлов. М.: Химия, 1988. 544 с.

- 2. *Кропачева Т.Н., Шадрин А.В., Батуева Е.В., Корнев В.И.* // Вестн. Технол. унив. 2018. Т. 21. Вып. 6. С. 92.
- 3. Скворцов С.С., Васильев А.С., Яковлева С.В., Лесных П.А., Чумакова Е.Н. // Усп. совр. естествозн. 2018. Т. 12. Вып. 2. С. 315.
- 4. *Семенов Д.И., Трегубенко И.П.* Комплексоны в биологии и медицине. Свердловск: УНЦ АН СССР, 1984 г. 280 с.
- 5. Гарифзянов А.Р., Петров С.Н., Шурыгин И.Д., Ившин К.А., Катаева О.Н., Черкасов Р.А. // ЖОХ. 2017. Т.87. Вып. 2. С. 349; Garifzyanov A.R., Petrov S.N., Shurygin I.D. Ivshin K.A., Kataeva O.N., Cherkasov R.A. // Russ. J. Gen. Chem. 2017. Vol. 87. N 2. P. 362. doi 10.1134/S1070363217020372
- Nancollas G.H., Tomson M.B. // Pure Appl. Chem. 1982.
 Vol. 54. N 12. 2675. doi 10.1351/pac198254122675
- 7. *Martell A.E., Smith R.M.* Critical Stability Constants. New York: Plenum Press, 1974. Vol. 1. P. 469.
- 8. Черкасов Р.А., Гарифзянов А.Р., Девятов Ф.В., Курносова Н.В., Рахмаева А.И., Давлетиин Р.Р. // ЖОХ. 2012. Т. 82. Вып. 9. С. 1435; Cherkasov R.A., Garifzyanov A.R., Devyatov F.V., Kurnosova N.V., Rahmaeva A.I., Davletshin R.R. // Russ. J. Gen. Chem. 2012. Vol. 82. N 9. P. 1492. doi 10.1134/ S107036321209006X
- Anderegg G. // Pure Appl. Chem. 1982. Vol. 54. N 12.
 P. 2693. doi 10.1351/pac198254122693.
- Stella R., Ganzerli Valentini M.T. / Anal. Chim. Acta. 1983. Vol. 152. P. 191. doi 10.1016/s0003-2670(00)84908-9
- Dimmock P.W., Warwick P., Robbins R.A. // Analyst. 1995. Vol. 120. N 8. P. 2159. doi 10.1039/ AN9952002159
- Cabaniss S.E. // Environ. Sci. Technol. 2008. Vol. 42.
 N 14. P. 5210.
- Carbonaro R.F., Atalay Y.B., Di Toro D.M. // Geochim. Cosmochim. Acta. 2011. Vol. 75. N 9. P. 2499. doi 10.1016/j.gca.2011.02.027
- 14. Шварценбах Γ ., Флашка Γ . Комплексонометрическое титрование. М.: Химия, 1970. 360 с.
- 15. *Сальников Ю.И., Глебов А.Н., Девятов Ю.И.* Полиядерные комплексы в растворах. Казань: КГУ, 1989. 288 с.

Acid-Base and Complexing Properties of 2,2'-{[(Diisopropoxyphosphoryl)methyl]azanediyl}diacetic Acid

I. I. Mirzayanov*, A. R. Garifzyanov, and F. V. Devyatov

Kazan Federal University, Kazan, 420008 Russia *e-mail: ildar4016@mail.ru

Received August 5, 2021; revised August 15, 2021; accepted August 17, 2021

Acid-base properties of 2,2'-{[(diisopropoxyphosphoryl)methyl]azanediyl}diacetic acid and its complexing ability towards alkaline-earth and transition metals were studied by the potentiometric titration method. The comparison of new complexone properties with iminodiacetic and nitrilotriacetic acids was accomplished using the Linear Free Energy Relationships principle. It was found that the ligand, in comparison with iminodiacetic acid, forms stronger complexes with alkaline earth metal ions and less strong complexes with transition metal ions, as well as less strong complexes than nitrilotriacetic acid with all the investigated cations.

Keywords: complexones organophosphorous, aminophosphonates, acid-base properties, complexation, stability constants, correlation analysis

УДК 547.796.1:541.118:541.49

ТРИПОДАЛЬНЫЙ ФОСФИНОКСИДНЫЙ ЛИГАНД С ТЕТРАЗОЛЬНЫМИ ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ ГРУППАМИ

© 2021 г. Т. В. Баулина*, И. Ю. Кудрявцев, О. В. Быховская, М. П. Пасечник, Л. В. Аникина, А. В. Вологжанина, В. А. Кочмарик, В. К. Брель

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 31 июля 2021 г. После доработки 31 июля 2021 г. Принято к печати 19 августа 2021 г.

Алкилированием три-(2-гидроксифенил)фосфиноксида 4-бромбутиронитрилом получен тринитрил $[2\text{-NC}(CH_2)_3\text{OC}_6\text{H}_4]_3\text{PO}$, структура которого установлена рентгеноструктурным анализом. Концевые CN группы полученного нитрила превращены в тетразольные циклы клик-реакцией с образованием нового гибридного триподального пропеллерного лиганда — трис $\{2\text{-}[3'\text{-}(\text{тетразол-}5''\text{-}ил)$ пропокси]фенил)фосфиноксида. Получены палладиевые комплексы данного лиганда и его короткоцепного аналога — трис[2-(тетразол-5'-илметокси)фенил]фосфиноксида. Изучена цитотоксичность данных лигандов и их палладиевых комплексов.

Ключевые слова: тетразольные триподальные лиганды, комплексы с Pd(II), кристаллическая структура

DOI: 10.31857/S0044460X2110019X

Соединения, содержащие тетразольные фрагменты, представляют большой интерес для координационной химии как лиганды для ионов металлов [1–3] и структурные элементы для конструирования новых материалов: координационных полимеров [4, 5] металлоорганических сеток (metal-organic frameworks, MOFs) [6], энергетических материалов [7], суперконденсаторов [8], спин-кроссоверов [9, 10].

В литературе описано несколько триподальных лигандов с тетразольными подвесками [5, 6, 8, 11–13]. Их комплексы с *d*- и *f*-элементами были предложены в качестве светоизлучающих материалов [1, 2] и контрастных агентов [14].

В то же время тетразолы имеют особое значение для медицинской химии, поскольку они проявляют широкий спектр биологической активности, хотя и не встречаются в природе [15]. Тетразолы являются биоизостерами карбоновой кислоты и метаболически устойчивы ко многим биологиче-

ским превращениям [16]. Тетразолы проявляют антиангиогенную [17], антибактериальную [18], антираковую [19, 20], фунгицидную [21], противомалярийную [22], противотуберкулезную [23], антивирусную [24] активность.

Использование трифенилфосфиноксидного фрагмента как структурного ядра триподального лиганда может благоприятствовать комплексообразованию с ионами металлов [25–29]. Сочетание фрагмента Р=О и тетразольных функциональных групп в гибридных лигандах предоставляет подход к новым соединениям, перспективным в качестве лигандов и биологически активных молекул.

Целью настоящей работы является синтез гибридного лиганда 1, содержащего центральное фосфиноксидное ядро и боковые тетразольные группы, и изучение его свойств, в частности цитотоксичности по отношению к опухолевым клеткам как самого лиганда, так и его палладиевого комплекса. Также было интересно сравнить лиганд 1 с

Схема 1.

$$\begin{array}{c|cccc}
N & O & & & & & & \\
N & & & & & & & \\
N & & & & & & & \\
N & & & & & & & \\
N & & & & & & \\
\end{array}$$
PO
$$\begin{array}{c|cccc}
N & & & & & & \\
N & & & & & & \\
\end{array}$$
PO
$$\begin{array}{c|cccc}
N & & & & & & \\
N & & & & & \\
\end{array}$$

Схема 2.

OH
PO
$$R_2CO_3$$
, $DM\Phi A$, Δ

N
 R_2CO_3 , $DM\Phi A$, Δ

N
 R_2CO_3 , $DM\Phi A$, Δ
 R_2CO_3 , Δ

1

его аналогом **2** с более коротким линкером опубликованным нами ранее [Быховская О.В. и др., ЖОХ, 2019, 89, № 12] (схема 1).

Целевой лиганд 1 был получен в две стадии по следующей схеме. На первой стадии реакцией фосфиноксида 3 [30] с 4-бромбутиронитрилом в присутствии K_2CO_3 в безводном ДМФА был получен трис[2-(3'-цианопропокси)фенил]фосфиноксид 4 с выходом 96.2% (схема 2). Соединение было выделено в виде белого кристаллического порошкообразного вещества, хорошо растворимого в органических растворителях (CH_2Cl_2 , $CHCl_3$, ДМФА, ДМСО и др.).

Состав и строение полученного тринитрила 4 подтверждены данными элементного анализа, ИК и ЯМР (1 H, 13 C и 31 P) спектроскопии. В ИК спектре соединения 4 наблюдаются полосы $v(C\equiv N)$ при 2241 см $^{-1}$ и v(P=O) при 1176 см $^{-1}$. В спектре ЯМР 1 H раствора в CDCl $_{3}$ наблюдаются сигналы метиленовых протонов линкера в виде триплетов или

квинтетов в области 1.6—4.1 м. д. Сигналы фенильных протонов центрального трифенилфосфиноксидного ядра имеют химические сдвиги и мультиплетности типичные для соединений этой серии [31] и проявляются в виде дублетов и триплетов при 6.8—7.7 м. д. В спектре ЯМР 13 С имеются синглетные сигналы метиленовых групп линкера в области 13—66 м. д. и СN-группы при 119.3 м. д. Сигналы атомов углерода трифенилфосфиноксидного ядра проявляются в виде дублетов в области 111—161 м. д. с характерными константами спин-спинового взаимодействия J_{PC} от 1.7 до 111.2 Гц. В спектре ЯМР 31 Р имеется синглет с химическим сдвигом 28.1 м. д. типичным для триарилфосфиноксидов.

Молекулярное строение трис[2-(3'-цианопропокси)фенил]фосфиноксида **4** окончательно установлено методом рентгеноструктурного анализа (рис. 1). Некоторые длины связей приведены в табл. 1. Молекула фосфиноксида **4** имеет асимметричную конформацию, в которой два из трех

орто-заместителей расположены по ту же сторону, что и группа Р=О по отношению к углеродным атомам РОС₃-фрагмента, а третий заместитель направлен в противоположную сторону. Угол $O^{1}P^{1}C^{22}O^{4}$, соответствующий заместителю, расположенному на противоположной стороне от фосфиноксидной группы равен -172.2(1)°, а два других заместителя находятся по ту же сторону, что и группа Р=О, и образуют углы ОРСО от 38.6(1) до 64.8(1)°. В ранее описанных трис(тетразолах) и трис(алканолах) [31] конформация молекулы дополнительно стабилизирована двумя связями С-Н · · · О(Р). В молекуле соединения 4 также имеются две внутримолекулярные связи О-Н · · · О(Р) двух заместителей, расположенных по ту же сторону, что и группа Р=О (рис. 1). Длины связей и углы имеют обычные значения для фосфорилтрис(2,1-фенилен)оксиалкенов, опубликованных ранее [27, 29, 31–33].

На второй стадии тринитрил **4** был введен в реакцию с NH_4N_3 полученным *in situ* из NH_4Cl и NaN_3 , в результате чего был получен лиганд **1** с выходом 74.2% (схема 2). Его строение установлено методами ИК, КР и ЯМР (1H , ^{13}C , ^{31}P) спектроскопии. Трис([2-(тетразол-5′-илметокси)фенил]фосфиноксид **2** был получен нами ранее [Быховская О.В. и др., ЖОХ, 2019, т. 89, № 12] тем же методом, что и соединение **1** из соответствующего цианопроизводного [25].

ИК и КР спектры лиганда 1 были сопоставлены с ранее описанными спектрами лиганда 2 известного строения (табл. 2). ИК спектр соединения 1 не содержит полос исходного тринитрила **4** при 2241 см⁻¹ [ν (C \equiv N)] и 1176 см⁻¹ [ν (P \equiv O)]. Вместо этого спектр содержит полосу v(Р=О) при 1086 см^{-1} , как и для лиганда **2**, которая соответствует фосфорильной группе, вовлеченной в бифуркатную водородную связь В области колебаний v(NH) спектр соединения 1 аналогичен спектру соединения 2. Следует отметить, что спектр раствора лиганда 1 в ДМСО- d_6 содержит не только полосу v(Р=О), соответствующую фосфорильной группе, связанной одной водородной связью (1157 cm^{-1}) , и, в отличие от лиганда **2**, полосу свободной группы $P=O(1185 \text{ cm}^{-1})$. Эта особенность может быть связана с большей длиной, что придает более высокую мобильность подвескам.

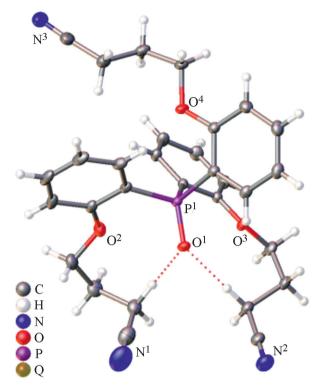


Рис. 1. Общий вид молекулы трис[2-(3'-цианопропокси)фенил]фосфиноксида **4** (CCDC 2085004) в представлении атомов в виде тепловых эллипсоидов (p 50%). Внутримолекулярные взаимодействия С–H···O обозначены *пунктирными* линиями.

Отнесение частот колебаний колец основано на данных расчета частот и форм нормальных колебаний 5-замещенных тетразолов [34]. Полосы поглощения в области 1600-1400 см $^{-1}$, относящиеся в основном к колебаниям v(C=N) и v(N=N), в спектрах соединений 1 и 2 перекрываются интенсивными полосами феноксигрупп и не могут быть надежно определены. Полоса при 1480 см $^{-1}$ в спектре лиганда 1 (табл. 2)

Таблица 1. Некоторые длины связей и углы в молекуле соединения **4**

Связь	d, Å	Угол связи	ω, град
P=O	1.4943(8)	$O^1P^1C^2O^2$	-65.0(1)
P-C	1.807(1)-1.809(1)	$O^{1}P^{1}C^{12}O^{3}$	-37.6(1)
C_{Ar} – O	1.365(1)–1.366(1)	$O^{1}P^{1}C^{22}O^{4}$	-172.2(1)
$C(H_2)$ – O	1.435(1)–1.441(2)		
N≡C	1.144(2)–1.146(2)		
$NC-C(H_2)$	1.467(2)-1.469(2)		

ν(NH), см⁻¹ v, cm^{-1} $v(P=0, cm^{-1})$ Состояние/растворитель Соединение 1480, 1466, 1242, 1124, 1110, 1043, 986 ~2700 III 1 Твердый образец ~1090 $ДМСО-d_6$ 1248, 1219, 1127, 1065 1185, 1157^a 1.PdCl₂ (5) Твердый образец 1474, 1245, 1111, 1064, 1042, 942 ~1090 3200-2100 Кристаллы 1388, 1246, 1233, 1118, 1104, 1041, 1027 ~ 1090 ~2700 ш _ б ДМСО- d_6 1248, 1219, 1127, 1065 1155a Твердый образец 1396, 1247, 1123, 1066, ~1030 ш ~1090 3200-2200 2.PdCl₂ (6)

Таблица 2. Данные ИК спектроскопии для лигандов 1, 2 и комплексов 5, 6

принадлежит в основном колебаниям v(C-N), полоса 1242 см $^{-1}$ относится к колебаниям связей N=N, смешанными с деформациями кольца, в то время как полосы при 1124 и 1110 см $^{-1}$ принадлежат деформационным колебаниям δ (NH). Полоса в области 1040 см $^{-1}$ обусловлена внеплоскостными колебаниями ρ (NH), смешанными с деформацией цикла или кольца, а полоса при 990 см $^{-1}$ относится к деформации цикла. При растворении лиганда 1 в ДМСО- d_6 происходит разрушение межмолекулярных водородных связей и одной внутримолекулярной водородной связи $P=O\cdots$ HN, о чем свидетельствуют изменения полос δ (NH) и v(P=O) (табл. 2).

В спектре ЯМР ¹Н лиганда **1** имеются сигналы метиленовых групп линкера в виде трех уширенных синглетов в области 1.7–3.9 м. д. Арильные протоны проявляются в виде мультиплетов при 6.8–7.3 и 7.4–7.7 м. д. В спектре ЯМР ¹Н не обнаружено сигналов NH-группы, что является обычной особенностью спектров тетразолов. В спектрах ЯМР ¹³С имеется три синглетных сигнала метиленовых групп линкера при 19–67 м. д., синглет тетразольного углерода при 155.67 м. д. и несколько дублетов арильных углеродов в области 113–160 м. д. Спектр ЯМР ³¹Р содержит синглет при 28 м. д., типичный для триарилфосфиноксидов.

Известно, что палладиевые комплексы с различными гетероциклическими соединениями проявляют противоопухолевую активность [35]. В связи с этим, мы синтезировали комплексы состава 1:1 нового лиганда $\mathbf{1}$ (n=3) и полученного ранее $\mathbf{2}$ (n=1) с $PdCl_2$. В результате были получены комплексы $\mathbf{5}$ и $\mathbf{6}$ соответственно (схема 3).

Комплексы были выделены и охарактеризованы данными элементного анализа, ИК и ЯМР

спектроскопии. По данным элементного анализа, лиганды 1 и 2 образуют с PdCl₂ комплексы состава 1:1. В отличие от лантанового комплекса с депротонированным лигандом 2, описанным нами ранее [Быховская О.В. и др., ЖОХ, 2019, т. 89, № 12], в комплексе 6 сохраняются аминогруппы, способные к образованию водородных связей, что может влиять на координационные свойства лиганда. В области колебаний v(NH) палладиевого комплекса, полосы по сравнению со свободным лигандом меняют свою форму: максимум при 2700 см⁻¹ становится менее интенсивным, и появляется второй максимум ($\sim 3100 \text{ см}^{-1}$), который может относиться к менее прочно связанным NH-группам и колебаниям v(OH) связанной воды. Полоса v(P=O), как и в спектре лиганда, находится около 1090 см⁻¹, что свидетельствует о сохранении внутримолекулярной водородной связи фосфорильного кислорода с двумя тетразольными кольцами, полосы колебаний колец изменяются (табл. 2). Спектр КР комплекса 6 содержит полосу при 300 см⁻¹, которая может быть отнесена к симметричным колебаниям v_s(Pd-Cl) в комплексе *транс*-строения [36], т. е. палладий, видимо, координирует два тетразольных кольца в транс-положении. Учитывая, что комплекс имеет состав 1:1, можно предположить,

$$\begin{array}{c} \textbf{Cxema 3.} \\ \textbf{1} + PdCl_2 & \xrightarrow{\textbf{HCl} + \textbf{H}_2\textbf{O}} & \textbf{1} \cdot PdCl_2 \cdot 2.5 \textbf{H}_2\textbf{O} \downarrow \\ \textbf{EtOH} & \textbf{5} \\ \textbf{2} + PdCl_2 & \xrightarrow{\textbf{EtOH}} & \textbf{2} \cdot PdCl_2 \cdot \textbf{H}_2\textbf{O} \downarrow \\ \textbf{6} \end{array}$$

^а Плечо полосы поглощения растворителя при 1090 см⁻¹.

⁶ Полоса поглощения растворителя.

Соединение	CH ₂ CH ₂ CH ₂	СН ₂ -тетразол	CH ₂ O	H^3 , H^5	H^4, H^6	³¹ P{ ¹ H}
1	1.76 уш. с	2.65 уш. с	3.87 уш. с	6.85-7.25 м	7.42-7.60 м	28.0
2 [4]	_	5.37 уш. с	_	6.95 т (Н ⁵), 7.32 д. д	7.25 д. д (Н ⁶),	32.0
				(H^3)	7.60 т (H ⁴)	
5	1.74 уш. с	2.63 т	a	6.98 т (H ⁵), 7.08 д. д	7.47 д. д (H ⁶),	28.1
				(H^3)	7.53 т (H ⁴)	
6	_	_	5.38 уш. с	6.96 т (H ⁵), 7.34 т. д	7.26 д. д (Н ⁶),	29.5
				(H^3)	7.58 т (H ⁴)	

Таблица 3. Данные спектроскопии ЯМР 1 Н для лигандов 1, 2 и комплексов 5, 6 (δ , м. д.)

что эти тетразольные кольца принадлежат разным молекулам, и образуются димеры, в которых одно из тетразольных колец играет роль мостика. Кроме того, молекула воды может быть связана как с протоном, так и атомом азота с образованием связей между комплексами.

Полоса v(P=O) в спектре комплекса **5**, как и в комплексе **6**, не изменила своего положения по сравнению со спектром свободного лиганда, поэтому, можно предположить сохранение узла с бифуркатной водородной связью. Положение полос кольца немного изменилось (см. табл. 2). В спектре КР имеется полоса $v_s(Pd-Cl)$ при 299 см⁻¹ более интенсивная, чем для комплекса **6**, и характерная для *транс*-геометрии координационной плоскости. В целом, сравнение колебательных спектров указывает на сходство строения этих двух палладиевых комплексов.

Таким образом, на основании колебательных спектров, мы предполагаем *транс*-строение комплексов **5** и **6** с координацией тетразольных колец двух лигандов и сохранением бифуркатной внутримолекулярной водородной связи с фосфорильной группой.

Комплексы **5** и **6** медленно растворяются в ДМСО, причем, судя по ИК спектрам, не разлагаются.

Спектр ЯМР 1 Н раствора комплекса **5** содержит широкий синглет центральной метиленовой группы линкера при 1.74 м. д. и триплет протонов CH_2N при 2.63 м. д., тогда как сигнал CH_2O -протонов заслонен сигналом воды (табл. 3). Арильные протоны комплекса **5** проявляются в виде триплетов при 6.98 (H^5), 7.53 (H^4) и дублетов дублетов при 7.08 (H^3) и 7.47 м. д. (H^6).

Спектр ЯМР ¹Н комплекса **6** содержит широкий синглет CH₂O-группы при 5.38 м. д. и сигналы ароматических протонов в виде триплетов при 6.96 (H⁵) и 7.58 м. д. (H⁴), триплетов дублетов при 7.34 м. д. (H³) и дублетов дублетов при 7.26 м. д. (H⁶). Сравнение сигналов протонов для лигандов **1** и **2** и комплексов **5** и **6** (табл. 3) указывает на то, что комплексообразование с PdCl₂ не вызывает значительного изменения спектров ЯМР ¹Н. Аналогичная картина наблюдается для спектров ЯМР ³¹Р: сигнал атома фосфора при комплексообразовании сдвигается в слабое поле на 0.1–2.5 м. д. Эти данные указывают на отсутствие координации с группой Р=О при комплексообразовании.

Лиганды 1, 2 и их комплексы с палладием(II) 5 и 6 были протестированы на цитотоксическую активность по отношению к культурам клеток человека А549 (карцинома легкого), HCT116 (карцинома толстого кишечника), HeLa (аденокарцинома шейки матки), MCF7 (аденокарцинома молочной железы). Полученные результаты представлены в табл. 4.

Все протестированные соединения проявили активность ниже, чем стандарт (камптотецин). Палладиевый комплекс 5 оказался неактивным по отношению ко всем изученным культурам клеток, а все соединения были неактивны по отношению к клеткам HCT116 (карцинома толстого кишечника). Лиганды 1 и 2 проявили почти одинаковую цитотоксичность в отношении клеток A549, HeLa и MCF7. В то же время комплекс 6 проявил вдвое более высокую цитотоксичность по отношению к клеткам A549, HeLa, MCF7 по сравнению с исходным лигандом 2. В целом, Pd-комплекс лиганда 2

^а Сигнал заслонен сигналом воды.

	IC50, мкM.						
Соединение							
Соединение	A549	HCT116	HeLa	MCF7			
1	333.92±48.33	_	350.14±22.01	586.13±23.40			
2	382.17±20.84	_	242.75±17.24	444.00±15.60			
5	_	_	_	_			
6	171.36±9.02	_	141.17±5.68	160.55±10.21			
Камптотецин	6.57±0.16	5.68±0.28	0.33±0.07	24.30±2.87			

Таблица 4. Цитотоксичность соединений 1, 2, 5, 6 in vitro в МТТ-тесте^а

с коротким линкером оказался наиболее активным соединением в этой серии.

Таким образом, нами был получен трис- [2-(3'-цианопропокси)фенил]фосфиноксид, его молекулярная структура была установлена рентгеноструктурным анализом. Синтезирован новый триподальный лиганд — трис {2-[3'-(тетразол-5"-ил)пропокси]фенил}фосфиноксид — и его комплекс с PdCl₂. Изучена противораковая активность полученных соединений по отношению к культурам клеток человека. Согласно полученным данным, наиболее перспективным для дальнейших исследований оказался комплекс с трис [2-(тетразол-5'-илметокси)фенил]фосфиноксидом.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Органические растворители марки XЧ обезвоживали и очищали по стандартным методикам [37]. Дейтерированные растворители $CDCl_3$ и ДМСО- d_6 (Acros) и 4-бромбутиронитрил (Aldrich, 97%) использовали без дополнительной очистки. Соли $PdCl_2$ (XЧ, Peaxum), азид натрия (Acros), NH_4Cl (XЧ, Peaxum) использовали без дополнительной очистки. K_2CO_3 (XЧ, Peaxum) перед использованием прокаливали. Трис(2-гидроксифенил)фосфиноксид $\mathbf{3}$ получен по методике [30]. Tpuc[2-(тетразол-5'-илметокси)фенил]фосфиноксид $\mathbf{2}$ синтезирован нами ранее.

ИК спектры твердых образцов соединений 1, 5, и 6 получены на ИК Фурье-спектрометре Bruker Tensor 37 с разрешением 2 см $^{-1}$ в диапазоне 4000–400 см $^{-1}$, (таблетки КВг, суспензия в нуйоле). ИК спектры растворов в ДМСО- d_6 (c 0.04 М., толщина кювет $CaF_2 - 0.06$ мм) были записаны в диапазоне 4000–1100 см $^{-1}$. КР спектры порошкообразных об-

разцов в области 3500-100 см $^{-1}$ были записаны на спектрометре Jobin-Ivon LabRAM 300, снабженном микроскопом и лазерным ССД-детектором. В качестве источника возбуждения использовали линию 632.8 нм Не-Ne лазера мощностью не более 2 мВт. Спектры ЯМР ¹H, ¹³С{¹H} и ³¹Р{¹H} растворов синтезированных соединений в CDCl₃ и ДМСО-d₆ регистрировали на приборе Bruker Avance 400. Рабочие частоты ¹H, ¹³C и ³¹Р составляли 400.13, 100.61 и 161.98 МГц соответственно. В спектрах ЯМР 1 Н и 13 С сигналы остаточных протонов и атомов углерода растворителя использованы в качестве внутренних стандартов, точность определения химических сдвигов не менее 0.01 и 0.03 м. д., соответственно. Значения химических сдвигов в спектрах ЯМР ³¹Р получены относительно внешнего стандарта 85%-ная Н₃РО₄. Отнесение сигналов было сделано на основании сравнения со спектрами родственных соединений [31]. Температуры плавления измерены укороченными термометрами Аншютца в специальном блоке с использованием капилляров. Содержание C, H, N определено на приборе Carlo Erba 1106, содержание Р определено в соответствии с известной методикой [38].

Трис[2-(3'-цианопропокси)фенил]фосфиноксид (4). Смесь 0.74 г (0.005 моль) 4-бромбутиронитрила, 2.1 г (0.015 моль) свежепрокаленного K_2CO_3 и 0.49 г (0.0015 моль) трис(2-гидроксифенил)фосфиноксида **3** в 20 мл безводного ДМФА нагревали при перемешивании при $95^{\circ}C$ в течение 4 ч. Далее удаляли растворитель и к сухому остатку добавляли 15 мл CH_2Cl_2 , полученную смесь промывали водой (4×15 мл). Органический раствор сушили Na_2SO_4 , затем удаляли растворитель. Получали светло-желтое масло, которое при

а «-» – нет эффекта.

стоянии кристаллизуется. Вещество перекристаллизовали из смеси CH₂Cl₂-Et₂O, получали белое кристаллическое вещество. Выход 0.76 г (96.2%), т. пл. 159°С. Кристаллы, пригодные для РСА, были получены перекристаллизацией из этанола. ИК спектр (KBr), v, см⁻¹: 2935 ср, 2875 сл, 2241 ср $(C \equiv N)$, 1591 c, 1575 cp, 1481 cp, 1465 cp, 1441 o. c, 1383 ср, 1282 оч. с, 1253 ср, 1176 ср (P=O), 1157 ср, 1136 cp, 1086 cp, 1047 c, 953 cp, 933 cp, 826 cp, 772 с, 754 ср, 739 ср, 705 ср, 615 сл, 558 с, 530 ср, 509 ср, 414 ср. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м. д.: 1.77 квинтет (6H, $CH_2CH_2CH_2$, $^3J_{HH}$ 6.0 Γ ц), 2.03 т (6H, CH_2CN , ${}^3J_{HH}$ 7.0 Γ ц), 4.02 т (6H, CH_2O , ${}^3J_{HH}$ 5.4 Γ ц), 6.98 д. д (3H, H³, ${}^{3}J_{\text{HH}}$ 8.4, ${}^{4}J_{\text{PH}}$ 5.6 Гц), 7.10 т. д (3H, H^5 , $^3J_{\mathrm{HH}}$ 7.5, $^4J_{\mathrm{PH}}$ 2.1 Гц), 7.48 д. д. д (3H, H^6 , $^3J_{\mathrm{PH}}$ 14.8, ${}^{3}J_{\rm HH}$ 7.6, ${}^{4}J_{\rm HH}$ 1.2 Гц), 7.57 т. д (3H, H⁴, ${}^{3}J_{\rm HH}$ 7.8, ${}^4J_{\rm HH}$ 1.4 Гц). Спектр ЯМР ${}^{13}{\rm C}$ (CDCl₃), $\delta_{\rm C}$, м. д.: 13.79 (CH₂CH₂CH₂), 24.82 (CH₂CN), 65.60 (CH₂O), 111.96 д (\bar{C}^3 , $^3J_{PC}$ 6.5 Гц), 119.27 (CN), 119.48 д (\bar{C}^1 , $^1 \! J_{\rm PC}$ 111.2 Гц), 121.27 д (С⁵, $^3 \! J_{\rm PC}$ 12.8 Гц), 134.24 д $(C^6, {}^2J_{PC}, 9.2 \Gamma \mu)$, 134.44 д $(C^4, {}^4J_{PC}, 1.7 \Gamma \mu)$, 160.32 д (C^2 , ${}^2J_{PC}$ 1.9 Гц). Спектр ЯМР ${}^{31}P\{{}^{1}H\}$ (CDCl₃): δ_Р 28.1 м. д. Найдено, %: С 67.80; Н 5.90; N 7.75; Р 5.74. C₃₀H₃₀N₃O₄P. Вычислено, %: С 68.30; H 5.73; N 7.97; P 5.87.

Трис{2-[3'-(тетразол-5"-ил)пропокси]фенил}**фосфиноксид (1).** К раствору 0.53 г (0.001 моль) трис(3-цианопропоксифенил)фосфиноксида 15 мл безводного ДМФА при комнатной температуре и интенсивном перемешивании прибавляли 0.59 г (0.009 моль) NaN₃ и 0.48 г (0.009 моль) NH₄Cl. Полученную суспензию выдерживали при 130°C в течение 80 ч, затем охлаждали до комнатной температуры и добавляли 25 мл воды. Полученный раствор экстрагировали $CHCl_3$ (5 × 10 мл). Органические фракции объединяли, промывали водой (4 \times 10 мл) и сушили Na₂SO₄. После удаления растворителя остаток представлял собой подвижное масло, которое кристаллизовали из диэтилового эфира. Выход 0.49 г (74.2%), т. пл. 155-156°С. ИК спектр, v, см⁻¹: 3435 сл, ш (H₂O), 2700 ср, ш (NH)), 1900 о. с, ш, 1592 о. с, 1578 с, 1574 пл, 1567 пл, 1561 сл. пл, 1477 о. с, 1444 о. с, 1388 ср, 1280 o. c, 1249 cp, 1236 cp, 1211 c, 1160 cp, 1142 c, 1116 ср, 1098 пл, 1089 с, 1050 с, 1040 с, 1027 пл, 1009 ср, 925 сл, 853 сл, 802 пл, 764 с, 750 ср, 730 с, 720 с, 698 ср, 587 сл, 577 сл, 563 ср, 552 ср, 532 ср, 514 ср, 487 ср, 450 сл, 429 сл. Спектр ЯМР ¹Н (ДМСО- d_6), δ , м. д.: 1.76 уш. с (6H, CH₂CH₂CH₂), 2.65 уш. с (6H, CH₂-тетразол), 3.87 уш. с (6H, CH₂O), 6.85–7.25 м (6H, H³, H⁵), 7.42–7.60 м (6H, H⁴, H⁶). Спектр ЯМР ¹³С (ДМСО- d_6), $\delta_{\rm C}$, м. д.: 19.28 (СН₂СН₂СН₂), 26.52 (СН₂-тетразол), 66.62 (СН₂О), 113.03 д (С³, $^4J_{\rm PC}$ 6.0 Гц), 119.28 д (С¹, $^1J_{\rm PC}$ 115.8 Гц), 120.95 д (С⁵, $^3J_{\rm PC}$ 12.5 Гц), 134.31 д (С⁶, $^2J_{\rm PC}$ 8.4 Гц), 134.68 (С⁴), 155.67 (С=N), 160.49 д (С², $^2J_{\rm PC}$ 1.7 Гц). Спектр ЯМР ³¹Р {¹H} (ДМСО- d_6): $\delta_{\rm P}$ 28.0 м. д. Найдено, %: С 54.22; H 5.28; N 25.02; Р 4.71. С₃₀Н₃₃N₁₂O₄P·0.5H₂O. Вычислено, %: С 54.13; H 5.15; N 25.25; Р 4.65.

Дихлоро(трис{2-[3'-(тетразол-5"-ил)пропокси|фенил}фосфиноксидпалладий (5). 21.3 мг PdCl₂ (0.12 ммоль) растворяли в 2 мл EtOH при добавлении нескольких капель 6 М. НСІ при нагревании. Этот раствор добавляли по каплям при перемешивании к раствору лиганда 1 в 5 мл EtOH. Наблюдалось образование светло-желтого осадка, который отфильтровывали, промывали Еt₂O и сушили. Выход 0.10 г (95.2%), т. пл. >280°С (разл.). ИК спектр (KBr), v, см⁻¹: 3446 ш, 3100–2200 (NH), 1900 сл, ш, 1590 о. с, 1575 с, 1558 пл, 1543 пл, 1473 с, 1443 о. с, 1386 сл, 1282 о. с, 1245 с, 1166 ср, 1141 ср, 1111 ср, 1087 ср (Р=О), 1063 пл, 1042 ср, ш, 942 ср, ш, 829 сл, 758 ср, 706 сл, 557 ср, 519 ср, ш. Спектр КР, v, см⁻¹: 3071, 2937, 2885, 1588, 1481, 1436, 1404, 1281, 1247, 1164, 1143, 1040, 943, 825, 801, 670, 604, 349, 299. Спектр ЯМР ¹Н (ДМСО-*d*₆), δ , м. д.: 1.74 уш. с (6H, CH₂CH₂CH₂), 2.63 т (6H, CH₂-тетразол, ${}^{3}J_{\rm HH}$ 5.6 Гц), сигнал СН₂О перекрывается сигналом воды, 6.98 т (3H, H^5 , ${}^3J_{HH}$ 7.0), 7.08 д. д (3H, H^3 , ${}^3J_{HH}$ 8.4, ${}^4J_{PH}$ 5.4 Γ ц), 7.47 д. д (3H, H^6 , ${}^3J_{\rm PH}$ 15.2, ${}^3J_{\rm HH}$ 7.6 Γ ц), 7.53 т (3H, H^4 , ${}^3J_{HH}$ 7.8 Гц). Спектр ЯМР ${}^{31}P\{{}^{1}H\}$ (CDCl₃): δ_P 28.1 м. д. Найдено, %: С 40.99; Н 4.16; N 18.67; Cl 7.84; Р 3.13. С₃₀H₃₃Cl₂N₁₂O₄PPd·2.5H₂O. Вычислено, %: С 40.99; Н 4.36; N 19.12; СІ 8.07; Р 3.52.

Дихлоро(трис {2-[3'-(тетразол-5"-ил)меток-си]фенил}фосфиноксидпалладий (6). PdCl₂ (29.8 мг, 0.168 ммоль) растворяли в 2 мл ЕtOH при добавлении нескольких капель 6 М. HCl при нагревании. Полученный раствор добавляли по каплям при перемешивании к раствору лиганда 2 в 5 мл МеОН. Полученный светло-желтый осадок отфильтровывали, промывали диэтиловым эфиром и сушили. Выход 0.12 g (93.0%), т. пл. >240°C (разл.). ИК спектр (КВг), у, см⁻¹: 3446 ш, 3100—

2200 (NH), 1900 сл. ш, 1591 о. с, 1576 с, 1556 пл, 1476 о. с, 1442 о. с, 1282 о. с, 1219 ср, 1167 ср, 1142 ср, 1120 пл, 1090 ср (P=O), 1064 пл, 1041 пл, 1028 с, 857 сл, 803 сл, 758 ср, 698 ср, 557 ср, 500 пл. Спектр КР, v, см⁻¹: 3068, 2942, 1588, 1575, 1474, 1451, 1284, 1257, 1162, 1221, 1144, 1041, 851, 799, 662, 587, 357, 300. Спектр ЯМР 1 Н (ДМСО- d_6), δ , м. д.: 5.38 уш. с (6H, CH₂), 6.96 т (3H, H⁵, $^3J_{\rm HH}$ 7.0 Гц), 7.26 д. д (3H, H⁶, $^3J_{\rm PH}$ 14.8, $^3J_{\rm HH}$ 7.2 Гц), 7.34 т. д (3H, H³, $^3J_{\rm HH}$ 8.4, $^4J_{\rm PH}$ 6.0 Гц), 7.58 т (3H, H⁴, $^3J_{\rm HH}$ 7.6 Гц). Спектр ЯМР 31 Р{ 1 Н} (CDCl₃): δ Р 29.5 м. д. Найдено, %: С 37.51; Н 3.00; N 21.52; СІ 8.79; Р 3.77. С₂₄Н₂₁Сl₂N₁₂О₄РРd · H₂О. Вычислено, %: С 37.54; Н 3.02; N 21.89; СІ 9.23; Р 4.03.

Рентгеноструктурный анализ трис[2-(3'цианопропокси)фенил]фосфиноксида 4. Монокристаллы фосфиноксида 4 получены кристаллизацией из этанола. Интенсивности 309409 отражений для этих кристаллов были получены на диффрактометре Bruker Apex II CCDc использованием графитового монхроматора (Мо K_{α} -излучение, λ 0.71073 Å, 2 θ -сканирование) при 120.0(2) К. Кристаллографические данные для соединения 4: $C_{30}H_{30}N_3O_4P_4$ М 527.54, кристаллы моноклинные, пространственная группа $P2_1/n$, а 11.0546(4), b 14.3483(5), c 17.0770(6) Å, β 96.596(1)°, V 2690.7(2) Å³, Z 4, $d_{\text{выч}}$ 1.302 г/см³, μ 0.143 мм⁻¹, 12087 независимых отражений ($R_{\rm int}$ 0.0394), 8661 наблюдаемых отражений, окончательные факторы сходимости R_1 [$I > 2\sigma(I)$] 0.047, $wR(F^2)$ 0.130 и GOF 1.01. Структура решена с использованием программы SHELXT [39] и уточнена полноматричным методом наименьших квадратов для F^2 . Неводородные атомы уточнены анизотропно; положения водородных атомов вычислены и все атомы водорода включены в уточнение с использованием модели наездника с $U_{iso}(H) = 1.2 U_{eq}(C)$. Все вычисления сделаны с использованием пакетов программ SHELXL2014 [40] и OLEX2 [41]. CCDC 2085004 содержит дополнительную кристаллографическую информацию для настоящей статьи. Эти данные доступны бесплатно через http://www.ccdc. cam.ac.uk/structures/.

Цитотоксичность *in vitro* в **МТТ-тесте.** Культуры клеток человека А549 и HCT116 выращивали в среде DMEM, MCF7 и HeLa – в среде EMEMc добавлением 10%-ной эмбриональной телячьей

сыворотки, 2 мМ. глутамина и 1%-ного гентамицина в качестве антибиотика при 37°C и во влажной атмосфере СО2 (5%). Клетки адгезионных культур А549. НСТ116. МСГ7 и НеLa были посеяны в концентрации $1 \cdot 10^4$ клеток/200 мкл в 96-луночный планшет и культивировались при 37°C во влажной атмосфере с 5% СО2. После 24 ч инкубации к культурам клеток были добавлены различные концентрации тестируемых соединений (от 100 до 1.56 рМ), и далее клетки культивировались в тех же условиях 72 ч. Каждая концентрация была выполнена в трех повторностях. Все вещества были растворены в ДМСО, конечная концентрация ДМСО в лунке не превышала 1% и не была токсична для клеток. Контрольными лунками выступали лунки, в которые добавляли растворитель в конечной концентрации 1%. После инкубации в каждую лунку было добавлено 20 мкл МТТ (5 мг/мл) и планшеты инкубировали еще 2 ч. Далее из планшетов была удалена среда и в каждую лунку добавлено 100 мкл ДМСО для растворения образовавшихся кристаллов формазана. С помощью планшетного анализатора Cytation3 (BioTekInstruments, Inc) определяли оптическую плотность при 536 нм. Значение концентрации, вызывающее 50%-ное ингибирование роста популяции клеток (ІС50, мкМ.), было определено на основе дозозависимых кривых с помощью программного обеспечения OriginPro 9.0.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Баулина Татьяна Викторовна, ORCID: https://orcid.org/0000-0003-0821-0056

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

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

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 20-13-00329). Элементный анализ и регистрация спектров ЯМР, ИК и КР выполнены при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации с использованием 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.

- 1. Гапоник П.Н., Войтехович С.В., Ивашкевич О.А. // Усп. хим. 2006. Т. 75. № 6. С. 569; Gaponik P.N., Voitekhovich S.V., Ivashkevich O.A. // Russ. Chem. Rev. 2006. N 75. P. 507. doi 10.1070/ RC2006v075n06ABEH003601
- 2. *Popova E.A., Trifonov R.E., Ostrovskii V.A.* // Arkivoc. 2012. Vol. 45. doi 10.3998/ark.5550190.0013.102
- 3. *Massi M., Stagni S., Ogden M.I.* // Coord. Chem. Rev. 2018. Vol. 375. P. 164. doi 10.1016/j.ccr.2017.11.017
- Aromi G., Barrios L.A., Roubeau O., Gamez P. // Coord. Chem. Rev. 2011. Vol. 255. P. 485. doi 10.1016/j. ccr.2010.10.038
- Feng Y., Cai S.-L., Gao Y., Zheng S.-R. // J. Solid State Chem. 2018. Vol. 265. P. 64. doi 10.1016/j. jssc.2018.05.031
- He H., Song Y., Sun F., Zhao N., Zhu G. // Cryst. Growth Des. 2015. Vol. 15. P. 2033. doi 10.1021/acs. cgd.5b00229
- 7. *Haiges R., Christe K.O.* // Inorg Chem. 2013. Vol. 52. P. 7249. doi 10.1021/ic400919n
- 8. Wang J., Deng S.-Q., Zhao T.-T., Zheng S.-R., Cai S.-L., Fan J., Zhang W.-G. // Dalton Trans. 2020. Vol. 4. P. 12150. doi 10.1039/d0dt01666g
- 9. Zeni W., Seifried M., Knoll C., Welch J.M., Giester G., Stöger B., Artner W., Reissner M., Müller D., Weinberger P. // Dalton Trans. 2020. Vol. 49. P. 17183. doi 10.1039/d0dt03315d
- 10. *Kusz J., Gütlich P., Spiering H.* // Top. Curr. Chem. 2004. Vol. 234. P. 129. doi 10.1007/b95415
- 11. Wei W., Wang G., Zhang Y., Jiang F., Wu M., Hong M. // Chem. Eur. J. 2011. Vol. 17. P. 2189. doi 10.1002/ chem.201002246
- Białońska A., Bronisz R., Rudolf M.F., Weselski M. // Inorg. Chem. 2012. Vol. 51. P. 237. doi 10.1021/ ic201535x
- 13. Boland Y., Hertsens P., Marchand-Brynaert J., Garcia Y. // Synthesis. 2006. Vol. 9. P. 1504. doi 10.1055/s-2006-926439
- Giraud M., Andreiadis E.S., Fisyuk A.S., Demadrille R., Pécaut J., Imbert D., Mazzanti M. // Inorg. Chem. 2008. Vol. 47. P. 3952. doi 10.1021/ic8005663
- 15. Островский В.А., Трифонов Р.Е., Попова Е.А. // Изв. AH. Сер. хим. 2012. № 4. С. 765; Ostrovskii V.A., Trifonov R.E., Popova E.A. // Russ. Chem. Bull. 2012. Vol. 61. P. 768. doi 10.1007/s11172-012-0108-4

- 16. *Zou Y., Liu L., Liu J., Liu G.* // Future Med. Chem. 2020. Vol. 12. P. 91. doi 10.4155/fmc-2019-0288
- 17. *Li Y., Pasunooti K.K., Li R.J., Liu W., Head S.A., Shi W.Q., Liu J.O.* // J. Med. Chem. 2018. Vol. 61. P. 11158. doi 10.1021/acs.jmedchem.8b01252
- Gao F., Xiao J., Huang G. // Eur. J. Med. Chem. 2019.
 Vol. 184. P. 111744. doi 10.1016/j.eimech.2019.111744
- 19. Zhang J.Y., Wang S., Ba Y.Y., Xu Z. // Eur. J. Med. Chem. 2019. Vol. 178. P. 341. doi 10.1016/j. ejmech.2019.05.071
- Popova E.A., Protas A.V., Trifonov RE. // Anti-Cancer Agents Med. Chem. 2018. Vol. 17. P. 1856. doi 10.2174/1871520617666170327143148
- 21. *Wang S.Q., Wang Y.F., Xu Z.* // Eur. J. Med. Chem. 2019. Vol. 170. P. 225. doi 10.1016/j.ejmech.2019.03.023
- Gao C., Chang L., Xu Z., Yan X.-F., Ding C., Zhao F., Wu X., Feng L.-S. // Eur. J. Med. Chem. 2019. Vol. 163. P. 404. doi 10.1016/j.ejmech.2018.12.001
- 23. Roh J., Karabanovich G., Vlčková H., Carazo A., Němeček J., Sychra P., Valášková L., Pavliš O., Stolaříková J., Klimešová V., Vávrová K., Pávek P., Hrabálek A. // Bioorg. Med. Chem. 2017. Vol. 25. P. 5468. doi 10.1016/j.bmc.2017.08.010
- 24. Zhan P., Li Z., Liu X., Clercq D.E. // Mini Rev. Med. Chem. 2009. Vol. 9. P. 1014. doi 10.2174/138955709788681618
- 25. Кудрявцев И.Ю., Баулина Т.В., Пасечник М.П., Айсин Р.Р., Матвеев С.В., Петровский П.В., Нифантьев Э.Е. // Изв. АН. Сер. хим. 2013. № 4. С. 1085; Kudryavtsev I.Yu., Baulina T.V., Pasechnik М.Р., Matveev S.V., Petrovskii P.V., Nifant'ev E.E. // Russ. Chem. Bull. 2013. Vol. 62. N 4. P. 1086. doi 10.1007/s11172-013-0146-6
- Kudryavtsev I. Yu., Baulina T.V., Pasechnik M.P., Matveev S.V., Matveeva A.G. // Phosphorus, Sulfur, Silicon, Relat. Elem. 2014. Vol. 189. N 7–8. P. 946. doi 10.1080/10426507.2014.904865
- 27. 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
- 28. Turanov A.N., Matveeva A.G., Kudryavtsev I.Yu., Pasechnik M.P., Matveev S.V., Godovikova M.I., Baulina T.V., Karandashev V.K., Brel V.K. // Polyhedron. 2019. Vol. 161. P. 276. doi 10.1016/j.poly.2019.01.036
- 29. 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. // Monat. Chem. 2020. Vol. 151. P. 1705. doi 10.1007/s00706-020-02702-6
- 30. Кудрявцев И.Ю., Баулина Т.В., Хрусталев В.Н., Петровский П.В., Пасечник М.П., Нифантьев Э.Е. //

- Докл. АН. 2013. Т. 448. № 6. С. 657. doi 10.7868/ \$0869565213060121; *Kudryavtsev I.Yu., Bauli-na 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
- 31. 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
- 32. *Livant P.D.*, *Mao J.*, *Webb T.R.* // Acta Crystallogr. 1996. Vol. 52. P. 2924. doi 10.1107/S0108270196008906
- 33. Baulina T.V., Kudryavtsev I.Y., Smolyakov A.F., Pasechnik M.P., Brel V.K. // Heteroatom Chem. 2018. P. e21454. doi 10.1002/hc.21454.
- 34. *Матвеева Н.А., Сушко Н.И., Макаревич Н.И., Гапоник П.Н., Ивашкевич О.А., Корень А.О.* // Ж. прикл. спектр. 1992. Т. 57. № 5–6. С. 442.
- 35. Al-Janabi A.S.M., Alheety M.A., Al-Samrai O.A.Y., Shaaban S., Kibar B., Cacan E. // Inorg. Chem.

- Commun. 2020. Vol. 121. P. 108193. doi 10.1016/j. inoche.2020.108193
- 36. *Nakamoto K.* Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. Hoboken: J. Wiley & Sons, Inc. 2009. Pt B. 408 p.
- Armarego W.L.F. Purification of Laboratory Chemicals. Amsterdam: Elsevier, 2017. doi 10.1016/B978-0-12-805457-4.50008-2
- 38. Гельман Н.Е., Терентьева Е.А., Шанина Т.М., Кипаренко Л.М. Методы количественного органического элементного микроанализа. М.: Химия, 1987. С. 296.
- 39. Sheldrick G.M. // Acta Crystalogr. (A). 2015. Vol. 71. N 1. P. 3. doi 10.1107/S2053273314026370
- 40. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr. (C). 2015. Vol. 71. N 1. P. 3. doi 10.1107/S2053229614024218
- Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J., Howard J.A.K., Puschman H. // J. Appl. Cryst. 2009.
 Vol. 42. N 2. P. 339. doi 10.1107/S0021889808042726

Tripodal Phosphine Oxide Ligand with Tetrazole Functionality

T. V. Baulina*, I. Yu. Kudryavtsev, O. V. Bykhovskaya, M. P. Pasechnik, L. V. Anikina, A. V. Vologzhanina, V. A. Kochmarik, and V. K. Brel

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

Received July 31, 2021; revised July 31, 2021; accepted August 19, 2021

Tris[2-(3'-cyanopropoxy)phenyl]phosphine oxide was obtained by the alkylation of tris(2-hydroxyphenyl)phosphine oxide with 4-bromobutyronitrile in the presence of K_2CO_3 . The terminal cyano groups in the obtained phosphine oxide were converted into tetrazole rings by the click-reaction with NH_4N_3 to give a new hybrid tripodal propeller ligand. Palladium(II) complexes of the prepared ligand and its short-linker analog were synthesized. Structure of tris[2-(3'-cyanopropoxy)phenyl]phosphine oxide was established by X-ray diffraction study. Composition and structure of the prepared ligand and the complexes were established by vibrational (IR, Raman) and multinuclear (1H , ^{13}C , ^{31}P) NMR spectroscopy, and elemental analysis. Cytotoxicity of the ligands and their Pd(II) complexes was studied.

Keywords: tetrazole tripodal ligands, palladium(II) complexes, crystal structure

КРАТКИЕ СООБШЕНИЯ

УДК 547.234;547.46.054.81

ПОЛУЧЕНИЕ ЗАМЕЩЕННЫХ БИССЕМИКАРБАЗИДОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ ГЕКСАМЕТИЛЕНДИИЗОЦИАНАТА С ПРОИЗВОДНЫМИ ГИДРАЗИНА

А. С. Скрылькова^a, Д. М. Егоров^{a,*, Р. В. Тарабанов^b}

^a Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),
Московский пр. 26, Санкт-Петербург, 190013 Россия

^b АО ГК «Химик», Санкт-Петербург, 190013 Россия

*e-mail: diavoly@mail.ru

Поступило в Редакцию 16 августа 2021 г. После доработки 7 сентября 2021 г. Принято к печати 9 сентября 2021 г.

Взаимодействием гексаметилендиизоцианата с гидразидами кислот алифатического и ароматического рядов, а также семикарбазидом, тиосемикарбазидом и 4-замещенными тиосемикарбазидами получены новые биссемикарбазиды.

Ключевые слова: гексаметилендиизоцианат, гидразиды кислот, семикарбазид, тиосемикарбазид

DOI: 10.31857/S0044460X21100206

Химия диизоцианатов не отличается большой вариативностью, однако имеет существенное практическое значение. Основным направлением применения диизоцианатов является получение на их основе полимерных материалов [1–3], в частности пенополиуретанов, а также полиуретановых эластомеров. Благодаря особым свойствам полиуретановые соединения находят широкое применение в медицинской практике [4–8].

Однако важным, но в настоящее время достаточно малоизученным [9–14], является получение на основе диизоцианатов низкомолекулярных функциональных соединений, используемых в дальнейшем в качестве эффективных добавок в различные материалы: масла, смазки, добавки к покрытиям и краскам, прочим материалам. Кроме того, производные диизоцианатов могут выступать в качестве исходных структур для синтеза сложных гибридных гетероциклических соедине-

ний [15–17]. Имеются данные о их биологической активности [18–22].

Ранее были описаны реакции гексаметилендиизоцианата с гидразидами уксусной [23, 24] и бензойной [24] кислот. В данной работе нами было изучено взаимодействие гексаметилендиизоцианата 1 с рядом гидразидов органических кислот 2а-ж. Диизоцианаты достаточно легко вступают в реакцию с алифатическими аминами. Реакция же с гидразидами кислот протекает существенно медленнее. Реакционная способность диизоцианатов сильно зависит от нуклеофильности второго компонента. В случае гидразидов основность NH₂-группы слабо зависит от природы заместителя у карбоксильного атома углерода. Существенное влияние на скорость протекания реакции оказывает растворимость соответствующего гидразида. Реакцию гексаметилендиизоцианата 1 с гидразидами 2а-ж проводили при кипячении в

Схема 1.

$$(CH_{2})_{6} \xrightarrow{H_{2}N-NH} A$$

$$(CH_{2})_{6} \xrightarrow{A} A$$

$$(CH_{2})_{6} \xrightarrow{(CH_{2})_{6}} A$$

$$(CH_{2})_{6} \xrightarrow{A} A$$

$$(CH_{2})_{6} \xrightarrow{(CH_{2})_{6}} A$$

 $R = Me(a), CF_3(6), CH_2Ph(B), Ph(\Gamma), 2-NO_2C_6H_4(\Pi), 3-NO_2C_6H_4(e), 4-Py(ж).$

Схема 2.

$$(CH_{2})_{6} \xrightarrow{H_{2}N} \xrightarrow{X} \xrightarrow{R} \xrightarrow{R} \xrightarrow{X} \xrightarrow{NH} \xrightarrow{N$$

 $X = O, R = H(4, 6); X = S, R = H(a), Me(6), Et(B), Ph(\Gamma).$

петролейном эфире, обладающем низкой растворяющей способностью в отношении полярных соединений. В соответствии с этим, медленнее всего протекали реакции с наиболее полярными ацетогидразидом 2а, трифторацетогидразидом 2б и нитрофенилгидразидами 2д, е. Выход полученных биссемикарбазидов 3а—ж варьировался в пределах 89—95% (схема 1).

Впервые проведена реакция гексаметилендиизоцианата 1 с семикарбазидом 4, тиосемикарбазидом 5а и его производными 56—г (схема 2). Реакция протекает в мягких условиях, в петролейном эфире при комнатной температуре, с образованием соответствующих бис(2-карбамотиоил)гидразинкарбоксамидов 6, 7а—г с выходом 91–96%.

Таким образом, взаимодействием гексаметилендиизоцианата с гидразидами ряда кислот получены новые биссемикарбазиды. Установлено, что взаимодействие гексаметилендиизоцианата с семикарбазидом, тиосемикарбазидом и его производными протекает в мягких условиях и приводит к соответствующим полифункциональным производным.

Общая методика получения соединений 3а-ж, 6, 7а-г. К раствору 0.01 моль гексаметилендиизоцианата 1 в 20 мл абсолютированного петролейного эфира добавляли 0.02 моль соответствующего производного гидразида. Смесь кипятили в течение 4–20 ч при постоянном перемешивании. Протекание реакции контролировали методом ТСХ (элюент — хлороформ). После окончания реакции осадок отфильтровывали на фильтре Шотта, промывали этанолом и сушили.

N,N'-Гексан-1,6-диилбис(2-ацетилгидразин-карбоксамид) (**3a**). Выход 93%, белое кристаллическое вещество, т. пл. 162°С. Спектр ЯМР ¹Н (ДМСО- d_6), δ , м. д.: 1.25 с (6H, CH₃), 1.29–1.33 м (4H, $C^{3,4}$ H₂), 1.55 квинтет (4H, $C^{2,5}$ H₂, $^3J_{\rm HH}$ 6.6 Гц), 2.99 т (4H, $C^{1,6}$ H₂, $^3J_{\rm HH}$ 6.6 Гц), 7.13 с (2H, N $_{\rm HC}$ C-ON $_{\rm H}$), 8.79 с (2H, N $_{\rm HC}$ C-ONH), 9.95 с (2H, CH₃C-ON $_{\rm H}$). Спектр ЯМР ¹³С (ДМСО- d_6), $\delta_{\rm C}$, м. д.: 30.24 ($C^{2,5}$ H₂), 19.03 (CH₃), 25.77 ($C^{3,4}$ H₂), 39.31 ($C^{1,6}$ H₂), 157.87 (NHC-ONH), 161.22 (CH₃C-O).

N,N'-Гексан-1,6-диилбис(2-трифторацетил-гидразинкарбоксамид) (**36**). Выход 91%, белое кристаллическое вещество, т. пл. 178°С. Спектр ЯМР 1 Н (ДМСО- d_{6}), δ , м. д.: 1.24 м (4H, $C^{3,4}$ H₂), 1.37 квинтет (4H, $C^{2,5}$ H₂), 3.04 т (4H, $C^{1,6}$ H₂, $^{3}J_{\text{HH}}$ 6.3 Гц), 6.39 с (2H, N $\underline{\text{H}}$ CH₂), 7.14 с (2H, NHC=ON $\underline{\text{H}}$), 10.01 уш. с (2H, CF₃C=ON $\underline{\text{H}}$). Спектр ЯМР 13 С (ДМСО- d_{6}), δ_{C} , м. д.: 26.27 ($C^{3,4}$ H₂), 29.77 ($C^{2,5}$ H₂), 40.04 ($C^{1,6}$ H₂), 116.3 (CF₃, $^{1}J_{\text{CF}}$ 275.4 Гц), 157.46 (NHC=ONH), 163.39 (CF₃ $\underline{\text{C}}$ =O, $^{2}J_{\text{CF}}$ 35.8 Гц).

N,N'-Гексан-1,6-диилбис(2-фенилацетил-гидразинкарбоксамид) (3в). Выход 93%, белое кристаллическое вещество, т. пл. 225°С. Спектр ЯМР 1 Н (ДМСО- d_{6}), δ , м. д.: 1.34 м (4H, $C^{3,4}$ H₂), 1.54 м (4H, $C^{2,5}$ H₂), 2.98 т (4H, $C^{1,6}$ H₂, $^{3}J_{HH}$ 6.2 Гц), 3.43 с (4H, ArCH₂), 6.28 с (2H, NHCH₂), 7.30 с (10H, CH_{Ar}), 7.71 с (2H, NHC=ONH), 9.72 с (2H, CH₂C=ONH). Спектр ЯМР 13 С (ДМСО- d_{6}), δ_{C} , м. д.: 26.19 ($C^{3,4}$ H₂), 30.83 ($C^{2,5}$ H₂), 38.35 (ArCH₂), 42.94 ($C^{1,6}$ H₂), 126.87 (CH_{Ar}), 128.48 (CH_{Ar}), 129.56 (CH_{Ar}), 136.28 (C_{Ar}), 158.48 (NHC=ONH), 170.39 (CH₂C=O).

N,N'-Гексан-1,6-диилбис(2-бензоилгидра-зинкарбоксамид) (3г). Выход 95%, белое кристаллическое вещество, т. пл. 205°С. Спектр ЯМР ¹Н (ДМСО- d_6), δ , м. д.: 1.23–1.27 м (4H, $C^{3,4}H_2$), 1.39 квинтет (4H, $C^{2,5}H_2$, $^3J_{\rm HH}$ 6.9 Гц), 3.02 т (4H, $C^{1,6}H_2$, $^3J_{\rm HH}$ 6.9 Гц), 6.52 с (2H, NHCH2), 7.49 д (4H, CH_{AI}, $^3J_{\rm HH}$ 7.3 Гц), 7.56 т (2H, CH_{AI}, $^3J_{\rm HH}$ 7.3 Гц), 7.82 т (4H, CH_{AI}, $^3J_{\rm HH}$ 7.3 Гц), 7.92 с (2H, NHC=ONH), 10.12 с (2H, ArC=ONH). Спектр ЯМР ¹³С (ДМСО- d_6), $\delta_{\rm C}$, м. д.: 26.53 ($C^{3,4}H_2$), 30.29 ($C^{2,5}H_2$), 39.52 ($C^{1,6}H_2$), 127.39 (CH_{AI}), 128.82 (CH_{AI}), 131.57 (CH_{AI}), 133.38 (C_{AI}), 158.87 (NHC=ONH), 166.89 (ArC=O).

N,N'-Гексан-1,6-диилбис[2-(2-нитробензоил)-гидразинкарбоксамид) (3д). Выход 90%, белое кристаллическое вещество, т. пл. 210°С. Спектр ЯМР ¹H (ДМСО- d_6), δ , м. д.: 1.42 квинтет (4H, $C^{2,5}H_2$, $^3J_{\rm HH}$ 6.6 Γ u), 3.05 т (4H, $C^{1,6}H_2$, $^3J_{\rm HH}$ 6.6 Γ u), 6.26 с (2H, N $\underline{\rm H}$ CH2), 7.58 с (2H, N $\underline{\rm H}$ C=ONH), 7.74 д и 7.77 д (4H, $C^{\rm H}_{\rm Ar}$, $^3J_{\rm HH}$ 7.6 Γ u), 8.06 д (2H, $C^{\rm H}_{\rm Ar}$, $^3J_{\rm HH}$ 7.6 Γ u), 10.27 с (2H, ArC=ONH). Спектр ЯМР ¹³С (ДМСО- d_6), $\delta_{\rm C}$, м. д.: 26.48 ($C^{3,4}H_2$), 30.22 ($C^{2,5}H_2$), 39.52 ($C^{1,6}H_2$), 124.69 ($C^{\rm H}_{\rm Ar}$), 130.10 ($C^{\rm H}_{\rm Ar}$), 131.80 ($C^{\rm H}_{\rm Ar}$), 134.15 ($C^{\rm H}_{\rm Ar}$), 147.56 ($C^{\rm H}_{\rm Ar}$), 158.21 (NHC=ONH), 165.84 (ArC=O).

N,N'-Гексан-1,6-диилбис[2-(3-нитробензоил)-гидразинкарбоксамид) (3e). Выход 89%, белое кристаллическое вещество, т. пл. 232°С. Спектр ЯМР 1 Н (ДМСО- d_{6}), δ , м. д.: 1.28 м (4H, $C^{3,4}$ H₂), 1.39 квинтет (4H, $C^{2,5}$ H₂, $^{3}J_{\text{HH}}$ 6.5 Гц), 3.02 т (4H, $C^{1,6}$ H₂, $^{3}J_{\text{HH}}$ 6.5 Гц), 6.63 с (2H, NHCH₂), 7.79 т (2H, CH_{Ar}, $^{3}J_{\text{HH}}$ 7.9 Гц), 7.93 с (2H, NHC=ONH), 8.30 д (2H, CH_{Ar}, $^{3}J_{\text{HH}}$ 7.9 Гц), 8.41 д (2H, CH_{Ar}, $^{3}J_{\text{HH}}$ 7.9 Гц), 8.70 с (2H, CH_{Ar}), 10.48 с (2H, ArC=ONH). Спектр ЯМР 13 С (ДМСО- d_{6}), δ_{C} , м. д.: 26.51 (С_{3,4}H₂), 30.29 (С_{2,5}H₂), 40.18 (С_{1,6}H₂), 134.39 (С_{Ar}), 122.81 (CH_{Ar}), 126.64 (С_{Ar}), 130.62 (CH_{Ar}), 134.40 (CH_{Ar}), 148.12 (CH_{Ar}), 158.63 (NHC=ONH), 164.89 (ArC=O).

N,N'-Гексан-1,6-диилбис(2-изоникотиноил-гидразинкарбоксамид) (3ж). Выход 94%, белое кристаллическое вещество, т. пл. 211°С. Спектр ЯМР 1 Н (ДМСО- d_{6}), δ , м. д.: 1.06 м (4H, $C^{3,4}$ Н₂), 1.25 квинтет (4H, $C^{2,5}$ Н₂, $^{3}J_{\rm HH}$ 6.4 Гц), 3.01 т (4H, $C^{1,6}$ Н₂, $^{3}J_{\rm HH}$ 6.4 Гц), 6.57 с (2H, $\underline{\rm H}$ NCH₂), 7.80 д (4H, Py, $^{3}J_{\rm HH}$ 6.1 Гц), 7.93 с (2H, NHC=ON $\underline{\rm H}$), 8.76 д (4H, Py, $^{3}J_{\rm HH}$ 6.1), 10.41 с (2H, ArC=ON $\underline{\rm H}$). Спектр ЯМР 13 С (ДМСО- d_{6}), $\delta_{\rm C}$, м. д.: 19.03 ($C_{3,4}$ Н₂), 26.52 ($C_{2,5}$ Н₂), 40.08 ($C_{1,6}$ H₂), 121.91 (CH_{Py}), 140.23 ($C_{\rm Py}$), 150.67 (CH_{Py}), 164.31 (NHC=ONH), 165.21 (ArC=O).

N,N'-Гексан-1,6-диилбис(2-карбамоилгидра-зинкарбоксамид) (6). Выход 96%, белое кристаллическое вещество, т. пл. 171°С. Спектр ЯМР ¹Н (ДМСО- d_6), δ , м. д.: 1.30 м (4H, $C^{3,4}H_2$), 1.56 квинтет (4H, $C^{2,5}H_2$, $^3J_{\rm HH}$ 6.8 Гц), 2.98 т (4H, $C^{1,6}H_2$, $^3J_{\rm HH}$ 6.8 Гц), 6.56 с (2H, $\underline{\rm H}$ NCH₂), 8.12 с (2H, $\underline{\rm H}$ NC=ONH), 8.88 с (4H, NH₂), 10.08 с (2H, NH₂C=ON $\underline{\rm H}$). Спектр ЯМР ¹³С (ДМСО- d_6), $\delta_{\rm C}$, м. д.: 25.76 ($C^{3,4}H_2$), 29.98 ($C^{2,5}H_2$), 40.17 ($C^{1,6}H_2$), 158.11 (NHC=ONH), 160.19 (NH₂C=O).

N,N'-Гексан-1,6-диилбис(2-карбамотиоилги-дразинкарбоксамид) (7а). Выход 92%, белое кристаллическое вещество, т. пл. 173°С. Спектр ЯМР ¹H (ДМСО- d_6), δ , м. д.: 1.21–1.24 м (4H, $C^{3,4}H_2$), 1.38 квинтет (4H, $C^{2,5}H_2$, $^3J_{\rm HH}$ 6.8 Гц), 2.99 т (4H, $C^{1,6}H_2$, $^3J_{\rm HH}$ 6.8 Гц), 5.66 с (4H, N $\underline{\rm H}_2$ C=SNH), 6.13 с (2H, N $\underline{\rm H}$ CH₂), 7.36 с (2H, N $\underline{\rm H}$ C=ONH), 8.99 с (2H, NHC=SN $\underline{\rm H}$). Спектр ЯМР ¹³С (ДМСО- d_6), $\delta_{\rm C}$, м. д.: 26.41 ($C^{3,4}H_2$), 30.11 ($C^{2,5}H_2$), 40.41 ($C^{1,6}H_2$), 157.89 (C=O), 181.41 (C=S).

N,N'-Гексан-1,6-диилбис[2-(метилкарбамотиоил)гидразинкарбоксамид] (7б). Выход 94%,

белое кристаллическое вещество, т. пл. 185°С. Спектр ЯМР ¹Н (ДМСО- d_6), δ , м. д.: 1.21–1.24 м (4H, $C^{3,4}$ H₂), 1.58 квинтет (4H, $C^{2,5}$ H₂, $^3J_{\rm HH}$ 6.5 Гц), 2.99 с (6H, CH₃), 3.33 т (4H, $C^{1,6}$ H₂, $^3J_{\rm HH}$ 6.5 Гц), 5.74 с (2H, N $\underline{\rm H}$ C=SNH), 6.26 с (2H, N $\underline{\rm H}$ CH₂), 7.79 с (2H, N $\underline{\rm H}$ C=ONH), 8.97 с (2H, NHC=SN $\underline{\rm H}$). Спектр ЯМР ¹³С (ДМСО- d_6), $\delta_{\rm C}$, м. д.: 26.42 ($C^{3,4}$ H₂), 30.13 ($C^{2,5}$ H₂), 39.31 ($C^{1,6}$ H₂), 42.97 ($\underline{\rm C}$ H₃), 158.16 (C=O), 183.28 (C=S).

N,N'-Гексан-1,6-диилбис[2-(этилкарбамотиоил)гидразинкарбоксамид] (7в). Выход 91%, белое кристаллическое вещество, т. пл. 197°С. Спектр ЯМР ¹Н (ДМСО- d_6), δ , м. д.: 1.05 т (6H, С $\underline{\mathrm{H}}_3$ СН $_2$, ${}^3J_{\mathrm{HH}}$ 7.1 Гц), 1.22–1.25 м (4H, С 3,4 Н $_2$), 1.55 квинтет (4H, С 2,5 Н $_2$, ${}^3J_{\mathrm{HH}}$ 6.8 Гц), 3.01 т (4H, С 1,6 Н $_2$, ${}^3J_{\mathrm{HH}}$ 6.8 Гц), 4.02 к (4H, СН $_3$ С $\underline{\mathrm{H}}_2$, ${}^3J_{\mathrm{HH}}$ 7.1 Гц), 5.74 с (2H, СН $_3$ СН $_2$ N $\underline{\mathrm{HC}}$ =SNH), 6.24 с (2H, N $\underline{\mathrm{HCH}}_2$), 7.78 с (2H, N $\underline{\mathrm{HC}}$ =ONH), 8.92 с (2H, NHC=SN $\underline{\mathrm{H}}$). Спектр ЯМР ¹³С (ДМСО- d_6), δ_{C} , м. д.: 14.89 ($\underline{\mathrm{CH}}_3$ СН $_2$), 26.38 (С 3,4 Н $_2$), 30.15 (С 2,5 Н $_2$), 39.49 (С 1,6 Н $_2$), 42.98 (СН $_3$ СН $_2$), 158.14 (С=O), 182.25 (С=S).

N,N'-Гексан-1,6-диилбис[2-(фенилкарбамотиоил)гидразинкарбоксамид] (7г). Выход 92%, белое кристаллическое вещество, т. пл. 243°С. Спектр ЯМР 1 Н (ДМСО- 2 Н, 3 Н, 4 Н, 2,4 Н, 3 Н, 4 Н, 3 Н, 4 Н, 4 Н, 4 Н, 2,5 Н, 3 Н, 4 Н, 3 Н, 4 Н, 3 Н, 4 Н, $^{$

Спектры ЯМР на ядрах 1 Н и 13 С сняты на спектрометре Bruker Avance III HD 400 NanoBay на частотах 400.17 (1 Н), 100.62 МГц (13 С). Температуры плавления измеряли на столике Кофлера (VEB Wägetechnik Rapido, PHMK 81/2969), температуры плавления не корректировали. Тонкослойную хроматографию осуществляли на пластинах Merck TLC Silica gel 60 F_{254} , проявление УФ светом.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Егоров Дмитрий Михайлович, ORCID: https://orcid.org/0000-0003-3744-9306

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена в рамках базовой части государственного задания Министерства науки и высшего образования (№ 785.00.X6019) с использованием оборудования Инжинирингового центра Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

- Ghorbel I., Afli A., Abid S., Tessier M., El Gharbi R., Fradet A. // J. Macromol. Sci. (A). 2011. Vol. 48. N 6. P. 433. doi 10.1080/10601325.2011.573317
- Zhang L., Zhang C., Zhang W., Zhang H., Hou Z. // J. Biomat. Sci. Polymer Ed. 2019. Vol. 30. N 13. P. 1212. doi 10.1080/09205063.2019.1625525
- 3. Savelyev Y., Gonchar A., Movchan B., Gornostay A., Vozianov S., Rudenko A., Rozhnova R., Travinskaya T. // Mater. Today Proc. 2017. Vol. 4. N 1. P. 87. doi 10.1016/j.matpr.2017.01.196
- Gorbunova M.A., Shukhardin D.M., Lesnichaya V.A., Badamshina E.R., Anokhin D.V. // Key Eng. Mater. 2019. Vol. 816. P. 187. doi 10.4028/www.scientific.net/ KEM.816.187.
- Xu Y., Xie D. // J. Composite Mater. 2018. Vol. 52.
 N 12. P. 1579. doi 10.1177/0021998317729004
- Joseph J., Patel R.M., Wenham A., Smith J.R. // Int. J. Surface Eng. Coat. 2018. Vol. 96. N 3. P. 121. doi 10.1080/00202967.2018.1450209
- 7. *Kumar S., Deepak V., Kumari M., Dutta P.K.* // Int. J. Biol. Macromol. 2016. Vol. 84. P. 349. doi 10.1016/j. ijbiomac.2015.12.027
- Marzec M., Kucińska-Lipka J., Kalaszczyńska I., Janik H. // Mat. Sci. Eng. (C). 2017. Vol. 80. P. 736. doi 10.1016/j.msec.2017.07.047
- Kinoshita T., Odavara S., Fukumura K., Furukawa S. // J. Heterocycl. Chem. 1985. Vol. 22. P. 1573. doi 10.1002/jhet.5570220621
- Yang F., Jiao Z., Huang Z., Xie J., Gou H. // J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem. 2012. Vol. 74. N 1–4. P. 257. doi 10.1007/s10847-012-0108-x

- Guizzardi R., Vaghi L., Marelli M., Natalello A., Andreosso I., Papagni A., Cipolla L. // Molecules. 2019.
 Vol. 24. N 3. P. 589. doi 10.3390/molecules24030589
- Read G., Richardson R.R. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. I. 1996. N 2. P. 167. doi 10.1039/P19960000167
- 13. Шевченко В.В., Клименко Н.С., Василевская Г.А. // ЖОрХ 1982. Т. 18. Вып. 12. С. 2547.
- Pitucha M., Chodkowska A., Maciejewski M., Jagiello-Wójtowicz E., Pachuta-Stec A. // Monatsh. Chem. 2010.
 Vol. 141. P. 199. doi 10.1007/s00706-009-0242-3
- Ceylan Ş., Cebeci Y.U., Demirbaş N., Batur Ö.Ö., Özakpınar Ö.B. // Chem. Select. 2020. Vol. 5. N 36. P. 11340. doi 10.1002/slct.202002779
- Pitucha M., Borowski P., Karczmarzyk Z., Fruziński A. // J. Mol. Struct. 2009. Vol. 919. N 1–3. P. 170. doi 10.1016/j.molstruc.2008.09.002
- Pitucha M., Rzymowska J., Olender A., Grzybowska-Szatkowska L. // J. Serb. Chem. Soc. 2012. Vol. 77. N 1. P. 1. doi 10.2298/JSC110212157P
- Javaid M.A., Zia K.M., Khera R.A., Jabeen S., Mumtaz I., Younis M.A., Shoaib M., Bhatti I.A. // Int. J. Biol. Macromol. 2019. Vol. 129. P. 116. doi 10.1016/j. ijbiomac.2019.01.084

- Wisnewski A.V., Liu J., Nassar A.F. // Xenobiotica.
 2016. Vol. 46. N 8. P. 726. doi 10.3109/ 00498254.2015.1118576
- Zhang J., Sun X., Chen Y., Mi Y., Tan W., Miao Q., Li Q., Dong F., Guo Z. // Carbohydrate Polym. 2020. Vol. 234. P. 115903. doi 10.1016/j.carbpol.2020.115903
- 21. Бурмистров В.В., Дьяченко В.С., Рассказова Е.В., Бутов Г.М. // ЖОрХ. 2019. Т. 55. № 8. С. 1261. doi 10.1134/S0514749219080160; Burmistrov V.V., D'yachenko V.S., Rasskazova E.V., Butov G.M. // Russ. J. Org. Chem. 2019. Vol. 55. N 8. P. 1166. doi 10.1134/S1070428019080165
- 22. Бутов Г.М., Бурмистров В.В., Далингер И.Л., Вацадзе И.А., Шкинева Т.К., Данилов Д.В. // ХГС. 2014. Т. 50. № 12. С. 1869; Butov G.M., Burmistrov V.V., Dalinger I.L., Vatsadze I.A., Shkineva T.K., Danilov D.V. // Chem. Heterocycl. Compd. 2015. Vol. 50. N 12. doi 10.1007/s10593-015-1643-3
- 23. *Haces A., Breitman T.R., Driscoll J.S.* // J. Med. Chem. 1987. Vol. 30. N 2. P. 405. doi 10.1021/jm00385a025
- Pitucha M., Nowak R. // Lett. Drug Design Discovery.
 Vol. 8. N 10. P. 1004. doi 10.2174/ 157018011797655188

Synthesis of Substituted Bis-Ssemicarbazides by Reaction of Hexamethylenediisocyanate with Hydrazine Derivatives

A. S. Skrylkova^a, D. M. Egorov^a,*, and R. V. Tarabanov^b

^a St. Petersburg State Institute of Technology (Technical University), St. Petersburg, 190013 Russia

^b JSC GK "Khimik", St. Petersburg, 190013 Russia

*e-mail: diavoly@mail.ru

Received August 16, 2021; revised September 7, 2021; accepted September 9, 2021

New bis-semicarbazides were obtained by the reaction of hexamethylenediisocyanate with aliphatic and aromatic aromatic acids hydrazides, as well as semicarbazide, thiosemicarbazide, and 4-substituted thiosemicarbazides.

Keywords: hexamethylenediisocyanate, acid hydrazides, semicarbazide, thiosemicarbazide

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 547.863.1;547.759.4

СИНТЕЗ НОВЫХ 2-(6*H*-ИНДОЛО[2,3-*b*]ХИНОКСАЛИН-6-ИЛ)-1-ФЕНИЛЭТАН-1-ОНОВ

© 2021 г. В. Э. Мельниченко^{*a*,*}, Т. Н. Кудрявцева^{*a*}, А. Ю. Ламанов^{*a*}, Т. А. Кудрявцев^{*a*}, Е. В. Грехнева^{*a*}

^а Курский государственный университет, ул. Радищева 33, Курск, 305000 Россия *e-mail: vasiliyerikovich@gmail.com

Поступило в Редакцию 2 июля 2021 г. После доработки 27 июля 2021 г. Принято к печати 29 июля 2021 г.

Синтезирован ряд новых 2-(6H-индоло[2,3-b]хиноксалин-6-ил)-1-фенилэтан-1-онов взаимодействием различных 6H-индоло[2,3-b]хиноксалинов с 4-замещенными 2-бром-фенилэтан-1-онами в диметилсульфоксиде в присутствии K_2CO_3 . При наличии электроноакцепторных заместителей в бензольном кольце фенацилбромида снижается выход целевого продукта реакции.

Ключевые слова: 6H-индоло[2,3-b]хиноксалин, фенацилбромид, реакция алкилирования

DOI: 10.31857/S0044460X21100218

Известно, что патогенные микроорганизмы, возбудители опасных заболеваний человека и животных, со временем приобретают резистентность к известным медицинским препаратам. Поэтому проблема поиска новых биологически активных соединений остается важной задачей.

6*H*-Индоло[2,3-*b*]хиноксалин представляет собой аналог природного цитотоксического агента — эллиптицина, выделяемого из *Ochrosia elliptica*, способного к нековалентному связыванию с молекулой ДНК [1]. Замена метильных групп в положениях 5 и 11 на атомы азота приводит к понижению или полному исчезновению цитотоксического эффекта по отношению ко всем видам рака, кроме лимфомы Беркитта, являющейся вирусной [2]. Поэтому соединения ряда 6*H*-индоло[2,3-*b*]хиноксалина активно изучаются в качестве антибактериальных и противовирусных агентов [3, 4]. Так, например, 2,3-диметил-6-(2-диметиламиноэтил)-6*H*-индоло[2,3-*b*]хиноксалин

(В220) показал высокую активность по отношению к вирусу простого герпеса 1 типа, вирусу ветряной оспы и цитомегаловирусу [5]. В работе [6] показано, что различные 6-замещеные 6*H*-индоло[2,3-*b*]хиноксалины способны проявлять противовирусную активность по отношению к вирусу осповакцины и индианскому везикуловирусу. Помимо этого, для соединений ряда 6-замещенных 6*H*-индоло[2,3-*b*]хиноксалинов описывается высокая интерферон-индуцирующая активность при малой токсичности [7, 8].

Одним из широко изученных способов функционализации гетероароматических кислот является реакция алкилирования, в частности алкилирование фенацилбромидом. Продолжая наши исследования по поиску и синтезу новых биологически активных соединений, производных 6*H*-индоло[2,3-*b*]хиноксалина [9], нами был получен ряд новых 2-(6*H*-индоло[2,3-*b*]хиноксалин-6-ил)-1-фенилэтанонов **3а**—л взаимодействием соответству-

Схема 1.

$$R^{1}$$
 R^{1}
 R^{1}
 R^{2}
 R^{2}

 $R^1 = R^2 = H$ (3a); $R^1 = F$, $R^2 = H$ (36); $R^1 = Cl$; $R^2 = H$ (3b); $R^1 = Br$, $R^2 = H$ (3r); $R^1 = OCH_3$, $R^2 = H$ (3д); $R^1 = H$, $R^2 = OCH_3$ (3e); $R^1 = R^2 = OCH_3$ (3x); $R^1 = H$, $R^2 = CN$ (33); $R^1 = H$, $R^2 = NO_2$ (3u); $R^1 = Cl$, $R^2 = OCH_3$ (3x); $R^1 = Cl$, $R^2 = CN$ (3л).

ющих 6H-индоло[2,3-b]хиноксалинов **1** с фенацилбромидами **2** в среде ДМСО в присутствии K_2CO_3 (схема 1).

В ходе работы было установлено, что наличие заместителя в положении 9 6H-индоло[2,3-b]хиноксалина 1 не оказывает значительного влияния на выход продуктов реакции, однако при наличии электроноакцепторных заместителей в положении 4 фенацилбромида происходит повышение скорости параллельной реакции окисления по Корнблюму, в результате чего целевое соединение практически не образуется. В целях уменьшения скорости конкурирующей реакции алкилирование 6H-индоло[2,3-b]хиноксалина фенацилбромидами, содержащими электроноакцепторные заместители, вели при температуре 40°C в присутствии эквивалентных количеств карбоната калия.

Выход целевых соединений **3а**—л составил 30—91%. Полученные соединения представляют собой желтые кристаллические вещества, не растворимые в воде, плохо растворимые в спирте и ацетоне и хорошо растворимые в ДМФА, ДМСО. Состав и строение соединений **3а**—л подтверждены данными элементного анализа, ЯМР и ИК спектроскопии.

Таким образом, нами получены новые потенциально биологически активные соединения на основе 6H-индоло[2,3-b]хиноксалина.

Методика синтез соединений 1. Соединения **1** получали конденсацией соответствующих изатинов с *о*-фенилендиамином в ледяной уксусной кислоте, как описано в работе [10].

Общая методика синтеза соединений За—л. Смесь 1 г 6*H*-индоло[2,3-*b*]хиноксалина (4.6 ммоль) и 0.63 г К₂СО₃ (4.6 ммоль) растворяли в 10 мл ДМСО. Полученный раствор, при постоянном перемешивании, нагревали до 80 (3а) или 40°С (3б—л), затем добавляли 1.1 г (5.56 ммоль) фенацилбромида. Реакционную смесь перемешивали в течение 3 ч, контроль за ходом реакции вели методом ТСХ. По окончании реакции смесь выливали в воду, осадок отфильтровывали, промывали водой и сушили при 105°С, затем перекристаллизовывали из ДМФА.

2-(6*H*-Индол[2,3-*b*]хиноксалин-6-ил)-1-фенил-этан-1-он (3а). Выход 1.54 г (91%), игольчатые оранжевые кристаллы, т. пл. 226°С. ИК спектр, v, см $^{-1}$: 3100–2854 (С–H), 1695 (С=O), 1641–1458 (С=N, С=С $_{\rm Ar}$). Спектр ЯМР 1 H, δ , м. д.: 6.24 с (2H, $_{\rm CH}_{\rm 2}$ COPh), 7.44–7.48 м (1H $_{\rm Het}$), 7.67 т (2H $_{\rm Het}$, *J* 7.78 $_{\rm T}$ U), 7.73–7.84 м (5H $_{\rm Ar}$), 8.06 д. д (1H $_{\rm Het}$, *J* 8.4, 1.1 $_{\rm T}$ U), 8.20–8.24 м (2H $_{\rm Het}$), 8.32 д. д (1H $_{\rm Het}$, *J* 8.3, 1.2 $_{\rm T}$ U), 8.45 д (1H $_{\rm Het}$, *J* 7.7 $_{\rm T}$ U) Масс-спектр, *m/z*: 338 [*M*] $^{+}$. Найдено, %: С 78.48; H 4.24; N 12.66; О 4.62. С $_{\rm 22}$ H $_{\rm 15}$ N $_{\rm 3}$ O. Вычислено, %: С 78.32; H 4.48; N 12.46; O 4.74.

2-(9-Фтор-6*H***-индол[2,3-***b***]хиноксалин-6-ил)-1-фенилэтан-1-он (36).** Выход 1.43 г (88%), желтые кристаллы, т. пл. 250°С. ИК спектр, v, см⁻¹: 3100–2854 (С–Н), 1695 (С=О), 1641–1458 (С=N, С=С_{Ar}), 1400–1000 (С–F). Спектр ЯМР 1 Н, δ , м. д.: 6.26 с (2H, С $_{1}$ СОРh), 7.57–7.72 м (4 $_{1}$ Неt), 7.73–7.92 м (4 $_{1}$ Неt), 8.07 д (1 $_{1}$ Нег), 8.1 Гц), 8.14–8.38 м (3 $_{1}$ Неt). Масс-спектр, *m/z*: 356 [*M*] $^{+}$. Найдено, %: С 74.03; H 4.24; N 11.66. С $_{22}$ Н $_{14}$ FN $_{3}$ О. Вычислено, %: С 74.36; H 3.97; N 11.82.

2-(9-Хлор-6*H***-индол[2,3-***b***]хиноксалин-6-ил)-1-фенилэтан-1-он (3в).** Выход 1.34 г (79%), желтые кристаллы, т. пл. 249–252°С. ИК спектр, v, см⁻¹: 3100–2854 (С–Н), 1695 (С=О), 1641–1458 (С=N, С=С_{Ar}), 1100–1000 (С–СІ). Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д.: 6.26 с (2H, <u>CH</u>₂COPh), 7.65 т (2H_{Het}, *J* 7.8 Гц), 7.73–7.89 м (3H_{Ar}), 7.89–7.97 м (2H_{Ar}), 8.08 д (1H_{Het}, *J* 8.5 Гц), 8.20 д (2H_{Het}, *J* 8.2 Гц), 8.33 д (1H_{Het}, *J* 8.5 Гц), 8.59 с (1H_{Het}). Масс-спектр, *m/z*: 373 [*M*]⁺. Найдено, %: С 72.13; H 4.04; N 11.12. $C_{22}H_{14}ClN_3O$. Вычислено, %: С 71.07; H 3.80; N 11.30.

2-(9-Бром-6*H***-индол[2,3-***b*]хиноксалин-6-ил)-1-фенилэтан-1-он (3г). Выход 1.58 г. (83%), желтые кристаллы, т. пл. 344°C. ИК спектр, v, см $^{-1}$: 3100–2854 (С–H), 1695 (С=O), 1641–1458 (С=N, С=С $_{\rm Ar}$), 1080–1000 (С–Br). Спектр ЯМР 1 H, δ , м. д.: 6.27 с (2H, <u>CH</u> $_{\rm 2}$ COPh), 7.67 т (2H $_{\rm Het}$, *J* 7.8 Гц), 7.76–7.83 м (3H $_{\rm Ar}$), 7.83–7.91 м (2H $_{\rm Ar}$), 8.08 д (1H $_{\rm Het}$, *J* 8.5 Гц), 8.21 д (2H $_{\rm Het}$, *J* 8.2 Гц), 8.33 д (1H $_{\rm Het}$, *J* 8.5 Гц), 8.47 с (1H $_{\rm Het}$). Масс-спектр, *m/z*: 416 [*M*] $^+$. Найдено, %: С 63.18; H 3.56; N 10.23. С $_{\rm 22}$ H $_{\rm 14}$ BrN $_{\rm 3}$ O. Вычислено, %: С 63.48; H 3.39; N 10.09.

2-(9-Метокси-6*Н*-индол[2,3-*b*]хиноксалин-6-ил)-1-фенилэтан-1-он (3д). Выход 1.62 г (90%), желтые кристаллы, т. пл. 222–223°С. ИК спектр, v, см $^{-1}$: 3100–2854 (С–Н), 1678 (С=О), 1641(С=N), 1458–1595 (С=С $_{\rm Ar}$), 1238 (С–О–С). Спектр ЯМР 1 Н, δ , м. д.: 3.95 с (3H, $_{\rm CH_3}$ О), 6.20 с (2H, $_{\rm CH_2}$ COPh), 7.38 д. д (1H $_{\rm Het}$, J 8.9, 2.6 Гц), 7.63–7.70 м (2H $_{\rm Het}$), 7.70–7.84 м (4H $_{\rm Ar}$), 7.95 д (1H $_{\rm Het}$, J 2.5 Гц), 8.04 д. д (1H $_{\rm Het}$, J 8.3, 1.0 Гц), 8.21 д. д (2H $_{\rm Het}$, J 8.4, 1.1 Гц), 8.30 д. д (1H $_{\rm Het}$, J 8.4, 1.1 Гц). Масс-спектр, m/z: 368 [M] $^+$. Найдено, %: С 75.00; Н 4.43; N 11.50; О 9.07. С $_{\rm 23}$ Н $_{\rm 17}$ N $_{\rm 3}$ О $_{\rm 2}$. Вычислено, %: С 75.19; Н 4.66; N 11.44; О 8.71.

2-(6*H***-Индол[2,3-***b***]хиноксалин-6-ил)-1-(4-метоксифенил)этан-1-он (3e).** Выход 1.48 г (88%), игольчатые оранжевые кристаллы, т. пл. 230–232°С. ИК спектр, v, см $^{-1}$: 3100–2920 (С–H), 1687 (С=O), 1604 (С=N), 1458–1595 (С=С $_{\rm Ar}$), 1237 (С–О–С). Спектр ЯМР 1 H, δ , м. д.: 3.91 с (3H, $_{\rm CH_3}$ O), 6.16 с (2H, $_{\rm CH_2}$ COPh), 7.17 д (2H $_{\rm Ar}$, J 8.9 Гц), 7.40–7.49 м (1H $_{\rm Het}$), 7.70–7.78 м (3H $_{\rm Het}$), 7.81 м (1H $_{\rm Het}$), 8.05 д. д (1H $_{\rm Het}$, J 8.3, 0.9 Гц), 8.18 д (2H $_{\rm Ar}$, J 8.8 Гц), 8.31 д. д (1H $_{\rm Het}$, J 8.3, 1.0 Гц), 8.44 д (1H $_{\rm Het}$, J 7.7 Гц). Масс-спектр, m/z: 368 [M] $^+$. Найдено, %: С 75.52; H 4.17; N 11.78; O 8.53. C_{23} H $_{17}$ N $_{3}$ O $_{2}$. Вычислено, %: С 75.19; H 4.66; N 11.44; O 8.71.

2-(9-Метокси-6*H*-индол[2,3-*b*]хиноксалин-6-ил)-1-(4-метоксифенил)этан-1-он (3ж). Выход 1.42 (78%), желтые кристаллы, т. пл. 192.6–193.6°С. ИК спектр, v, см $^{-1}$: 3100–2854 (С–H), 1678 (С=O), 1600 (С=N), 1595–1458 (С=С $_{\rm Ar}$), 1238 (С–О–С). Спектр ЯМР 1 H, δ , м. д.: 3.88–3.98 м (6H, С $_{\rm H_3}$ О), 6.13 с (2H, С $_{\rm H_2}$ СОРh), 7.17 д (2H $_{\rm Ar}$, J 8.9 Гц), 7.37 д. д (1H $_{\rm Het}$, J 8.8, 2.5 Гц), 7.68 д (1H $_{\rm Het}$, J 8.9 Гц), 7.72–7.77 м (1H $_{\rm Het}$), 7.78–7.83 м (1H $_{\rm Het}$), 7.95 д (1H $_{\rm Het}$, J 2.5 Гц), 8.02–8.06 м (1H $_{\rm Het}$), 8.18 д (2H $_{\rm Ar}$, J 8.7 Гц), 8.28–8.32 м (1H $_{\rm Het}$). Масс-спектр, m/z: 398 [M] $^+$. Найдено, %: С 72.33; H 5.02; N 10.35; О 12.30. С $_{\rm 24}$ H $_{\rm 19}$ N $_{\rm 3}$ O $_{\rm 3}$. Вычислено, %: С 72.53; H 4.82; N 10.57; О 12.08.

2-(9-Хлор-6*H***-индол[2,3-***b*] хиноксалин-6-ил)-1-(4-метоксифенил)этан-1-он (33). Выход 1.6 г (87%), игольчатые лимонно-зеленые кристаллы, т. пл. 249°С. ИК спектр, v, см $^{-1}$: 3435–2921 (С–H), 1684 (С=O), 1601 (С=N), 1595–1455 (С=С $_{Ar}$), 1237 (С–О–С), 1173 (С–Сl). Спектр ЯМР 1 H, δ , м. д.: 3.92 с (3H, \underline{CH}_{3} O), 6.31 с (2H, \underline{CH}_{2} COPh), 7.16–7.20 м (2H $_{Ar}$), 7.77–7.81 м (2H $_{Het}$), 7.81–7.87 м (2H $_{Ar}$), 8.06–8.09 м (1H $_{Het}$), 8.16–8.20 м (2H $_{Ar}$), 8.32 д. д (1H $_{Het}$, J 8.4, 1.8 Гц), 8.45 д. д (1H $_{Het}$, J 2.1, 0.5 Гц). Масс-спектр, m/z: 402 [M] $^+$. Найдено, %: С 69.03; H 3.66; N 10.72. C_{23} H $_{16}$ ClN $_{3}$ O $_{2}$. Вычислено, %: С 68.75; H 4.01; N 10.46.

4-{2-(6*H*-Индол[2,3-*b*]хиноксалин-6-ил)ацетил}бензонитрил (3*и*). Выход 0.726 г (50%), игольчатые лимонно-желтые кристаллы, т. пл. 248–249°С. ИК спектр, v, см $^{-1}$: 3100–2920 (С–H), 2234 (С \equiv N), 1701 (С \equiv O), 1610 (С \equiv N), 1595–1458 (С \equiv C \equiv COPh), 7.47 (1H $_{\rm Het}$), 7.77 с (2H $_{\rm Het}$), 7.81 с (2H $_{\rm Het}$), 8.06 с (1H $_{\rm Het}$), 8.17 с (2H $_{\rm Ar}$), 8.33 м (1H $_{\rm Het}$), 8.37 с (2H $_{\rm Ar}$), 8.45 м (1H $_{\rm Het}$). Масс-спектр, *m/z*: 363 [*M*] $^+$: Найдено, %: С 76.56; H 4.08; N 15.30; O

4.41. С₂₃Н₁₄N4O. Вычислено, %: С 76.23; Н 3.89; N 15.46; О 4.41.

2-(6*H*-Индол[2,3-*b*]хиноксалин-6-ил)-1-(4-нитрофенил)этан-1-он (3к). Выход 0.44 г (30%), желтые кристаллы, т. пл. 226°С. ИК спектр, v, см⁻¹: 3100–2920 (С–H), 1702 (С=O), 1614 (С=N), 1458–1595 (С=С $_{Ar}$), 1518 (С–NO $_{2}$), 1346 (NO $_{2}$). Спектр ЯМР 1 H, δ , м. д.: 6.32 с (2H, <u>CH</u> $_{2}$ COPh), 7.40–7.53 м (1H $_{Het}$, *J* 6.8 Гц), 7.77 с (2H $_{Het}$), 7.82 с (2H $_{Het}$), 8.01–8.11 м (1H $_{Het}$, *J* 7.9 Гц), 8.28–8.36 м (1H $_{Het}$, *J* 8.2 Гц), 8.47 с (4H $_{Ar}$, 1H $_{Het}$). Масс-спектр, *m/z*: 383 [*M*] $^{+}$. Найдено, %: С 69.10; H 3.52; N 14.81; О 12.42. С $_{22}$ H $_{14}$ N $_{4}$ O $_{3}$. Вычислено, %: С 69.10; H 3.69; N 14.65; О 12.55

4-{2-(9-Хлор-6*H*-индол[2,3-*b*] хиноксалин-6-ил)ацетил}бензонитрил (3л). Выход 0.64 г (35%), игольчатые светло-желтые кристаллы, т. пл. 230°С. ИК спектр, v, см $^{-1}$: 3436–2911 (С–H), 2233 (С \equiv N), 1697 (С \equiv O), 1635 (С \equiv N), 1587–1454 (С \equiv C_{Ar}), 1125 (С \equiv Cl). Спектр ЯМР 1 H, δ , м. д.: 6.31 (2H, $\underline{\text{CH}}_{2}\text{COPh}$), 7.78–7.82 м (2H_{Het}), 7.88 д (2H_{Het}, *J* 8.8 Гц), 8.05–8.09 м (1H_{Het}), 8.16 д (2H_{Ar}, *J* 8.5 Гц), 8.31–8.34 м (1H_{Het}), 8.36 д (2H_{Ar}, *J* 8.5 Гц), 8.45–8.47 м (1H_{Het}). Масс-спектр, m/z: 397 [M] $^+$. Найдено, %: С 69.48; H 3.05; N 14.35. $\underline{\text{C}}_{23}\text{H}_{13}\text{ClN}_{4}\text{O}$. Вычислено, %: С 69.61; H 3.30; N 14.12.

Все используемые в работе химические реагенты являлись коммерческими продуктами (Sigma Aldrich) и использовались без дополнительной очистки, если не указано иное. Температуру плавления определяли методом открытых капилляров на приборе Electrothermal IA 9100. Ход реакции контролировали методом TCX на пластинах Sorbfil ПТСХ-П-В-УФ (элюент – толуол-ацетон-этанол, 10:3:2, проявление УФ светом). ИК спектры получали с помощью ИК Фурье-спектрометра ФСМ 1201 Мониторинг (таблетки с КВг). Масс-спектры регистрировали с помощью системы ACQUITY UPLC H-Class с УФ/масс-детекторами ACQUITY SOD Waters. Спектры ЯМР ¹H регистрировали на спектрометре Bruker AV-600, используя в качестве растворителя ДМСО-d₆, внутренний стандарт – ТМС. Элементный анализ соединений проводили на CHN-анализаторе PerkinElmer 2400.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Мельниченко Василий Эрикович, ORCID: http://orcid.org/0000-0001-9592-2355

Кудрявцева Татьяна Николаевна, ORCID: http://orcid.org/0000-0003-1009-3004

Ламанов Алексей Юрьевич, ORCID: http://orcid.org/0000-0002-2915-9336

Кудрявцев Тимофей Алексеевич, ORCID: http://orcid.org/0000-0002-2451-6728

Грехнева Елена Владимировна, ORCID: http://orcid.org/0000-0003-1744-6917

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

- Zegar I., Graslund A., Bergman J., Eriksson M., Norden B. // Chem.-Biol. Interact. 1989. Vol. 72. P. 277. doi 10.1016/0009-2797(89)90004-5
- Wilhelmsson L.M., Kingi N., Bergman J. // J. Med. Chem. 2008. Vol. 51. P. 7744. doi 10.1021/jm800787b
- 3. *Moorthy N.S., Manivannan E., Karthikeyan C., Trivedi P. //* Mini Rev. Med. Chem. 2013. Vol. 13. P. 1415. doi 10.2174/13895575113139990005
- Moorthy N.S., Karthikeyan C., Trivedi P. // J. Enzyme Inhib. Med. Chem. 2010. Vol. 25. P. 394. doi 10.3109/14756360903190747
- Wamberg M.C., Hassan A.A., Bond A.D., Pedersen E.B. // Tetrahedron. 2006. Vol. 62. P. 11187. doi 10.1016/j. tet.2006.09.017
- Klimenko K., Lyakhov S., Shibinskaya M., Karpenko A., Marcou G., Horvath D., Zenkova M., Goncharova E., Amirkhanov R., Krysko A., Andronati S., Levandovskiy I., Polishchuk P., Kuz'min V., Varnek A. // Bioorg. Med. Chem. Lett. 2017. Vol. 27. P. 3915. doi 10.1016/j. bmcl.2017.06.035
- 7. Shibinskaya M.O., Kutuzova N.A., Mazepa A.V., Lyakhov S.A., Andronati S.A., Zubritsky M.J., Galat V.F., Lipkowski J., Kravtsov V.C. // J. Heterocycl. Chem. 2012. Vol. 49. P. 678. doi 10.1002/jhet.805
- 8. Shibinskaya M.O., Karpenko A.S., Lyakhov S.A., Andronati S.A., Zholobak N.M., Spivak N.Y., Samochina N.A., Shafran, L.M., Zubritsky M.J., Bondarev M.L. // J. Pharm. Sci. Pharmacol. 2015. Vol. 2. P. 140. doi 10.1166/jpsp.2015.1048
- 9. Кудрявцева Т.Н., Сысоев П.И., Кометиани И.Б., Рида Р.С.А., Климова Л.Г. // Auditorium. 2017. Т. 2.
- Gu Z., Li Y., Ma S., Li S., Zhou G., Ding S., Zhang J., Wang S., Zhou C. // RSC Adv. 2017. Vol. 7. P. 41869. doi 10.1039/C7RA08138C

Synthesis of New 2-(6*H*-Indolo[2,3-*b*]quinoxalin-6-yl)-1-phenylethane-1-ones

V. E. Melnichenko^{a,*}, T. N. Kudryavtseva^a, A. Y. Lamanov^a, T. A. Kudryavcev^a, and E. V. Grekhneva^a

^a Kursk State University, Kursk, 305000 Russia *e-mail: labos@kursksu.ru

Received July 2, 2021; revised July 27, 2021; accepted July 29, 2021

A series of new 2-(6H-indolo[2,3-b]quinoxalin-6-yl)-1-phenylethan-1-ones was synthesized by the reaction of various 6H-indolo[2,3-b]quinoxalines with 4-substituted 2-bromophenylethan-1-ones in a DMSO- K_2CO_3 system.

Keywords: 6*H*-indolo[2,3-*b*]quinoxaline, phenacyl bromide, alkylation reaction

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 546.02

СИНТЕЗ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОЧАСТИЦ БЕМИТА РАЗЛИЧНОЙ ФОРМЫ, ДОПИРОВАННЫХ ИОНАМИ 3*d*-ЭЛЕМЕНТОВ

© 2021 г. Н. В. Губина, А. А. Маркарян, Д. С. Колоколов, Н. П. Бобрышева, М. Г. Осмоловский, О. М. Осмоловская*

Санкт-Петербургский государственный университет, Университетский пр. 26, Санкт-Петербург, 198504 Россия *e-mail: o osmolowskaya@mail.ru

Поступило в Редакцию 12 июля 2021 г. После доработки 12 июля 2021 г. Принято к печати 29 июля 2021 г.

Гидротермальным методом получены наностержни и нанопластины бемита, допированные ионами меди, кобальта и хрома. Полученные образцы охарактеризованы методами рентгенофоазового анализа, ИК спектроскопии, просвечивающей электронной микроскопии; проведено измерение спектров поглощения и рассчитано значение запрещенной зоны. Показано, что допирование ожидаемо приводит к уменьшению запрещенной зоны, конкретное значение определяется природой допанта и формой частиц.

Ключевые слова: бемит, наночастицы, допирование, гидротермальный синтез, морфология, запрещенная зона

DOI: 10.31857/S0044460X2110022X

Наночастицы бемита (γ -AlOOH) известны достаточно давно и используются для получения оксида алюминия (Al_2O_3), который может выступать в качестве сорбента и матрицы для катализаторов различных реакций. Большое количество работ посвящено получению наночастиц бемита, а также его допированию ионами металлов с целью улучшения каталитических и сорбционных характеристик [1–5]. Однако практически отсутствует информация о допировании бемита 3d-элементами различной природы при различных значениях рН, что может влиять на форму недопированных частиц [6].

Нами изучено влияние ионов Co^{2+} , Cr^{3+} и Cu^{2+} на продукты гидротермального синтеза γ -AlOOH. Введение подобных допантов в структуру диэлек-

трика приводит к появлению новых энергетических уровней, лежащих выше валентной зоны и ниже зоны проводимости матрицы [7, 8]. Это вызывает уменьшение запрещенной зоны и появление у материала поглощения в видимой области, что позволяет использовать его как пигмент.

Допированные наночастицы γ -AlOOH были получены методом гидротермального синтеза при двух значениях рН реакционной среды с использованием нитратов алюминия и кобальта или хлоридов хрома и меди, а также аммиака как исходных реагентов. Продукты реакции после промывания и сушки охарактеризованы методами РФА, просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), ИК спектроскопии, а также методом Брунауэра—Эммета—Теллера.

Допант	рН синтеза	$d_{ m XRD}$, нм	Параметры решетки, Å			$d_{\Pi \ni M}$,	$l_{\Pi \ni M}$,	$S_{ m yz}$,	$E_{\mathrm{g}},$ $_{9\mathrm{B}}$
			а	b	С	НМ	НМ	м2/г	эĎ
Cr ³⁺	4	15.86(14)	2.87373(15)	12.2352(9)	3.70242(18)	23	205	66	3.99
	9	7.46(6)	2.8778(5)	12.227(3)	3.7089(6)	29	_	150	3.79
Co^{2+}	4	18.13(12)	2.87211(11)	12.2341(6)	3.70014(13)	21	87	60	4.09
	9	20.54(19)	2.8720(2)	12.2332(13)	3.7050(2)	49	_	57	3.94
Cu^{2+}	4	20.93(16)	2.87236(10)	12.2338(6)	3.70098(12)	21	99	50	3.90
	9	21.5(2)	2.87161(10)	12.2386(6)	3.69952(11)	62	_	45	4.38

Таблица 1. Условия синтеза, размеры кристаллитов и параметры элементарной ячейки полученных образцов

Предварительное изучение кривых титрования исходных растворов солей алюминия и допанта показало, что объем раствора аммиака, необходимого для повышения рН раствора, возрастает в ряду медь < кобальт < хром. Известно, что комплексы катионов Cu²⁺ и Co²⁺ с аммиаком в роли лиганда обладают высокой устойчивостью, тогда как хром не образует устойчивых аммиакатов, а в растворе подвергается быстрому гидролизу. Таким образом, ионы меди и кобальта связывают NH₃, что приводит к быстрому нарастанию рН. Образующаяся при титровании коллоидная система наиболее стабильна при значениях рН 4 и 9, которые и были выбраны для синтеза.

Согласно данным РФА, для всех полученных образцов характерна основная фаза γ -AlOOH (карточка ICDD 01-074-2899); для образцов, полученных в основной среде, зафиксировано незначительное количество фаз CuO (карточка ICDD 00-045-0937) и CoAl₂O₄ (карточка ICDD 01-071-6440). Это, вероятно, связано со склонностью ионов Cu²⁺ и Co²⁺ образовывать комплексы в аммиачном растворе, что усложняет участие этих ионов в процессе быстрого гидролиза, который протекает при рН 9 и приводит к образованию примесных фаз.

Введение допанта оказывает влияние на параметры элементарной ячейки (табл. 1), вызывая ее незначительное изменение по сравнению со значениями, приведенными в карточке ICDD 01-074-2899 (a 2.870, b 12.232, c 3.694 Å), что доказывает успешность допирования.

Структура полученных образцов подтверждена методом ИК спектроскопии. Полосы, наблюдае-

мые при 3300 и 3100 см $^{-1}$, соответствуют колебаниям связей (Al)O–H и сорбированной воды. Полосы в диапазоне 1165–1175 см $^{-1}$ соответствуют колебаниям связей Al–O–H. При 740–760 см $^{-1}$ наблюдаются полосы, соответствующие колебаниям группы AlO $_6$. Для образца, допированного Cr $^{3+}$ и полученного в основной среде, наблюдаются полосы на при 1384 см $^{-1}$, соответствующие вибрационным колебаниям группы OH.

Согласно данным ПЭМ, размер полученных наночастиц определяется природой иона допанта (табл. 1), рассчитанные размеры хорошо совпадают со значениями удельной поверхности. При синтезе в кислой среде при использовании Cr³⁺ были получены наностержни, длина которых превосходила длины частиц, допированных Со²⁺ и Cu²⁺, в 2 раза. Синтезированные в основной среде с использованием Co²⁺ и Cu²⁺ нанопластины имели в 2 раза больший размер, чем частицы образца, допированного Cr³⁺. Сравнение толщины наночастиц по данным ПЭМ и размера кристаллитов, рассчитанного по данным РФА, указывает на то, что синтез в кислой среде приводит к получению монокристаллических наночастиц, а в основной среде - поликристаллических. Таким образом, обнаружено значительное влияние формы существования допанта в реакционной среде на морфологию формирующихся наночастиц.

Полученные образцы исследованы методом комбинационного рассеяния света. Наблюдаются полосы при 232, 340, 363, 459, 495, 629 и 678 см $^{-1}$, отвечающие AlO₆, а также полосы при 535 и 730 см $^{-1}$, соответствующие фрагменту Al-O-Al и группе OH. Кроме того, для всех по-

лученных образцов зафиксированы полосы в области от 1000 до $2000~{\rm cm}^{-1}$, которые объясняются явлением люминесценции.

Электронные спектры синтезированных образцов в диапазоне 200–800 нм показывают, что для всех образцов пластинчатой формы характерно как собственное, так и примесное поглощение, т. е. в этом случае появляются дополнительные уровни в запрещенной зоне. Введение допанта ожидаемо приводит к уменьшению ширины запрещенной зоны (для недопированного образца Eg 4.51 эВ, табл. 1), при этом ее можно регулировать в широких пределах. Как для стержней (синтез в кислой среде), так и для пластин (синтез в основной среде) ширина запрещенной зоны уменьшается с уменьшением размера наночастиц.

Таким образом, методом гидротермального синтеза получены допированные 3d-элементами наночастицы бемита различной формы и показано влияние формы и размера наночастиц на ширину запрещенной зоны образцов.

Рентгенофазовый анализ выполнен с использованием настольного порошкового дифрактометра Bruker D2 Phaser (медное излучение). Исследования методом просвечивающей электронной микроскопии проведено с использованием электронного микроскопа JEOL JEM 107). ИК спектры снимали на спектрометре Shimadzu IR-Affinity-1. Электронные спектры поглощения регистрировали в интервале 200–800 нм на спектрофотометре Lambda 1050.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Маркарян Артур Ашотович, ORCID: https://orcid.org/0000-0001-6839-3881

Колоколов Даниил Сергеевич, ORCID: https://orcid.org/0000-0002-9624-6579

Бобрышева Наталья Петровна, ORCID: https://orcid.org/0000-0002-6792-983X

Осмоловский Михаил Глебович, ORCID: https://orcid.org/0000-0002-7133-3932

Осмоловская Ольга Михайловна, ORCID: https://orcid.org/0000-0001-6223-5559

БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследования выполнены с использованием оборудования ресурсных центров «Рентгенодифракционные методы исследования», «Методы анализа состава вещества», «Оптические и лазерные методы исследования вещества», «Инновационные технологии композитных наноматериалов» Санкт-Петербургского государственного университета.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

- Lu Y., Li C., Deng D., Dai B., Wang L., Xu S. // Optik Int. J. Light Electron Optics. 2018. Vol. 154. P. 171. doi 10.1016/j.iileo.2017.09.093
- Zhao Y., Frost R.L. // J. Colloid Interface Sci. 2008.
 Vol. 326. P. 289. doi 10.1016/j.jcis.2008.07.034
- Yang J., Zhao Y., Frost R.L. // Appl. Surface Sci. 2009. Vol. 255. N 18. P. 7925. doi 10.1016/j. apsusc.2009.04.171
- Yang J., Frost R.L., Yong Y. // Thermochim. Acta. 2009.
 Vol. 483. P. 29. doi 10.1016/j.tca.2008.10.024
- Calvin J.J., Asplund M., Zhang Y., Huang B., Woodfield B.F. // J. Chem. Thermodyn. 2018. Vol. 118. P. 338. doi 10.1016/j.jct.2017.10.009
- Osmolovskaya O., Osmolowsky M., Petrov M., Voitylov A., Vojtylov V. // Colloids and Surfaces (A). 2020. Vol. 586. doi 10.1016/j.colsurfa.2019.124095
- Sadetskaya A., Bobrysheva N., Osmolowsky M., Osmolovskaya O., Voznesenskiy M. // Mater. Character. 2021. Vol. 173. doi 10.1016/j.matchar.2021.110911
- 8. Syukkalova E., Sadetskaya A., Demidova N., Bobrysheva N., Osmolowsky M., Voznesenskiy M., Osmolovskaya O. // Ceramics Int. 2021. Vol. 47. P. 2809. doi 10.1016/j.ceramint.2020.09.135

1640 ГУБИНА и др.

Synthesis and Optical Properties of Boehmite Nanoparticles Doped 3*d*-Metal Ions

N. V. Gubina, A. A. Markarian, D. S. Kolokolov, N. P. Bobrysheva, M. G. Osmolowsky, and O. M. Osmolovskaya*

St. Petersburg State University, St. Petersburg, 198504 Russia *e-mail: o osmolowskaya@mail.ru

Received July 12, 2021; revised July 12, 2021; accepted July 29, 2021

Copper, cobalt and chromium doped boehmite nanorods and nanoplates were obtained via hydrothermal method. The samples were characterized with XRD, FTIR, TEM and BET methods. Measurements of absorption spectra are provided, band gaps are calculated. It is shown, that doping expectedly results in reduction of a bandgap, the latter is defined by dopant nature and particle shape.

Keywords: boehmite, nanoparticles, doping, hydrothermal synthesis, morphology, band gap