

СОДЕРЖАНИЕ

Том 507, 2022

ХИМИЯ

Фосфорцентрированные радикалы: синтез, свойства и применение. Обзор

Ю. Г. Будникова

3

Селективная гидродеоксигенация глицерина до 1,2-пропандиола
на катализаторе Pt/CeO₂-ZrO₂

Е. А. Редина, К. В. Виканова, О. П. Ткаченко, Г. И. Капустин, Л. М. Кустов

36

Адамантил-замещенный триплетный бирадикал: синтез, структура,
окислительно-восстановительные и магнитные свойства

*М. В. Михайлова, Е. М. Дудко, Д. И. Насырова, А. Я. Акыева, М. А. Сыроешкин,
А. С. Богомяков, Н. А. Артюхова, М. В. Федин, Д. Е. Горбунов, Н. П. Грицан,
Е. В. Третьяков, В. И. Овчаренко, М. П. Егоров*

46

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Электроактивные материалы на основе палладия для экологического катализа

Н. А. Фаддеев, А. Б. Куриганова, И. Н. Леонтьев, Н. В. Смирнова

59

Утилизация ацетона – побочного продукта кумольного производства фенола –
альдольной конденсацией на катализаторе BaSnO₃

Т. В. Богдан, П. А. Красников, А. В. Смирнов, А. Е. Коклин, Н. В. Мащенко, В. И. Богдан

68

CONTENTS

Tom 507, 2022

CHEMISTRY

Phosphorus-Centered Radicals: Synthesis, Properties and Applications. A Review

Yu. H. Budnikova

3

Elective Glycerol Hydrodeoxygenation to 1,2-Propanediol over Pt/CeO₂-ZrO₂ Catalyst

E. A. Redina, K. V. Vikanova, O. P. Tkachenko, G. I. Kapustin, and L. M. Kustov

36

Adamantyl-Substituted Triplet Diradical: Synthesis, Structure, Redox and Magnetic Properties

*M. V. Mikhailova, E. M. Dudko, D. I. Nasyrova, A. Ya. Akyeva, M. A. Syroeshkin,
A. S. Bogomyakov, N. A. Artyukhova, M. V. Fedin, D. E. Gorbunov, N. P. Gritzan,
E. V. Tretyakov, V. I. Ovcharenko, and M. P. Egorov*

46

PHYSICAL CHEMISTRY

Electroactive Materials Based on Palladium for Environmental Catalysis

N. A. Faddeev, A. B. Kuriganova, I. N. Leontyev, and N. V. Smirnova

59

Utilization of Acetone – a By-Product of Cumene Production of Phenol –
by Aldol Condensation on a BaSn₃ Catalyst

T. V. Bogdan, P. A. Krasnikov, A. V. Smirnov, A. E. Koklin, N. V. Mashchenko, and V. I. Bogdan

68

УДК 544.431.15+544.433.3+546.18

ФОСФОРЦЕНТРИРОВАННЫЕ РАДИКАЛЫ: СИНТЕЗ, СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ. ОБЗОР[§]

© 2022 г. Ю. Г. Будникова^{1,*}

Поступило 16.05.2022 г.

После доработки 21.07.2022 г.

Принято к публикации 29.07.2022 г.

Фосфорсодержащие соединения обладают огромным синтетическим потенциалом из-за их широкого применения в фармацевтике, биологии, агрохимии, органическом синтезе и материаловедении. Поиск новых селективных реакций их получения требует более глубокого понимания свойств и реакционной способности ключевых интермедиатов, к которым относятся фосфорцентрированные радикалы. Особый интерес представляют пути стабилизации таких радикалов, обладающих необычными физическими свойствами. В настоящем обзоре проанализированы и обобщены основные достижения и тенденции генерирования как высоко реакционноспособных фосфорных радикалов и их вовлечения в практически значимые реакции синтеза, в первую очередь образование связи фосфор–углерод, так и пути синтеза устойчивых радикалов, их физико-химические свойства, магнитно-резонансные параметры. Несмотря на долгий исторический путь развития исследований, принципиально важные достижения в этой области были получены за последнее десятилетие.

Ключевые слова: фосфорцентрированные радикалы, катион-радикалы, анион-радикалы, электрохимия, связь фосфор-углерод, электронный парамагнитный резонанс

DOI: 10.31857/S2686953522600179

I. ВВЕДЕНИЕ

Радикалы, в том числе фосфорцентрированные, тесно связаны с жизнью и здоровьем человека и широко используются в биологии, химии, функциональных материалах и других областях, играют ключевую роль в процессах разрыва и образования связей [1–10]. Причем интерес представляют как устойчивые радикалы (в том числе и катион-, и анион-радикалы), в первую очередь, для создания новых материалов, вследствие их уникальных физических свойств (оптических, электрических, магнитных и т.д.), так и высоко-реакционноспособные, нестабильные радикалы, как ключевые интермедиаты важных процессов образования новых связей фосфор–углерод, либо как инициаторы – медиаторы химических реакций. Однако высокая реакционная способность, разупорядоченность и короткие периоды полураспада радикалов ограничивают их широкое применение для создания новых материалов.

[§] Работа представлена в тематический выпуск “Свободные радикалы в фундаментальной и прикладной химии”.

¹ ИОФХ им. А.Е. Арбузова – обособленное структурное подразделение ФИЦ КазНЦ Российской академии наук, 420088 Казань, Россия

*E-mail: olefindirector@gmail.com

Большинство фосфор-центрированных радикалов с высокой долей спиновой плотности (>0.85) у одного атома проявляют себя только как мимолетные промежуточные продукты в химических превращениях, а не как типичные стабильные парамагнитные синтоны. Поэтому получение стабильных и упорядоченных радикалов остается большой проблемой.

Возбужденные состояния анион- или катион-радикалов, в том числе фосфорцентрированных, достигаются соответствующими процессами либо фото-, либо электро-, либо чисто химического окисления/восстановления прекурсоров. К настоящему времени признано, что реакции радикалов фосфора являются мощным и устойчивым инструментом синтеза различных фосфорорганических соединений. Генерация фосфинильных (L_2P^{\bullet}) или фосфонильных ($L_2\dot{P}(O)$) радикалов и их присоединение к ненасыщенным соединениям является эффективным методом образования связи C–P [11, 12]. Как правило, для этих реакций требуются стехиометрические количества окислителей или восстановителей, оснований и радикальных инициаторов, что усложняет реакции и делает процессы неэкономичными. За последние несколько лет был достигнут значительный прогресс в разработке экологически безопасных и мягких условий реакций. Кроме того, эти реак-

Таблица 1. Потенциалы полуволн восстановления третичных фосфинов, фосфиноксидов и их аналогов в ДМФ на фоне Et₄NI

Соединение	-E _{1/2} , В	Ссылка	Соединение	-E _{1/2} , В	Ссылка
Ph ₃ P	2.16	[21]	Ph ₂ P(α-C ₁₀ H ₇)	2.27	[22]
	2.70	[24]	PhP(α-C ₁₀ H ₇) ₂	2.26	[22]
	2.67	[22]		2.49	[22]
Ph ₂ PBz	2.56	[22]	(α-C ₁₀ H ₇) ₃ P	2.24	[22]
Ph ₃ PO	1.95	[21]	Ph ₃ PS	1.87	[21]
	2.49	[22]		2.42	[22]
	2.54	[25]	(PhCH=CH) ₃ PS	1.41; 1.60	[21]
	2.51	[24]	Ph ₃ PSe	2.16	[22]
Ph ₂ MePO	2.58	[22]	Ph ₂ EtPSe	2.28	[22]
Ph ₂ EtPO	2.57	[22]	Ph ₂ BzPSe	2.22	[22]
Ph ₂ BzPO	1.44	[21]	(PhCH=CH) ₃ PO	1.62	[21]

[21] Электрод сравнения (э. с.) – донная ртуть. [24, 25] Электролит фона – Bu₄NI, э. с. – насыщенный каломельный электрод (НКЭ). [22] Э. с. – НКЭ, Bz – benzyl.

лой гаммы продуктов – бутилдифенилфосфина, трибутиламина, бензола, причем в электролите отсутствовали дифенил, дифенилфосфин, дифенилфосфиновая кислота, трифенилфосфиноксид. Предложена следующая схема каталитического процесса с регенерацией Ph₃P (схема 2).

Оксиды третичных фосфинов восстанавливаются значительно легче самих фосфинов. Значения потенциалов E_{1/2} первой волны приведены в табл. 1. Во многих случаях наблюдаются вторые волны при более отрицательных (на 250–300 мВ) потенциалах. Перенос первого электрона в аprotонном растворителе обратим и приводит к образованию анион-радикалов (схема 3).

Спектр ЭПР анион-радикала трифенилфосфиноксид имеет сверхтонкую структуру за счет взаимодействия неспаренного электрона с ядром атома фосфора ³¹P (a^P = 4.4 Э), тремя *пара*- (a_n^H = 2.8 Э) и шестью *орто*- (a₀^H = 1.4 Э) протонами; g-фактор равен 2.0031 (рис. 1) [21, 26]. Константы СТВ фосфорорганических анион-радикалов немного отличаются от соответствующих величин

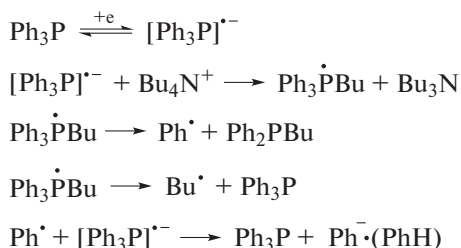


Схема 2. Электрокаталитическое восстановление Ph₃P [25].

для анион-радикалов, полученных восстановлением щелочными металлами [21]. Вероятно, эта разница обусловлена образованием ионных пар с катионами металлов. В случае электрохимического способа генерации (полярные растворители, объемные противоионы), ЭПР-спектр соответствует спектру свободного анион-радикала, что подтверждает преимущество этого метода исследования. Последующая химическая реакция анион-радикала трифенилфосфиноксид в ДМФ и ГМФА в присутствии катионов тетраалкиламмония в MeCN [25] имеет отчетливо каталитический характер, и, по кулонометрическим данным, процесс восстановления в области потенциалов первой волны сопровождается переносом 7–8 электронов на одну молекулу Ph₃PO. В качестве продуктов восстановления образуются Ph₂P(OEt) или Ph₂P(OBu) с выходом 70–80%; дифенил и дифенилэтилфосфиноксид не обнаружены. Предположительно процесс идет по схеме 4 [25].

Разработка устойчивых, в первую очередь при комнатной температуре, радикалов остается важнейшей проблемой. Стабилизация фосфор-центрированных радикалов довольно сложна из-за ограниченного числа энергетически доступных валентных орбиталей фосфора [27, 28]. Несмотря на эту трудность, за последние 15 лет получены и выделены различные радикалы путем введения стерически загруженных и/или π-сопряженных

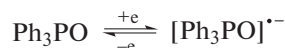


Схема 3. Электровосстановительное генерирование анион-радикала Ph₃P(O)^{·-} [21, 22, 26].

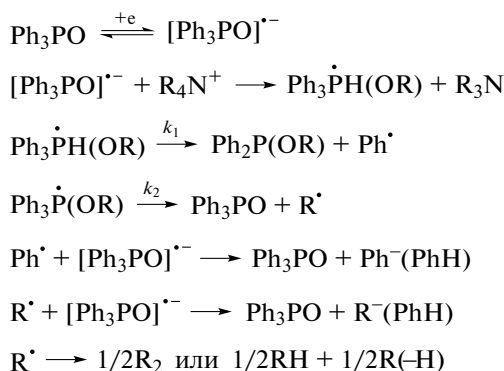


Схема 4. Восстановление Ph_3PO и продукты распада соответствующего анион-радикала [25].

лигандов [27, 29–31]. Анион-радикалы в основном образуются при восстановлении соединений, содержащих ненасыщенные связи, такие как $\text{P}=\text{C}$ [29–31], $\text{P}=\text{P}$ [32, 33] и $\text{P}=\text{O}$ [34], в результате неспаренный электрон может локализоваться на разрыхляющей π -орбитали двойной связи.

В 2019 г. группа Ванга выделила и охарактеризовала трехкоординированные нетригональные пниктоген-центрированные анион-радикалы и исследовала их реакционную способность [27]. Однако это безусловное достижение сопровождалось утверждением, что ни о каких анион-радикалах R_3E ($\text{E} = \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$) до того момента не сообщалось, потому что НСМО R_3E с тригональной геометрией представляет собой антисвязывающую, разрыхляющую орбиталь $\sigma_{\text{E-R}}$. С вышеописанными результатами российских электрохимиков-пионеров [21, 26] они, по-видимому, не были знакомы. Трехвалентные соединения фосфора (R_3P) преимущественно имеют тригонально-пирамидальную геометрию. Они демонстрируют сильные σ -донорные, но незначительные акцепторные свойства, приписываемые высоколежащим разрыхляющим орбиталям $\sigma_{\text{E-R}}$. Они имеют широкий спектр применения в качестве σ -донорных лигандов в органических реакциях, катали-

зируемых переходными металлами. Ванг предположил, что поскольку НСМО R_3E с тригональной геометрией представляет собой антисвязывающую орбиталь $\sigma_{\text{E-R}}$, то восстановление сильным восстановителем должно привести к разрыву связи $\text{E}-\text{C}$, а не к образованию стабильного анион-радикала [35].

Отличающаяся реакционная способность R_3P с нетригональной геометрией возникает из-за слияния неподеленной пары электронов и вакантной p -орбитали у атома фосфора. Поскольку НСМО нетригональных соединений R_3P в основном состоят из вакантных p -орбиталей ядер фосфора [35], Ванг пришел к выводу, что такие молекулы могут подвергаться одноэлектронному восстановлению с образованием более стабильных анион-радикалов $\text{R}_3\text{P}^{\bullet-}$, если энергетические уровни НСМО окажутся подходящими.

Хотя редокс-свойства нетригональных соединений трехвалентного фосфора исследовались и ранее, соответствующие предполагаемые анион-радикалы никогда не регистрировались вследствие их быстрой димеризации [36]. Ванг показал [27], что одноэлектронное восстановление нетригональных соединений R_3E ($\text{E} = \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$), при содействии нового стерически затрудненного трис-амидного лиганда, дает стабильные анион-радикальные соли, несущие Т-образные ядра фосфора (схема 5) или другого пниктогена. Структурные и спектроскопические исследования в сочетании с теоретическими расчетами показывают, что неспаренный электрон в основном находится на p -орбитали фосфорного центра (рис. 2).

На циклических вольтамперограммах (ЦВА) наблюдается обратимый пик одноэлектронного восстановления **1** при $E_{1/2} = -2.28$ В относительно э.с. Ag/Ag^+ , что подтверждает возможность образования стабильных анион-радикалов.

Спектроскопия ЭПР и расчеты показали, что спиновая плотность в основном находится на p -орбитали атома фосфора, которая перпендикулярна плоскости N_3P .

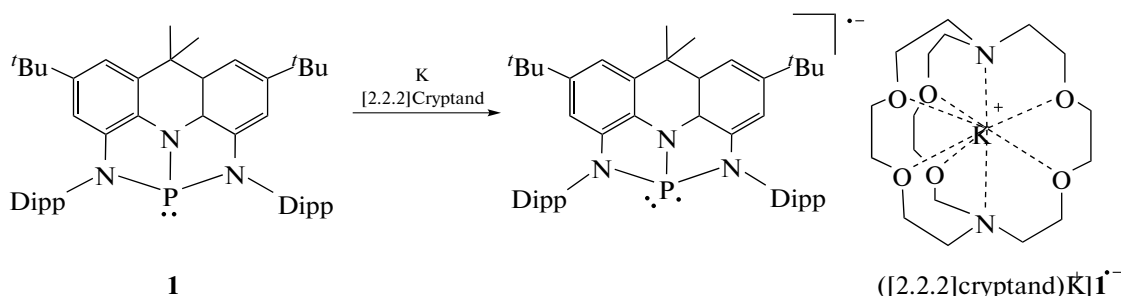


Схема 5. Синтез анион-радикальной соли с нетригональным фосфорным центром [27].

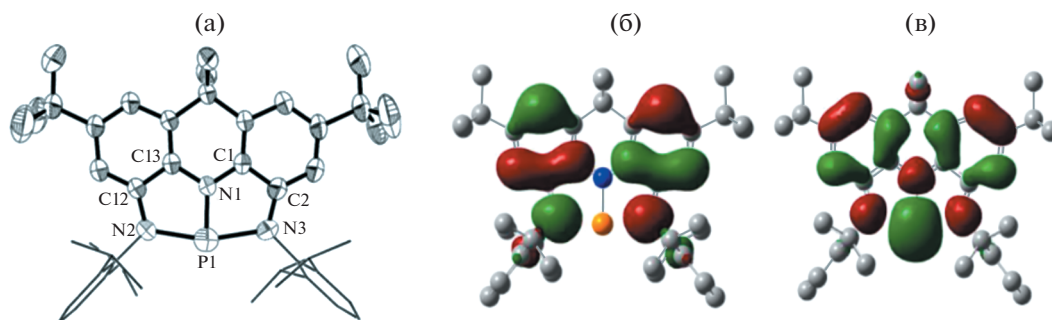


Рис. 2. Молекулярная структура (а) и распределение спиновой плотности анион-радикала $1^{\cdot-}$: НОМО (б), LUMO (в) [27]. Copyright ©Wiley 2019.

Парамагнетизм солей анион-радикалов был подтвержден данными непрерывной спектроскопии ЭПР X-диапазона. В спектре ЭПР $[(2.2.2)\text{cryptand}]\text{K}^+1^{\cdot-}$ в растворе ТГФ при комнатной температуре наблюдается дублетный сигнал, обусловленный связью с одним ядром фосфора ($g = 2.0043$) (рис. 3). Константа изотропного сверхтонкого взаимодействия с атомом фосфора ($a^P = 42.4$ Гс) намного меньше, чем у анион-радикала фосфаалкена ($a^P = 80.4$ Гс) [29], но находится в диапазоне устойчивых анион-радикалов фосфора (21.0–118.7 Гс) [31]. Сигналы спектра ЭПР $[(2.2.2)\text{cryptand}]\text{K}^+1^{\cdot-}$ показывают анизотропные сверхтонкие расщепления с высоким разрешением в замороженном растворе при 90 К (рис. 3б). На основании сравнения со значениями СТВ атомарного фосфора 38.4 и 0.6% спинов локализованы на 3p- и 3s-орбиталях атома фосфора соответственно, подтверждая, что неспаренный электрон в основном находится на фосфорном центре.

Стабильный кристаллический анион-радикал оксида триарилфосфина был получен в группе Кивала при использовании фосфорорганического каркаса нового типа за счет введения $\text{C}(sp^3)$ -гибридизированных спирофлуоренильных мостиков в триарилфосфиноксидный фрагмент (рис. 4) [34].

Для выделения в твердом виде фосфор-центрированных анион-радикалов с повышенной стабильностью крайне важно стабилизировать уязвимые связи $\text{P}-\text{C}(sp^2)$ в отрицательно заряженных частицах за счет достаточной стерической защиты. Кивала предложил включить атом фосфора в π -сопряженную полициклическую систему. Он синтезировал триарилфосфиноксидный каркас **1**, в котором мостиковые спиро соединения $\text{C}(sp^3)$ декорированы жесткими флуоренильными фрагментами для стерической защиты центрального фосфорильного фрагмента. Было показано, что **2** химически восстанавливается до соответствующего анион-радикала $2^{\cdot-}$ с уникальной стабильностью, что позволило впервые выделить и рентгеноструктурно охарактеризовать отрица-

тельно заряженное состояние триарилфосфиноксида (рис. 4). Экспериментальные и расчетные исследования выявили специфические электронные состояния в **2** и его радикал-анионе $2^{\cdot-}$, которые являются результатом стерических ограничений вокруг фосфорильного фрагмента.

Для выяснения значительного экранирования фосфорного центра были проведены исследования заселенности, натуральных орбиталей связей, натуральной локализованной молекулярной орбитали, атомов в молекулах (AIM, англ. *Atom in Molecules: A Quantum Theory*) и функции локализации электронов, которые подтвердили наличие отрицательной гиперконъюгации по фрагменту $\text{P}-\text{O}$. Анализ AIM показал, что критическая точка связи (bcp, англ. *bond critical point*) $\text{P}-\text{O}$ смещена в сторону атома фосфора с расстоянием $\text{P}-\text{bcp}$ 0.88 Å и расстоянием $\text{O}-\text{bcp}$ 0.61 Å и характеризуется положительным Лапласианом электронной плотности, а также отрицательной плотностью электронной энергии. Эти результаты совместно с анизотропией графика плотности индуцированного тока объясняют необычный сдвиг в сильные поля спектра ^{31}P ЯМР и стерические эффекты в фосфорсодержащих шестичленных циклах. Этот сдвиг обусловлен сильными электронными взаимодействиями с соседними ароматическими кольцами, зафиксированными в плоскости свя-

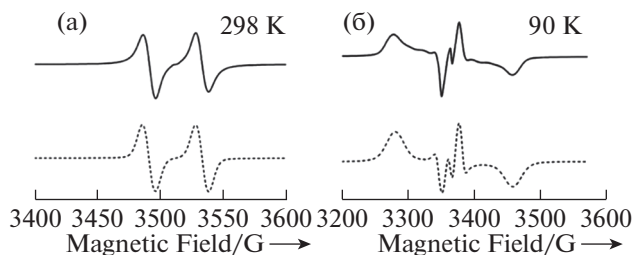


Рис. 3. Экспериментальные спектры ЭПР $[(2.2.2)\text{cryptand}]\text{K}^+1^{\cdot-}$ в растворах ТГФ (сплошная линия) с моделированием (пунктирная линия) при разных температурах [27]. Copyright ©Wiley 2019.

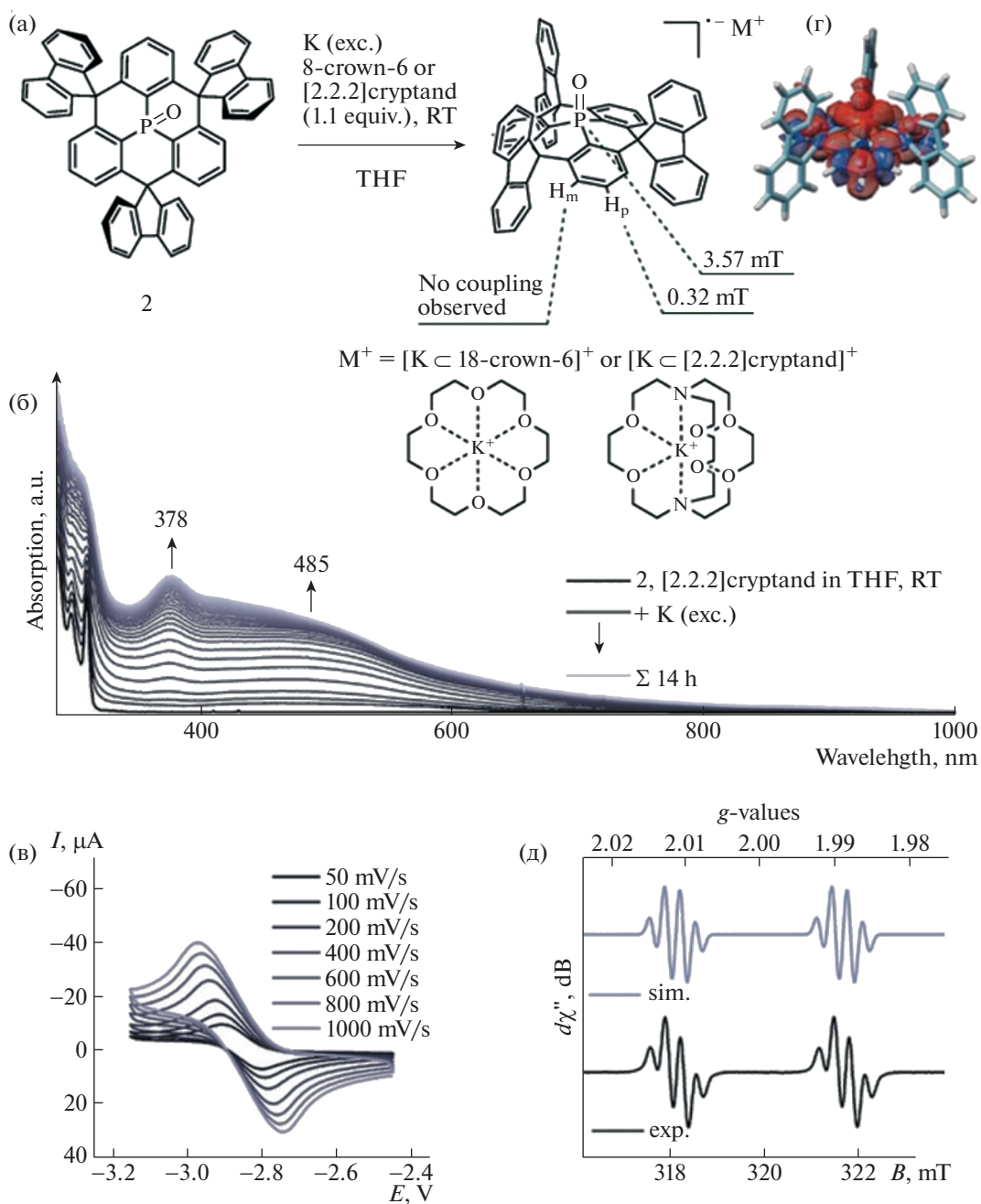


Рис. 4. (а) Химическое восстановление **2** калием с 18-crown-6 или [2.2.2]cryptand. (б) Изменение полос поглощения в УФ/видимой области спектра при восстановлении **2**. (в) ЦВА **2** (в ТГФ с 0.1M $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$, относительно Fc/Fc^+). (г) ЭПР-спектр $2^{\cdot-}$ в присутствии [2.2.2]cryptand в ТГФ при комнатной температуре (черный) и его симуляция (синий) [34]. Copyright © Wiley 2016.

зьями $C(sp^3)$, а также эффективным π -обратным донированием с заполненной p -орбитали на кислороде на разрыхляющую σ^* -орбиталь фосфора (отрицательная гиперконъюгация) [34].

Циклическая вольтамперометрия дает дополнительную информацию об электронной структуре **2**. В ТГФ соединение обратимо восстанавли-

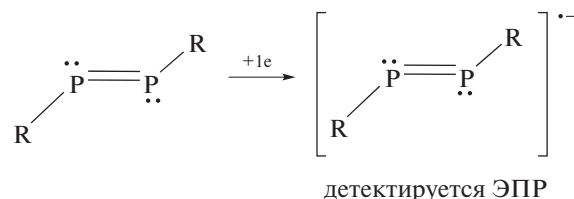
вается при -2.85 В (относительно Fc^+/Fc) с переносом электрона на фосфорильный центр. Обработка **2** избытком металлического калия в ТГФ в присутствии 18-краун-6 или [2.2.2]криптана при комнатной температуре приводила к образованию раствора анион-радикала $2^{\cdot-}$ темно-красного цвета (рис. 4а). Изменение цвета сопровождалось появлением максимума поглоще-

ния в УФ/видимой области спектра при 378 нм и широкой полосы с центром при 485 нм, достигающей насыщения через 14 ч (рис. 46). Спектральные характеристики практически не изменялись даже после продолжительной обработки избытком калия в течение трех дней, что указывает на достаточную стабильность заряженных частиц в этих условиях [34].

Непрерывный спектр ЭПР X-диапазона темно-красного раствора ТГФ, полученного восстановлением соединения **2** калием в присутствии [2.2.2]криптанда, зарегистрированный при комнатной температуре, демонстрирует резкий сигнал при $g \approx 2$ с хорошо выраженной разрешенной сверхтонкой структурой (рис. 4д). Было обнаружено, что добавление [2.2.2]криптанда значительно увеличивает разрешение спектров ЭПР, скорее всего, вследствие прерывания взаимодействий между анион-радикалом и катионом калия за счет его включения в криптан. Наблюдаемая тонкая структура является результатом сверхтонкого взаимодействия неспаренного электрона с внутренним атомом ^{31}P ($I = 1/2$, 100%) в дополнение к сверхтонкому взаимодействию с тремя эквивалентными атомами ^1H ($I = 1/2$, 99.9%) в *пара*-положения соседних фенильных колец. Спектр был смоделирован с эффективным значением g с центром при $g_{\text{iso}} = 2.0001$, шириной линии $W_{\text{iso}} = 0.10$ мТл и константами сверхтонкого взаимодействия $a(^{31}\text{P})$ и $a(^1\text{H}_{\text{para}})$ 99.9 МГц (3.57 мТл) и 8.96 МГц (0.32 мТл) соответственно [34]. Связи с *мета*-атомами водорода не наблюдалось. Наконец, зарегистрированный спектр ЭПР **2** $^{\cdot-}$ в присутствии [2.2.2]криптанда ясно указывает на образование дискретного анион-радикала триарилфосфиноксида с неспаренным электронным спином, делокализованным по фосфорильному фрагменту и трем соседним фенильным кольцам. Экспериментальные данные ЭПР подтверждают рассчитанными методом DFT.

Дифосфены, т.е. соединения с двойными связями $\text{P}=\text{P}$, могут принимать один электрон с образованием анион-радикальных частиц, потому что π^* -орбиталь дифосфенов энергетически ниже, чем у диазосоединений ($\text{N}=\text{N}$), что связано с меньшим перекрыванием $3p$ -орбиталей атомов P по сравнению с перекрыванием $2p$ -орбиталей атомов N . Действительно, некоторые дифосфены можно восстановить химически или электрохимически так, чтобы получить соответствующие анион-радикалы (схема 6) [30, 32, 37–39].

Токито синтезировал анион-радикальные частицы дифосфена в виде стабильных кристаллических соединений $[\text{Li}^+(\text{dme})_3][\text{Bbt}_2\text{P}_2^{\cdot-}]$ химическим восстановлением металлическим литием [32]. Свойства анион-радикалов были установлены с помощью ЭПР, УФ-видимой и рамановской



$\text{R} = \text{Mes}^*$, $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{C}$, 2,6- $\text{Me}_2\text{C}_6\text{H}_3$, Tbt, Bbt, $t\text{Bu}$, Ph, Cy
 $\text{Mes}^* = 2,4,6\text{-}t\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2$, Tbt = 2,4,6- $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}]_3\text{C}_6\text{H}_2$
 Bbt = 2,6- $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}]_{2-4}\text{-}[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{C}]_3\text{C}_6\text{H}_2$

Схема 6. Метод генерирования долгоживущих анион-радикалов дифосфена.

спектроскопии, а родственный анион-радикал дистибена охарактеризован рентгеноструктурным анализом.

Исходный дифосфен **3** характеризуется обратимым пиком восстановления с $E_{1/2} = -1.84$ В в ТГФ и необратимым пиком окисления в CH_2Cl_2 (Bu_4NPF_6 фон). Оптимизированные геометрии $[\text{R}_2\text{P}_2]^{\cdot-}$ ($\text{R} = \text{H}$, Me, Ph, Mes) аналогичны соответствующим нейтральным частицам, за исключением немного большей длины связи $\text{P}-\text{P}$, подтверждая, что SOMO представляют собой простые π^* -орбитали двойных связей $\text{P}=\text{P}$ [32]. Восстановление дифосфена металлическим литием в диметиловом эфире (ДМЭ) придает раствору фиолетовый цвет. Образование анион-радикальной частицы было подтверждено спектром ЭПР (рис. 5), который показал сверхтонкую структуру благодаря 2 эквив. атомов фосфора ($g = 2.009$, $a(^{31}\text{P}) = 135$ МГц), также, как и для ранее описанных, но не выделенных в чистом виде, анион-радикальных форм кинетически стабилизированных дифосфенов ($g = 2.007\text{--}2.018$, $a(^{31}\text{P}) = 120\text{--}150$ МГц) [37, 40–43]. В УФ-видимых спектрах анион-радикала в ДМЭ обнаружены характерные максимумы поглощения в области более длинных волн при 539 нм (ϵ 6000). Эти поглощения можно отнести к соответствующим $\pi\text{-}\pi^*$ -электронным переходам. Литиевая соль анион-радикала дифосфена была успешно выделена в виде стабильного фиолетового порошка $[\text{Li}^+(\text{dme})_3]$, где $\text{dme} =$ диметиловый эфир $[\mathbf{3}^{\cdot-}]$ с выходом 53% [32].

Ямашита с коллегами выделили и охарактеризовали анион-радикалы борил-замещенного дифосфена **4** $^{\cdot-}$ [33] экспериментально методами рентгеновской дифракции монокристалла, ЭПР и УФ/видимой спектроскопии, а также теоретически с помощью DFT-расчетов (схема 7). Последние в сочетании с результатами ЭПР показали, что спин электрона делокализован по атомам В и Р благодаря π -акцепторным свойствам борильных групп.

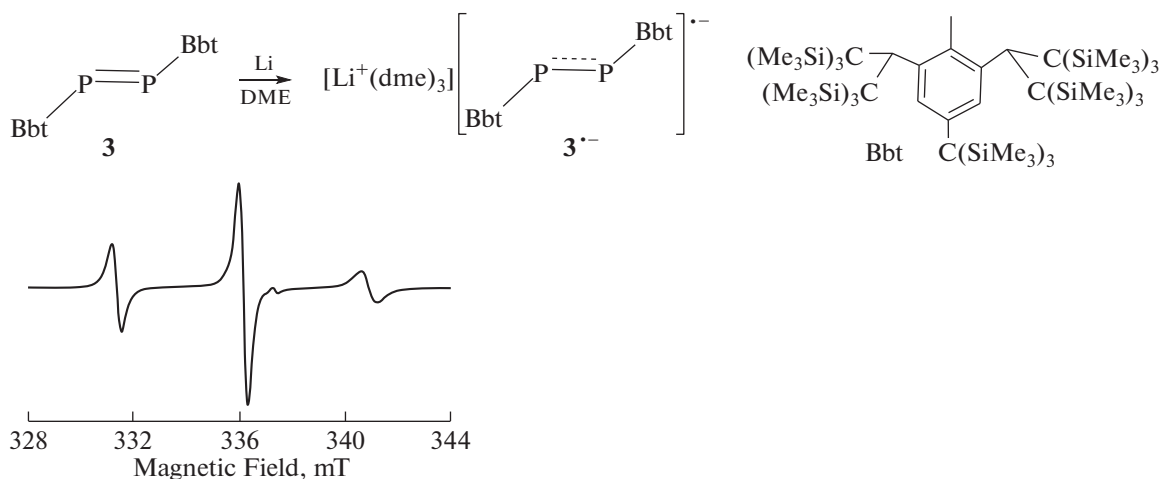


Рис. 5. Получение анион-радикала дифосфена $3^{\bullet-}$ и его ЭПР спектр в растворе ТГФ. Copyright © 2006, American Chemical Society.

На циклической вольтамперограмме (ЦВА) борилзамещенного дифосфена **4** наблюдается обратимая волна восстановления при $E_{1/2} = -2.24$ В. Химическое одноэлектронное восстановление **4** с помощью KC_8 в присутствии или в отсутствие [2.2.2]криптанда в ТГФ при -30°C приводило к образованию фиолетовых кристаллических анион-радикалов $[4^{\bullet-}][\text{K}(\text{THF})_2]^+$ и $[4^{\bullet-}][\text{K}(\text{cryptand})]^+$ с выходом 60 и 69% соответственно в виде твердых веществ (схема 7), и эти продукты были структурно охарактеризованы с помощью рентгеновской дифракции монокристалла (рис. 2). В кристалле один из двух атомов Р в $[1^{\bullet-}][\text{K}(\text{THF})_2]^+$ координируется с катионом калия, образуя контактную ионную пару через η^3 - и η^6 -взаимодействия с двумя Dip-кольцами. Напротив, $[1^{\bullet-}][\text{K}(\text{cryptand})]^+$ существует в виде разделенной ионной пары. Длины связи Р–Р в них составляют 2.112(9) и 2.1453(19) Å, т.е. связи длиннее, чем в нейтральном дифосфене (2.0655(17) Å), но все же короче, чем обычные одинарные связи Р–Р (около 2.2 Å) [33]. Структурные особенности этих анион-ради-

калов резко контрастируют со структурой соединения **1**, в которой обе борсодержащие плоскости принимают перпендикулярную ориентацию относительно центральной двойной связи Р=Р. Полученные данные указывают на то, что эти анион-радикалы проявляют многосвязный характер для связей Р–Р и Р–В, вероятно, из-за делокализации неспаренных электронов и анионных зарядов по фрагменту В–Р=Р–В [33].

Спектры ЭПР и поглощения в УФ/видимой области спектра четко подтвердили наличие неспаренных электронов в анион-радикалах. Оба соединения демонстрируют идентичные спектры ЭПР при комнатной температуре.

В спектре ЭПР $[1^{\bullet-}][\text{K}(\text{cryptand})]^+$ (рис. 6) при $g = 2.013$ наблюдался триплетный сигнал, соответствующий двум магнитно-эквивалентным ядрам Р. Этот результат сравним с полученными ранее для анион-радикалов, производных дифосфена ($g = 2.007\text{--}2.018$) [32, 37–43]. Величина сверхтонкой связи с двумя ядрами фосфора [$a(^{31}\text{P}) = 37.3$ Гс] значительно меньше в $[1^{\bullet-}][\text{K}(\text{cryptand})]^+$, чем во всех других ранее зарегистрированных устойчивых

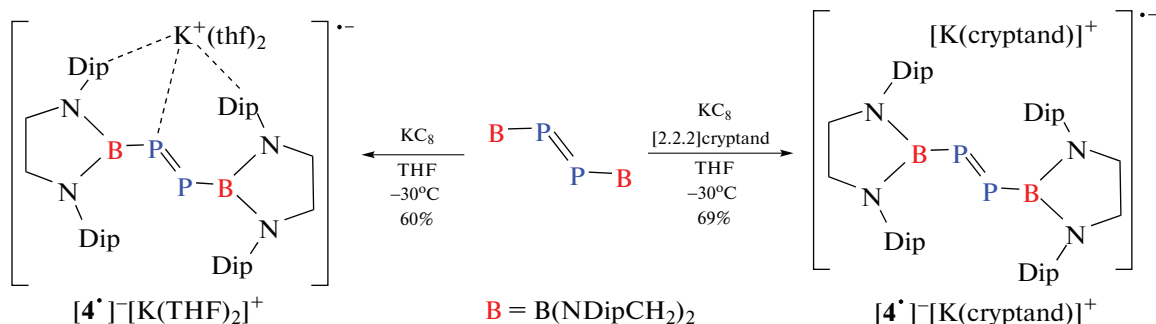


Схема 7. Синтез анион-радикалов $[4^{\bullet-}][\text{K}(\text{THF})_2]^+$ и $[4^{\bullet-}][\text{K}(\text{cryptand})]^+$ [33].

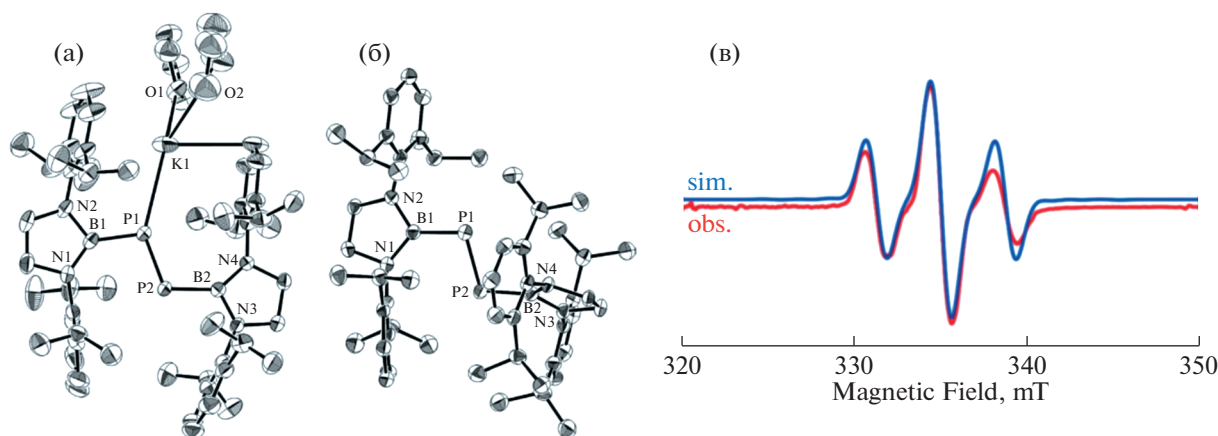


Рис. 6. Кристаллическая структура $[4^{\bullet-}][K(THF)_2]^+$ (а) и $[4^{\bullet-}][K(cryptand)]^+$ (б). ЭПР спектр $[4^{\bullet-}][K(cryptand)]^+$ в ТГФ при 298 К (красный) и симулированный (синий) с использованием следующих параметров: $g = 2.0125$, $a(^{31}P) = 37.3$ Гс, $a(^{10}B) = 0.7$ Гс и $a(^{11}B) = 2.0$ Гс (в) [33]. Copyright ©Wiley 2017.

анион-радикалах дифосфена (41–55 Гс) [32, 37–43]. Включение в моделирование вклада ядер В [$a(^{10}B) = 0.7$ Гс, $a(^{11}B) = 2.0$ Гс] привело к близкому воспроизведению наблюдаемого спектра. Эти результаты указывают на то, что, в отличие от случая углеродзамещенных дифосфенов, электронный спин на атомах Р поглощается вакантными *p*-орбиталями атомов В [33].

Группа Ванга синтезировала две соли, содержащие дифосфорцентрированный анион-радикал $5^{\bullet-}$ и бирадикал дианион $5^{2-\bullet\bullet}$, одно- и двух-электронным восстановлением инденофлуорен-мостикового дифосфаалкена **5** под действием К в присутствии 19-краун-6 и KC_8 (4 эквив.) соответственно (рис. 7) [30].

Соли были охарактеризованы с помощью спектроскопии ЭПР, поглощения в УФ-видимой области, методом рентгеноструктурного анализа монокристалла. Спектроскопия ЭПР и теоретические расчеты показали, что спиновая плотность радикалов в основном приходится на атомы фосфора, а $5^{2-\bullet\bullet}$ имеет синглетное основное состояние с открытой оболочкой. Соединения $5^{\bullet-}$ и $5^{2-\bullet\bullet}$ представляют собой одни из первых выделенных и структурно охарактеризованных дифосфорцентрированных анион-радикалов и дирадикал-дианионов соответственно. ЦВА исходного дифосфаалкена в ТГФ содержит один обратимый и один квазиобратимый пики при -1.72 и -2.35 В относительно $Ag/AgNO_3$.

Одноэлектронно восстановленный продукт $[(18-c-6)K(THF)_2]^+ 5^{\bullet-}$ был получен из концентрированного раствора ТГФ при $-20^\circ C$ в виде темно-зеленых кристаллов. Удлинение длин связей Р–С, по сравнению с нейтральным соединением **5**, можно объяснить природой этой связи. Как показано на рис. 7г, однократно занятая мо-

лекулярная орбиталь (SOMO) соединения $5^{\bullet-}$ в основном состоит из орбиталей π^* (P=C) с некоторым вкладом центрального бензольного кольца. Это соответствует добавлению одного электрона на орбитали π^* (P=C). Распределение спиновой плотности Малликена показывает, что большая часть спиновой плотности приходится на два фосфорных центра. Анион-радикал стабилизирован резонансными структурами, как показано на схеме 7.

Спектр ЭПР раствора $5^{\bullet-}$ при 298 К содержит триплетный сигнал, обусловленный расщеплением на двух эквивалентных ядрах ^{31}P ($g = 2.0054$) (рис. 8). Константа сверхтонкого взаимодействия, $a(^{31}P) = 53.3$ Гс, находится в пределах значений для устойчивых анион-радикалов фосфора, упомянутых выше (21.0–118.7 Гс). На спектре ЭПР замороженного раствора при 110 К присутствуют линии, соответствующие анизотропным гипервзаимодействиям высокого разрешения, а g -факторы и тензоры СТВ имеют следующие значения: $g_{\parallel} = 2.0020$, $a_{\parallel}(^{31}P) = 135$ Гс; $g_{\perp} = 2.0086$, $a_{\perp}(^{31}P) = 20$ Гс, что указывает на то, что спиновая плотность в основном приходится на два центра атомов фосфора, что согласуется с результатом расчетов. Спектр поглощения раствора $5^{\bullet-}$ в ТГФ в УФ-видимой области при комнатной температуре содержит одну характерную полосу при 704 нм, которую можно приписать переходу электрона $VZMO(\beta) \rightarrow HSMO(\beta)$, на основании DFT (TD-DFT)-расчетов.

Двухэлектронное восстановление **5** избытком KC_8 в присутствии 18-с-6 приводит к образованию дианионной бирадикальной соли $[(18-c-6)K(THF)_2]^{2+} \cdot 1^{2-\bullet\bullet}$ в виде темно-коричневых кристаллов, чрезвычайно чувствительной к влаге и кислороду воздуха. На воздухе цвет соли

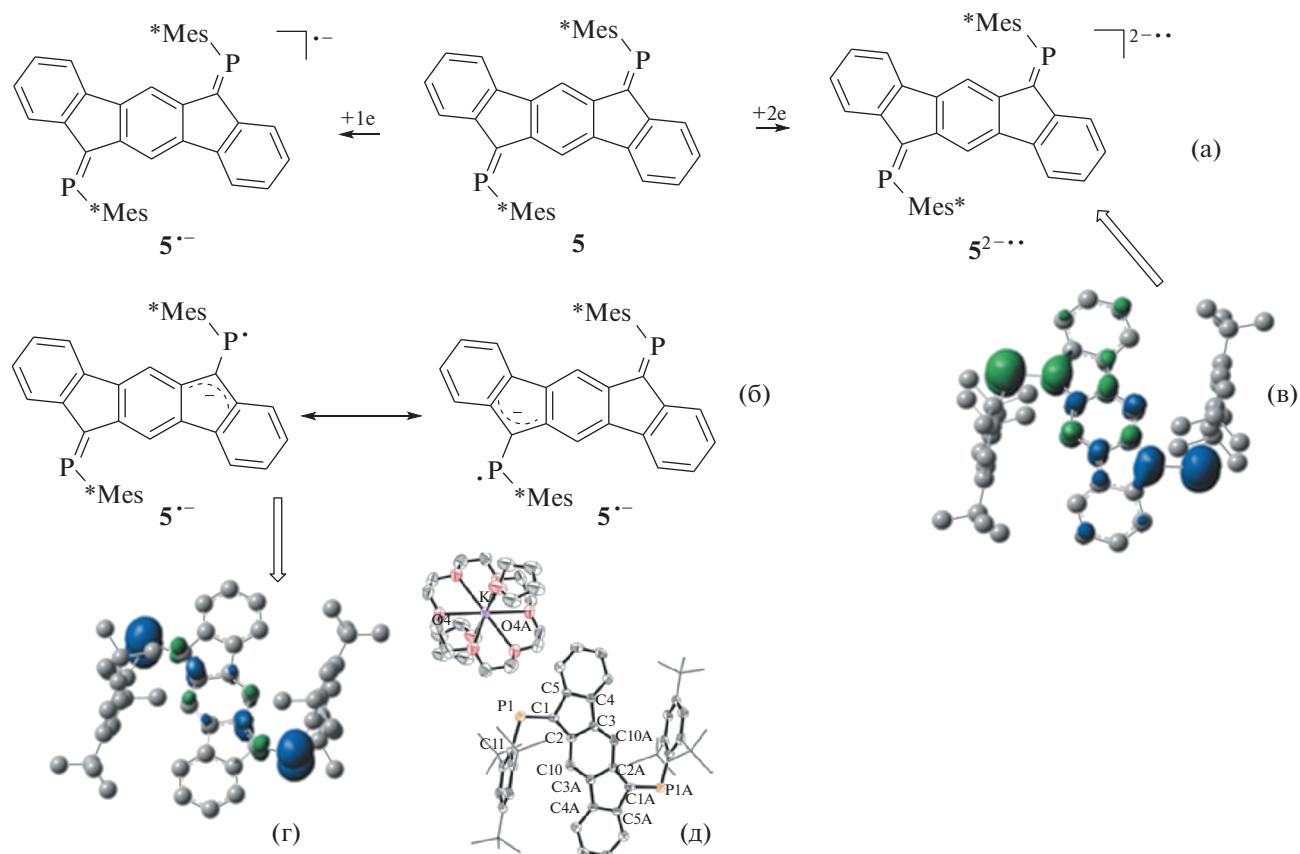


Рис. 7. Синтез анион-радикала $5^{\cdot-}$ и бирадикал дианиона $5^{2-\cdot\cdot}$ (а) и их молекулярно-орбитальные структуры (в) и (г); резонансная структура $5^{\cdot-}$ (б) и ORTEP-диаграмма для $[(18\text{-}c\text{-}6)\text{K}(\text{THF})_2]^+ 5^{2-\cdot\cdot}$ (д) [30]. Copyright © 2016, American Chemical Society.

меняется на темно-зеленый, затем пурпурный. Кристаллическая структура $[(18\text{-}c\text{-}6)\text{K}(\text{THF})_2]^{2+} \cdot 5^{2-\cdot\cdot}$ показана на рис. 7д. Отсутствие сигналов ЭПР, за исключением сигнала от монорадикальной примеси $5^{\cdot-}$, согласуется с синглетным основным состоянием $5^{2-\cdot\cdot}$.

Кристаллический фосфалкен-анион-радикал был получен в группе Ванга в 2014 г. [29]. Фосфалкены, $\text{R}'\text{P}=\text{CR}_2$, представляют собой класс низкокоординированных фосфорорганических соединений. Широко изучался не только синтез этих соединений, но и их координационная химия, а также получение полимеров и применение материалов на их основе. Исследование окислительно-восстановительного поведения фосфалкенов в растворе позволило предположить, что при одноэлектронном окислении и восстановлении могут образовываться катион-радикалы и анионы соответственно, поскольку эти редокс-процессы часто обратимы.

Так, на ЦВА фосфалкена **6** наблюдается один пик, соответствующий квазиобратимому одноэлектронному восстановлению при $E_{1/2} = -1.00$ В

относительно НКЭ [29]. При одноэлектронном восстановлении калием или литием в растворе ТГФ или ДМЭ **6** превращается в фиолетовые соли анион-радикалов $[\text{K}(\text{THF})_3]^+ 6^{\cdot-}$ и $[\text{Li}(\text{DME})_3]^+ 6^{\cdot-}$ с умеренными выходами (рис. 9а). Продукты были изучены методами рентгеновской дифракции монокристалла, спектроскопии ЭПР и спектроскопии поглощения в УФ-видимой области спектра в сочетании с DFT-расчетами. Оба анион-радикала $6^{\cdot-}$ имеют V-образную геометрию (рис. 9в, г) [29].

Ароматизацию фульвена можно отнести к резонансным структурам, как показано на рис. 9б, с заметным вкладом левой структуры, т.е. фосфинильного радикала, несущего анионный фульвен [29]. Это подтверждается распределением спиновой плотности Малликена, поскольку в значительной степени она приходится на фосфор (0.594) с небольшим вкладом соседнего атома углерода фульвена (0.108).

Экспериментальные спектры ЭПР хорошо согласуются с расчетами DFT спиновой плотности. Спектр ЭПР раствора $[\text{K}(\text{THF})_3]^+ 6^{\cdot-}$ при 273 К содержит дублетный сигнал ($g = 2.0062$) из-за расщепления ядром ^{31}P (рис. 10а). Константа сверх-

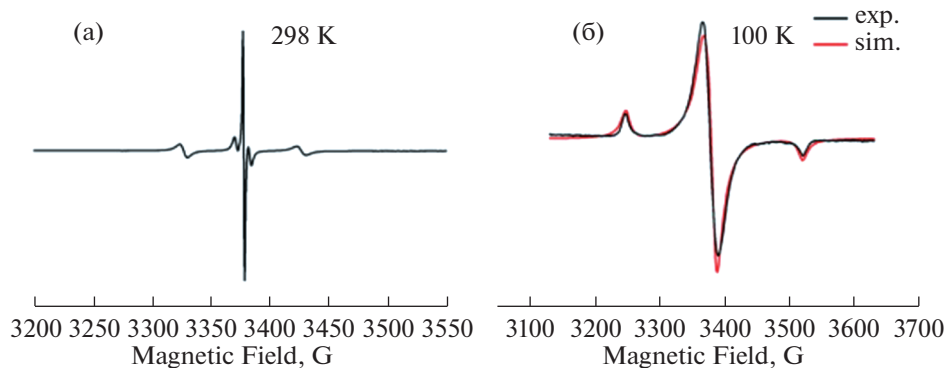


Рис. 8. Спектры ЭПР [(18-с-6)K(THF)₂]⁺5^{•-} в ТГФ при 298 (а) и 110 К (б). Смоделированный спектр выделен красным цветом [30]. Copyright © 2016, American Chemical Society.

тонкого взаимодействия, $a(^{31}\text{P}) = 80.4$ Гс, находится в пределах диапазона для вышеупомянутых анион-радикалов фосфора (21.0–118.7 Гс) [32, 42]. Сигналы спектра ЭПР [K(THF)₃]⁺6^{•-} указывают на наличие анизотропных гиперсвязей высокого разрешения в замороженном растворе при 110 К (рис. 10б). g -Факторы и тензоры СТВ определены следующим образом: $g_{\parallel} = 2.0045$, $a_{\parallel}(^{31}\text{P}) = 211$ Гс, $g_{\perp} = 2.0087$ и $a_{\perp}(^{31}\text{P}) = 10.2$ Гс. На основании сравнения с СТВ атомарного фосфора 51.09 и 1.62% спинов локализованы на $3p(\text{P})$ и $3s(\text{P})$ -орбиталях в [K(THF)₃]⁺6^{•-} соответственно. g -Факторы и тензоры СТВ [Li(DME)₃]⁺6^{•-} ($g = 2.0062$, $a = 79.3$ Гс в растворе; $g_{\parallel} = 2.0038$, $a_{\parallel}(^{31}\text{P}) = 211.5$ Гс, $g_{\perp} = 2.0091$, $a_{\perp}(^{31}\text{P}) = 8.9$ Гс в замороженном растворе (рис. 10г)] аналогичны [K(THF)₃]⁺6^{•-}. Приведенные результаты ЭПР-спектроскопии показывают, что неспаренный электрон в значительной степени локализован на атомах фосфора в обеих солях [29].

III. КАТИОН-РАДИКАЛЫ

Фосфор-центрированные катион-радикалы исследованы лучше, чем анион-радикалы, как стабильные структуры, так и интермедиаты практически значимых реакций. Электрохимическое генерирование катион-радикалов фосфорорганических соединений и фиксирование их методом ЭПР впервые были описаны еще в 70-х годах [44, 45].

Спектр ЭПР вторичного димерного катион-радикала был зарегистрирован Робертсом при анодном окислении триэтилфосфина в стандартной кварцевой ячейке на платиновом электроде в среде смешанного растворителя бутиронитрил–пропионитрил (70 : 30 об. %) на фоне Vu_4NBF_4 при 193 К [44] (схема 8).

Спектр состоит из 3×3 линий СТВ, обусловленных взаимодействием неспаренного электрона с двумя эквивалентными ядрами фосфора ($a^{\text{P}} = 468.8$ Э) и 12 эквивалентными протонами ($a^{\text{H}} = 3.6$ Э); g -фактор равен 2.0032. В присутствии 3,3-диметил-2-трет-бутилбутена-1 (~0.1 моль л⁻¹) спектр ЭПР димерного катион-радикала частично или полностью заменяется спектром аддукта (схема 9). Этот спектр характеризуется следующими параметрами: g -фактор 2.0025, $a^{\text{P}} = 89.5$ Э, $a^{\text{H}}(2\text{H } \beta) = 13.3$ Э.

С целью понизить реакционную способность первичных катион-радикалов третичных фосфинов предпринимались попытки подвергнуть анодному окислению различные замещенные ароматические фосфины [46–48]. Предполагалось, что объемные лиганды при атоме фосфора и блокировка возможных реакционных центров в бензольных кольцах позволяют при подходящих условиях электрохимического генерирования накопить в растворе определяемые методом ЭПР количества первичных катион-радикалов. Электрохимическое окисление тримезитилфосфина, три-*n*-анизилфосфина, три-*n*-толилфосфина [47, 48] на платиновом электроде в растворе MeCN на

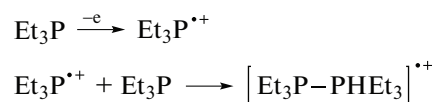


Схема 8. Генерирование димерного катион-радикала окислением Et₃P [44].

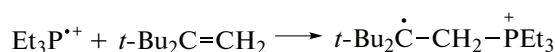


Схема 9. Реакция Et₃P^{•+} с алкеном [44].

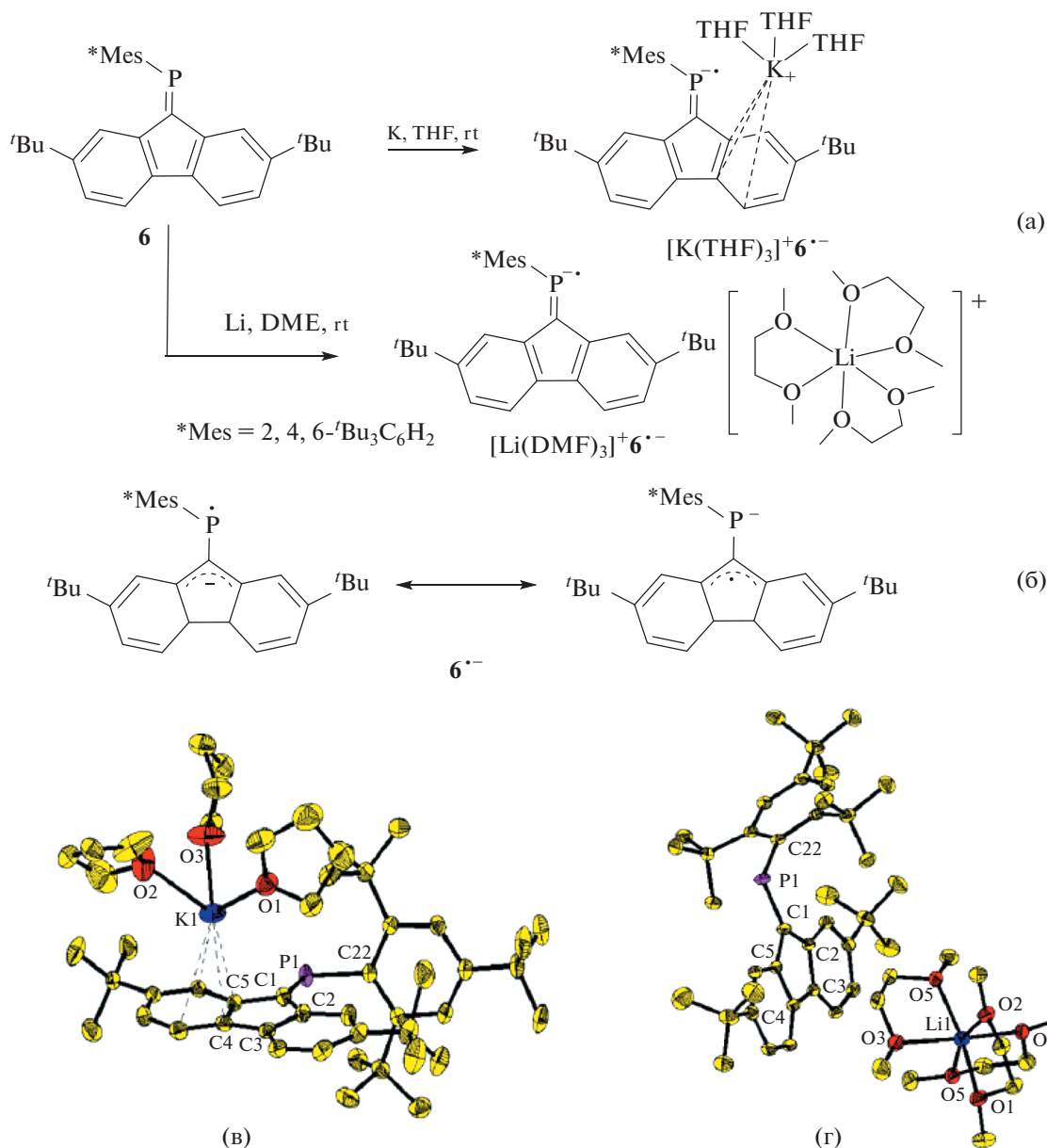


Рис. 9. Реакции восстановления **6** калием или литием (а). Резонансная структура $6^{\bullet-}$ (б). Структуры $[K(THF)_3]^+6^{\bullet-}$ (в) и $[Li(DME)_3]^+6^{\bullet-}$ (г) [29]. Copyright © 2014, American Chemical Society.

фоне NaClO₄ обратимо, в области потенциалов первой анодной волны зарегистрирован ток восстановления образующегося продукта. Катион-радикалы тримезитилфосфина окрашивают раствор в ярко-розовый цвет и весьма стабильны. Спектр ЭПР жидкого раствора состоит из двух линий и характеризуется следующими параметрами: *g*-фактор 2.0047, *a*^P = 240 Э [47, 48]. Значительная константа СТВ от ядра ³¹P позволяет предположить локализацию неспаренного электрона на σ-орбитали атома фосфора. Высокие значения спиновой плотности на *p*-орбитали

подтверждают образование соответствующих катион-радикалов [47].

Реакционная способность электрофильного катион-радикала обусловлена локализацией спиновой и зарядовой плотности на атоме фосфора. В “сухом” ацетонитриле при анодном окислении трифенилфосфина [49] образуется предположительно димерный катион (подобно тому, как происходит анодное сочетание ароматических сульфидов) (схема 10).

Потенциалы полуволн окисления производных фосфора (III), в том числе третичных, вто-

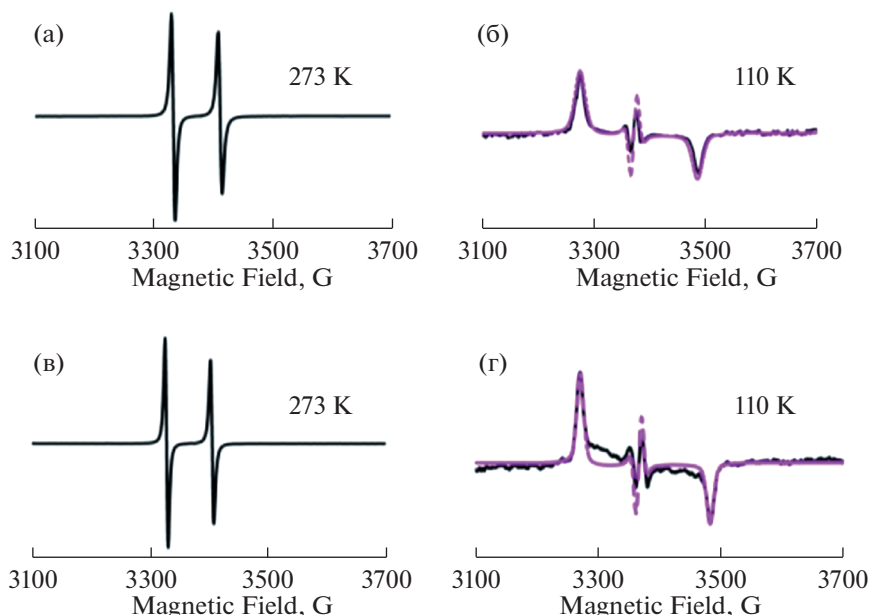


Рис. 10. Экспериментальный (черный) и смоделированный (розовый) спектры ЭПР 1×10^{-3} М растворов $[K(THF)_3]^+6^{\bullet-}$ (а, б) и $[Li(DME)_3]^+6^{\bullet-}$ (в, г) в ТГФ при 273 и 110 К [29]. Copyright © 2014, American Chemical Society.

ричных фосфинов и эфиров кислот фосфора (III) приведены в табл. 2. Анодное окисление эфиров кислот фосфора (III) протекает при более положительных потенциалах, чем окисление третичных фосфинов. На платиновом [50] и стеклоуглеродном [51] анодах в MeCN триалкилфосфиты и диэтилфенилфосфонит характеризуются необратимыми четко выраженными волнами окисления (табл. 2), предельный ток которых ниже соответствующего переносу одного электрона ($n_{\text{каж}} = 0.6-0.7$). Первичной стадией окисления является отрыв электрона от фосфита с образованием неустойчивого интермедиата – катион-радикала. Последующие реакции алкилирования фосфита с образованием катиона квазифосфония и его дезалкилирования приводят в конечном счете к алкилфосфонату. Для $R = Bu$ [50] выход дибутилбутилфосфоната составляет примерно 30%. Диалкилфосфит образуется в реакции гидролиза $(RO)_3P$ остаточной водой [51].

Попытки электрохимическим окислением в ЭПР-ячейке получить катион-радикалы эфиров

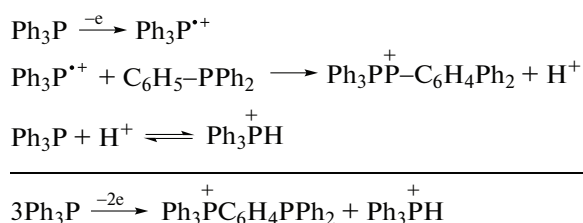


Схема 10. Окисление Ph_3P .

кислот фосфора (III) [44, 45] привели к тому, что при пониженных температурах удалось зарегистрировать спектры ЭПР димерных катион-радикалов (табл. 3). Их образование описывается схемой 11.

Анализ спектров ЭПР показывает, что неспаренный электрон в димерном катион-радикале занимает симметричную разрыхляющую молекулярную орбиталь, образованную преимущественно 3s- и 3p-атомными орбиталями фосфора. Детальный анализ пространственного строения катион-радикалов и влияния химического строения окружения атома фосфора на константу расщепления можно найти в оригинальной работе [44].

Подобно катион-радикалам третичных фосфинов, использование электрофильных свойств которых привело к определенным достижениям в области электросинтеза, промежуточные катион-радикалы эфиров кислот фосфора (III) обладают высокой реакционной способностью, поэтому также были успешно вовлечены в различного рода последующие химические реакции, и некоторые из них будут проанализированы в следующих разделах обзора.

Успехи в синтезе стабильных во времени катион-радикалов производных фосфора также связаны с применением стерически объемных заме-

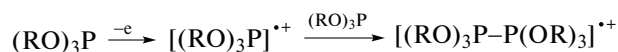


Схема 11. Окисление $(RO)_3P$.

Таблица 2. Потенциалы полуволн окисления производных фосфора (III) в ацетонитриле на платиновом электроде на фоне NaClO₄ (э.с. – Ag/Ag⁺)

Фосфорорганические соединения P ^{III}	$E_{1/2}$, В	$E_{ра}$, В	Ссылка
Ph ₃ P		0.83	[49]
Ph ₃ P	0.95		[46]
Ph ₃ P	1.00		[52]
(<i>n</i> -MeC ₆ H ₄) ₃ P	0.80		[46]
(<i>n</i> -MeC ₆ H ₄) ₃ P	0.55		[46]
(<i>n</i> -MeOC ₆ H ₄) ₂ PPh	0.64		[53]
(Me ₃ C ₆ H ₂) ₃ P	0.38		[46]
<i>m</i> -ClC ₆ H ₄ PPh ₂	0.94		[53]
<i>n</i> -ClC ₆ H ₄ PPh ₂	1.14		[53]
Ph ₂ PBz ^б	0.99		[52] ^а
Ph ₂ P(α-C ₁₀ H ₇)	0.98		[52] ^а
Ph ₂ PMe	0.955		[52] ^а
Ph ₂ PEt	0.935		[52] ^а
PhPEt ₂	0.890		[53]
PhP(<i>i</i> -Pr) ₂	0.80		[53]
PhPBu ₂	0.84		[53]
Et ₃ P	0.885		[52] ^а
Pr ₃ P	0.880		[52] ^а
Bu ₃ P	0.880		[52] ^а
Bu ₃ P	0.90		[54]
(NCCH ₂ CH ₂) ₃ P	1.27		[53]
(MeO) ₃ P		1.64	[50]
(EtO) ₃ P		1.57	[51]
	1.60		[50]
(<i>i</i> -PrO) ₃ P	–	1.45	[51]
(BuO) ₃ P	1.56	–	[50]
(EtO) ₂ PPh	1.20	–	[50]
(EtO) ₂ PONa	0.65		[55]
(<i>i</i> -PrO) ₂ PONa	0.61		[55]
(PrO) ₂ PONa	0.63		[55]
(BuO) ₂ PONa	0.63		[55]
Ph ₂ PH	0.990		[52] ^а
Ph ₂ PH	0.86		[56]
BuPhPH	0.915		[52] ^а
Et ₂ PH	0.845		[52] ^а
Et ₂ PH	0.940		[56]
(<i>n</i> -MeC ₆ H ₄) ₂ PH	0.930		[56]
(<i>n</i> -MeOC ₆ H ₄) ₂ PH	0.79		[56]

^а В работе [52] рабочий электрод – угольно-пастовый или ртутный капельный, э.с. – НКЭ. ^б Bz – benzyl.

стителеей. Так, использовав объемные карбеновые лиганды, в 2010 г. группа Бертрана выделила стабильные катион-радикалы фосфора **7–10** (схема 12) [57–59]. Ванг и соавт. получили и кристаллографически охарактеризовали катион-радикал фосфора **11** [60], а Гадвал описал *N*-гетероциклический олефин (NHO) на платформе катион-радикала P2 **12** [61]. Группы Стефана и Ванга синтезировали и описали выделяемые и кристаллизуемые триарилфосфиновые катион-радикалы **13** [62, 63] и **14** [64] соответственно. Группа Ванга продемонстрировала возможность выделения катион-радикалов тетраарилдифосфина, циклотетрафосфина и циклодифосфазана **15–17** [65, 66]. В близкой по идее работе Шульца показан синтез четырехчленных фосфорсодержащих катион-радикалов **18** (схема 12) [67]. Недавно была синтезирована стабильная при комнатной температуре в кристаллической форме соль β-дистонного катион-радикала **19** на основе дикарбондифосфида **19**^{•+} (BARF) (BARF = {B[3,5-(CF₃)₂C₆H₃]₄}⁻ [68] (схема 12).

Бертран и соавт. показали, что одноэлектронное окисление фосфаалкена, полученного из циклического (алкил)(амино)карбена, при добавлении Ph₃C⁺(C₆F₅)₄B⁻ привело к образованию фосфор-центрированного катион-радикала, который неопределенно долго стабилен как в растворе, так и в твердом состоянии, что позволило провести его рентгеноструктурное исследование [57]. Катион-радикал **9**^{•+} был выделен в виде порошка темно-коричневого цвета с выходом 38% (рис. 11а). Это соединение можно рассматривать как фосфинильный радикал с катионным заместителем или, альтернативно, как стабилизированный карбеном фосфениумильный радикал (карбен-RP^{•+}).

В твердом состоянии катион-радикал **9**^{•+} принимает V-образную геометрию с углом N2–P1–C1, равным 107.3° (рис. 11б). Связи P1–C1 (1.81 Å) и P1–N2 (1.68 Å) в **9**^{•+} значительно длиннее и короче соответственно, чем соответствующие длины в прекурсор **9** (1.74 и 1.77 Å). Эти данные согласуются с ожидаемыми для фосфинильного радикала с катионным заместителем.

В спектре ЭПР **9**^{•+} во фторбензоле при комнатной температуре зарегистрирован дублет мультиплетов (*g* = 2.007), причиной появления которого является высокое значение константы сверхтонкого взаимодействия с ядром фосфора [*a*(³¹P) = 99 Гс] и малого значения константы с одним или двумя ядрами азота [*a*(¹⁴N) ≈ 4 Гс] (рис. 11в). Константа сверхтонкого взаимодействия с атомом P сравнима с наблюдаемой для фосфинильных радикалов, у которых нечетный электрон находится преимущественно на валентной 3*p*(P)-орбитали. Спектр ЭПР замороженного

Таблица 3. Параметры спектров ЭПР электрохимически генерированных димерных катион-радикалов эфиров кислот фосфора

Эфир	Катион-радикал	<i>T</i> , К	<i>g</i> -фактор	<i>a</i> ^P , Э
(MeO) ₃ P	[(MeO) ₃ P–P(OMe) ₃] ^{•+}	179	2.0015	676
(EtO) ₃ P	[(EtO) ₃ P–P(OEt) ₃] ^{•+}	224	2.0017	670.6
(EtO) ₂ PPh	[(EtO) ₂ PhP–PPh(OEt) ₂] ^{•+}	183	2.002	540
(EtO)PEt ₂	[(EtO)Et ₂ P–PEt ₂ (OEt)] ^{•+}	210	2.002	482
(EtO) ₂ PNMe ₂	[(EtO) ₂ (NMe ₂)P–(NMe ₂)(OEt) ₂] ^{•+}	183	2.0017	600

раствора **9**^{•+} во фторбензоле при 100 К также был измерен и симулирован, что позволило определить основные значения тензора сверхтонкой связи фосфора [*a*_{xx}(P) = *a*_{yy}(P) = 23 Гс и *a*_{zz}(P) = 247 Гс, *g*_{xx} = *g*_{yy} = 2.009 и *g*_{zz} = 2.018]. Эти значения предполагают, что ~57 и ~2% неспаренных электронов локализованы на 3*p*- и 3*s*-орбиталях фосфора соответственно. Стабильность фосфи-

нильного радикала **9**^{•+} частично обусловлена стерическими факторами, но также, что более важно, наличием катионного заместителя. Он предотвращает димеризацию, наблюдаемую для других фосфинильных радикалов, за счет электростатического отталкивания.

Позже Бетран показал [58], что P2-фрагмент, закрытый двумя объемными синглетными силь-

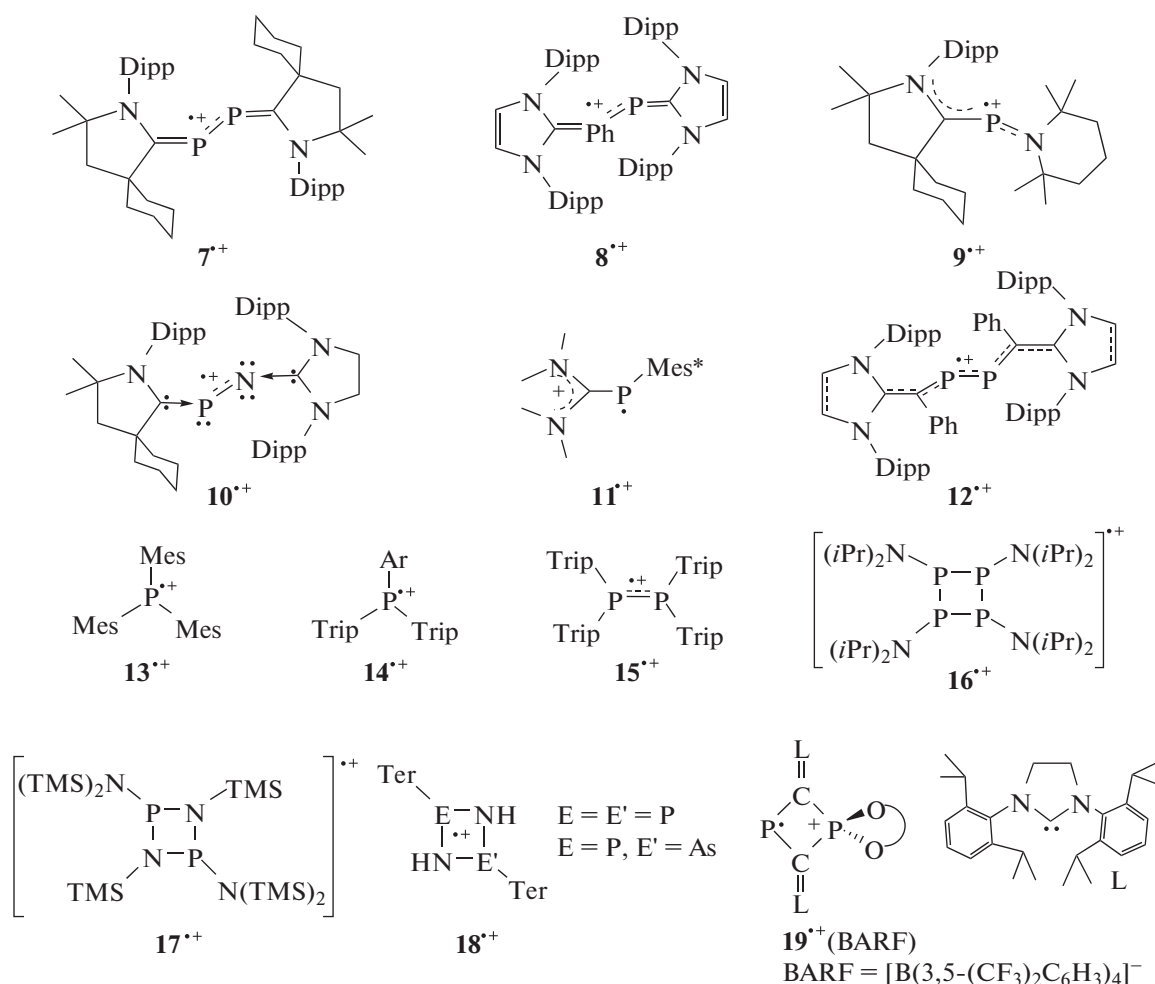


Схема 12. Примеры кристаллографически охарактеризованных катион-радикалов фосфора.

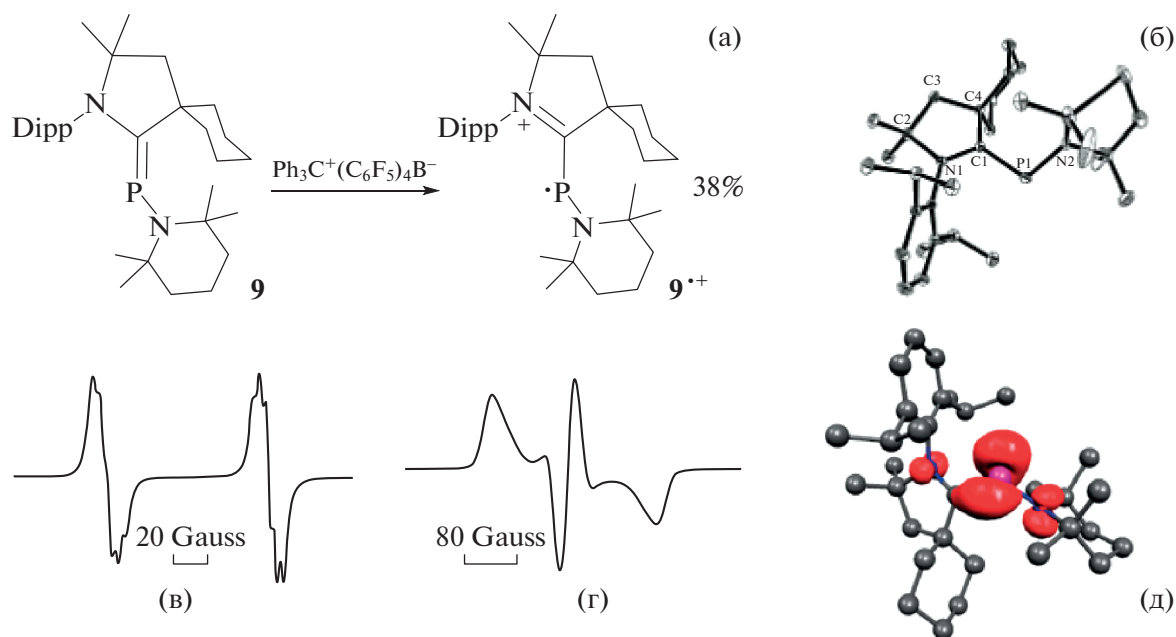


Рис. 11. Синтез и структура $9^{\bullet+}$ (а, б). Спектры ЭПР $9^{\bullet+}$ в растворе фторбензола при 298 К (в) и в замороженном растворе при 100 К (г). Спиновая плотность для $9^{\bullet+}$, рассчитанная на уровне (U)M05-2X/def2-SVP (д). Поверхности красного цвета соответствуют областям избытка плотности α [57]. Copyright © 2010, American Chemical Society.

но электронодонорными карбенами (двухкоординированные соединения углерода только с шестью валентными электронами), может одноэлектронно окисляться, давая катион-радикалы, стабильные при комнатной температуре. Кроме того, когда используются N-гетероциклические карбены, также может быть осуществлено двухэлектронное окисление с образованием соответствующего стабильного дикатионного дифосфена, который следует рассматривать как P_2^{2+} фрагмент, координированный двумя карбенами.

2,3-дифосфабутадиен прекурсор был получен из белого фосфора (P_4) по реакции с циклическим (алкил)(амино)карбеном **7** (рис. 12а), а родственное соединение – восстановлением аддукта $(NHC)–PCl_3$ **8** калиевым графитом (рис. 12б). Затем электронно насыщенные прекурсоры легко подвергаются окислению. ЦВА раствора **7** в тетрагидрофуране (ТГФ) показала обратимое одноэлектронное окисление при очень низких потенциалах: $E_{1/2} = -0.536$ В отн. Fc^+/Fc (рис. 12в). Химическим синтезом с использованием $Ph_3C^+B(C_6F_5)_4^-$ в качестве окислителя с количественным выходом получен катион-радикал $7^{\bullet+}$ в виде микрокристаллического порошка, нестабильного на воздухе.

На спектре ЭПР раствора $7^{\bullet+}$ во фторбензоле при комнатной температуре наблюдается триплет квинтетов ($g = 2.009$) за счет большого спаривания с двумя эквивалентными ядрами фосфора [$a(^{31}P) = \geq 42$ Гс] и малого взаимодействия с двумя

ядрами азота [$a(^{14}N) = 3$ Гс] (рис. 12г). Для определения анизотропных констант связи был записан спектр ЭПР замороженного раствора фторбензола при 100 К (рис. 12д). Моделирование спектра показало, что тензоры выровнены и демонстрируют осевую симметрию, согласующуюся с π^* -геометрией однозаполненной молекулярной орбитали (SOMO, англ. *singly occupied molecular orbital*). Эти особенности сравнимы с наблюдаемыми для анион-радикалов, полученных восстановлением дифосфенов [69].

Можно получить не только катион-радикал $8^{\bullet+}$, но и дикатион 8^{2+} . Согласно данным ЦВА (рис. 12е) раствора **8** в ТГФ, происходит два обратимых окисления: первое при гораздо более низком потенциале $E_{1/2} = -1.408$ В отн. Fc^+/Fc , чем у **7** ($\Delta E_{1/2} = 0.872$ В), и второе – при $E_{1/2} = -0.178$ В.

Неудивительно, что химическое окисление **8** с использованием $Ph_3C^+B(C_6F_5)_4^-$ легко протекает с количественным образованием катион-радикала $8^{\bullet+}$, выделенного в виде темно-красных кристаллов. Спектр ЭПР фторбензольного раствора $8^{\bullet+}$ при комнатной температуре представляет собой широкий триплет ($g \approx 2.008$): константа СТВ с атомом фосфора [$a(^{31}P) = 44$ Гс] сравнима с константой для $7^{\bullet+}$, но расщепление от четырех атомов азота намного меньше и не разрешено (рис. 12ж). Спектр ЭПР замороженного раствора фторбензола при 100 К (рис. 12з) также подобен спектру $7^{\bullet+}$, с $a_z(^{31}P) = 136$ Гс. Кристаллическая структура $8^{\bullet+}$

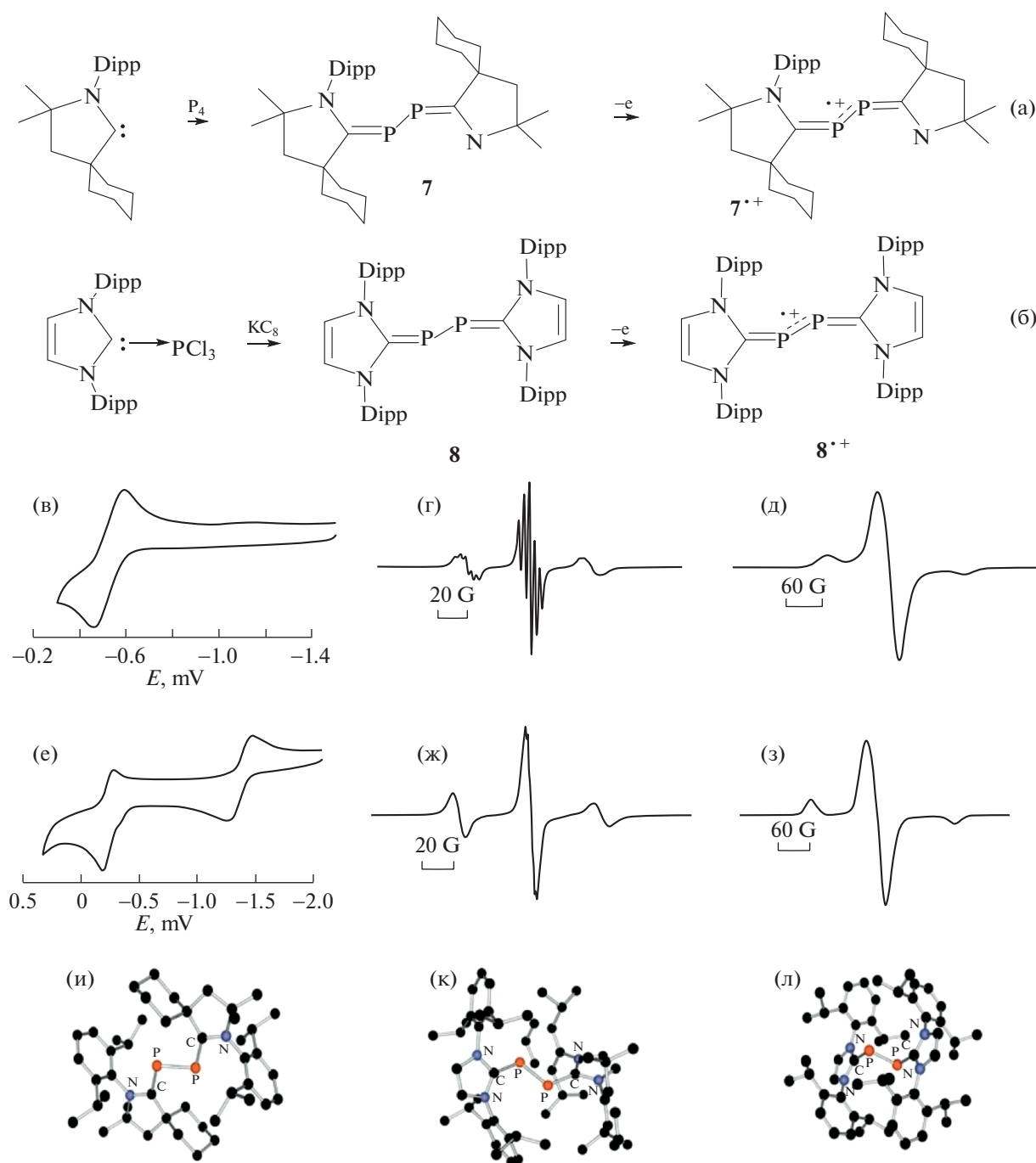


Рис. 12. Получение бис(карбен)—P₂-аддуктов **7** (а) и **8** (б), их электрохимическое поведение (в) и (е) и ЭПР спектры соответствующих катион-радикалов **7^{•+}** и **8^{•+}** (г), (д), (ж), (з); кристаллическая структура **7^{•+}** (и), **8^{•+}** (к) и **8²⁺** (л) [58].

очень похожа на структуру **7^{•+}** с немного более длинными связями P—C (рис. 12и,к).

При использовании двух эквивалентов Fc⁺TfO⁻ двухэлектронное окисление **8** происходило при комнатной температуре в ТГФ с образованием дикатиона **8²⁺** в виде бледно-желтого порошка (выход 42%, рис. 12л).

Спиновая плотность в **7^{•+}** распределена между атомами фосфора (0.27e при каждом P) и атомами азота лигандов, хотя и в меньшей степени (0.14e при каждом N). Напротив, неспаренный электрон в **8^{•+}** локализован почти исключительно у фосфора (0.33e и 0.44e), а у любых других атомов спиновая плотность составляет менее 0.07e.

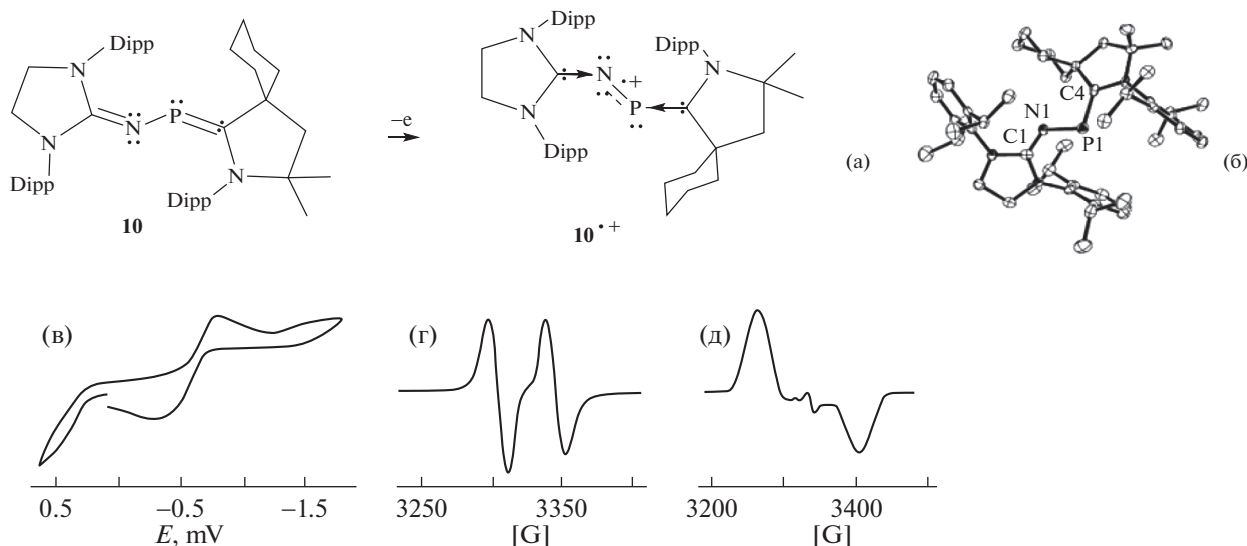


Рис. 13. Прекурсор **10** катион-радикала, его окисление в **10**^{•+} (а), структура **10**^{•+} (б). ЦВА **10** (в). ЭПР **10**^{•+} (г, д) [59]. Copyright © Wiley 2010.

Эти результаты расчетов хорошо согласуются с наблюдаемыми спектрами ЭПР.

В группе Бертрана также был синтезирован и впервые выделен катион-радикал мононитрида фосфора, стабилизированный двумя карбенами **10**^{•+} (рис. 13а,б) [59]. Использовали одноэлектронное окисление **10** под действием $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ в атмосфере аргона.

Прекурсор **10** одноэлектронно окисляется при $E_{1/2} = -0.51$ В отн. Fc^+/Fc (рис. 13в).

Спектр ЭПР фторбензольного раствора **10**^{•+} содержит дублет благодаря большому расщеплению на фосфоре [$g = 2.0048$; $a(^{31}\text{P}) = 44$ Гс (рис. 13г)], что сравнимо с константой связи, обнаруженной в катион-радикалах C_1^+ [$a(^{31}\text{P}) = 42\text{--}44$ Гс]. Однако относительно небольшое распределение спиновой плотности на центральный атом азота указывает на то, что связи с атомом азота не наблюдаются. Для определения константы анизотропной связи был записан спектр ЭПР замороженного раствора **10**^{•+} во фторбензоле при 100 К (рис. 13д), который согласуется с π^* -геометрией SOMO: $a_z(^{31}\text{P}) = 143$ Гс, $a_x(^{31}\text{P}) = -10$ Гс и $a_y(^{31}\text{P}) \approx 0$; $g_z = 2.0028$, $g_x = 2.0052$, $g_y = 2.0087$. Эти параметры также сравнимы с теми, которые получены для катион-радикалов C_1^+ . Подобно прекурзору **10**, катион-радикал **10**^{•+} имеет почти плоскую транс-зогнутую структуру [59].

Группа Ванга описала два катион-радикала фосфаалкенов **11**^{•+} и **20**^{•+} (рис. 14 и 15) [60], которые были получены из соответствующих прекурсоров под действием $\text{Ag}[\text{Al}(\text{OR}_F)_4]$ или $\text{NO}[\text{Al}(\text{OR}_F)_4]$ (где

$\text{OR}_F = \text{OC}(\text{CF}_3)_3$) в качестве окислителей. Катион-радикалы: **11**^{•+} стабилен в твердом состоянии и структурно охарактеризован; **20**^{•+} сохранялся только в растворе; **11**^{•+} описан как радикал с центром на фосфоре, а **20**^{•+} — как делокализованный радикал с небольшим вкладом фосфора.

В спектре ЭПР раствора **11**^{•+} при 273 К наблюдается дублетный сигнал ($g = 2.0074$), обусловленный расщеплением на ядре ^{31}P (рис. 14г). Константа сверхтонкого взаимодействия, $a(^{31}\text{P}) = 101.6$ Гс, находится в диапазоне, соответствующем стабильным катион-радикалам фосфора (42–263 Гс) (табл. 4). ЭПР-сигналы **11**^{•+} $[\text{Al}(\text{OR}_F)_4]^-$ демонстрируют анизотропные гипер-расщепления с высоким разрешением в замороженном растворе CH_3CN при 77 К (рис. 14д). g -Факторы и тензоры СТВ следующие: $g_{\parallel} = 2.0062$, $a_{\parallel}(^{31}\text{P}) = 295.3$ Гс, $g_{\perp} = 2.0182$, $a_{\perp}(^{31}\text{P}) = 27.4$ Гс [60]. Отношения изотропных и анизотропных сверхтонких констант между радикалами и атомами фосфора предполагают, что 68.2 и 2.46% спинов локализованы на орбиталях $3p(\text{P})$ и $3s(\text{P})$ в **11**^{•+} соответственно.

Спектр ЭПР катион-радикала **20**^{•+} снимали в CH_2Cl_2 при 273 К ($g = 1.9008$, $a(^{31}\text{P}) = 23.9$ Гс, $a(^1\text{H}) = 4.2$ Гс) (рис. 15б). Данные показывают, что сверхтонкое взаимодействие ^{31}P значительно меньше, чем у традиционных локализованных радикалов фосфора (табл. 4) и **11**^{•+}, что указывает на значительную степень делокализации спиновой плотности. Это подтверждается DFT-расчетом для **20**^{•+}, который предсказал, что спиновая плотность делокализована на фосфоре (9.7%) и флуореновой группе (рис. 15в) [60].

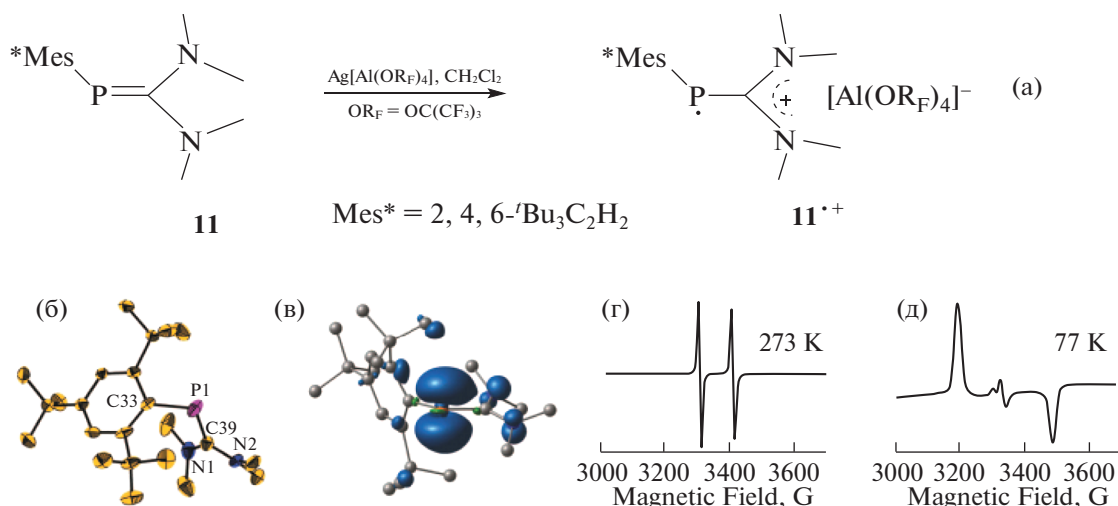


Рис. 14. Реакция окисления **11** под действием $\text{Ag}[\text{Al}(\text{OR}_F)_4]$ ($\text{OR}_F = \text{OC}(\text{CF}_3)_3$) (а). Структура $\mathbf{11}^{\cdot+}[\text{Al}(\text{ORF})_4]^-$ (б) и (в) и его ЭПР-спектры в растворах CH_2Cl_2 при 273 К (г) и CH_3CN , замороженном при 77 К (д) [60]. Copyright ©2015 Royal Society of Chemistry.

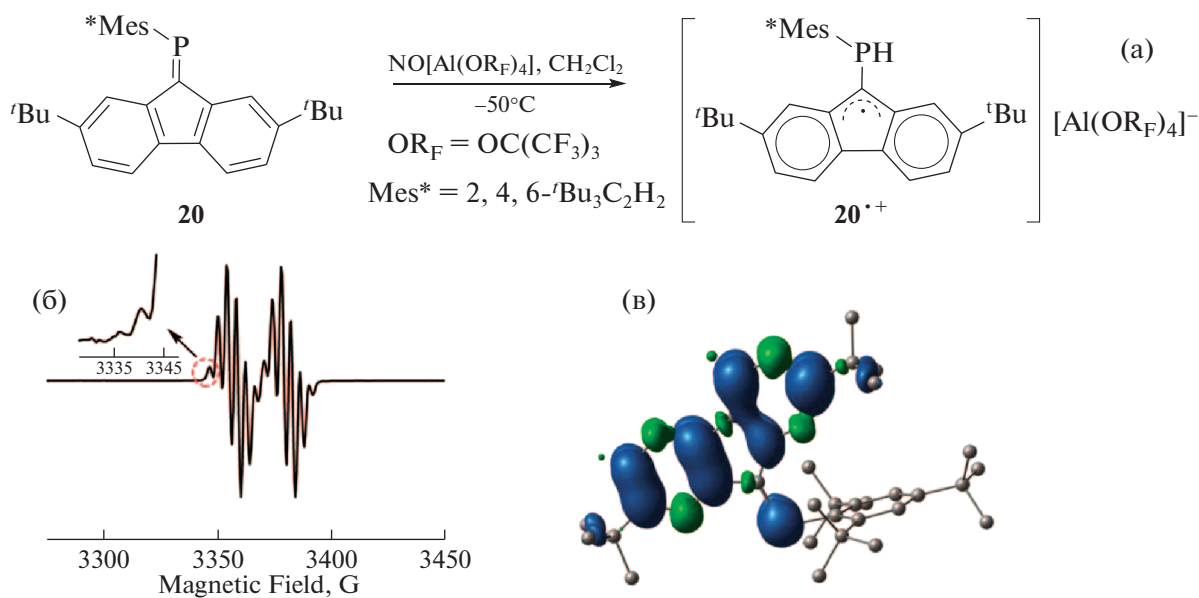


Рис. 15. Реакция окисления **20** под действием $\text{NO}[\text{Al}(\text{OR}_F)_4]$ ($\text{OR}_F = \text{OC}(\text{CF}_3)_3$) (а). ЭПР-Спектр $\mathbf{20}^{\cdot+}[\text{Al}(\text{ORF})_4]^-$ в CH_2Cl_2 (273 К) (б) и его электронная структура (в) [60]. Copyright ©2015 Royal Society of Chemistry.

Гадвал описал синтез и характеристики кристаллических катион-радикалов дифосфена $\mathbf{12}$ $\{[(\text{NHC})\text{C}(\text{Ph})\text{P}]_2(\text{GaCl}_4)\}$ ($\text{NHC} = \text{IPr} = \text{C}\{(\text{NDipp})\text{CH}_2\}$ **12a**, $\text{SIPr} = \text{C}\{(\text{NDipp})\text{CH}_2\}_2$ **12b**, $\text{Dipp} = 2,6\text{-}i\text{-Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$) и дикатионов $\{[(\text{NHC})\text{C}(\text{Ph})\text{P}]_2(\text{GaCl}_4)_2\}$ ($\text{NHC} = \text{IPr}$, SIPr) с π -сопряженным $\text{C}_2\text{P}_2\text{C}_2$ -каркасом (рис. 16) [61].

К сожалению, в работе [61] электрохимические исследования прекурсоров выполнены некорректно, окисление перепутано с восстановле-

нием, поэтому их невозможно обсуждать. Катион-радикалы получены под действием GaCl_3 в виде оранжевых кристаллов. Молекулярные структуры катион-радикалов **12a** и **12b** (рис. 16г) и дикатиона демонстрируют сходную трансизогнутую геометрию вдоль связи P–P с двухкоординированными атомами фосфора. Длина связи P1–P2 у **3** (2.107(1) Å) и **4** (2.099(1) Å) больше, чем у **12a** (2.062(1) Å) и **12b** (2.055(1) Å) соответственно. Исследования методом ЭПР подтвердили на-

Таблица 4. Константы сверхтонкого взаимодействия и g -фактор стабильных фосфорных катион-радикалов с доказанной структурой

Катион-радикальная частица	a , Гс	g	T , К	Ссылка
$7^{\bullet+}$	42	2.009	298	[58]
$8^{\bullet+}$	44	2.008	298	[58]
$9^{\bullet+}$	99	2.007	298	[57]
$10^{\bullet+}$	44	2.008	298	[59]
$11^{\bullet+}$	101.6	2.0074	273	[60]
$13^{\bullet+}$	239	2.0056	298	[63]
$14a^{\bullet+}$ (Ar = Mes)	236	2.009	273	[64]
$14b^{\bullet+}$ (Ar = Trip)	233	2.008	273	[64]
$15^{\bullet+}$	176	2.009	273	[65]
$16^{\bullet+}$	5.1	2.0098	243	[66]
$17^{\bullet+}$	263 и 224	2.0064	298	[66]
$18^{\bullet+}$	55	2.003	273	[67]
$19^{\bullet+}$	83	2.0072	243	[68]
$20^{\bullet+}$	23.9	1.9008	273	[60]
$21^{\bullet+}$	45	2.0046	123	[72]

личие неспаренного электрона в $12^{\bullet+}$ ($g = 2.0061$) и $12b^{\bullet+}$ ($g = 2.0064$). Спектр ЭПР содержит триплет, соответствующий связи с двумя магнитно-эквивалентными ядрами фосфора ^{31}P (рис. 16б). Величина константы СТВ $a_{\text{iso}}(^{31}\text{P})$ в **3** (12 Гс) и **4** (20 Гс) меньше, чем у радикалов Бертрана $7^{\bullet+}$ (42 Гс) [58] и $10^{\bullet+}$ (44 Гс) [59]. Подтверждено DFT-расчетами, что неспаренные электроны в этих катион-радикалах в значительной степени находятся на экзоциклической π -сопряженной цепи $\text{C}_2\text{P}_2\text{C}_2$.

Группы Стефана и Ванга независимо друг от друга получили и описали свойства стабильных триарилфосфиновых катион-радикалов [62–64]. Стефаном получены фрустрированные пары Льюиса (FLPs) из Mes_3P и $\text{E}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ ($\text{E} = \text{B}, \text{Al}$), которые реагируют путем одноэлектронного переноса SET (*single electron transfer*) с образованием радикальных катионных и анионных интермедиатов, в отличие от соответствующих реакций $t\text{-Bu}_3\text{P}$ и $\text{E}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$, которые протекают по обычному диамагнитному двухэлектронному механизму [62, 63].

Спектр ЭПР X-диапазона растворенных кристаллов продукта $13^{\bullet+}$ в бромбензоле (рис. 17в) представляет собой дублет [$g = 2.0056$, $a(\text{P}) = 239$ Гс], указывающий на образование катион-радикала фосфония $[\text{Mes}_3\text{P}]^{\bullet+}$ состава

$[\text{Mes}_3\text{P}]\{(\mu\text{-HO})[\text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]_2\}$. Рентгеноструктурные исследования темно-фиолетовых монокристаллов $13^{\bullet+}$ (рис. 17б) согласуются с предложенной формулой. Анализ растворных и анизотропных твердотельных спектров ЭПР позволил оценить полную спиновую плотность на атоме P как 69.6% (5.2% s -характер, 64.4% p -характер) [63].

В группе Ванга получили и охарактеризовали стабильные катион-радикалы триарилфосфинов $14a^{\bullet+}$ и $14b^{\bullet+}$ с более стерически загруженными заместителями: Mes = 2,4,6-триметилфенил и Trip = 2,4,6-триизопропилфенил [64]. Первый демонстрирует выпрямленную пирамидальную геометрию, а второй имеет идеально плоскую структуру. Эти радикалы термически стабильны в анаэробных условиях при комнатной температуре.

Темно-красные катион-радикалы получены одноэлектронным окислением фосфинов солями серебра AgX ($\text{X} = \text{SbF}_6^-$; $[\text{Al}(\text{OR}_F)_4]^-$, $\text{OR}_F = \text{OC}(\text{CF}_3)_2$; $[\text{Al}(\text{ORMe})_4]^-$, $\text{ORMe} = \text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{Me}$) в хлористом метиле с высоким выходом (рис. 18а). В спектрах ЭПР растворов $14a^{\bullet+}[\text{Al}(\text{OR}_F)_4]^-$ и $14b^{\bullet+}\text{SbF}_6^-$ (рис. 18б–д) при 273 и 77 К наблюдаются типичные сигналы триарилфосфиновых катион-радикалов. Сигналы ЭПР $14b^{\bullet+}[\text{Al}(\text{OR}_F)_4]^-$ и $14b^{\bullet+}[\text{Al}(\text{ORMe})_4]^-$ свидетельствуют об анизотропных гипервзаимдействиях с высоким разрешением в замороженных растворах при 160 К. Соотношения изотропных и анизотропных сверхтонких констант между радикалами и атомами фосфора позволяют предположить, что ~64 и ~5% неспаренных электронов локализованы на $3p(\text{P})$ - и $3s(\text{P})$ -орбиталях соответственно в $14a^{\bullet+}[\text{Al}(\text{OR}_F)_4]^-$ (~77 и ~4% соответственно в $14b^{\bullet+}\text{SbF}_6^-$).

Ванг показал, что наличие в структуре объемных заместителей является причиной значительного уплощения катион-радикалов триарилфосфина, вызываемого стерической загруженностью и донорством электронов алкильных групп. Введение объемной арильной группы приводит к усилению $3p(\text{P})$ -характера SOMO, и геометрия радикала становится менее пирамидальной [64].

Ванг также синтезировал стабильный тетраарилдифосфиновый катион-радикал и дикатион [65].

ЦВА соединения **15** в CH_2Cl_2 содержит две хорошо выраженные волны обратимого окисления (рис. 19б), указывающие на то, что катион-радикал $15^{\bullet+}$ и дикатион 15^{2+} стабильны в этих условиях. При одноэлектронном окислении под действием $\text{Ag}[\text{Al}(\text{ORMe})_4]$ ($\text{ORMe} = \text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{Me}$) в CH_2Cl_2 соединение **15** с высоким выходом превращается в катион-радикал $15^{\bullet+}$ (рис. 19а, раствор зеленого цвета). Спектры ЭПР (рис. 19в,г)

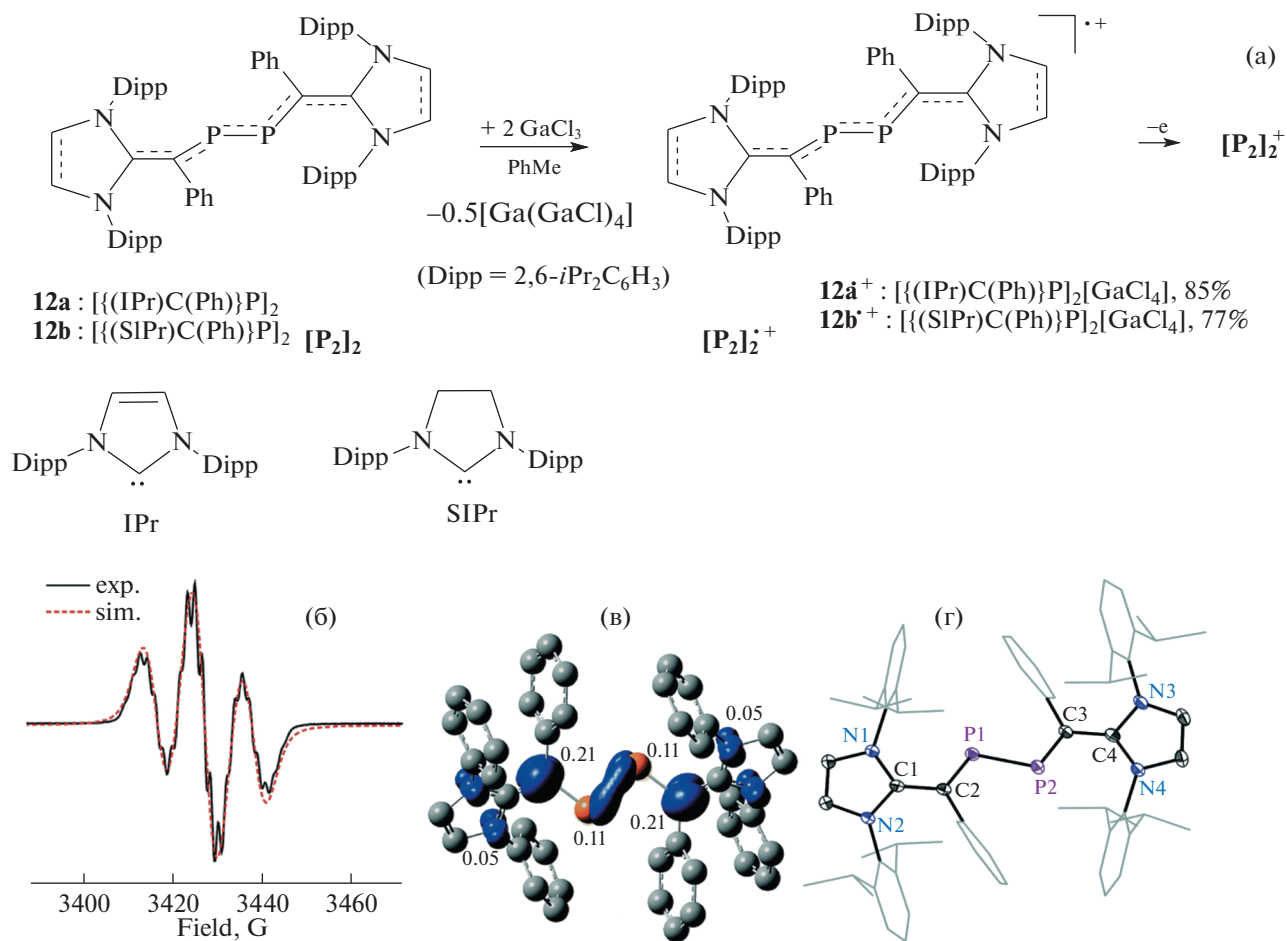


Рис. 16. Синтез дивинилдифосфеновых катион-радикалов $12a^{\bullet+}$, $12b^{\bullet+}$ и их дикатионов (а). ЭПР-спектр катион-радикала $12a^{\bullet+}$ (в растворе ТГФ при 298 К) (б), рассчитанные (M06-2X/def2-TZVPP//def2-SVP) спиновые плотности по Малликену (в) и его молекулярная структура (г) [61]. Copyright ©2019 Royal Society of Chemistry.

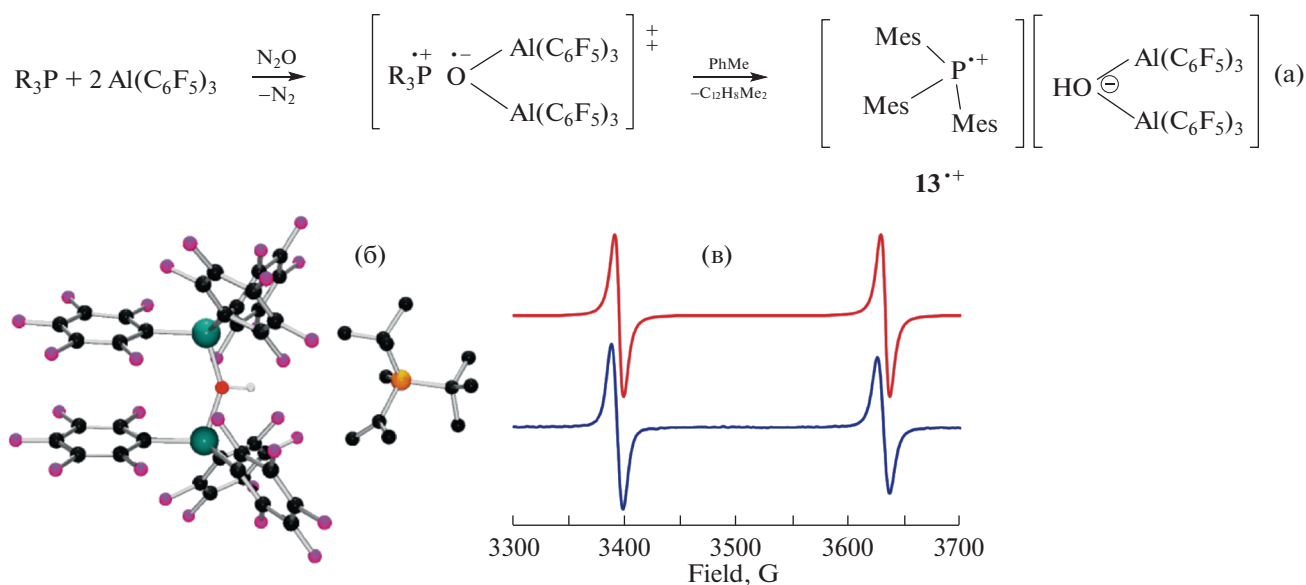


Рис. 17. Синтез $13^{\bullet+}$ (а), его структура (б), ЭПР-спектр в бромбензоле (экспериментальные данные – синий спектр, расчетные данные – красный спектр; $g = 2.0056$, $a(P) = 239$ Гс) (в) [63]. Copyright © 2013, American Chemical Society.

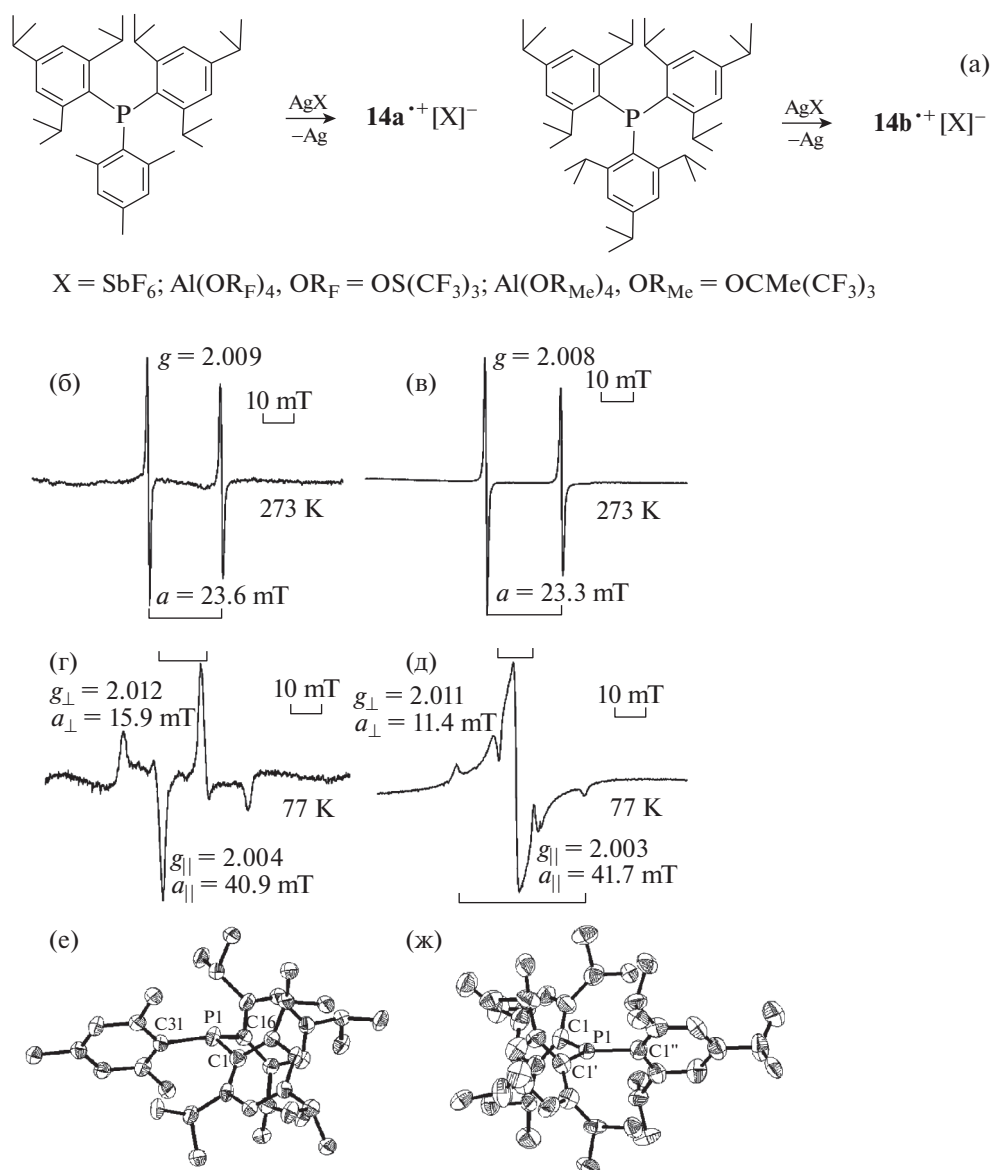


Рис. 18. Синтез $14^{\bullet+}a$ и $14^{\bullet+}b$ (а), ЭПР-спектры (б)–(д) растворов $14^{\bullet+}a[\text{Al}(\text{OR}_F)_4]^-$ в CH_2Cl_2 при 273 К (б) и 77 К (г) и $14^{\bullet+}b\text{SbF}_6^-$ в CH_2Cl_2 при 273 К (в) и в замороженном CH_3CN при 77 К (д). Структуры $14^{\bullet+}a[\text{Al}(\text{OR}_F)_4]^-$ (е) и $14^{\bullet+}b\text{SbF}_6^-$ (ж) [64]. Copyright © 2013, American Chemical Society.

$15^{\bullet+}[\text{Al}(\text{ORMe})_4]^-$ в CH_2Cl_2 при 273 и 77 К содержат типичные сигналы катион-радикалов тетраарилдифосфина ($g = 2.009$, $a(^{31}\text{P}) = 17.6$ мТл в растворе, $g_{\parallel} = 2.004$, $a_{\parallel}(^{31}\text{P}) = 28.7$ мТл, $g_{\perp} = 2.014$, $a_{\perp}(^{31}\text{P}) = 14.0$ мТл в замороженном растворе). Величина соотношения изотропных и анизотропных сверхтонких констант между радикалом и атомами фосфора свидетельствует о том, что ~38 и ~4% неспаренных электронов локализовано на $3p(\text{P})$ - и $3s(\text{P})$ -орбиталях соответственно каждого атома фосфора в соединении $15^{\bullet+}$, что указывает на то, что центры фосфора сохраняют

изогнутость. При двухэлектронном окислении в присутствии Ag^+ в CH_2Cl_2 соединение **15** превращается в дикатион 15^{2+} (рис. 19а, раствор красного цвета). Отмечено, что расстояния P–C и P–P становятся короче, а сумма углов при атоме фосфора увеличивается от нейтрального **15** к катион-радикалу $15^{\bullet+}$ и дикатиону 15^{2+} [65].

Два фосфорсодержащих четырехчленных циклических катион-радикала циклотетрафосфина ($16^{\bullet+}$) и циклодифосфазана ($17^{\bullet+}$) были выделены и охарактеризованы с помощью УФ-видимой спектроскопии, ЭПР и рентгеноструктурного ана-

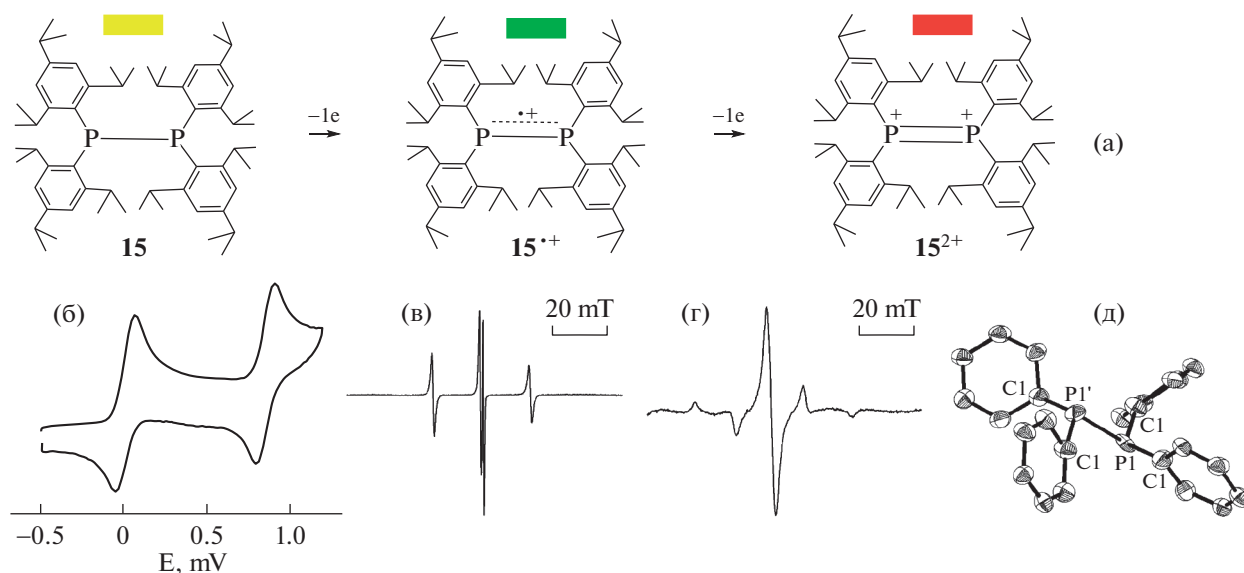


Рис. 19. Синтез катион-радикала и дикатиона соединения **15**, цветная полоса над соединением соответствует цвету раствора (а); ЦВА соединения **15** в CH_2Cl_2 , содержащем 0.1 М $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ (б). Спектры ЭПР $15^{\bullet+}[\text{Al}(\text{ORMe})_4]^-$ в растворе CH_2Cl_2 при 273 (в) и 77 К (г) и структура $15^{\bullet+}$ (д) [65]. Copyright © 2013, American Chemical Society.

лиза [66]. Обработка прекурсора **16** смесью NOSbF_6 и $\text{Li}[\text{Al}(\text{OR}_F)_4]$ ($\text{OR}_F = \text{OC}(\text{CF}_3)_3$) в CH_2Cl_2 при -78°C с последующим медленным нагревом до -30°C , приводила к образованию катион-радикальной соли $16^{\bullet+} \cdot [\text{Al}(\text{OR}_F)_4]^-$ интенсивно-фиолетового цвета с умеренным выходом. Катион-радикальная соль $17^{\bullet+} \cdot \text{SbF}_6^-$ красного цвета получена одноэлектронным окислением **17** реагентом NOSbF_6 в CH_2Cl_2 при комнатной температуре (рис. 20).

По сравнению с нейтральными молекулами **16** и **17**, радикал $16^{\bullet+}$ имеет удлиненные связи P–P и пирамидальную конфигурацию атомов фосфора, в то время как для $17^{\bullet+}$ наблюдаются укороченные длины связей P–N в циклах и большие углы вокруг центров фосфора.

Спектр ЭПР $16^{\bullet+}$ (рис. 20в) в CH_2Cl_2 , состоящий из 13 линий ($g = 2.0098$), расщеплен четырьмя атомами фосфора ($a(^{31}\text{P}) = 5.11$ Гс) и четырьмя атомами азота ($a(^{14}\text{N}) = 4.94$ Гс) [66]. Константа сверхтонкого взаимодействия ^{31}P значительно ниже наблюдаемой в фосфиниле (63–108 Гс), фосфониле (300–700 Гс) и фосфониумиле (176–800 Гс) [66], что указывает на невысокое значение спиновой плотности у атомов фосфора. Спектр ЭПР $17^{\bullet+}$ (рис. 20г) представляет собой два почти перекрывающихся дублета ($g = 2.0064$), возникающих в результате взаимодействия с двумя неэквивалентными ядрами ^{31}P [$a(^{31}\text{P}) = 263$ и 244 Гс], которые далее расщепляются двумя атомами азота цикла P_2N_2 [$a(^{14}\text{N}) = 5.90$ Гс]. Высокие значения константы связи ^{31}P указывают на значительное

количество неспаренных электронов, находящихся на атомах фосфора, что резко отличается от $16^{\bullet+}$. То есть анализ спектров ЭПР показал, что для $16^{\bullet+}$ спиновая плотность в основном приходится на экзоциклические атомы азота с очень небольшим вкладом от эндоциклических атомов фосфора, в то время как для $17^{\bullet+}$ ситуация обратная. Такое обратное распределение спиновой плотности контролируется экзоциклическими заместителями, что подтверждается расчетами DFT [66].

Шульц реализовал идею селективного окисления дипниктадиазан-1,3-диолов с образованием 5 π -электрон-содержащих катион-радикалов $18^{\bullet+}$, как показано на рис. 21 [67].

Окисление бирадикалоидов **18** типичными окислителями, такими как $[\text{Ph}_3\text{C}]^+$ или Ag^+ , происходит легко. Однако выбор аниона по размеру и основности имел решающее значение для образования катион-радикалов. Если анион не имеет достаточного стерического объема и является слишком основным, он просто присоединится к атому фосфора, образуя полярные ковалентные связи. В этой работе был использован более объемный, более стабильный и слабо координирующий анион – тетраakis(пентафторфенил)борат. Реакцию соединения **18** с $[\text{AgL}_3]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ (где L = диэтиловый эфир, толуол, *мета*-ксилол) проводили либо в диэтиловом эфире, либо во фторбензоле. Монокристаллы солей типа $18^{\bullet+}[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$, содержащие катион-радикалы $3\text{P}_2^{\bullet+}$, удалось выделить и полностью охарактеризовать (рис. 21б) [67].

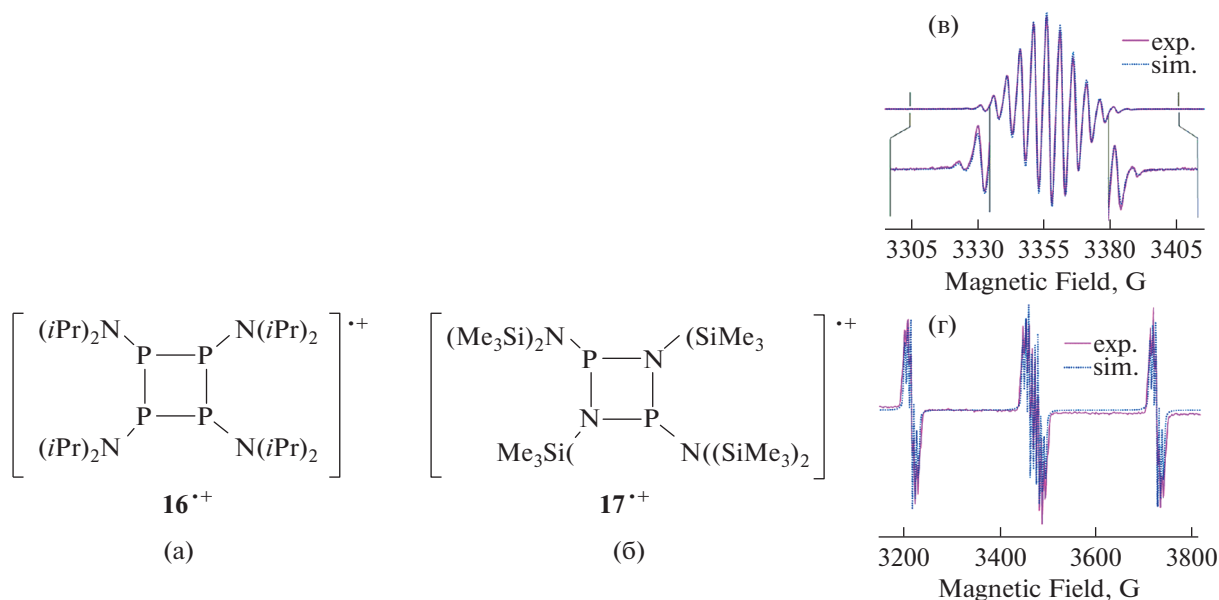


Рис. 20. Катион-радикалы циклотетрафосфина **16** (а) и циклодифосфазана **17** (б). Экспериментальный (розовые сплошные линии) и смоделированный (синие пунктирные линии) спектры ЭПР для растворов в CH_2Cl_2 (в) $16^{\bullet+}[\text{Al}(\text{OR}_F)_4]^-$ (243 K) и (г) $17^{\bullet+}\text{SbF}_6^-$ (298 K) [66]. Copyright © 2014, American Chemical Society.

Соль $18^{\bullet+}[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ кристаллизуется из диэтилового эфира в триклинной пространственной группе $P1$. Наиболее заметной структурной особенностью является плоский четырехчленный цикл N_2P_2 с расстояниями $\text{P}-\text{N}$ с небольшим количеством двоевязности ($\Sigma_{\text{cov}}(\text{P}-\text{N}) = 1.82 \text{ \AA}$). Спектры ЭПР в X-диапазоне $18^{\bullet+}$ имеют характерные сигналы для катион-радикалов (рис. 21в,г). Триплет со сверхтонкой структурой от расщепления неспаренного электрона с двумя ядрами ^{31}P ($I = 1/2$, $a_{\text{iso}} = 55 \text{ Гс}$) наблюдается для $18\text{P}_2^{\bullet+}$ при $g_{\text{iso}} = 2.003$, что указывает на дополни-

тельное СТВ-расщепление от двух ядер ^{14}N ($I = 1$, $a_{\text{iso}} = 1.7 \text{ Гс}$) (при комнатной температуре). В замороженном растворе при 100 K зарегистрированы спектры ЭПР, имеющие сильно выраженный анизотропный характер (рис. 21г). Константы СТВ ^{31}P существенно различаются: если a_{xx} и a_{yy} не разрешены, a_{zz} составляет 190 и 170 Гс соответственно. Значения g находятся в диапазоне, соответствующем типичным неметаллическим радикалам (2.013, 2.003, 1.992). Вклады изотропной и анизотропной сверхтонкой связи позволяют оценить распределение электрона по p - и s -орбиталям, которые составляют 0.46 и 0.01e соответственно для каждого ядра P и, таким образом, в сумме составляют 0.94e. То есть исследования ЭПР и расчеты DFT показали, что неспаренный электрон находится в основном на тяжелых атомах P в четырехчленном цикле [67].

Группа Ли синтезировала устойчивые дистонические ионы-радикалы фосфония в кристаллической матрице [68]. Дистонические катион-радикалы представляют собой класс ион-радикалов, которые (формально) образуются в результате ионизации цвиттер-иона или бирадикала и, таким образом, имеют заряд и радикальные позиции на разных атомах в обычном описании валентной связи. Хотя известны примеры катионных парамагнитных комплексов переходных металлов, содержащих неинноцентные лиганды, и некоторые из них включают частично разделенный заряд и спин; родственные виды, основанные на более тяжелых элементах основной груп-

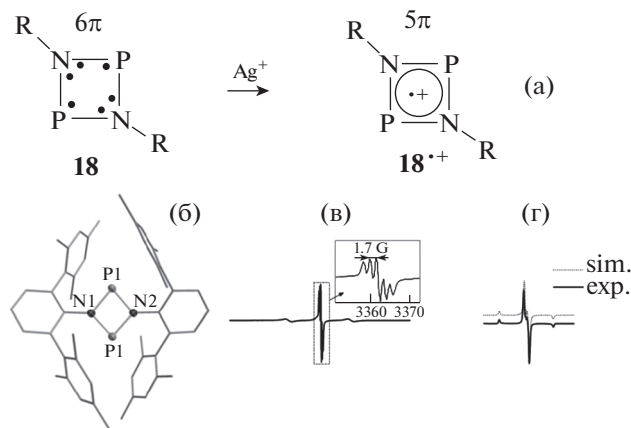


Рис. 21. Синтез $18^{\bullet+}$ (а), его структура (б), ЭПР-спектр в растворе фторбензола (в) и замороженном растворе (г) [67]. Copyright © Wiley 2015.

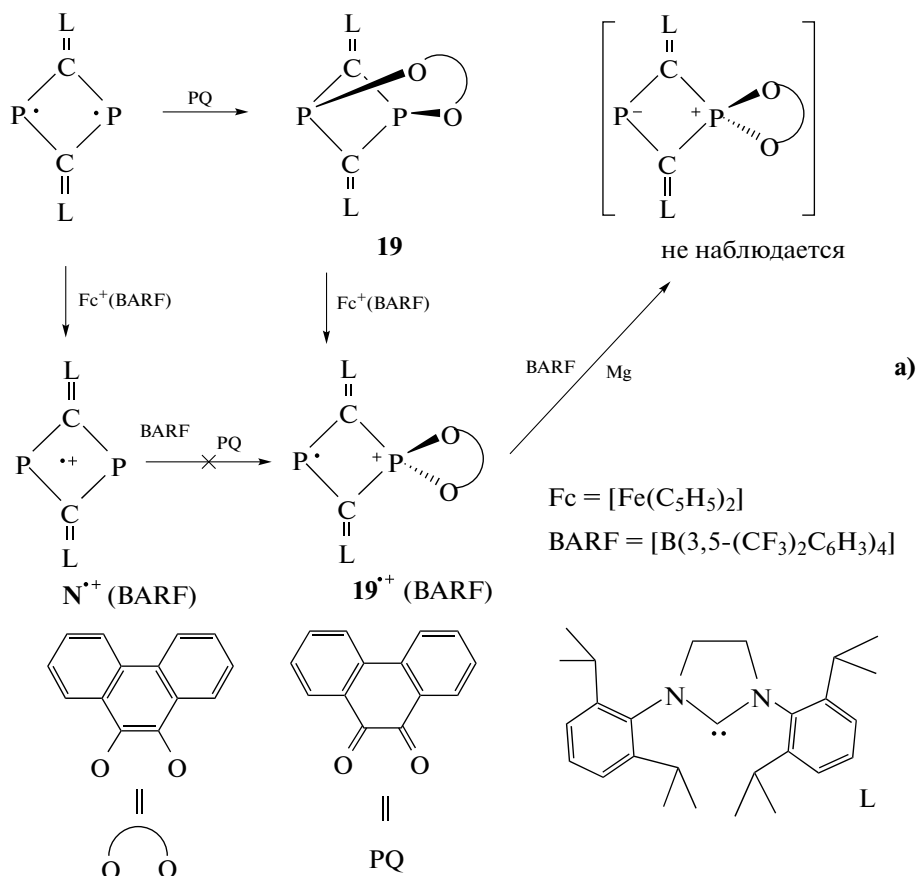


Схема 13. Синтез $19^{\bullet+}(\text{BARF})$ [68].

пы, встречаются редко [70, 71]. Кристаллическая соль β -дистонического катион-радикала на основе дикарбондифосфида $19^{\bullet+}(\text{BARF})$ ($\text{BARF} = \{\text{B}[3,5\text{-(CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3]_4\}^-$) была получена реакцией одноэлектронной межмолекулярной скелетной перегруппировки [68]. ЦВА **19** показывает необратимое одноэлектронное окисление при $E_p = +0.16$ В отн. Fc^+/Fc . При химическом окислении 0.8 экв. $\text{Fc}^+(\text{BARF})$ ($\text{Fc} = [\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$), который осторожно добавляли небольшими порциями к раствору **19** в диэтиловом эфире, получали желтый раствор, очень чувствительный к воздуху.

При взаимодействии $19^{\bullet+}$ с (BARF) с выходом 90% выделен $19^{\bullet+}(\text{BARF})$, который может храниться в твердом состоянии в инертной атмосфере месяцами без заметного разложения, а в растворе ТГФ или ацетонитриле стабилен более 1 нед. при температуре до 60°C .

В спектре ЭПР раствора $19^{\bullet+}(\text{BARF})$ в диэтиловом эфире при комнатной температуре наблюдается дублет, обусловленный большим изотропным сверхтонким взаимодействием ^{31}P ($a_{\text{iso}} = 198$ МГц), что указывает на локализацию спиновой плотности в высокой степени на одном из ядер P [68].

Соответствующий спектр ЭПР замороженного раствора в диэтиловом эфире был записан для определения констант анизотропного расщепления. Основные особенности этого спектра, измеренного при 100 К, соответствуют большому сверхтонкому взаимодействию ^{31}P с малой главной величиной. Моделирование дало основные значения и константы СТВ ^{31}P для $19^{\bullet+}(\text{BARF})$ ($g = [2.0072, 2.0072, 2.0170]$, $A(^{31}\text{P}(2)) = [-82.7, -53.4, 724.1]$ МГц, $A(^{31}\text{P}(1)) = [-14.1, -17.0, 40.7]$ МГц). Большая часть спиновой плотности локализована на орбитали p -типа при P(2), тогда как меньшая часть спиновой плотности локализована при P(1). Расчеты DFT согласуются с экспериментальными данными и показывают, что спиновая плотность в $19^{\bullet+}$ локализована в основном на P(2) (0.79) с небольшим вкладом от P(1) (0.06) [68].

Стабильные катион-радикалы триалкилфосфинов крайне редки. Недавно Ивамото опубликовал данные по синтезу триалкилфосфинов с объемным фосфациклопентановым остовом, исследованию их структурных и редокс-свойств в зависимости от экзоциклических алкильных групп и ЭПР-наблюдения устойчивого триалкилфосфинового катион-радикала (рис. 22) [72].

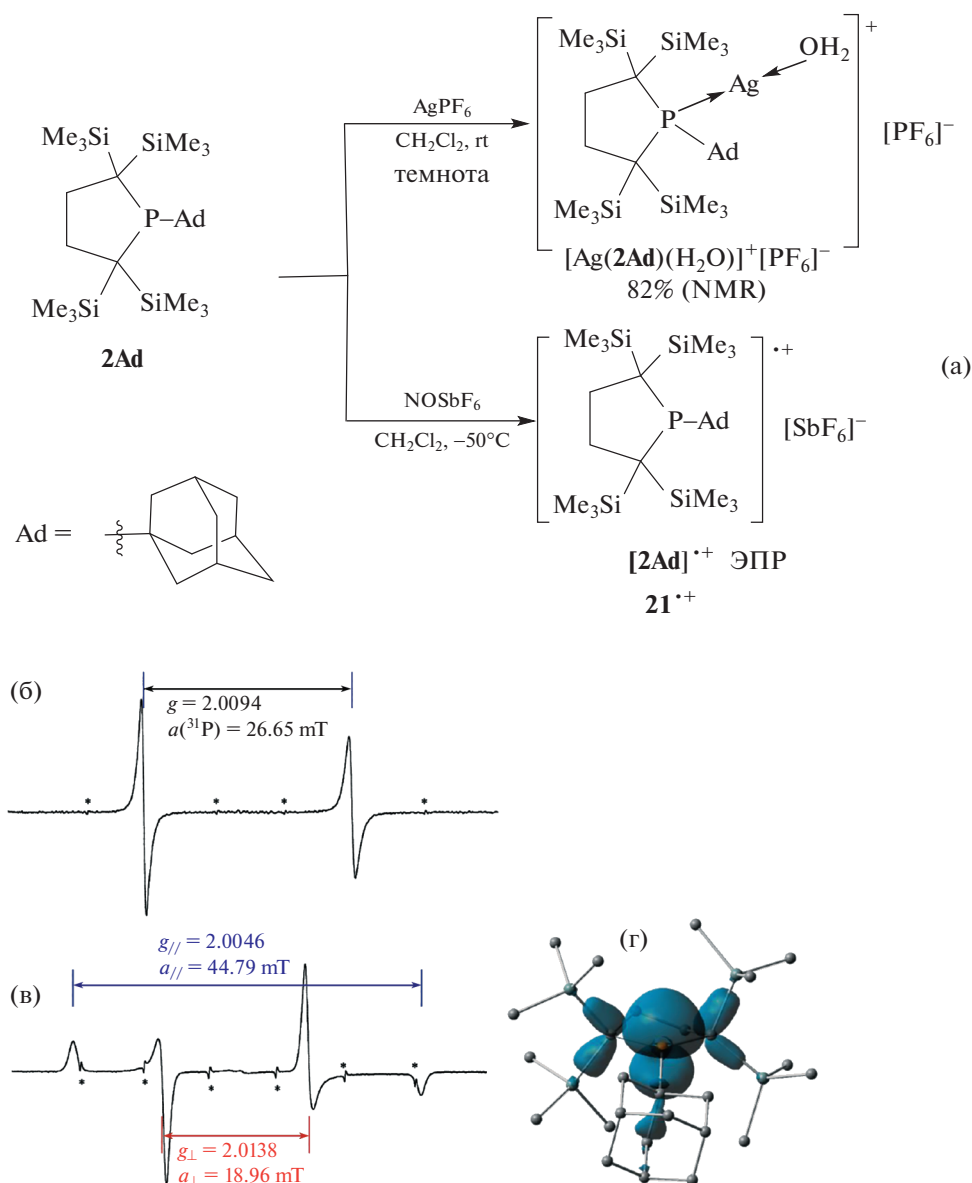


Рис. 22. Синтез $21^{•+}$ (а), его ЭПР спектр в CH_2Cl_2 при $-50^\circ C$ (б) и $-150^\circ C$ (в). Рассчитанная спиновая плотность $21^{•+}$ (синие и зеленые поверхности указывают на плотности спинов α и β) (г) [72]. Copyright © 2020, American Chemical Society.

Среди выбранных алкилфосфинов **2Ad** (**21**), содержащий адамантильную группу, имеет очень большой объем ($\%V_{bur}$) для триалкилфосфина (62.0) и характеризуется квазиобратимой волной окисления при более низком потенциале (-0.12 В в CH_2Cl_2 отн. Fc^+/Fc), по данным ЦВА. Реакция **2Ad** с $AgPF_6$ дает катионный аквакомплекс серебра $[Ag(2Ad)(H_2O)]^+[PF_6]^-$, тогда как реакция с $NOSbF_6$ дает стойкий катион-радикал фосфина $[2Ad]^{•+}$ **21**^{•+} [72]. На основании спектров ЭПР и исследований методом DFT показано, что спин и положительный заряд $[2Ad]^{•+}$ локализованы на атоме фосфора.

Спектр ЭПР $[2Ad]^{•+}$ в CH_2Cl_2 при $-150^\circ C$ показал анизотропный сигнал с аксиально-симметричным рисунком (рис. 22б). Определены g -факторы и тензоры СТВ: $g_{||} = 2.0046$, $a_{||} = 44.8$ мТл, $g_{\perp} = 2.0138$, $a_{\perp} = 19.0$ мТл. Следовательно, константы изотропной и анизотропной связи равны $a_{iso} = 27.6$ мТл и $a_{aniso} = 8.6$ мТл соответственно. На основании сравнения с СТВ атомарного фосфора, 6 и 66% спина локализованы на $3s(P)$ - и $3p(P)$ -орбиталях в $[2Ad]^{•+}$ соответственно. Спиновая локализация на атоме фосфора в $[2Ad]^{•+}$ сравнима с таковой у известных объемных кати-

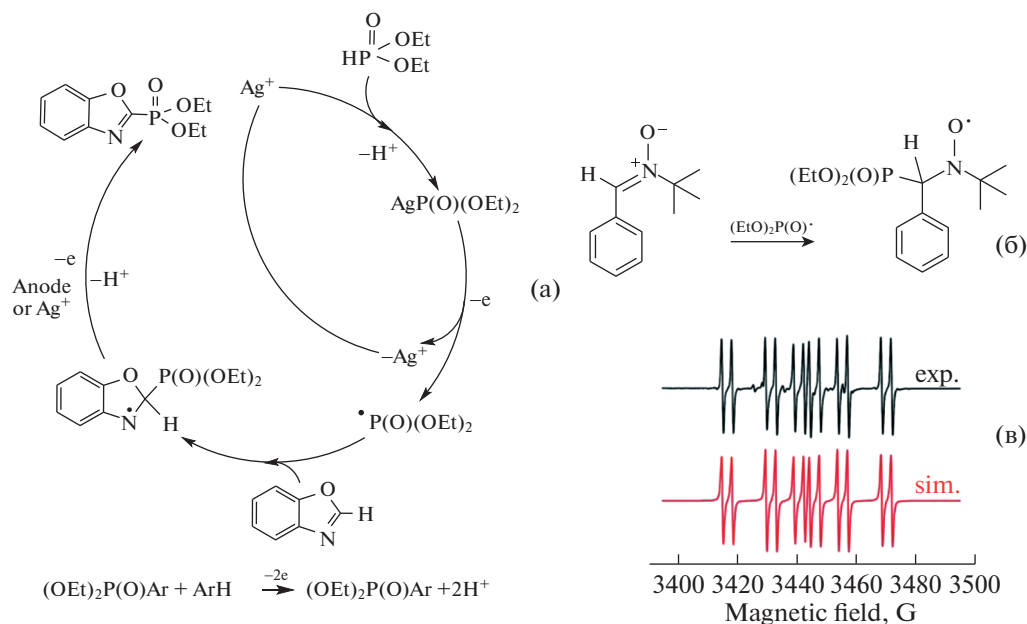


Рис. 23. Электрохимическое радикальное фосфорилирование азола [80]. Copyright ©2018 Royal Society of Chemistry.

тическому применению. Хотя с тех пор в радикальной химии наблюдаются значительные успехи, за последние 10 лет мы стали свидетелями

возрождения интереса к радикалам, что выдвинуло радикалы на передний план исследований в области органической химии. Это было обуслов-

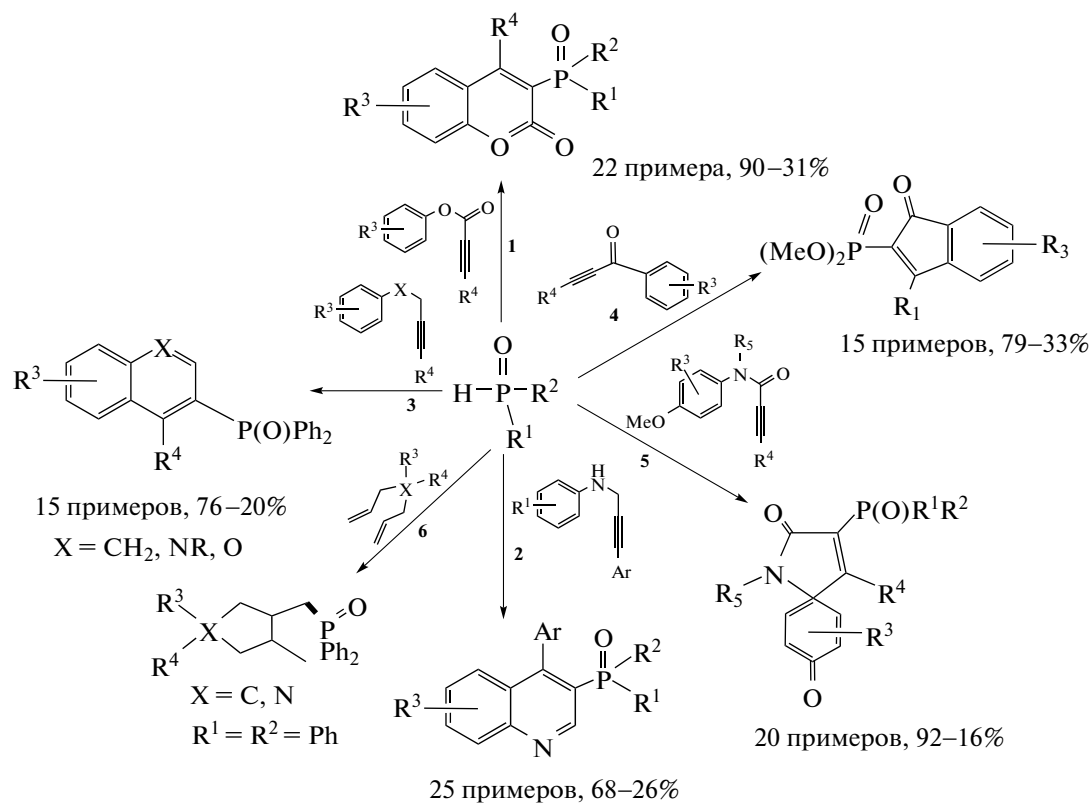


Схема 16. Синтез циклических и гетероциклических фосфорилированных соединений [19].

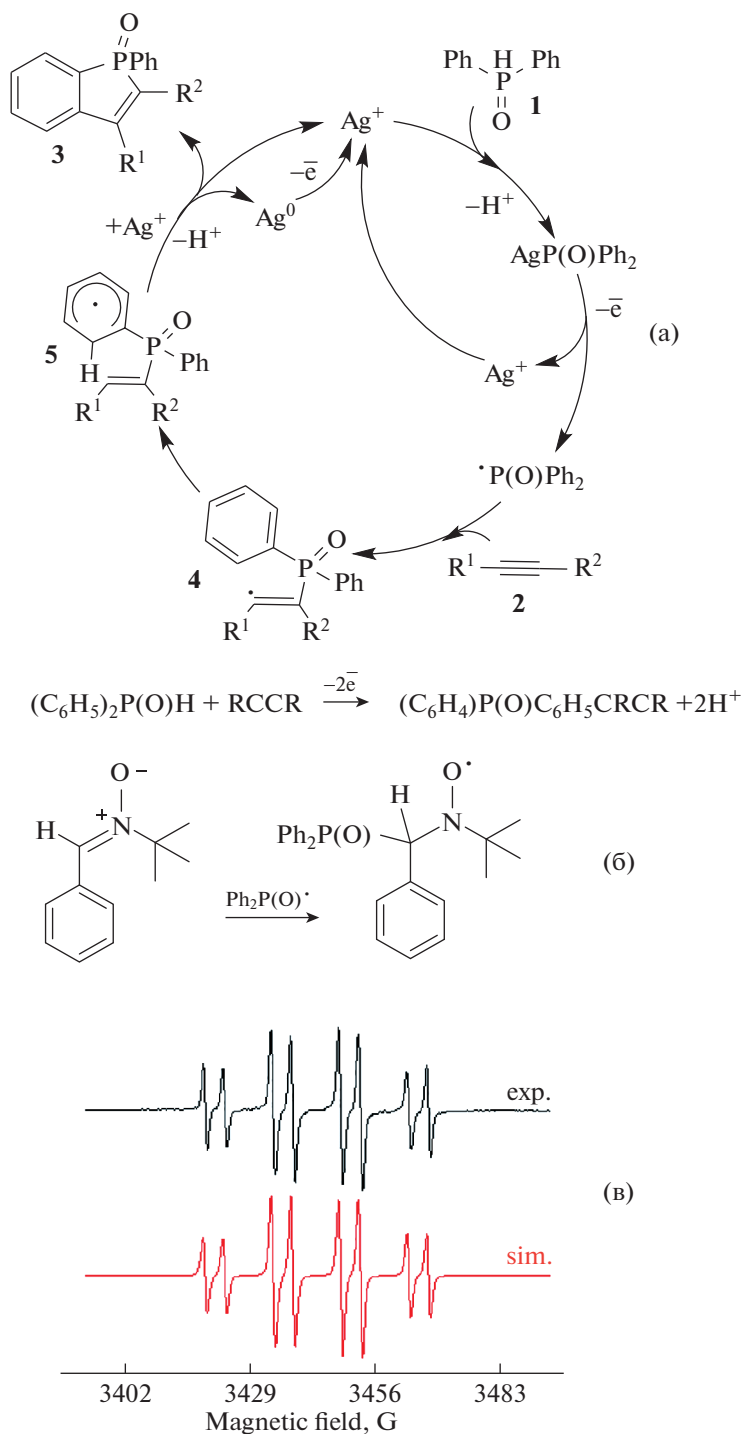


Рис. 24. Электрохимически индуцированная радикальная реакция присоединения/циклизации [78]. Copyright ©2018 Royal Society of Chemistry.

лено достижениями в нашем понимании хемо-, регио- и энантиоселективности радикальных реакций, а также новыми методами генерации радикалов, которые являются надежными и масштабируемыми. Опубликована масса обзоров по реакциям с участием фосфорных радикалов, генерируемых различными методами (фото-, электрохимически, химически под действием окис-

лителей или восстановителей, с участием металлов и без них) [11–19]. Интерес представляют и радикальные реакции, промотированные трехвалентными третичными фосфинами, например, образования связи C–C, C–S или других [15].

Как правило, гомолитический разрыв связей P–H служит основным подходом к образованию P-центрированных радикалов. И многочислен-

ные реакции между Р-центрированными радикалами и ненасыщенными соединениями, включая реакции присоединения, присоединения/дегидрирования и дифункционализации реализуются по схеме 14.

Далеко не во всех работах есть доказательства Р-центрированных радикалов как ключевых интермедиатов, часто они предполагаются или косвенно подтверждаются фактом ингибирования процесса в присутствии ТЕМРО.

В последние годы продемонстрированы новые достижения в области электрохимического С–Н-фосфорилирования, которое может протекать по двум механизмам, включающим образование Р-радикальных или высоковалентных металлоорганических интермедиатов. Хотя в некоторых случаях удалось выделить и описать некоторые ключевые интермедиаты каталитического цикла или зарегистрировать радикальные спиновые аддукты методом ЭПР (схема 15) [75–80], остается еще много вопросов, которые необходимо решить, чтобы понять закономерности этих важных превращений.

Поскольку диалкилфосфиты не окисляются в доступной области потенциалов, то для их активации предложено, например, использовать соли серебра типа AgOAc , которые дают легко окисляемый $(\text{RO})_2\text{P}(\text{O})\text{Ag}$, элиминирующий при этом фосфорцентрированный радикал [80]. Радикал ловят с помощью спиновой ловушки PBN ($\text{PBN} = N$ -трет-бутил- α -фенилнитрон) (рис. 23б,в).

Симулирование спектра спин-аддукта позволило получить следующие параметры спин-гамма-тонииана: $g = 2.0060$, $a_N = 14.71$ Гс, $a_P = 24.17$ Гс, $a_H = 3.36$ Гс. Эти параметры практически полностью совпадают с параметрами аддукта $(\text{EtO})_2\text{P}(\text{O})\text{—PBN}$, описанного в [81]: $a_N = 14.65$ Гс, $a_P = 24.33$ Гс, $a_H = 3.06$ Гс. Таким образом, можно фосфорилировать разнообразные С–Н-связи, например, в азолах (рис. 23а) [80] и других ароматических и неароматических субстратах [11–19].

Аналогичный подход к активации связи Р–Н в диарилфосфитах был успешно применен для электрохимического получения бензо[*b*]фосфолоксидов СН/РН-сочетанием, опосредованным каталитическими количествами ацетата серебра (рис. 24а) [78].

Радикальный характер процесса подтвержден захватом фосфорцентрированного радикала спиновой ловушкой PBN. Спектр ЭПР PBN-аддукта включает расщепление на ядрах азота и водорода (в α -положении) и значительное расщепление на ядре с ядерным спином $I = 1/2$, являющимся ядром фосфора в β -положении (рис. 24в). Параметры магнитного резонанса были получены в результате моделирования: $g = 2.0059$, $a_N = 14.5$ Гс, $a_H = 4.3$ Гс, $a_P = 14.9$ Гс. Наблюдаемые значения

$g = 2.006$ указывают на образование радикалов, связанных с PBN, а другие магнитнорезонансные параметры характерны для фосфорсодержащих спиновых аддуктов PBN. Эти параметры близки к характерным для фосфинильных радикалов $\text{Ph}_2\text{P}(\text{=O})\cdot$ [78].

Некоторые реакции, инициируемые солями металлов, протекающие с участием фосфорцентрированных радикалов в качестве ключевых интермедиатов, приведены на схеме 16. С деталями можно ознакомиться в многочисленных оригинальных статьях, обобщенных в [11–19].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Химия фосфорцентрированных радикалов в последнее десятилетие развивалась очень быстрыми темпами. Синтетические приложения Р-центрированных радикалов, включая Р-радикалы и Р-ион-радикалы, для образования связей Р–С и Р–Х расширяются, поскольку развиваются новые более “зеленые”, более атом-экономные и селективные методы генерации, как фото-, так и электрохимические. Большие успехи связаны с синтезом устойчивых во времени катион- и анион-радикалов фосфора, которые были охарактеризованы всеми доступными современными методами исследования, в первую очередь, рентгеноструктурным анализом и ЭПР. Наконец появилась новая информация о структуре и свойствах таких фосфорцентрированных радикалов, что позволит прогнозировать будущие практические приложения этого класса соединений.

ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа частично выполнена за счет гранта Российского научного фонда № 22-13-00017, а раздел I – в рамках государственного задания ФИЦ КАЗНЦ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Chen Z.X., Li Y., Huang E.* // Chem. 2021. V. 7. P. 288–332. <https://doi.org/10.1016/j.chempr.2020.09.024>
2. *Lipshultz J.M., Li G., Radosevich A.T.* // J. Am. Chem. Soc. 2021. V. 143. № 4. P. 1699–1721. <https://doi.org/10.1021/jacs.0c12816>
3. *Mondal S., Dumur F., Gignes D., Sibi M. P., Bertrand M.P., Nechab M.* // Chem. Rev. 2022. V. 122. P. 5842–5976. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.1c00582>
4. *Staveness D., Bosque I., Stephenson C.R.J.* // Acc. Chem. Res. 2016. V. 49. P. 2295–2306. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.6b00270>
5. *Zhang Z., Richrath R.B., Gansäuer A.* // ACS Catalysis. 2019. V. 9. № 4. P. 3208–3212. <https://doi.org/10.1021/acscatal.9b00787>
6. *Tumanskii B., Karni M., Apeloig Y.* Encyclopedia of Radicals in Chemistry, Biology, and Materials. Chat-

- gialiloglu C., Studer A. (Eds.) John Wiley & Sons: Chichester, 2012. 2324 p.
7. Rosenthal A., Mallet-Ladeira S., Bouhadir G., Bourissou D. // *Synthesis*. 2018. V. 50. P. 3671–3678. <https://doi.org/10.1055/s-0037-1610151>
 8. Griller D., Ingold K.U. // *Acc. Chem. Res.* 1976. V. 9. № 1. P. 13–19. <https://doi.org/10.1021/ar50097a003>
 9. Hicks R.G. // *Org. Biomol. Chem.* 2006. V. 5. P. 1321–1338. <https://doi.org/10.1039/B617142G>
 10. Ovcharenko V.I., Terent'ev A.O., Tretyakov E.V., Krylov I.B. // *Russ. Chem. Rev.* 2022. V. 91. № 2. RCR5043. <https://doi.org/10.1070/RCR5043>
 11. Luo K., Yang W.-C., Wu L. // *Asian J. Org. Chem.* 2017. V. 6. P. 350–367. <https://doi.org/10.1002/ajoc.201600512>
 12. Pan D., Nie G., Jiang S., Li T., Jin Z. // *Org. Chem. Front.* 2020. V. 7. P. 2349–2371. <https://doi.org/10.1039/d0qo00473a>
 13. Budnikova Yu.H., Gryaznova T.V., Grinenko V.V., Dudkina Y.B., Khrizanforov M.N. // *Pure Appl. Chem.* 2017. V. 89. № 3. P. 311–330. <https://doi.org/10.1515/pac-2016-1001>
 14. Budnikova Yu.H. // *Chem. Heterocycl. Compd.* 2018. V. 54. P. 269–279. <https://doi.org/10.1007/s10593-018-2261-7>
 15. Pan X.-Q., Zou J.-P., Yi W.-B., Zhang W. // *Tetrahedron*. 2015. V. 71. № 40. P. 7481–7529. <https://doi.org/10.1016/j.tet.2015.04.117>
 16. Gao Y., Tang G., Zhao Y. // *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* 2017. V. 192. P. 589–596. <https://doi.org/10.1080/10426507.2017.1295965>
 17. Maddigan-Wyatta J., Hooper J.F. // *Adv. Synth. Catal.* 2021. V. 363/P. 924–936. <https://doi.org/10.1002/adsc.202001397>
 18. Budnikova Yu.H., Dudkina Y.B. // *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* 2019. V. 194. № 4–6. P. 415–419. <https://doi.org/10.1080/10426507.2018.1540480>
 19. Budnikova Yu.H. // *Pure Appl. Chem.* 2019. V. 91. № 1. P. 17–31. <https://doi.org/10.1515/pac-2018-0904>
 20. Tan G., Wang X. // *Chin. J. Chem.* 2018. V. 36. P. 573–586. <https://doi.org/10.1002/cjoc.201700802>
 21. Ильясов А.В., Каргин Ю.М., Левин Я.А., Морозова И.Д., Мельников Б.В., Вафина А.А., Сотникова Н.Н., Галеев В.С. // *Изв. АН СССР. Сер. Хим.* 1971. № 4. С. 770–776.
 22. Matschiner H., Tschach A., Steinert A. // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1970. V. 373. № 3. S.237–244. <https://doi.org/10.1002/zaac.19703730306>
 23. Caram J.A., Vasini E.J. // *Electrochim. Acta.* 1994. V. 39. № 16. P. 2395–2400. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(94\)00219-3](https://doi.org/10.1016/0013-4686(94)00219-3)
 24. Santhanam K.S.V., Bard A.J. // *J. Am. Chem. Soc.* 1968. V. 90. № 5. P. 1118–1122. <https://doi.org/10.1021/ja01007a005>
 25. Savéant J.M., Binh S.K. // *J. Electroanal. Chem.* 1978. V. 88. № 1. P. 27–41. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(78\)80337-4](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(78)80337-4)
 26. Il'yasov A.V., Kargin Yu.M., Levin Ya.A., Mel'nikov B.V., Galeev V.S. // *Bull. Acad. Sci. USSR Div. Chem. Sci.* 1968. V. 17. № 12. P. 2698. <https://doi.org/10.1007/BF00907815>
 27. Mondal M.K., Zhang L., Feng Z., Tang S., Feng R., Zhao Y., Tan G., Ruan H., Wang X. // *Angew. Chem., Int. Ed.* 2019. V. 58. P. 15829–15833. <https://doi.org/10.1002/anie.201910139>
 28. Power P.P. // *Chem. Rev.* 2003. V. 103. P. 789–809. <https://doi.org/10.1021/cr020406p>
 29. Pan X., Wang X., Zhao Y., Sui Y., Wang X. // *J. Am. Chem. Soc.* 2014. V. 136. № 28. P. 9834–9837. <https://doi.org/10.1021/ja504001x>
 30. Tan G., Li S., Chen S., Sui Y., Zhao Y., Wang X. // *J. Am. Chem. Soc.* 2016. V. 138. № 21. P. 6735–6738. <https://doi.org/10.1021/jacs.6b04081>
 31. Fang Y., Zhang L., Cheng C., Zhao Y., Abe M., Tan G., Wang X. // *Chem. Eur. J.* 2018. V. 24. P. 3156–3160. <https://doi.org/10.1002/chem.201706060>
 32. Sasamori T., Mieda E., Nagahora N., Sato K., Shiomi D., Takui T., Hosoi Y., Furukawa Y., Takagi N., Nagase S., Tokitoh N. // *J. Am. Chem. Soc.* 2006. V. 128. № 38. P. 12582–12588. <https://doi.org/10.1021/ja064062m>
 33. Asami S.-s., Ishida S., Iwamoto T., Suzuki K., Yamashita M. // *Angew. Chem., Int. Ed.* 2017. V. 56. P. 1658–1662. <https://doi.org/10.1002/anie.201611762>
 34. Schaub T.A., Zolnhofer E.M., Halter D.P., Shubina T.E., Hampel F., Meyer K., Kivala M. // *Angew. Chem., Int. Ed.* 2016. V. 55. № 43. P. 13597–13601. <https://doi.org/10.1002/anie.201605963>
 35. Lee K., Blake A.V., Tanushi A., Mccarthy S.M., Kim D., Loria S.M., Donahue C.M., Spielvogel K.D., Keith J.M., Daly S.R., Radosevich A.T. // *Angew. Chem., Int. Ed.* 2019. V. 58. P. 6993–6998. <https://doi.org/10.1002/anie.201901779>
 36. Robinson T.P., De Rosa D., Aldridge S., Goicoechea J.M. // *Chem. Eur. J.* 2017. V. 23. № 61. P. 15455–15465. <https://doi.org/10.1002/chem.201703119>
 37. Shah S., Burdette S.C., Swavey S., Urbach F.L., Protasiewicz J.D. // *Organometallics*. 1997. V. 16. № 15. P. 3395–3400. <https://doi.org/10.1021/om970025f>
 38. Dutan C., Shah S., Smith R.C., Choua S., Berclaz T., Geoffroy M., Protasiewicz J.D. // *Inorg. Chem.* 2003. V. 42. № 20. P. 6241–6251. <https://doi.org/10.1021/ic030079j>
 39. Nagahora N., Sasamori T., Hosoi Y., Furukawa Y., Tokitoh N. // *J. Organomet. Chem.* 2008. V. 693. № 4. P. 625–632. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2007.10.061>
 40. Çetinkaya B., Hudson A., Lappert M.F., Goldwhite H. // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1982. P. 609–610. <https://doi.org/10.1039/C39820000609>
 41. Allen T.L., Scheiner A.C., Schaefer H.F. // *J. Phys. Chem.* 1990. V. 94. № 20. P. 7780–7784. <https://doi.org/10.1021/j100383a008>

42. *Binder H., Riegel B., Heckmann G., Moscherosch M., Kaim W., von Schnering H.G., Honle W., Flad H.J., Savin A.* // *Inorg. Chem.* 1996. V. 35. № 7. P. 2119–2126.
<https://doi.org/10.1021/ic950661a>
43. *Geier J., Harmer J., Grützmacher H.* // *Angew. Chem., Int. Ed.* 2004. V. 43. № 31. P. 4093–4097.
<https://doi.org/10.1002/anie.200460130>
44. *Gara W.B., Roberts B.P.* // *J. Chem. Soc., Perkin Trans. Part 2.* 1978. № 2. P. 150–154.
<https://doi.org/10.1039/P29780000150>
45. *Gara W.B., Roberts B.P.* // *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* 1975. № 23. P. 949–950.
<https://doi.org/10.1039/C39750000949>
46. *Каргин Ю.М., Никитин Е.В., Романов Г.В., Паракин О.В., Миронов Б.С., Пудовик А.Н.* // Докл. АН СССР. 1976. Т. 226. № 5. С. 1101–1104.
47. *Ильясов А.В., Каргин Ю.М., Никитин Е.В., Вафина А.А., Романов Г.В., Мухтаров А.Ш., Паракин О.В., Казакова А.А., Пудовик А.Н.* // Изв. АН СССР. Сер. Хим. 1980. № 1. С. 189–191.
48. *Ilyasov A.V., Kargin Yu.M., Nikitin E.V., Vafina A.A., Romanov G.V., Parakin O.V., Kazakova A.A., Pudovik A.N.* // *Phosphorus and Sulfur.* 1980. V. 8. № 3. P. 259–262.
<https://doi.org/10.1080/03086648008078199>
49. *Schiavon G., Zecchin S., Cogoni G.* // *J. Electroanal. Chem.* 1973. V. 48. № 3. P. 425–431.
[https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(73\)80375-4](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(73)80375-4)
50. *Каргин Ю.М., Никитин Е.В., Паракин О.В., Романов Г.В., Пудовик А.Н.* // Докл. АН СССР. 1978. Т. 242. № 5. С. 1108–1110.
51. *Ohmori H., Nakai S., Masui M.* // *J. Chem. Soc., Perkin Trans. Part 1.* 1979. № 8. P. 2023–2026.
<https://doi.org/10.1039/P19790002023>
52. *Matschiner H., Krause L., Krech F.* // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1970. V. 373. № 1. P. 1–7.
<https://doi.org/10.1002/zaac.19703730102>
53. *Каргин Ю.М., Никитин Е.В.* Ион-радикалы в электродных процессах. М.: Наука, 1983. с. 115–146.
54. *Каргин Ю.М., Никитин Е.В., Паракин О.В., Романов Г.В., Пудовик А.Н.* // Докл. АН СССР. 1978. Т. 241. № 1. С. 131–133.
55. *Никитин Е.В., Ромахин А.С., Паракин О.В., Игнатьев Ю.А., Романов Г.В., Каргин Ю.М., Пудовик А.Н.* // Докл. АН СССР. 1981. Т. 258. № 3. С. 678–681.
56. *Томилов А.П., Каргин Ю.М., Черных И.Н.* Электрохимия органических соединений (элементы IV, V и VI групп периодической системы). Теодорадзе Г.А. (ред.). М.: Наука, 1986. 295 с.
57. *Back O., Celik M.A., Frenking G., Melaimi M., Donnadiu B., Bertrand G.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2010. V. 132. P. 10262–10263.
<https://doi.org/10.1021/ja1046846>
58. *Back O., Donnadiu B., Parameswaran P., Frenking G., Bertrand G.* // *Nat. Chem.* 2010. № 2. P. 369–373.
<https://doi.org/10.1038/NCHEM.617>
59. *Kinjo R., Donnadiu B., Bertrand G.* // *Angew. Chem., Int. Ed.* 2010. V. 49. P. 5930–5933.
<https://doi.org/10.1002/anie.201002889>
60. *Pan X., Wang X., Zhang Z., Wang X.* // *Dalton Trans.* 2015. V. 44. P. 15099–15102.
<https://doi.org/10.1039/C5DT00656B>
61. *Sharma M.K., Rottschfer D., Blomeyer S., Neumann B., Stammler H.-G., Van Gastel M., Hinz A., Ghadwal R.S.* // *Chem. Commun.* 2019. V. 55. P. 10408–10411.
<https://doi.org/10.1039/C9CC04701H>
62. *Liu L., Cao L.L., Shao Y., Ménard G., Stephan D.W.* // *Chem.* 2017. V. 3. P. 259–267.
<https://doi.org/10.1016/j.chempr.2017.05.022>
63. *Ménard G., Hatnean J.A., Cowley H.J., Lough A.J., Rawson J.M., Stephan D.W.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2013. V. 135. P. 6446–6449.
<https://doi.org/10.1021/ja402964h>
64. *Pan X., Chen X., Li T., Li Y., Wang X.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2013. V. 135. № 9. P. 3414–3417.
<https://doi.org/10.1021/ja4012113>
65. *Pan X., Su Y., Chen X., Zhao Y., Li Y., Zuo J., Wang X.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2013. V. 135. P. 5561–5564.
<https://doi.org/10.1021/ja402492u>
66. *Su Y., Zheng X., Wang X., Zhang X., Sui Y., Wang X.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2014. V. 136. P. 6251–6254.
<https://doi.org/10.1021/ja502675d>
67. *Brückner A., Hinz A., Priebe J.B., Schulz A., Villinger A.* // *Angew. Chem., Int. Ed.* 2015. V. 54. P. 7426–7430.
<https://doi.org/10.1002/anie.201502054>
68. *Chen X., Liu L.L., Liu S., Grützmacher H., Li Z.* // *Angew. Chem., Int. Ed.* 2020. V. 59. P. 23830–23835.
<https://doi.org/10.1002/anie.202011677>
69. *Geoffroy M., Jouaiti A., Terron G., Cattani-Lorente M.* // *J. Phys. Chem.* 1992. V. 96. P. 8241–8245.
<https://doi.org/10.1021/j100200a008>
70. *Ouari O., Bardelang D.* // *Isr. J. Chem.* 2018. V. 58. P. 343–356.
<https://doi.org/10.1002/ijch.201700115>
71. *Wakamiya A., Nishinaga T., Komatsu K.* // *Chem. Commun.* 2002. P. 1192–1193.
<https://doi.org/10.1039/B201958B>
72. *Hirakawa F., Nakagawa H., Honda S., Ishida S., Iwamoto T.* // *J. Org. Chem.* 2020. V. 85. P. 14634–14642.
<https://doi.org/10.1021/acs.joc.0c01393>
73. *Sharma M.K., Rottschfer D., Neumann B., Stammler H.-G., Danés S., Andrada D.M., van Gastel M., Hinz A., Ghadwal R.S.* // *Chem. Eur. J.* 2021. V. 27. P. 5803–5809.
<https://doi.org/10.1002/chem.202100213>
74. *Tidwell T.T.* Triarylmethyl and Related Radicals, in *Stable Radicals: Fundamentals and Applied Aspects of Odd-Electron Compounds.* John Wiley & Sons Ltd., 2010. pp. 1–31.
<https://doi.org/10.1002/9780470666975.ch1>
75. *Khrizanforov M.N., Strelakova S.O., Kholin K.V., Khrizanforova V.V., Grinenko V.V., Gryaznova T.V., Budnikova Y.H.* // *RSC Adv.* 2016. V. 6. P. 42701–42707.
<https://doi.org/10.1039/C6RA04480H>
76. *Khrizanforov M.N., Strelakova S.O., Kholin K.V., Khrizanforova V.V., Kadirov M.K., Gryaznova, T.V., Budnikova Y.H.* // *Catal. Today.* 2017. V. 279. P. 133–141.
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2016.06.001>
77. *Khrizanforov M., Strelakova S., Khrizanforova V., Dobrynin A., Kholin K., Gryaznova T., Grinenko V., Gubaidullin A., Kadirov M., Budnikova Yu.* // *Top. Catal.*

2018. V. 61. № 18–19. P. 1949–1956.
<https://doi.org/10.1007/s11244-018-1014-2>
78. *Khrizanforova V.V., Kholin K.V., Khrizanforov M.N., Kadirov M.K., Budnikova Yu.H.* // *New J. Chem.* 2018. V. 42. P. 930–935.
<https://doi.org/10.1039/C7NJ03717A>
79. *Gryaznova T.V., Khrizanforov M.N., Strekalova S.O., Budnikova Yu.H., Sinyashin O.G.* // *Phosphorus, Sulfur* *Silicon Relat. Elem.* 2016. V. 191. P. 1658–1659.
<https://doi.org/10.1080/10426507.2016.1225061>
80. *Yurko E.O., Gryaznova T.V., Kholin K.V., Khrizanforova V.V., Budnikova Yu.H.* // *Dalton Trans.* 2018. V. 47. P. 190–196.
<https://doi.org/10.1039/C7DT03650G>
81. *Haire L.D., Krygsman P.H., Janzen E.G., Oehler U.M.* // *J. Org. Chem.* 1988. V. 53. № 19. P. 4535–4542.
<https://doi.org/10.1021/jo00254a022>

PHOSPHORUS-CENTERED RADICALS: SYNTHESIS, PROPERTIES AND APPLICATIONS

Yu. H. Budnikova^{a,#}

^a*A.E. Arbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry, Kazan Scientific Centre, Russian Academy of Sciences, 420088 Kazan, Russian Federation*

[#]*E-mail: olefindirector@gmail.com*

Phosphorus-containing compounds have a huge synthetic potential due to their wide application in pharmaceuticals, biology, agrochemistry, organic synthesis, and materials science. The search for new selective reactions for their preparation requires a deeper understanding of the properties and reactivity of key intermediates, which include phosphorus-centered radicals. Of particular interest are the ways to stabilize such radicals, which have unusual physical properties. This review analyzes and summarizes the main achievements and trends in the generation of both highly reactive phosphorus radicals and their involvement in practically significant synthesis reactions, primarily the formation of phosphorus-carbon bonds, and the pathways for the synthesis of stable radicals, their physicochemical properties, magnetic resonant parameters. Despite the long historical development of research, important achievements in this area have been made over the past decade.

Keywords: phosphorus-centered radicals, radical cation, radical anion, electrochemistry, phosphorus-carbon bond, electron paramagnetic resonance

УДК 544.478.42

СЕЛЕКТИВНАЯ ГИДРОДЕОКСИГЕНАЦИЯ ГЛИЦЕРИНА ДО 1,2-ПРОПАНДИОЛА НА КАТАЛИЗАТОРЕ Pt/CeO₂–ZrO₂[§]

© 2022 г. Е. А. Редина^{1,*}, К. В. Виканова¹, О. П. Ткаченко¹, Г. И. Капустин¹, Л. М. Кустов¹

Поступило 19.07.2022 г.

После доработки 15.08.2022 г.

Принято к публикации 24.08.2022 г.

Синтезирован активный селективный катализатор 1%Pt/CeO₂–ZrO₂ реакции гидродеоксигенации глицерина с образованием 1,2-пропандиола. Реакция проводилась в относительно мягких условиях при 170°C и давлении водорода 10 атм. в воде в течение 6 ч, при этом конверсия глицерина достигала 82% при селективности по 1,2-пропандиолу 74%. Высокая активность и селективность катализатора обусловлены высокой дисперсностью нанесенных наночастиц платины размером менее 2 нм, а также оптимальным соотношением Ce : Zr в смешанном оксидном носителе, его высокой удельной поверхностью и наличием слабых кислотных центров Бренстеда. Наличие циркония в составе смешанного оксидного носителя позволило не только создать дополнительные дефекты в структуре оксида церия, но и стабилизировать нанесенные наночастицы платины.

Ключевые слова: глицерин, 1,2-пропандиол, гидродеоксигенация, платина, церий-циркониевый оксид

DOI: 10.31857/S2686953522700157

ВВЕДЕНИЕ

1,2-Пропандиол (1,2-PD), или пропиленгликоль, является крупнотоннажным продуктом нефтехимического синтеза, который широко применяется для синтеза ненасыщенных полиэфирных смол, в качестве пластификаторов при получении целлофановых и ПВХ-пленок, используется в качестве антифризов, теплоносителей и как средство против обледенения корпусов самолетов. Кроме того, 1,2-пропандиол активно применяется в пищевой промышленности в качестве пищевой добавки E1520 как влагоудерживающий и диспергирующий агент. Мировой рынок 1,2-пропандиола оценивался в 4221.7 млн долларов США в 2020 г., и ожидается, что к концу 2026 г. он достигнет 5459.8 млн долларов США, увеличившись в среднем на 3.7% в течение 2021–2026 гг. [1].

В промышленности 1,2-пропандиол получают путем гидратации пропиленоксида в довольно жестких условиях при температуре 180–220°C в

присутствии ионообменных смол или небольшого количества серной кислоты. Конечный продукт содержит всего 20% пропиленгликоля; после дополнительной стадии очистки получают 1,2-пропандиол с чистотой 99.5% и выше для применения в пищевой промышленности. Следует отметить, что исходный реагент для синтеза пропиленгликоля – пропиленоксид – довольно дорогостоящий продукт, что делает существующий нефтехимический способ получения 1,2-пропандиола затратным.

С начала 2000-х гг. активное развитие получило направление, связанное с переходом от ископаемых к биодоступным возобновляемым ресурсам. Национальная лаборатория по возобновляемой энергетике США (NREL – *National Renewable Energy Lab.*), а также европейская ассоциация RoadToBio, в 2016–2017 гг. представили список промышленно важных продуктов, которые могут быть получены из биомассы [2]. Среди наиболее доступных соединений, получаемых из биосырья, были выделены следующие: янтарная кислота, *para*-ксилл, 1,2-пропандиол и глицерин. Глицерин (Gly) представляет собой побочный продукт производства биодизеля. Производство биодизеля основано на реакции переэтерификации растительных жиров (триглицеридов жирных кислот) в соответствующие эфиры жирных кислот (метилловые или этиловые), а в качестве побочного продукта этой реакции образуется глицерин [3]. Глицерин представляет собой простей-

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

¹ Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук, 119991, Москва, Россия

*E-mail: redinaea@ioc.ac.ru

ший трехосновный спирт, который легко вступает в химические реакции, характерные для спиртов. Так, селективная гидродеоксигенация глицерина позволяет получать 1,2-пропандиол в одну стадию в присутствии гетерогенных катализаторов [4].

В настоящее время активно ведутся исследования по поиску эффективных каталитических систем для процесса переработки биодоступного глицерина в промышленно важный пропиленгликоль [5–10]. Наиболее активными и селективными для гидродеоксигенации глицерина являются катализаторы на основе наночастиц платины, на которых протекает активация водорода – ключевая стадия реакции гидрирования [11–15]. Для достижения высокой селективности процесса гидродеоксигенации глицерина до 1,2-пропандиола необходимо, чтобы селективно происходил разрыв связи С–О без гидрогенолиза связи С–С. Было показано, что введение Re в состав платинового катализатора с получением биметаллической системы Pt–ReO_x, нанесенной на SiO₂ и C, позволяет увеличить скорость реакции гидродеоксигенации глицерина и повысить селективность по 1,2- и 1,3-пропандиолу [16]. Наличие пары Pt–ReO_x обуславливает появление двух типов активных центров: центров активации водорода и гидрирования, а также Бренстедовских кислотных центров ReO_x–H, на которых происходит стадия дегидратации глицерина. Следует отметить, что уменьшение размера частиц платины повышает активность и селективность катализатора в гидродеоксигенации глицерина. Так, для Pt–Re/C-систем с увеличением размера частиц с 2 до 5 нм наблюдалось падение активности (TOF) с 64 до 8 ч⁻¹ [12].

В работе Xi Zhang [13] продемонстрированы уникально высокая активность и селективность катализатора Pt–Cu типа “моноатомный сплавной катализатор” (SAA – *single atom alloy*) в гидродеоксигенации глицерина до 1,2-PD. Нанесение одиночных атомов Pt на кластеры Cu приводит к образованию наносплава размером 2.7 нм с содержанием Pt 0.21 мас. %. С помощью DFT-расчетов показано, что на атомах Pt происходит разрыв центральной связи С–Н, а связь С–О диссоциирует на соседнем атоме Cu. Полученный катализатор позволяет с количественным выходом получать 1,2-пропандиол при $t = 200^\circ\text{C}$, $P(\text{H}_2) = 20$ атм. и соотношении Gly : Pt = 5980 за 8 ч [13].

Для нанесенных катализаторов также важное значение имеет выбор оксидной подложки. Катализатор 2%Pt, нанесенный на гидротальцит (HLT), позволяет получать 1,2-пропандиол с выходом 86% за 20 ч при температуре 220°C, давлении водорода 30 атм и соотношении Gly : Pt = 847 моль/моль [17]. Для сравнения, на образце 2%Pt/ZrO₂ конверсия глицерина не превышает

14% при селективности по 1,2-PD 72% за 18 ч при соотношении Gly : Pt 424 моль/моль в схожих условиях проведения реакции ($P(\text{H}_2) = 80$ атм., $t = 180^\circ\text{C}$) [18]. Высокая активность катализатора Pt/HLT, по мнению авторов, может быть обусловлена высокой основностью носителя: на основных центрах реализуется стадия дегидрирования глицерина до глицеральдегида, его последующая дегидратация до 2-гидроксиакролеина, который затем гидрируется до пропиленгликоля [17].

Как было отмечено выше, активация водорода является ключевой стадией гидрирования. Высокая активность платиновых катализаторов в реакции гидродеоксигенации глицерина обусловлена, в частности, способностью платины активировать водород путем его диссоциативной хемосорбции на своей поверхности для протекания стадии гидрирования промежуточного продукта дегидратации глицерина. Ранее нами было показано, что на катализаторе Pt/CeO₂–ZrO₂ наблюдается эффект “гигантского” спилловера водорода уже при отрицательных температурах, т.е. диссоциация водорода происходит без активационного барьера, что позволяет проводить гидрирование карбонильных и нитросоединений при комнатной температуре и атмосферном давлении [19–22].

Настоящая работа посвящена исследованию влияния кислотно-основных, текстурных свойств, состава носителя на активность и селективность катализатора 1%Pt/CeO₂–ZrO₂ в реакции гидродеоксигенации глицерина до 1,2-пропандиола.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез катализаторов. Синтез смешанного оксидного носителя осуществляли путем соосаждения из водно-спиртовых растворов прекурсоров оксида церия ((NH₄)₂Ce(NO₃)₆, Alfa Aesar, 98+%) и циркония (ZrO(NO₃)₂, Alfa Aesar, 98+%), согласно методике [19]. Таким образом были получены образцы CeO₂–ZrO₂ с соотношением Ce : Zr = 0.8 : 0.2, 0.5 : 0.5, а также с различной площадью удельной поверхности, которую варьировали путем изменения условий прокаливания образца [23]. Аналогично проводили осаждение индивидуальных оксидов, исключая стадию соосаждения.

Для синтеза катализаторов 1%Pt, нанесенной на CeO₂–ZrO₂, CeO₂, ZrO₂, 0.51 мМ водный раствор H₂PtCl₆ с pH 3.0–3.4 титровали водным раствором Na₂CO₃ (0.1 М) до достижения pH 6.9–7.1. После этого добавляли необходимое количество носителя, чтобы получить его концентрацию в суспензии, равную 1 г л⁻¹. Затем суспензию нагревали до 80°C, перемешивали в течение 2–3 ч, в зависимости от используемого оксидного носи-

теля, и изменяли рН суспензии для достижения полного осаждения Pt. Количество осажденной Pt контролировали титрованием аликвоты исходного раствора (0.2 мл) водным раствором KMnO_4 (0.02 M). Затем катализаторы отделяли центрифугированием и сушили под вакуумом при 40°C . Катализаторы восстанавливали в токе H_2 (15 мл мин^{-1}) при 250°C в течение 2 ч.

Исследование катализаторов физико-химическими методами. Изотермы адсорбции–десорбции N_2 при 77 K и хемосорбции CO при 35°C определяли с помощью системы ASAP 2020 Plus “Micromeritics”. Метод БЭТ использовали для расчета удельной поверхности ($A_{\text{ВЭТ}}$) образца.

Оптимизация аналитических измерений проведена в рамках описанного ранее подхода [24]. Перед съемкой образец помещали на поверхность алюминиевого столика диаметром 25 мм, фиксировали при помощи проводящего скотча и напыляли на него проводящий слой металла (Au/Pd, 60/40 ат.) толщиной 10 нм при помощи метода магнетронного распыления, описанного ранее [25]. Микроструктуру образца изучали методом сканирующей электронной микроскопии с полевой эмиссией (ПЭ-СЭМ) на электронном микроскопе Hitachi SU8000. Съемку изображений вели в режиме регистрации вторичных электронов при ускоряющем напряжении 10 кВ. Морфология образца исследовалась с учетом поправки на поверхностные эффекты напыления проводящего слоя [25]. Для изучения образца методом рентгеновского микроанализа (СЭМ-ЭДС) его помещали на поверхность алюминиевого столика диаметром 25 мм, фиксировали при помощи проводящего скотча и напыляли на него проводящий слой углерода толщиной 15 нм. Исследование проводили с использованием энергодисперсионного рентгеновского спектрометра Oxford Instruments X-max 80 при ускоряющем напряжении 20 кВ.

Изучение катализаторов методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) проводили на электронном микроскопе Hitachi HT7700. Съемку изображений вели в режиме светлого поля при ускоряющем напряжении 100 кВ. Перед съемкой порошкообразный образец наносили из суспензии в изопропанол на медные сетки диаметром 3 мм, покрытые углеродной пленкой.

Дисперсность металла определяли по необратимой хемосорбции CO. Ранее нами было показано, что на микрофотографиях ПЭМ образцов катализаторов Pt/CeO₂–ZrO₂ частицы платины идентифицировать невозможно вследствие малого размера частиц Pt и плохого Z-контраста с церий-содержащим носителем, поэтому метод адсорбции CO был выбран как более информативный. Образцы восстановленных катализаторов перед измерением хемосорбции обрабатывали в

токе H_2 при 250°C в течение 30 мин (300 мл мин^{-1}). Определение необратимой хемосорбции CO на металле измеряли по разности двух изотерм адсорбции – суммарной изотермы адсорбции и изотермы адсорбции CO на носителе.

Исследование кислотных центров катализаторов проводили методом ИК-Фурье спектроскопии диффузного отражения (ИКСДО) адсорбированного дейтерированного ацетонитрила на спектрометре NICOLET “Protege” 460 в интервале $6000\text{--}400 \text{ см}^{-1}$ с разрешением 4 см^{-1} . Для удовлетворительного соотношения сигнал/шум копили 500 спектров. Фон в геометрии ИКСДО измеряли относительно дегидратированного в вакууме и запаянного в ампулу порошка CaF_2 . Спектры адсорбированного CD_3CN представляли в виде разницы между записанными до и после адсорбции. Адсорбцию CD_3CN проводили при комнатной температуре при равновесном давлении (20 мм рт.ст.) и давлении насыщенных паров (96 мм рт.ст.) соответственно. Катализаторы предварительно восстанавливали *ex-situ* при 250°C в токе H_2 . Интенсивность полос в спектрах выражали в единицах функции Кубелки–Мунка. Сбор и обработку данных проводили с использованием программы OMNIC.

Проведение каталитических испытаний. Процесс гидродеоксигенации глицерина проводили в лабораторном стальном автоклаве, объемом 15 мл, со стеклянным вкладышем. Для приготовления реакционной смеси навеску технического глицерина вносили в стеклянный вкладыш, затем вносили необходимую навеску катализатора (64 мг), соблюдая мольное соотношение $\text{Gly} : \text{Pt} = 198 \text{ моль/моль}$, и приливали 2 мл декарбонизированной воды. Затем стеклянный вкладыш помещали в стальной автоклав. Закрытый реактор продували водородом для удаления следов воздуха, а затем напускали водород до достижения требуемого давления. Гидродеоксигенацию глицерина проводили при давлении водорода 10 атм. и температуре $100\text{--}170^\circ\text{C}$ в течение 3–16 ч при интенсивном перемешивании (1100 об мин^{-1}). Для нагрева до требуемой температуры автоклав помещали на масляную баню, предварительно нагретую до требуемой температуры. По окончании реакции прекращали перемешивание и охлаждали реактор на ледяной бане, медленно спускали давление и вскрывали автоклав для отбора реакционной смеси. Для отделения катализатора от реакционной смеси, пробу центрифугировали. Анализ жидких продуктов проводили методом газовой хроматографии с помощью хроматографа Хроматэк-Кристалл 5000 на колонке CR-5 ($30 \text{ м} \times 2.5 \text{ мм}$) с пламенно-ионизационным детектором (ПВД), откалиброванным по стандартным растворам, содержащим метанол, этанол, 1-про-

Таблица 1. Текстуальные характеристики катализаторов и носителей

Катализатор	$S_{\text{ВЕТ}}, \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$	Фазовый состав носителя (РФА)	d первичных кристаллитов носителя (РФА), нм	$d_{\text{CO Pt}}$, нм
1%Pt/CeO ₂ -ZrO ₂ Ce : Zr = 0.8 : 0.2	103	CeO ₂ , кубический; ZrO ₂ , аморфный	5	1.98
1%Pt/CeO ₂ -ZrO ₂ Ce : Zr = 0.8 : 0.2	86	CeO ₂ , кубический; ZrO ₂ , аморфный	8	2.24
1%Pt/CeO ₂ -ZrO ₂ Ce : Zr = 0.5 : 0.5	104	CeO ₂ , кубический; ZrO ₂ , аморфный	6	1.97
1%Pt/CeO ₂	108	CeO ₂ , кубический;	6	1.94
1%Pt/ZrO ₂	92	ZrO ₂ , аморфный	6	2.10

панол, 2-пропанол, 1,2-пропандиол, 1,3-пропандиол, глицерин в известном соотношении.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование структурных характеристик катализаторов 1%Pt/CeO₂-ZrO₂, а также образцов, нанесенных на индивидуальные оксиды церия и циркония, показало, что во всех образцах платина находится в высокодисперсном состоянии со средним диаметром частиц $d = 1.9-2.3$ нм (табл. 1). Согласно литературным данным, уменьшение размера частиц платины в катализаторе позволяет заметно повышать его активность и селективность в реакции гидродеоксигенации глицерина; наиболее активные системы характеризуются размером частиц нанесенной платины менее 2 нм [13].

Исследования катализатора 1%Pt/CeO₂-ZrO₂ методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и сканирующей электронной микроскопии с элементным анализом (СЭМ-ЭДС) (рис. 1) показали равномерное распределение элементов по поверхности катализатора, при этом на микрофотографиях ПЭМ не удалось идентифицировать наночастицы платины вследствие их малого размера, а также плохого Z-контраста с носителем из-за близости атомных весов элементов Pt и Ce. Частицы носителя характеризуются наличием дефектов в кристаллической решетке, а их размер не превышает 10 нм, что согласуется с ранее полученными данными РФА (табл. 1) [19].

Как отмечалось выше, гидродеоксигенация глицерина протекает через стадию дегидратации, которая происходит на кислотных центрах носителя с последующим гидрированием промежуточного продукта [12], поэтому активность и селективность катализатора также зависят от кислотно-основных свойств самого носителя. Результаты исследования кислотных центров катализаторов, полученных в настоящей работе, методом ИКСДО адсорбированного CD₃CN

представлены на рис. 2–4. На рис. 2а видно, что при адсорбции дейтерированного ацетонитрила в спектре образца 1%Pt/ZrO₂ появляются три полосы при 2298, 2257 и 2108 см⁻¹. Полосы при 2298 и 2257 см⁻¹ характеризуют валентные колебания связи C≡N в молекуле ацетонитрила, адсорбированного на кислотных центрах Льюиса (ЛКЦ) (катионах Zr⁴⁺) и кислотных центрах Бренстеда (БКЦ) (ОН-группах) соответственно. Полоса при 2108 см⁻¹ принадлежит деформационным колебаниям C–D-связи в CD₃-группе [26]. Вывод о силе кислотности БКЦ можно сделать по изменениям в области колебаний ОН-групп в процессе адсорбции-десорбции CD₃CN на этом катализаторе. В спектре, зарегистрированном после вакуумной обработки, присутствуют две полосы. Полоса при 3765 см⁻¹ характеризует изолированные ОН-группы на катионах Zr⁴⁺ (Zr⁴⁺-ОН), а полоса при 3673 см⁻¹ соответствует мостиковым ОН-группам на катионах Zr⁴⁺ ((Zr⁴⁺)₂-ОН) [27, 28]. Известно, что большей кислотностью обладают мостиковые гидроксильные группы [29]. На рис. 2б сопоставлены спектры в области колебаний ОН-групп до адсорбции CD₃CN и после длительной выдержки, видно, что обе полосы, характерные для ОН-групп при 3765 и 3673 см⁻¹, исчезают из спектра после выдержки, и в нем (видно на вставке) появляются две полосы при 3335 и 2950 см⁻¹, т.е. сдвиги полос колебаний для линейных и мостиковых ОН-групп составили 430 и 723 см⁻¹ соответственно.

При адсорбции дейтерированного ацетонитрила в спектре образца 1%Pt/CeO₂ появляются две полосы при 2271 и 2108 см⁻¹ (рис. 3а). Полоса при 2271 см⁻¹ характеризует валентные колебания связи C≡N в молекуле ацетонитрила, адсорбированного на БКЦ. Полоса при 2108 см⁻¹ принадлежит деформационным колебаниям C–D-связи в CD₃-группе. Сдвиг полосы, соответствующей колебаниям связи C≡N в молекулах ацетонитрила,

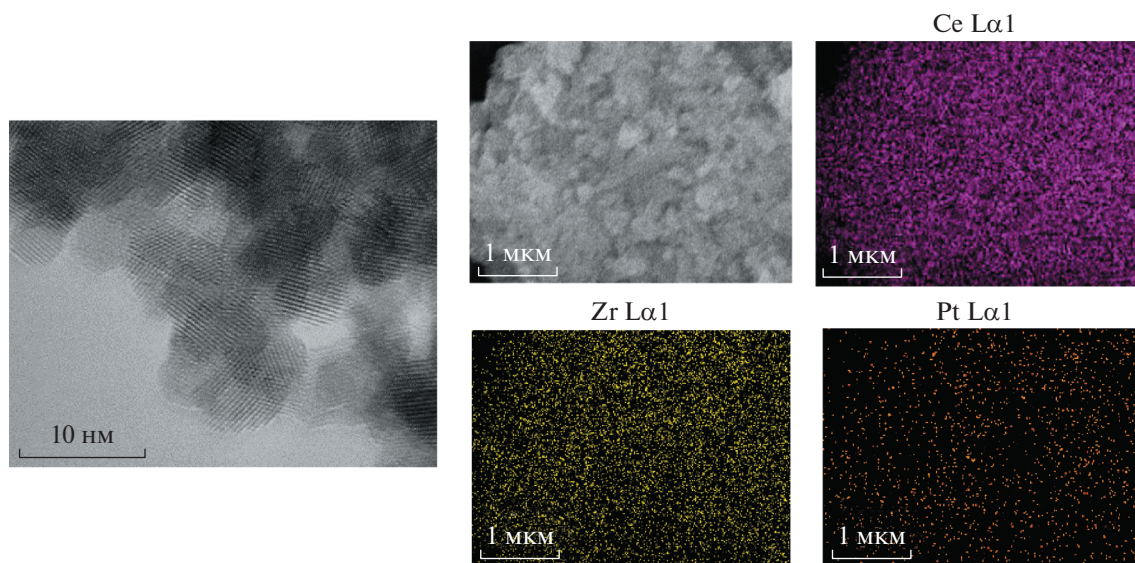


Рис. 1. Микрофотография ПЭМ и карты распределения элементов СЭМ-ЭДС катализатора 1%Pt/CeO₂-ZrO₂.

адсорбированных на БКЦ, составляет 18 см⁻¹ по сравнению с частотой в газовой фазе (2253 см⁻¹). Ацетонитрил-*d*₃ полностью десорбируется при 100°C. В спектре в области колебаний ОН-групп, зарегистрированном после вакуумной обработки, присутствуют две полосы. Полоса при 3678 см⁻¹ соответствует мостиковым ОН-группам на катионах Ce³⁺ ((Ce³⁺)₂-ОН), а полоса при 3635 см⁻¹ соответствует двойным и тройным мостиковым ОН-группам на катионах Ce⁴⁺ ((Ce⁴⁺)₂-ОН и (Ce⁴⁺)₃-ОН соответственно) [27, 30].

На рис. 3б сопоставлены спектры в области колебаний ОН-групп до адсорбции CD₃CN и после длительной выдержки. Обе полосы мостиковых ОН-групп при 3678 и 3635 см⁻¹ исчезают из спектра после выдержки и появляются (видно на вставке) две полосы при 3100 и 2962 см⁻¹. Таким образом, сдвиги полос колебаний двух мостиковых ОН-групп составили 578 и 673 см⁻¹.

При адсорбции CD₃CN в спектре образца 1%Pt/CeO₂-ZrO₂ появляются две полосы при 2278 и 2108 см⁻¹ (рис. 4а). Полоса при 2278 см⁻¹ соответствует валентным колебаниям связи C≡N в молекуле ацетонитрила, адсорбированного на БКЦ. Полоса при 2108 см⁻¹ относится к деформационным колебаниям C-D-связи в CD₃-группе. В спектре в области колебаний ОН-групп, зарегистрированном после вакуумной обработки, присутствуют две полосы (рис. 4б). Полоса с максимумом 3664 см⁻¹ и протяженным «хвостом» соответствует колебаниям мостиковых ОН-групп на катионах Ce³⁺ ((Ce³⁺)₂-ОН) и Ce⁴⁺ ((Ce⁴⁺)₂-ОН и (Ce⁴⁺)₃-ОН) [27, 30], а полоса при 3520 см⁻¹ соот-

ветствует колебаниям возмущенных водородной связью ОН-групп. В результате длительной выдержки после адсорбции CD₃CN полоса при 3664 см⁻¹ исчезает из спектра, и появляется (видно на вставке) полоса при 2955 см⁻¹, следовательно, сдвиг полосы составляет 709 см⁻¹.

При сопоставлении данных ИКСДО-CD₃CN, полученных на катализаторах 1%Pt/MO_x (MO_x = ZrO₂, CeO₂, CeO₂-ZrO₂), можно заключить, что ЛКЦ обнаружены лишь в катализаторе, нанесенном на ZrO₂. По силе кислотности БКЦ можно составить ряд: ZrO₂ > CeO₂-ZrO₂ > CeO₂.

Исследование серии полученных катализаторов в реакции жидкофазной гидродеоксигенации глицерина показало (схема 1), что активность образцов зависит от природы носителя, его состава и текстурных характеристик (рис. 5). Следует отметить, что во всех экспериментах помимо целевого продукта 1,2-пропандиола наблюдалось и образование простых одноатомных спиртов MeOH, EtOH, 1-PrOH, 2-PrOH (mono), при этом углеродный баланс составлял 93–96%, что свидетельствует в пользу образования в незначительных количествах и газообразных продуктов.

Катализатор 1%Pt/ZrO₂ оказался наименее активным среди исследованной серии образцов, конверсия глицерина не превышала 20% за 6 ч реакции, при этом наблюдалось преимущественно образование легких спиртов (рис. 5а). Проведение реакции на катализаторе 1%Pt/CeO₂ характеризуется полной конверсией глицерина с селективностью по 1,2-PD 58% и по моно-спиртам — 34% (рис. 5б). Однако во время реакции происходил личинг Pt в реакционную среду с образованием стойкого золя платины, таким образом реак-

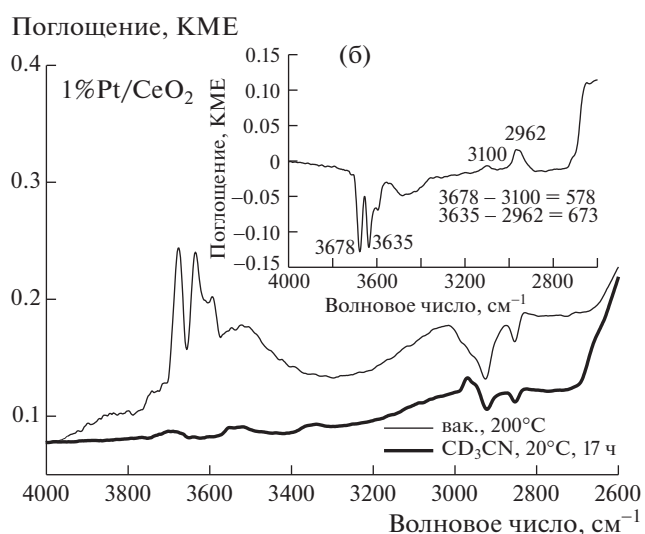
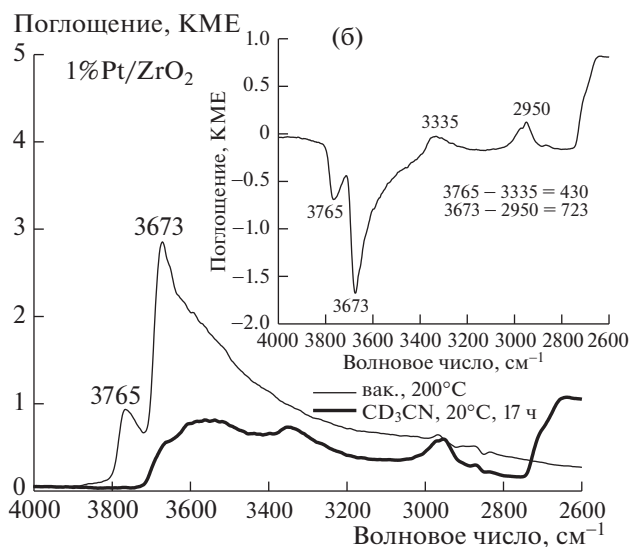
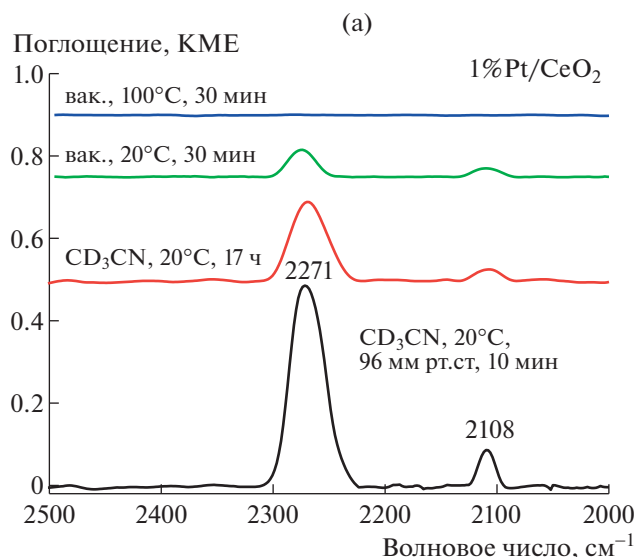
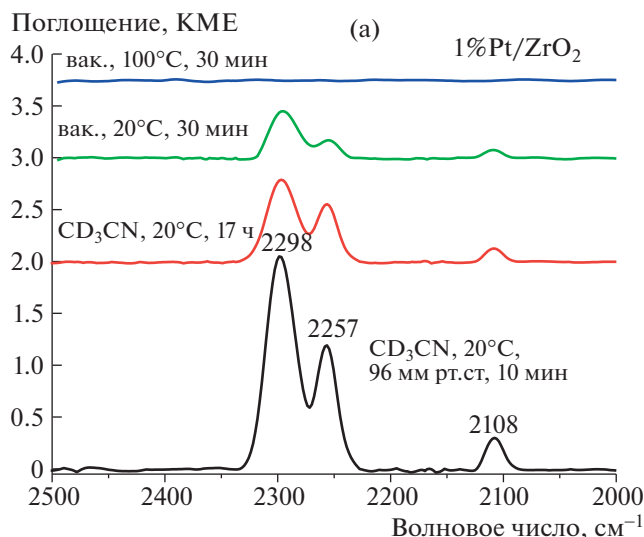


Рис. 2. Спектры ИКДО-CD₃CN в области колебаний связи C≡N (а) и в области колебаний OH-групп (б) катализатора 1%Pt/ZrO₂.

Рис. 3. Спектры ИКДО-CD₃CN в области колебаний связи C≡N (а) и в области колебаний OH-групп (б) катализатора 1%Pt/CeO₂.

ция могла происходить и на поверхности катализатора, и в растворе [31], поэтому сравнение активности и селективности образца 1%Pt/CeO₂ с другими из полученной серии не совсем корректно.

Катализатор 1%Pt/CeO₂-ZrO₂ (1%Pt/CZ) проявил высокую активность и селективность по 1,2-PD, достигающую 74% при конверсии глицерина 82% за 6 ч.

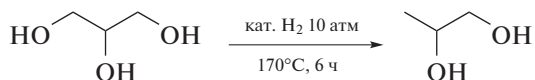


Схема 1. Схема реакции гидродеоксигенации глицерина с получением 1,2-пропандиола.

Различие в селективности катализаторов при протекании процесса может быть обусловлено типом и силой кислотных центров носителя. Так, в образце 1%Pt/ZrO₂ присутствуют как ЛКЦ, так и более сильные БКЦ, по сравнению с образцом 1%Pt/CeO₂-ZrO₂. Наличие более сильных кислотных центров на поверхности 1%Pt/ZrO₂, вероятно, приводит к интенсификации реакции гидрогенолиза глицерина с получением легких спиртов – этанола и метанола.

Влияние морфологических характеристик и состава носителя на активность и селективность катализатора 1%Pt/CeO₂-ZrO₂ показано на рис. 5б. Уменьшение удельной площади поверхности носителя приводит к небольшому снижению конверсии глицерина, а также к падению селектив-

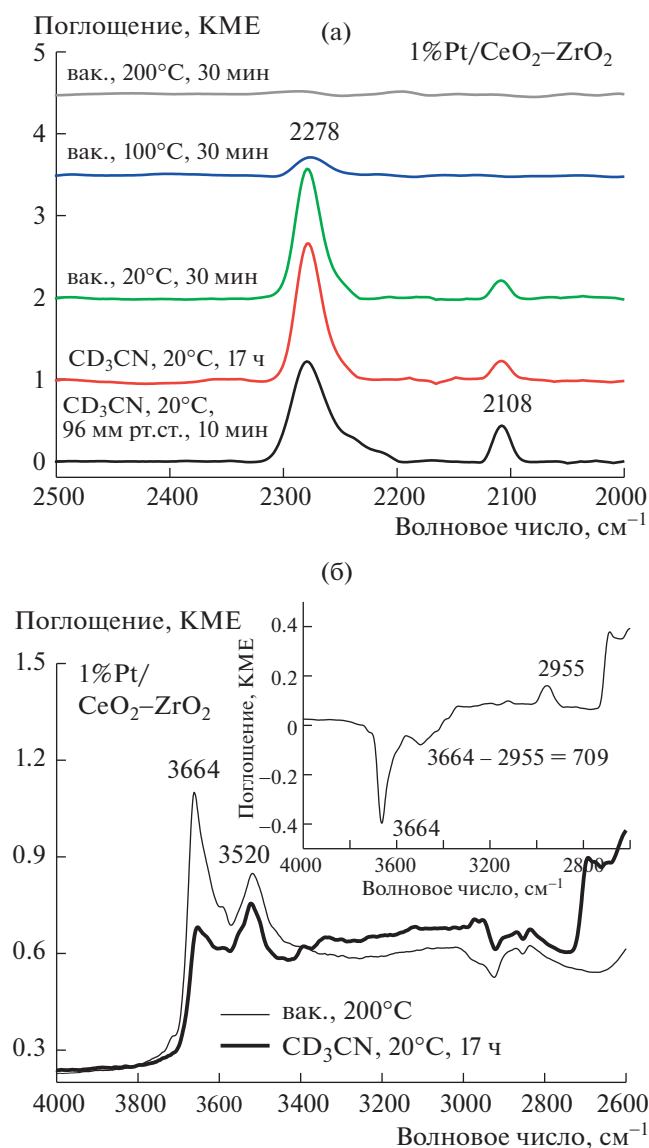


Рис. 4. Спектры ИКДО-CD₃CN в области колебаний связи C≡N (а) и в области колебаний OH-групп (б) катализатора 1%Pt/CeO₂-ZrO₂.

ности по 1,2-PD с 74 до 58% и увеличению выхода легких спиртов. Такое влияние площади поверхности носителя на селективность катализатора говорит о том, что носитель действительно принимает участие в реакции и на нем имеются активные центры для адсорбции и активации субстрата. Вследствие уменьшения площади поверхности носителя снижается число активных центров на нем. В результате образующиеся в реакции промежуточные продукты дольше находятся на поверхности катализатора и успевают вступать в реакцию гидрогенолиза и более глубокого гидрирования с образованием моно-спиртов. Увеличение содержания циркония в составе

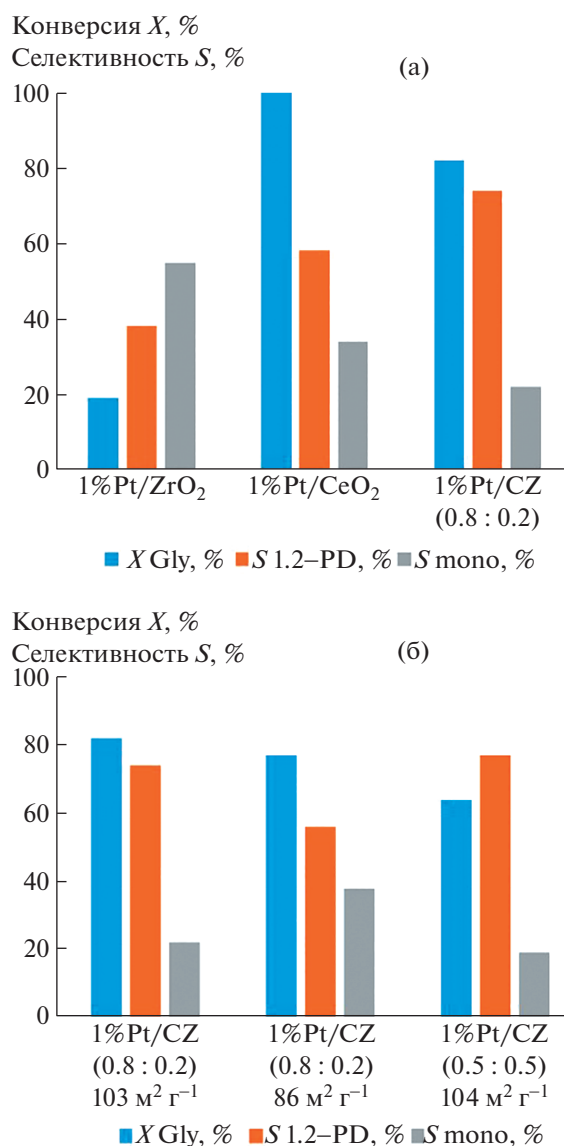


Рис. 5. Зависимость конверсии глицерина и селективности катализаторов от природы носителя (а), а также от состава носителя и его текстурных свойств (б). Условия реакции: $m(\text{Gly}) = 60$ мг, $m(\text{кат.}) = 64$ мг, 2 мл H₂O, 170°C, $P(\text{H}_2) = 10$ атм., 6 ч.

носителя приводит к снижению конверсии глицерина на катализаторе 1%Pt/CeO₂-ZrO₂ (Ce : Zr = 0.5 : 0.5) с удельной поверхностью $A_{\text{ВЕТ}} = 104$ м² г⁻¹, однако селективность по 1,2-PD и моно-спиртам не изменяется по сравнению с образцом 1%Pt/CeO₂-ZrO₂ (Ce : Zr = 0.8 : 0.2), характеризующимся меньшим содержанием Zr в составе носителя.

Исследование зависимости конверсии глицерина и селективности по 1,2-PD и легким спиртам от времени реакции на катализаторе 1%Pt/CeO₂-ZrO₂ (Ce : Zr = 0.8 : 0.2) показало, что

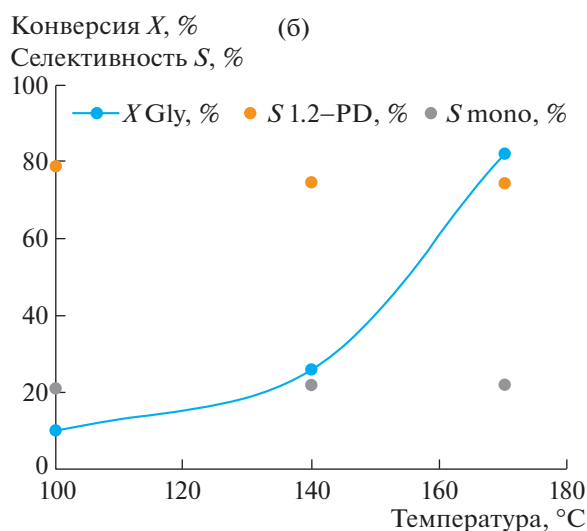
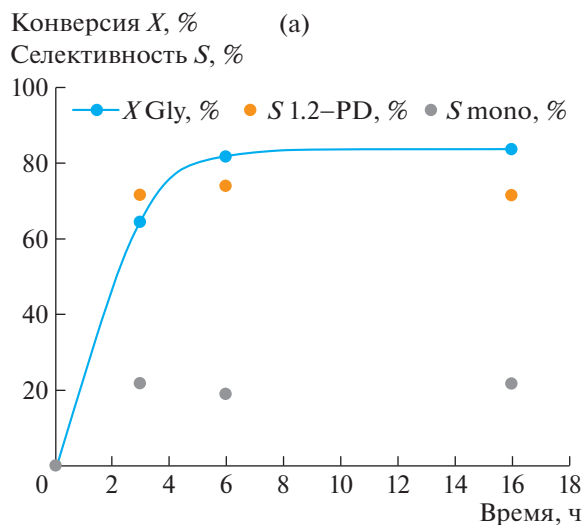


Рис. 6. Зависимость конверсии глицерина и селективности катализаторов от времени реакции (а) и температуры реакции (б). Условия реакции: $m(\text{Gly}) = 60$ мг, $m(\text{кат.}) = 64$ мг, H_2O 2 мл.

селективность по 1,2-PD практически не изменяется со временем и составляет 72–77%. После 6 ч реакции конверсия глицерина выходит на плато 82–84% (рис. 6а). Влияние температуры реакции на процесс гидродеоксигенации глицерина представлен на рис. 6б. Резкий рост конверсии глицерина с 20 до 82% наблюдается при повышении температуры реакции со 140 до 170°C, при этом снижение селективности по 1,2-PD не происходит.

Важно отметить, что катализатор 1%Pt/CeO₂–ZrO₂ после отмычки в этаноле и в воде с последующими стадиями сушки при 110°C в сушильном шкафу и повторного восстановления в токе водорода при 250°C в течение 2 ч может быть использован повторно как минимум в двух последующих циклах без потери активности (рис. 7).

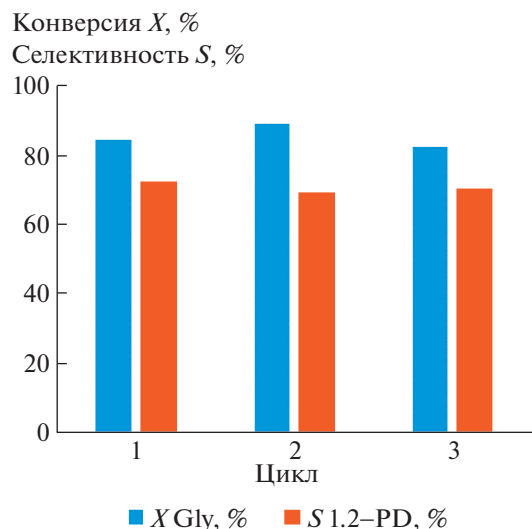


Рис. 7. Зависимость конверсии глицерина и селективности катализатора от количества повторных циклов работы. Условия реакции: $m(\text{Gly}) = 60$ мг, $m(\text{кат.}) = 64$ мг, 2 мл H_2O , 170°C, $P(\text{H}_2) = 10$ атм, 6 ч.

ВЫВОДЫ

Каталитическая система 1%Pt/CeO₂–ZrO₂ позволяет с высоким выходом получать 1,2-пропандиол в реакции жидкофазной гидродеоксигенации глицерина. Малый размер нанесенных наночастиц платины (<2 нм), а также оптимальный состав носителя с высокой удельной поверхностью и характеризующийся наличием Бренстедовских кислотных центров, обуславливают высокую активность и селективность катализатора. Катализатор, нанесенный на смешанный церий-циркониевый оксид, обладает более высокой активностью, селективностью и стабильностью, по сравнению с образцами, нанесенными на индивидуальные оксиды – 1%Pt/CeO₂, 1%Pt/ZrO₂. Наличие циркония в составе смешанного оксидного носителя позволяет не только создавать дополнительные дефекты в структуре оксида церия, но и стабилизирует нанесенные наночастицы платины. Таким образом, полученный катализатор не теряет исходной активности в двух последующих циклах работы.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят Отдел структурных исследований ИОХ РАН за исследование образцов методом электронной микроскопии.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при поддержке гранта Российского научного фонда № 20-63-46013.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Sullivan C.J., Kuenz A., Vorlop K.-D.* Propanediols. In: Elvers B. (Ed.). *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, Germany, 2018. pp. 1–15. https://doi.org/10.1002/14356007.a22_163.pub2
2. *Werpy T.A., Holladay J.E., White J.F.* Top Value Added Chemicals from Biomass. V. I. Results of Screening for Potential Candidates from Sugars and Synthesis Gas. National Renewable Energy Lab.: Golden, CO, USA, 2004 PNNL-14808, 926125; 2004; p. PNNL-14808, 926125. p. 79. <https://doi.org/10.2172/926125>
3. *Meher L., Vidyasagar D., Naik S.* // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2006. V. 10. № 3. P. 248–268. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2004.09.002>
4. *Kumar P., Shah A.K., Lee J.-H., Park Y.H., Štancar U.L.* // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2020. V. 59. № 14. P. 6506–6516. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b06978>
5. *Ardila A.N., Sánchez-Castillo M.A., Zepeda T.A., Villa A.L., Fuentes G.A.* // *Appl. Catal. B: Environ.* 2017. V. 219. P. 658–671. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.08.006>
6. *Zhou J., Zhang J., Guo X., Mao J., Zhang S.* // *Green Chem.* 2012. V. 14. № 1. P. 156–163. <https://doi.org/10.1039/C1GC15918F>
7. *Cai F., Jin F., Hao J., Xiao G.* // *Catal. Comm.* 2019. V. 131. P. 105801. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2019.105801>
8. *Zhu S., Gao X., Zhu Y., Fan W., Wang J., Li Y.* // *Catal. Sci. Technol.* 2015. V. 5. № 2. P. 1169–1180. <https://doi.org/10.1039/C4CY01148A>
9. *Sherbi M., Wesner A., Wisniewski V.K., Bukowski A., Velichkova H., Fiedler B., Albert J.* // *Catal. Sci. Technol.* 2021. V. 11. № 20. P. 6649–6653. <https://doi.org/10.1039/D1CY01518D>
10. *Cai G., Zhou S., Hao F., Xiong W., Liu P.* // *Catal. Lett.* 2021. V. 151. № 7. P. 2075–2087. <https://doi.org/10.1007/s10562-020-03448-w>
11. *Maris E., Ketchie W., Murayama M., Davis R.* // *J. Catal.* 2007. V. 251. № 2. P. 281–294. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2007.08.007>
12. *Deng C., Duan X., Zhou J., Chen D., Zhou X., Yuan W.* // *Catal. Today*. 2014. V. 234. P. 208–214. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2014.02.023>
13. *Zhang X., Cui G., Feng H., Chen L., Wang H., Wang B., Zhang X., Zheng L., Hong S., Wei M.* // *Nat. Commun.* 2019. V. 10. № 1. P. 5812. <https://doi.org/10.1038/s41467-019-13685-2>
14. *Liu S., Tamura M., Shen Z., Zhang Y., Nakagawa Y., Tomishige K.* // *Catal. Today*. 2018. V. 303. P. 106–116. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.07.025>
15. *Kirichenko O., Nissenbaum V., Kapustin G., Redina E., Vikanova K., Davshan N., Kustov L.* // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2019. V. 138. № 3. P. 2205–2218. <https://doi.org/10.1007/s10973-019-08322-5>
16. *Falcone D.D., Hack J.H., Klyushin A.Yu., Knop-Gericke A., Schlögl R., Davis R.J.* // *ACS Catal.* 2015. V. 5. № 10. P. 5679–5695. <https://doi.org/10.1021/acscatal.5b01371>
17. *Yuan Z., Wu P., Gao J., Lu X., Hou Z., Zheng X.* // *Catal. Lett.* 2009. V. 130. № 1–2. P. 261–265. <https://doi.org/10.1007/s10562-009-9879-0>
18. *Zhou W., Zhao Y., Wang S., Ma X.* // *Catal. Today*. 2017. V. 298. P. 2–8. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.07.021>
19. *Redina E.A., Vikanova K.V., Kapustin G.I., Mishin I.V., Tkachenko O.P., Kustov L.M.* // *Eur. J. Org. Chem.* 2019. V. 2019. № 26. P. 4159–4170. <https://doi.org/10.1002/ejoc.201900215>
20. *Vikanova K., Redina E., Kapustin G., Nissenbaum V., Mishin I., Kostyukhin E., Kustov L.* // *Ceram. Int.* 2020. V. 46. № 9. P. 13980–13988. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.02.197>
21. *Vikanova K., Redina E., Kapustin G., Chernova M., Tkachenko O., Nissenbaum V., Kustov L.* // *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2021. V. 9. № 3. P. 1161–1171. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.0c06560>
22. *Redina E.A., Vikanova K.V.* // *Russ. J. Phys. Chem.* 2018. V. 92. № 12. P. 2374–2378. <https://doi.org/10.1134/S0036024418120336>
23. *Vikanova K.V., Redina E.A.* // *Russ. J. Phys. Chem.* 2018. V. 92. № 12. P. 2355–2358. <https://doi.org/10.1134/S0036024418120464>
24. *Kachala V.V., Khemchyan L.L., Kashin A.S., Orlov N.V., Grachev A.A., Zalesskiy S.S., Ananikov V.P.* // *Russ. Chem. Rev.* 2013. V. 82. № 7. P. 648–685. <https://doi.org/10.1070/RC2013v082n07ABEH004413>
25. *Kashin A.S., Ananikov V.P.* // *Russ. Chem. Bull.* 2011. V. 60. № 12. P. 2602–2607. <https://doi.org/10.1007/s11172-011-0399-x>
26. *Medin A.S., Borovkov V.Yu., Kazansky V.B., Pelmentschikov A.G., Zhidomirov G.M.* // *Zeolites*. 1990. V. 10. № 7. P. 668–673. [https://doi.org/10.1016/0144-2449\(90\)90077-5](https://doi.org/10.1016/0144-2449(90)90077-5)
27. *Tabakova T., Boccuzzi F., Manzoli M., Andreeva D.* // *Appl. Catal., A*. 2003. V. 252. № 2. P. 385–397. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(03\)00493-9](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(03)00493-9)
28. *Jung K.-D., Bell A.T.* // *J. Catal.* 2000. V. 193. № 2. P. 207–223. <https://doi.org/10.1006/jcat.2000.2881>
29. *Davydov A.A.* *Molecular Spectroscopy of Oxide Catalyst Surfaces*. Sheppard N. (Ed.). Wiley: Chichester, West Sussex, England; Hoboken, NJ, 2003. 668 p.
30. *Bazin P., Saur O., Lavalley J.C., Daturi M., Blanchard G.* // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2005. V. 7. № 1. P. 187. <https://doi.org/10.1039/b414159h>
31. *Ondar E.E., Burykina J.V., Ananikov V.P.* // *Catal. Sci. Technol.* 2022. V. 12. № 4. P. 1173–1186. <https://doi.org/10.1039/D1CY02006D>

SELECTIVE GLYCEROL HYDRODEOXYGENATION TO 1,2-PROPANEDIOL OVER Pt/CeO₂-ZrO₂ CATALYST

E. A. Redina^{a,#}, K. V. Vikanova^a, O. P. Tkachenko^a, G. I. Kapustin^a, and L. M. Kustov^a

^a*N.D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry Russian Academy of Sciences, 119991, Moscow, Russian Federation*

[#]*E-mail: redinaea@ioc.ac.ru*

An active and selective catalyst 1%Pt/CeO₂-ZrO₂ for hydrodeoxygenation of glycerol to 1,2-propanediol has been synthesized. The reaction was carried out under relatively mild conditions at 170°C and a hydrogen pressure of 10 atm in water for 6 h, while the conversion of glycerol reached 82% with a selectivity for 1,2-propanediol of 74%. The high activity and selectivity of the catalyst are due to the high dispersion of supported platinum nanoparticles with a size of less than 2 nm, as well as the optimal Ce : Zr ratio in the mixed oxide support, its high specific surface area, and the presence of weak Brønsted acid sites. The presence of zirconium in the composition of the mixed oxide support allows not only creating additional defects in the structure of cerium oxide, but also stabilizes the deposited platinum nanoparticles.

Keywords: glycerol, 1,2-propanediol, hydrodeoxygenation, platinum, cerium-zirconium oxide

УДК 541.515: 547.024: 547.231

АДАМАНТИЛ-ЗАМЕЩЕННЫЙ ТРИПЛЕТНЫЙ БИРАДИКАЛ: СИНТЕЗ, СТРУКТУРА, ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА[§]

© 2022 г. М. В. Михайлова¹, Е. М. Дудко^{1,2}, Д. И. Насырова^{1,2}, А. Я. Акыева¹,
М. А. Сыроешкин¹, А. С. Богомяков³, Н. А. Артюхова³, М. В. Федин³, Д. Е. Горбунов⁴,
Н. П. Грицан⁴, Е. В. Третьяков^{1,*}, академик РАН В. И. Овчаренко^{1,3}, академик РАН М. П. Егоров¹

Поступило 20.07.2022 г.

После доработки 11.10.2022 г.

Принято к публикации 14.10.2022 г.

Взаимодействием литированного 4,4,5,5-тетраметил-4,5-дигидро-1*H*-имидазол-3-оксид-1-оксила с 1-нитрозоадамтаном с последующим окислением полученного гидроксиламина синтезирован стабильный бирадикал – 2- $\{N-[(3s,5s,7s)\text{-адамантил-1}]\text{-}N\text{-оксиламино}\}$ -4,4,5,5-тетраметил-4,5-дигидро-1*H*-имидазол-3-оксид-1-оксил, являющийся гетероатомным аналогом триметиленметана. По данным РСА в парамагнетике значение двугранного угла между плоскостями парамагнитных фрагментов близко к 60°. Магнетохимические измерения показали, что в бирадикале энергетический зазор между триплетным и синглетными состояниями ($2J/k_B$; $H = -2JS_{1/2} \cdot S_{1/2}$) составляет 880 К. Спектр ЭПР бирадикала моделируется с использованием параметров: $S = 1$, $g_{xx} = 2.007$, $g_{yy} = 2.005$, $g_{zz} = 2.006$, $D = 825$ МГц, $E = 60$ МГц. По данным циклической вольтамперометрии в анодной области бирадикал подвергается электрохимическому окислению при потенциалах 0.79, 1.63, 1.89 и 2.25 В, причем первый процесс химически и электрохимически обратим. В катодной области бирадикал восстанавливается квазиобратимо при -1.18 и необратимо при -2.59 В.

Ключевые слова: производные адамантана, стабильные органические радикалы, нитронилнитроксилы, триплетные бирадикалы, топология триметиленметана, обменное взаимодействие

DOI: 10.31857/S2686953522600532

ВВЕДЕНИЕ

Стабильные органические парамагнетики различного структурного типа находят применение в каталитических процессах, химии полимерных материалов, биологических исследованиях и медицине. Органические радикалы активно используются в дизайне магнетиков на молекулярной основе, устройств спинтроники, магнитно-

активных сенсоров, контрастных агентов для магнитнорезонансной томографии, перезаряжаемых электрических батарей [1–6]. При этом в последнее время заметно вырос интерес к изучению и практическому использованию стабильных би- и полирадикалов, в том числе с носителями спина разной природы [7–11]. Последнее стало возможным вследствие развития химии стабильных органических радикалов, в частности соединений нитронилнитроксильного ряда. Так, разработка синтеза разнообразных металлоорганических производных нитронилнитроксидов, изучение их реакционной способности открыли новые пути целенаправленной функционализации атома углерода парамагнитного фрагмента в нитронилнитроксилах [12–15]. К числу наиболее важных методов можно отнести реакции разнообразных электрофилов с литированным нитронилнитроксидом 2-имидазолинового ряда [16–27], давшие возможность получения и последующего исследования целого ряда высокоспиновых систем, в том числе топологически сходных с каноническими углеводородными бирадикалами (схема 1) [28–34]. В ряду последних можно выде-

[§] Работа представлена в тематический выпуск “Свободные радикалы в фундаментальной и прикладной химии”.

¹Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук, 119991 Москва, Россия

²Национальный исследовательский университет “Высшая школа экономики”, 109028 Москва, Россия

³Институт “Международный томографический центр” Сибирского отделения Российской академии наук, 630090 Новосибирск, Россия

⁴Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского Сибирского отделения Российской академии наук, 630090 Новосибирск, Россия

*E-mail: tretyakov@ioc.ac.ru

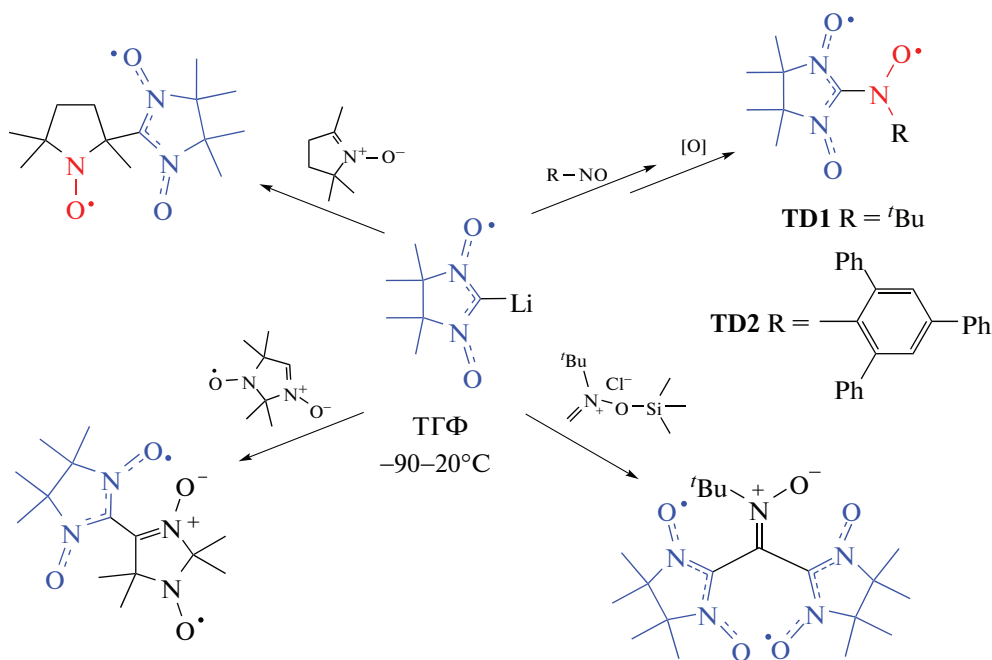


Схема 1. Примеры высокоспиновых систем, полученных с использованием литированного нитронитроксила 2-имидазолинового ряда.

лить уникальные двух-спиновые системы **TD1** и **TD2**, обладающие высокоспиновым основным состоянием и большими значениями энергий внутримолекулярного обменного взаимодействия ($2J/k_B > 700$ К).

С целью расширения ряда триплетных бирадикалов типа **TD** с последующей перспективой построения магнитно-структурных корреляций в ходе настоящего исследования синтезирован и полностью охарактеризован стабильный парамагнетик **TD3**, обладающий топологией триметилметана и являющийся редким примером парамагнитного производного адамантана.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Синтез **TD3** осуществляли путем взаимодействия литиевого производного **NN-Li** [12] с 1-нитрозоадамантаном с образованием соответствующего продукта присоединения, который в процессе выделения подвергался гидролизу и окислению в целевой парамагнетик **TD3** (схема 2).

Бирадикал **TD3** менее устойчив, чем *тrem*-бутильное производное **TD1**, и в растворе, а также при хранении в твердом виде (кристаллы) при -15°C он постепенно разлагается. Тем не менее, используя свежеприготовленные образцы, бирадикал **TD3** был полностью охарактеризован как в растворе, так и в кристаллическом состоянии. На рис. 1 приведены экспериментальный и расчетный спектры ЭПР соединения **TD3** в стекле толуола при 80 К. Спектр в области $g = 2$ моделировали с

использованием следующего набора параметров: $S = 1$, $g_{xx} = 2.007$, $g_{yy} = 2.005$, $g_{zz} = 2.006$, $D = 825$ МГц, $E = 60$ МГц; где g_{ii} ($i = x, y, z$) – главные компоненты g -тензора, D и E – скалярные параметры тензора расщепления в нулевом поле. Дополнительный малоинтенсивный сигнал в центре спектра (отмечен знаком *), не описываемый расчетом, соответствует примеси монорадикала, интегральная интенсивность которого не превышает 10% относительно бирадикала **TD3**.

Электрохимические параметры процессов окисления и восстановления **TD3** определяли методом циклической вольтамперометрии на стеклоуглеродном дисковом электроде в растворе фонового электролита на основе ацетонитрила. В области окисления бирадикала зарегистрирован ряд пиков при 0.79 (**I**), 1.63 (**II**), 1.89 (**III**) и 2.25 В (**IV**) (рис. 2). На рис. 2 видно, что пики **II**, **III** и **IV** на кривых 2, 3 и 4 соответствуют химически необратимым процессам. Напротив, пик **I** (кривая 1 на рис. 2), отвечающий отрыву одного электрона от бирадикала, имеет обратный пик восстановления. Более детальный анализ обратимости данного процесса проведен путем обработки ЦВА кривых, полученных при различных скоростях развертки потенциала: 0.05, 0.1, 0.2, 0.5 и 1 В c^{-1} (рис. 3). Показано, что отношение токов в обратном и прямом пиках не зависит от скорости развертки потенциала и близко к 1 ($I_p^{\text{red}}/I_p^{\text{ox}} = 0.90$), а величина интервала между прямым и обратным пиками ($\Delta E = 0.063$ В) сопоставима с теоретическим

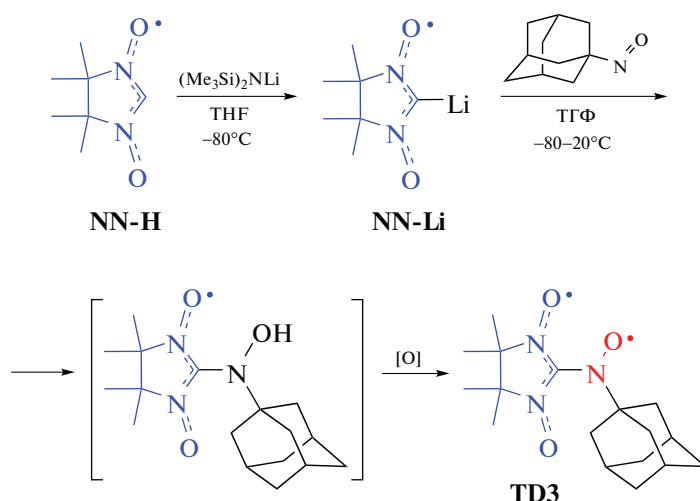


Схема 2. Синтез бирадикала TD3.

значением для электрохимически обратимых процессов ($\Delta E = 0.059$ В [35]). Это свидетельствует о химической и электрохимической обратимости процесса и стабильности образующегося парамагнитного катиона во временном диапазоне эксперимента. Для данного процесса также были определены потенциалы пиков окисления и ответного восстановления без влияния нескомпенсированного сопротивления ($E_p^{\text{ox}} = 0.780$ В и $E_p^{\text{red}} = 0.717$ В) и потенциал полуволны ($E_{1/2} = 0.749$ В).

На кривой восстановления TD3 наблюдаются два пика при -1.18 (V) и -2.59 В (VI). Пик VI химически необратим (кривая 6 на рис. 2), пик V имеет ответную волну окисления (кривая 5 на рис. 2). Обратный пик для последнего процесса

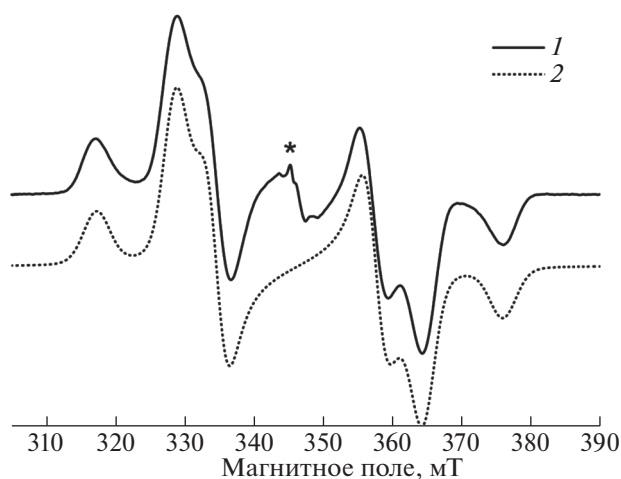


Рис. 1. Спектр стационарного ЭПР X-диапазона (9.73 ГГц) бирадикала TD3 в стекле толуола при 80 К. 1 – эксперимент, 2 – расчет (см. параметры в тексте; * – примесь монорадикала).

характеризуется сложной формой, что связано с протеканием двух электрохимических реакций при близких потенциалах. Эти реакции могут соответствовать окислению образовавшегося в прямом процессе парамагнитного аниона и продукта его химического превращения. На ЦВА кривых для пика V, полученных при различных скоростях развертки потенциала (рис. 4), прослеживается рост тока первой реакции по отношению ко второй с увеличением скорости развертки. Это говорит о снижении количества анион-радикальных частиц, подвергшихся химическому превраще-

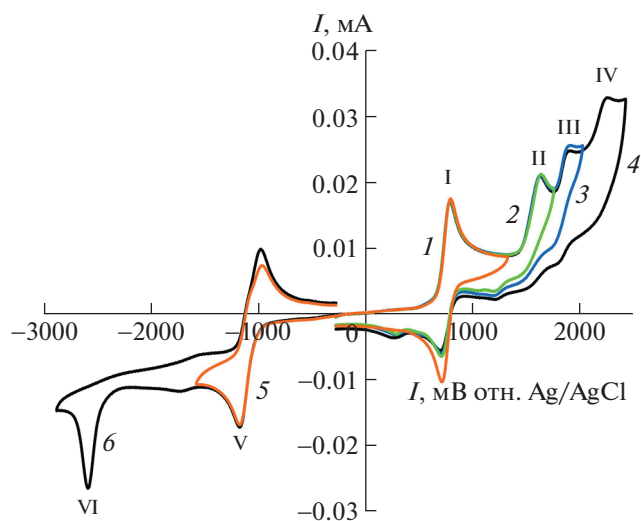


Рис. 2. ЦВА-кривые окисления и восстановления TD3 ($C = 2 \times 10^{-3}$ М) в 0.1 М растворе $\text{Bu}_4\text{NBF}_4/\text{MeCN}$ на стеклоглеродном дисковом электроде при скорости развертки потенциала 0.1 В с^{-1} . Кривые 1, 2, 3 и 5 показывают обратимое (пик I), квазиобратимое (пик V) и необратимое (пики II, III) электрохимическое поведение TD3.

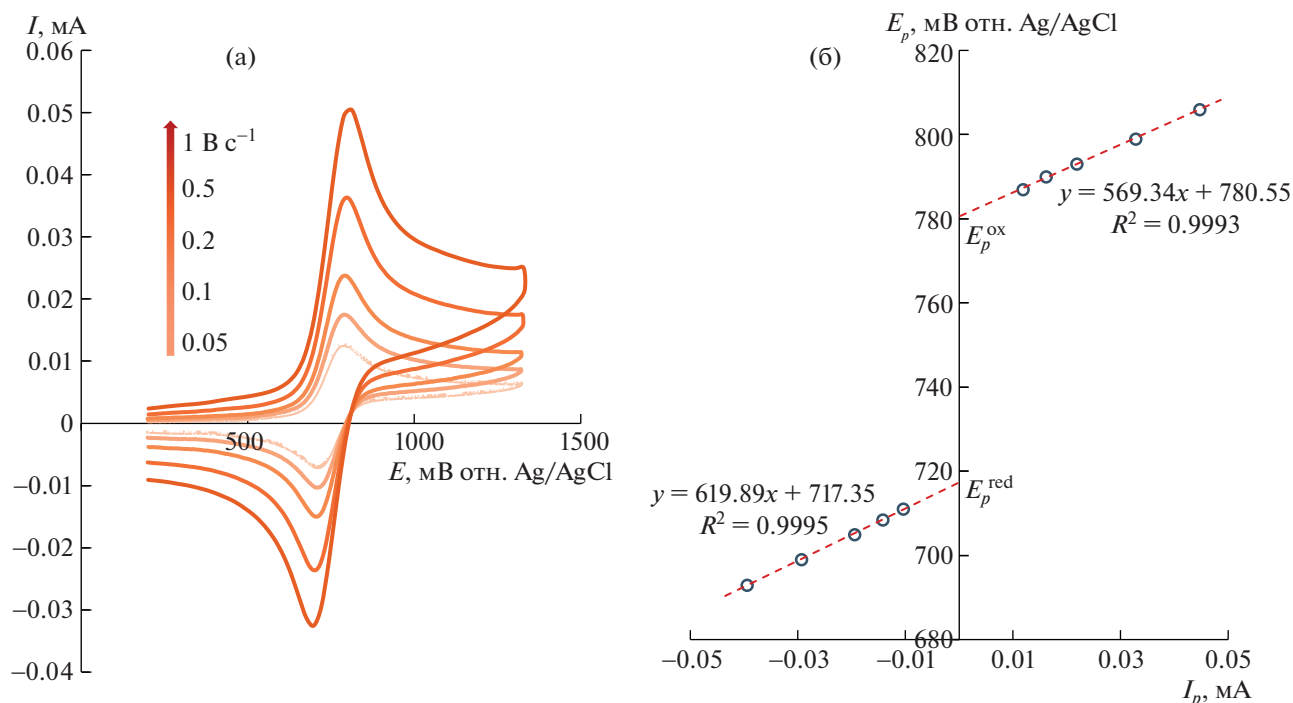


Рис. 3. (а) ЦВА кривые процесса окисления (пик I) **TD3** ($C = 2 \times 10^{-3}$ М) в 0.1 М растворе $Vu_4NBF_4/MeCN$ на стеклоуглеродном дисковом электроде при скоростях развертки потенциала 0.05, 0.1, 0.2, 0.5 и 1.0 $V\ c^{-1}$. (б) Зависимости потенциалов пиков окисления и ответного восстановления от тока в пике для соответствующего процесса. Аппроксимация зависимостей до нулевого тока дает потенциалы пиков окисления и ответного восстановления без влияния некомпенсированного сопротивления и потенциал полуволны.

нию, с уменьшением временного промежутка между прямым и обратным пиками.

Раствор бирадикала **TD3** обладает винным цветом (бургундский цвет), что согласуется с наличием малоинтенсивной полосы поглощения в ви-

димой области спектра с максимумом при 515 нм (рис. 5). Наблюдающаяся в УФ-диапазоне полоса с максимумом при 309 нм имеет гораздо большую интенсивность и, также, как и полоса в видимой области спектра, не имеет разрешенной колебательной подструктуры.

Кристаллы **TD3** винно-коричневого цвета, имеющие форму параллелепипедов, получены при медленном испарении раствора бирадикала **TD3** в смеси гептан–хлористый метилен. По данным рентгеноструктурного анализа бирадикал **TD3** кристаллизуется в нецентросимметричной пространственной группе Pn . Длины связей N–O нитронилнитроксильного фрагмента равны 1.279(2) и 1.270(2) Å, длина связи другой нитроксильной группы (O(3)–N(3)) больше и составляет 1.280(2) Å (рис. 6), что является типичным для парамагнетиков данного типа [36]. В бирадикале **TD3** угол между плоскостями Π_{ONCNO} и Π_{Het} (табл. 1), характеризующий перегиб имидазолинового цикла, равен 18.1°. Торсионный угол O3–N3–C1–N1 равен 56.2(3)°, тогда как в родственном бирадикале **TD1** или в его сольвате с *n*-гептаном величина данного угла заметно больше и составляет 65.3(3) или 67.1(2)° соответственно (по данным работ [28, 29]). В бирадикале **TD2**, закристаллизованном в виде сольвата с циклогексаном и содержащем ароматический заместитель

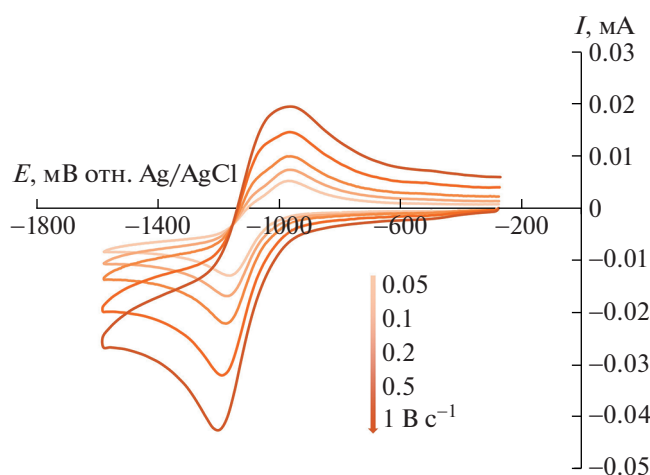


Рис. 4. ЦВА-кривые процесса восстановления (пик V) **TD3** ($C = 2 \times 10^{-3}$ М) в 0.1 М раствора $Vu_4NBF_4/MeCN$ на стеклоуглеродном дисковом электроде при скоростях развертки потенциала 0.05, 0.1, 0.2, 0.5 и 1.0 $V\ c^{-1}$.

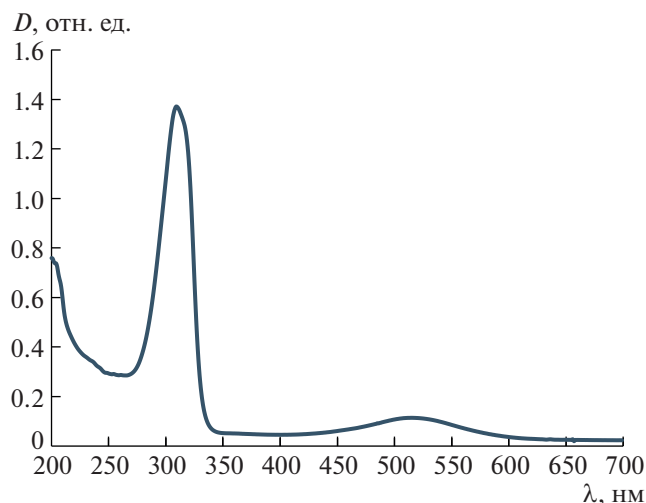


Рис. 5. УФ-видимый спектр для **TD3** ($C = 1 \times 10^{-4}$ М) в ацетонитриле.

при атоме азота нитроксильной группы, величина аналогичного торсионного угла составляет всего $15.1(2)^\circ$ [34]. Таким образом, в молекуле **TD3** величина торсионного угла, определяющего эффективность кросс-сопряжения магнитных орбиталей, оказывается между величинами соответствующих углов в бирадикалах **TD1** и **TD2**. Данное обстоятельство и в целом вся совокупность данных о строении **TD1–TD3**, являющихся аналогами триметиленметана, высокоценны для построения обсуждаемых ниже магнитно-структурных корреляций.

Распределение электронной плотности в молекуле **TD3** определяет рассчитанное с помощью программы CrystalExplorer [37] поле электростатического потенциала (рис. 7). Видно, что атомы

кислорода, особенно атомы O3 и O1, создают значительное отрицательное электростатическое поле, которое во многом предопределяет характер формирующихся коротких контактов и упаковки бирадикалов в кристалле. Так, с участием атомов кислорода O образуются короткие контакты типа $N-O\cdots H-C$. Последние включают в себя контакты типа $O3\cdots N14A-C14$ с параметрами $l(O3\cdots N14A) = 2.488 \text{ \AA}$, $\angle(O3\cdots N14A-C14) = 157.47^\circ$ и короткие контакты типа $O2\cdots H7A-C7$ с геометрическими параметрами $l(O2\cdots H7A) = 2.516 \text{ \AA}$, $\angle(O2\cdots H7A-C7) = 150.53^\circ$ (рис. 8).

По данным магнитных измерений, для бирадикала **TD3** величина произведения мольной магнитной восприимчивости на температуру (χT) равна $0.95 \text{ см}^3 \text{ К моль}^{-1}$ при 300 К, а при температурах ниже 180 К несколько возрастает, выходя на плато $0.97 \text{ см}^3 \text{ К моль}^{-1}$ (рис. 9). Высокотемпературное значение χT выше теоретической чисто спиновой величины $0.75 \text{ см}^3 \text{ К моль}^{-1}$ для двух не взаимодействующих парамагнитных центров со спинами $S = 1/2$ при g -факторе, равном 2. Характер температурной зависимости и величина χT при температуре ниже 180 К, близкая к теоретической величине $1.0 \text{ см}^3 \text{ К моль}^{-1}$ для триплетного бирадикала с $S = 1$ и $g = 2$, указывают на наличие сильных обменных взаимодействий ферромагнитного характера между неспаренными электронами.

Для выбора модели анализа температурной зависимости χT была проведена оценка эффективности межмолекулярных обменных каналов с использованием квантово-химических расчетов. Фрагмент кристаллической решетки, представляющий собой пару молекул, между которыми реализуются кратчайшие расстояния между атомами с высокой спиновой плотностью (рис. 10а), показан на рис. 10б. Расчеты обменного взаимо-

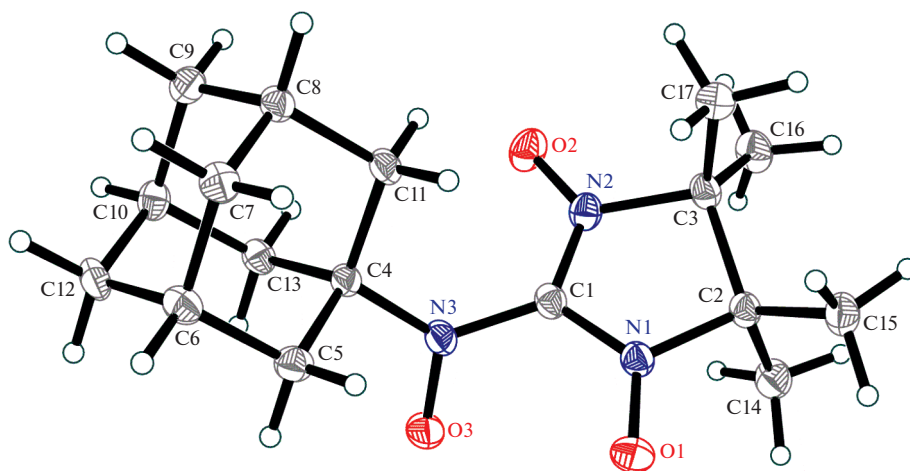


Рис. 6. Молекулярная структура бирадикала **TD3**. Тепловые колебания неводородных атомов показаны в анизотропном приближении ($p = 50\%$).

Таблица 1. Избранные длины связей (l , Å) и углы (\angle , град.) в **TD3**

Параметр	l , Å	Параметр	\angle , град.
O(1)–N(1)	1.279(2)	C4–N3–O3	120.0(1)
O(2)–N(2)	1.270(2)	O3–N3–C1	116.1(2)
O(3)–N(3)	1.280(2)	C4–N3–C1	123.2(2)
N(1)–C(1)	1.343(2)	N1–C1–N2	111.1(2)
N(1)–C(2)	1.505(2)	C1–N2–O2	126.2(2)
N(2)–C(1)	1.344(2)	C1–N1–O1	126.2(2)
N(2)–C(3)	1.508(2)	N1–C1–N3–O3	56.2(2)
N(3)–C(1)	1.398(2)	$\Pi_{\text{CNO}}-\Pi_{\text{ONCNO}}^a$	60.1
N(3)–C(4)	1.493(2)	$\Pi_{\text{ONCNO}}-\Pi_{\text{Het}}^b$	18.1

^a Π_{CNO} – плоскость, проходящая через атомы O3, N3 и C1; Π_{ONCNO} – средняя плоскость, проходящая через атомы O1, N1, C1, N2 и O2. ^b Π_{Het} – плоскость, проходящая через атомы C1, C2 и C3.

Таблица 2. Экспериментальное и рассчитанные различными методами значения параметра обменного взаимодействия J для **TD3**

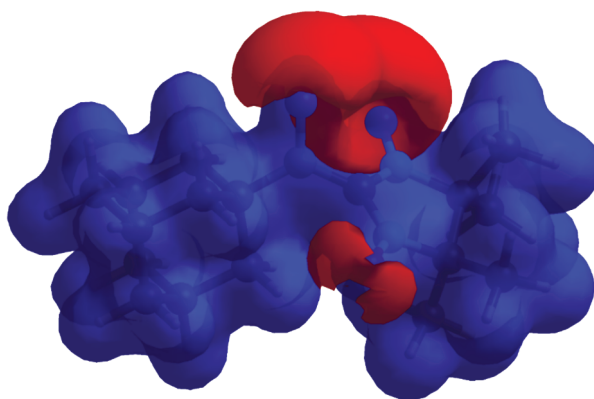
Метод	J , см^{-1}	J/k_{B} , К
BS-UB3LYP/def2-TZVP	615	885
CASSCF(10,7)/def2-TZVP	266	383
CASSCF(10,7)/NEVPT2	413	594
Эксперимент	306 ± 5	440 ± 7

действия между бирадикалами внутри данной пары методом неограниченной по спину теории функционала плотности нарушенной симметрии (BS-DFT) дали очень низкое значение обменного параметра $J = -0.13 \text{ см}^{-1}$ ($J/k_{\text{B}} = -0.19 \text{ К}$). Расчеты обменного взаимодействия в данной паре с использованием более точного и затратного метода CASSCF(4,4)/NEVPT2 с активным простран-

ством, включающим в себя четыре электрона на четырех орбиталях, предсказывают очень слабое антиферромагнитное взаимодействие бирадикалов с $J/k_{\text{B}} = -0.14 \text{ К}$.

Квантово-химические расчеты показали, что энергия межмолекулярных обменных взаимодействий существенно уступает по своей величине энергии внутримолекулярного обмена. Это позволяет при анализе зависимости $\chi T(T)$ учитывать только обменные взаимодействия внутри бирадикала **TD3** и использовать модель Блини–Бауэрс [38] для обменно-связанного димера ($H = -2JS_{1/2} \cdot S_{1/2}$). Экспериментальная зависимость $\chi T(T)$ хорошо описывается моделью обменно-связанного димера с оптимальным значением параметра обменного взаимодействия $J = 306 \pm 5 \text{ см}^{-1}$ ($J/k_{\text{B}} = 440 \pm 7 \text{ К}$).

Известно, что для бирадикалов, однократно заполненные орбитали которых пространственно не разделены, параметры обменных взаимодействий с удовлетворительной точностью удается рассчитывать методом BS-DFT [7]. К такого типа бирадикалам относятся, например, триметилметан и *m*-ксилилен, а также их гетероатомные производные, в том числе нитроксильные [7, 29]. Действительно, расчет методом BS-DFT (табл. 2) предсказал для **TD3** основное триплетное состояние и сильное ферромагнитное взаимодействие с $J = 615 \text{ см}^{-1}$ ($J/k_{\text{B}} = 885 \text{ К}$). Расчет методом CASSCF с достаточно большим активным пространством (10 электронов на семи молекулярных орбиталях, 5 из которых приведены на рис. 11) предсказывает существенно меньшее значение: $J = 266 \text{ см}^{-1}$. Учет динамической электронной корреляции методом NEVPT2 приводит к росту параметра J (табл. 2). Из табл. 2 видно, что оцененное из эксперимента значение параметра J хорошо согласуется с высокоуровневыми расчетами, попадая как раз в промежуток между результатами расчетов CASSCF и

**Рис. 7.** Поле электростатического потенциала молекулы **TD3** в кристалле (изоповерхность с потенциалом 3.642 В).

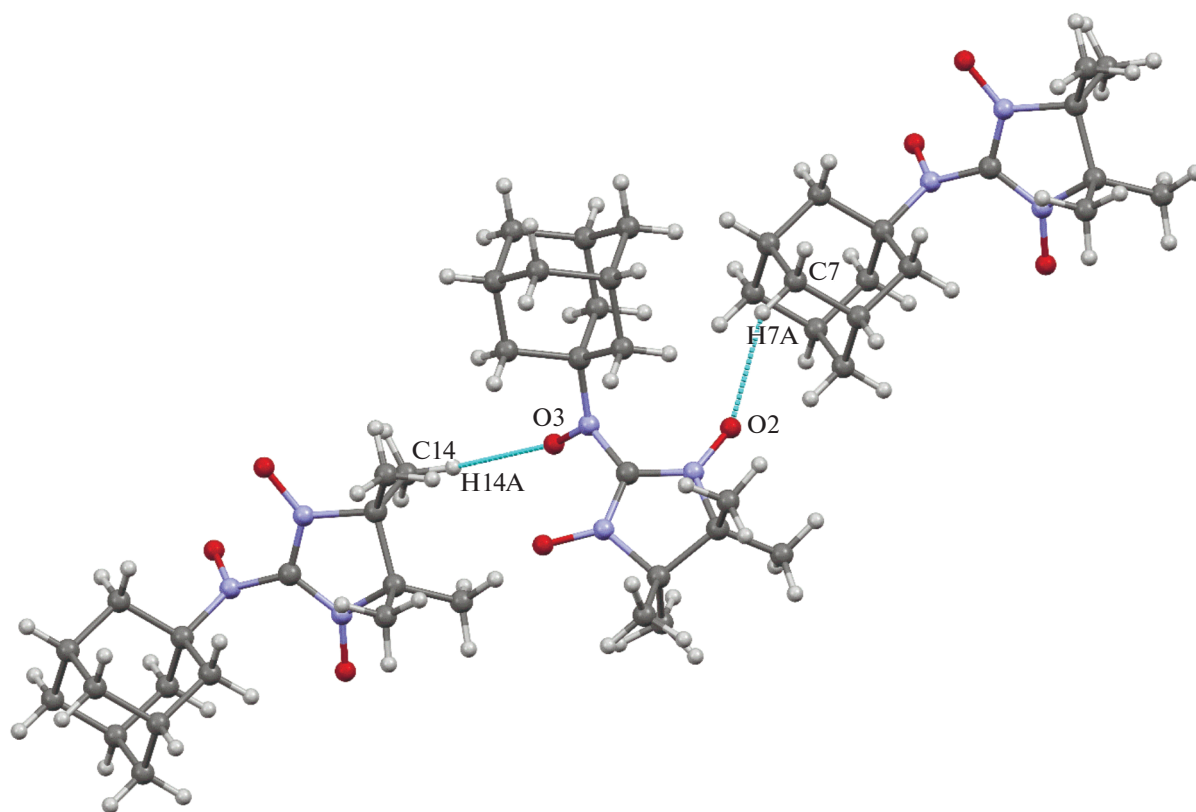


Рис. 8. Невалентные межмолекулярные взаимодействия C–H...O–N в кристаллах TD3.

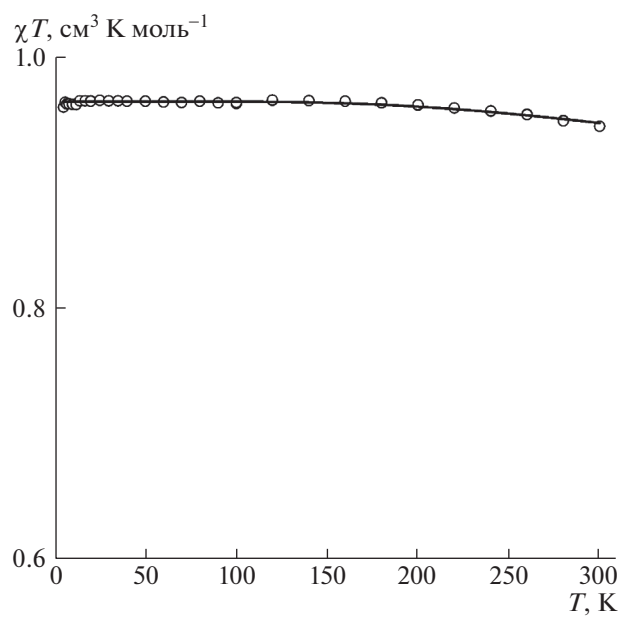


Рис. 9. Температурная зависимость мольной магнитной восприимчивости (χ) для бирадикала TD3 (в координатах $\chi(T) \times T$ от T).

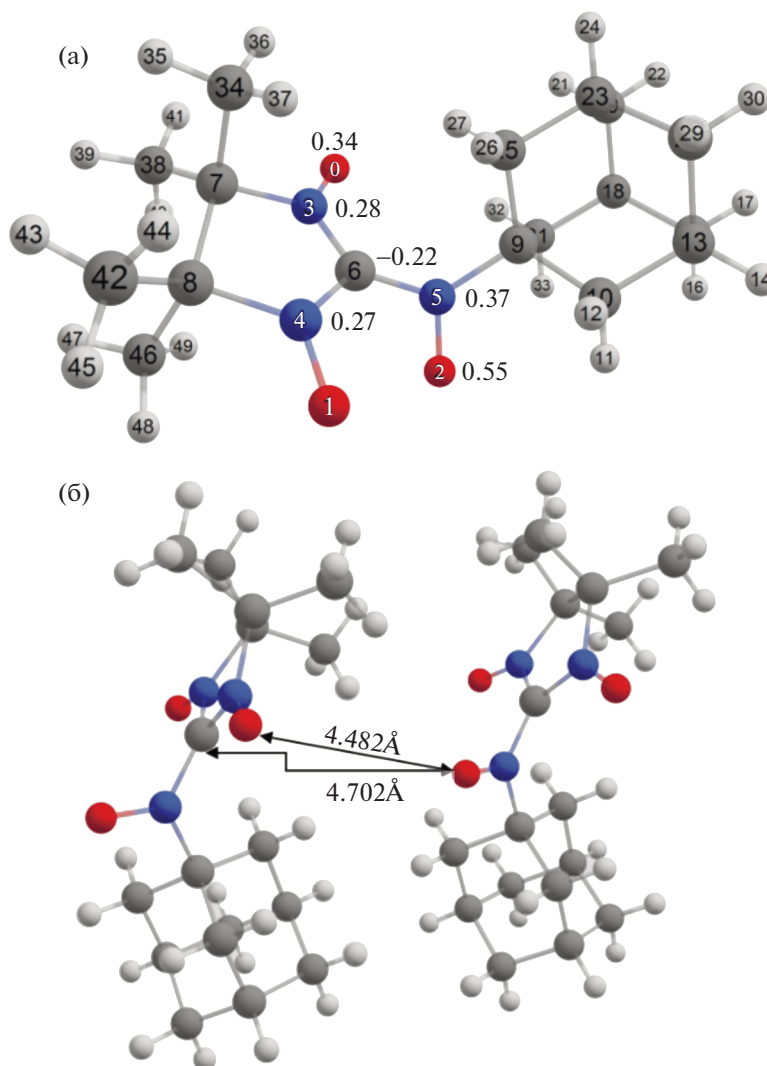


Рис. 10. Распределение спиновой плотности в основном триплетном состоянии бирадикала TD3 (а) и структура обменно-связанного димера $\{TD3\}_2$ (б).

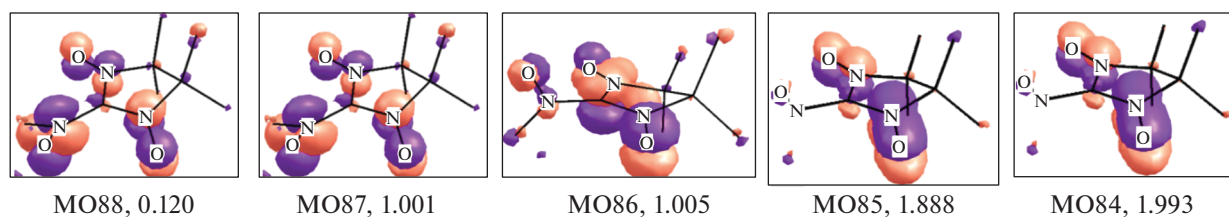


Рис. 11. Пять из семи молекулярных орбиталей активного пространства (MO82–MO88) с указанием их заселенности, использованных в расчетах CASSCF/NEVPT2 для TD3.

NEVPT2. Как это часто бывает [7], метод BS-DFT заметно завышает предсказанное значение J .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в ходе настоящего исследования получен и выделен в свободном виде первый

адамантил-замещенный триплетный бирадикал с большой величиной энергии синглет-триплетного расщепления. Бирадикал подвергается обратному электрохимическому окислению при потенциале 0.79 В и квазиобратимому восстановлению при -1.18 В. По данным РСА, в бирадикале значение угла между плоскостями парамагнит-

ных фрагментов составляет $\sim 60^\circ$, что обуславливает реализацию сильного внутримолекулярного обменного взаимодействия ферромагнитного характера $J/k_B = 440$ К ($H = -2JS_{1/2} \cdot S_{1/2}$). Высокая стабильность, обратимое электрохимическое окисление и сильный ферромагнитный обмен открывают возможность применения синтезированного триплетного бирадикала в разнообразных областях наук о материалах и медицины.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

4,4,5,5-Тетраметил-4,5-дигидро-1*H*-имидазол-3-оксид-1-оксил **NN-H** синтезировали по известной методике [24]. Коммерческие реактивы и растворители использовали без дополнительной очистки. Ход реакции контролировали с помощью ТСХ на пластинках “Sorblif” (алюминиевая основа). Для колоночной хроматографии использовали силикагель “Silica 60 0.04–0.63 мм для колоночной хроматографии” фирмы “Macherey Nagel”. ИК-спектры образцов записывали на спектрофотометрах “BRUKER Vertex-70 FTIR” и “Vector-22”. Измерение спектров поглощения в УФ и видимом диапазоне проводили на спектрометре Agilent 8453 для 1×10^{-4} М раствора **TD3** в ацетонитриле, используя 10 мм кварцевую кювету с тефлоновой крышкой. Растворы готовили в сухом перчаточном боксе. Масс-спектры высокомолекулярных соединений регистрировали на приборе “Bruker micrOTOF II” и “DFS Thermo scientific instrument”.

1-Нитрозоадамантин получали по методике, близкой к ранее описанной [39]. Раствор метилхлоридбензойной кислоты (70%, 5.6 г, 33.1 ммоль) в этилацетате (10 мл) прибавляли по каплям в течение 30 мин к перемешиваемой смеси 1-аминоадамантина (5.0 г, 33.1 ммоль), эфира (20 мл) и воды (15 мл). По окончании прибавления метилхлоридбензойной кислоты реакционную смесь, приобретающую голубой цвет, перемешивали в течение 30 мин, затем переносили в делительную воронку. Органический слой отделяли, водный экстрагировали этилацетатом (2×10 мл). Объединенные органические вытяжки промывали 20%-м водным раствором Na_2CO_3 (3×10 мл), 8 N водным раствором HCl (3×10 мл) и водой (3×10 мл), затем сушили MgSO_4 и фильтровали. Раствор упаривали, остаток перекристаллизовывали из смеси эфира с гептаном. Выход 1-нитрозоадамантина 1.6 г (30%), бесцветные кристаллы, т. пл. $150\text{--}151^\circ\text{C}$. Объединенные кислые экстракты подщелачивали NaOH до pH 9–10, экстрагировали эфиром (2×10 мл). Экстракты упаривали, сушили MgSO_4 , фильтровали и упаривали. Остаток перекристаллизовывали из смеси хлористого метилена с гептаном и получали 2.9 г (58%) исходного 1-аминоадамантина.

2- $\{N\text{-}[(3s, 5s, 7s)\text{-Адамантил-1}]\text{-N-оксиламино}\}$ -4,4,5,5-тетраметил-4,5-дигидро-1*H*-имидазол-3-оксид-1-оксил **TD3**. К интенсивно перемешиваемому при $-70\text{--}-80^\circ\text{C}$ раствору 4,4,5,5-тетраметил-4,5-дигидро-1*H*-имидазол-3-оксид-1-оксила (314 мг, 2.0 ммоль) в сухом ТГФ (20 мл) прибавляли 1.0 М раствор $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$ в гептане (2.2 мл, 2.2 ммоль) в атмосфере аргона. Реакционную смесь перемешивали при -80°C в течение 25 мин, после чего к ней прибавляли раствор 1-нитрозоадамантина (363 мг, 2.2 ммоль) в сухом ТГФ (5 мл). Охлаждение прекращали и, после того как температура реакционной смеси достигала комнатной, к ней последовательно прибавляли концентрированный водный раствор NH_4Cl (5 мл), воду (20 мл) и CH_2Cl_2 (50 мл). Органический слой отделяли, водный экстрагировали CH_2Cl_2 (3×20 мл). Объединенные органические растворы сушили MgSO_4 и фильтровали. Фильтрат охлаждали, прибавляли к нему MnO_2 (400 мг, 4.6 ммоль). Реакционную смесь перемешивали в течение 10 мин, фильтровали, упаривали в вакууме. Полученный остаток хроматографировали на колонке с SiO_2 (элюент – этилацетат). Фракцию винного цвета упаривали, остаток перекристаллизовывали из смеси гептана с CH_2Cl_2 . Выход 160 мг (25%), кристаллы винно-коричневого цвета, имеющие форму параллелепипеда, разлагаются при нагревании выше $130\text{--}140^\circ\text{C}$; $R_f = 0.85$ (этилацетат), $R_f = 0.17$ (CHCl_3). ИК (KBr, ν , cm^{-1}): 2928, 2912, 2888, 2858, 1730, 1457, 1422, 1376, 1290, 1275, 1221, 1177, 1134, 1111, 1074, 1044, 985, 971, 937, 868, 816, 736, 670, 541. Масс-спектр, m/z : 322.2130 [$\text{M} + \text{H}$] $^+$; вычислено для $\text{C}_{17}\text{H}_{28}\text{N}_3\text{O}_3^+$: 322.2125. Найдено, %: С, 63.9; Н, 8.4; N, 13.0. Вычислено для $\text{C}_{17}\text{H}_{27}\text{N}_3\text{O}_3$, %: С, 63.5; Н, 8.5; N, 13.1.

Циклическая вольтамперометрия. Приготовление раствора соединения **TD3** и все измерения проводили в сухом перчаточном боксе в атмосфере аргона и показателями влажности и кислорода, не превышающими 2 м. д. Электрохимические испытания бирадикала, растворенного в фоновом электролите, проводили в стандартной трехэлектродной стеклянной ячейке при скоростях развертки потенциала $0.05\text{--}1$ В с^{-1} . Рабочим электродом служил стеклоуглеродный дисковый электрод с диаметром диска 1.7 мм. Перед использованием поверхность электрода полировали наждачной бумагой и затем пастой ГОИ до достижения зеркального блеска. В качестве вспомогательного электрода выступала платиновая проволока, прокаленная в пламени газовой горелки для удаления с поверхности оксидов и других возможных загрязнений. Потенциалы изучаемых процессов измеряли относительно электрода сравнения, представляющего собой серебряную проволоку, покрытую слоем хлорида серебра, отде-

Таблица 3. Кристаллографические данные

Брутто-формула	$C_{17}H_{27}N_3O_3$	
Молекулярная масса	321.41	
Температура эксперимента, К	100.0(1)	
Длина волны, Å	1.54184	
Сингония	Моноклинная	
Пространственная группа	Pn	
Параметры кристаллической решетки	$a = 6.29632(5)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 12.33545(11)$ Å	$\beta = 93.3234(7)^\circ$
	$c = 10.97899(8)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Объем, Å ³	851.282(12)	
Z	2	
Рассчитанная плотность, г · см ⁻³	1.254	
Коэффициент поглощения, мм ⁻¹	0.699	
$F(000)$	348	
Диапазон hkl-индексов	$-8 \leq h \leq 6, -15 \leq k \leq 15, -13 \leq l \leq 13$	
Кол-во собранных отражений	11500	
Кол-во независимых отражений	2888 [$R(\text{int}) = 0.0244$]	
Кол-во наблюдаемых отражений, [$I > 2\sigma(I)$]	2880	
GOOF	1.043	
Итоговые значения R -факторов [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0313, wR_2 = 0.0828$	
R -факторы (с учетом всего массива)	$R_1 = 0.0313, wR_2 = 0.0829$	
Остаточная электронная плотность, е Å ⁻³	0.266 and -0.218	

ленную от основного объема электролита электролитическим мостиком, заполненным раствором фонового электролита. Электрод сравнения калибровали относительно пары ферроцен/ферроцений ($E^0 = 0.400$ В относительно нормального водородного электрода). Фоновый электролит представлял собой 0.1 М раствор Bu_4NBF_4 (99%, Sigma Aldrich) в ацетонитриле ($\geq 99.9\%$, HPLC Gradient grade, Fisher Chemical) с содержанием воды не более 20 м. д., согласно титрованию по Карлу Фишеру при использовании титратора Mettler-Toledo Titrator C10SD.

СКВИД-магнетометрия. Магнетохимические измерения проводили на магнетометре MPMSXL (Quantum Design) в диапазоне 2–300 К, парамагнитную составляющую магнитной восприимчивости χ вычисляли с использованием констант Паскаля [40].

Рентгеноструктурное исследование. Рентгеноструктурный анализ монокристаллов бирадикала TD3 выполнен при 100 К на четырехкружном дифрактометре Rigaku Synergy S, оборудованном детектором NuPIX6000HE (каппа-геометрия, метод ω -сканирования) с использованием монохроматизированного CuK_α -излучения (табл. 2). Интенсивности отражений были установлены и полуэмпирически скорректированы с учетом погло-

щения излучения кристаллом в программе CrysAlisPro [41]. Структура расшифрована прямыми методами с помощью программы SHELXT [42] и уточнена МНК в полноматричном приближении по F^2 в программном пакете OLEX2 [43] с использованием программы SHELXL-2018 [44]. Все неводородные атомы уточнены в анизотропном приближении. Все атомы водорода были помещены в идеальные расчетные положения и уточнены с учетом относительных изотропных смещений.

Кристаллографические параметры и детали уточнения структур бирадикала TD3 приведены в табл. 2. Структурные данные депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 2191144, их можно получить по адресу deposit@ccdc.cam.ac.uk или http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).

ЭПР исследования. Спектр стационарного ЭПР бирадикала TD3 был получен в стекле толуола при 80 К на коммерческом спектрометре Bruker Elexsys E580 в X-диапазоне (9.73 ГГц) в условиях отсутствия микроволнового насыщения и модуляционного уширения. Моделирование спектра проводилось в среде EasySpin [45].

Квантово-химические расчеты. Для расчета параметров обменного взаимодействия ($\hat{H} = -2J\hat{S}_1\hat{S}_2$) использовали неограниченную по спину теорию функционала плотности нарушенной симметрии (BS-DFT) [46]. Параметр обменного взаимодействия J рассчитывали по формуле

$$J = -\frac{E_{\text{HS}} - E_{\text{LS}}}{\langle S^2 \rangle_{\text{HS}} - \langle S^2 \rangle_{\text{LS}}},$$

где E_{HS} — энергия высокоспинового состояния пары, а E_{LS} — энергия низкоспинового состояния нарушенной симметрии [47]. Все расчеты проведены с функционалом UB3LYP [48, 49] и базисным набором def2-TZVP [50]. Синглет-триплетное расщепление в бирадикале **TD3** ($E_{\text{ST}} = 2J$) и расщепление между квинтетом, триплетом и синглетом в паре бирадикалов были также рассчитаны методом CASSCF [51] и CASSCF/NEVPT2 [52, 53] с тем же базисным набором. Все расчеты проводили с использованием пакета программ Orca 5.0.3 [54] для геометрии бирадикала **TD3** и пары бирадикалов, полученной методом рентгеноструктурного анализа.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов в финансовой или какой-либо иной сфере.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Hicks R.G. (Ed.) *Stable Radicals: Fundamentals and Applied Aspects of Odd-Electron Compounds*. Chichester: John Wiley and Sons, 2010. 606 p. <https://doi.org/10.1002/9780470666975>
- Ouari O., Gimes D. (Eds.) *Nitroxides: Synthesis, Properties and Applications*. London: Royal Society of Chemistry, 2021. 592 p. <https://doi.org/10.1039/9781788019651>
- Likhtenshtein G.I. Nitroxides. Brief History, Fundamentals, and Recent Developments. In: *Springer Series in Materials Science*. Hull R., Jagadish C., Kawazoe Yo., Kruzic J., Osgood R.M., Parisi J., Pohl U.W., Seong T.-Ye., Uchida S., Wang Z.M. (Eds.). Cham: Springer, 2020. V. 292. 316 p. <https://doi.org/10.1007/978-3-030-34822-9>
- Kumar S., Kumar Yo., Keshri S.K., Mukhopadhyay P. // *Magnetochemistry* 2016. V. 2. № 4. P. 42. <https://doi.org/10.3390/magnetochemistry2040042>
- Studer A., Tebben L. // *Angew. Chem., Int. Ed.* 2011. V. 50. № 22. P. 5034–5068. <https://doi.org/10.1002/anie.201002547>
- Veciana J., Arçon D., Deumal M., Inoue K., Kinoshita M., Novoa J.J., Palacio F., Prassides K., Rawson J.M., Rovira C. (Eds.) *Structure and Bonding in π -Electron Magnetism*. Heidelberg: Springer Berlin, 2001. 208 p. <https://doi.org/10.1007/3-540-44684-2>
- Tretyakov E.V., Ovcharenko V.I., Terent'ev A.O., Krylov I.B., Magdesieva T.V., Mazhukin D.G., Gritsan N.P. // *Russ. Chem. Rev.* 2022. V. 91. № 2. <https://doi.org/10.1070/RCR5025>
- Baumgarten M. High Spin Molecules Directed Towards Molecular Magnets. In: *EPR of Free Radicals in Solids. Trends in Methods and Applications*. Lund A., Shiotani M. (Eds.). MA: Springer, 2003. P. 491–528. https://doi.org/10.1007/978-1-4757-5166-6_12
- Rajca A. Magnetism of Nitroxides. In: *Nitroxides: Synthesis, Properties and Applications*. Ouari O., Gimes D. (Eds.). London: Royal Society of Chemistry, 2021. P. 359–391. <https://doi.org/10.1039/9781788019651-00359>
- Abe M. // *Chem. Rev.* 2013. V. 113. № 9. P. 7011–7088. <https://doi.org/10.1021/cr400056a>
- Baumgarten M. High Spin Organic Molecules. In: *Materials and Energy. World Scientific Reference on Spin in Organics*. Miller J.S. (Ed.). Singapore: World Scientific Publishing Co Pte Ltd, 2018. V. 4. P. 1–93. https://doi.org/10.1142/9789813230200_0001
- Chupakhin O.N., Utepova I.A., Varaksin M.V., Tretyakov E.V., Romanenko G.V., Stass D.V., Ovcharenko V.I. // *J. Org. Chem.* 2009. V. 74. № 7. P. 2870–2872. <https://doi.org/10.1021/jo900085s>
- Suzuki S., Nakamura F., Naota T. // *Org. Lett.* 2020. V. 22. № 4. P. 1350–1354. <https://doi.org/10.1021/acs.orglett.9b04655>
- Suzuki S., Nakamura F., Naota T. // *Mater. Chem. Front.* 2018. V. 2. № 3. P. 591–596. <https://doi.org/10.1039/C7QM00565B>
- Tanimoto R., Suzuki S., Kozaki M., Okada K. // *Chem. Lett.* 2014. V. 43. № 5. P. 678–680. <https://doi.org/10.1246/cl.131162>
- Tretyakov E.V., Tolstikov S.E., Romanenko G.V., Bogomyakov A.S., Cherkasov V.K., Stass D.V., Ovcharenko V.I. // *Russ. Chem. Bull.* 2011. V. 60. № 11. P. 2325–2330. <https://doi.org/10.1007/s11172-011-0356-8>
- Zhivetyeva S.I., Zayakin I.A., Bagryanskaya I.Yu., Zaytseva E.V., Bagryanskaya E.G., Tretyakov E.V. // *Tetrahedron.* 2018. V. 74. № 28. P. 3924–3930. <https://doi.org/10.1016/j.tet.2018.05.075>
- Tanimoto R., Suzuki S., Kozaki M., Kanzaki Y., Shiomi D., Sato K., Takui T., Tanaka R., Okada K. // *Chemistry-Select.* 2020. V. 5. № 36. P. 11170–11176. <https://doi.org/10.1002/slct.202002927>
- Tolstikov S.E., Tretyakov E.V., Gorbunov D.E., Zhurko I.F., Fedin M.V., Romanenko G.V., Bogomyakov A.S., Gritsan N.P., Mazhukin D.G. // *Chem. Eur. J.* 2016. V. 22. № 41. P. 14598–14604. <https://doi.org/10.1002/chem.201602049>
- Varaksin M.V., Tretyakov E.V., Utepova I.A., Romanenko G.V., Bogomyakov A.S., Stass D.V., Sagdeev R.Z., Ovcharenko V.I., Chupakhin O.N. // *Russ. Chem. Bull.* 2012. V. 61. № 7. P. 1469–1473. <https://doi.org/10.1007/s11172-012-0190-7>
- Ovcharenko V.I., Chupakhin O.N., Kovalev I.S., Tretyakov E.V., Romanenko G.V., Stass D.V. // *Russ. Chem. Bull.* 2008. V. 57. № 10. P. 2227–2229. <https://doi.org/10.1007/s11172-008-0309-z>
- Chupakhin O.N., Tretyakov E.V., Utepova I.A., Varaksin M.V., Romanenko G.V., Bogomyakov A.S., Veber S.L., Ovcharenko V.I. // *Polyhedron.* 2011. V. 30. № 4.

- P. 647–653.
<https://doi.org/10.1016/j.poly.2010.11.029>
23. Gurskaya L., Rybalova T., Beregovaya I., Zaytseva E., Kazantseva M., Tretyakov E.V. // *J. Fluor. Chem.* 2020. V. 237. P. 109613.
<https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2020.109613>
24. Tretyakov E.V., Uteпова I.A., Varaksin M.V., Tolstikov S.E., Romanenko G.V., Bogomyakov A.S., Stass D.V., Ovcharenko V.I., Chupakhin O.N. // *Arcivoc.* 2011. № 8. P. 76–98.
<https://doi.org/10.3998/ark.5550190.0012.806>
25. Tretyakov E.V., Fedyushin P.A., Panteleeva E.V., Stass D.V., Bagryanskaya I.Yu., Beregovaya I.V., Bogomyakov A.S. // *J. Org. Chem.* 2017. V. 82. № 8. P. 4179–4185.
<https://doi.org/10.1021/acs.joc.7b00144>
26. Fedyushin P., Panteleeva E., Bagryanskaya I., Maryunina K., Inoue K., Stass D., Tretyakov E. // *J. Fluor. Chem.* 2019. V. 217. P. 1–7.
<https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2018.10.016>
27. Fedyushin P., Gurskaya L., Panteleeva E., Koshcheev B., Maksimov A., Rybalova T.V., Zaytseva E., Tretyakov E. // *Fluorine Notes.* 2019. V. 123. P. 7–8.
<https://doi.org/10.17677/fn20714807.2019.02.04>
28. Suzuki S., Furui T., Kuratsu M., Kozaki M., Shiomi D., Sato K., Takui T., Okada K. // *J. Am. Chem. Soc.* 2010. V. 132. № 45. P. 15908–15910.
<https://doi.org/10.1021/ja107769z>
29. Tretyakov E.V., Tolstikov S.E., Romanenko G.V., Bogomyakov A.S., Stass D.V., Maryasov A.G., Gritsan N.P., Ovcharenko V.I. // *Russ. Chem. Bull.* 2011. V. 60. № 12. P. 2608–2612.
<https://doi.org/10.1007/s11172-011-0400-8>
30. Misochko E.Ya., Korchagin D.V., Akimov A.V., Masitov A.A., Tolstikov S.E., Tretyakov E.V., Ovcharenko V.I. // *J. Phys. Chem. A.* 2013. V. 117. № 33. P. 8065–8072.
<https://doi.org/10.1021/jp405572n>
31. Tsujimoto H., Suzuki S., Kozaki M., Shiomi D., Sato K., Takui T., Okada K. // *Chem. Asian J.* 2019. V. 14. № 10. P. 1801–1806.
<https://doi.org/10.1002/asia.201801615>
32. Tolstikov S., Tretyakov E., Fokin S., Suturina E., Romanenko G., Bogomyakov A., Stass D., Maryasov A., Fedin M., Gritsan N., Ovcharenko V. // *Chem. Eur. J.* 2014. V. 20. № 10. P. 2793–2803.
<https://doi.org/10.1002/chem.201302681>
33. Shundrin L.A., Irtegovа I.G., Vasilieva N.V., Tretyakov E.V., Zueva E.M., Ovcharenko V.I. // *Tetrahedron Lett.* 2015. V. 56. № 10. P. 1207–1210.
<https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2015.01.134>
34. Kumagai T., Suzuki S., Kanzaki Yu., Shiomi D., Sato K., Takui T., Tanaka R., Okada K., Kozaki M. // *Chemistry Lett.* 2022. V. 51. № 4. P. 458–460.
<https://doi.org/10.1246/cl.220021>
35. Bard A.J., Faulkner L.R. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, 2nd Edition. New York: John Wiley and Sons, NY, 2001. 864 p.
36. Tretyakov E.V., Ovcharenko V.I. // *Russ. Chem. Rev.* 2009. V. 78. № 11. P. 971–1012.
<https://doi.org/10.1070/rc2009v078n11abeh004093>
37. Spackman P.R., Turner M.J., McKinnon J.J., Wolff S.K., Grimwood D.J., Jayatilaka D., Spackman M.A. // *J. Appl. Cryst.* 2021. V. 54. № 3. P. 1006–1011.
<https://doi.org/10.1107/S1600576721002910>
38. Bleaney B., Bowers K.D. // *Proc. Roy. Soc.* 1952. V. 214. P. 451–465.
<https://doi.org/10.1098/rspa.1952.0181>
39. Greer M.L., Sarker H., Mendicino M.E., Blackstock S.C. // *J. Am. Chem. Soc.* 1995. V. 117. № 42. P. 10460–10467.
<https://doi.org/10.1021/ja00147a007>
40. Carlin R.L. *Magnetochemistry*. Berlin: Springer-Verlag, 1986. 339 p.
<https://doi.org/10.1007/978-3-642-70733-9>
41. CrysAlisPro. Version 1.171.41. Rigaku Oxford Diffraction, 2021.
42. Sheldrick G.M. // *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.* 2015. V. 71. P. 3–8.
<https://doi.org/10.1107/S2053273314026370>
43. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J., Howard J.A.K., Puschmann H. // *J. Appl. Cryst.* 2009. V. 42. № 2. P. 339–341.
<https://doi.org/10.1107/S0021889808042726>
44. Sheldrick G.M. // *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* 2015. V. 71. P. 3–8.
<https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>
45. Stoll S., Schweiger A. // *J. Magn. Reson.* 2006. V. 178. P. 42–55.
<https://doi.org/10.1016/j.jmr.2005.08.013>
46. Nudlemann L., Case D.A., Mouesca J.M. // *Coord. Chem. Rev.* 1995. V. 144. P. 199–244.
[https://doi.org/10.1016/0010-8545\(95\)07011-L](https://doi.org/10.1016/0010-8545(95)07011-L)
47. Soda T., Kitagawa Y., Onishi T., Takano Y., Shigeta Y., Nagao H., Yoshioka Y., Yamaguchi K. // *Chem. Phys. Lett.* 2000. V. 319. № 3–4. P. 223–230.
[https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(00\)00166-4](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(00)00166-4)
48. Becke A.D. // *J. Chem. Phys.* 1993. V. 98. № 7. P. 5648–5652.
<https://doi.org/10.1063/1.464913>
49. Lee C., Yang W., Parr R.G. // *Phys. Rev. B.* 1988. V. 37. № 2. P. 785–789.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.37.785>
50. Weigend F., Ahlrichs R. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2005. V. 7. № 18. P. 3297–3305.
<https://doi.org/10.1039/B508541A>
51. Frisch M., Ragazos I.N., Robb M.A., Schlegel B.H. // *Chem. Phys. Lett.* 1992. V. 189. № 6. P. 524–528.
[https://doi.org/10.1016/0009-2614\(92\)85244-5](https://doi.org/10.1016/0009-2614(92)85244-5)
52. Andersson K., Malmqvist P.A., Roos B.O. // *J. Chem. Phys.* 1992. V. 96. № 2. P. 1218–1226.
<https://doi.org/10.1063/1.462209>
53. Angeli C., Cimiraglia R., Evangelisti S., Leininger T., Malrieu J.P. // *J. Chem. Phys.* 2001. V. 114. № 23. P. 10252–10264.
<https://doi.org/10.1063/1.1361246>
54. Neese F. // *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.* 2017. V. 8. e1327.
<https://doi.org/10.1002/wcms.1327>

ADAMANTYL-SUBSTITUTED TRIPLET DIRADICAL: SYNTHESIS, STRUCTURE, REDOX AND MAGNETIC PROPERTIES

M. V. Mikhailova^a, E. M. Dudko^{a,b}, D. I. Nasyrova^a, A. Ya. Akyeva^a, M. A. Syroeshkin^a, A. S. Bogomyakov^c, N. A. Artyukhova^c, M. V. Fedin^c, D. E. Gorbunov^d, N. P. Gritzan^d, E. V. Tretyakov^{a,#}, Academician of the RAS V. I. Ovcharenko^{a,c}, and Academician of the RAS M. P. Egorov^a

^a*N.D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry of the Russian Academy of Sciences, 119991 Moscow, Russian Federation*

^b*National Research University Higher School of Economics, 101000 Moscow, Russian Federation*

^c*Institute "International Tomographic Center", Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, 630090 Novosibirsk, Russian Federation*

^d*V.V. Voevodsky Institute of Chemical Kinetics and Combustion, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, 630090 Novosibirsk, Russian Federation*

[#]*E-mail: tretyakov@ioc.ac.ru*

A stable diradical, 2- $\{N-[(3s,5s,7s)\text{-adamantyl-1}]-N\text{-oxylamino}\}$ -4,4,5,5-tetramethyl-4,5-dihydro-1*H*-imidazole-3-oxide-1-oxyl, which is a heteroatomic analogue of trimethylenemethane, was synthesized *via* an interaction of lithiated 4,4,5,5-tetramethyl-4,5-dihydro-1*H*-imidazole-3-oxide-1-oxyl with 1-nitrosoadamantane, followed by oxidation of the intermediate hydroxylamine. According to X-ray diffraction data, the value of the dihedral angle between the planes of paramagnetic fragments in the paramagnet is close to 60°. Magnetochemical measurements have shown that the energy gap between the triplet and singlet states ($2J/k_B$; $H = -2JS_{1/2} \cdot S_{1/2}$) in the diradical is 880 K. The EPR spectrum of the diradical is modeled using the parameters: $S = 1$, $g_{xx} = 2.007$, $g_{yy} = 2.005$, $g_{zz} = 2.006$, $D = 825$ MHz, $E = 60$ MHz. According to the data of cyclic voltammetry in the anodic region, the diradical undergoes electrochemical oxidation at potentials of 0.79, 1.63, 1.89, and 2.25 V, the first process being chemically and electrochemically reversible. In the cathode region, the diradical is reduced quasi-reversibly at -1.18 and irreversibly at -2.59 V.

Keywords: adamantane derivatives, stable organic radicals, nitronyl nitroxides, triplet diradicals, trimethylenemethane topology, exchange interaction

УДК 544.653

ЭЛЕКТРОАКТИВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПАЛЛАДИЯ ДЛЯ ЭКОЛОГИЧЕСКОГО КАТАЛИЗА[§]

© 2022 г. Н. А. Фаддеев¹, А. Б. Куриганова¹, И. Н. Леонтьев², Н. В. Смирнова^{1,*}

Поступило 01.07.2022 г.

После доработки 01.09.2022 г.

Принято к публикации 12.09.2022 г.

Предложен и обоснован способ получения электроактивных материалов на основе палладия путем электрохимического диспергирования палладия под действием переменного импульсного тока. Методами термогравиметрии, UV-vis-спектроскопии, рентгенофлуоресцентного и рентгенофазового анализов, просвечивающей электронной микроскопии исследовано влияние природы электролита на состав и микроструктурные характеристики палладийсодержащих катализаторов. Рассмотрена совокупность наиболее вероятных химических и электрохимических процессов, протекающих при воздействии переменного импульсного тока и обуславливающих формирование наноразмерных частиц Pd и PdO. Исследовано влияние параметров синтеза и природы электролита на активность полученных катализаторов. Показано, что электрокаталитическая активность Pd–PdO/C-материалов в реакции окисления этанола в щелочной среде определяется наличием оксидной фазы в составе катализатора и размером частиц палладия – она максимальна для материалов с незначительным преобладанием PdO и размерами частиц палладия более 10 нм. Для процесса окисления муравьиной кислоты в кислой среде более активными оказались катализаторы с минимальным содержанием оксидной фазы, что обусловлено различиями механизмов окисления муравьиной кислоты и этанола.

Ключевые слова: палладий, электрокатализ, топливные элементы, электрохимическое диспергирование, этанол, муравьиная кислота

DOI: 10.31857/S2686953522600441

ВВЕДЕНИЕ

Катализаторы на основе палладия широко применяются в органической химии [1]. Каталитической активностью обладают как чистый (металлический палладий) Pd⁰ [2], соли палладия [3], так и различные комплексы на основе Pd [4]. В электрохимии палладий представляет интерес, в первую очередь, благодаря способности сорбировать большие объемы водорода и формировать стабильные оксидные формы, а также высокой эффективности в качестве катализатора электролитического получения водорода [5]. Кроме того, в электрохимии органических соединений наночастицы Pd, осажденные на поверхность инерт-

ного носителя, известны как катализаторы процессов электроокисления метанола, этанола, муравьиной кислоты (МК), не уступающие по своей эффективности традиционному для этих процессов катализатору – платине [6–8]. Материалы на основе наночастиц PdO или Pd–PdO, нанесенные на оксиды металлов, интенсивно исследуются в качестве катализаторов для окисления CO [9] и метана [10], а также сенсоров на CO [11], водород [12], метан [13], пероксид водорода [14] и т.д.

В связи с развитием технологий водородной энергетики все больший интерес вызывают топливные элементы (ТЭ) с прямым окислением жидкого топлива. Одним из перспективных топлив является этанол, характеризующийся высокой плотностью энергии (5100–5800 Вт час л⁻¹), простотой хранения и транспортировки [15–17]. Кроме того, этанол является возобновляемым топливом, технологии получения которого из растительного сырья уже развиты. Однако этанол трудно окисляется в кислых средах, поэтому этанольные топливные элементы с протонообменной полимерной мембраной характеризуются относительно низкими удельными параметрами. В щелочной среде перенапряжение окисления

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

¹ Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) им. М.И. Платова, 346428 Новочеркасск, Россия

² Южный федеральный университет, 344090 Ростов-на-Дону, Россия

*E-mail: smirnova_nv@mail.ru

этанола существенно ниже, что обуславливает большую эффективность использования этанола в щелочных топливных элементах [18].

Не менее интересны топливные элементы прямого окисления муравьиной кислоты, которые имеют более высокое напряжение разомкнутой цепи (1.450 В), по сравнению с водородными (1.229 В) и метанольными (1.190 В) топливными элементами. Несмотря на то что плотность энергии муравьиной кислоты ($1725 \text{ Вт час л}^{-1}$) составляет только $1/3$ соответствующей величины для метанола ($4780 \text{ Вт час л}^{-1}$), в качестве топлива можно использовать высококонцентрированные растворы муравьиной кислоты, например, 15–20 М (70 мас. %), тогда как при окислении метанола используют более разбавленные растворы (до 3 М). Более низкий кроссовер муравьиной кислоты через мембрану и более высокие скорости электроокисления муравьиной кислоты, по сравнению с метанолом, обуславливают все нарастающий интерес к использованию муравьиной кислоты в топливных элементах.

Вне зависимости от типа ТЭ и используемого топлива все еще не решенным вопросом остается создание активных и устойчивых к отравлению и деградации катализаторов. Наиболее широко исследуются системы на основе платины [19], но для электроокисления этанола в щелочной среде [20] и муравьиной кислоты в кислой [21] катализаторы на основе палладия проявляют высокую активность и могут служить перспективной заменой Pt.

Как правило, методы получения наноструктур на основе наночастиц Pd основаны на подходе “снизу–вверх”, когда простые элементы (атомы, ионы или молекулы соединений-предшественников Pd) формируют системы со сложной структурой [22–24]. Для подавления дальнейшего роста и агломерации частиц Pd в процессе синтеза используются стабилизаторы дисперсности и структурообразующие агенты, которые могут загрязнять конечные каталитические материалы на основе наночастиц Pd. В качестве альтернативы традиционным химическим методам синтеза все чаще рассматриваются физические методы, основанные на лазерной абляции [25, 26]. Они являются одностадийными, не предполагают использования растворов химических реагентов и обеспечивают, как правило, достаточно равномерное распределение активных компонентов на поверхности катализатора, но не позволяют управлять структурой образующихся частиц.

Электрохимическое диспергирование металлов под действием переменного импульсного тока является эффективным методом синтеза наноструктур на основе наночастиц благородных металлов и оксидов металлов [27–30]. Данный подход к синтезу наноструктур характеризуется

простотой технологического оформления, высокой скоростью получения конечного продукта, отсутствием необходимости использования поверхностно-активных веществ (ПАВ), добавляемых с целью предотвращения агломерации активных частиц, и применения органических растворителей для удаления ПАВ. Понимание фундаментальных основ процесса электрохимического диспергирования металлов позволило бы направленно влиять на микроструктурные и кристаллографические характеристики частиц благородных металлов и получать высокоэффективные каталитические системы с регулируемыми функциональными свойствами.

Ранее была показана возможность получения катализатора на основе палладия методом электрохимического диспергирования металлов под действием переменного импульсного тока в 2 М растворе NaCl [31]. В настоящей работе мы исследуем влияние природы электролита на состав и микроструктурные характеристики палладийсодержащих катализаторов, а также влияние этих факторов на электрокаталитическую активность полученных катализаторов в реакции электроокисления этанола в щелочной и муравьиной кислоты в кислой средах.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для получения электроактивных материалов два Pd электрода одинаковой площади (10 см^2) помещали в суспензию углеродного носителя Vulcan XC-72 в водных растворах солей с одинаковой концентрацией хлорид-ионов: 2 М NaCl, 2 М KCl, 2 М LiCl, 1 М BaCl₂ или 1 М SrCl₂. На Pd-электроды подавали переменный импульсный ток (ПИТ), средняя по периоду плотность тока 1 А см^{-2} , коэффициент заполнения 0.25 (рис. 1а).

Синтез вели при постоянном перемешивании (300 об. мин^{-1}) и поддержании температуры электролита $45\text{--}50^\circ\text{C}$. Скорость диспергирования палладия определялась по убыли массы Pd-электродов после синтеза. Содержание металлической фазы в катализаторе регулировали продолжительностью синтеза, которая зависела от природы электролита. По окончании синтеза полученную суспензию катализатора фильтровали, многократно промывали бидистиллированной водой. Полученный катализатор сушили при 80°C до постоянной массы. Содержание палладия во всех материалах, определенное методом термогравиметрии с использованием термомикроанализатора STA 449 C Jupiter (Netzsch, Германия), составило $20 \pm 0.2\%$.

Исследование электролита после синтеза осуществляли методом UV-vis-спектроскопии с использованием спектрофотометра Shimadzu UV-1800 (Япония). Содержание ионов палладия в элект-

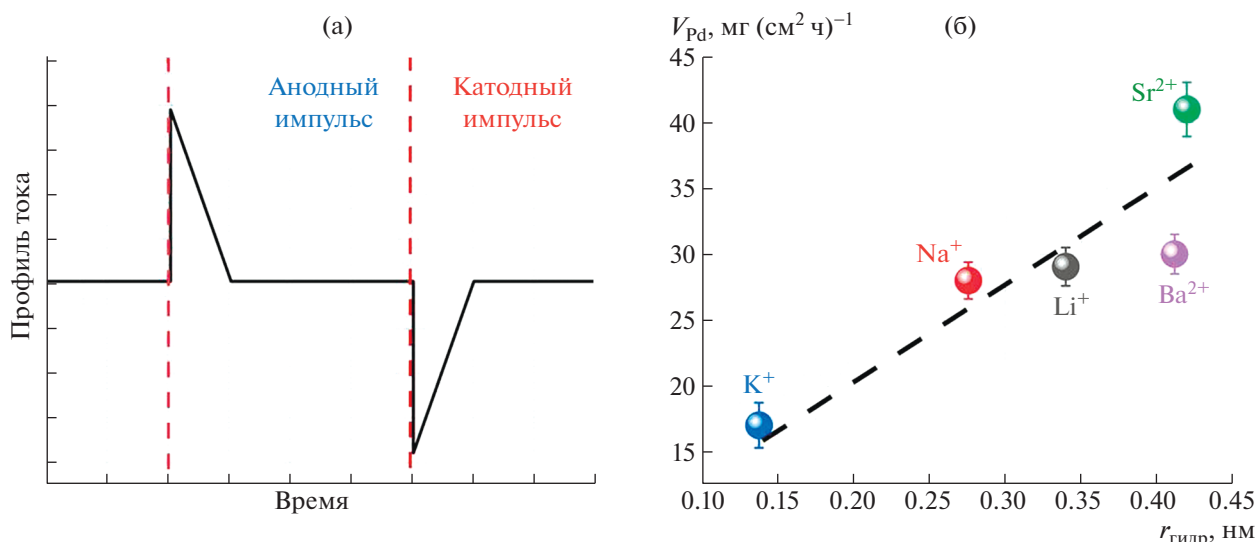


Рис. 1. Характер переменного импульсного тока, используемого для диспергирования (а), и зависимость скорости накопления продуктов электрохимического диспергирования Pd от радиуса гидратированного катиона электролита (б).

тролите после синтеза определяли методом рентгенофлуоресцентного анализа на спектрометре ARL QUANT'X (Швейцария).

Микроскопические исследования образцов катализаторов проводили с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМВР) (Hitachi).

Рентгеноструктурные исследования проводили на порошковом дифрактометре, работающим при 40 кВ/30 мА с использованием излучения $\text{CuK}_{\alpha_1, \alpha_2}$. Угловой диапазон $2\theta = 30^\circ\text{--}135^\circ$, скорость развертки $0.18 \text{ град. мин}^{-1}$, время накопления 5 с. Для определения функции инструментального разрешения использовали стандартный образец порошка LaB6 (NISTSRM660a). Структурные и микроструктурные характеристики синтезированного материала были получены с использованием метода уточнения Ритвельда с двумя наборами линейной комбинации сферических гармоник для класса Лауэ $4/m\bar{3}m$ (PdO) и $m\bar{3}m$ (Pd). Фон моделировался полиномом 6 степени.

Все электрохимические исследования проводили в стандартной трехэлектродной электрохимической ячейке с помощью потенциостата П-45-Х (Элинс, Россия). Все значения потенциала, приведенные в данной работе, представлены в шкале обратимого водородного электрода (О.В.Э.). Для проведения адсорбционных и поляризационных измерений на рабочий электрод наносили каталитические чернила, представляющие собой раствор изопропилового спирта и 10 мас. % раствора Nafion® DE-1020 (Du Pont) с взвешенным в нем катализатором [32]. Электрохимически активную (ЭХАП) площадь поверхности катализаторов определяли методом окислительной десорбции CO [32]. Исследование электрокатали-

тических свойств проводили в растворах $0.5 \text{ M C}_2\text{H}_5\text{OH} + 1 \text{ M NaOH}$ и $0.5 \text{ M HCOOH} + 0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ методом циклической вольтамперометрии в интервале потенциалов $0.05\text{--}1.3 \text{ В}$ (О.В.Э.).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Как было показано ранее [31], палладиевые электроды под действием переменного импульсного тока диспергируются с образованием наночастиц, которые непосредственно в процессе синтеза осаждаются на углеродный носитель Vulcan XC-72, удельная поверхность и структура пористости которого оптимальны для электрохимического применения в водных электролитах, что и обуславливает широкое использование этого материала в качестве носителя для катализаторов твердополимерных топливных элементов (ТПТЭ). Скорость накопления продуктов электрохимического диспергирования Pd зависит от состава электролита и возрастает с ростом размера гидратированного катиона электролита (рис. 1б).

Рентгенофазовый анализ полученных катализаторов показал, что палладий в них представлен двумя различными фазами — Pd и PdO (рис. 2а). Структурные характеристики фаз представлены в табл. 1. Параметры решетки для Pd и PdO соответствуют гранецентрированной кубической ячейке ($Fm\bar{3}m$) палладия и тетрагональной ячейке ($P4_2/mmc$) оксида палладия. Соотношения размеров D_{111} и D_{200} для Pd, D_{100} и D_{002} для PdO позволяют предположить, что частицы имеют симметричную, близкую к сферической форму и равномерно распределены по поверхности углеродного

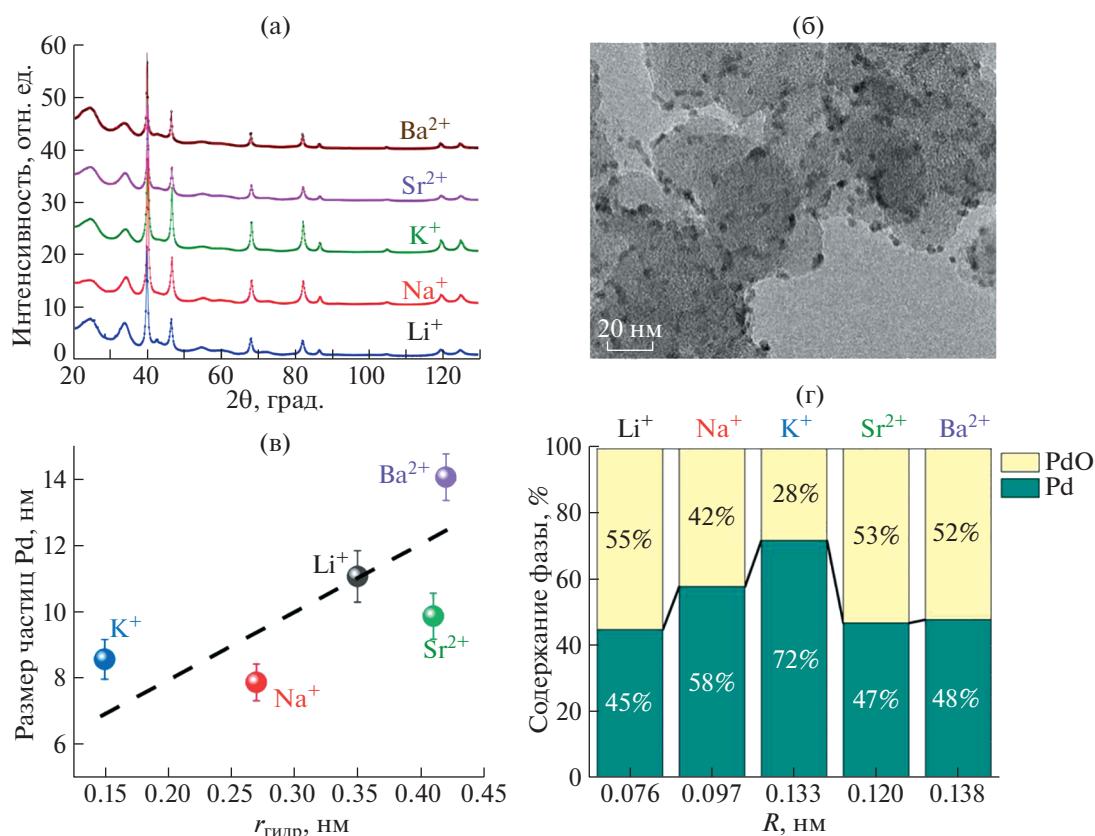


Рис. 2. Рентгенограммы синтезированных Pd-содержащих материалов (а); ПЭМВР изображения Pd–PdO/C–K (б); зависимость среднего размера частиц Pd (по результатам РФА) (в) и соотношения фаз Pd/PdO (г) от радиуса гидратированного катиона электролита.

носителя, что также хорошо видно на ПЭМВР-изображении (рис. 2б). Размеры частиц PdO не зависят от состава электролита при синтезе и составляют для всех полученных материалов 1.9 ± 0.2 нм. В противоположность им размеры частиц Pd возрастают с ростом радиуса гидратированного катиона от 7.9 для K⁺ до 14.2 нм для Ba²⁺ (рис. 2в). На основании имеющихся данных трудно предположить характер взаимодействия обеих фаз (отдельные частицы Pd и PdO или частицы со структурой ядро/оболочка). С ростом радиуса однозарядных катионов электролита содержание наночастиц палладия возрастает с 45 до 72% для Li⁺ и K⁺ соответственно. В присутствии двухзарядных катионов Sr²⁺ или Ba²⁺ содержание фаз практически одинаково вне зависимости от радиуса иона (рис. 2г).

Обсуждая возможный механизм формирования частиц Pd и PdO в растворах хлоридов металлов, следует учесть, что на электроды подается переменный импульсный ток, средняя по периоду плотность тока довольно высока 1 А см^{-2} (рис. 1а). Скважность тока составляет 25%, таким образом истинная плотность тока существенно больше. Это приводит к высокой скорости всех протекаю-

щих процессов и омическим потерям, что обуславливает и высокие потенциалы во время импульсов. Так, измеренные потенциалы в периоды анодных и катодных импульсов составляют более (+) 3.0 В и (–) 2.0 В соответственно. В ходе пауз после анодного и катодного импульсов устанавливаются значения 0.9–1.0 и 0.2–0.4 В соответственно.

Многочисленные исследования электроокисления Pd показывают, что это очень сложный процесс [33, 34]. Переход от металлического Pd к окисленным формам Pd происходит постепенно и включает несколько стадий, таких как адсорбция/десорбция анионов и катионов, взаимодействие молекул воды с поверхностью, образование поверхностных оксидов Pd^{II}, Pd^{IV} и Pd^{VI} и электрорастворение.

При потенциалах выше 1.45–1.5 В (О.В.Э.) на поверхности Pd формируется фазовый оксид PdO (уравнения (1), (2)). Установлено, что первой стадией процесса вне зависимости от pH среды является стадия формирования PdOH_{ads} (уравнение (1)):



Таблица 1. Результаты уточнения рентгенограмм Pd–PdO/C материалов, полученных в условиях нестационарного электролиза

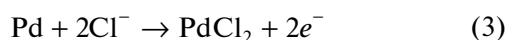
Образец	Pd–PdO/C–Li		Pd–PdO/C–Na		Pd–PdO/C–K		Pd–PdO/C–Sr		Pd–PdO/C–Ba	
	Pd	PdO	Pd	PdO	Pd	PdO	Pd	PdO	Pd	PdO
D_{av}^a , нм	8.57	2.1	7.9	1.9	11.11	2.1	9.86	1.8	14.15	1.8
ΔD_{av}^a , нм	2.14	0.62	1.4	0.41	1.99	0.41	1.78	0.54	2.61	0.27
D_{111}^a , нм	12.14		10.37		14.33		12.76		18.26	
D_{200}^a , нм	7.56		6.89		9.90		9.03		13.48	
D_{100}^a , нм				2.01		2.01		2.11		
D_{200}^a , нм				1.78		3.34		2.17		2.05
a^b , Å	3.8899	2.9893	3.8889	2.9764	3.8903	2.9765	3.8899	2.9785	3.8900	2.9676
c^b , Å		5.48179		5.45945		5.45855		5.47266		5.47097

^a Размер частиц фазы по соответствующему кристаллографическому направлению. ^b Параметры кристаллической решетки данной фазы.



При более высоких положительных потенциалах возможно образование оксида Pd^{IV}.

Электрорастворение палладия начинается при потенциалах выше 0.7–0.8 В (О.В.Э.), при этом в хлоридных электролитах оно сопровождается образованием комплексного иона [PdCl₄]²⁻ [35] (уравнения (3), (4)), который был зафиксирован нами в растворе электролита методом УФ-спектроскопии [31]:

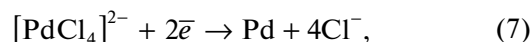


Во время анодного импульса также бурно протекает процесс электроокисления воды с выделением кислорода (уравнение (5)):

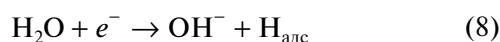


В период паузы, следующей за анодным импульсом ($E = 1.0$ В), по-видимому, продолжается формирование PdO.

В ходе катодного импульса ($E < -2$ В) протекают процессы восстановления оксидов и комплексных ионов палладия (уравнения (6), (7)):

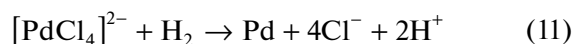
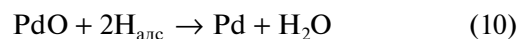


а также молекул воды с выделением водорода (уравнения (8), (9)).



Образование анионов OH⁻ приводит к увеличению рН электролита в приэлектродной области и, благодаря интенсивному перемешиванию, в межэлектродном пространстве до рН 8–8.5.

Образующиеся атомарный H_{алс} и молекулярный водород H₂ – чрезвычайно сильные восстановители, которые могут восстанавливать как PdO на поверхности электрода (уравнение (10)), так и комплексы [PdCl₄]²⁻ в приэлектродной области в растворе (уравнение (11)):



Учитывая высокую растворимость и скорость диффузии водорода в палладии, возможно образование гидридов PdH_n [36]. В период паузы после катодного импульса ($E = 0.4–0.6$ В) восстановление оксидов и комплексных ионов продолжается за счет сорбированного палладием водорода.

Таким образом, наночастицы палладия формируются как в приэлектродной области за счет восстановления водородом, так и на поверхности электрода. Бурно выделяющийся водород способствует отрыву частиц от поверхности, при этом отрываются не только восстановленные частицы, но и окисленные. Поэтому в составе полученных материалов присутствуют две фазы – Pd и PdO.

Кроме того, следует учитывать возможность реакции образования Cl₂, его растворение с образованием гипохлорита, а также его последующее химическое и электрохимическое окисление до хлората в анодный импульс. В катодный импульс

Таблица 2. Электрокаталитические свойства Pd–PdO/C материалов

Образец	Окисление СО			Этанол	МК
	E_{onset} , В (О.В.Э.)	E_p , В (О.В.Э.)	ЭХАП, $\text{м}^2 \text{г}^{-1}$ (Pd)	Ток при $E = 0.7$ В, мА см^{-2}	Ток при $E = 0.35$ В, мА см^{-2} ($\text{мА мг}_{\text{Pd}}^{-1}$)
Pd–PdO/C–Li	835	965	31.2	0.96	0.42 (516.4)
Pd–PdO/C–Na	859	1021	77.5	0.55	0.70 (732.5)
Pd–PdO/C–K	894	1005	52.5	0.66	0.66 (616.1)
Pd–PdO/C–Sr	876	987	48.9	0.46	0.44 (520.2)
Pd–PdO/C–Ba	853	968	29.5	0.85	0.3 (399.2)
Pd–PdO/C [40]	–	–	86.6	–	(794)
Pd/GRE ^a [41]	–	–	13.6	–	0.28
Pd/C [42]	–	–	–	–	41.0
Pd–C60 NRs [43]	–	–	–	0.71	–
Pd/C–ATO [44]	–	–	–	0.98	–

^a Графитовый стержневой электрод.

возможно электровосстановление этих ионов до хлорид-аниона.

Электрокаталитические свойства полученных материалов исследовались в реакциях окисления СО, этанола в щелочной и МК в кислой средах. Электрохимически активная площадь поверхности катализаторов, определенная методом окислительной десорбции СО (табл. 2), зависела от сочетания двух факторов – размера частиц палладия и его содержания (табл. 1), однако четкой корреляции не наблюдалось, что может быть обусловлено различной степенью агломерации частиц. Для процессов окисления СО и этанола в ряду полученных катализаторов наблюдается зависимость каталитической активности от размера частиц палладия. Она максимальна для материалов с частицами более 10 нм – Pd–PdO/C–Li и Pd–PdO/C–Ba – и снижается по мере уменьшения размера частиц для материалов, полученных в остальных электролитах. Так, потенциал начала окисления СО E_{onset} и потенциал максимума E_p на циклических вольтамперограммах (ЦВА) сдвинуты в катодную сторону (рис. 3, табл. 2). Для процесса окисления этанола наблюдается аналогичная закономерность (рис. 4а,б, табл. 2). Результаты согласуются с данными о снижении удельной каталитической активности по мере уменьшения размера наночастиц активной фазы катализатора ниже некоторого предельного размера, зависящего от природы катализатора и протекающего процесса [37, 38], так называемый “размерный эффект в катализе”.

Для процесса окисления МК максимальную активность проявляют катализаторы с меньшим содержанием оксидной фазы и синтезированные в растворах KCl и NaCl (рис. 4в, г, табл. 2).

Для объяснения полученных данных нужно учитывать различия в механизмах окисления СО и этанола, с одной стороны, и МК, с другой. Многочисленными исследованиями механизма окисления этанола на металлах группы платины установлено, что в процессе активно участвуют адсорбированные на поверхности электрода кислородсодержащие частицы, например PdOH_{ads} [8]. Поэтому наличие на поверхности катализатора гидрофильной оксидной фазы PdO облегчает адсорбцию активных кислородсодержащих частиц, что в общем случае снижает перенапряжение процесса. МК окисляется через активный слабо-связанный с поверхностью интермедиат, природа которого все еще обсуждается – формиат, адсорбированный в мостиковой форме HCOO_{ads} или слабо адсорбированные молекулы HCOOH. Подробный анализ работ, посвященных установлению механизма электроокисления МК, приведен в обзоре [39]. В этом процессе наличие оксидной фазы в составе катализатора оказывает негативное влияние. Вероятно поэтому катализаторы с меньшим содержанием PdO оказываются более активными в реакции окисления МК.

Полученные в этой работе материалы не уступают по активности материалам, полученным иными методами, а также материалам, содержащим оксидную фазу другой природы (TiO₂, Fe₂O₃, SnO и др.) (табл. 2), основным недостатком использования которых в ТЭ является возможность растворения этих оксидов в коррозионно-активной среде и тем самым отравления протонпроводящей мембраны катионами металлов, что неизбежно приводит к снижению характеристик ТЭ.

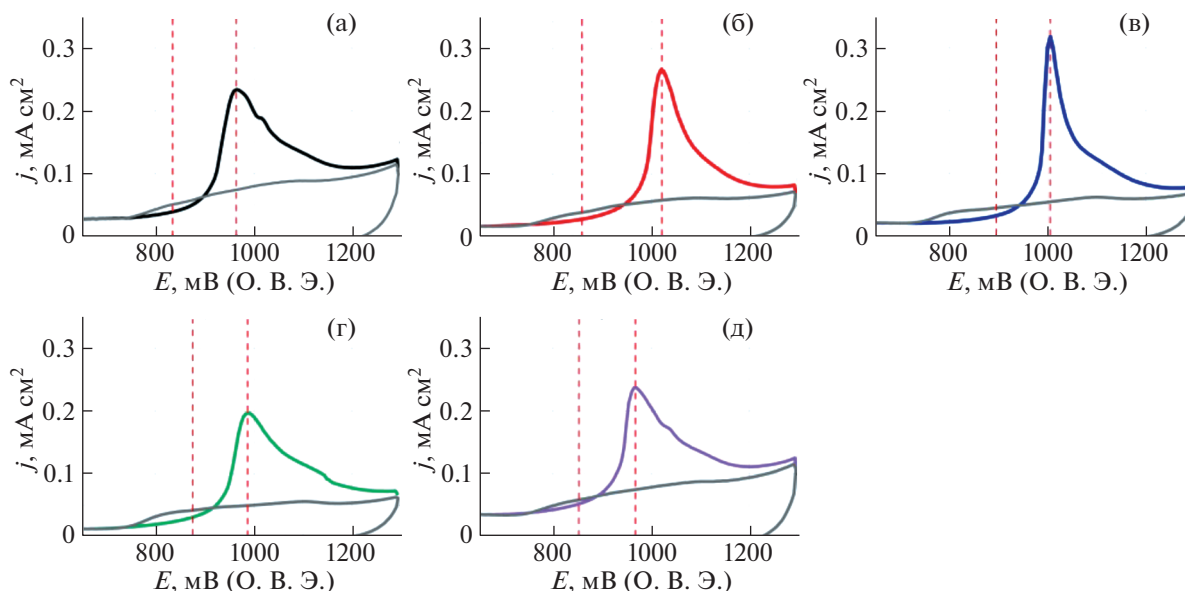


Рис. 3. Вольтамперограммы окисления, адсорбированного при потенциале 0.3 В СО на электродах Pd–PdO/C–Li (а); Pd–PdO/C–Na (б); Pd–PdO/C–K (в); Pd–PdO/C–Sr (г); Pd–PdO/C–Ba (д).

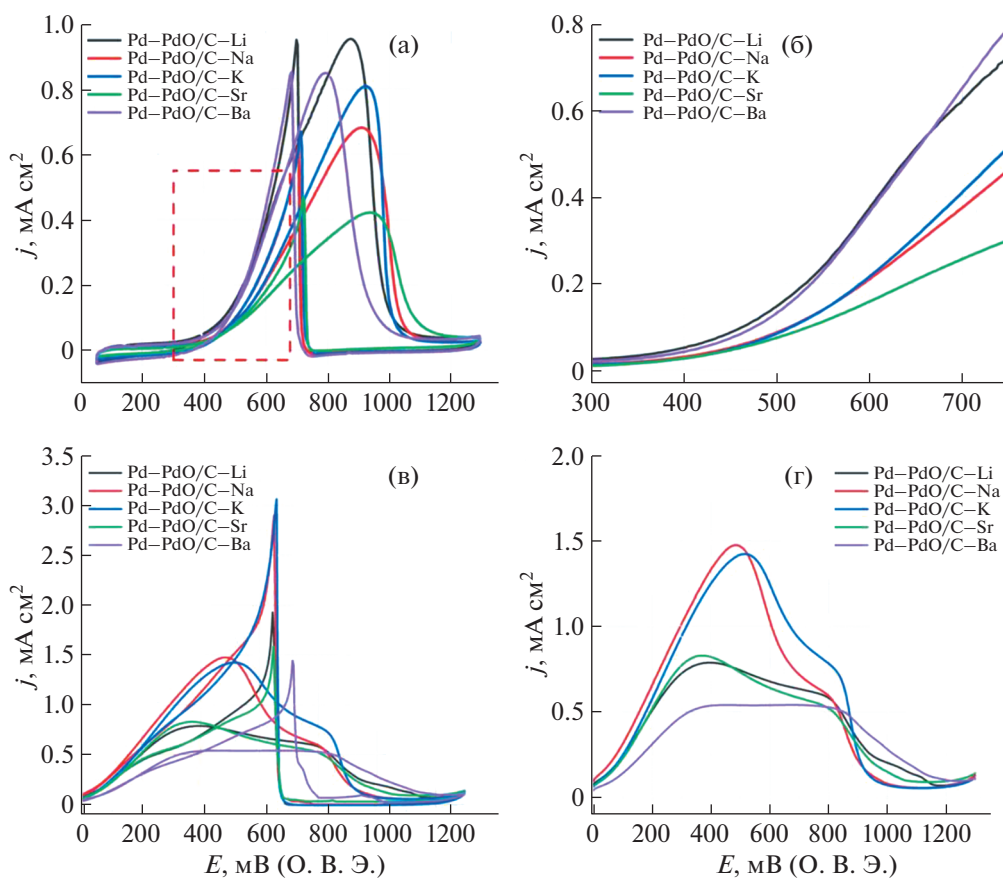


Рис. 4. ЦВА Pd–PdO/C катализаторов в 0.5 М С₂Н₅ОН + 1.0 М NaОН (а, б) и в 0.5 М НСООН + 0.5 М Н₂SO₄ (в, г); скорость развертки потенциала 20 мВ с⁻¹.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Обоснован способ получения электроактивных Pd–PdO/C-материалов путем электрохимического диспергирования палладиевых электродов под действием переменного импульсного тока. Варьирование состава электролита (хлоридов щелочных и щелочноземельных металлов) позволяет управлять составом и микроструктурными характеристиками фаз. Рассмотрена совокупность наиболее вероятных химических и электрохимических процессов, протекающих при воздействии переменного импульсного тока и обуславливающих формирование наноразмерных частиц Pd и PdO.

Установлено, что электрокаталитическая активность полученных материалов в реакции окисления этанола в щелочной среде определяется наличием оксидной фазы в составе катализатора и размером частиц палладия — она максимальна для материалов с незначительным преобладанием PdO и размерами частиц палладия более 10 нм. Для процесса окисления муравьиной кислоты в кислой среде более активными оказались катализаторы с меньшим содержанием оксидной фазы, что обусловлено различиями механизмов окисления МК и этанола.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена в рамках стратегического проекта “Системы водородной энергетики” Программы развития ЮРГПУ(НПИ) при реализации программы стратегического академического лидерства “Приоритет-2030”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Chernyshev V.M., Ananikov V.P. // ACS Catal. 2022. Т. 12. № 2. P. 1180–1200. <https://doi.org/10.1021/acscatal.1c04705>
2. Wang J., Chen H., Hu Z., Yao M., Li Y. // Catal. Rev. – Sci. Eng. 2015. Т. 57. № 1. P. 79–144. <https://doi.org/10.1080/01614940.2014.977059>
3. Chen C.S., Wan J.H., Yeo B.S. // J. Phys. Chem. A. 2015. Т. 119. № 48. P. 26875–26882. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b09144>
4. Grünwald A., Orth N., Scheurer A., Heinemann F.W., Pöthig A., Mun D. // Angew. Chem., Int. Ed. 2018. Т. 57. № 49. P. 16228–16232. <https://doi.org/10.1002/anie.201809152>
5. Sarkar S., Peter S.C. // Inorg. Chem. Front. 2018. Т. 5. № 9. P. 2060–2080. <https://doi.org/10.1039/C8QI00042E>
6. Ong B.C., Kamarudin S.K., Basri S. // Int. J. Hydrog. Energy. 2017. Т. 42. № 15. P. 10142–10157. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.01.117>
7. Calderón Gómez J.C., Moliner R., Lázaro M.J. // Catalysts. 2016. Т. 6. № 9. P. 130. <https://doi.org/10.3390/catal6090130>
8. Wang Y., Zou S., Cai W.B. // Catalysts. 2015. Т. 5. № 3. P. 1507–1534. <https://doi.org/10.3390/catal5031507>
9. Bratan V., Munteanu C., Hornoiu C., Vasile A., Papa F., State R., Preda S., Culița D., Ionescu N.I. // Appl. Catal. B: Environmental. 2017. Т. 207. P. 166–173. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.02.017>
10. Nilsson J., Carlsson P.A., Martín N.M., Adams E.C., Agostini G., Grönbeck H., Skoglundh M. // J. Catal. 2017. Т. 356. P. 237–245. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2017.10.018>
11. Wang C., Zhao P., Liu S. // Phys. Status Solidi A. 2015. Т. 212. № 8. P. 1789–1794. <https://doi.org/10.1002/pssa.201431892>
12. Lupan O., Postica V., Hoppe M., Wolff N., Polonskyi O., Pauporté T., Viana B., Majerus O., Kienle L., Faypel F., Adelung R. // Nanoscale. 2018. Т. 10. № 29. P. 14107–14127. <https://doi.org/10.1039/C8NR03260B>
13. Li L., Li G., Yuan Y. // RSC Advances. 2015. Т. 5. № 6. P. 4586–4591. <https://doi.org/10.1039/C4RA12800A>
14. Zhang Y., Yang W., Wang Y., Jia J., Wang J. // Mikrochim. Acta. 2013. Т. 180. № 11. P. 1085–1091. <https://doi.org/10.1007/s00604-013-1033-4>
15. Shen S., Zhao T. // J. Mater. Chem. A. 2013. Т. 1. № 3. P. 906–912. <https://doi.org/10.1039/C2TA00725H>
16. Yu E.H., Wang X., Krewer U., Li L., Scott K. // Energy Environ. Sci. 2012. Т. 5. № 2. P. 5668–5680. <https://doi.org/10.1039/C2EE02552C>
17. Rao V., Cremers C., Stimming U. // Fuel Cells. 2007. Т. 7. № 5. P. 417–423. <https://doi.org/10.1002/fuce.200700026>
18. Wang L., Lavacchi A., Bevilacqua M., Bellini M., Fornasiero P., Filippi J., Innocenti M., Marchionni A., Milner H.A., Vizza F. // ChemCatChem. 2015. Т. 7. № 14. P. 2214–2221. <https://doi.org/10.1002/cctc.201500189>
19. Jung N., Chung D.Y., Ryu J., Yoo S.J., Sung Y.E. // Nano Today. 2014. Т. 9. № 4. P. 433–456. <https://doi.org/10.1016/j.nantod.2014.06.006>
20. Bianchini C., Shen P.K. // Chem. Rev. 2009. Т. 109. № 9. P. 4183–4206. <https://doi.org/10.1021/cr9000995>
21. Shao M., Odell J., Humbert M., Yu T., Xia Y. // J. Phys. Chem. C. 2013. Т. 117. № 8. P. 4172–4180. <https://doi.org/10.1021/jp312859x>
22. Lee S., Jeong H., Chung Y.-M. // J. Catal. 2018. Т. 365. P. 125–137. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2018.06.024>
23. Belskaya O.B., Mironenko R.M., Talsi V.P., Rodionov V.A., Gulyaeva T.I., Sysolyatin S.V., Likholobov V.A. // Catal. Today. 2018. Т. 301. P. 258–265. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.02.037>
24. Lee S., Chung Y.-M. // Mater. Lett. 2019. Т. 234. P. 58–61. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2018.09.068>
25. Forsythe R.C., Cox C.P., Wilsey M.K., Muller A.M. // Chem. Rev. 2021. V. 121. № 13. P. 7568–7637. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.0c01069>

26. *Ростовщикова Т.Н., Локтева Е.С., Шилина М.И., Голубина Е.В., Маслаков К.И., Кротова И.Н., Брыжина А.А., Тарханова И.Г., Удалова О.В., Кожевин В.М., Явсин Д.А., Гуревич С.А.* // Журн. физ. хим. 2021. Т. 95. № 3. С. 348–373.
https://doi.org/10.31857/S0044453721030183
27. *Leontyev I., Kuriganova A., Kudryavtsev Y., Dkhil B., Smirnova N.* // Appl. Catal., A. 2012. V. 431. P. 120–125.
https://doi.org/10.1016/j.apcata.2012.04.025
28. *Kuriganova A.B., Leontyev I.N., Alexandrin A.S., Maslova O.A., Rakhmatullin A.I., Smirnova N.V.* // Mendeleev Commun. 2017. T. 1. № 27. P. 67–69.
https://doi.org/10.1016/j.mencom.2017.01.021
29. *Doronkin D.E., Kuriganova A.B., Leontyev I.N., Baier S., Lichtenberg H., Smirnova N.V., Grunwaldt J.D.* // Catal. Lett. 2016. T. 146. № 2. P. 452–463.
https://doi.org/10.1007/s10562-015-1651-z
30. *Kuriganova A.B., Leontyeva D.V., Ivanov S., Bund A., Smirnova N.V.* // J. Appl. Electrochem. 2016. T. 46. № 12. P. 1245–1260.
https://doi.org/10.1007/s10800-016-1006-5
31. *Kuriganova A.B., Faddeev N.A., Leontyev I.N., Allix M., Rakhmatullin A., Smirnova N.V.* // ChemistrySelect. 2019. T. 4. № 29. P. 8390–8393.
https://doi.org/10.1002/slct.201901628
32. *Novikova K., Kuriganova A., Leontyev I., Gerasimova E., Maslova O., Rakhmatullin A., Smirnova N., Dobrovolsky Y.* // Electroanalysis. 2018. T. 9. № 1. P. 22–30.
https://doi.org/10.1007/s12678-017-0416-4
33. *Grdeń M., Łukaszewski M., Jerkiewicz G., Czerwiński A.* // Electrochim. Acta. 2008. T. 53. № 26. P. 7583–7598.
https://doi.org/10.1016/j.electacta.2008.05.046
34. *Meng H., Zeng D., Xie F.* // Catalysts. 2015. T. 5. № 3. P. 1221–1274.
https://doi.org/10.3390/catal5031221
35. *Cruywagen J.J., Kriek R.J.* // J. Coord. Chem. 2007. T. 60. № 4. P. 439–447.
https://doi.org/10.1080/00958970600873588
36. *Rusanova M.Y., Tsirlina G.A., Petrii O.A., Safonova T.Y., Vasil'ev S.Y.* // Russ. J. Electrochem. 2000. T. 36. № 5. P. 457–464.
https://doi.org/10.1007/BF02757406
37. *Wu T., Han M.Y., Xu Z.J.* // ACS Nano. 2022. V. 16. № 6. P. 8531–8539.
https://doi.org/10.1021/acsnano.2c04603
38. *Ju W., Valiollahi R., Ojani R., Schneider O., Stimming U.* // Electroanalysis. 2016. V. 7. № 2. P. 149–158.
https://doi.org/10.1007/s12678-015-0293-7
39. *Petrii O.A.* // Russ. J. Electrochem. 2019. T. 55. № 1. C. 1–33.
https://doi.org/10.1134/S1023193519010129
40. *Zhou Y., Zhu X., Zhang B., Ye D.D., Chen R., Liao Q.* // Intern. J. Hydrogen Energy. 2020. T. 45. № 53. P. 29235–29245.
https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.07.169
41. *Zhang B., Ye D., Li J., Zhu X., Liao Q.* // J. Power Sources. 2012. V. 214. P. 277–284.
https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.04.007
42. *Mazumder V., Sun S.* // J. Am. Chem. Soc. 2009. V. 131. № 13. P. 4588–4589.
https://doi.org/10.1021/ja9004915
43. *Barzegar H.R., Hu G., Larsen C., Jia X., Edman L., Wågberg T.* // Carbon. 2014. V. 73. P. 34–40.
https://doi.org/10.1016/j.carbon.2014.02.028
44. *Alvarenga G.M., Gallo I.B., Villullas H.M.* // J. Catal. 2017. V. 348. P. 1–8.
https://doi.org/10.1016/j.jcat.2017.02.002

ELECTROACTIVE MATERIALS BASED ON PALLADIUM FOR ENVIRONMENTAL CATALYSIS

N. A. Faddeev^a, A. B. Kuriganova^a, I. N. Leontyev^b, and N. V. Smirnova^{a, #}

^aPlatov South-Russian State Polytechnic University (NPI),
Prosvescheniya str. 132, Novocherkassk, 346428, Russian Federation

^bSouthern Federal University, Zorge str., 5, Rostov-on-Don, 344090, Russian Federation

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

In the present work shows a method for obtaining electroactive materials based on palladium, by the method of electrochemical dispersion under the action of pulse alternating current, for ecological catalysis. The influence of the nature of the electrolyte on the composition and microstructural characteristics of palladium-containing catalysts, as well as the influence of these factors on the electrocatalytic activity of the obtained catalysts in the electrooxidation of ethanol in alkaline and formic acids in an acidic medium, has been studied. The dependence of catalytic activity on the size of palladium particles is shown. It is maximum, in the processes of CO and ethanol oxidation, for materials with particles of more than 10 nm Pd–PdO and decreases as the particle size decreases. The inverse relationship in the process of formic acid oxidation is due to differences in the oxidation mechanism.

Keywords: palladium, electrocatalysis, fuel cells, electrochemical dispersion

УДК 544.47

УТИЛИЗАЦИЯ АЦЕТОНА – ПОБОЧНОГО ПРОДУКТА КУМОЛЬНОГО ПРОИЗВОДСТВА ФЕНОЛА – АЛЬДОЛЬНОЙ КОНДЕНСАЦИЕЙ НА КАТАЛИЗАТОРЕ BaSnO_3 [§]

© 2022 г. Т. В. Богдан^{1,2,*}, П. А. Красников², А. В. Смирнов^{1,2}, А. Е. Коклин¹, Н. В. Мащенко¹, В. И. Богдан^{1,2}

Поступило 08.07.2022 г.

После доработки 19.08.2022 г.

Принято к публикации 21.09.2022 г.

Проведена альдольно-кетоновая конденсация ацетона в сверхкритических условиях – при температуре 300–400°C и давлении 11.0 МПа – на катализаторах BaSnO_3 -450 и BaSnO_3 -750, полученных прокаливанием $\text{BaSn}(\text{OH})_6$ при 450°C и 750°C соответственно. Показано, что проведение реакции в данных условиях позволяет преодолеть проблему дезактивации катализатора продуктами уплотнения и получать ценные химические вещества с высокой селективностью. При 300°C оба катализатора обладают селективностью 85–87% по изомерным окисям мезитила (продукты C_6). При 400°C на катализаторе BaSnO_3 -450 происходит значительное изменение селективности от C_6 к C_9 (форонам). Данные РФА и ПЭМ указывают на полифазность образцов: станнаты бария, карбонат бария, оксид олова. Установлено, что *in situ* происходит перестройка структуры катализаторов, что в значительной степени влияет на их каталитические свойства и наиболее выражено для BaSnO_3 -450.

Ключевые слова: ацетон, альдольная конденсация, станнат бария, сверхкритические условия, ДСК, РФА, ПЭМ

DOI: 10.31857/S2686953522600489

ВВЕДЕНИЕ

Ацетон является стехиометрическим побочным продуктом кумольного метода получения фенола. Проводя реакцию самоконденсации ацетона (рис. 1), мы можем получить ценные для промышленности вещества: окиси мезитила и изомезитила, которые являются продуктами конденсации двух молекул ацетона (продукты C_6), а также форон и изофороны, которые образуются в результате конденсации трех молекул ацетона (продукты C_9). В классическом варианте альдольно-кетоновая конденсация ацетона идет в при-

сутствии значительных количеств гомогенных катализаторов – щелочных растворов NaOH , KOH , $\text{Ca}(\text{OH})_2$ [1]. Реализация процесса в таком варианте создает большие экологические проблемы, связанные с утилизацией отработанных щелочных растворов. Развитие современной химической промышленности направлено на создание экологически чистых эффективных гетерогенно-каталитических процессов. В качестве альтернативного и более экологически безопасного процесса для реакции альдольно-кетоновой конденсации ацетона также используют гетерогенные катализаторы: оксид магния и смешанные оксиды Mg-Al и Mg-Zr [1]. Недостатком таких катализаторов является их быстрая дезактивация.

В настоящее время одним из подходов к решению проблемы закоксовывания гетерогенного катализатора является использование сверхкритических флюидов как в качестве реагентов, так и в качестве среды проведения реакции [2]. Критические параметры ацетона ($T_{\text{кр}} = 235.5^\circ\text{C}$, $P_{\text{кр}} = 4.7$ МПа) и продукта его конденсации – окиси мезитила ($T_{\text{кр}} = 249^\circ\text{C}$, $P_{\text{кр}} = 4.7$ МПа) – при умеренных конверсиях позволяют рассматривать нахождение всей каталитической системы в сверхкритических условиях (300–400°C и 11.0 МПа). Ранее мы в работах [3–6] провели конденсацию

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

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук, 119991 Москва, Россия

²Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования “Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова”, Химический факультет, 119991 Москва, Россия

*E-mail: chemist2014@yandex.ru

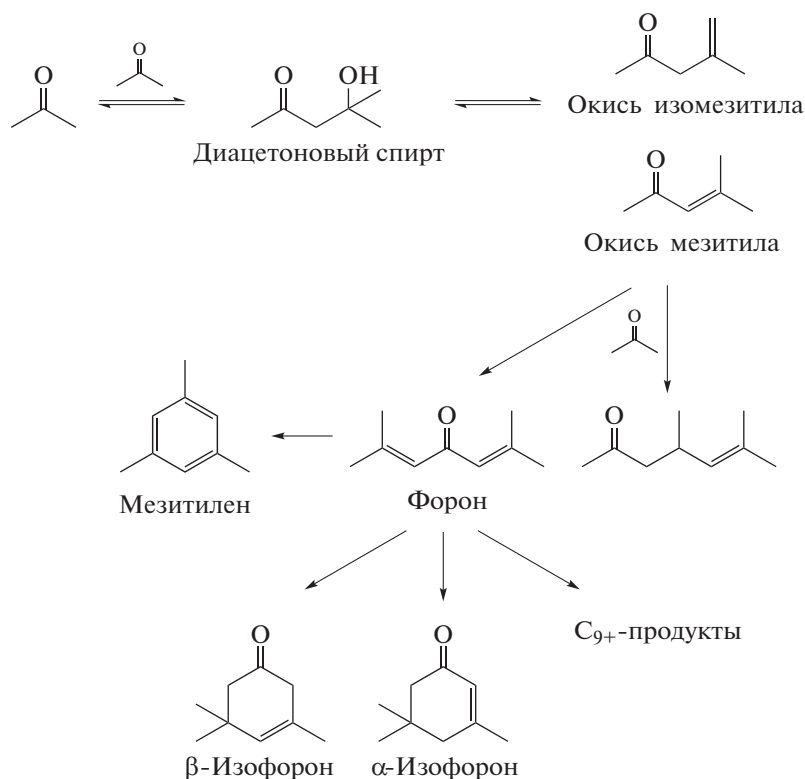


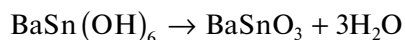
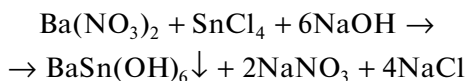
Рис. 1. Схема конденсации ацетона. Продукты C₆: окиси мезитила и изомезитила. Продукты C₉: мезитилен, форон и изофороны. Продукты C₉₊: соединения с числом атомов углерода более 9, в том числе кислородсодержащие.

ацетона на твердоосновных катализаторах — станнатах магния, кальция и стронция. Катализаторы показали высокую активность и стабильную работу при проведении реакции в сверхкритическом состоянии реагента, по сравнению с газовой фазой [3, 4].

В настоящей работе реакция альдольно-кросной конденсации ацетона проведена при температуре 300–400 °С и давлении 11.0 МПа с использованием станната бария BaSnO₃ в качестве твердоосновного катализатора.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез катализатора BaSnO₃. Методика синтеза образцов BaSnO₃ аналогична описанной ранее для синтеза станната стронция [3]. Образцы катализатора BaSnO₃ синтезировали по следующей схеме:



На первом этапе был получен гексагидроксид станната бария путем добавления гидроксида натрия к эквимольным количествам солей олова и

бария. Полученный осадок BaSn(OH)₆ сушили на воздухе при 120 °С в течение 8 ч. На второй стадии для получения метастанната бария образец BaSn(OH)₆ прокачивали в муфельной печи на воздухе при температурах 450 и 750 °С в течение 4 ч. Полученные образцы далее обозначены как BaSnO₃-450 и BaSnO₃-750.

Каталитический эксперимент. Каталитический эксперимент был проведен в трубчатом реакторе проточного типа из нержавеющей стали (внутренний диаметр 4 мм). Схема каталитической установки приведена на рис. 2. Катализатор массой 0.20 г (размер частиц 0.14–0.25 мм) помещали в центр реактора, оставшийся объем заполняли кварцевым песком. Скорость подачи ацетона составляла 0.25 мл мин⁻¹, что соответствует 59 г ч⁻¹ г_{кат}⁻¹. Нагрев реактора осуществляли в токе ацетона. Продукты реакции собирали в ловушке (пробы отбирали каждые 30 мин), и далее анализировали на газовом хроматографе Хроматэк Кристалл-5000 (Россия) с капиллярной колонкой Thermo TR-5MS (США). Идентификацию продуктов проводили методом хромато-масс-спектрометрии с использованием прибора Thermo Focus GC DSQ II (США) с капиллярной колонкой Thermo TR-5MS.

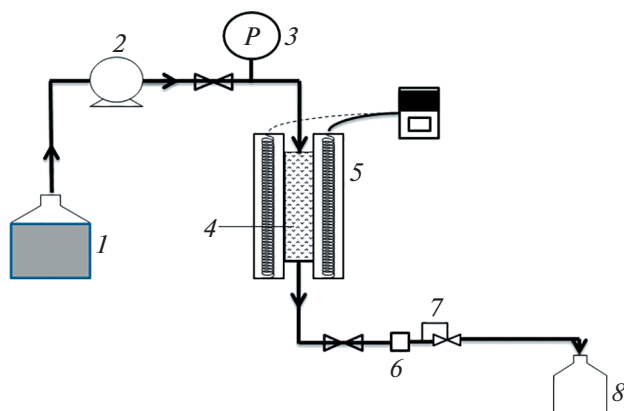


Рис. 2. Схема каталитической установки: емкость с ацетоном (1), насос (2), манометр (3), реактор (4), печь (5), фильтр (6), клапан обратного давления (7), ловушка (8).

Исследование структуры катализаторов. Анализ исходного гексагидроксидантата бария $\text{BaSn}(\text{OH})_6$ проводили методом термогравиметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на приборе NETZSCH STA 409 PC/PG. Регистрацию кривых проводили со скоростью нагревания 10 град мин^{-1} в режиме непрерывного линейного нагрева.

Рентгенофазовый анализ (РФА) был выполнен на дифрактометре ДРОН-2 (CuK_α -излучение, скорость вращения гониометра 2 град мин^{-1} , диапазон съемки по 2θ от 10° до 70°).

Таблица 1. Результаты каталитического эксперимента для катализаторов BaSnO_3 -450 и BaSnO_3 -750

Время, мин	Условия	Конверсия, %	Селективность, %		
			C_6^a	C_9^b	C_{9+}^c
BaSnO_3-450					
60	300°C	12	87	5	8
90	11 МПа	11	85	5	10
120		10	85	5	10
60	400°C	46	37	36	27
90	11 МПа	45	42	37	21
120		42	48	35	17
BaSnO_3-750					
60	300°C	7	87	5	8
90	11 МПа	5	85	4	11
120		5	85	4	11
60	400°C	34	62	27	11
90	11 МПа	25	77	17	6
120		20	77	16	7

^a Продукты конденсации двух молекул ацетона: окись мезитила и изомезитила. ^b Продукты конденсации трех молекул ацетона: α - и β -изофороны, форон, мезитилен. ^c Продукты с числом атомов углерода более 9, в том числе кислородсодержащие.

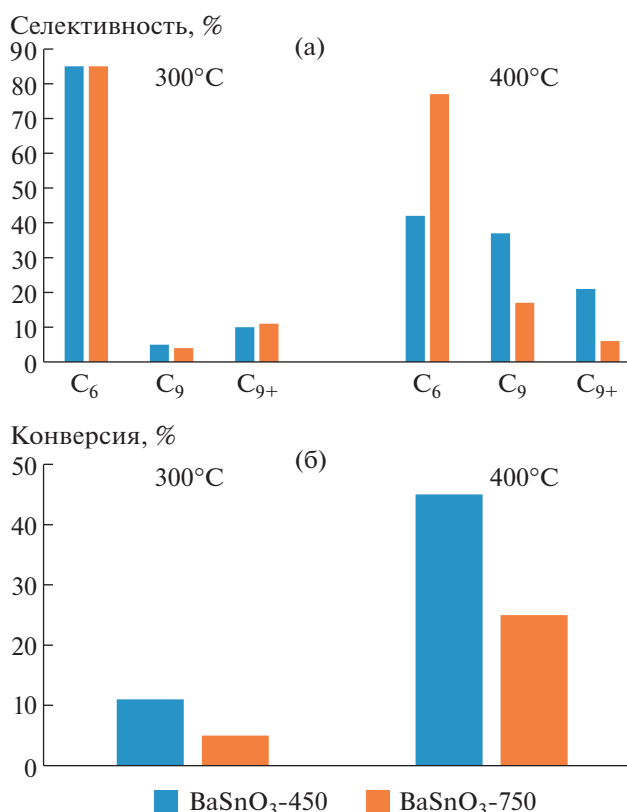


Рис. 3. Селективность (а) и конверсия (б) реакции альдольной конденсации ацетона на катализаторах BaSnO_3 -450 и BaSnO_3 -750 при 300 и 400°C и давлении 11.0 МПа, время реакции 90 мин.

Анализ методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) высокого разрешения проводили на электронном микроскопе JEOL-2100F (Япония) в режимах светлого и темного полей при ускоряющем напряжении 200 кВ. Определение фазового состава катализатора проводили путем анализа данных ПЭМ, полученных в режиме дифракции и сопоставлением их со справочными данными [7].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Установлено, что конверсия ацетона для образца BaSnO_3 -450 выше, чем для BaSnO_3 -750, при этом за время наблюдения конверсия незначительно уменьшается (табл. 1). При 300°C на BaSnO_3 -450 конверсия составляет 10–12%, тогда как на BaSnO_3 -750 – порядка 5–8%. При 400°C конверсия возрастает до 46% на BaSnO_3 -450 и до 34% на BaSnO_3 -750.

Для наглядности на рис. 3 представлены данные сравнения по селективности и конверсии ацетона на разных катализаторах при разных температурах для времени реакции 90 мин. Для образцов BaSnO_3 -450 и BaSnO_3 -750 селективность по изомерным окисям мезитила достигает 87%

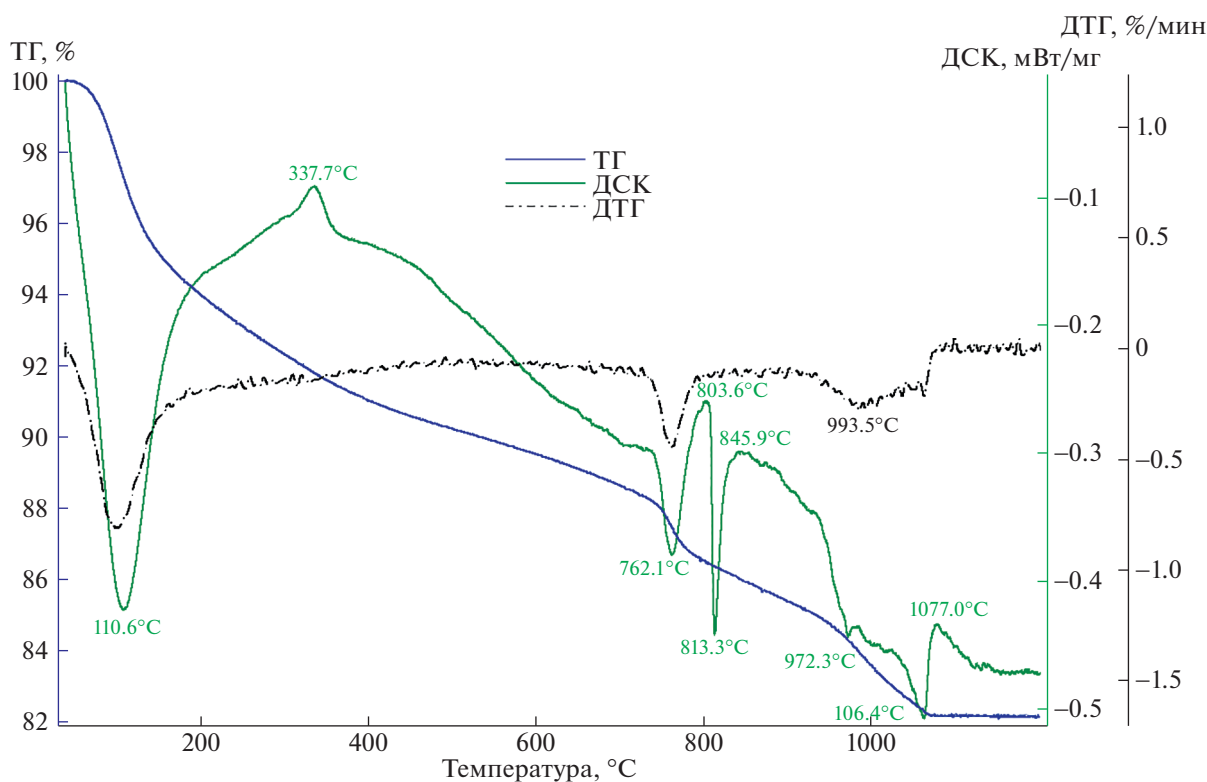


Рис. 4. Данные термического анализа синтезированного BaSn(OH)_6 .

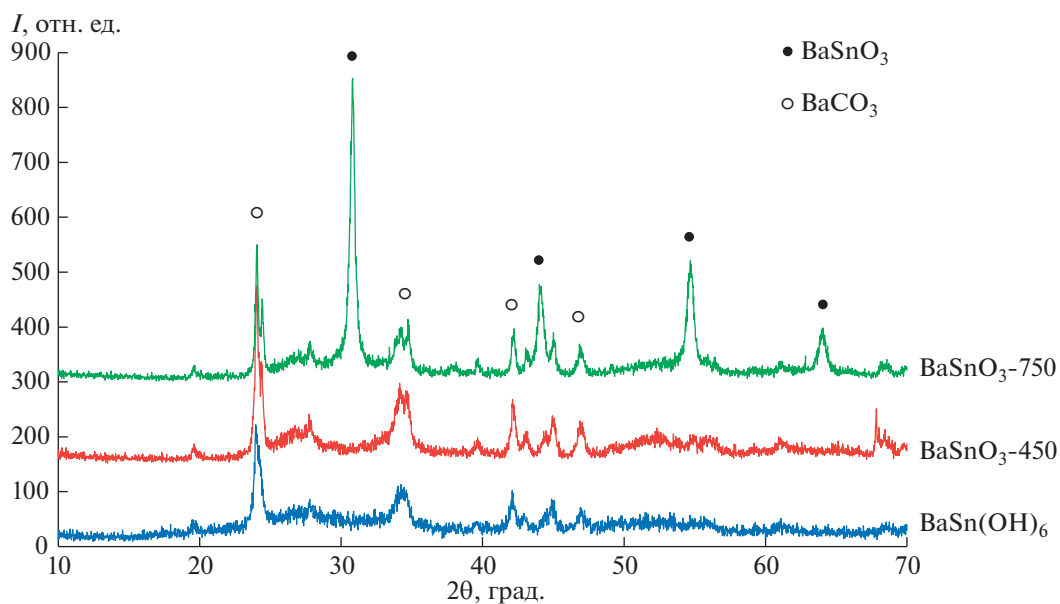


Рис. 5. Дифрактограммы синтезированного образца гексагидроксистанната бария BaSn(OH)_6 и катализаторов BaSnO_3 -450 и BaSnO_3 -750 до реакции.

при 300°C. При 400°C селективность по окиси мезитила для BaSnO_3 -750 снижается до 77% с увеличением селективности по форонам до 17%. При 400°C для BaSnO_3 -450 заметно растет селектив-

ность по форонам – до 36%, и падает селективность по окисям мезитила.

Активность станната бария сопоставима с активностью ранее исследованного станната строн-

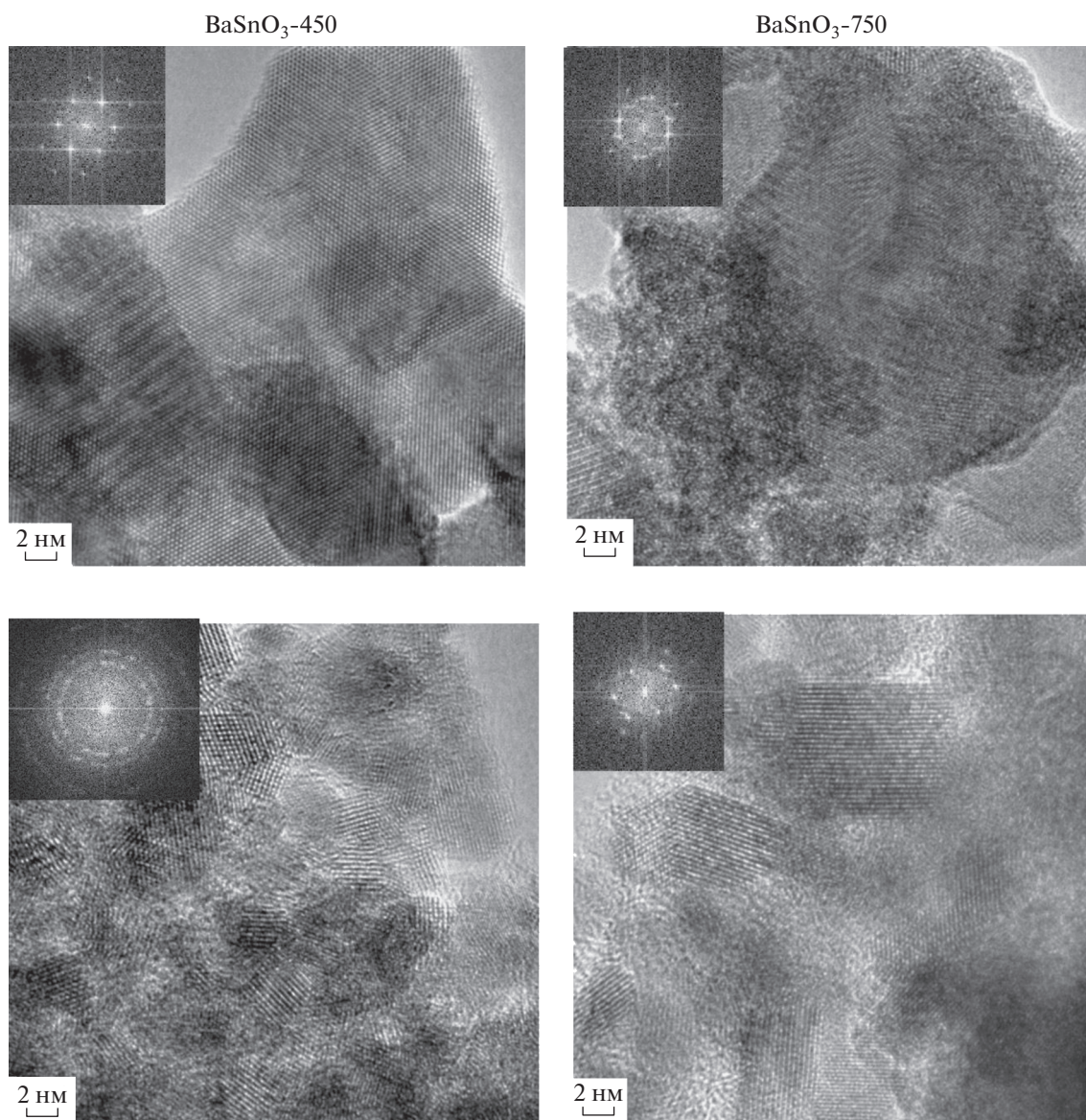


Рис. 6. Микрофотографии ПЭМ высокого разрешения поверхности образцов BaSnO₃-450 и BaSnO₃-750: до реакции (вверху), после реакции (внизу). На вставках показаны изображения, полученные в режиме дифракции.

ция [3] и существенно превосходит результаты, представленные в литературе. Так, при использовании одних из наиболее активных катализаторов — смешанных оксидных систем Mg—Al — удалось достичь конверсии ацетона 58–78%, однако скорость подачи ацетона была невысока — $1.2 \text{ г ч}^{-1} \Gamma_{\text{кат}}^{-1}$, а основным продуктом конденсации был изофорон [8]. Каталитические результаты для стannата бария в настоящей работе получены при скорости подачи ацетона $59 \text{ г ч}^{-1} \Gamma_{\text{кат}}^{-1}$.

Синтезированный BaSn(OH)₆ был охарактеризован термическими методами анализа (рис. 4). Первый пик при 110°C обусловлен потерей воды в ходе дегидратации образца. Постепенное образо-

вание метастанната бария из гидроксиданната BaSn(OH)₆ происходит до температуры 802°C. При температуре 813°C происходит твердотельный фазовый переход: метастаннат бария BaSnO₃ переходит в ортостаннат Ba₂SnO₄ с выделением фазы SnO₂. Таким образом, в условиях приготовления катализатора при 750°C кристаллическая фаза метастанната бария может образоваться, а при 450°C — полностью сформироваться не может.

Рентгенофазовый анализ (рис. 5) для исходного BaSn(OH)₆ и синтезированных образцов BaSnO₃-450 и BaSnO₃-750 согласуется с данными термического анализа. Для образца BaSnO₃-750

установлено наличие кристаллической фазы метастанната бария, имеющего структуру перовскита. Для образца BaSnO_3 -450 кристаллическая фаза метастанната в объеме образца не сформировалась. Установлено, что во всех образцах присутствует фаза карбоната бария.

Уточнение фазового состава катализатора проводили методом ПЭМ высокого разрешения. Микрофотографии поверхности образцов BaSnO_3 -450 и BaSnO_3 -750 до и после реакции приведены на рис. 6. Несмотря на то что кристаллическая фаза метастанната бария в объеме при 450°C не образуется (см. рис. 5), анализ данных ПЭМ, полученных в режиме дифракции, для кристаллитов на поверхности образца BaSnO_3 -450 показали присутствие фазы BaSnO_3 структурного типа перовскита. Для образца BaSnO_3 -750, где в объеме уже сформировалась кристаллическая фаза типа перовскита (см. данные РФА, рис. 5), данные ПЭМ показали наличие на поверхности, помимо BaSnO_3 , кристаллитов Ba_2SnO_4 и оксида олова SnO_2 , которые являются результатом разложения метастанната бария BaSnO_3 . Микрофотографии поверхности катализаторов после реакции показывают изменение поверхностной структуры катализаторов и уменьшение размеров кристаллитов (рис. 6).

ВЫВОДЫ

Станнаты бария BaSnO_3 -450 и BaSnO_3 -750, полученные прокаливанием гексагидроксидстанната бария $\text{BaSn}(\text{OH})_6$ при 450 и 750°C соответственно, оказались активными гетерогенными катализаторами альдольно-кетоновой конденсации ацетона в сверхкритических условиях (300 – 400°C , 11.0 МПа). Проведение реакции в условиях, превышающих аддитивные критические параметры ацетона и основного продукта – окиси мезитила, обеспечило стабильную конверсию ацетона. При прочих равных условиях катализатор BaSnO_3 -450 проявляет наибольшую активность, двукратно превышающую для катализатора BaSnO_3 -750. Увеличение температуры реакции от 300 до 400°C приводит к четырехкратному увеличению активности катализаторов. При этом катализатор BaSnO_3 -750 обладает высокой селективностью по изомерным окисям мезитила 77 – 87% . Увеличение температуры реакции от 300 до 400°C на катализаторе BaSnO_3 -450 приводит к значительному изменению селективности от C_6 (окиси мезитила) к C_9 (форонам) и C_{9+} . Дифракционные данные (РФА, ПЭМ) указывают на полифазность образцов: станнаты бария, карбонат бария, оксид олова. Установлено, что в процессе реакции происходит перестройка структуры катализаторов. Изменение фазового состава катализаторов *in situ*

реакции конденсации наиболее выражено для BaSnO_3 -450, по сравнению с BaSnO_3 -750, что в значительной степени и отражается на каталитических свойствах этих станнатов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарны С.В. Савилову, С.В. Максимо-ву (химический факультет МГУ) за проведение исследований катализаторов методами ТГ-ДТГ-ДСК, ПЭМ высокого разрешения, выполненные в центре коллективного пользования Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова “Нанохимия и наноматериалы”, действующем в рамках Программы развития МГУ, а также Т.В. Филипповой (химический факультет МГУ) за проведение исследований образцов методом РФА.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Salvapati G.S., Ramanamurty K.V., Janardanarao M.* // J. Mol. Catal. 1989. V. 54. № 1. P. 9–30. [https://doi.org/10.1016/0304-5102\(89\)80134-8](https://doi.org/10.1016/0304-5102(89)80134-8)
2. *Алексеев Е.С., Алентьев А.Ю., Белова А.С., Богдан В.И., Богдан Т.В., Быстрова А.В., Гафарова Э.Р., Голубева Е.Н., Гребеник Е.А., Громов О.И., Даванков В.А., Злотин С.Г., Киселев М.Г., Коклин А.Е., Кононович Ю.Н., Лажко А.Э., Лунин В.В., Любимов С.Е., Мартыанов О.Н., Мишанин И.И., Музафаров А.М., Нестеров Н.С., Николаев А.Ю., Опарин Р.Д., Паренаго О.О., Паренаго О.П., Покусаева Я.А., Ронова И.А., Соловьева А.Б., Темников М.Н., Тимашев П.С., Турова О.В., Филатова Е.В., Филиппов А.А., Чибиряев А.М., Шалыгин А.С.* // Усп. хим. 2020. Т. 89. № 12. С. 1337–1427. <https://doi.org/10.1070/RCR4932>
3. *Вещицкий Г.А., Смирнов А.В., Мащенко Н.В., Коклин А.Е., Богдан В.И.* // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. 2021. Т. 16. № 2. С. 57–62. <https://doi.org/10.34984/SCFTP.2021.16.2.007>
4. *Коклин А.Е., Хасянова Г.М., Глухов Л.М., Богдан В.И.* // Изв. АН. Сер. хим. 2017. Т. 66. № 3. С. 488–490. <https://www.elibrary.ru/yhppvh>
5. *Богдан Т.В., Коклин А.Е., Мишин И.В., Мащенко Н.В., Смирнов А.В., Саварец А.Р., Богдан В.И.* // Изв. АН. Сер. хим. 2022. № 9. С. 1930–1939.
6. *Богдан Т.В., Коклин А.Е., Мащенко Н.В., Богдан В.И.* // Журн. физ. хим. 2022. Т. 96. № 11. С. 1569–1577.
7. ISDD 2018. The Powder Diffraction File. International Centre for Diffraction Data, 2018.
8. *Ma C., Liu G., Wang Z., Li Y., Zheng J., Zhang W., Jia M.* // React. Kinet. Catal. Lett. 2009. V. 98. P. 149–156. <https://doi.org/10.1007/s11144-009-0055-8>

UTILIZATION OF ACETONE – A BY-PRODUCT OF CUMENE PRODUCTION OF PHENOL – BY ALDOL CONDENSATION ON BaSnO₃ CATALYST

T. V. Bogdan^{a,b,#}, P. A. Krasnikov^b, A. V. Smirnov^{a,b}, A. E. Koklin^a,
N. V. Mashchenko^a, and V. I. Bogdan^{a,b}

^a*N.D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry, Russian Academy of Sciences, 119991 Moscow, Russian Federation*

^b*Lomonosov Moscow State University, Department of Chemistry, 119991 Moscow, Russian Federation*

[#]*E-mail: chemist2014@yandex.ru*

Condensation of acetone in supercritical conditions at 300–400°C and 11.0 MPa was carried out on BaSnO₃-450 and BaSnO₃-750 catalysts obtained by calcination of BaSn(OH)₆ at 450 and 750°C respectively. It was shown that the reaction at these conditions allows to overcome the problem of catalyst deactivation by coke and obtain valuable chemicals with high selectivity. At 300°C both catalysts have selectivity 85–87% for mesityl isomeric oxides (C₆ products). At 400°C on BaSnO₃-450 catalyst there is a significant change in selectivity from C₆ to C₉ (phorones). XRD and TEM data indicate polyphase samples: barium stannates, barium carbonate, tin oxide. It was found that *in situ* rearrangement of the catalysts structure occurs, which greatly affects their catalytic properties and is most pronounced for BaSnO₃-450.

Keywords: acetone, aldol condensation, barium stannate, supercritical conditions, TG-DSC, XRD, TEM