-

_

Том 499, 2021

химия

-

Окислительная С–Н-функционализация аренов: инструмент "зеленой химии" XXI века. Обзор	
А. В. Щепочкин, Ф. В. Антипин, В. Н. Чарушин, О. Н. Чупахин	3
ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ	
Модифицирование MgO–Al ₂ O ₃ –TiO ₂ –SiO ₂ стекла диффузией серебра для формирования люминесцентных молекулярных кластеров	
Д. А. Юрченко, С. К. Евстропьев, А. В. Шашкин, Н. Б. Князян, Г. Г. Манукян, В. Л. Столярова	40
Новые подходы к синтезу фосфатов титана из кристаллических прекурсоров <i>М. В. Маслова, В. И. Иваненко, Л. Г. Герасимова, А. И. Николаев</i>	45
Электрохимические редкоземельные нанокомпозиты в электродных материалах для сварки хладостойких и криогенных сталей	
А. И. Рудской, С. Г. Паршин	50
Теоретический анализ периодических процессов экстракционно-хроматографического разделения в замкнутом каскаде аппаратов	
А. Е. Костанян, В. К. Иванов, А. А. Вошкин	53
ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ	
Деформационное размягчение пленок полипропилена при двухосной ориентации	
А. С. Кечекьян, К. З. Монахова, С. Л. Баженов	59
Теплоемкость и термическое расширение М-ортотанталата тербия	
П. Г. Гагарин, А. В. Гуськов, В. Н. Гуськов, А. В. Хорошилов, К. С. Гавричев, В. К. Иванов	63
Полимеризация изопрена под действием катионных каталитических систем на основе триэтилалюминия	
В. А. Розенцвет, Н. А. Саблина, Д. М. Ульянова, П. М. Толстой, И. А. Новаков	66

_

_

Том 499, 2021

-

CHEMISTRY

Oxidative C–H Functionalization of Arenes: Main Tool of XXI Century Green Chemistry. A Review A. V. Shchepochkin, F. V. Antipin, V. N. Charushin, O. N. Chupakhin	3
CHEMICAL TECHNOLOGY	
Modification of MgO–Al ₂ O ₃ –TiO ₂ –SiO ₂ Glass Using the Silver Diffusion for Formation of the Luminescent Molecular Clusters	
D. A. Yurchenko, S. K. Evstropiev, A. V. Shashkin, N. B. Knyazyan, G. G. Manukyan, V. L. Stolyarova	40
New Approaches to Synthesis of Titanium Phosphates from Crystalline Precursors M. V. Maslova, V. I. Ivanenko, L. G. Gerasimova, A. I. Nikolaev	45
Electrochemical Rare-Earth Nanocomposites in Electrode Materials for Welding of Cold-Resistant and Cryogenic Steels <i>A. I. Rudskoi, S. G. Parshin</i>	50
Theoretical Analysis of Periodic Processes of Extraction-Chromatographic Separation in a Closed Cascade of Apparatus	
A. E. Kostanyan, V. K. Ivanov, A. A. Voshkin	53
PHYSICAL CHEMISTRY	
Strain Softening of Polypropylene after Two-Axial Deformation A. S. Kechek'yan, K. Z. Monakhova, S.L. Bazhenov	59
Heat Capacity and Thermal Expansion of <i>M</i> -Terbium Orthotantalate <i>P. G. Gagarin, A. V. Guskov, V. N. Guskov, A. V. Khoroshilov, V. K. Ivanov</i>	63
Polymerization of Isoprene Using Cationic Catalytic Systems Based on Triethylaluminum V. A. Rozentsvet, N. A. Sablina, D. M. Ulyanova, P. M. Tolstoy, I. A. Novakov	66

ДОКЛАДЫ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК. ХИМИЯ, НАУКИ О МАТЕРИАЛАХ, 2021, том 499, с. 3–39

——— ХИМИЯ ———

УДК 547.52

ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ С-Н-ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ АРЕНОВ: ИНСТРУМЕНТ "ЗЕЛЕНОЙ ХИМИИ" XXI ВЕКА. ОБЗОР

© 2021 г. А. В. Щепочкин¹, Ф. В. Антипин^{1,2}, академик РАН В. Н. Чарушин^{1,2,*}, академик РАН О. Н. Чупахин^{1,2}

Поступило 16.03.2021 г. После доработки 13.08.2021 г. Принято к публикации 20.08.2021 г.

Впервые предпринята попытка осветить современные окислительные, в том числе каталитические, методологии прямой функционализации аренов, неактивированных к нуклеофильной атаке, за счет замещения атома водорода С–Н-связи, как одного из основных инструментов "зеленой химии". Приведены примеры построения связей углерод–углерод, углерод–кислород, углерод–азот и углерод–сера с использованием окислителей разного типа, включая соединения гипервалентного иода, а также путем электрохимических и фотохимических превращений.

Ключевые слова: "зеленая химия", окислительная функционализация аренов, нуклеофильное замещение водорода, реакции каталитического кросс-сочетания, нуклеофильное алкилирование и арилирование, электрохимическое арилирование, гидроксилирование и аминирование **DOI:** 10.31857/S2686953521040087

1. ВВЕДЕНИЕ

Ароматические соединения являются одним из самых обширных классов органических веществ; они широко распространены в природе, входят в состав нефти [1] и каменного угля [2]. Многие соединения ароматического ряда являются крупнотоннажными продуктами нефтехимического синтеза, а также могут быть получены в результате переработки каменноугольной смолы [2]. Они важны для фармацевтической промышленности, синтеза органических красителей, полупроводников, светодиодов и других материалов [3].

Химия ароматических соединений в течение многих десятилетий традиционно основывалась на процессах электрофильного замещения атомов водорода в аренах, позволяющих ввести в ароматическое кольцо атомы галогена, нитро- и сульфогруппы, ацильный и другие электрофильные фрагменты, с дальнейшей функционализацией аренов за счет замещения этих группировок (схема 1) [4, 5]. Важно отметить, что генерирова-

¹ Институт органического синтеза

ние электрофильных частиц часто требует применения агрессивных реагентов (азотная и серная кислоты, галогены, ацилхлориды, ангидриды кислот и т.д.) и довольно жестких условий, сопровождается образованием большого количества отходов и противоречит принципам "зеленой химии", включая основополагающий: "лучше предотвратить потери, чем перерабатывать и чистить остатки" [6].

Реакции кросс-сочетания, катализируемые комплексами переходных металлов (именные реакции Хека, Кумады, Стилле, Судзуки-Миуры, Соногаширы и др.) значительно расширили возможности функционализации ароматических соединений, став новым, эффективным инструментом модификации связей С-Х (где Х – галоген) и С–Н в аренах [4, 7]. Следует отметить, в большинстве случаев эти реакции применимы к галогенпроизводным аренов, а палладий и его соединения, используемые в качестве катализаторов, являются дорогими и токсичными, что ограничивает использование данных реакций при создании лекарственных препаратов, компонентов органической электроники и других материалов (схема 1).

Альтернативным подходом к модификации С—Н-связей в аренах являются реакции нуклеофильного ароматического замещения водорода, реализуемые по окислительному или элиминационному механизмам [8]. Сегодня их также квалифицируют как *metal-free*-процессы нуклеофиль-

им. И.Я. Постовского Уральского отделения Российской академии наук, 620219 Екатеринбург, Россия

² ФГАОУ ВО "Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина", 620002 Екатеринбург, Россия

^{*} E-mail: charushin@ios.uran.ru





ной С-Н-функционализации аренов, подчеркивая тем самым возможность протекания реакций в отсутствие переходных металлов в качестве катализаторов [9]. К той же группе химических превращений относятся окислительные кросс-сочетания, сокращенно называемые ОСDС-процессами (Oxidative Cross Dehvdrogenative Coupling). Все эти методы стремительно развиваются в последние десятилетия и обладают заметными преимуществами в сравнении с классическими реакциями кросс-сочетания с участием галогенаренов. Окислительные кросс-сочетания позволяют создавать связи углерод-углерод и углерод-гетероатом непосредственно из С-Н-производных аренов, без их предварительной функционализации [8, 9]. В качестве окислителей в данных реакциях могут выступать пероксиды, соли меди, серебра, соединения гипервалентного иода, кислород и другие вещества (схема 2) [8–10].

Разновидностью окислительных кросс-сочетаний являются каталитические реакции, которые протекают под действием комплексов переходных металлов и ведут к образованию связи углерод—углерод между двумя арильными остатками за счет окисления атомов водорода двух С—Н-связей сочетаемых аренов. В этих реакциях комплексы металлов выступают как в качестве катализаторов, так и в качестве окислителей, что позволяет относить эти процессы к каталитическим дегидроге-

$$Ar^{1}-Ar^{2} \leftarrow Cat. \qquad X-Ar^{1} \leftarrow Ar^{1}-H \\ M-Ar^{2} \leftarrow Ar^{2}-H \qquad Cat. \qquad Ar^{1}-Ar^{2}$$



Схема 2

низационным кросс-сочетаниям (*Catalytic Dehy- drogenative Cross-Coupling*) (схема 2) [11].

Важнейшим условием протекания OCDC-реакций является участие окислителя, причем в стехиометрических количествах, а сами CDCпроцессы (*Cross Dehydrogenative Coupling*) имеют много разновидностей, среди которых можно выделить два основных типа превращений.

Первый тип реакций OCDC реализуется при наличии в трехкомпонентной системе "A + B + + окислитель" высокоактивных реакционных партнеров (арена и нуклеофила), которые в результате взаимодействия дают σ^{H} -аддукты, с последующим окислением последних внешним окислителем. Классическим примером таких превращений, прочно вошедшим в теорию и практику химии π -дефицитных аренов и гетероаренов, являются реакции нуклеофильного арома-

тического замещения водорода $S_N^H(AO)$, механизм которых включает две стадии: присоединение нуклеофила и окислительное элиминирование атома водорода в виде катиона (схема 3) [8, 9]. Следует отметить, что нуклеофильные функционализации С–H-связей в активированных аренах, протекающие в отсутствие катализа металлами, отличаются высокой атомной эффективностью, поскольку они позволяют исключить стадии предварительного введения функциональных групп в исходные реагенты, что отвечает принципу PASE (*Pot, Atom, Step Economic*) – одному из основных требований "зеленой химии" XXI века.

Второй тип окислительной С-Н-фунционализации аренов – ОСDС-процесс в трехкомпонентной системе "А + В + окислитель" с участием партнеров, у которых реакционная способность по отношению друг к другу выражена слабо и, как следствие, образования ковалентной связи между реакционными партнерами на первой стадии не происходит. Для этой ситуации характерны процессы одноэлектронного переноса (SET,



W = электронакцепторная группировка X = C, N, O, P или S – нуклеофилы

single electron transfer) с участием окислителя. Активация арена достигается, как правило, через формирование арильного катион-радикала, который впоследствии и реагирует с нуклеофилом. Для обозначения этого способа активации Зеебахом (Seebach) в 1979 г. был предложен термин "umpolung", подчеркивающий изменение электронного состояния аренов при формировании из них катион-радикалов [12]. Прием довольно активно используется в органическом синтезе, однако сегодня вместо термина "umpolung" используется более широкое понятие "cation pool" [13], причем генерация катион-радикалов может достигаться как с помощью химических реагентов, так и путем фотохимической или электрохимической активации.

Как уже отмечалось выше, характерной особенностью OCDC-реакций является то, что химический процесс реализуется как трехкомпонентный синтез, поскольку окислитель вводится в систему одновременно с реакционными партнерами. Вполне естественно, что при этом возникает вероятность развития многих, в том числе нежелательных процессов, связанных с окислением как арена, так и нуклеофильного агента, формированием катион-радикалов и радикальных частиц и, как следствие, возможно протекание побочных реакций. Поскольку разные типы трехкомпонентных реакционных систем предполагают принципиально разные механизмы кросссочетаний, выбор окислительного агента является исключительно важным [8, 9].

Одной из тенденций развития химии является переход от традиционных методов органического

синтеза к электрохимическим [14], применение которых позволяет количественно определить окислительно-восстановительные потенциалы реагентов и промежуточных соединений, что дает возможность осмысленного и рационального выбора окислителя.

Использование электросинтеза позволяет повысить атомную эффективность и минимизировать материальные потери. Так, при анодной активации происходит одноэлектронное окисление арена в катион-радикал, который активно реагирует с нуклеофилом, с последующим окислением радикальных интермедиатов.

Другим способом активации ароматических субстратов для окислительного кросс-сочетания является использование фотохимической активации. Активированный светом фотокатализатор инициирует процессы одноэлектронного переноса, генерируя катион-радикалы аренов, которые участвуют в дальнейших трансформациях [15–17] (схема 4).

Активными интермедиатами, способными участвовать в реакциях сочетания, являются радикальные частицы, образующиеся в результате элиминирования катиона атома водорода от катион-радикалов; последние способны вступать в реакции радикального присоединения и радикалрадикальные кросс-сочетания.

Обзоры, посвященные нуклеофильной С-Hфункционализации ароматических соединений

(т.е. реакциям S_N^H), уделяют значительное внимание OCDC-реакциям первого типа, т.е. превращениям аренов, содержащих электроноакцепторные группировки, а также их гетероароматическим аналогам, в которых за счет влияния гетероатомов в ароматическом кольце создается дефицит электронной плотности [8, 9, 18–21]. И только малая часть этого материала посвящена OCDC-реакциям второго типа, т.е. прямой C–Hфункционализации неактивированных аренов, таких как бензол, нафталин, антрацен и другие полициклические ароматические соединения. При этом в последние годы в литературе появляется все больше данных о прямом синтезе таких промышленно важных соединений, как фенол и ани-



Схема 4



лин, непосредственно из бензола в одну стадию. В качестве примера хотели бы обратить внимание на работу [22], которая посвящена фотоиндуцированному гидроксилированию бензола под действием воды (схема 5).

Условия реализации этого превращения являются действительно необычными — реакция протекает при возбуждении комплекса оксида марганца, скоординированного со сложным органическим лигандом и связанного с ионами скандия $[(Bn-TPEN)Mn^{IV}(O)]^{2+}-[Sc(OTf)_3]_2$, где символом (Bn-TPEN) обозначен N-бензил-N,N,N-*mpuc*(2-пиридинил-метил)-1,2-диаминоэтан. При наносекундном облучении лазером в деаэрированной смеси растворителей CF₃CH₂OH/CH₃CN (1 : 1 по объему) комплекс переходит в возбужденное состояние. Далее катион-радикал бензола взаимодействует с водой и трансформируется в фенол с выходом 24%.

Цель настоящего обзора — обобщить современные данные, касающиеся методов окислительной С-Н-функционализации неактивированных к взаимодействию с нуклеофилами аренов (бензол, нафталин, антрацен и другие ароматические системы), ведущих к построению связей $C(sp^2)-C(sp^3)$, $C(sp^2)-C(sp^2)$, $C(sp^2)$ -гетероатом (О-, N-, S- и др.).

Таблица 1. Выходы продуктов нуклеофильного алкилирования аренов

R–Li	Арен	Выходы продуктов, %			
	ripen	Моно-	Ди-		
<i>t</i> -Bu—	Бензол	15	_		
<i>n</i> -Bu—	Нафталин	15	—		
s-Bu—	Нафталин	20	—		
<i>t</i> -Bu—	Нафталин	30-45	50-30		
t-Bu-	Фенантрен	50	_		

2. ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ СН-ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ НЕАКТИВИРОВАННЫХ АРЕНОВ: ПОСТРОЕНИЕ СВЯЗЕЙ "УГЛЕРОД–УГЛЕРОД"

2.1. Нуклеофильное алкилирование аренов

Карбанионы алкиллитиевых, натриевых или калиевых солей в реакциях с ароматическими соединениями вызывают, прежде всего, депротонирование и образование продуктов металлирования аренов. Тем не менее нуклеофильное алкилирование родоначальников ряда ароматических систем, таких как бензол, нафталин и фенантрен, удается реализовать посредством их длительного нагревания с алкиллитиевыми реагентами (t-BuLi, s-BuLi, n-BuLi) в углеводородных растворителях (декалин) (табл. 1). Так, к примеру, реакция нафталина 1 с t-BuLi в декалине протекает при температуре 165°C в течение более 40 ч и приводит к получению моно- и диалкильных производных нафталина 2 и 3 с выходами 30 и 50% соответственно [23] (схема 6).

Авторы, к сожалению, не дают в своих работах ответов на вопросы, касающиеся причин образования и строения диалкильных производных, а также механизма реакций: какова судьба замещаемых алкильным анионом атомов водорода и за счет чего реализуется окислительный процесс, позволяющий вернуть ароматичность соединениям 2 и 3. Любопытно, что при проведении той же реакции при температуре 60°С, помимо α-и β-*трет*-бутилнафталинов, образуется смесь *трет*бутилдигидронафталинов с общим выходом дигидросоединений примерно 17% (схема 7). Образование дигидросоединений указывает на возможное участие исходного нафталина в окислительных превращениях промежуточных С-аддуктов, но механизм этих превращений до конца не ясен, хотя данные кинетического исследования этой реакции указывают на образование комплекса состава [(RLi)₂(ArH)] с последующим присоеди-



нением алкиллитиевой соли к нафталину. К сожалению, роль окислителей, а также механизм окислительно-восстановительных превращений обстоятельно не изучались [24].

Реакции нафталина с реактивом Гриньяра также позволяют получить продукты нуклеофильного алкилирования. Например, *н*-бутилмагний бромид реагирует с нафталином при нагревании до 200°С в декалине. Единственным выделенным продуктом реакции является 1-бутилнафталин **8** (9%), получаемый обработкой интермедиата **9** хлоранилом, который играет роль окислителя [25] (схема 8).

Нуклеофильное метилирование антрацена 10 в реакции с MeLi (5.3 экв.) в $T\Gamma\Phi/Et_2O$ протекает при температуре 50–55°С и выдержке в течение 7 ч. Последующая обработка реакционной массы Pd/C в ксилоле приводит к получению смеси 1-, 2- и 9-метилантраценов 11 : 12 : 13 в процентном соотношении 7 : 1 : 92. При проведении метилирования в диэтиловом эфире при УФ-облучении в присутствии избытка MeLi (70 экв.) в продуктах реакции наряду с метилантраценами 11–13 были обнаружены 9,10-дигидроантрацен 14, а также 1-, 2- и 9-метилдигидроантрацены 15–17, дегидрирование которых в присутствии Pd/C приводит к образованию соединений 11 (3%), 12 (12%) и 13 (19%) [23] (схема 9).

Изучение фотолиза реакционных смесей *n*-BuLi с антраценом, фенантреном и нафталином показало, что реакционная способность аренов в этих реакциях снижается в ряду антрацен > фенантрен > > нафталин. Бутилирование фенантрена **18** приводит к получению 9-*n*-бутил-9,10-дигидрофенантрена **19** (27%) вместе с ароматическим производным **20** (30%). Аналогично протекает и реакция *n*-бутиллития с нафталином **1**, ведущая к образованию смеси 1-бутил-1,2-дигидронафталина **21** (20%) и 2-бутилнафталина **22** (10%) [26] (схема 10).

Изопропил-, *t*-Ви-, бензил- и циклооктадиениллитиевые соединения были успешно введены в реакцию нуклеофильного присоединения к антрацену в ТГФ. При подкислении реакционной массы были получены дигидросоединения 23-26с выходами от 27 до 97%. При облучении анионного интермедиата видимым светом или длинноволновым УФ-излучением при температуре -80° С наблюдались элиминирование LiH и образование ароматических продуктов 27, 28 [27] (схема 11). Сам факт нуклеофильного алкилирования антрацена крайне интересен, хотя детально механизм реакций в работах того времени не обсуждался.

Ясно, что в реакциях антрацена и нафталина с алкиллитиевыми производными окислительновосстановительные процессы, в том числе реакции одноэлектронного переноса, играют важную роль и конкурируют с нуклеофильным присоединением.

Одним из способов инициировать одноэлектронный перенос в реакциях аренов с литий- и магнийорганическими реагентами является использование гексаметилфосфамида (ГМФА) в качестве растворителя. Так, исследования реакции *n*-BuLi с бифенилом и антраценом в различных растворителях показали, что концентрация ГМФА напрямую влияет на образование радикал-анионных частиц (максимальный выход в диэтиловом эфире достигается при концентрации ГМФА 5.07 М) [28, 29] (схема 12).



Схема 8





Схема 10





Интересным случаем нуклеофильного метилирования является реакция метилфенилсульфона с антраценом, протекающая в ГМФА в присутствии гидрида натрия [30]. Нагревание реагентов при температуре 60° С в течение 15 ч позволяет получить 9-метилантрацен с выходом 55%, а побочным продуктом является 9,10-диметилантрацен. Авторы полагают, что механизм реакции включает в себя присоединение карбаниона к ароматическому кольцу с последующим гидридным сдвигом и удалением фенилсульфонильного аниона [31] (схема 13).

2.2. Арилирование аренов

Существует большое количество примеров реакций образования связей С(*sp*²)-С(*sp*²) между двумя арильными фрагментами, протекающих при катализе переходными металлами. Каталитические системы, которые используются для С-Н-



Схема 12



функционализации аренов, очень разнообразны и включают производные таких металлов, как палладий, родий, иридий, кобальт, никель, железо, платина и др., что нашло свое отражение в отдельных обзорах, рассматривающих те или иные каталитические процессы трансформации С–Hсвязи в аренах [32–41]. В данном обзоре мы решили сконцентрироваться на окислительных кросссочетаниях неактивированных аренов, которые реализуются как в присутствии химических окислителей, так и в электрохимическом варианте.

2.2.1. Арилирование с участием соединений гипервалентного иода. Альтернативой использованию катализаторов на основе переходных металлов является применение органических окислителей – производных гипервалентного иода, таких как фенилиодоний диацетат [PhI(OAc)₂ – phenyliodine (III) diacetate, PIDA], фенилиодоний бис(трифторацетат) (PhI(OCOCF₃)₂ – [bis(trifluoroacetoxy)iodo]benzene, PIFA), [гидрокси(тозилокси)иодо]бензол [PhI(OH)OTs - [hydroxy(tosyloxy)iodo]benzene, HTIB) (рис. 1). Использование в качестве растворителей фторированных спиртов – гексафторизопропанола (1,1,1,3,3,3-hexafluoropropan-2-ol, HFIP) и 2,2,2-трифторэтанола (2,2,2-trifluoroethanol, TFE) значительно увеличивает выходы продуктов окислительных С–Н/С–Н-сочетаний [42].

Гипервалентные производные иода могут выступать в качестве селективных окислителей, осуществляющих одноэлектронный перенос от обогащенных электронами ароматических соединений. Механизм данных реакций включает в себя образование комплекса переноса заряда (КПЗ) между ароматическим субстратом и иодсодержащим реагентом с последующим одноэлектронным переносом и образованием катион-радикала. Дальнейшее взаимодействие катион-радикала с нуклеофилом ароматической природы приводит к образованию продукта С–H/С–H-кросссочетания (схема 14) [43].

Примером окислительного С-H/С-H-сочетания аренов может служить внутримолекулярное сочетание двух арильных фрагментов в 1,3-диарилпропане под действием PIFA. Реакция протекает в трифторэтаноле (TFE), ацетонитриле или дихлорметане при температурах около -40° С, позволяя получать циклические биарильные производные с выходами 25–65%. Использование BF₃ · Et₂O в тех же условиях позволяет значительно увеличить выходы реакции. Действительно,









Схема 15



Схема 16

при циклизации **32** в дихлорметане при температуре -40° С образуется продукт **33** с выходом 91%. Это объясняется тем, что BF₃ · Et₂O увеличивает способность фенилиодония вызывать одноэлектронный перенос с участием ароматического субстрата за счет координации с трифторацетатными группами PIFA [44, 45] (схема 15).

Данная методика применима и для межмолекулярных сочетаний двух аренов. Так, например, реакция нафталина 1 с мезитиленом в присутствии PIFA позволяет получать продукт С-H/C-Hсочетания аренов с высокими выходами. Важно отметить, что при этом не образуются продукты С-C-сочетания между двумя одинаковыми аренами, т.е. бинафтилы или *бис*-мезитилы, так как, по-видимому, комплекс переноса заряда легче образуется с нафталином [46] (схема 16).

К сожалению, метод С–H/C–H-сочетания, основанный на одноэлектронном переносе, не работает в случае реакций аренов с π -избыточными гетероароматическими соединениями (тиофены, пирролы, индолы), поскольку последние подвержены димеризации. Альтернативой этому методу являются синтезы с использованием окислительного потенциала арилиодониевых солей, получаемых конденсацией гетероаренов с соединениями гипервалентного иода. Так, реакция 3-гексилтиофена **35** с гидрокси(тозилокси)иодбензолом (HTIB) проходит по положению С-2 гетероароматического кольца с образованием продукта конденсации A–OTs, далее A–OTs взаимодействует с бромтриметилсиланом (TMSBr) с образованием более реакционноспособной арилиодониевой соли A–Br. Дальнейшая реакция A–Br приводит к присоединению арена в положение С-5 с последующим элиминированием фенилиодида и бромоводородной кислоты [47] (схема 17).

2.2.2. Арилирование под действием дихлордициано-*пара*-бензохинона. Описан также метод окислительного биарильного внутри- и межмолекулярного С-H/С-H-сочетания с использованием дихлордициано-*пара*-бензохинона (2,3-dichloro-5,6-dicyano-1,4-benzoquinone, DDQ) в качестве окислителя. Так, *орто*-терфенил **37** гладко трансформируется в трифенилен **38** в растворе дихлорметана при температуре 0°С в присутствии метансульфоновой кислоты и 1 эквивалента DDQ в атмосфере аргона [48]. Аналогично протекает





Схема 18

межмолекулярное С-H/С-H-сочетание двух аренов **39**, содержащих электронодонорные заместители (схема 18).

2.2.3. Электрохимическое арилирование. Электрохимический синтез открывает широкие возможности для развития новых синтетических методов, в которых окислители, способствующие формированию новых С–С-связей, а также от-

щеплению водорода от С-H-связей, можно заменить электрохимической активацией этих процессов. При этом отпадает необходимость вводить в ароматические субстраты вспомогательные, легко уходящие группы, что снижает количество отходов, а также стадий синтеза. Таким образом, использование электрохимических методов вписывается в концепцию "зеленой химии".

ДОКЛАДЫ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК. ХИМИЯ, НАУКИ О МАТЕРИАЛАХ том 499 2021



Один из электрохимических путей синтеза биарильных производных – С–Н-активация исходных аренов на аноде. Основной проблемой кросс-сочетания двух аренов является селективность реакции, ведущей к несимметричным биарилам, а нежелательными являются процессы, велушие к образованию смеси продуктов из-за неселективного окисления промежуточных продуктов. В этих реакциях, помимо возможного гомо-сочетания исходных ароматических субстратов, может наблюдаться избирательное окисление одного из исходных аренов. В большинстве случаев арен, содержащий электронодонорные заместители, легче окисляется, а также является более нуклеофильным, что и приводит к получению продуктов гомо-сочетания. В противном случае, в результате неселективного окисления образуются продукты гомо- и кросс-сочетания, что в лучшем случае приводит к умеренным выходам продукта кросс-сочетания (схема 19) [49].

Контролировать реакцию можно по значениям потенциалов окисления реагентов, которые в идеале должны быть ниже, чем у конечных продуктов.

Среди реагентов, которые катализируют окислительные сочетания аренов, особое место принадлежит соединениям Mo(V) [50]. При использовании молибденового анода в среде гексафторизопропанола на поверхности электрода формируется слой высоковалентного молибдена, за счет чего эта активная анодная система может заменить молибденовые реагенты в реакциях окислительного сочетания (схемы 20, 21).

Первые примеры электрохимических гомосочетаний производных ди- и триметоксибензолов были получены еще в начале 1930-х годов. Показано, что при анодном окислении этих веществ образуются соответствующие продукты С–H/С–H-гомо-сочетаний с выходами до 85% [51].



Схема 20

На основе результатов данных исследований разработан метод анодного окисления замещенных анизолов, который использовали для получения соответствующих бифенилов. При этом наилучшие результаты были достигнуты при использовании в качестве электролита смеси дихлорметана и трифторуксусной кислоты (2:1 по объему). Предполагается, что трифторуксусная кислота стабилизирует образующиеся катион-радикалы. Этой же группой исследователей осуществлен первый синтез трифениленов путем анодного окисления вератролов [52] (схема 22).

Первые примеры электрохимических кросссочетаний были описаны в начале 1970-х годов. Сочетание нафталина с пентаметилбензолом было проведено в неразделенной электрохимической ячейке с выходом 64%. Селективность этой реакции можно объяснить сравнительной легкостью образования катион-радикала нафталина [53] (схема 23).

Кросс-сочетание нафталина с пентаметилбензолом позднее было усовершенствовано. Если проводить анодное окисление нафталина при низких температурах, то полученный катион-радикал остается стабильным достаточно долго. Второй арен, а именно пентаметилбензол, добавляется к полученному интермедиату на второй стадии, и смесь нагревают до комнатной температуры. Благодаря разделению этих двух стадий электрохимического окисления во времени и пространстве достигается селективное образование продуктов кросс-сочетания и исключается избыточное окисление. Так называемый метод "cation pool" позволяет получать несимметричные биарилы электрохимическим окислением и обеспечивает высокую селективность образующихся продуктов с выходом около 90% [54] (схема 24).

Сообщалось об анодном кросс-сочетании двух аренов с использованием параллельного ламинарного потока в микрореакторе, а также о реакции нафталинов и алкилбензолов, в частности пентаметилбензола и нафталина. При этом применялась аналогичная концепция отделения стадии окисления арена от стадии образования связи С-С, которая уже была исследована в методе "cation pool". Через первое входное отверстие раствор, содержащий нафталин, подается в микропоточный реактор, тогда как во второй вход по-







дается раствор другого арена — партнера по реакции кросс-сочетания. Из-за образования ламинарного потока "жидкость—жидкость" второй арен будет защищен от окисления, что делает возможным селективное окисление нафталина на аноде с образованием реакционноспособных катион-радикалов. Данный прием позволяет увеличить выход продукта с 49 до 85%, по сравнению с







обычной электрохимической ячейкой [55], (схема 25).

Изучение С–H/С–H-сочетаний в ряду ароматических соединений фенольного ряда показало, что помимо гомо-сочетаний могут осуществляться реакции кросс-сочетания, что наблюдалось, к примеру, при попытках синтезировать бифенилы из производных гваякола. Вместо ожидаемого С–С-сочетания в *орто*-положение к гидроксильной группе в результате реакции были получены преимущественно *орто-/мета*-связанные биарилы [56] (схема 26). Для этих превращений был предложен следующий механизм реакции (схема 27). Реакция начинается с образования на аноде феноксильных радикалов I, которые далее подвергаются атаке вторым ареном. Промежуточные соединения II и III окисляются на аноде с элиминированием атома водорода в виде катионной частицы и получением биарильного продукта. Среди электродов наиболее эффективным для данного процесса оказался допированный бором алмазный электрод (*boron doped diamond electrode*, BDD), а селективность данного процесса обеспечивается ис-



пользованием 1,1,1,3,3,3-гексафторпропан-2-ола в качестве растворителя. Последний способен стабилизировать радикалы и, в то же время, остается устойчивым в условиях электрохимического окисления.

Этот факт можно объяснить, если принять во внимание, что в полярных растворителях фенолы сольватируются лучше, чем арены, из-за способности фенолов образовывать водородные связи. Следовательно, фенолы сильно экранированы чистым HFIP, что предотвращает атаку на генерируемые радикалы. Ареновый субстрат при этом селективно окисляется и подвергается нежелательным реакциям гомо-сочетания. Метанол действует как основание при добавлении в раствор HFIP: он не только ослабляет сольватацию фенолов, но также облегчает их депротонирование за счет взаимодействия посредством водородных связей. Это приводит в некоторых случаях к сдвигу потенциалов окисления, создавая подходящие пары для селективных анодных кросс-сочетаний.

Помимо несимметричных производных гваякола, было достигнуто кросс-сочетание фенолов с замещенными аренами с выходами до 69% в неразделенной ячейке [57, 58].

2.3. Другие С-С-сочетания, ведущие к образованию связи С(sp²)-С(sp²)

Одним из синтетических путей образования связи $C(sp^2)-C(sp^2)$ являются реакции кросс-сочетания аренов или гетероаренов с алкинами. В данной главе приведены примеры превращений, отличных от классических кросс-сочетаний Хека, Судзуки, Соногаширы и других именных реакций, позволяющих построить С–С-связь между углеродом $C(sp^2)$ и неактивированным ареном. Сообщалось, к примеру, о катализируемой

палладием реакции алкинов 56 с бензолом 32, приводящей к С–Н-функционализации бензола путем его алкенилирования в присутствии СF₃COOH. В данную реакцию легко вступают не только бензол, но и его производные, содержащие электронодонорные группировки (схема 28).

Механизм превращений включает в себя генерацию электрофильной частицы IV, а именно трифторацетатного палладий-катиона, который способен реагировать по двум возможным путям (схема 29). Путь А – взаимодействие IV с ареном I – приводит к арилпалладиевому комплексу V, который далее вступает в реакцию с алкином II с получением интермедиата VII. Альтернативный путь формирования VII заключается в реакции IV с тройной связью алкина II, ведущей к образованию соединения VI, с последующим электрофильным замещением в арене I. На последнем этапе превращений группа $Pd(O_2CCF_3)^+$ в структуре VII замещается протоном с образованием конечного продукта алкенилирования III.

Полагают, что арены, содержащие электронодонорные заместители, реагируют по пути В в мягких условиях (при комнатной температуре) с образованием продуктов *анти*-присоединения к тройной связи. В то же время бензол или арены с функциональными группами, способные координировать атомы палладия в *орто*-положение, реагируют при повышенных температурах по пути A [59–62].

Интересным направлением С–Н-функционализации аренов являются превращения с участием карбеновых комплексов Рd. Имеются данные об успешном алкенилировании полиметилбензолов хелатирующими дикарбенпалладиевыми комплексными катализаторами **59**, что приводит к получению соединений **60** и **61** (схема 30) [63, 64].



Схема 27





Сложный палладиевый комплекс **63** был использован в качестве катализатора стереоселективного алкенилирования полиалкиларенов (схема 31) [65].

Гидроарилирование пропиновых кислот и их производных аренами, содержащими донорные заместители, протекает при катализе соединениями Pt(II) в присутствии трифторуксусной кислоты и приводит к образованию соединений **67** с выходами до 95%, наряду с побочными *бис*-замещенными продуктами **68** (схема 32). Увеличение температуры реакции приводит к повышению конверсии алкилпропиноатов и сопровождается гидролизом сложных эфиров **67** и **68** до соответствующих кислот [66].

2.4. Ацилирование

Окислительное карбоксилирование неактивированных аренов впервые было проведено под действием СО в присутствии ацетата палладия [67]. Реакция проводилась при температуре 100°С в течение 15 ч, давление СО составляло 15 атм. В качестве ароматических субстратов были использованы бензол, толуол и анизол. В реакции с бензолом выход бензойной кислоты составил 26%. В случае замещенных бензолов карбоксилирование протекало в *пара*-положения [68] (схема 33).

Роль окислителя в данных превращениях до конца не выяснена. На первый взгляд, для проведения реакции присутствие кислорода не является обязательным, однако в поисках оптимальных условий использовались окислители, такие как



Схема 29





t-BuOOH. Также был расширен и круг ароматических субстратов. К примеру, проведено карбоксилирование нафталина с получением нафтойной кислоты с выходом 25%.

Наилучшие результаты были достигнуты при проведении карбоксилирования в мягких условиях (давление 1 атм, комнатная температура) в присутствии трифторуксусной кислоты и ис-





Ar = 1,4-Me₂C₆H₃, 2,4,6-Me₃C₆H₂, 2,3,4,5-Me₄C₆H, 2,3,4,5,6-Me₅C₆ R¹ = H, Ph; R² = H,CO₂H, CO₂Et





 $R^1 = H$, Ph; $R^2 = H$, Et; $X = Me_n (n = 2, 3, 5)$

Схема 32



Схема 33





ДОКЛАДЫ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК. ХИМИЯ, НАУКИ О МАТЕРИАЛАХ том 499 2021





пользовании в качестве окислителя $K_2S_2O_8$ [69] (схема 34).

Предполагаемый механизм реакции приведен на схеме 35. В начале каталитического цикла формируется электрофильная частица Pd⁺(OCOCF₃)₂ II за счет взаимодействия Pd(OAc), I и трифторуксусной кислоты. Затем электрофильная атака $Pd^+(OCOCF_3)_2$ на бензольное кольцо приводит к формированию арилпалладиевого интермедиата, который претерпевает внедрение группы СО с образованием арилпалладия (II) III. Последующее восстановительное элиминирование приводит к получению Pd(0) и ангидрида IV, который реагирует с трифторуксусной кислотой с образованием Ar-COOH V и $(CF_3CO)_2O$. Pd(0) повторно окисляется $K_2S_2O_8$ до Pd(II), возобновляя каталитический шикл. Данная реакция протекает в более мягких условиях, чем в обычной системе Pd(OAc)₂: AcOH, что можно объяснить образованием более активных электрофильных частиц Pd⁺(OCOCF₃)₂ при использовании трифторуксусной кислоты, по сравнению с Pd⁺(OCOCH₃).

Другим способом введения карбоксильной группы в ароматическое ядро являются реакции аренов с углекислым газом, протекающие в присутствии катализаторов на основе Rh. Одним из примеров подобных реакций является карбоксилирование бензола и толуола с использованием комбинации реагентов, включающей в свой состав соединение родия [RhCl(dcype)]₂, где (dcype) – 1,2-*бис*(дициклогексилфосфино)этан, и метиль-







ное производное алюминия в качестве метилирующего агента (схема 36) [70].

Реакция предположительно начинается с генерации 14-электронного метилродиевого (I) комплекса **A** путем трансметилирования [RhCl(dcype)]₂ соединениями алюминия. Внедрение комплекса **A** в C—H-связь арена приводит к получению фенил(гидридо)(метил)родия (III) **B**. Элиминирование метана из структуры **B** позволяет получить реакционноспособный 14-электронный комплекс **C**, вступающий во взаимодействие с углекислым газом и приводящий в результате этой реакции к образованию комплекса **D**, который трансметилируется метилалюминием с регенерацией комплекса **A**.

Электрохимическое карбоксилирование полициклических ароматических углеводородов может быть также осуществлено под действием углекислого газа под высоким давлением, однако этот процесс ведет не к замещению атома водорода С–Н-связи в аренах, а к введению двух карбоксильных остатков и к потере ароматичности. Простой и эффективный электросинтез позволяет получать исключительно *транс*-дикарбоновые кислоты с выходом до 90% [71] (схема 37).

2.5. Цианирование

Разработка методов введения цианогруппы в производные аренов представляет собой актуальную задачу с учетом того, что ароматические нитрилы широко используются в синтезе кислот, альдегидов, аминов, амидов и других производных аренов. Классическими примерами подобных превращений являются реакции Зандмайера и Розенмунда—фон Брауна, в которых используются токсичные цианистые соединения Cu(I); кроме того, эти процессы требуют достаточно жестких условий. Альтернативой является окислительное цианирование, катализируемое переходными металлами, позволяющее осуществлять прямую функционализацию С–Н-связи в аренах [72].

Большое число исследований по цианированию ароматических соединений касается прямого замещения атома водорода С–Н-связи в аренах. К примеру, окислительное цианирование неактивированных аренов гладко протекает под действием трифлатов арил(циано)иодония **72** в качестве источников цианогруппы и ацетата Fe(II) в качестве окислителя (схема 38) [73].

Оптимизация условий реакции выявила, что именно использование иодониевой соли 72 и $Fe(OAc)_2$ является удачным сочетанием реагентов. В данных условиях ряд арилцианидов был получен с выходами от 48 до 87%.

Показана важная роль катион-радикалов в реакциях прямого С-Н-цианирования замещенных бензолов. Отметим, что катион-радикалы аренов генерируются путем фотоиндуцированного переноса электрона к акридиниевому катализатору **74** (схема 39). Это превращение не требует наличия направляющей группы в аренах и протекает селективно в *пара*-положение монозамещенных бензолов [74].

Реакции цианирования ароматических соединений сильно выигрывают при проведении окислительного процесса в электрохимическом варианте, поскольку нуклеофильные цианиды доступны и многочисленны, тогда как источники цианогруппы электрофильной природы требуют особых условий обращения. Электрохимическое сочетание NaCN с аренами приводит к образованию бензонитрилов, и эту реакцию можно проводить при постоянном токе, используя простую двухэлектродную установку с неразделенной ячейкой. Первые работы в этом направлении, по-





священные цианированию метиланизолов и алкилнафталинов, были опубликованы в начале 70-х годов прошлого века (схема 40).

Помимо цианида калия в метаноле в этих реакциях применяли цианид тетраметиламмония в ацетонитриле, а в качестве ароматических субстратов использовали бензол, нафталин, антрацен и другие обогащенные электронами арены. К сожалению, в данных условиях реакции цианирования протекают с низким или умеренным выходом [75] (максимально 45%).

Работы по цианированию аренов, инициированные в прошлом веке, сегодня дополняются новыми данными по механизму превращений, который включает ступенчатое анодное окисление арена до катион-радикала III, нуклеофильную атаку последнего цианидом, что приводит к циклогексадиенильному радикалу IV, который



Схема 40

далее окисляется в соответствующий бензонитрил [76] (схема 41).

3. ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ С–Н-ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ НЕАКТИВИРОВАННЫХ АРЕНОВ: ПОСТРОЕНИЕ СВЯЗЕЙ УГЛЕРОД–ГЕТЕРОАТОМ

В данной главе рассматриваются реакции построения связей углерод-гетероатом с ароматическим кольцом в ряду неактивированных аренов. Поскольку обзор посвящен реакциям окислительного кросс-сочетания, авторы посчитали уместным привести несколько наиболее интересных примеров подобных превращений, катализируемых комплексами с участием переходных металлов. В большинстве из них комплексы выступают в качестве окислителей, что дает право относить их к окислительным дегидрогенизационным кросс-сочетаниям (*Oxidative Cross Dehydrogenative Coupling*), рассмотрение которых является одной из целей данного обзора.

3.1. Построение связи С-О

Прямое гидроксилирование ароматических соединений может быть осуществлено путем свободнорадикального процесса с использованием ионов железа и перекиси водорода, т.е. реактива Фентона. В этой реакции гидроксильный радикал образуется в результате взаимодействия перекиси водорода с железом (II). Активные гидроксильные радикалы реагируют с ароматическим соединением с образованием гидроксициклогексадиенильного радикала, который далее окисляется под действием ионов железа (III) и отщепляет протон с образованием соответствующего фенола 77 (схема 42).

К сожалению, низкие выходы фенола (21%) и значительные объемы образования бифенила (24%) в качестве побочного продукта ограничивают практическое применение реакции Фентона.

Как селективность по фенолу, так и общий выход могут быть улучшены при использовании других катализаторов. Действительно, в присутствии меди (II) выход фенола увеличивается до 57%, а соотношение фенола к бифенилу – до 140: 1. Аналогичные результаты были получены с окислительной системой пероксид-сульфат железа (II) (схема 43). Дальнейшая оптимизация условий реакции Фентона с применением в качестве лиганда 1-оксида пиразин-3-карбоновой кислоты приводит к увеличению выхода фенола до 78% [77]. Несмотря на значительное улучшение, выходы фенола все еще недостаточно высоки, чтобы иметь широкое практическое применение. Катализаторы на основе переходных металлов, такие как комплексы пероксованадия (V) и никель-ванадиевые (V) оксидные соединения, также оказались эффективными в качестве катализаторов гидроксилирования бензола [78].

Прямое превращение ароматических соединений в фенолы путем гидроксилирования в при-



Схема 41



Схемя 42

Z

$$HO \rightarrow OH \rightarrow H^{-1/2}O_{2} \rightarrow Cu^{+} + O \rightarrow O \rightarrow OH \rightarrow H^{-1/2}O_{2} \rightarrow Cu^{+} + O \rightarrow OH \rightarrow H^{-1/2}O_{2} \rightarrow Cu^{+} + O_{2} \rightarrow OH \rightarrow H^{-1/2}O_{2} \rightarrow Cu^{+} + O_{2} \rightarrow Cu^{+} + O_{2} \rightarrow Cu^{+} + O_{2} \rightarrow OH \rightarrow H^{-1/2}O_{2} \rightarrow Cu^{+} + O_{2} \rightarrow Cu^{+} \rightarrow OH \rightarrow Cu^{+} \rightarrow Cu^{+} + H_{2}O_{2} \rightarrow Cu^{+} + O_{2} \rightarrow Cu^{+} + O_{2} \rightarrow Cu^{+} + O_{2} \rightarrow Cu^{+} + O_{2} \rightarrow Cu^{+} \rightarrow OH \rightarrow Cu^{+} \rightarrow Cu^{+} + H_{2}O_{2} \rightarrow Cu^{+} \rightarrow Cu^{+} \rightarrow Cu^{+} \rightarrow H_{2}O_{2} \rightarrow Cu^{+} \rightarrow Cu^{+}$$

Схема 44

сутствии кислорода/воздуха является привлекательным методом синтеза фенолов, однако, несмотря на многие усилия, в ходе которых в качестве катализаторов использовались соединения различных переходных металлов (железо, палладий, медь, рений, никель или платина) [79-85], его практическое применение сдерживается умеренными выходами. Примером является жидкофазное каталитическое окисление бензола в мягких условиях на медьсодержащих цеолитных катализаторах с использованием молекулярного кислорода и аскорбиновой кислоты в качестве окислителя и восстановителя соответственно (схема 44).

Установлено, что фенол образуется как единственный продукт окисления, причем его выход увеличивается при одновременном увеличении количества Си и аскорбиновой кислоты [86-88].

Окислительное гидроксилирование бензола, ведущее к образованию фенола, наблюдалось также под действием молекулярного кислорода (O₂) при участии 10-метил-9,10-дигидроакридина

(AcrH₂) в качестве аналога NADH (nicotinamide adenine dinucleotide, никотинамидадениндинуклеотид) и каталитических количеств Fe(ClO₄)₃ (схема 45). Каталитическое окисление бензола начинается с образования H₂O₂ из AcrH₂, O₂ и H⁺.

Гидропероксильный радикал (HO₂) получают из Н₂О₂ в присутствии окислительно-восстановительной пары Fe³⁺/Fe²⁺. HO₂ реагирует с бензолом, что приводит к сигма-аддукту радикальной природы, который отрывает атом водорода от AcrH₂ с образованием соответствующего гидропероксида и акридинильного радикала (AcrH[•]) [89].

Окислительное гидроксилирование бензола кислородом обычно требует применения гетерогенных катализаторов, работающих при высоких температурах. Вместе с тем описано фотохимическое гидроксилирование бензола в присутствии 2,3-дихлор-5,6-дициано-*n*-бензохинона (DDQ) в качестве окислителя и воды, которое реализуется при облучении видимым светом и ведет к получению фенола с выходом 99% и DDQH₂ (схема 46).



Реакция протекает через промежуточное образование катион-радикала бензола за счет переноса электрона от бензола к DDQ [90, 91].

Возможно также гидроксилирование С-Нсвязи в ароматических соединениях за счет активации последних через п6-координацию с комплексом иридия (III). Механизм реакции представлен на схеме 47. Комплекс І легко может быть получен из коммерчески доступного [Cp*IrCl₂]₂ под действием AgBF₄. При добавлении NaClO₂ и 2-метил-2-бутена в качестве поглотителя HOCl, соединение I превращается в η5-феноксокомплекс II. Превращение I в II – это трансформация связи С-Н в аренах в связь С-О. После протонирования соединения II и нагревания при 80°С в ацетонитриле фенол 77 выделяют с выходом 75%, а *трис*-ацетонитрильный комплекс III – с выходом 85%. Иридиевый комплекс І можно регенерировать и использовать в новом каталитическом цикле путем превращения соединения **III** в комплекс І при нагревании в смеси бензола и ацетона 1:1 по объему (выход 81%) [92].

Еще одним примером окислительного гидроксилирования ароматической связи С–Н является комбинированное применение фотокатализа и кобальтового катализатора. Механизм реакции представлен на схеме 48. В качестве фотокатализатора использованы соли *N*-метилхинолиния (РС⁺). Генерируемое облучением возбужденное состояние фотокатализатора (РС · +) вызывает одноэлектронный перенос от молекулы бензола с образованием соответствующего катион-радикала и радикала фотокатализатора (РС.). Образовавшиеся соединения могут участвовать в переносах электрона для получения Co(II) и фотокатализатора в основном состоянии $(PC^{+}),$ завершая, таким образом, цикл фотокатализа. Катион-радикал бензола реагирует с анионным нуклеофилом (НО-) с образованием циклогексадиенильного радикала. Этот радикальный аддукт может переносить электрон на Co(II), образуя Co(I) и циклогексалиенильный катион, который далее трансформируется в фенол. Два электрона, освобождающиеся в каждом цикле катализа, используются для восстановления двух протонов с образованием молекулы Н2 и, отщепляясь, они снова генерируют Со(III), завершая каталитический цикл [93].

Анодное окисление мезитилена в электролите на основе CH₃CN, H₂O и H₂SO₄ протекает более сложно, сопровождается перегруппировкой и ведет к образованию гидрохинона **81** с выходом 57% (схема 49) [94].



Моногидроксилирование аренов также возможно, если анодное окисление вести в присутствии трифторуксусной кислоты с последующим гидролизом трифторацетата, в результате которого освобождается фенол 77. С помощью этого метода удалось получить фенол из бензола с выходом 67% (схема 50), а также гидроксилировать различные производные бензола [95].

3.2. Построение связи С-N

Окислительное кросс-сочетание ароматических соединений с аминами (или амидами) представляет собой один из наиболее проработанных вариантов прямой С-Н-функционализации аренов. Впервые каталитическое построение связи С-N с ароматическим кольцом в реакциях аминирования (или амидирования) аренов было осуществлено Бухвальдом (Buchwald) с использованием ацетата палладия и комбинированного окислителя, включающего O_2 и $Cu(OAc)_2$ (схема 51). Примером внутримолекулярного построения связи C-N является метод получения N-ацилкарбазолов. в котором использование в качестве окислителя PhI(OAc)₂ позволило осуществить эту реакцию при комнатной температуре. Кроме палладиевых катализаторов могут использоваться комплексные соединения меди или железа [96].

Использование направляющих групп, связанных с атомом азота, служит эффективным приемом при проведении реакций внутримолекулярного С-H/N-H-кросс-сочетания. К примеру, описаны палладий-катализируемые С-H/N-Hкросс-сочетания с использованием пиколинамидов в качестве направляющей группы (схема 52) [97, 98]. Реакция проводится в мягких условиях и применима для широкого ряда функциональных заместителей.



Схема 47









Пиколинамидная направляющая группа была использована также в медь-катализируемом внутримолекулярном С–Н-амидировании при получении карбазолов **87** (схема 53) [99]. Эти реакции обладают большой практической ценностью и затрагивают широкий круг аренов.

Свободные аминогруппы редко вступают в подобные металл-катализируемые реакции из-за координации самой аминогруппы с переходными металлами. Тем не менее в литературе имеются

Схема 50



примеры, когда в реакции окислительного каталитического аминирования удается ввести свободную аминогруппу в присутствии иридиевого катализатора [100]. Данная реакция позволяет получить широкий ряд карбазолов из 2-аминобифенилов в одну стадию. Аналогичное превращение было осуществлено с использованием Pt/C в качестве катализатора, но в более жестких условиях — при температуре выше 250°С. Указанный на схеме механизм предполагает включение иридия по связи С–Н, участие аминогруппы в качестве направляющей и последующее формирование С–N-связи (схема 54) [101].

Осуществлен синтез фенантридинов с использованием медных катализаторов (схема 55) [102, 103]. Показано, что в результате медь-катализируемой реакции 2-азидо-2-(бифенил-2-ил)замещенного этилацетата фенантридин **92** образуется через стадию формирования медь-иминиевого интермедиата. Альтернативный путь получения фенантридинов **93** включает в себя реакцию 2-цианобифенила с реактивом Гриньяра с последующим образованием медь-иминиевого комплекса.

Сообщалось также о медь-катализируемом С-Н-амидировании аренов под действием *N*-тозилоксикарбаматов (схема 56) [104].

Разработан метод фотокатализируемого С-Наминирования простых аренов при комнатной температуре [105]. Ключевой стадией является формирование фталимидного радикала из *N*-ацилоксифталимида, инициируемое иридиевым фотокатализатором (схема 57). Наличие в аренах электронодонорных заместителей обеспечивает *орто-/пара*-ориентацию, а электроноакцепторных — направленность реакции в *мета*-положение.

Разработан метод С–N-амидирования толуола в присутствии PhI(OAc)₂ в качестве окислителя [106], позволяющий контролировать хемоселективность реакции, направляя ее по sp^2 -атому углерода, либо по sp^3 -атому углерода боковой цепи (схема 58). Так, фталимид реагирует с толуолом по ароматическому кольцу, а *N*-(фенилсульфонил)-бензосульфамид — с атомом углерода метильной группы.

Обнаружено, что добавление $Pd(OAc)_2$ в данную систему позволяет провести амидирование толуола в *мета*- или *пара*-положение, а катализ соединениями золота способствует селективному введению аминогруппы исключительно в *пара*положение (схема 59) [107—110].

Вышеописанный метод был усовершенствован путем добавления каталитических количеств арилиодидов в присутствии стехиометрических количеств надуксусной кислоты. В ряду монозамещенных бензолов реакция протекает в *орто-/пара*-положения. Механизм реакции, показанный на схеме, включает следующие стадии: (1) соединение гипервалентного иода (III) А генерируется *in situ*, (2) А претерпевает замещение лиганда с получением соединения **B**, (3) формируется нитрениевый ион, который через интермедиат **C** регенерирует А. Электронодефицитный нитрениевый ион атакует арен с получением продукта амидирования (схема 60) [111].

Показана возможность проведения ферроценкатализируемого имидирования аренов под действием *N*-сукцинимидильного пероксиэфира (*succinimidyl perester*, NSP) в качестве источника имидильных радикалов (схема 61) [112]. Ферроцен в данной реакции играет роль переносчика электрона, участвуя в генерации имидильных радикалов.

Проведено С—Н-амидирование аренов с использованием *N*-фтор-*N*-(фенилсульфонил)бензосульфонамида (*N*-fluorobis(benzenesulfon)-imide, NFSI) в присутствии бромида меди в качестве катализатора и 6,6'-диметилбипиридина в качестве







лиганда (схема 62) [113]. Диметильные группы в 6,6'-положениях лиганда играют ключевую роль в катализе данной реакции. Хотя механизм полностью не изучен, в качестве реакционноспособного интермедиата предполагается имидильный радикал. Эта реакция применима к широкому кругу субстратов, включая полициклические арены.

Поскольку реализация прямого анодного аминирования аренов под действием аммиака или первичных аминов сталкивается с большими трудностями, в том числе связанными с низкими потенциалами окисления ожидаемых продуктов аминирования, широкое развитие получили непрямые методы электрохимического аминирования. Примером использования подобных методов является электрохимический вариант реакции Зинке, протекающей через раскрытие цикла [114] (схема 63). При этом положительный заряд пиридиниевого интермедиата эффективно защищает атом азота от окисления. Также данный метод обладает высокой селективностью, позволяя получать исключительно продукты моноаминирования. Данный метод применим к аренам, содержащим различные функциональные группы [115, 116].

Позднее метод был адаптирован к ряду других неактивированных аренов за счет использования в качестве анода допированного бором электро-



да, что, в частности, позволило провести электрохимическое аминирование нафталина (схема 64) [117, 118].

Показана также возможность проводить непрямой электролиз с использованием катализаторов на основе переходных металлов. Так, аминирование бензола и анизола протекает в присутствии редокс-пары Ti(IV)/Ti(III), которая служит медиатором катодного процесса (схема 65) [119].

3.3. Построение связей С-Р и С-S с ароматическим кольцом

Осуществлен синтез метиларилтиоэфиров из аренов и соединений серы, в основе которого лежит электрохимическое окисление диметилдисульфида при постоянном потенциале в разделенной ячейке (схема 66) [120, 121]. Реакция генерируемого таким образом электрофильного агента с аренами протекает региоселективно и приводит к продуктам монозамещения.

Аналогичным образом синтезированы диарилтиоэфиры с использованием "cation pool", генерируемых электрохимически катионов $Ar-S^+$, которые вводят в реакции с аренами (схема 67) [122].

Разработан также метод получения диарилтиоэфиров из ароматических тиолов и катехолов, в котором использован проточный электрохимический микрореактор, причем выходы по току



были намного выше, чем в ячейке периодического действия (схема 68) [123, 124].

Ключевой стадией прямого электрохимического тиоцианирования анизола является образование на аноде тиоцианогена (схема 69) [125, 126]. В условиях постоянного потенциала *пара*-тиоцианоанизол был получен с выходом 77%. Разработанный метод также применим для тиоцианирования замещенных анизолов, толуола и производных анилина.

Электрохимическое арилирование соединений фосфора — тема, редко освещаемая в литературе. Недавно описано успешное электрохимическое фосфорилирование 2-фенилпиридина (схема 70) [127, 128] с применением $Pd(OAc)_2$ в качестве медиатора, в результате которого был получен продукт фосфорилирования **132** с выходом 78%.

Осуществлено электрохимическое фосфорилирование бензола с использованием электрохи-

Схема 59

мической установки в присутствии катализаторов на основе переходных металлов. Были использованы комплексы и соли со степенью окисления металла (II), окисляемые электрохимическим путем до степени окисления (III). Так, использование комбинации $MnSO_4$ и комплекса $CoCl_2$ с 2,9-диметил-10-фенантролином ($CoCl_2$ dmphen), в системе MeCN/AcOH (2 : 1), позволяет получить продукт фосфорилирования **133** с выходом 90% (схема 71) [129].

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В рамках краткого обзора, касающегося весьма обширной темы прямой С–Н-функционализации ароматических соединений, мы попыта-



лись привлечь внимание исследователей к сравнительно малоизученному разделу, связанному с введением реагентов формально нуклеофильной природы (карбанионов, аминов, ариламинов, гидроксидов, фенолов, цианидов и др.) во взаимодействие с неактивированными аренами путем замещения атома водорода С–H-связи.

Анализ приведенных в обзоре данных показывает, что в реакциях кросс-сочетания с участием С–Н-связи аренов важнейшее значение имеет окислитель, всегда принимающий участие либо в прямой, либо в опосредованной формах. В самом деле, окислитель участвует в разнообразных процессах, сопровождаемых С–Н-функционализацию аренов: химических и электрохимических, каталитических и некаталитических. Окислитель может менять электронное состояние участвующих в реакции аренов, содержащих электронодонорные группы, или π -избыточных гетаренов,

трансформируя их в катион-радикалы или другие электрофильные частицы (umpolung). Окислитель может воздействовать на формально анионные или анионоидные реагенты и генерировать из них электрофильные или радикальные частицы. Наконец, в реакциях аренов с нуклеофильными реагентами, окислитель просто необходим для переноса электрона от промежуточных σ^{H} -аддуктов, образуемых в результате присоединения нуклеофилов к атому углерода С–H-связи арена, и последующего элиминирования атома водорода С–H-связи в привычной для него катионной форме.

Важно отметить, что ряд упомянутых выше функций окислителя, в частности таких, как активация аренов к нуклеофильной атаке путем генерации из них катион-радикалов, может успешно выполнять анод в электрохимических процессах. В других случаях — электрохимический анод





трансформирует нуклеофильные частицы в электрофильные, которые становятся способными реагировать с неактивированным кольцом. Кроме того, окислитель или электрохимический анод исключительно важны для поддержания каталитического цикла и в тех случаях, когда С-Hфункционализация аренов протекает с участием катализаторов.



Схема 63



$$Ti(IV) \xrightarrow{+\bar{e}} Ti(III)$$

$$Ti(III) \xrightarrow{+NH_2OH} [Ti(IV)NH_2]^{\bullet}$$

$$[Ti(IV)NH_2]^{\bullet} \xrightarrow{+H} Ti(IV)$$

$$[NH_3]^{\bullet+} \xrightarrow{+PhH} [HPhNH_3]^{\bullet+}$$

$$[HPhNH_3]^{\bullet+} \xrightarrow{+Ti(IV)} PhNH_3 \xrightarrow{-H^+} PhNH_2$$

$$Cxema 65$$

Приведенные в статье примеры указывают на многогранность функций окислителя как третьего компонента С–Н-функционализации аренов, что порой затрудняет классификацию реакций



Схема 66



из-за наложения процессов каталитического цикла, в которых окислитель должен поддерживать регенерацию активной формы катализатора, и исключительно окислительной (без участия катализирующих металлов) прямой С—Н-функционализации аренов. В заключение необходимо отметить, что окислительная С—Н-функционализация аренов занимает все более заметное место в арсенале методов "зеленой химии" XXI века в качестве эффективного инструмента прямой модификации С–Н-связи.





ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-29-08037.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Grimmer G., Jacob J., Naujack K.W. // Fresenius. J. Anal. Chem. 1983. V. 314. № 1. P. 29–36. https://doi.org/10.1007/BF00476507
- 2. *Niu M., Song Z., Pan L., Yan Y., Liu N., Li D., Li W. //* Energy and Fuels. 2020. V. 34. № 11. P. 13614–13624. https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c02096
- 3. Aumaitre C., Morin J.F. // Chem. Rec. 2019. V. 19. № 6. P. 1142-1154. https://doi.org/10.1002/tcr.201900016
- 4. Murakami K., Yamada S., Kaneda T., Itami K. // Chem. Rev. 2017. V. 117. № 13. P. 9302–9332. https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00021
- 5. Smith M.B., March J. March's Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanism and Structure, 6th ed., John Wiley and Sons Inc., Hoboken, 2007. 2354 pp.
- 6. Anastas P.T., Warner J.C. Green Chemistry: Theory and Practice, Oxford University Press, New York, 1998. 135 pp.
- 7. De Meijere A., Diederich F. (Eds.). Metal-catalyzed Cross-coupling Reactions, 2nd ed., Wiley-VCN, Weinheim, 2004, 938 pp. https://doi.org/10.1002/9783527619535
- 8. Chupakhin O.N., Charushin V.N., van der Plas H.C. Nucleophilic Aromatic Substitution of Hydrogen. Academic Press, San Diego; New York, 1994. 367 pp. https://doi.org/10.1016/C2009-0-21214-1
- 9. Charushin V.N., Chupakhin O.N. (Eds). Metal Free C-H Functionalization of Aromatics. Nucleophilic Displacement of Hydrogen. In: Topics in Heterocyclic Chemistry. Maes B.U.W., Cossy J., Poland S. (Series Eds.) V. 37. Springer, Heidelberg; New York; Dordrecht: London, 2014.
- 10. Yi H., Zhang G., Wang H., Huang Z., Wang J., Singh A.K., Lei A. // Chem. Rev. 2017. V. 117. № 13. P. 9016–9085. https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00620
- 11. Yeung C.S., Dong V.M. // Chem. Rev. 2011. V. 111. № 3. P. 1215-1292. https://doi.org/10.1021/cr100280d
- 12. Seebach D. // Angew. Chemie Int. Ed. English. 1979. V. 18. № 4. P. 239–258. https://doi.org/10.1002/anie.197902393
- 13. Yoshida J.I., Suga S., Suzuki S., Kinomura N., Yamamoto A., Fujiwara K. // J. Am. Chem. Soc. 1999. V. 121. № 41. P. 9546-9549. https://doi.org/10.1021/ja9920112
- 14. Lund H. // J. Solid State Electrochem. 2011. V. 15. № 7-8. P. 1733-1751. https://doi.org/10.1007/s10008-010-1265-8
- 15. Prier C.K., Rankic D.A., MacMillan D.W.C. // Chem. Rev. 2013. V. 113. № 7. P. 5322-5363. https://doi.org/10.1021/cr300503r

- 16. Shi L., Xia W. // Chem. Soc. Rev. 2012. V. 41. № 23. P 7687-7697 https://doi.org/10.1039/c2cs35203f
- 17. Meng Q.Y., Gao X., Lei T., Liu Z., Zhan F., Li Z.-J., Wu L.-Z., Zhong J.-J., Xiao H., Feng K., Chen B., Teo Y., Tung C.-H. // Sci. Adv. 2017. V. 3. \mathbb{N} 8. Article no. e1700666. https://doi.org/10.1126/sciadv.1700666
- 18. Charushin V.N., Chupakhin O.N. // Russ. Chem. Bull. 2019. V. 68. № 3. P. 453-471. https://doi.org/10.1007/s11172-019-2441-3
- 19. Charushin V.N., Chupakhin O.N. // Mendeleev Commun. 2007. V. 17. № 5. P. 249-254. https://doi.org/10.1016/i.mencom.2007.09.001
- 20. Chupakhin O.N., Charushin V.N. // Pure Appl. Chem. 2017. V. 89. № 8. P. 1195-1208. https://doi.org/10.1515/pac-2017-0108
- 21. Chupakhin O.N., Charushin V.N. // Tetrahedron Lett. Elsevier Ltd, 2016. V. 57. № 25. P. 2665–2672. https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2016.04.084
- 22. Sharma N., Jung J., Ohkubo K., Lee Y.M., El-Khouly M., Nam W., Fukuzumi S. // J. Am. Chem. Soc. 2018. V. 140. № 27. P. 8405-8409. https://doi.org/10.1021/jacs.8b04904
- 23. Dixon J.A., Fishman D.H., Dudinyak R.S. // Tetrahedron Lett. 1964. V. 5. № 12. P. 613-616. https://doi.org/10.1016/0040-4039(64)83014-8
- 24. Epplev R.L., Dixon J.A. // J. Am. Chem. Soc. 1968. V. 90. № 6. P. 1606–1612. https://doi.org/10.1021/ja01008a034
- 25. Bryce-Smith D., Wakefield B.J. // Tetrahedron Lett. 1964. V. 5. № 45. P. 3295–3298. https://doi.org/10.1016/0040-4039(64)83086-0
- 26. Hixson S.S. // J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1974. V. 15. P. 574–575. https://doi.org/10.1039/C39740000574
- 27. Winkler H.J.S., Winkler H. // J. Org. Chem. 1967. V. 32. № 6. P. 1695–1699. https://doi.org/10.1021/jo01281a002
- 28. Brinkmann A.W., Gordon M., Harvey R.G., Rabideau P.W., Stothers J.B., Ternay A.L. // J. Am. Chem. Soc. 1970. V. 92. № 20. P. 5912–5916. https://doi.org/10.1021/ja00723a016
- 29. Fox M.A., Ranade A.C., Madany I. // J. Organomet. Chem. 1982. V. 23. № 2. P. 269-277. https://doi.org/10.1016/S0022-328X(00)95252-5
- 30. Russell G.A., Weiner S.A. // J. Org. Chem. 1966. V. 31. № 1. P. 248–251. https://doi.org/10.1021/jo01339a056
- 31. Yamamoto Y., Nisimura T., Nozaki H. Condensation reactions of sylfonyl carbanion // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1971. V. 44. P. 541-545. https://doi.org/10.1246/bcsj.44.541
- 32. Al Mamari H.H., Štefane B., Žugelj H.B., Brodnik H. // Tetrahedron. 2020. V. 76. № 9. P. 1–22. https://doi.org/10.1016/j.tet.2020.130925
- 33. Kulkarni A.A., Daugulis O. // Synthesis. 2009. № 24. P. 4087-4109. https://doi.org/10.1055/s-0029-1217131

ДОКЛАДЫ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК. ХИМИЯ, НАУКИ О МАТЕРИАЛАХ том 499 2021

- 34. Kramer S. // Synthesis. 2020. V. 52. № 14. P. 2017– 2030. https://doi.org/10.1055/s-0039-1690882
- 35. Ackermann L., Vicente R., Kapdi A.R. // Angew. Chemie. Int. Ed. 2009. V. 48. № 52. P. 9792–9826. https://doi.org/10.1002/anie.200902996
- 36. *Sinha S.K., Bhattacharya T., Maiti D.* // React. Chem. Eng. 2018. V. 4. № 2. P. 244–253. https://doi.org/10.1039/c8re00225h
- 37. De Sarkar S., Liu W., Kozhushkov S., Ackermann L. // Adv. Synth. Catal. 2014. V. 356. № 7. P. 1461–1479. https://doi.org/10.1002/adsc.201400110
- Kozhushkov S.I., Ackermann L. // Chem. Sci. 2013. V. 4. № 3. P. 886–896. https://doi.org/10.1039/c2sc21524a
- Kuhl N., Hopkinson M., Wencle-Delord J., Glorius F. // Angew. Chemie. Int. Ed. 2012. V. 51. № 41. P. 10236– 10254.
 - https://doi.org/10.1002/anie.201203269
- 40. Fricke C., Reid W.B., Schoenebeck F. // Eur. J. Org. Chem. 2020. V. 2020. № 46. P. 7119–7130. https://doi.org/10.1002/ejoc.202000856
- 41. *Fañanás-Mastral M.* // Synth. 2017. V. 49. № 9. P. 1905–1930.
 - https://doi.org/10.1055/s-0036-1589483
- Kita Y., Tohma H., Hatanaka K., Takada T., Fujita S., Mitoh S., Sakurai H., Oka S. // J. Am. Chem. Soc. 1994. V. 116. № 9. P. 3684–3691. https://doi.org/10.1021/ja00088a003
- 43. *Kita Y., Egi M., Ohtsubo M., Saiki T., Takada T., Tohma H. //* Chem. Commun. 1996. P. 2225–2226. https://doi.org/10.1039/CC9960002225
- 44. Takada T., Arisawa M., Gyoten M., Hamada R., Tohma H., Kita Y. // J. Org. Chem. 1998. V. 63. № 22. P. 7698–7706. https://doi.org/10.1021/jo980704f
- 45. *Hamamoto H., Anikumar G., Tohma H., Kita Y. //* Chem. Commun. 2002. V. 2. № 5. P. 450–451. https://doi.org/10.1039/b111178g
- 46. *Kita Y., Dohi T., Morimoto K. //* Journal Synth. Org. Chem. Jpn. 2011. V. 69. № 11. P. 1241–1250. https://doi.org/10.5059/yukigoseikyokaishi.69.1241
- Dohi T., Ito M., Yamaoka N., Morimoto K., Fujioka H., Kita Y. // Angew. Chem. 2010. V. 122. № 19. P. 3406– 3409.
 - https://doi.org/10.1002/ange.200907281
- 48. Zhai L., Shukla R., Wadumethrige S., Rathore R. // J. Org. Chem. 2010. V. 75. № 14. P. 4748–4760. https://doi.org/10.1021/jo100611k
- 49. Waldvogel S.R., Lips S., Selt M., Riehl B., Kampf C.J. // Chem. Rev. 2018. V. 118, № 14. P. 6706–6765. https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00233
- Beil S.B., Müller T., Sillart S., Franzmann P., Bomm A., Holkamp M., Karst U., Schade W., Waldvogel S.R. // Angew. Chemie. Int. Ed. 2018. V. 57. № 9. P. 2450– 2454.

https://doi.org/10.1002/anie.201712718

 51. Erdtman H.G.H. // Proc. R. Soc. London, Ser. A. 1933.
 V. 143. № 848. P. 191–222. https://doi.org/10.1098/rspa.1933.0215

- Bechgaard K., Parker V.D. // J. Am. Chem. Soc. 1972.
 V. 94. № 13. P. 4749–4750. https://doi.org/10.1021/ja00768a063
- Nyberg K., Ekström B., Sjöberg B., Husebye S., Klæboe P., Swahn C.-G. // Acta Chem. Scand. 1973. V. 27. № 2. P. 503–509.
- 54. *Morofuji T., Shimizu A., Yoshida J. //* J. Am. Chem. Soc. 2013. V. 135. № 13. P. 5000–5003. https://doi.org/10.1021/ja402083e
- 55. Arai T., Taneto K., Nakabayashi K., Kashiwagi T., Atobe M. // Chem. Commun. 2015. V. 51. № 23. P. 4891–4894. https://doi.org/10.1039/c5cc01253h
- 56. Kirste A., Schnakenburg G., Stecker F., Fischer A., Waldvogel S.R. // Angew. Chem. Int. Ed. 2010. V. 49. № 5. P. 971–975. https://doi.org/10.1002/anie.200904763
- 57. Elsler B., Wiebe A., Schollmeyer D., Dyballa K.M., Franke R., Waldvogel S.R. // Chem. Eur. J. 2015. V. 21. № 35. P. 12321–12325. https://doi.org/10.1002/chem.201501604
- Elsler B., Schollmeyer D., Dyballa K., Franke R., Waldvogel S.R. // Angew. Chem. Int. Ed. 2014. V. 53. № 20. P. 5210–5213. https://doi.org/10.1002/anie.201400627
- 59. Jia C., Lu W., Oyamada J., Kitamura T., Matsuda K., Irie M., Fujiwara Y. // J. Am. Chem. Soc. 2000. V. 4. № 122. P. 7252–7263. https://doi.org/10.1021/ja0005845
- 60. Jia C., Piao D., Oyamada J., Lu W., Kitamura T., Fujiwara Y. // Science. 2000. V. 287. № 5460. P. 1992–1995. https://doi.org/10.1126/science.287.5460.1992
- 61. Jia C., Kitamura T., Fujiwara Y. // Acc. Chem. Res. 2001. V. 34. № 8. P. 633–639. https://doi.org/10.1021/ar000209h
- 62. *Nevado C., Echavarren A.M.* // Synthesis. 2005. № 2. P. 167–182.

https://doi.org/10.1055/s-2005-861781

- 63. *Biffis A., Tubaro C., Buscemi G., Basato M.* // Adv. Synth. Catal. 2008. V. 350. № 1. P. 189–196. https://doi.org/10.1002/adsc.200700271
- 64. *Biffis A., Gazzola L., Tubaro C., Basato M.* // ChemSus-Chem. 2010. V. 3. № 7. P. 834–839. https://doi.org/10.1002/cssc.201000039
- 65. Gazzola L., Tubaro C., Biffis A., Basato M. // New J. Chem. 2010. V. 34. № 3. P. 482–486. https://doi.org/10.1039/b9nj00506d
- 66. Saravanakumar R., Ramkumar V., Sankararaman S. // Organometallics. 2011. V. 30. № 6. P. 1689–1694. https://doi.org/10.1021/om1011984
- 67. *Oyamada J., Kitamura T.* // Tetrahedron. 2007. V. 63. № 51. P. 12754–12762. https://doi.org/10.1016/j.tet.2007.09.076
- 68. Jintoku T., Fujiwara Y., Kawata I., Kawauchi T., Taniguchi H. // J. Organomet. Chem. 1990. V. 385. № 2. P. 297–306. https://doi.org/10.1016/0022-328X(90)87292-L
- Lu W., Yamaoka Y., Taniguchi Y., Kitamura T., Takaki K., Fujiwara Y. // J. Organomet. Chem. 1999. V. 580. № 2. P. 290–294. https://doi.org/10.1016/S0022-328X(98)01160-7

ДОКЛАДЫ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК. ХИМИЯ, НАУКИ О МАТЕРИАЛАХ том 499 2021

- 70. Suga T., Saitou T., Takaya J., Iwasawa N. // Chem. Sci. 2017. V. 8. № 2. P. 1454–1462. https://doi.org/10.1039/C6SC03838G
- 71. *Yuan G., Li L., Jiang H., Qi C., Xie F.* // Chinese J. Chem. 2010. V. 28. № 10. P. 1983–1988. https://doi.org/10.1002/cjoc.201090331
- 72. Shu Z., Ji W., Wang X., Zhou Y., Zhang Y., Wang J. // Angew. Chem. 2014. V. 126. № 8. P. 2218–2221. https://doi.org/10.1002/ange.201309791
- Mcmanus J.B., Nicewicz D. // J. Am. Chem. Soc. 2017.
 V. 139. № 8. P. 2880–2883. https://doi.org/10.1021/jacs.6b12708
- 74. Yoshida K., Nagase S. // J. Am. Chem. Soc. 1979. V. 101. № 15. P. 4268–4272. https://doi.org/10.1021/ja00509a037
- 75. Andreades S., Zahnow E.W. // J. Org. Chem. 1969. V. 91. № 15. P. 4181–4190. https://doi.org/10.1021/ja01043a028
- 76. Hayrapetyan D., Rit R.K., Kratz M., Tschulik K., Gooβen L.J. // Chem. Eur. J. 2018. V. 24. № 44. P. 11288-11291. https://doi.org/10.1002/chem.201802247
- 77. Bianchi D., Bertoli M., Tassinari R., Ricci M., Vignola R. // J. Mol. Catal. A: Chem. 2003. V. 204–205. P. 419–424. https://doi.org/10.1016/S1381-1169(03)00323-6
- Bonchio M., Conte V., DiFuria F., Modena G., Moro S. // J. Org. Chem. 1994. V. 59. № 21. P. 6262–6267. https://doi.org/10.1021/jo00100a029
- 79. Udenfriend S., Clark C.T., Axelrod J., Brodie B.B. // J. Biol. Chem. 1954. V. 208. № 2. P. 731–739. https://doi.org/10.1016/S0021-9258(18)65598-X
- 80. Clark C.T., Dowing R.D., Martin Jr. J.B. // J. Org. Chem. 1962. V. 27. № 3. P. 4698–4701. https://doi.org/10.1021/jo01059a538
- 81. *Seo Y.-J., Mukai Y., Tagawa T., Goto S.* // J. Mol. Catal. A: Chem. 1998. V. 120. № 1–3. P. 149–154. https://doi.org/10.1016/S1381-1169(96)00426-8
- 82. *Kitajima N., Ito M., Fukui H., Moro-oka Y. //* J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1991. V. 1991. № 2. P. 102–104. https://doi.org/10.1039/C39910000102
- Passoni L.C., Cruz A.T., Buffon R., Schuchardt U. // J. Mol. Catal. A: Chem. 1997. V. 120. № 1–3. P. 117– 123. https://doi.org/10.1016/S1381-1169(96)00440-2
- Kimura E., Machida R. // J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1984. № 8. P. 499–500. https://doi.org/10.1039/C39840000499
- 85. Bal R., Tada M., Sasaki T., Iwasawa Y. // Angew. Chem. 2006. V. 118. № 3. P. 462–466. https://doi.org/10.1002/ange.200502940
- Kitamura T., Kanzaki H., Hamada R., Nishiyama S., Tsuruya S. // Can. J. Chem. 2004. V. 82. № 11. P. 1597–1605. https://doi.org/10.1139/v04-123
- Shibata Y., Hamada R., Ueda T., Ichihashi Y., Nishiyama S., Tsuruga S. // Ind. Eng. Chem. Res. 2005. V. 44. № 23. P. 8765–8772. https://doi.org/10.1021/ie050821i
- Yamanaka H., Hamada R., Nibuta H., Nishiyama S., Tsuruga S. // J. Mol. Catal. A: Chem. 2002. V. 178.

№ 1-2. P. 89-95.

https://doi.org/10.1016/S1381-1169(01)00279-5

- 89. Yamada M., Karlin K.D., Fukuzumi S. // Chem. Sci. 2016. V. 7. P. 2856–2863. https://doi.org/10.1039/C5SC04312C
- 90. Ohkubo K., Fujimoto A., Fukuzumi S. // J. Am. Chem. Soc. 2013. V. 135. № 14. P. 5368–5371. https://doi.org/10.1021/ja402303k
- 91. Chang X-P., Cui G., Fang W.-H., Thiel W. // ChemPhysChem. 2015. V. 16. № 5. P. 933–937. https://doi.org/10.1002/cphc.201402897
- 92. *D'Amato E.M., Neumann C.N., Ritter T.* // Organometallics. 2015. V. 34. № 18. P. 4626–4631. https://doi.org/10.1021/acs.organomet.5b00731
- 93. Zheng Y.W., Chen B., Ye P., Feng K., Wang W., Meng Q.-Y., Wu Li-Z., Tung C.-H. // J. Am. Chem. Soc. 2016. V. 138. № 32. P. 10080–10083. https://doi.org/10.1021/jacs.6b05498
- 94. Oberrauch E., Eberson L. // J. Appl. Electrochem. 1986. V. 16. № 4. P. 575–582. https://doi.org/10.1007/BF01006852
- 95. Fujimoto K., Maekawa H., Tokuda Y., Matsubara Y., Mizuno T., Nishiguchi I. // Synlett. 1995. V. 6. P. 661– 662. https://doi.org/10.1055/s-1995-5036
- 96. *Tsang W.C.P., Zheng N., Buchwald S.L.* // J. Am. Chem. Soc. 2005. V. 127. № 42. P. 14560–14561. https://doi.org/10.1021/ja055353i
- 97. *He G., Zhao Y., Zhang S., Lu C., Chen G.* // J. Am. Chem. Soc. 2012. V. 134. № 1. P. 3–6. https://doi.org/10.1021/ja210660g
- 98. Nadres E.T., Daugulis O. // J. Am. Chem. Soc. 2012. V. 134. № 1. P. 7–10. https://doi.org/10.1021/ja210959p
- 99. Takamatsu K., Hirano K., Satoh T., Miura M. // Org. Lett. 2014. V. 16. № 11. P. 2892–2895. https://doi.org/10.1021/o1501037j
- 100. Suzuki C., Hirano K., Satoh T., Miura M. // Org. Lett. 2015. V. 17. № 6. P. 1597–1600. https://doi.org/10.1021/acs.orglett.5b00502
- 101. Chiba S. // Bull. Chem. Soc. Jpn. 2013. V. 86. № 12. P. 1400–1411. https://doi.org/10.1246/bcsj.20130220
- 102. *Chiba S., Zhang L., Anget G., Hui B.W.-Q.* // Org. Lett. 2010. V. 12. № 9. P. 2052–2055. https://doi.org/10.1021/o1100522z
- 103. John A., Byun J., Nicholas K.M. // Chem. Commun. 2013. V. 49. № 93. P. 10965–10967. https://doi.org/10.1039/c3cc46412a
- 104. Allen L.J., Cabrera P., Lee M., Sanford M.S. // J. Am. Chem. Soc. 2014. V. 136. № 15. P. 5607–5610. https://doi.org/10.1021/ja501906x
- 105. *Kim H.J., Kim J., Cho S.H., Chang S.* // J. Am. Chem. Soc. 2011. V. 133. № 41. P. 16382–16385. https://doi.org/10.1021/ja207296y
- 106. Kantak A.A., Potavathri S., Barham R., Romano K.M., DeBoef B. // J. Am. Chem. Soc. 2011. V. 133. № 49. P. 19960–19965. https://doi.org/10.1021/ja2087085
- 107. Shrestha R., Mukherjee P., Tan Y., Litman Z.C., Hartwig J.F. // J. Am. Chem. Soc. 2013. V. 135. № 23.

P. 8480-8483.

https://doi.org/10.1021/ja4032677

- 108. *Marchetti L., Kantak A., Davis R., DeBoef B.* // Org. Lett. 2015. V. 17. № 2. P. 358–361. https://doi.org/10.1021/ol5034805
- 109. Samanta R., Bauer J., Strohmann C., Antonchick A.P. // Org. Lett. 2012. V. 14. № 21. P. 5518–5521. https://doi.org/10.1021/ol302607y
- 110. Antonchick A.P., Samanta R., Kulikov K., Lategahn J. // Angew. Chem. Int. Ed. 2011. V. 50. № 37. P. 8605– 8608. https://doi.org/10.1002/opia.201102084
 - https://doi.org/10.1002/anie.201102984
- 111. Foo K., Sella E., Thome I., Eastgate M.D., Baran P.S. // J. Am. Chem. Soc. 2014. V. 136. № 14. P. 5279–5282. https://doi.org/10.1021/ja501879c
- 112. *Kawakami T., Murakami K., Itami K. //* J. Am. Chem. Soc. 2015. V. 137. № 7. P. 2460–2463. https://doi.org/10.1021/ja5130012
- 113. Morofuji T., Shimizu A., Yoshida J. // J. Am. Chem. Soc. 2013. V. 135. № 13. P. 5000–5003. https://doi.org/10.1021/ja402083e
- 114. Morofuji T., Shimizu A., Yoshida J. // J. Am. Chem. Soc. 2013. V. 135. № 13. P. 5000–5003. https://doi.org/10.1021/ja402083e
- 115. Yoshida J.I., Shimizu A., Ashikari Y., Morofuji T., Hayashi R., Nokami T., Nagaki A. // Bull. Chem. Soc. Jpn. 2015. V. 88. № 6. P. 763–775. https://doi.org/10.1246/bcsj.20150100
- 116. Herold S., Möhle S., Zirbes M., Richter F., Nefzger H., Waldvogel S.R. // European J. Org. Chem. 2016. V. 2016. № 7. P. 1274–1278. https://doi.org/10.1002/ejoc.201600048
- 117. Waldvogel S.R., Möhle S., Herold S., Richter F., Nefzger H. // ChemElectroChem. 2017. V. 4. № 9. P. 2196–2210. https://doi.org/10.1002/celc.201700476
- 118. Lisitsyn Y.A., Kargin Y.M. // Rus. J. Electrochem. 2000. V. 36. P. 89–99. https://doi.org/10.1007/BF02756893

- 119. Lisitsyn Y.A., Sukhov A.V. // Russ. J. Gen. Chem. 2017. V. 87. P. 929–933. https://doi.org/10.1134/S1070363217010042
- 120. Do Q.T., Elothmani D., Le Guillanton G. // Tetrahedron Lett. 1998. V. 39. P. 4657–4658. https://doi.org/10.1016/S0040-4039(98)00871-5
- 121. Do Q.T., Elothmani D., Simonet J., Le Guillanton G. // Electrochim. Acta. 2005. V. 50. № 24. P. 4792–4799. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2005.02.033
- 122. *Matsumoto K., Kozuki Y., Ashikari Y., Suga S., Kashimura S., Yoshida J.I.* // Tetrahedron Lett. 2012. V. 53. № 15. P. 1916–1919. https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2012.01.131
- 123. Kashiwagi T., Amemiya F., Fuchigami T., Atobe M. // Chem. Commun. 2012. V. 48. № 22. P. 2806–2808. https://doi.org/10.1039/c2cc17979b
- 124. Kashiwagi T., Amemiya F., Fuchigami T., Atobe M. // J. Flow Chem. 2013. V. 3. № 1. P. 17–22. https://doi.org/10.1556/JFC-D-12-00019
- 125. Krishnan P., Gurjar V.G. // J. Appl. Electrochem. 1993.
 V. 23. № 3. P. 268–270. https://doi.org/10.1007/BF00241920
- 126. Krishnan P., Gurjar V.G. // Synth. Commun. 1992.
 V. 22. № 19. P. 2741–2744. https://doi.org/10.1080/00397919208021538
- 127. Yakhvarov D.G., Budnikova Y.H., Tazeev D.I., Sinyashin O.G. // Russ. Chem. Bull. 2002. V. 51. № 11. P. 2059–2064. https://doi.org/10.1023/A:1021611926712
- 128. Grayaznova T.V., Dudkina Y.B., Islamov D.R., Kataeva O.N., Sinyashin O.G., Vicic D.A., Budnikova Y.H. // J. Organomet. Chem. 2015. V. 785. P. 68–71. https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2015.03.001
- 129. Khrizanforov M.N., Strekalova S.O., Gryaznova T.V., Khrizanforova V.V., Budnikova Yu.H. // Russ. Chem. Bull. 2015. V. 64. № 8. P. 1926–1932. https://doi.org/10.1007/s11172-015-1095-z

OXIDATIVE C-H FUNCTIONALIZATION OF ARENES: MAIN TOOL OF XXI CENTURY GREEN CHEMISTRY. A REVIEW

A. V. Shchepochkin^{*a*}, F. V. Antipin^{*a,b*}, Academician of the RAS V. N. Charushin^{*a,b,#*}, and Academician of the RAS O. N. Chupakhin^{*a,b*}

^a Institute of Organic Synthesis named by I.Y. Postovski, Ural Branch of Russian Academy of Science, 620219 Yekaterinburg, Russian Federation

^b Ural Federal University named by the first president of Russia B.N. Yeltsin, 620002 Yekaterinburg, Russian Federation [#]E-mail: charushin@ios.uran.ru

Recent advances in the field of direct oxidative C–H functionalization of inactivated arenes, as one of the main tools of green chemistry, are discussed. Examples of methodologies of building "carbon–carbon", "carbon–oxygen", "carbon–nitrogen" and "carbon–sulfur" bonds, using catalysis with palladium compounds, oxidation with derivatives of hypervalent iodine, and by electrochemical and photochemical transformations, are given.

Keywords: Green chemistry, oxidative CH functionalization, nucleophilic substitution of hydrogen, catalytic cross-coupling, electrochemical arylation, hydroxylation and amination of arenes

——— ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ —

УДК 544.23.022

МОДИФИЦИРОВАНИЕ MgO–Al₂O₃–TiO₂–SiO₂ СТЕКЛА ДИФФУЗИЕЙ СЕРЕБРА ДЛЯ ФОРМИРОВАНИЯ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ КЛАСТЕРОВ

© 2021 г. Д. А. Юрченко¹, С. К. Евстропьев^{2,3}, А. В. Шашкин³, Н. Б. Князян⁴, Г. Г. Манукян⁴, член-корреспондент РАН В. Л. Столярова^{1,5,*}

Поступило 20.05.2021 г. После доработки 19.07.2021 г. Принято к публикации 18.08.2021 г.

Впервые продемонстрированы возможности диффузионной обработки бесщелочного стекла MgO–Al₂O₃–TiO₂–SiO₂ в солевых расплавах или с использованием специальных паст, содержащих серебро, для образования люминесцентных кластеров молекулярного серебра в поверхностных слоях стекла. Установлено, что такая диффузионная обработка одновременно значительно увеличивает микротвердость стекла.

Ключевые слова: люминесцентные кластеры серебра, диффузионная обработка, бесщелочное ситаллообразующее стекло

DOI: 10.31857/S2686953521040099

Актуальность настоящей работы продиктована чрезвычайной необходимостью разработки новых и перспективных люминесцентных оптических элементов на основе высокопрочных и термостойких материалов для оптоэлектроники, фотоники и медицины.

Бесщелочные стекла и стеклокристаллические материалы на их основе характеризуются высокой термостойкостью, химической устойчивостью, механической прочностью, экологичностью и перспективны для создания различных оптических элементов [1, 2], биосовместимых бесцветных и высокопрочных медицинских материалов [3] и оптоэлектронных приложений [4]. Модификация этих стекол и ситаллов различными компонентами позволяет придать материалам новые функциональные свойства и расширить

¹ Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук, 199034 Санкт-Петербург, Россия

² Санкт-Петербургский государственный

технологический институт (технический

- ³ АО НПО "ГОИ им. С.И. Вавилова",
- 192171 Санкт-Петербург, Россия

области их возможного практического использования [1, 5, 6]. Введение серебра в состав бесщелочных стекол и стеклокристаллических материалов перспективно, поскольку дает возможность как модифицировать спектрально-люминесцентные свойства материалов для формирования оптических элементов [5], так и создавать новые материалы медицинского назначения [6].

Ранее было установлено, что диффузионное формирование молекулярных кластеров серебра в поверхностных слоях щелочносиликатных стекол позволяет создавать люминесцентные оптические сенсоры УФ-излучения [7]. Однако эффективность диффузионного модифицирования высокопрочных и термостойких стекол и ситаллов на основе системы MgO–Al₂O₃–TiO₂–SiO₂ была не очевидной и весьма ограниченной из-за малой (на несколько порядков величины меньшей, чем в щелочносиликатных стеклах) диффузионной подвижности ионов в бесщелочных стеклах [8].

В настоящей работе впервые изучена возможность модификации химического состава и свойств стекла на основе системы $MgO-Al_2O_3-TiO_2-SiO_2$ при диффузии серебра из расплава или пасты, содержащей AgNO₃ и KNO₃.

В качестве объекта данного исследования было выбрано ситаллообразующее стекло, содержащее, мол. %: $Al_2O_3 - 18.2$; MgO - 18.2, TiO₂ - 9.0, и SiO₂ - 54.6. Для сравнения было использовано аналогичное стекло, в состав которого при синте-

университет), 190013 Санкт-Петербург, Россия

⁴ Институт общей и неорганической химии НАН РА,

⁰⁰⁵¹ Ереван, Республика Армения

⁵ Санкт-Петербургский государственный университет, 199034 Санкт-Петербург, Россия

^{*}*E-mail: v.stolyarova@spbu.ru*



Рис. 1. Спектры дополнительного поглощения стекла после диффузионной обработки из расплава (кривая *1*) и из композиционной пасты (кривая *2*).

зе было введено 0.3 мол. % Ag₂O. Стекла были синтезированы из реактивов квалификации "ос. ч." в лабораторной печи с нагревателями из дисилицида молибдена при температуре $1550-1620^{\circ}$ C в течение 8 ч в тиглях из кварцевой керамики при перемешивании кварцевыми мешалками. Затем расплав отливали на предварительно подогретую металлическую плиту. Стекла отжигали в муфельных печах при температуре 650–680°C. Печь отключали через 30 мин после помещения в нее стекла, и далее стекло охлаждалось инерционно до комнатной температуры. Вторичную термообработку проводили по двухстадийному режиму в интервале температур 680–1000°C.

Идентификация изученных образцов проведена микрорентгеноспектральным методом на рентгеновском энергодисперсионном микроанализаторе AztecX-Act (кремниевый дрейфовый детектор) компании OxfordInstruments (Великобритания), причем площадь спектров составляла не менее 500000 импульсов. Рентгенофазовый анализ (РФА) исходных компонентов и полученного образца стекла выполнен на многофункциональном порошковом дифрактометре Rigaku Smart-Lab 3 (Япония) в диапазоне углов 20 5–60° (Си– K_{α} излучение, Ni-фильтр, шаг 0.01°). По данным РФА в образце исследуемого стекла наблюдался лишь один дифракционный пик при 26.6°, соответствующий а-кварцу.

Диффузионную обработку стекла проводили при температуре 600°С в течение 130 мин в расплаве KNO₃ (99.5 мол. %)–AgNO₃ (0.5 мол. %) или при диффузии из композиционной пасты, содержащей KNO₃, AgNO₃ и Al₂O₃. Ранее установлено [9], что при данных температурно-временных режимах термообработки процессы кристаллизации в стеклах не протекают.

Измерение спектров поглощения стекол выполнено на спектрофотометре Perkin-Elmer-Lambda 900(США). Для изучения фотолюминесценции материалов использовали люминесцентный спектрометр Perkin-ElmerLS 50B (США). Микротвердость стекол определяли на приборе ПМТ-3 (Россия) методом вдавливания пирамиды Виккерса. Средняя относительная погрешность определения величины микротвердости составляла ±5%.

Установлено, что в результате диффузионной обработки рассматриваемого бесщелочного стекла наблюдается увеличение поглощения в УФобласти спектра (рис. 1). В этой области спектра находятся полосы поглощения небольших молекулярных кластеров Ag_n ($n \le 5$) [10–12]. Аналогичные результаты были получены ранее [10] при диффузии серебра в щелочносиликатные стекла.

В видимой части спектра изменения спектральных характеристик рассматриваемого стекла после диффузионной обработки серебром не наблюдались. Известно [13, 14], что протравное окрашивание щелочносиликатного стекла в желтый или янтарный цвета при диффузии серебра связано с образованием в его поверхностном слое наночастиц серебра. Отсутствие в спектре поглощения интенсивной плазмонной полосы поглощения с максимумом в области 410–415 нм, характерной для наночастиц серебра, свидетельствует о том, что при указанных выше условиях диффузионной обработки формирование наночастиц серебра не происходит.

При УФ-облучении образца стекла, полученного в результате диффузионной обработки, в спектрах люминесценции наблюдается широкая полоса, свидетельствующая о формировании молекулярных кластеров Ag_n ($n \le 5$) (рис. 2а). Следует подчеркнуть, что форма полосы на полученном спектре аналогична приведенной ранее для слоев щелочносиликатного стекла, сформированных диффузией серебра [10]. Формы спектров фотолюминесценции стекол, подвергнутых диффузионной обработке из солевого расплава и из композиционной пасты, были близки.

При облучении образцов более длинноволновым излучением в спектрах люминесценции наблюдались полосы различных кластеров (рис. 2б). Необходимо отметить, что присутствие в спектрах полосы с $\lambda_{em} = 610$ нм может свидетельствовать о формировании молекулярных кластеров

 $Ag_2, Ag_4, Ag_4^+, Ag_5 [10-12].$

Стекла с поверхностными слоями, модифицированными серебром методом диффузии, могут быть использованы для создания датчиков



Puc. 2. Спектры фотолюминесценции стекла, модифицированного диффузией серебра из композиционной пасты (a) и из расплава KNO_3 – $AgNO_3$ (б). Длина волны возбуждения люминесценции, нм: (a) – 230 (кривая *1*), 220 (кривая *2*), 210 (кривая *3*), 200 (кривая *4*); (б) – 300 (кривая *1*), 380 (кривая *2*), 405 (кривая *3*).



Рис. 3. Спектры возбуждения (а) и люминесценции (б) стекла с содержанием 0.3 мол. % Ag_2O , введенного традиционным методом. Длина волны, нм: (а) люминесценции – 430 (кривая *1*), 550 (кривая *2*); (б) возбуждения люминесценции – 270 (кривая *1*), 300 (кривая *2*), 350 (кривая *3*), 380 (кривая *4*), 400 (кривая *5*).

УФ-излучения. В известных люминесцентных датчиках УФ-излучение поглощают содержащиеся в их составе люминофоры, а эмиссия происходит в видимой или ближней ИК-области спектра [15, 16]. Люминесцирующими компонентами в этих датчиках являются различные ионы редкоземельных металлов (Eu³⁺ [15, 16], Dy³⁺ [16]), что обеспечивает высокую эффективность поглощения УФ-излучения и высокий квантовый выход люминесценции. Однако следует отметить, что спектральный диапазон чувствительности этих датчиков довольно узок и ограничен полосой поглощения света редкоземельным ионом-активатором. В полученном в настоящей работе стекле, поверхность которого была модифицирована серебром методом диффузии, сформировались молекулярные кластеры Ag_n (n = 2-5) различного размера, о чем свидетельствует спектр фотолюминесценции (рис. 1). Спектры кластеров имеют перекрывающиеся полосы поглощения, лежащие в широком спектральном диапазоне от 250 до 410 нм, и соответствующие полосы люминесценции в интервале 380–610 нм [10–12]. Таким образом, использование в качестве фотоактивного элемента MgO–Al₂O₃– TiO₂–SiO₂ стекол, модифицированных серебром методом диффузии, обеспечивает широкий спектральный диапазон чувствительности датчиков УФ-излучения.

2 2					
Нагрузка, г	Микротвердость по Виккерсу, МПа				
	Исходное стекло	Диффузия из расплава	Диффузия из пасты		
50	469 ± 24	559 ± 28	556 ± 28		
100	463 ± 23	548 ± 28	589 ± 30		

Таблица 1. Влияние метода диффузионной обработки на микротвердость стекла на основе системы $MgO-Al_2O_3-TiO_2-SiO_2$

Общая тенденция изменения спектрального положения полос поглощения и люминесценции состоит в их длинноволновом сдвиге при увеличении размера кластеров серебра [10]. При этом самые маленькие кластеры (n = 2, 3) имеют полосы поглощения в наиболее коротковолновой части спектра (250-350 нм) и полосы люминесценции в синей части спектра (380-430 нм) [10, 11]. Более крупные кластеры (n = 4, 5) поглощают УФ-излучение в более длинноволновом диапазоне (350-410 нм), а их полосы люминесценции лежат в зеленой и красной частях видимого спектрального диапазона. На основании этих данных по длине волны эмиссии можно будет оценивать спектральный состав внешнего УФ-излучения, воздействующего на фотоактивный элемент датчика.

На рис. 3 приведены спектры фотолюминесценции стекла, в состав которого при синтезе было введено 0.3 мол. % Ад₂О. Из рис. 3 следует, что на спектре присутствуют те же полосы люминесценции молекулярных кластеров серебра, что и в образце, полученном в результате диффузионной обработки. Однако сопоставление данных, приведенных на рис. 2 и 3, показывает, что соотношение интенсивностей различных полос люминесценции в образцах различно. В спектре на рис. З заметно более высокая интенсивность полос находится в более коротковолновой части спектра, а также отсутствует полоса люминесценции с максимумом $\lambda_{max} = 610$ нм, наблюдающаяся в спектре образца, полученного методом диффузии серебра. Это свидетельствует о том, что в образце, полученном при введении серебра при варке стекла, заметно выше доля самых маленьких кластеров Ag_n (*n* = 2, 3), что может быть связано с общим низким содержанием серебра в объеме стекла и его равномерным распределением по объему материала. В образце, полученном методом диффузии серебра, концентрация серебра в поверхностном диффузионном слое относительно выше, что приводит к возможности формирования наряду с самыми маленькими, более крупных кластеров. Необходимо отметить, что при сопоставлении спектров, приведенных на рис. 1 и 3, установлено, что для создания широкополосных селективных датчиков УФ-излучения целесообразно использовать стекла, полученные диффузионной обработкой.

При измерении микротвердости полученных образцов стекла установлено, что диффузионная обработка стекла как в солевом расплаве, так и при применении композиционной пасты приводит к заметному увеличению микротвердости материала (+30%) (табл. 1). Повышение микротвердости при ионообменной обработке щелочносодержащих стекол наблюдалось ранее [17]. Достигнутое существенное увеличение микротвердости при диффузионной обработке бесщелочного стекла является неожиланным. и механизм этого явления нуждается в дальнейшем в дополнительном изучении. Результаты, полученные в настоящей работе, позволяют заключить, что применение диффузионной обработки серебром является эффективным методом упрочнения и бесщелочных стекол на основе системы MgO- Al_2O_3 -TiO₂-SiO₂.

Таким образом, в результате проведенного исследования на примере стекла системы MgO– Al_2O_3 -TiO₂-SiO₂ впервые показано, что диффузионная обработка в расплавах солей или при применении специальных паст является эффективным методом модификации поверхности бесщелочных ситаллообразующих стекол. Подход, описанный в настоящей работе, позволяет сформировать на поверхности бесщелочного стекла слои, имеющие более высокую микротвердость и содержащие люминесцентные молекулярные кластеры Ag_n ($n \le 5$).

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы признательны О.А. Богданову (Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН) за выполненную идентификацию исследуемых образцов.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и КН РА (проект № 20-53-05013).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

 Wu B.-T., Zhou S.-F., Qiu J.-R., Peng M.-Y., Yang L.-Y., Jiang X.-W., Zhu C.-S. // Chinese Phys. Lett. 2006. V. 23. P. 2778–2781. https://doi.org/10.1088/0256-307X/23/10/042

- Ohsato H., Kim J.-S., Cheon C.-I., Kagomiya I. // Ceram. Int. 2015. V. 41. P. S588–S593. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.03.140
- Dittmer M., Rüssel C. // J. Biomed. Mater. Res. Part B. 2012. V.100B. P. 463–470. https://doi.org/10.1002/jbm.b.31972
- Sohn S.-B., Choi S.-Y., Lee Y.-K. // J. Mater. Sci. 2000.
 V. 35. P. 4815–4821. https://doi.org/10.1023/A:1004876829705
- Verné E., Miola M., Ferraris S. // Key Eng. Mat. 2008. V. 361–363. P. 1195–1198. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.361-363.1195
- Enrichi F., Cattaruzza E., Finotto T., Riello P., Righini G.C., Trave E., Vomiero A. // Appl. Sci. 2020. V. 10. № 6. Article no. 2184. https://doi.org/10.3390/app10062184
- Agafonova D.S., Kolobkova E.V., Ignatiev A.I., Nikonorov N.V., Shakhverdov T.A., Shirshnev P.S., Sidorov A.I., Vasiliev V.N. // Opt. Eng. 2015. V. 54. № 11. Article no. 117107. https://doi.org/10.1117/1.OE.54.11.117107
- Жабрев В.А. Диффузионные процессы в стеклах и стеклообразующих расплавах. Санкт-Петербург, РАН, Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова. 1998. 188 с.
- 9. Chuvaeva T.I., Dymshits O.S., Petrov V.I., Tsenter M.Ya., Shashkin A.V., Zhilin A.A., Golubkov V.V. // J. Non-

Cryst. Solids. 2001. V. 282. № 2–3. P. 306–316. https://doi.org/10.1016/S0022-3093(01)00314-3

- 10. Столярчук М.В., Сидоров А.И. // Оптика и спектроскопия. 2018. Т. 125. № 3. С. 291–296. https://doi.org/10.21883/OS.2018.09.46540.42-18
- Lecoultre S., Rydlo A., Buttet J., Félix C., Gilb S., Harbich W. // J. Chem. Phys. 2011. V. 134. Article no. 184504. https://doi.org/10.1063/1.3589357
- Evstropiev S.K., Nikonorov N.V., Saratovskii A.S., Dukelskii K.V., Vasiliev V.N., Karavaeva A.V., Soshnikov I.P. // J. Photochem. Photobiol. A: Photochemistry. 2020. V. 403. Article no. 112858. https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2020.112858
- 13. *Odom T.W.* // Nat. Nanotechnol. 2012. V. 7. P. 550–551. https://doi.org/10.1038/nnano.2012.135
- 14. *Guloyan Yu.A.* // Glass Ceram. 2011. V. 68. P. 171–181. https://doi.org/10.1007/s10717-011-9347-3
- 15. Yan Y., Zhang X., Li H., Ma Y., Xie T., Qin Z., Liu S., Sun W., Lewis E. // Sensors. 2018. V. 18. № 11. Article no. 3754. https://doi.org/10.3390/s18113754
- Miluski P., Kochanowicz M., Żmojda J., Dorosz D. // Metrology and Measurements Systems. 2016. V. 23. № 4. P. 615–621. https://doi.org/10.1515/mms-2016-0049
- 17. Jurchenko D.A., Evstropiev S.K., Nikonorov N.V. // Glass Phys. Chem. 2020. V. 46. № 6. P. 510–513. https://doi.org/10.1134/S1087659620060279

MODIFICATION OF MgO–Al₂O₃–TiO₂–SiO₂ GLASS USING THE SILVER DIFFUSION FOR FORMATION OF THE LUMINESCENT MOLECULAR CLUSTERS

D. A. Yurchenko^{*a*}, S. K. Evstropiev^{*b,c*}, A. V. Shashkin^{*c*}, N. B. Knyazyan^{*d*}, G. G. Manukyan^{*d*}, and Corresponding Member of the RAS V. L. Stolyarova^{*a,e,#*}

^a Institute of Silicate Chemistry of Russian Academy of Sciences, 199034 St. Petersburg, Russian Federation

^b Saint-Petersburg State Institute of Technology, 190013 St. Petersburg, Russian Federation

^c Open Joint Stock Company "S.I. Vavilov State Optical Institute", 192171 St. Petersburg, Russian Federation

^d Institute of General and Inorganic Chemistry after M.G. Manvelyan of the National Academy of Sciences, 0051 Yerevan, Republic of Armenia

^e Saint Petersburg State University, 199034 St. Petersburg, Russian Federation

[#]E-mail: v.stolyarova@spbu.ru

The capabilities of diffusion processing of alkali-free $MgO-Al_2O_3-TiO_2-SiO_2$ glass in Ag-containing salt melts or by using of special pastes for the formation of luminescent molecular silver clusters in glass surface layers have been demonstrated for the first time. It was found that such diffusion processing simultaneously significantly increases the glass microhardness.

Keywords: luminescent silver clusters, diffusion processing, alkali-free glass forming pyroceramics

ДОКЛАДЫ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК. ХИМИЯ, НАУКИ О МАТЕРИАЛАХ том 499 2021

44

—— ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ —

УДК 546.824:661.183.12

НОВЫЕ ПОДХОДЫ К СИНТЕЗУ ФОСФАТОВ ТИТАНА ИЗ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПРЕКУРСОРОВ

© 2021 г. М. В. Маслова^{1,*}, В. И. Иваненко¹, Л. Г. Герасимова¹, член-корреспондент РАН А. И. Николаев¹

> Поступило 01.06.2021 г. После доработки 26.08.2021 г. Принято к публикации 30.08.2021 г.

Впервые показана возможность синтеза фосфата титана из кристаллических титановых солей. Найдены оптимальные условия синтеза, при которых гетерогенное взаимодействие титансодержащих прекурсоров с фосфорной кислотой обеспечивает получение монофазного продукта состава $Ti(HPO_4)_2 \cdot H_2O$ или $TiO(OH)H_2PO_4 \cdot 2H_2O$. Процесс продолжается 3-5 ч при стехиометрическом расходе компонентов и является более экологически и экономически привлекательным по сравнению с известными методами синтеза.

Ключевые слова: титановые соли, прекурсор, фосфаты титана, гетерогенный синтез **DOI:** 10.31857/S2686953521040051

В последние время слоистые фосфаты привлекают внимание исследователей благодаря их возможному использованию в качестве сорбентов, катализаторов, биосенсоров, ионных проводников и электродных материалов [1-3]. Среди семейства слоистых фосфатных материалов фосфаты титана (ФТ) известны широким разнообразием композиции и кристаллических структур. Наиболее изученным является слоистый фосфат титана состава Ti(HPO₄)₂ · H₂O (α -TiP) [4]. Внедрение органических молекул в его межслоевое пространство ведет к получению новых композиций, имеющих широкую область применения – от косметики до создания материалов с суперионной проводимостью [5]. Кроме того, замещение водорода фосфатных групп на катионы других металлов в кристаллической решетке α -TiP наделяет его уникальными свойствами, такими как нелинейные оптические, электрохимические свойства и антимикробная активность [6, 7]. Менее изученным является фосфат титана $TiO(OH)H_2PO_4 \cdot 2H_2O$ (TiHP). Наличие $H_2PO_4^$ сильнокислотных центров обеспечивает его

успешную работу в качестве сорбента по отношению к тяжелым металлам в широкой области pH рабочих растворов, а также в качестве прекурсора при получении анодных материалов [8].

Большинство известных способов синтеза указанных ФТ основано на взаимодействии фосфорной кислоты с растворами титансодержащих прекурсоров (сульфаты или хлориды титана). Синтез таких материалов достаточно сложен, это длительный и многоступенчатый процесс, требующий жестких условий ведения процесса, большого расхода реагентов, высоких температур, использования автоклавного оборудования и органических темплатов, характеризуется низкими скоростями проведения практически всех операций, при которых образуется большой объем жидких стоков. Кроме того, как правило, одностадийным синтезом не удается получить чистую фазу и требуются дополнительные операции по разделению смеси фаз на монопродукты [1, 9]. Экономическая и экологическая нецелесообразность производства таких материалов известными методами требует поиска новых решений с привлечением более эффективных прекурсоров.

В рамках данной работы предложен новый подход к синтезу фосфатов титана из кристаллических титановых солей — сульфата титанила и аммония $(NH_4)_2 TiO(SO_4)_2 \cdot H_2O$ (СТА) и сульфата титанила моногидрата — TiOSO₄ · H₂O (СТМ), которые являются полупродуктами переработки практически любого титанового сырья. Несмотря на то что растворы таких солей широко используются для синтеза Φ T, данных об использовании

¹ Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева — обособленное подразделение Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра "Кольский научный центр Российской академии наук" (ИХТРЭМС КНЦ РАН), 184209 Апатиты, Россия

^{*} E-mail: m.maslova@ksc.ru



Рис. 1. Спектры ³¹Р ЯМР: аммонийсодержащий ФТ, полученный при обработке СТА раствором 30%-й H_3PO_4 (a); TiHP, полученный после промывки аммонийсодержащего ФТ 0.1 М HCl (6); α -TiP, полученный при обработке СТМ раствором 50%-й H_3PO_4 (6).

кристаллических титановых прекурсоров как в отечественной, так и зарубежной литературе не найдено.

Синтез ФТ осуществлялся путем гетерогенного взаимодействия кристаллических солей титана с раствором фосфорной кислоты концентрации 10-50% при мольном соотношении TiO₂ : P₂O₅ = = 1 : 0.5-1.5. Процесс проводился при температуре 60°С в течение 3-5 ч. Полученные осадки отделялись фильтрованием, промывались водой для удаления маточного раствора и сушились при 60°С.

Для обоснования нового метода синтеза ФТ изучено влияние состава прекурсора, а также расхода и концентрации фосфорной кислоты на состав и структуру образующегося фосфата титана. Все составы конечных и промежуточных фаз подтверждены данными химического анализа, методами РФА, ТГ–ДТА, ЯМР- и ИК-спектроскопии.

При обработке СТА фосфорной кислотой получены поликомпонентные осадки, содержащие фазы состава $TiO(NH_4)[(NH_4)_2PO_4](HPO_4) \cdot nH_2O$ и $TiOH(H_2PO_4)(HPO_4) \cdot nH_2O$ (рис. 1а).

Обработка осадков раствором 0.1 М HCl сопровождалась протонированием гидрофосфатных и аммонийсодержащих групп. В результате протонирования дифосфатного соединения при его кислотной обработке получена чистая фаза аморфного TiO(OH)H₂PO₄ · nH₂O. Найденная корреляция между условиями синтеза и составом конечных фаз позволила выбрать и научно обосновать оптимальные параметры синтеза (30%-я H₃PO₄ при мольном расходе TiO₂: P₂O₅ = 1 : 1.5, время синтеза – 4 ч), обеспечивающие получение монофазного конечного продукта — TiO(OH)H₂PO₄ · 2H₂O (TiHP) (рис. 16). Эта же фаза выделяется при взаимодействии другого кристаллического прекурсора — CTM с 10%-й H₃PO₄ за 5 ч от начала синтеза при стехиометрическом расходе компонентов (TiO₂ : P₂O₅ = 1 : 0.5).

Согласно литературным данным, достаточно трудно получить чистую фазу α -фосфата титана при стехиометрическом расходе компонентов. Известна только одна работа, в которой при исходном мольном отношении TiO₂ : P₂O₅ = 1 : 1.2 удалось получить полукристаллический α -TiP [10].

Настоящие исследования показали, что гетерогенное взаимодействие СТМ и 20–40%-й фосфорной кислоты при мольном расходе $\text{TiO}_2 : \text{P}_2\text{O}_5 =$ = 1 : 0.5–1.0 приводит к образованию смеси двух фаз – TiHP и α -TiP. Чем более концентрированная фосфорная кислота использовалась в синтезе, тем выше была доля α -TiP в составе конечного продукта. При концентрации H₃PO₄ 50% и стехиометрическом расходе TiO₂ : P₂O₅ = 1 : 1 через 3 ч гетерогенного взаимодействия на РФА-спектре зарегистрированы пики, соответствующие только кристаллической фазе α -TiP (рис. 16; рис. 2, кривая 4), что указывает на чистоту конечного продукта.

На рис. 3 приведены ИК-спектры образцов аморфного TiHP и кристаллического α -TiP. Полоса поглощения в области 3400 см⁻¹ соответствует валентным колебаниям О–Н-связей, а в области 1630 см⁻¹ – деформационным колебаниям молекул воды и гидроксильных групп. О наличии более развитой системы водородных связей в образце TiHP, по сравнению с α -фосфатом титана,



Рис. 2. Спектры РФА продукта взаимодействия СТМ с 50%-й H_3PO_4 при различном времени синтеза: 0.5 ч (спектр *1*), 1 ч (спектр *2*), 2 ч (спектр *3*) и 3 ч (спектр *4*).

свидетельствует появление полосы 637 см⁻¹ (спектр *I*), которую можно отнести к либрационным колебаниям связи Ti—OH₂, обусловленным ограничением в подвижности аквалиганда за счет посторонних межатомных взаимодействий, приводящих к образованию водородных связей.

Широкая полоса в области 900-1300 см⁻¹ (спектр 2) относится к валентным колебаниям связи Р-О тетраэдра [РО₄] [11]. Слабая связь НРО₄-иона с титаном (IV) из-за повышенного отрицательного заряда атомов кислорода во внутренней координационной сфере титана (IV) и водородно-мостиковый характер связывания существенно не изменяют симметрию тетраэдра [РО₄]. На спектрах ТіНР наблюдается одна широкая полоса поглощения. В отличие от аморфного TiHP, для кристаллического α-TiP наблюдается расщепление полос, что указывает на снижение симметрии [PO₄]-групп и вызвано заменой связи Ti–OPO(OH)₂ на связь $Ti=O_2PO(OH)$. Это, как видно на спектре, приводит к уменьшению длины Р-О-связи и, таким образом, к сдвигу колебаний в высокочастотную область. Такая же тенденция наблюдается для деформационных колебаний связей Р-О в диапазоне 400—600 см⁻¹. Для образца ТiHP полоса 749 см⁻¹ отнесена к валентному колебанию Ti—OH-групп [12]. Результаты ИК-спектроскопии подтвердили выводы о составе полученных фосфатов титана.

На основании результатов исследований предложен механизм формирования фосфатов титана при гетерогенном взаимодействии СТА и СТМ с фосфорной кислотой различной концентрации.

Поскольку СТА обладает высокой растворимостью в водных средах, механизм формирования ФТ основан на процессах растворения СТА/осаждения ФТ. Растворение СТА сопровождается переходом титанил-иона, сульфатных групп и аммонийного иона в раствор. При этом титанил-ион подвергается частичному гидролизу в соответствии с реакцией:

$$\mathrm{TiO}^{2^+} + \mathrm{H}_2\mathrm{O} \leftrightarrow \mathrm{TiO(OH)}^+ + \mathrm{H}^+.$$
(1)

Взаимодействие TiO(OH)⁺ с фосфат-ионами протекает по реакции:

$$\operatorname{FiO}(\mathrm{OH})^{+} + \operatorname{H}_{2}\mathrm{PO}_{4}^{-} \to \operatorname{TiO}(\mathrm{OH})\operatorname{H}_{2}\mathrm{PO}_{4}.$$
 (2)



Рис. 3. ИК-спектры синтезированных продуктов: ТіНР (спектр 1) и α-ТіР (спектр 2).

При взаимодействии TiO^{2+} с $H_2PO_4^-$ сильная поляризация последнего в поле иона титана (IV) приводит к его депротонированию с образованием бидентатного лиганда HPO_4^{2-} . Перераспределение

оидентатного лиганда ПГ O_4 . Перераспределение электронной плотности между ионами октаэдрической внутренней координационной сферы титана (IV) вызывает удлинение Ti–O-связи. У атома кислорода титанильной группы появляется более высокий эффективный отрицательный заряд и, следовательно, повышенная активность к межмолекулярному взаимодействию, особенно с ионами водорода или аммония, с образованием Ti–O–H- или Ti–O–NH₄-связей. При этом значительная концентрация ионов аммония в растворе обусловливает наличие в твердой фазе NH⁴₄-замещенных фосфатных групп. Таким об-

пл₄-замещенных фосфатных групп. таким образом, образующиеся дифосфатные соединения титана, полученные гетерогенным взаимодействием СТА и фосфорной кислоты, имеют вид TiO(NH₄)[(NH₄)₂PO₄](HPO₄) \cdot *n*H₂O. Результатом протонирования такого дифосфатного соединения титана при кислотной промывке раствором 0.1 M HCl следует ожидать образование соединения состава TiOH(H₂PO₄)(HPO₄) \cdot *n*H₂O и последующую его трансформацию по схеме:

$$\begin{array}{l} \text{TiOH}(\text{H}_{2}\text{PO}_{4})(\text{HPO}_{4}) \cdot n\text{H}_{2}\text{O} + \text{H}_{2}\text{O} \rightarrow \\ \rightarrow \text{TiO}(\text{OH})\text{H}_{2}\text{PO}_{4} \cdot n\text{H}_{2}\text{O} + \text{H}_{3}\text{PO}_{4}. \end{array}$$
(3)

Учитывая ограниченную растворимость кристаллического СТМ в водных средах, процесс его взаимодействия с раствором фосфорной кислоты может включать образование фосфата титана как непосредственно на поверхности кристаллической твердой фазы, так и в растворе при частичном растворении СТМ. Процесс начинается с разрыва связи между титанил-ионом и сульфатной группой. Как и в случае с использованием СТА, отсутствие высокой концентрации ионов водорода в реакционной смеси обусловливает частичный гидролиз титанил-ионов как на поверхности твердой фазы, так и в растворе.

В 10%-й H_3PO_4 равновесие (1) в системе сдвинуто вправо, что ведет к образованию TiHP в соответствии с реакцией (2).

Чем более концентрированная кислота используется для синтеза, тем меньше $TiO(OH)^+$ образуется в реакционной системе, и равновесие реакции (1) сдвигается в сторону негидролизованного TiO^{2+} . Взаимодействие титанил-иона с $H_2PO_4^-$ ведет к образованию $Ti(HPO_4)_2 \cdot H_2O$ через $TiO(H_2PO_4)_2$ с последующим протонированием оксолиганда титанильной группы и депротони-

рованием дигидрофосфатных групп:

$$TiO^{2+} + 2H_2PO_4^- \rightarrow TiO(H_2PO_4)_2 \rightarrow \rightarrow Ti(HPO_4)_2 \cdot H_2O.$$
(4)

Протонированию способствует перераспределение электронной плотности во внутренней координационной сфере образующегося промежуточного комплексного соединения $TiO(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$, когда H_2PO_4 -лиганды, входя во внутреннюю координационную сферу, ослабляют связь Ti=O титанильной группы и увеличивают отрицательный заряд оксо-лиганда, делая последний более способным к межмолекулярному взаимодействию. Значительная концентрация ионов водорода в растворе приводит к протонированию кислорода с переводом оксо-лиганда в аква-лиганд. При этом атом титана становится более электронодифицитным и поляризует находящиеся во внутренней координационной сфере ацидо-лиганды, ослабляя их связь с протонами. Это в свою очередь приводит к депротонированию монодентатных H_2PO_4 -лигандов и образованию бидентатных HPO_4 -лигандов.

Таким образом, разработан новый метод синтеза монофазных фосфатов титана различного состава из кристаллических титансодержащих прекурсоров. По сравнению с известными методами синтеза ФТ предложенный способ экологически привлекателен, протекает в течение 3–5 ч и позволяет получать фосфат титана заданного структурного типа в одну стадию при стехиометрическом расходе компонентов. Новый метод отвечает всем требованиям "зеленой технологии" и открывает большие возможности получения фосфатов титана для различных практических применений. Предложенные способы синтеза защищены патентами РФ [13, 14] и прошли испытания в укрупненном масштабе.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Исследования выполнены при финансовой поддержке Российского научного фонда (РНФ) в рамках научного проекта № 17-19-01522П.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

 Kapnisti M., Noli F., Misaelides P., Vourlias G., Karfaridis D., Hatzidimitriou A. // Chem. Eng. J. 2018. V. 342. P. 184–195. https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.02.066

- Dasireddy V.D.B.C., Hanzel D., Bharuth-Ram K., Likozar B. // RSC Adv. 2019. V. 9 (53). P. 30989–31003. https://doi.org/10.1039/C9RA02327E
- Nakano K., Noda Y., Tanibata N., Nakayama M., Kajihara K., Kanamura K. // RSC Adv. 2019. V. 9 (22). P. 12590–12595. https://doi.org/10.1039/C9RA00513G
- 4. Alberti G. // Accounts Chem. Res. 1978. V. 11 (4). P. 163–170. https://doi.org/10.1021/ar50124a007
- 5. *Guo S., Han S.* // J. Power Sources 2014. V. 267. P. 9–15. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.05.011
- Zhu Y., Hasegawa G., Kanamori K., Kiyomura T., Kurata H., Hayashi K., Nakanishi K. // CrystEngComm. 2017. V. 19 (31). P. 4551–4560. https://doi.org/10.1039/c7ce01123g
- Rajini A., Adepu A.K., Chirra S., Venkatathri N. // RSC Adv. 2015. V. 5 (106). V. 87713–87722. https://doi.org/10.1039/C5RA15084A
- Maslova M., Ivanenko V., Gerasimova L., Larsson A.-C., Antzutkin O.N. // J. Mater. Sci. 2021. V. 56 (16). P. 9929–9950. https://doi.org/10.1007/s10853-021-05876-4
- Hazra Chowdhury A., Hazra Chowdhury I., Biswas S., Chakrabortty P., Islam S.M. // New J. Chem. 2020. V. 44 (38). P. 16452–16460. https://doi.org/10.1039/D0NJ03182H
- Trublet M., Rusanova D., Antzutkin O.N. // New J. Chem. 2018. V. 42 (2). P. 838–845. https://doi.org/10.1039/c7nj03065g
- Stanghellini P.L., Boccaleri E., Diana E., Alberti G., Vivani R. // Inorg. Chem. 2004. V. 43. P. 5698–5703. https://doi.org/10.1021/ic049565c
- Takahashi H., Oi T., Hosoe M. // J. Mater. Chem. 2002. V.12 (8). P. 2513–2518. https://doi.org/10.1039/b203266j
- Герасимова Л.Г., Николаев А.И., Маслова М.В., Щукина Е.С. / Патент РФ № 2595657. 2016.
- Маслова М.В., Герасимова Л.Г., Шукина Е.С., Рыжук Н.Л. / Патент РФ № 2647304. 2018.

NEW APPROACHES TO SYNTHESIS OF TITANIUM PHOSPHATES FROM CRYSTALLINE PRECURSORS

M. V. Maslova^{*a*,#}, V. I. Ivanenko^{*a*}, L. G. Gerasimova^{*a*}, and Corresponding Member of the RAS A. I. Nikolaev^{*a*}

^a Tananaev Institute of Chemistry – Subdivision of the Federal Research Centre "Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences" Science Centre of the Russian Academy of Sciences (ICT KSC RAS), 184209 Apatity, Russian Federation [#]E-mail: m.maslova@ksc.ru</sup>

A new simplified synthesis of titanium phosphates from solid titanium precursors has been shown. The easy way to obtain $Ti(HPO_4)_2 \cdot H_2O$ and $TiO(OH)H_2PO_4 \cdot 2H_2O$ has been provided by the heterogeneous synthesis under the optimal reaction conditions (short reaction time 3–5 h and stoichiometric ratio of initial reagents). In contrast to current solution-based method, application of crystalline precursors makes it possible to cut markedly the number of synthesis stages and amount of effluents. So, the titanium phosphates of required composition can be obtained by an environmentally friendly technique.

Keywords: titanium solid precursor, titanium phosphate, heterogeneous synthesis

УДК 621.357.75

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ НАНОКОМПОЗИТЫ В ЭЛЕКТРОДНЫХ МАТЕРИАЛАХ ДЛЯ СВАРКИ ХЛАДОСТОЙКИХ И КРИОГЕННЫХ СТАЛЕЙ

© 2021 г. Академик РАН А. И. Рудской^{1,*}, С. Г. Паршин¹

Поступило 06.07.2021 г. После доработки 17.08.2021 г. Принято к публикации 19.08.2021 г.

В работе изложены научные и технологические принципы получения электрохимических нанокомпозитов из никелевой матрицы, фторида и борида лантана на электродных сварочных материалах. Показан положительный эффект воздействия редкоземельных нанокомпозитов на ударную вязкость и микроструктуру сварных швов из высокопрочных хладостойких и криогенных сталей при низкой температуре.

Ключевые слова: электрохимические покрытия, редкоземельные соединения, сварочные материалы, высокопрочные стали, модифицирование

DOI: 10.31857/S2686953521040075

введение

Освоение Арктики и районов Крайнего Севера является стратегическим направлением развития РФ [1]. Успешное решение задачи освоения Арктики связано с достижениями в области материаловедения, металлургии, инженерных наук, механики, физики, физической химии. Высокопрочные хладостойкие и криогенные стали широко используются для судов ледового класса, в добыче и транспортировке углеводородов, для изготовления ветрогенераторов, оффшорных платформ, грузовой спецтехники, вездеходов, железнодорожного и автомобильного транспорта [2].

Для сварки высокопрочных хладостойких сталей и сплавов требуется микролегирование сварного шва редкоземельными металлами (P3M), которые являются эффективными модификаторами микроструктуры I и II рода [3]. Металлургическая свариваемость передовых высокопрочных хладостойких и криогенных сталей осложняется образованием горячих, холодных трещин, ростом зерна, водородным охрупчиванием. Поэтому разработка технологий сварки передовых сталей связана с фундаментальными проблемами металлургии, модифицирования микроструктуры, улучшения морфологии микроструктурных фаз и неметаллических включений. Электрохимические нанокомпозиты с фторидами и боридами РЗМ могут улучшать свариваемость высокопрочных сталей, модифицировать микроструктуру и повышать ударную вязкость при низких температурах. Однако электрохимическая технология формирования нанокомпозитов на основе соединений РЗМ на электродных проволоках ранее не применялась, что обусловливает актуальность работы.

Целью работы являлось исследование электрохимических нанокомпозитов системы $Ni-LaF_3$ и $Ni-LaB_6$ и их влияния на ударную вязкость и микроструктуру сварных швов из хладостойких и криогенных сталей.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Формирование нанокомпозитов толщиной 4— 6 мкм на проволоках AISI 316L, G3Si1 (ESAB, Швеция), Union X96 (Boehler Welding, Германия), диаметром 1 и 1.2 мм проводили в электролитической ванне с коллоидным раствором электролита с частицами LaF₃ и LaB₆ (табл. 1).

Электродные проволоки протягивали через электролитическую ванну, очищали, сушили и наматывали на катушки. Композит состоял из никелевой матрицы с нанодисперсными и субмикронными частицами LaF₃ и LaB₆ размером 100–600 нм. Для дуговой сварки образцов в смеси 82% Ar и 18% CO₂ использовали источник ESAB Origo MIG L405 (ESAB, Швеция). Для дуговой сварки использовали трубную сталь (ЧТПЗ, Рос-

¹ Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, 195251 Санкт-Петербург, Россия *E-mail: a.rudskoy@spbstu.ru

Состав электролита (растворитель – этанол), г л ⁻¹	Температура, °С	рН электролита	Плотность тока, А дм ⁻²	Сила тока, А	Напряжение, В
$Ni(BF_4)_2 - 500$					
$NiCl_2 - 70$	60-70	0.5 - 1	20-50	0.9 - 1.5	8-12
LaF ₃ – 50 или LaB ₆ – 50					

Таблица 1. Параметры электрохимического процесса

сия) X70 API размером $300 \times 150 \times 21.3$ мм с проволокой G3Si1 диаметром 1.2 мм, сталь S960QL размером $350 \times 100 \times 8$ мм с проволокой Union X96 диаметром 1.0 мм, сталь AISI 316L размером $300 \times 100 \times 10$ мм с проволокой AISI 316L диаметром 1.0 мм. Для механических испытаний по ГОСТ 6996-66 применяли машину Tinius Olsen Model 602 (Walter + Bai AG, Швейцария), маятниковый копер PH450 (Walter + Bai AG, Швейцария) в соответствии со стандартными испытаниями образцов Шарпи с V-образным надрезом. Для металлографии применяли микроскопы Reichert-Jung Me F3A (Leica Microsystems, Германия), SEM TESCAN MIRA 3 (Tescan Orsay Holding, Чехия).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При электрохимическом осаждении композиционных покрытий в коллоидных электролитах наиболее сложными проблемами являются обеспечение равномерной плотности объемного заряда вокруг быстро движущейся проволоки с большой кривизной поверхности, предупреждение пассивации поверхности проволоки и анода при высокой температуре и низких значениях pH электролита. Электродные сварочные проволоки должны иметь хорошую электропроводность поверхности, поэтому важно обеспечить высокую плотность, адгезию, когезию и электропроводность нанокомпозита.

Механизм электрохимического формирования и микроструктура нанокомпозита показаны на рис. 1.

Электрохимическая технология формирования нанокомпозита обеспечила высокую плотность и адгезию к проволоке. Под действием электростатических сил нерастворимые наночастицы LaF_3 или LaB_6 притягиваются и осаждаются на поверхности проволоки, имеющей отрицательный заряд. Катионы никеля Ni^{2+} из электролита и из анода нейтрализуются на поверхности катода, образуя металлический слой над наночастицей. В противоположном направлении дви-

жутся анионы OH⁻, F⁻, BF⁻₄, которые нейтрализуются на поверхности никелевого анода, способствуя его эрозии и обогащению электролита катионами никеля Ni²⁺. Таким образом происходит быстрый процесс формирования композита из металлической матрицы и наночастиц.

Применение нанокомпозитов с РЗМ при сварке высокопрочных хладостойких и криогенных сталей позволило увеличить ударную вязкость сварных швов из высокопрочных и криогенных сталей KCV₋₄₀ на 21–33% (рис. 2).

Причинами улучшения ударной вязкости при низкой температуре являются измельчение и ра-



Рис. 1. Механизм электрохимической адсорбции (а) ионов и формирования нанокомпозита в коллоидном растворе $Ni(BF_4)_2$ с частицами LaF_3 или LaB_6 в этаноле C_2H_6O . Изображения микроструктуры нанокомпозита на проволоке Union X96, полученные с использованием оптического и сканирующего микроскопа: нанокомпозит $Ni-LaB_6$ (б); наночастицы LaF_3 в Ni-матрице (в).



Рис. 2. Диапазоны ударной вязкости сварных швов при испытаниях образцов Шарпи с применением стандартных электродных проволок (SW – голубой фон) и электродных проволок с нанокомпозитами (CW – коричневый фон). Для проволок SW: нижний предел красного поля KCV₄₀ указан для нанокомпозита Ni–LaF₃, верхний предел красного поля KCV₄₀ указан для нанокомпозита Ni–LaF₃, верхний предел красного поля KCV₄₀ указан для нанокомпозита Ni–LaF₆.

финирование микроструктуры. Металлографический анализ сварных швов показал, что частицы LaF₃ and LaB₆ модифицируют микроструктуру, снижают средний размер зерна: для сварных швов с проволокой Union X96 размер зерна снижается с 8-28 мкм до 6-12 мкм, с проволокой G3Si1 – с 40-60 до 12-28 мкм, при сварке с проволокой AISI 316L - c 40-80 до 20-35 мкм, при сварке трубной стали X70 API с проволокой G3Si1 – с 25 до 11-12 мкм.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработаны научные и технологические основы электрохимического формирования редкоземельных нанокомпозитов при адсорбции катионов Ni²⁺ при электростатическом осаждении на поверхность электродных проволок нанодисперсных нерастворимых частиц LaF₃ и LaB₆ в коллоидном электролите на основе $Ni(BF_4)_2$ в растворе этанола C_2H_6O .

Применение редкоземельных нанокомпозитов в составе электродных сварочных материалов позволило увеличить ударную вязкость сварных швов у высокопрочных сталей перлитного, бейнитного, бейнитно-мартенситного и аустенитного классов до 33% за счет измельчения микроструктуры и морфологии микроструктурных фаз.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Ковальчук М.В., Нарайкин О.С., Устинов В.С., Фролов А.В., Каплар Е.П., Куштан В.В. // Деловой журнал Neftegas.ru. 2020. № 5. С. 26–30.
- 2. Бузник В.М., Каблов Е.Н. // Вестник Российской академии наук. 2017. Т. 87. № 9. С. 827–839. https://doi.org/10.7868/S0869587317090122
- Гольдитейн Я.Е., Мизин В.Г. Инокулирование железоуглеродистых сплавов. М: Металлургия, 1993. 416 с.

ELECTROCHEMICAL RARE-EARTH NANOCOMPOSITES IN ELECTRODE MATERIALS FOR WELDING OF COLD-RESISTANT AND CRYOGENIC STEELS

Academician of the RAS A. I. Rudskoi^{a,#} and S. G. Parshin^a

^a Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University, 195251 St. Petersburg, Russian Federation #E-mail: a.rudskoy@spbstu.ru

The scientific and technological principles of obtaining electrochemical nanocomposites from a nickel matrix, lanthanum fluoride and boride on electrode welding consumables are presented. The positive effect of the influence of rare-earth nanocomposites in welding of high-strength cold-resistant and cryogenic steels has been shown. The results of tests for impact strength and microstructural analysis of welds are presented.

Keywords: electrochemical coatings, rare earth compounds, welding consumables, high-strength steels, microstructure refinement

—— ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ———

УДК 622.795; 66.021.3; 66.023.2

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПЕРИОДИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ЭКСТРАКЦИОННО-ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО РАЗДЕЛЕНИЯ В ЗАМКНУТОМ КАСКАДЕ АППАРАТОВ

© 2021 г. А. Е. Костанян¹, член-корреспонент РАН В. К. Иванов¹, А. А. Вошкин^{1,*}

Поступило 24.08.2020 г.

После доработки 12.08.2021 г. Принято к публикации 30.08.2021 г.

Предложен периодический метод экстракционно-хроматографического разделения смеси компонентов в замкнутом каскаде смесительно-отстойных экстракторов. Проведен анализ процессов экстракционного разделения в замкнутом каскаде, работающем в режиме хроматографии. Разработаны теоретические основы метода, необходимые для моделирования экстракционно-хроматографических процессов разделения; приведены примеры моделирования различных вариантов таких процессов. Предложенный метод разделения может быть особенно полезным при разработке технологий получения чистых и особо чистых веществ, в частности в производстве редкоземельных металлов.

Ключевые слова: гибридные процессы, жидкостная экстракция, рециркуляционная жидкостная хроматография

DOI: 10.31857/S268695352104004X

введение

Эффективность работы хроматографических устройств, как и экстракционных аппаратов, определяется скоростью межфазного массообмена и степенью продольного перемешивания в обеих фазах. В отличие от непрерывных стационарных процессов противоточной экстракции, в жидкость-жидкостной хроматографии процессы переноса нестационарны, и одна из фаз, называемая неподвижной, не выводится из хроматографической колонки [1–15]. Методы и аппаратура жидкость-жидкостной хроматографии малопроизводительны и не могут быть использованы в промышленных целях, в частности в гидрометаллургии, где требуется переработка больших объемов технологических растворов. В то же время, по сравнению с методами экстракции, хроматографические методы обладают рядом преимуществ: позволяют разделить большое число компонентов в одной технологической операции; обеспечивают получение продуктов высокой чистоты; более экологичны, поскольку используются относительно малые объемы органических растворителей; менее материало- и энергоемки,

так как сокращается количество технологических операций и используемых реагентов. Ранее нами были разработаны высокопроизводительные экстракционно-хроматографические методы разделения, основанные на использовании применяемого в промышленности экстракционного оборудования: 1) каскада тарельчатых пульсационных колонн [3, 4, 14]; 2) каскада центробежных экстракторов [15]. Возможны различные схемы и режимы проведения рассматриваемых процессов разделения. Для реализации этих новых процессов на практике необходимо их теоретическое описание. Задачей настоящей работы являлся теоретический анализ одного из наиболее перспективных вариантов таких процессов, а именно, экстракционно-хроматографического разделения компонентов смеси в замкнутом каскаде смесительно-отстойных экстракторов.

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

Как и в случае центробежных экстракторов, в каждой ступени каскада организован режим полной рециркуляции органической фазы между отстойником и смесителем, и ступени каскада соединены только по потоку водной фазы. На рис. 1 приведены две схемы соединения ступеней каскада.

Для вывода расчетных зависимостей использованы два предложенных нами ранее подхода [16]:

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

^{*}E-mail: aav@igic.ras.ru



Рис. 1. Схема однородного контура (а) и контура с трубопроводом рецикла (б). А – ввод водной фазы или раствора компонентов, В – регистрация концентраций и вывод фракций компонентов, N – число ступеней в каскаде (1, 2, 3 ... *k* – порядковый номер ступени), *F* – объемная скорость подачи в каскад водной фазы.

1) циклы циркуляции компонентов смеси в системе представляем как их транспорт через ряд последовательно соединенных одинаковых каскадов; 2) допускаем, что выходные профили концентраций компонентов после каждого цикла можно описать распределением Гаусса. Для упрощения математических выкладок рассматриваем экстракционные системы с линейной зависимостью равновесных концентраций (коэффициент распределения К_D не зависит от концентрации). Следует отметить, что в ряде случаев кривую равновесия можно с достаточной для практических рассчетов точностью аппроксимировать прямой. Для дальнейшего упрощения математической модели можно допустить, что циркулирующий через каскад поток в длинном трубопроводе (рис. 1б), соединяющем последнюю ступень с первой ступенью (в линии рецикла), движется в режиме идеального вытеснения.

На основании первого подхода после ряда математических преобразований получено уравнение, описывающее выходной профиль концентрации компонента с коэффициентом распределения $K_{\rm D}$ после цикла *n*:

$$X(n,t) = \frac{x(n,t)}{\overline{x}} = \frac{1}{t_{s}} e^{-aN(t-(n-1)b-t_{s})} \times \\ \times \sum_{1}^{nN} \left\{ \frac{[aN(t-(n-1)b-t_{s})]^{nN-i+1}}{(nN-i+1)!} \times \\ \times \left[1 - e^{-aNt_{s}} \sum_{1}^{i} \frac{(aNt_{s})^{i-1}}{(i-1)!} \right] \right\}.$$
(1)

Используя распределение Гаусса, можно получить более простую зависимость:

$$X(n,t) = \frac{a\sqrt{12N}}{\sqrt{2\pi(Na^{2}t_{s}^{2} + 12n)}} \times \exp\left[-\frac{3N\left(2n + at_{s} + 2ab(n-1) - 2at\right)^{2}}{2(Na^{2}t_{s}^{2} + 12n)}\right].$$
(2)

В уравнениях (1), (2) приняты обозначения:

$$a = \frac{1}{1 - S + SK_{\rm D}}, b = V_{\rm r}/V_{\rm c}$$
 – отношение объе-

мов линии рецикла V_r и каскада экстракционных ступеней V_c ; N – число ступеней в каскаде; S – доля объема, занимаемая в ступенях органической (непроточной) фазой; $X = x/\overline{x}$ – безразмерная концентрация, $\overline{x} = Q/V_c = x_s F \tau_s/V_c$ – средняя концентрация в каскаде после загрузки раствора смеси; Q – количество компонента K_D в загруженном растворе, x_s – концентрация компонента в растворе; F – объемная скорость подачи в каскад водной фазы, раствора компонентов и цирку- τF

ляции в замкнутом контуре;
$$t = \frac{tr}{V_c}$$
 – безразмер-

ное время, $t_{\rm s} = \tau_{\rm s} F/V_{\rm c}$ — безразмерное время загрузки смеси компонентов; $\tau_{\rm s}$ — длительность периода загрузки раствора компонентов; *i* — порядковый номер цикла.

Расчеты показали, что для моделирования процессов разделения вместо уравнения (1) можно использовать более простую зависимость (2).

Для учета взаимного влияния соседних циклов следует суммировать концентрационные профили всех циклов:

$$X_{n}(t) = \sum_{i=1}^{n} \frac{a\sqrt{12N}}{\sqrt{2\pi(Na^{2}t_{s}^{2} + 12i)}} \times \exp\left[-\frac{3N\left(2i + at_{s} + 2ab(i - 1) - 2at\right)^{2}}{2(Na^{2}t_{s}^{2} + 12i)}\right].$$
(3)

ДОКЛАДЫ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК. ХИМИЯ, НАУКИ О МАТЕРИАЛАХ том 499 2021



Рис. 2. Моделирование процесса разделения трехкомпонентной смеси ($K_{D1} = 0.4$, $K_{D2} = 0.7$, $K_{D3} = 1.2$) в течение двух циклов (n = 2); номера кривых соответствуют номеру компонента смеси. Параметры процесса: N = 100; S = 0.8; $t_s = 0.1$.

АНАЛИЗ МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ

Рассмотрим несколько примеров разделения смесей компонентов в однородном контуре (b = 0) и в контуре с линией рецикла. На рис. 2 приведены результаты численного моделирования процесса разделения трехкомпонентной смеси ($K_{D1} = 0.4$, $K_{D2} = 0.7$, $K_{D3} = 1.2$) в течение двух циклов в каскаде из ста ступеней (N = 100) при различных значениях параметра *b*: рассчитанные по уравне-

нию (2) профили концентраций после второго цикла и рассчитанные по уравнению (3) изменения концентраций компонентов в течение всего процесса рециркуляции. Как видно, в однородном контуре (b = 0) после второго цикла можно было бы разделить компоненты, если бы не было наложения концентрационных профилей первого и второго циклов. В неоднородном контуре за счет увеличения параметра *b* можно разделить компоненты смеси за два цикла.



Рис. 3. Моделирование процесса разделения бинарной смеси (a) $K_{D1} = 0.8$, $K_{D2} = 1.4$ в течение трех циклов (n = 3); параметры процесса: N = 100; S = 0.5; b = 0.4; (б) $K_{D1} = 1.4$, $K_{D2} = 2.4$ в течение двух циклов (n = 2); параметры процесса: N = 100; S = 0.5; b = 0.4.

После каждого прохождения смеси через каскад экстракторов повышается степень разделения компонентов. Однако сближение и наложение концентрационных профилей соседних циклов, вызванное их размыванием при движении через каскад, ограничивают возможности процесса разделения в однородном контуре. Наличие длинного трубопровода рецикла в неоднородном контуре способствует разделению концентрационных профилей соседних циклов, тем самым позволяя увеличить количество циклов и повысить качество разделения. На рис. 3 на примере разделения двух бинарных смесей: $K_{D1} = 0.8$, $K_{D2} = 1.4$ и $K_{D1} = 1.4$, $K_{D2} = 2.4$ показано влияние параметра t_s на качество разделения компонентов. В первом случае разделение компонентов достигается за три цикла (n = 3). При этом увеличение t_s от 0.01 до 0.3, что соответствует повышению производительности в 30 раз, существенно не сказывается на селективности процесса разделения. При $t_s = 0.5$ за счет частичного наложения концентрационных профилей сосседних циклов качество разделения ухудшается. Во втором случае разделение компонентов дости-



Рис. 4. Моделирование двухстадийного процесса разделения смеси $K_{D1} = 0.2$, $K_{D2} = 0.5$, $K_{D3} = 1$ в течение двух и четырех циклов; номера кривых соответствуют номеру компонента смеси. Параметры процесса: N = 100; S = 0.5; b = 0.8; $t_s = 0.1$.

гается за два цикла, и высокая селективность процесса сохраняется и при величине $t_s = 0.5$.

Результаты моделирования двухстадийного процесса разделения трехкомпонентной смеси $(K_{D1} = 0.2, K_{D2} = 0.5, K_{D3} = 1)$ приведены на рис. 4. После второго цикла контур размыкается, в первую ступень каскада подается водная фаза, а из последней ступени выводится в течение времени t = 2.6 - 3.2 фракция компонента 3. Потом контур замыкается, продолжается процесс разделения, и после четвертого цикла из каскада выводятся фракции компонентов 1 и 2. Профили концентраций рассчитываются по уравнению (3) при подстановке в него значения n = 2 для первой стадии процесса и n = 4 - для второй стадии. Многостадийный метод разделения может применяться для разделения сложных многокомпонентных смесей.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Преимуществами предлагаемого в настоящей статье метода экстракционного разделения в замкнутом каскаде смесительно-отстойных экстракторов являются повышение качества разделения (чистоты разделяемых компонентов) за счет многократного прохождения смеси через каскад и снижение расхода реагентов (поток раствора подвижной фазы может циркулировать в каскаде до тех пор, пока наиболее медленно движущийся компонент не начнет выходить из последней ступени). К недостаткам метода можно отнести периодичность процесса. Планируются экспериментальные исследования и дальнейшее усовершенствование экстракционных процессов разделения и очистки (разработка теории непрерывных процессов), которые могут быть использованы при разработке перспективных технологий получения чистых и особо чистых веществ, в частности, в производстве редкоземельных металлов.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ИОНХ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Ito Y., Bowman R.L.* // J. Chromatogr. Sci. 1973. V. 11. № 6. P. 284–291. https://doi.org/10.1093/chromsci/11.6.284
- Kostanyan A.E., Voshkin A.A. // J. Chromatogr. A. 2009. V. 1216. № 45. P. 7761–7766. https://doi.org/10.1016/j.chroma.2009.09.007
- 3. Костанян А.Е., Вошкин А.А., Кодин Н.В. // Химическая технология. 2010. Т. 11. № 5. С. 297-303.
- 4. *Kostanyan A.E., Voshkin A.A., Kodin N.V.* // J. Chromatogr. A. 2011. V. 1218. № 36. P. 6135–6143. https://doi.org/10.1016/j.chroma.2010.12.103
- Kostanyan A.A., Voshkin A.A., Belova V.V. // Molecules. 2020. V. 25. Article no. 6020. https://doi.org/10.3390/molecules25246020
- Conway W.D. // J. Chromatogr. A. 2011. V. 1218. P. 6015–6023. https://doi.org/10.1016/j.chroma.2011.03.056
- Ignatova S., Sutherland I. The 8th International Conference on Counter-Current Chromatography Held at Brunel University, London, UK, July 23–25, 2014. J. Chromatogr. A. 2015. V. 1425. P. 1–7. https://doi.org/10.1016/j.chroma.2015.10.096
- Friesen J.B., McAlpine J.B., Chen S.-N., Pauli G.F. // J. Nat. Prod. 2015. V. 78. P. 1765–1796. https://doi.org/10.1021/np501065h
- Sun W., Jin Y., Wang C., Zhao S., Wang X., Luo M., Yan J., Tong S. // J. Chromatogr. A. 2020. V. 1617. Article no. 460834. https://doi.org/10.1016/j.chroma.2019.460834
- Morley R., Minceva M. // J. Chromatogr. A. 2019. V. 1594. P. 140–148. https://doi.org/10.1016/j.chroma.2019.02.020
- Dubuis A., Masle A.L., Chahen L., Destandau E., Charon N. // J. Chromatogr. A. 2019. V. 1597. P. 159–166. https://doi.org/10.1016/j.chroma.2019.03.031

- Chami M.C., Bouju E., Lequemener C., de Vaumas R., Hadji-Minaglou F., Fernandez X., Michel T. // J. Chromatogr. A. 2018. V. 1580. P. 126–133. https://doi.org/10.1016/j.chroma.2018.10.044
- 13. *Conway W.D.* Countercurrent chromatography: apparatus, theory and applications. New York: VCH Publishers Inc., 1990. 475 p.
- 14. *Костанян А.Е., Вошкин А.А.* // Теорет. основы хим. технологии. 2011. Т. 45. № 1. С. 68–74.
- Kostanyan A.E., Erastov A.A. // J. Chromatogr. A. 2018.
 V. 1572. P. 212–216. https://doi.org/10.1016/j.chroma.2018.08.039
- Kostanyan A.E. // J. Chromatogr. A. 2015. V. 1423. P. 71–78. https://doi.org/10.1016/j.chroma.2015.10.052

THEORETICAL ANALYSIS OF PERIODIC PROCESSES OF EXTRACTION-CHROMATOGRAPHIC SEPARATION IN A CLOSED CASCADE OF APPARATUS

A. E. Kostanyan^a, Corresponding Member of the RAS V. K. Ivanov^a, and A. A. Voshkin^{a,#}

^aKurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the Russian Academy of Sciences, 119991 Moscow, Russian Federation [#]E-mail: aav@igic.ras.ru

A periodic method of extraction-chromatographic separation of a mixture of components in a closed cascade of mixing-settling extractors is proposed. The analysis of the processes of extraction separation in a closed cascade operating in the chromatography mode is carried out. The theoretical foundations of the method are developed, which are necessary for modeling of the processes of extraction-chromatographic separation; examples of modeling various variants of such processes are given. The proposed separation method can be especially useful in the development of technologies for obtaining pure and highly pure substances, in particular in the production of rare earth metals.

Keywords: hybrid processes, liquid-liquid extraction, recirculating liquid-liquid chromatography

——— ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ —

УДК 541.64:539

ДЕФОРМАЦИОННОЕ РАЗМЯГЧЕНИЕ ПЛЕНОК ПОЛИПРОПИЛЕНА ПРИ ДВУХОСНОЙ ОРИЕНТАЦИИ

© 2021 г. А. С. Кечекьян¹, К. З. Монахова¹, С. Л. Баженов^{2,*}

Представлено академиком РАН А.А. Берлиным 15.04.2021 г. Поступило 15.04.2021 г. После доработки 01.07.2021 г. Принято к публикации 07.07.2021 г.

Исследовано влияние холодной плоскостной вытяжки на механические характеристики полипропилена при последующем растяжении. После вытяжки наблюдалось падение предела текучести примерно на 30%. Истинный предел текучести описывается единой кривой в зависимости от общего осевого удлинения при предварительной плоскостной деформации и при последующем растяжении.

Ключевые слова: ориентация, предел текучести, холодная вытяжка, механические свойства

DOI: 10.31857/S2686953521040038

Полиэтилен и полипропилен ориентируют для увеличения прочности и жесткости материала [1-3]. Однако при небольших степенях деформирования иногда наблюдается снижение напряжения текучести стеклообразных полимеров [4–9]. Это явление называют деформационным размягчением, которое объясняют снижением плотности и возрастанием свободного объема полимера [10, 11]. Деформационное размягчение, характерное для стеклообразных полимеров, в аморфно-кристаллических полимерах не проявляется или проявляется очень слабо. Сильное снижение предела текучести пленок аморфного полиэтилентерефталата (ПЭТФ) после прокатки обнаружено при последующем растяжении полимера поперек оси прокатки [12]. Причину эффекта объясняют возникновением множественных полос сдвигов, в которых повышен свободный объем полимера.

Цель работы состояла в исследовании влияния холодной плоскостной вытяжки на эффект деформационного размягчения аморфно-кристаллического полипропилена (ПП).

Пленки толщиной 100 мкм прессовали из гранул изотактического ПП при температуре 205°С и давлении 21 МПа. Скорость охлаждения пленок была примерно 15 град мин⁻¹. Холодную плоскостную вытяжку полимера осуществляли, помещая образец в форме круга между двумя дисками из сплава свинец/олово с весовым отношением 1/1 и сдавливая полученный "сэндвич" стальными полированными плитами. Толщина пластин сплава (2 мм) была намного больше толщины полимерной пленки. Деформация полимерного образца определялась однородной деформацией металла, совместно с которым он деформировался таким образом макрооднородно. Деформацию металлических пластин изменяли. используя набор ограничительных стальных колец различной высоты. После двукратного уменьшения толщины окружность на поверхности полимера оставалась окружностью. Аналогично, в образцах с нанесенной квадратной сеткой после раздавливания квадраты оставались квадратами большего размера. Испытания образцов показали, что материал в плоскости пленки изотропен и во всех направлениях его свойства одинаковы. Отметим, что деформирование тонкой полимерной пленки между листами металла несколько напоминает сжатие тонкой полимерной пластины в работе [9].

Степень деформации характеризовали изменением толщины образца:

$$\Lambda = h_0/h,\tag{1}$$

¹ Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук, 117393 Москва, Россия

² Институт химической физики Российской академии наук, 119991 Москва, Россия

^{*}E-mail: sergey.l.bazhenov@gmail.com



Рис. 1. Диаграммы деформирования "инженерное напряжение σ – деформация ϵ ориентированного ПП" при различных степенях предварительной плоскостной деформации Λ .

где *h*₀ и *h* — начальная и конечная толщина образца соответственно.

Образцы в форме полосок шириной 3 мм и длиной 20 мм вырезали ножом из двухосно-деформированных пленок и растягивали в универсальной испытательной машине Shimadzu Autograph AGS 20 kN10 (Япония) со скоростью 5 мм мин⁻¹. Полученные результаты усредняли после испытания 4–5 образцов.

Истинное напряжение при растяжении определяли делением растягивающей силы на текущее сечение образца. Предполагали, что при растяжении сохраняется объем ПП, и истинное напряжение $\Sigma = \sigma(1 + \varepsilon)$, где $\varepsilon = \Delta L/L_0$ – инженерная де-

формация, ΔL и L_0 – удлинение и начальная длина образца.

На рис. 1 показаны деформационные кривые зависимости инженерного напряжения σ от деформации ϵ ориентированного ПП при различных степенях предварительной плоскостной вытяжки Λ .

Неориентированный ПП ($\Lambda = 1$) имеет выраженный предел текучести, равный 36 МПа. Увеличение степени плоскостной ориентации приводит к изменению вида деформационных кривых. Увеличение степени плоскостной деформации приводит к тому, что шейка становится менее локализованной. В частности, при этом уменьшается степень вытяжки в шейке, а напряжение начинает расти при меньшей деформации. При повышении Λ до 2.9 шейка перестает появляться, и полимер деформируется макрооднородно.

На рис. 2а приведена зависимость истинного напряжения Σ от общей степени ориентации, равной произведению предварительной вытяжки на степень вытяжки при испытании $\sqrt{\Lambda}\lambda$, где $\sqrt{\Lambda}$ – степень осевой вытяжки при предварительном плоскостном деформировании пленки.

Экспериментальные точки соответствуют степеням растяжения, при которых деформирование является только однородным. Кривые образуют единую функциональную зависимость. На рис. 26 приведена начальная часть рис. 2а. Плоскостная вытяжка изменяет вид начальной части деформационной кривой. Если образцы с небольшой степенью ориентации имеют широкий зуб текучести, то при $\Lambda = 1.88$, 2.20 и 2.90 на деформационных кривых имеется излом, связанный с началом пластического течения, что похоже на кривые текучести металлов.

На рис. 3 показана зависимость истинного предела текучести Σ_{v} от степени предварительной



Рис. 2. Зависимость истинного напряжения Σ от общей осевой степени вытяжки $\sqrt{\Lambda}\lambda$ (a); увеличенная область начала кривых (б).



Рис. 3. Зависимость истинного предела текучести Σ_v от степени предварительной плоскостной деформации Λ .

плоскостной деформации Л. Предварительное деформирование приводит к снижению предела текучести примерно на 30%.

Отметим, что снижение предела текучести на 44% наблюдалось в стеклообразном ПЭТФ после прокатки для растяжения перпендикулярно оси прокатки [7].

Обнаруженный эффект имеет общий характер. Сильное деформационное размягчение аморфно-кристаллического полимера неожиданно и характерно только для 2D-ориентации. На данный момент причина сильного размягчения после плоскостной деформации не ясна. Не ясно, почему этот эффект гораздо сильнее, чем при одноосной вытяжке. В настоящее время считается, что деформационное размягчение типично для стеклообразных полимеров, а в аморфно-кристаллических оно является слабым или вообще не наблюдается. Исследования в этом направлении продолжаются и будут опубликованы отдельно. Отметим, что эффект размягчения проявляется сильнее при высоких скоростях деформирования [9].

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы фундаментальных исследований Российской академии наук (код проекта 0082-2019-0004) в Институте синтетических полимерных материалов РАН и Институте химической физики РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

 Broutman L.J., Patil R.S. // Polym. Eng. Sci. 1971.
 V. 11. P. 165–173. https://doi.org/10.1002/pen.760110212

- Baranov A.O., Prut E.V. J. Appl. Polym. Sci. 1992. T. 44. № 9. C. 1557–1572. https://doi.org/10.1002/app.1992.070440908
- 3. *Ward I.M.* Mechanical Properties of Solid Polymers. Chichester, Sussex, New York, 1983.
- Van Breemen L.C.A., Engels T.A.P., Klompen E.T.J., Senden D.J.A., Govaert L.E. // J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys. 2012. V. 50. P. 1757–1771. https://doi.org/10.1002/polb.23199
- Kechek'yan A.S., Monakhova K.Z., Bazhenov S.L. Doklady Physical Chemistry. 2019. T. 485. № 1. C. 50– 52. https://doi.org/10.1134/S0012501619030059
- Монахова К.З., Баженов С.Л., Кечекьян А.С., Мешков И.Б. Высокомол. соед. Сер. А. 2021. Т. 63. № 2. С. 126–135. https://doi.org/10.31857/S2308112021010065
- Chen K., Schweizer K.S. // Macromolecules. 2011. V. 44. № 10. P. 3988–4000. https://doi.org/10.1021/ma200436w
- Volynskii A.L. Rukhlya E.G., Yarysheva A.Y., Arzhakova O.V., Kechek'yan A.S., Yarysheva L.M., Kechek'yan P.A., Dolgova A.A. // Rus. Chem. Bul. 2018. V. 67. № 1. P. 1–22. https://doi.org/10.1007/s11172-018-2030-x
- Bowden P.B., Raha S. // Phil. Mag. 1970. V. 22. P. 463– 482. https://doi.org/10.1080/14786437008225837
- 10. Стрельников И.А., Мазо М.А., Балабаев Н.К., Олей-
- ник Э.Ф., Берлин А.А. // ДАН. 2014. Т. 457. № 2. С. 193–196. https://doi.org/10.7868/S0869565214200183
- Мазо М.А., Стрельников И.А., Маневич Л.И., Берлин А.А. Энциклопедия инженера-химика. 2010. № 9. С. 23–33.
- 12. *Bazhenov S.L., Bobrov A.V., Efimov A.V. //* Doklady Physical Chemistry. 2017. V. 476. № 2. P. 190–192. https://doi.org/10.1134/S0012501617100062

ДОКЛАДЫ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК. ХИМИЯ, НАУКИ О МАТЕРИАЛАХ том 499 2021

КЕЧЕКЬЯН и др.

STRAIN SOFTENING OF POLYPROPYLENE AFTER TWO-AXIAL DEFORMATION

A. S. Kechek'yan^a, K. Z. Monakhova^a, and S. L. Bazhenov^{b,#}

^a Enikolopov Institute of Synthetic Polymer Materials, Russian Academy of Sciences, 117393 Moscow, Russian Federation ^b Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, 119991 Moscow, Russian Federation

[#]E-mail: sergey.l.bazhenov@gmail.com

Presented by the Academician of the RAS A.A. Berlin April 15, 2021

The effect of plane cold drawing on the mechanical behavior of polypropylene at subsequent tension was investigated. After planar drawing, a drop in the yield stress of about 30% was observed. The true yield stress is described by a single curve as a function of the total axial elongation of the preliminary planar deformation and the degree of the axial drawing during tensile testing.

Keywords: orientation, yield stress, cold-drawing, mechanical properties

———— ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ——

УДК 544.31.031

ТЕПЛОЕМКОСТЬ И ТЕРМИЧЕСКОЕ РАСШИРЕНИЕ *М*-ОРТОТАНТАЛАТА ТЕРБИЯ

© 2021 г. П. Г. Гагарин¹, А. В. Гуськов¹, В. Н. Гуськов^{1,*}, А. В. Хорошилов¹, К. С. Гавричев¹, член-корреспондент РАН В. К. Иванов¹

Поступило 24.05.2021 г. После доработки 28.06.2021 г. Принято к публикации 30.06.2021 г.

Определены температурные зависимости молярной теплоемкости в интервале 317–1377 К и параметров моноклинной кристаллической решетки *М*-ортотанталата тербия в области 298–1273 К.

Ключевые слова: М-ортотанталат тербия, теплоемкость, термическое расширение **DOI:** 10.31857/S2686953521040026

Ортотанталат тербия (III), ТbТаО₄, характеризуется высокой температурой плавления ~2253 К и химической стойкостью [1]. Известны три структурные модификации ортотанталата тербия: две моноклинные, существующие при температурах ниже 1680 К: *M* (пр. гр. P/2/a, Z = 2) и *M* (пр. гр. I2/a, Z = 4), отличающиеся удвоением числа формульных единиц в элементарной ячейке, и высокотемпературная тетрагональная модификация T (пр. гр. I4/a, Z = 4) [1]. Особенностью термического поведения ортотанталатов редкоземельных элементов (РЗЭ) ряда Sm-Tm и Y является необратимое фазовое превращение $M \to M$. При этом ранее было установлено, что имеется температурный интервал совместного существования этих модификаций [2, 3]. Охлаждение высокотемпературной модификации Т приводит к обратимому образованию М-фазы, причем температура фазового перехода для ТbTaO₄ составляет, по данным [4], ~1680 К. Вопрос относительной устойчивости М-и М-фаз остается открытым, хотя термические исследования УТаО₄ в работе [5] позволили авторам утверждать, что при комнатной температуре *М*-модификация является термодинамически более стабильной. Тем не менее обратного превращения М-фазы в М при охлаждении как М-, так и Т-модификаций не наблюдается во всем температурном интервале, что, вероятно, связано с кинетическими факторами. Ранее в работе [6] было выполнено измерение

В настоящей работе методом дифференциальной сканирующей калориметрии проведено измерение молярной теплоемкости M-TbTaO₄ в интервале температур 317—1377 К. Температурная зависимость теплоемкости в этом интервале представляет собой гладкую кривую (рис. 1, кривая I) и может быть описана уравнением Майера—Келли:

$$C_{p,m}^{\circ}$$
 (Дж моль⁻¹ K⁻¹) =
= 137.20 + 0.01984193 × T - 2141374.7/T², (1)
 $R^{2} = 0.9999.$

На рис. 1 для сравнения приведены температурные зависимости молярной теплоемкости ортотанталата тербия: экспериментальная (кривая *1*) и расчетная (кривая *2*), которая определена по правилу Неймана–Коппа на основе данных по теплоемкости простых оксидов Tb_2O_3 [7] и Ta_2O_5 [8]. Видно, что такая оценка дает завышенный на 4–5% результат, превышающий погрешности измерения теплоемкости методом ДСК (~2.5%), и может привести к ошибочным результатам в величинах термодинамических функций при экстраполяции к высоким температурам.

Методом высокотемпературной рентгеновской дифрактометрии выполнено определение температурных зависимостей параметров решетки *M*-TbTaO₄ в интервале 298—1273 К (табл. 1, рис. 2).

Нагревание *М*-ортотанталата тербия сопровождается увеличением параметров *b* и *c*, угол β приближается к значению 90°, а значение пара-

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

^{*}E-mail: guskov@igic.ras.ru

низкотемпературной теплоемкости *М*-ортотанталата тербия в интервале 18—346 К и рассчитаны термодинамические функции.



Рис. 1. Температурная зависимость теплоемкости *M*-TbTaO₄(317–1377 K): *1* – экспериментальная кривая, *2* – оценка по правилу Неймана–Коппа.

метра *а* проходит через максимум при ~873 К с последующим уменьшением. При температуре фазового перехода $M \leftrightarrow T$ примерно 1683 К [4] параметры *a* и *c* становятся равными: *a* = *c*, а угол β – прямым. Несмотря на уменьшение параметра *a*, с ростом температуры объем элементарной ячейки *V* продолжает увеличиваться, и термическое расширение *M*-ТbГаO₄ носит положительный характер.

Изменение объема элементарной ячейки описывается полиномом второй степени:

$$V (Å^3) = 296.39 + 0.00676 \times T + + 0.00000239 \times T^2 R^2 = 0.9996.$$
(2)

Выражение (2) позволяет оценить объемные коэффициенты термического расширения:



Рис. 2. Температурная зависимость параметров моноклинной решетки *M*-TbTaO₄.

-относительный $\beta_V(298) = [1/V(298 \text{ K})] \times dV/dT$,

- текущий $\beta_V(T) = [1/V(T)] \times dV/dT$,

а также относительное объемное расширение

 TE_V (%) = 100×[V(T) - V(298 K)]/V(298 K).

Рассчитанные величины $\beta_V(298)$, $\beta_V(T)$ и TE_V приведены в табл. 1.

Общий вид температурных зависимостей параметров термического расширения аналогичен температурному поведению *М*-ортотанталата иттрия [2].

Полученные температурные зависимости молярной теплоемкости и параметров кристаллической решетки могут быть использованы для термодинамического моделирования процессов с участием *М*-ортотанталата тербия, разработки технологий получения и прогнозирования поведения новых высокотемпературных материалов на его основе.

<i>Т</i> , К	a, Å	b, Å	<i>c</i> , Å	β, град.	$V_{ m эя}, { m \AA}^3$	$\beta_{\rm V}(298) \times 10^{-5}, {\rm K}^{-1}$	$\beta_{\rm V}(T) \times 10^{-5}, {\rm K}^{-1}$	<i>TE</i> _V , %
298	5.381	11.018	5.062	95.53	298.7	2.74	2.74	0
473	5.383	11.035	5.073	95.37	300.1	3.02	3.01	0.47
573	5.387	11.050	5.078	95.28	301.0	3.18	3.16	0.77
673	5.387	11.064	5.086	95.11	301.9	3.34	3.30	1.07
773	5.388	11.083	5.095	94.94	303.1	3.50	3.45	1.47
873	5.390	11.097	5.103	94.74	304.2	3.66	3.59	1.84
973	5.388	11.114	5.112	94.24	305.3	3.82	3.74	2.21
1073	5.388	11.132	5.124	94.29	306.5	3.98	3.88	2.61
1173	5.386	11.148	5.135	93.98	307.6	4.14	4.02	2.98
1273	5.382	11.166	5.149	93.64	308.8	4.30	4.16	3.38

Таблица 1. Экспериментальные значения параметров кристаллической решетки *M*-TbTaO₄ в области 298–1273 К и объемного термического расширения, *p* = 101.3 кПа

БЛАГОДАРНОСТЬ

Экспериментальные исследования высокотемпературной теплоемкости были выполнены с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН. Авторы благодарят к.т.н. А.А. Ашмарина за помощь в изучении методом высокотемпературной рентгеновской дифракции.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 18-13-00025, https://rscf.ru/project/18-13-00025/.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Рождественский Ф.А., Зуев М.Г., Фотиев А.А. Танталаты трехвалентных металлов (ред. Спицын В.И.). М.: Наука. 1986. 168 с.
- 2. Хорошилов А.В., Ашмарин А.А., Гуськов В.Н., Сазонов Е.Г., Гавричев К.С., Новоторцев В.М. // Докл.

AH. 2019. T. 484. C. 181–183. https://doi/org/ https://doi.org/10.31857/S0869-56524842181-183

- Рюмин М.А., Сазонов Е.Г., Гуськов В.Н., Гагарин П.Г., Хорошилов А.В., Гуськов А.В., Гавричев К.С., Балдаев Л.Х., Мазилин И.В., Голушина Л.Н. // Неорг. матер. 2017. Т. 53. С. 737–743. https://doi.org/10.7868/S0002337X17070120
- Stubičan V.S. // J. Am. Ceram. Soc. 1964. V. 47. P. 55– 58.
 - https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1964.tb15654.x
- Lepple M., Ushakov S.V., Lilova K., Macauley C.A., Fernandes A.N., Levi C.G., Navrotsky A.// J. Europ. Ceram. Soc. 2021. V. 41. P. 1629–1638. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.10.039
- Гавричев К.С., Тюрин А.В., Гуськов В.Н., Гагарин П.Г., Гуськов А.В., Рюмин М.А. // Журн. неорг. химии. 2020. Т. 65. С. 651–659. https://doi.org/10.31857/S0044457X20050086
- Konings R.J.M., Beneš O., Kovács A., Manara D., Sedmidybský, Gorohov L., Iorish V.S., Yungman V., Shenyavskaya E., Osina E. // J. Phys. Chem. Refer. Data. 2014. V. 43. P. 013101. https://doi.org/10.1063/1.4825256
- Jacob K.T., Shekhar C., Waseda Y. // J. Chem. Thermodyn. 2009. V. 41. P. 748–753. https://doi.org/10.1016/j.jct.2008.12.006

HEAT CAPACITY AND THERMAL EXPANSION OF *M*-TERBIUM ORTHOTANTALATE

P. G. Gagarin^{*a*}, A. V. Guskov^{*a*}, V. N. Guskov^{*a*,#}, A. V. Khoroshilov^{*a*}, K. S. Gavrichev^{*a*}, and Corresponding Member of the RAS V. K. Ivanov^{*a*}

^a Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Russian Academy of Sciences, 119991 Moscow, Russian Federation [#]E-mail: guskov@igic.ras.ru

The temperature dependences of the molar heat capacity in the range 317-1377 K and the parameters of the monoclinic crystal lattice of *M*-terbium orthotantalate in the range 298-1273 K have been determined.

Keywords: M-terbium orthotantalate, heat capacity, termal expansion

——— ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ —

УДК 678.762.3:541.64

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ИЗОПРЕНА ПОД ДЕЙСТВИЕМ КАТИОННЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ ТРИЭТИЛАЛЮМИНИЯ

© 2021 г. В. А. Розенцвет^{1,*}, Н. А. Саблина¹, Д. М. Ульянова¹, П. М. Толстой², академик РАН И. А. Новаков³

Поступило 12.05.2021 г. После доработки 12.07.2021 г. Принято к публикации 26.08.2021 г.

Разработан новый эффективный метод синтеза растворимых термопластичных полимеров изопрена с температурой размягчения в интервале от 73 до 160°С. Метод заключается в проведении реакции катионной полимеризации изопрена в среде хлористого метилена или толуола в присутствии каталитических систем на основе триэтилалюминия в сочетании с *трет*-бутилхлоридом, *трет*-бутилбромидом, 2-хлор-2-метилбутаном или изопропилхлоридом.

Ключевые слова: катионная полимеризация, изопрен, триэтилалюмий, алкилгалогениды **DOI:** 10.31857/S2686953521040063

Изопрен является одним из наиболее крупнотоннажных промышленно производимых диеновых мономеров, который применяется для производства эластомеров, термоэластопластов, жидких каучуков и других полимеров [1]. При производстве полимеров изопрена используются, как правило, методы ионно-координационной или анионной полимеризации, исследованию которых посвящено значительное количество публикаций [1, 2]. Значительно меньшее внимание в литературе уделено изучению катионной полимеризации этого мономера. К преимуществам метода катионной полимеризации изопрена относятся высокая скорость процесса, а также возможность получения новых полимеров с уникальными физико-химическими характеристиками. Существенным недостатком метода является высокая вероятность протекания в ходе процесса побочных реакций, приводящих к получению сшитых нерастворимых полимеров, что затрудняет их практическое применение [2–5].

академии наук, 445003 Тольятти, Россия

Ранее в работах [6–8] был представлен новый подход к синтезу "катионного" полиизопрена, основанный на проведении процесса полимеризации изопрена под действием галогенидов цинка, ванадия или титана в сочетании с различными агентами передачи растущей цепи. Синтезированные полиизопрены представляют собой растворимые термопластичные полимеры с температурой размягчения в интервале от 100 до 120°С, перспективные для практического применения в клеевых и герметизирующих композициях [8].

Целью настоящей работы является разработка новых эффективных методов получения растворимого "катионного" полиизопрена, в частности, с использованием каталитических систем на основе триэтилалюминия.

Подготовка изопрена, хлористого метилена и толуола, методики проведения полимеризации и измерения молекулярных характеристик полимера (среднемассовая молекулярная масса $M_{\rm w}$, полидисперсность M_w/M_n) описаны в работах [6-8]. Алкилгалогениды: трет-бутилхлорид, трет-бутилбромид, 2-метил-2-хлорбутан и изопропилхлорид с содержанием основного вещества 99.0-99.5% (Aldrich) перегоняли над CaH₂ в токе аргона. Триэтилалюминий (99.5 мас. %, Aldrich) использовали в виде раствора в н-гексане без дополнительной очистки. Спектры ¹³С ЯМР полиизопрена (растворитель CDCl₃) регистрировали на спектрометре Bruker Avance III 400 (Германия) по методике, описанной в работах [6, 7]. Ненасыщенность (H_c) и содержание структурных звеньев в полиизопрене определяли по данным ¹³С ЯМР-спектров по

¹ Институт экологии Волжского бассейна Российской академии наук — филиал Федерального государственного бюджетного учреждения науки Самарского федерального исследовательского центра Российской

² Институт химии, Санкт-Петербургский

государственный университет, 199034 Санкт-Петербург, Россия

³ Волгоградский государственный технический

университет, 400005 Волгоград, Россия

^{*}*E*-mail: rozentsvet@mail.ru

АΓ	АГ/Аl(C ₂ H ₅) ₃ , моль/моль	Растворитель	Конверсия изопрена, %	$M_{ m w} imes 10^{-3},$ г моль $^{-1}$	$M_{\rm w}/M_{\rm n}$	<i>H</i> _c , мол. %	T _p , °C	
ТБХ	150	CH ₂ Cl ₂	98.5	110.1	34.5	45	111	
	250	CH_2Cl_2	99.2	23.1	7.5	46	103	
	500	CH_2Cl_2	99.9	14.8	7.4	46	90	
	50	C ₆ H ₅ CH ₃	98.8	6.6	5.8	48	76	
	150	C ₆ H ₅ CH ₃	99.4	6.2	5.0	50	73	
ТББ	125	CH_2Cl_2	98.6	19.5	7.8	48	95	
ХМБ	125	CH_2Cl_2	99.3	96.9	32.3	50	101	
ИПХа	250	CH ₂ Cl ₂	98.1	153.6	34.9	40	160	

Таблица 1. Результаты полимеризации изопрена под действием каталитических систем $Al(C_2H_5)_3 - A\Gamma$ и некоторые характеристики синтезированных полимеров. Условия полимеризации: концентрации (моль π^{-1}) ТЭА – 0.010, изопрена – 4.0, 20°С; 30 мин

^{*а*} Исходная концентрация изопрена 2.0 моль π^{-1} .

методикам работы [7]. Температуру размягчения (T_p) полиизопрена определяли методом "кольцо и шар" по ГОСТ 11506-73.

Известно, что каталитические системы, состоящие из $Al(C_2H_5)_3$ и TiCl₄, являются эффективными катализаторами ионно-координационной полимеризации изопрена, которые обеспечивают получение полиизопрена с содержанием 1,4-*цис*звеньев на уровне 94—97% [2, 4, 9].

В настоящей работе установлено, что замена тетрахлорида титана на алкилгалогениды (АГ) различного строения приводит к получению эффективных каталитических систем катионной полимеризации изопрена. Как показано в табл. 1, введение в реакционную массу *трет*-бутилхлорида (ТБХ), *трет*-бутилбромида (ТББ), 2-хлор-2-метилбутана (ХМБ) или изопропилхлорида (ИПХ) позволяет проводить катионную полимеризацию изопрена под действием триэтилалюминия (ТЭА) с высокой скоростью до глубоких степеней превращения мономера.

Синтезированные полимеры изопрена, характеристики которых представлены в табл. 1, не содержат в своем составе нерастворимую фракцию (НФ) и растворимы в алифатических, ароматических и хлорсодержащих растворителях. Для исключения образования НФ в полимере процесс полимеризации изопрена необходимо проводить при значительном избытке АГ по отношению к ТЭА. Так, при полимеризации изопрена на каталитической системе ТЭА-ТБХ в среде хлористого метилена растворимый полиизопрен был получен при мольном соотношении ТБХ/ТЭА, равном 150/1 (табл. 1). В случае уменьшения соотношения ТБХ/ТЭА до 100/1 содержание НФ в полученном полимере составило 31.8%, а при соотношении ТБХ/ТЭА, равном 5/1, содержание НФ в полиизопрене составило 80.1%. Схожие результаты наблюдали при введении в реакционную массу ТББ и ХМБ в сочетании с триэтилалюминием (табл. 1).

При проведении процесса полимеризации изопрена в среде толуола растворимый полимер был получен при более низком соотношении ТБХ/ТЭА, равном 50/1 (табл. 1). Такое различие, вероятно, можно объяснить протеканием в процессе полимеризации изопрена известной реакции передачи растущей цепи на толуол [2, 4]. Это подтверждается более низкими значениями средних молекулярных масс полиизопрена, синтезированного в среде толуола, по сравнению с полимером, полученным в среде хлористого метилена (табл. 1).

В случае использования каталитической системы ТЭА–ИПХ растворимые полимеры были получены только при пониженной исходной концентрации изопрена, равной 2.0 моль π^{-1} (табл. 1). Другой особенностью реакции катионной полимеризации изопрена на каталитической системе ТЭА–ИПХ явилось наличие индукционного периода процесса, продолжительность которого варыровалась в интервале от 11 до 24 мин в зависимости от соотношения ИПХ к ТЭА. В случае использования третичных алкилгалогенидов (ТБХ, ТББ или ХМБ) в сочетании с $Al(C_2H_5)_3$ индукционный период в процессах полимеризации изопрена отсутствует.

Важно отметить, что изучаемые катионные каталитические системы на основе $Al(C_2H_5)_3$ характеризуются значительно более высокой активностью при технологически удобных температурах проведения процесса полимеризации (20°С), по сравнению с известными катализаторами на основе галогенидов цинка, ванадия или титана [6–8, 10]. Так, при одинаковых условиях полимеризации в случае использования каталитической



Рис. 1. Алифатическая область 13 С ЯМР-спектра полиизопрена, синтезированного в среде хлористого метилена на каталитической системе Al(C₂H₅)₃-(CH₃)₃CCl.

системы Al(C_2H_5)₃–(CH₃)₃CCl выход полиизопрена составил 98.5–99.9% (табл. 1), в то время как при применении наиболее активной известной системы TiCl₄–(CH₃)₃CCl выход полимера не превышал 70.1% [6, 8].

Следует отметить, что отдельными экспериментами было установлено, что в условиях, указанных в табл. 1, полимеризация изопрена под действием ТЭА в среде хлористого метилена или толуола без добавок АГ в систему не протекает.

Строение синтезированных полимеров изопрена изучено методом ¹³С ЯМР-спектроскопии (рис. 1). Ненасыщенная часть полимерной цепи полиизопрена, полученного на каталитической системе ТЭА–ТБХ, состоит на 93 мол. % из 1,4-*транс*-звеньев с присоединением звеньев мономера по типу "голова–хвост" (сигналы с химическими сдвигами δ 15.9, 26.6 и 39.7 м. д.), "хвост–хвост" (δ 28.2 м. д.) и "голова–голова" (δ 38.4 м. д.) [7]. Кроме того, полимерная цепь полиизопрена содержит 3 мол. % 1,2-звеньев и 4 мол. % 3,4-звеньев, звенья с 1,4-*цис*-структурой в полиизопрене отсутствуют.

Что касается строения терминальных звеньев полимерной цепи, то на ¹³С ЯМР-спектре полиизопрена идентифицированы сигналы атомов углерода начальных *трет*-бутильных звеньев (δ 30.0 и 31.5 м. д.), связанных с полимерной цепью полиизопрена, а также двух типов концевых хлорсодержащих звеньев с 1,4-*транс*- (δ 52.3 м. д.) и 4,3-структурой (δ 66.1 м. д.) [6, 7]. Полимеры изопрена, синтезированные на каталитических системах, состоящих из Al(C₂H₅)₃ в сочетании с ТББ, ХМБ или ИПХ, по микроструктуре ненасыщенной части полимерной цепи практически не отличаются от полиизопрена, полученного на системе ТЭА-ТБХ, за исключением иного строения начальных и концевых звеньев макромолекул. На ¹³С ЯМР-спектрах полиизопрена, синтезированного в среде толуола, обнаружены сигналы с δ 20.9, 125.8, 128.8, 129.6, 129.9, 138.5 и 139.7 м. д., относящиеся к атомам углерода бензильных фрагментов. связанных с полимерной цепью полиизопрена [4]. На спектрах полимера, полученного в среде хлористого метилена, эти сигналы отсутствуют. Присутствие вышеуказанных сигналов на ¹³С ЯМР-спектрах полиизопрена, синтезированного в среде толуола, подтверждает предположение о протекании реакции передачи растущей цепи на толуол в ходе полимеризации изопрена.

Пониженная ненасыщенность синтезированных полимеров изопрена (табл. 1), а также преимущественно 1,4-*транс*-структура ненасыщенной части полимерной цепи (рис. 1) однозначно подтверждают, что полимеризация изопрена на изучаемых каталитических системах протекает по катионному механизму [4, 6-8]. Очевидно, что на первом этапе процесса полимеризации происхолит взаимодействие компонентов каталитической системы. Реакция взаимодействия триэтилалюминия с алкилгалогенидами различного строения подробно исследована в литературе [11–16]. При взаимодействии Al(C₂H₅)₃ с избытком *трет*бутилхлорида происходит быстрое образование мелкодисперсного трихлорида алюминия и смеси углеводородов, состоящей из изомерных диметилбутанов, изооктана и изобутана [13, 14]. Аналогичная реакция триалкилалюминия с вторичными алкилгалогенидами, например, изопропилхлоридом, протекает со значительно более низкой скоростью [11, 12]. Вероятно поэтому при полимеризации изопрена в присутствии каталитической системы ТЭА–ИПХ наблюдается индукционный период процесса. Первичные алкилгалогениды, например, хлористый метилен, при температуре 20°С в реакцию с $Al(C_2H_5)_3$ не вступают [13, 14].

На втором этапе процесса AlCl₃ взаимодействует с алкилгалогенидом, например, ТБХ, с образованием активного центра полимеризации. Процесс полимеризации изопрена инициируется трет-бутильным катионом, что подтверждается присутствием на ¹³С ЯМР-спектре сигналов начальных трет-бутильных звеньев, связанных с полимером (рис. 1). Основными реакциями ограничения цепи являются перелача растушей цепи на трет-бутилхлорид с образованием концевых хлорсодержащих звеньев (рис. 1), а также передача растущей цепи на двойную связь полиизопрена с образованием разветвленных структур с пониженной ненасыщенностью [4, 6-8, 10, 17]. Предполагаемые механизмы реакций инициирования, роста и передачи растущей цепи подробно описаны в работах [6, 17] на примере катионной полимеризации изопрена под действием каталитической системы TiCl₄-TБХ.

Полученные полимеры изопрена представляют собой бесцветные твердые термопластичные полимеры с температурой размягчения в интервале от 73 до 160°С, характеризуются широким молекулярно-массовым распределением и пониженной ненасыщенностью в интервале от 40 до 50 мол. % от теоретической (табл. 1). Полимеры с такими характеристиками могут являться перспективными компонентами лакокрасочных, клеевых и герметизирующих композиций [4, 8].

Таким образом, установлено, что катионная полимеризация изопрена под действием каталитических систем, состоящих из триэтилалюминия и третичных или вторичных алкилгалогенидов, является новым эффективным методом синтеза растворимых термопластичных полимеров изопрена с высокой температурой размягчения.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают глубокую благодарность сотрудникам ресурсного центра "Магнитно-резонансные методы исследования" Научного Парка Санкт-Петербургского государственного университета С.Н. Смирнову и О.С. Грунскому за проведение ЯМР-экспериментов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Mark J., Erman B., Roland M. The Science and Technology of Rubber, 4th ed. Amsterdam: Academic Press, Elsevier Inc., 2013. 816 p. https://doi.org/10.1016/C2011-0-05820-9
- 2. Монаков Ю.Б., Толстиков Г.А. Каталитическая полимеризация 1,3-диенов. М.: Наука, 1990. 211 с.
- Ouardad S., Deffieux A., Peruch F. // Pure Appl. Chem. 2012. V. 84. P. 2065–2080. https://doi.org/10.1351/PAC-CON-12-02-05
- 4. *Розенцвет В.А., Козлов В.Г., Монаков Ю.Б.* Катионная полимеризация сопряженных диенов. М.: Наука, 2011. 238 с.
- Ouardad S., Wirotius A.L., Kostjuk S., Ganachaud F., Peruch F. // RSC Adv. 2015. V. 5. P. 59218–59225. https://doi.org/10.1039/C5RA08557H
- Rozentsvet V.A., Kozlov V.G., Sablina N.A., Stotskaya O.A., Peruch F., Kostjuk S.V. // Polym. Chem. 2017. V. 8. P. 926–935. https://doi.org/10.1039/C6PY01736C
- Rozentsvet V.A., Korovina N.A., Stotskaya O.A., Kuznetsova M.G., Peruch F., Kostjuk S.V. // J. Polym. Sci. Polym. Chem. 2016. V. 54. P. 2430–2442. https://doi.org/10.1002/pola.28118
- Розенцвет В.А., Козлов В.Г., Саблина Н.А., Ульянова Д.М., Стыценков А.А. // Нефтехимия. 2019. Т. 59. № 5. С. 552–559. https://doi.org/10.1134/S0028242119050149
- Yamazaki N., Suminoe T., Kambara S. // Makromol. Chem. 1963. V. 65. P. 157–173. https://doi.org/10.1002/macp.1963.020650120
- Rozentsvet V.A., Kozlov V.G., Ziganshina E.F., Boreiko N.P., Kostjuk S.V. // Polym. Int. 2013. V. 62. P. 817–826. https://doi.org/10.1002/pi.4373
- 11. *Miller D.B.* // J. Org. Chem. 1966. V. 31. P. 908–912. https://doi.org/10.1021/jo01341a064
- Kennedy J.P. // J. Org. Chem. 1970. V. 35. P. 532–536. https://doi.org/10.1021/jo00827a063
- Priola A., Cesca S., Ferraris G. // Makromol. Chem. 1972. V. 160. P. 41–57. https://doi.org/10.1002/macp.1972.021600103
- 14. Kennedy J.P., Rengachary S. // Adv. Polym. Sci. 1974.
 V. 147 P. 1–48. https://doi.org/10.1007/3-540-06649-7 1
- Reibel L.C., Kennedy J.P., Chung Y.-L. // J. Org. Chem. 1977. V. 42. P. 690–694. https://doi.org/10.1021/jo00424a025
- Kennedy J.P., Trivedi P.D. // Adv. Polym. Sci. 1978. V. 28. P. 83–111. https://doi.org/10.1007/3-540-08885-7_3
- Rozentsvet V.A., Kozlov V.G., Korovina N.A., Stotskaya O.A., Gnezdilov O.I., Kostjuk S.V. // Macromol. Chem. Phys. 2016. V. 217. P. 1860–1867. https://doi.org/10.1002/macp.201600129

POLYMERIZATION OF ISOPRENE USING CATIONIC CATALYTIC SYSTEMS BASED ON TRIETHYLALUMINUM

V. A. Rozentsvet^{*a*,#}, N. A. Sablina^{*a*}, D. M. Ulyanova^{*a*}, P. M. Tolstoy^{*b*}, and Academician of the RAS I. A. Novakov^{*c*}

^a Institute of Ecology of Volga River Basin of the Russian Academy of Sciences, Samara Federal Research Scientific Center of the Russian Academy of Sciences, 445003 Togliatti, Russian Federation

^b Institute of Chemistry, St. Petersburg State University, 199034 St. Petersburg, Russian Federation

^c Volgograd State Technical University, 400005, Volgograd, Russian Federation

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

A new effective method for the synthesis of soluble thermoplastic polymers of isoprene with softening point temperatures in the range from 73 to 160°C has been developed. The method consists in carrying out the reaction of cationic polymerization of isoprene in methylene chloride or toluene in the presence of catalytic systems based on triethylaluminum in combination with *tert*-butyl chloride, *tert*-butyl bromide, 2-chloro-2-methylbutane or isopropyl chloride.

Keywords: cationic polymerization, isoprene, triethylaluminum, alkyl halides