

ISSN 0044-460X

Том 94, Номер 11–12

Ноябрь–Декабрь 2024



ЖУРНАЛ ОБЩЕЙ ХИМИИ



НАУКА

— 1727 —

СОДЕРЖАНИЕ

Том 94, номер 11–12, 2024

Синтез 4-{{(2Z)-4-арил-1-метокси-1,4-диоксобут-2-ен-2-ил}амино}бензойных кислот и их взаимодействие с нингидрином <i>В. Л. Гейн, Д. В. Чалков, О. В. Бобровская, М. В. Дмитриев</i>	1071
Синтез, строение, анальгетическая активность метил-(3 <i>R</i> *,4 <i>S</i> *)-4-арил-2-оксо-1,2,3,4-тетрагидробензо[4,5]имидазо[1,2- <i>a</i>]пиримидин-3-карбоксилатов <i>К. В. Подчезерцева, Н. А. Бузмакова, Т. М. Замараева, Н. В. Слепова, М. В. Дмитриев</i>	1080
Региоселективный синтез новых конденсированных соединений на основе пиридин-2-халькогенилгалогенидов, 1-алкенов и арилалкенов <i>Р. С. Ишигеев, А. Г. Хабибулина</i>	1086
Экстракция лантанидов(III) бис[N-октил-N-(2-дифенилфосфинилэтил)]амидом дигликолевой кислоты из азотнокислых растворов <i>А. Н. Туранов, В. К. Карандашев, Ж. П. Бурмий, К. В. Царькова, О. И. Артюшин, Н. А. Бондаренко</i>	1095
Термолиз смеси тетраминпалладохлорида и гептамолибдата аммония в инертной атмосфере <i>Е. В. Фесик, Е. В. Гусева</i>	1102
Устойчивость комплексов кадмия(II) с глицинат-ионом в водных растворах диметилсульфоксида <i>В. А. Исаева, О. А. Безрукова</i>	1112
Нановолокна LaFeO ₃ как материалы для газовых сенсоров <i>В. Б. Платонов, Н. М. Малинин, И. В. Сапков, М. Н. Румянцева</i>	1121

СИНТЕЗ 4-[(2Z)-4-АРИЛ-1-МЕТОКСИ-1,4-ДИОКСОБУТ-2-ЕН-2-ИЛ]АМИНО}БЕНЗОЙНЫХ КИСЛОТ И ИХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ С НИНГИДРИНОМ

© 2024 г. В. Л. Гейн^{1,*}, Д. В. Чалков¹, О. В. Бобровская¹, М. В. Дмитриев²

¹ Пермская государственная фармацевтическая академия Министерства здравоохранения Российской Федерации, Пермь, 614990 Россия

² Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, 614068 Россия
*e-mail: geinvl48@mail.ru

Поступило в редакцию 18 ноября 2024 г.
После доработки 8 декабря 2024 г.
Принято к печати 10 декабря 2024 г.

Взаимодействием метиловых эфиров ароилпировиноградных кислот с 4-аминобензойной кислотой в смеси ледяная уксусная кислота–этанол, 1:1 синтезированы 4-[(2Z)-4-арил-1-метокси-1,4-диоксобут-2-ен-2-ил]амино}бензойные кислоты, реакция которых с нингидрином в ледяной уксусной кислоте приводит к 4-[(3-ароил-1',3'-дигидро-1',3',5-триоксо-5H-спиро[фуран-2,2'-инден]-4-ил)амино}бензойным кислотам. Строение полученных соединений подтверждено методами ИК, ЯМР ¹H и ¹³C {¹H} спектроскопии и РСА.

Ключевые слова: 4-аминобензойная (*пара*-аминобензойная) кислота, нингидрин, 4-[(2Z)-4-арил-1-метокси-1,4-диоксобут-2-ен-2-ил]амино}бензойные кислоты, 4-[(3-ароил-1',3',5-триоксо-1',3'-дигидро-5H-спиро[фуран-2,2'-инден]-4-ил)амино}бензойные кислоты

DOI: 10.31857/S0044460X24110018, EDN: QXSBPC

ВВЕДЕНИЕ

В свете решения такой фундаментальной проблемы органического синтеза, как разработка методов, позволяющих быстро и с высокой селективностью получать сложные целевые молекулы, изучение химических свойств 4-[(2Z)-4-арил-1-метокси-1,4-диоксобут-2-ен-2-ил]амино}бензойных кислот, имеющих в своей структуре несколько реакционно-способных центров, является перспективным.

Ранее нами была изучена реакция 4-аминобензойной (*пара*-аминобензойной) кислоты с метиловыми эфирами ароилпировиноградных кислот в смеси ледяная уксусная кислота–этанол в соотношении 1:1, которая приводит к 4-[(2Z)-4-арил-1-метокси-1,4-диоксобут-2-ен-2-ил]амино}бензойным кислотам [1].

В продолжение исследований в этом направлении, а также с целью изучения химических свойств 4-[(2Z)-4-арил-1-метокси-1,4-диоксобут-2-ен-2-ил]амино}бензойных кислот, нами было изучено их взаимодействие с нингидрином, в результате которого образуются 4-[(3-ароил-1',3',5-триоксо-1',3'-дигидро-5H-спиро[фуран-2,2'-инден]-4-ил)амино}бензойные кислоты.

Синтез спиросоединений является одним из актуальных направлений органической химии [2]. Спираны – соединения, углеродный скелет которых содержит два или более углеродных циклов, имеющих только один общий атом, и при этом циклы не связаны мостиком [3], являются не только фундаментальной структурой для многих природных продуктов [4, 5], лекарств и биологически активных

молекул [6], но и незаменимыми катализаторами в асимметрическом синтезе [7]. Примерами широко известных лекарственных средств, содержащих спироэфирный цикл, являются гризеофульвин, дроспиренон, спиронолактон и эплеренон [8].

Функционализированные 3-ацил-4-алкил(арил)-амино-5*H*-спиро[фуран-2,2'-инден]-1',3',5-трионы могут быть получены с помощью тандемной реакции первичного или вторичного амина, нингидрина и диалкилацетилендикарбоксилата [9, 10]. Также сообщалось о применении метил-(2*Z*)-4-арил-4-оксо-2-[(4-сульфамойлфенил)амино]бут-2-еноатов для синтеза 4-арил-3-[(4-сульфамойлфенил)амино]спиро[2,5-дигидрофуран-5,2'-индан]-2,1',3'-трионов [11].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В данной работе представлен синтез новых спирогетероциклических соединений фуранонового ряда **2a–k**, содержащих в своей структуре остаток 4-аминобензойной кислоты в положении 4 гетероцикла, для получения которых нами синтезированы как новые (**1a, д–и**), так и описанные ранее 4-[(2*Z*)-

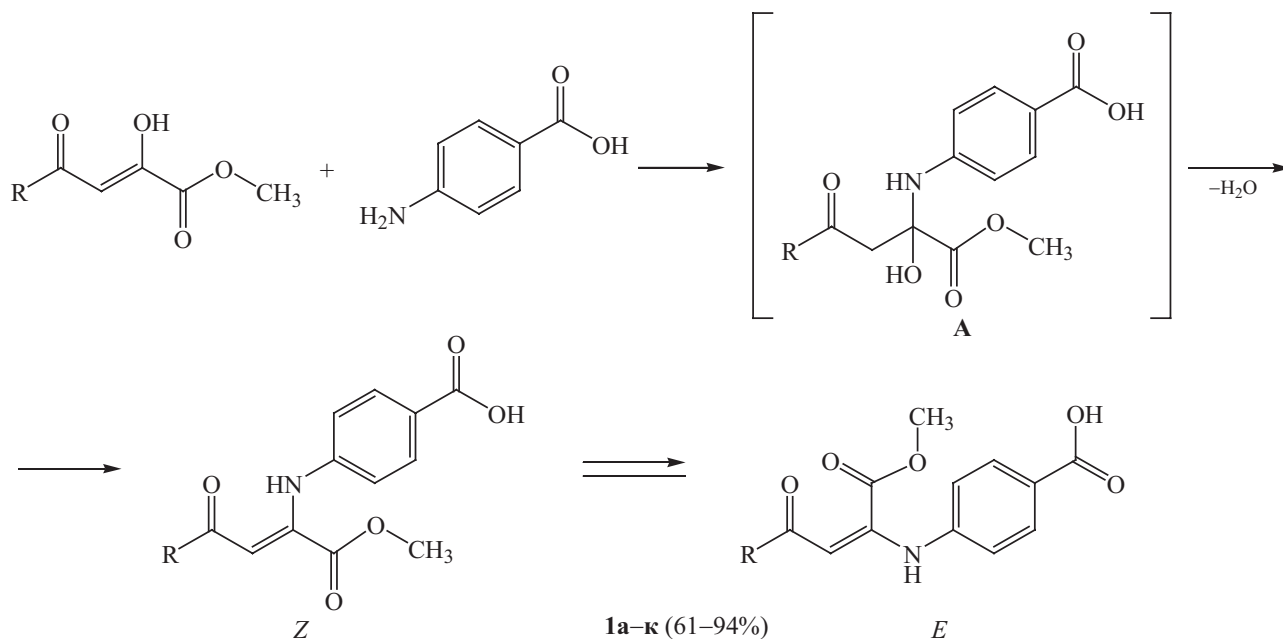
4-арил-1-метокси-1,4-диоксобут-2-ен-2-ил]амино}-бензойные кислоты (**1b–г, к**) [1] взаимодействием метиловых эфиров ароилпировиноградных кислот с 4-аминобензойной кислотой в смеси ледяная уксусная кислота–этанол в соотношении 1:1.

Реакция протекает по механизму, описанному ранее [11, 12]. На первой стадии ароматическая аминогруппа 4-аминобензойной кислоты присоединяется по двойной связи α -карбонильной группы исходного метилового эфира ароилпировиноградной кислоты с образованием промежуточного соединения **A** (карбиноламина), дегидратация которого приводит к соединениям **1a–к** (схема 1).

Выходы и спектральные характеристики ранее полученных соединений **1b–г, к** представлены в работе [1].

Синтезированные соединения **1a–к** представляют собой ярко-желтые кристаллические вещества, растворимые в ДМФА, ДМСО, при нагревании – в этаноле, изопропаноле, диоксане, уксусной кислоте, ацетоне, нерастворимые в воде. В ИК спектрах соединений **1a, 1d–и** наблюдаются полосы, обусловленные

Схема 1.



R = C₆H₅ (**1a**), 4-MeC₆H₄ (**1b**), 4-MeOC₆H₄ (**1в**), 4-EtOC₆H₄ (**1г**), 4-FC₆H₄ (**1д**), 4-ClC₆H₄ (**1е**), 2,4-(Cl)₂C₆H₃ (**1ж**), 4-BrC₆H₄ (**1з**), 4-NO₂C₆H₄ (**1и**), 3-NO₂C₆H₄ (**1к**).

валентными колебаниями связи N–H ($3469\text{--}3362\text{ см}^{-1}$), карбоксильной группы ($3074\text{--}3056\text{ см}^{-1}$), сложноэфирной и C=O групп ($1740\text{--}1732$ и $1685\text{--}1678\text{ см}^{-1}$ соответственно), кетонной карбонильной группы ($1621\text{--}1606\text{ см}^{-1}$).

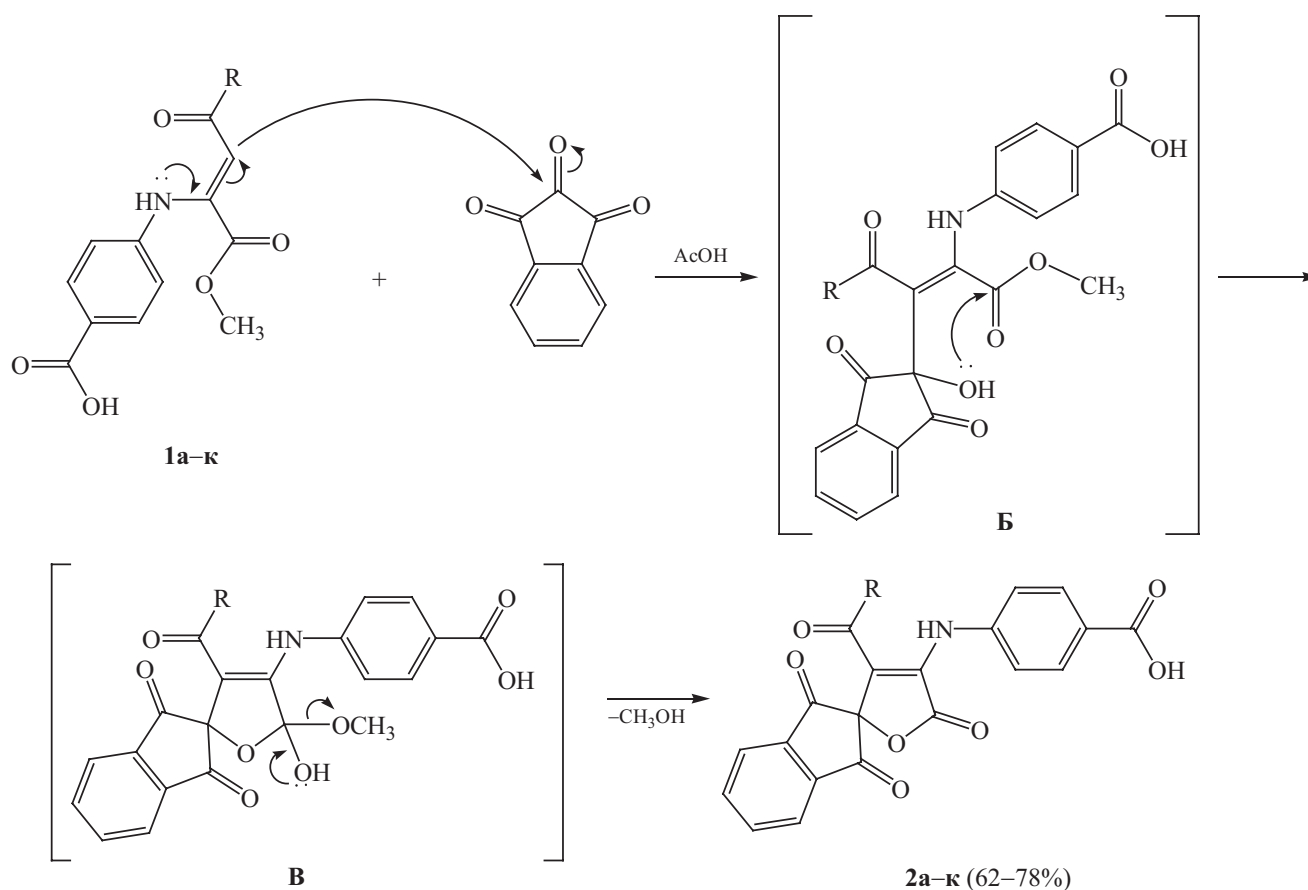
В спектрах ЯМР ^1H соединений **1a–и**, кроме сигналов ароматических протонов и связанных с ароматическим кольцом групп, присутствуют синглеты трех метоксильных протонов ($3.75\text{--}3.79$ м. д.), метилиденового протона ($6.15\text{--}6.66$ м. д.), протонов аминогрупп $\text{NH}_{E\text{-форма}}$ ($9.99\text{--}10.26$ м. д.) и $\text{NH}_{Z\text{-форма}}$ ($11.45\text{--}11.83$ м. д.), уширенный синглет протона карбоксильной группы ($12.73\text{--}12.81$ м. д.).

По данным ЯМР ^1H , соединения **1a–и** существуют в виде *Z*- и *E*-изомеров с преобладанием *Z*-формы. Исходя из соотношения значений интегральных ин-

тенсивностей сигналов протона группы NH, а также сигналов метилиденового протона и метоксильных протонов, на *Z*-форму приходится $\sim 56\text{--}76\%$, на *E*-форму – $\sim 24\text{--}44\%$. Большая устойчивость *Z*-формы объясняется тем, что она по аналогии с ранее полученными енаминоэфирами ароилпировиноградных кислот может стабилизироваться за счет образования внутримолекулярной водородной связи, в то время как в форме *E* такая связь не может реализоваться, что приводит к меньшей устойчивости данной формы.

В спектрах ЯМР ^{13}C соединений **1a–и** наблюдаются сигналы химических сдвигов ядер атомов углерода метоксигруппы ($52.74\text{--}53.11$ м. д.), метилиденовой ($94.59\text{--}101.62$ м. д.), сложноэфирной ($163.75\text{--}165.73$ м. д.), карбоксильной ($166.47\text{--}166.60$ м. д.) и кетонной карбонильной групп ($185.26\text{--}190.21$ м. д.).

Схема 2.



R = C₆H₅ (**2a**), 4-MeC₆H₄ (**2б**), 4-MeOC₆H₄ (**2в**), 4-EtOC₆H₄ (**2г**), 4-FC₆H₄ (**2д**), 4-ClC₆H₄ (**2е**), 2,4-(Cl)₂C₆H₃ (**2ж**), 4-BrC₆H₄ (**2з**), 4-NO₂C₆H₄ (**2и**), 3-NO₂C₆H₄ (**2к**).

Исследуя реакционную способность 4- $\{[(2Z)$ -4-арил-1-метокси-1,4-диоксобут-2-ен-2-ил]амино $\}$ -бензойных кислот **1a–k** по отношению к нингидрину, мы установили, что при кипячении эквимольных количеств указанных соединений в ледяной уксусной кислоте в течение 15 мин образуются 4- $\{(3$ -арил-1',3',5-триоксо-1',3'-дигидро-5*H*-спиро[фуран-2,2'-инден]-4-ил)амино $\}$ бензойные кислоты **2a–k** (схема 2).

На первой стадии соединения **1a–k** присоединяются по двойной связи карбонильной группы нингидрина в положении 2 с образованием промежуточного соединения **Б**, в котором спиртовая гидроксильная группа у четвертичного углеродного атома остатка нингидрина атакует углеродный атом сложноэфирной карбонильной группы с циклизацией в интермедиат **В**, из которого вытесняется метанол и формируется лактонная карбонильная группа в соединениях **2a–k**.

Соединения **2a–k** – светло-желтые или желтые кристаллические вещества, растворимые в ДМСО, ДМФА, при нагревании – в этаноле, метаноле, ацетонитриле, изопропанолe, диоксане, уксусной кислоте и нерастворимые в воде.

В ИК спектрах соединений **2a–k** наблюдаются полосы, обусловленные валентными колебаниями NH связи (3391–3275 см⁻¹), гидроксила карбоксильной группы (3317–3182 см⁻¹), лактонной карбонильной группы (1792–1768 см⁻¹), карбоксильной карбонильной группы (1757–1752 см⁻¹), карбонильных групп фрагмента индендиона (1725–1719 см⁻¹) и кетонной карбонильной группы боковой цепи (1685–1673 см⁻¹).

В спектрах ЯМР ¹H соединений **2a–k** присутствуют сигналы ароматических протонов боковой цепи в виде мультиплета (6.64–8.14 м. д.), синглет четырех ароматических протонов фрагмента индендиона (8.14–8.19 м. д.), синглет протона группы NH (9.89–10.28 м. д.) и уширенный синглет протона карбоксильной группы (12.51–12.62 м. д.).

В спектрах ЯМР ¹³C соединений **2a–k** наблюдаются сигналы химических сдвигов ядер атомов углерода C_{спиро} (82.54–83.03 м. д.), лактонной карбонильной группы (166.06–166.51 м. д.), карбоксильной группы (168.16–168.86 м. д.), кетонной карбонильной группы боковой цепи (186.79–188.90 м. д.), карбонильных групп фрагмента индендиона (192.72–192.81 м. д.).

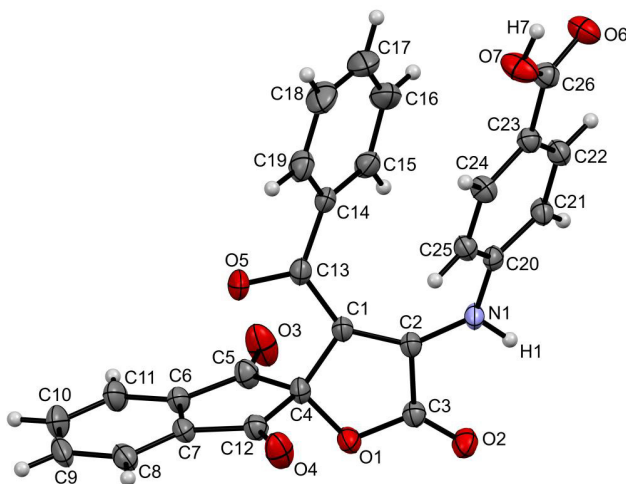


Рис. 1. Общий вид молекулы соединения **2a** по данным PCA в представлении тепловыми эллипсоидами 30%-ной вероятности.

Для установления пространственного строения соединений **2a–k** медленной кристаллизацией из смеси ацетонитрил–метанол, 1:1 получен монокристалл соединения **2a** и проведен его рентгеноструктурный анализ (рис. 1).

Соединение **2a** кристаллизуется в centrosymmetric пространственной группе моноклинной сингонии. Кристаллографически независимая часть элементарной ячейки состоит из трех независимых молекул **2a** (на рисунке показана только одна из них). Кратные связи в енаминокетонном фрагменте локализованы. Конформация бензоильных и аминогрупп во всех трех независимых молекулах такова, что внутримолекулярных водородных связей, ожидаемых для енаминокетона, не образуется. Вместо них группы NH связаны межмолекулярными водородными связями с бензоильными карбонильными группами соседних молекул. Карбоксильные группы соседних молекул связывают их в димеры за счет характерных межмолекулярных водородных связей друг с другом.

ВЫВОДЫ

Таким образом, разработан препаративный способ синтеза 4- $\{(3$ -арил-1',3',5-триоксо-1',3'-дигидро-5*H*-спиро[фуран-2,2'-инден]-4-ил)амино $\}$ бензойных

кислот **2а–к**, имеющих в своей структуре несколько реакционноспособных центров, что позволяет получать на их основе различные производные. Исходя из данных литературы, как сами спирофураноны **2а–к**, так и полученные на их основе соединения могут рассматриваться как потенциально биологически активные вещества.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C записаны на приборе Bruker Avance III HD (Bruker, США) в ДМСО- d_6 (400 и 100 МГц соответственно), внутренний стандарт – ТМС. ИК спектры сняты на Фурье-спектрометре ИнфраЛЮМ ФТ-08 (Люмэкс-маркетинг, Россия) в дисках с KBr. Элементный анализ проведен на приборе PerkinElmer 2400 (PerkinElmer, США). Температуры плавления определены на приборе MeltingPoint M-565 (BuchiLabortechnik AG, Швейцария).

Рентгеноструктурный анализ соединения **2а** выполнен на дифрактометре XcaliburRuby (AgilentTechnologies) с CCD-детектором [MoK $_{\alpha}$ -излучение, 295(2) К, ω -сканирование с шагом 1°]. Поглощение учтено эмпирически с использованием алгоритма SCALE3 ABSPACK [13]. Структура расшифрована с помощью программы SHELXT [14] и уточнена полноматричным МНК по F^2 в анизотропном приближении для всех неводородных атомов с помощью программы SHELXL [15] с графическим интерфейсом OLEX2 [16]. Атомы водорода включены в уточнение в модели *наездника* (за исключением атомов водорода групп NH и OH, уточненных независимо в изотропном приближении).

Соединение **2а**: моноклинная сингония, пространственная группа $P2_1/c$, $\text{C}_{26}\text{H}_{15}\text{NO}_7$, $M = 453.39$, $a = 20.767(3) \text{ \AA}$, $b = 20.923(2) \text{ \AA}$, $c = 14.8152(17) \text{ \AA}$, $\beta = 98.989(11)^\circ$, $V = 6358.2(12) \text{ \AA}^3$, $Z = 12$, $d_{\text{выч}} = 1.421 \text{ г/см}^3$, $\mu = 0.105 \text{ мм}^{-1}$. Окончательные параметры уточнения: $R_1 = 0.0557$ [для 9411 отражений с $I > 2\sigma(I)$], $wR_2 = 0.1447$ (для всех 15133 независимых отражений, $R_{\text{int}} = 0.0385$), $S = 1.026$. Результаты РСА зарегистрированы в Кембриджском центре кристаллографических данных (CCDC 2402544).

4-{{(2Z)-1-Метокси-1,4-диоксо-4-фенилбут-2-ен-2-ил}амино}бензойная кислота (1а). К 1.37 г (0.01 моль) 4-аминобензойной кислоты, раство-

ренной при нагревании в 15 мл этанола, добавляли раствор 2.06 г (0.01 моль) метилового эфира бензоилпировиноградной кислоты в 15 мл ледяной уксусной кислоты. Реакционную смесь кипятили 10 мин. Выпавший при охлаждении осадок отфильтровали и перекристаллизовали из этанола. Выход 1.98 г (61%), т. пл. 223–224°C (EtOH). ИК спектр, ν , см^{-1} : 3390 (NH), 3056 (COOH), 1732 (COOCH $_3$), 1678 (COOH), 1606 (C=O). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 3.79 с и 3.84 с (3H, COOCH $_3$), 6.63 с и 6.66 с (1H, N–C=CH), 7.12–8.02 м (9H, CH $_{\text{Ar}}$), 9.99 с (0.24H, NH $_{\text{E-форма}}$), 11.75 с (0.76H, NH $_{\text{Z-форма}}$), 12.76 уш. с (1H, COOH). Спектр ЯМР ^{13}C { ^1H }, δ_{C} , м. д.: 52.56, 53.11, 95.51, 98.49, 119.88, 120.14, 125.91, 126.22, 127.40, 128.45, 128.71, 130.54, 130.87, 132.00, 132.63, 137.84, 138.39, 143.19, 143.22, 147.28, 148.51, 164.11, 165.73, 166.60, 186.93, 190.21. Найдено, %: C 66.51; H 4.71; N 4.39. $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{NO}_5$. Вычислено, %: C 66.46; H 4.65; N 4.31.

Соединения **1д–и** получали аналогично.

4-{{(2Z)-1-Метокси-4-(4-фторфенил)-1,4-диоксо-бут-2-ен-2-ил}амино}бензойная кислота (1д). Выход 3.23 г (94%), т. пл. 240–241°C (EtOH). ИК спектр, ν , см^{-1} : 3398 (NH), 3070 (COOH), 1736 (COOCH $_3$), 1680 (COOH), 1609 (C=O). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 3.78 с и 3.83 с (3H, COOCH $_3$), 6.62 с и 6.63 с (1H, N–C=CH), 7.11–8.11 м (8H, CH $_{\text{Ar}}$), 10.00 с (0.28H, NH $_{\text{E-форма}}$), 11.71 с (0.72H, NH $_{\text{Z-форма}}$), 12.76 уш. с (1H, COOH). Спектр ЯМР ^{13}C { ^1H }, δ_{C} , м. д.: 52.57, 53.11, 95.14, 98.21, 115.25, 115.47, 115.57, 115.79, 119.90, 120.21, 125.96, 126.25, 130.28, 130.38, 130.53, 130.85, 134.44, 134.47, 134.96, 134.99, 143.13, 147.43, 148.69, 163.47, 164.06, 165.66, 165.97, 166.58, 185.52, 188.75. Найдено, %: C 62.97; H 4.16; N 4.03. $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{FNO}_5$. Вычислено, %: C 62.97; H 4.11; N 4.08.

4-{{(2Z)-1-Метокси-4-(4-хлорфенил)-1,4-диоксо-бут-2-ен-2-ил}амино}бензойная кислота (1е). Выход 3.31 г (92%), т. пл. 245–246°C (EtOH). ИК спектр, ν , см^{-1} : 3463 (NH), 3071 (COOH), 1737 (COOCH $_3$), 1684 (COOH), 1621 (C=O). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 3.78 с и 3.83 с (3H, COOCH $_3$), 6.60 с и 6.61 с (1H, N–C=CH), 7.12–8.04 м (8H, CH $_{\text{Ar}}$), 10.05 с (0.30H, NH $_{\text{E-форма}}$), 11.74 с (0.70H, NH $_{\text{Z-форма}}$), 12.72 уш. с (1H, COOH). Спектр ЯМР ^{13}C { ^1H }, δ_{C} , м. д.: 52.60, 53.14, 94.89, 98.05, 120.02, 120.33, 126.08, 126.36, 128.52, 128.80, 129.32, 130.52, 130.85, 136.51, 136.85, 137.06, 137.55, 143.02, 143.04, 147.69, 148.98, 163.99,

165.59, 166.59, 185.66, 188.83. Найдено, %: С 60.18; Н 3.86; N 3.95. $C_{18}H_{14}ClNO_5$. Вычислено, %: С 60.09; Н 3.92; N 3.89.

4-[(2Z)-1-Метокси-4-(2,4-дихлорфенил)-1,4-диоксобут-2-ен-2-ил]амино}бензойная кислота (1ж). Выход 2.99 г (76%), т. пл. 222–223°C (EtOH). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3362 (NH), 3069 (COOH), 1736 ($\underline{COOCH_3}$), 1680 (\underline{COOH}), 1612 (C=O). Спектр ЯМР 1H , δ , м. д.: 3.75 с и 3.84 с (3H, $\underline{COOCH_3}$), 6.15 с и 6.16 с (1H, N–C=CH), 7.16–7.96 м (7H, CH_{Ar}), 10.18 с (0.44H, $NH_{E-форма}$), 11.45 с (0.56H, $NH_{Z-форма}$), 12.79 уш. с (1H, COOH). Спектр ЯМР $^{13}C\{^1H\}$, δ_C , м. д.: 52.74, 53.23, 97.92, 101.62, 120.37, 120.69, 126.51, 126.65, 127.44, 127.62, 129.50, 129.74, 130.45, 130.67, 130.73, 130.79, 131.01, 135.14, 135.71, 137.84, 138.69, 142.56, 142.91, 147.12, 148.56, 163.75, 165.16, 166.47, 166.55, 187.00, 190.16. Найдено, %: С 54.73; Н 3.26; N 3.59. $C_{18}H_{13}Cl_2NO_5$. Вычислено, %: С 54.84; Н 3.32; N 3.55.

4-[(2Z)-4-(4-Бромфенил)-1-метокси-1,4-диоксобут-2-ен-2-ил]амино}бензойная кислота (1з). Выход 3.55 г (88%), т. пл. 240–241°C (EtOH). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3464 (NH), 3067 (COOH), 1736 ($\underline{COOCH_3}$), 1684 (\underline{COOH}), 1621 (C=O). Спектр ЯМР 1H , δ , м. д.: 3.78, 3.84 с (3H, $\underline{COOCH_3}$), 6.60 с (1H, N–C=CH), 7.12–7.98 м (8H, CH_{Ar}), 10.06 с (0.30H, $NH_{E-форма}$), 11.74 с (0.70H, $NH_{Z-форма}$), 12.76 уш. с (1H, COOH). Спектр ЯМР $^{13}C\{^1H\}$, δ_C , м. д.: 52.61, 53.14, 94.86, 97.99, 120.04, 120.34, 125.90, 126.11, 126.38, 126.66, 129.44, 130.53, 130.86, 131.48, 131.75, 136.84, 137, 41, 143.01, 143.04, 147.72, 149.01, 163.99, 165.59, 166.56, 166.57, 185.83, 188.99. Найдено, %: С 53.59; Н 3.54; N 3.42. $C_{18}H_{14}BrNO_5$. Вычислено, %: С 53.49; Н 3.49; N 3.47.

4-[(2Z)-1-Метокси-4-(4-нитрофенил)-1,4-диоксобут-2-ен-2-ил]амино}бензойная кислота (1и). Выход 3.22 г (87%), т. пл. 268–269°C (EtOH). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3469 (NH), 3074 (COOH), 1740 ($\underline{COOCH_3}$), 1685 (\underline{COOH}), 1620 (C=O). Спектр ЯМР 1H , δ , м. д.: 3.79 с и 3.86 с (3H, $\underline{COOCH_3}$), 6.62 с и 6.65 с (1H, N–C=CH), 7.17–8.35 м (8H, CH_{Ar}), 10.26 с (0.34H, $NH_{E-форма}$), 11.83 с (0.66H, $NH_{Z-форма}$), 12.81 уш. с (1H, COOH). Спектр ЯМР $^{13}C\{^1H\}$, δ_C , м. д.: 52.72, 53.23, 94.59, 97.89, 120.41, 120.72, 123.60, 123.79, 126.52, 126.79, 128.74, 128.77, 130.52, 130.86, 142.66, 142.76, 142.79, 143.52, 148.59, 149.20, 149.52, 149.89, 163.81, 165.36, 166.51, 166.53, 185.26, 188.15.

Найдено, %: С 58.29; Н 3.76; N 7.61. $C_{18}H_{14}N_2O_7$. Вычислено, %: С 58.38; Н 3.81; N 7.56.

4-[(3-Бензоил-1',3',5-триоксо-1',3'-дигидро-5H-спиро[фуран-2,2'-инден]-4-ил)амино}бензойная кислота (2а). К 1.63 г (0.005 моль) 4-[(2Z)-1-метокси-1,4-диоксо-4-фенилбут-2-ен-2-ил]амино}бензойной кислоты **1а**, растворенной при нагревании в 15 мл ледяной уксусной кислоты, добавляли 0.89 г (0.005 моль) нингидрина, растворенного при нагревании в 10 мл ледяной уксусной кислоты. Реакционную смесь кипятили 15 мин, выпавший при охлаждении осадок отфильтровывали и перекристаллизовали из смеси ацетонитрил–метанол, 1:1. Выход 1.52 г (67%), т. пл. 232–233°C (ацетонитрил–метанол, 1:1). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3384 (NH), 3218 (COOH), 1786 ($\underline{CO_{лактон}}$), 1753 (\underline{COOH}), 1720 ($\underline{2CO_{инден}}$), 1678 (CO). Спектр ЯМР 1H , δ , м. д.: 6.83–7.52 м (9H, CH_{Ar}), 8.17 с (4H, $CH_{инден}$), 9.96 с (1H, NH), 12.55 уш. с (1H, COOH). Спектр ЯМР $^{13}C\{^1H\}$, δ_C , м. д.: 82.82, 119.24, 119.32, 124.34, 125.30, 128.06, 128.26, 130.10, 132.81, 133.44, 136.58, 137.90, 140.73, 143.80, 166.36, 168.57, 188.90, 192.72. Найдено, %: С 68.98; Н 3.37; N 3.16. $C_{26}H_{15}NO_7$. Вычислено, %: С 68.88; Н 3.33; N 3.09.

Соединения **2б–к** получали аналогично.

4-[(3-(4-Метилбензоил)-1',3',5-триоксо-1',3'-дигидро-5H-спиро[фуран-2,2'-инден]-4-ил)амино}бензойная кислота (2б). Выход 1.49 г (64%), т. пл. 218–219°C (ацетонитрил–метанол, 1:1). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3391 (NH), 3317 (COOH), 1786 ($\underline{CO_{лактон}}$), 1756 (\underline{COOH}), 1725 ($\underline{2CO_{инден}}$), 1678 (CO). Спектр ЯМР 1H , δ , м. д.: 2.15 с (3H, CH_3), 6.83–7.53 м (8H, CH_{Ar}), 8.16 с (4H, $CH_{инден}$), 9.93 с (1H, NH), 12.55 уш. с (1H, COOH). Спектр ЯМР $^{13}C\{^1H\}$, δ_C , м. д.: 20.91, 82.90, 119.40, 119.75, 124.32, 125.27, 128.30, 128.79, 129.93, 132.32, 134.13, 137.84, 140.75, 143.68, 144.19, 166.45, 168.69, 188.38, 192.75. Найдено, %: С 69.47; Н 3.62; N 2.94. $C_{27}H_{17}NO_7$. Вычислено, %: С 69.38; Н 3.67; N 3.00.

4-[(3-(4-Метоксибензоил)-1',3',5-триоксо-1',3'-дигидро-5H-спиро[фуран-2,2'-инден]-4-ил)амино}бензойная кислота (2в). Выход 1.57 г (65%), т. пл. 225–226°C (ацетонитрил–метанол, 1:1). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3352 (NH), 3292 (COOH), 1784 ($\underline{CO_{лактон}}$), 1753 (\underline{COOH}), 1721 ($\underline{2CO_{инден}}$), 1673 (CO). Спектр ЯМР 1H , δ , м. д.: 3.67 с (3H, CH_3O), 6.67–7.54 м (8H, CH_{Ar}), 8.15 с (4H, $CH_{инден}$), 9.90 с (1H, NH), 12.56 уш. с

(1H, COOH). Спектр ЯМР $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, δ_{C} , м. д.: 55.44, 83.03, 113.75, 119.35, 120.30, 124.32, 125.17, 129.44, 129.93, 130.76, 131.73, 137.80, 140.83, 143.69, 163.64, 166.51, 168.86, 187.08, 192.77. Найдено, %: С 67.11; Н 3.48; N 2.94. $\text{C}_{27}\text{H}_{17}\text{NO}_8$. Вычислено, %: С 67.08; Н 3.54; N 2.90.

4-({3-(4-Этоксibenzoил)-1',3',5-триоксо-1',3'-дигидро-5H-спиро[фуран-2,2'-инден]-4-ил}амино)-бензойная кислота (2г). Выход 1.84 г (74%), т. пл. 231–232°C (ацетонитрил–метанол, 1:1). ИК спектр, ν , см^{-1} : 3275 (NH), 3182 (COOH), 1790 ($\text{CO}_{\text{лактон}}$), 1752 (COOH), 1722 ($2\text{CO}_{\text{инден}}$), 1681 (CO). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 1.24 т (3H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$, J 7.0 Гц), 3.96 к (2H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$, J 7.0 Гц), 6.64–7.51 м (8H, CH_{Ar}), 8.16 с (4H, $\text{CH}_{\text{инден}}$), 9.89 с (1H, NH), 12.51 уш. с (1H, COOH). Спектр ЯМР $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, δ_{C} , м. д.: 14.12, 63.47, 82.94, 114.13, 119.19, 120.18, 124.28, 125.03, 129.18, 129.80, 130.65, 131.52, 137.81, 140.73, 143.57, 162.83, 166.38, 168.78, 186.91, 192.70. Найдено, %: С 67.52; Н 3.91; N 2.76. $\text{C}_{28}\text{H}_{19}\text{NO}_8$. Вычислено, %: С 67.60; Н 3.85; N 2.82.

4-({3-(4-Фторбензоил)-1',3',5-триоксо-1',3'-дигидро-5H-спиро[фуран-2,2'-инден]-4-ил}амино)-бензойная кислота (2д). Выход 1.81 г (77%), т. пл. 245–246°C (ацетонитрил–метанол, 1:1). ИК спектр, ν , см^{-1} : 3353 (NH), 3192 (COOH), 1789 ($\text{CO}_{\text{лактон}}$), 1754 (COOH), 1720 ($2\text{CO}_{\text{инден}}$), 1681 (CO). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 6.85–7.54 м (8H, CH_{Ar}), 8.17 с (4H, $\text{CH}_{\text{инден}}$), 10.03 с (1H, NH), 12.59 уш. с (1H, COOH). Спектр ЯМР $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, δ_{C} , м. д.: 82.74, 115.29, 115.51, 118.46, 119.65, 124.34, 125.52, 130.04, 131.11, 131.21, 133.01, 133.35, 133.37, 137.92, 140.70, 143.65, 163.60, 166.11, 166.30, 168.48, 187.38, 192.72. Найдено, %: С 66.16; Н 3.03; N 3.05. $\text{C}_{26}\text{H}_{14}\text{FNO}_7$. Вычислено, %: С 66.25; Н 2.99; N 2.97.

4-({3-(4-Хлорбензоил)-1',3',5-триоксо-1',3'-дигидро-5H-спиро[фуран-2,2'-инден]-4-ил}амино)-бензойная кислота (2е). Выход 1.90 г (78%), т. пл. 259–260°C (ацетонитрил–метанол, 1:1). ИК спектр, ν , см^{-1} : 3387 (NH), 3217 (COOH), 1792 ($\text{CO}_{\text{лактон}}$), 1752 (COOH), 1719 ($2\text{CO}_{\text{инден}}$), 1685 (CO). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 6.85–7.55 м (8H, CH_{Ar}), 8.17 с (4H, $\text{CH}_{\text{инден}}$), 10.07 с (1H, NH), 12.59 уш. с (1H, COOH). Спектр ЯМР $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, δ_{C} , м. д.: 82.69, 118.00, 119.86, 124.34, 125.73, 128.39, 129.88, 130.05, 133.29, 135.38, 137.91, 138.35, 140.68, 143.56, 166.28, 168.42, 187.69, 192.75. Найдено, %: С 64.08; Н 2.96; N 2.81. $\text{C}_{26}\text{H}_{14}\text{ClNO}_7$. Вычислено, %: С 64.01; Н 2.89; N 2.87.

4-({3-(2,4-Дихлорбензоил)-1',3',5-триоксо-1',3'-дигидро-5H-спиро[фуран-2,2'-инден]-4-ил}амино)-бензойная кислота (2ж). Выход 1.72 г (66%), т. пл. 216–217°C (ацетонитрил–метанол, 1:1). ИК спектр, ν , см^{-1} : 3370 (NH), 3290 (COOH), 1787 ($\text{CO}_{\text{лактон}}$), 1754 (COOH), 1725 ($2\text{CO}_{\text{инден}}$), 1682 (CO). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 6.91–7.67 м (7H, CH_{Ar}), 8.17 с (4H, $\text{CH}_{\text{инден}}$), 10.30 с (1H, NH), 12.68 уш. с (1H, COOH). Спектр ЯМР $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, δ_{C} , м. д.: 82.29, 117.22, 120.19, 124.33, 126.47, 127.32, 129.83, 129.98, 131.68, 131.97, 134.64, 134.78, 137.12, 137.86, 140.48, 143.35, 166.27, 168.11, 185.44, 192.84. Найдено, %: С 59.69; Н 2.57; N 2.74. $\text{C}_{26}\text{H}_{13}\text{Cl}_2\text{NO}_7$. Вычислено, %: С 59.79; Н 2.51; N 2.68.

4-({3-(4-Бромбензоил)-1',3',5-триоксо-1',3'-дигидро-5H-спиро[фуран-2,2'-инден]-4-ил}амино)-бензойная кислота (2з). Выход 1.84 г (69%), т. пл. 232–233°C (ацетонитрил–метанол, 1:1). ИК спектр, ν , см^{-1} : 3358 (NH), 3304 (COOH), 1768 ($\text{CO}_{\text{лактон}}$), 1757 (COOH), 1723 ($2\text{CO}_{\text{инден}}$), 1683 (CO). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 6.85–7.56 м (8H, CH_{Ar}), 8.17 с (4H, $\text{CH}_{\text{инден}}$), 10.07 с (1H, NH), 12.60 уш. с (1H, COOH). Спектр ЯМР $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, δ_{C} , м. д.: 82.68, 117.92, 119.90, 124.34, 125.78, 127.56, 129.92, 130.04, 131.35, 133.31, 135.71, 137.91, 140.68, 143.54, 166.28, 168.42, 187.88, 192.76. Найдено, %: С 58.77; Н 2.69; N 2.71. $\text{C}_{26}\text{H}_{14}\text{BrNO}_7$. Вычислено, %: С 58.67; Н 2.65; N 2.63.

4-({3-(4-Нитробензоил)-1',3',5-триоксо-1',3'-дигидро-5H-спиро[фуран-2,2'-инден]-4-ил}амино)-бензойная кислота (2и). Выход 1.55 г (62%), т. пл. 285–286°C (ацетонитрил–метанол, 1:1). ИК спектр, ν , см^{-1} : 3372 (NH), 3259 (COOH), 1787 ($\text{CO}_{\text{лактон}}$), 1754 (COOH), 1719 ($2\text{CO}_{\text{инден}}$), 1681 (CO). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 6.87–7.94 м (8H, CH_{Ar}), 8.19 с (4H, $\text{CH}_{\text{инден}}$), 10.27 с (1H, NH), 12.62 уш. с (1H, COOH). Спектр ЯМР $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, δ_{C} , м. д.: 82.54, 116.38, 120.57, 123.27, 124.38, 126.21, 129.52, 130.24, 134.55, 137.98, 140.61, 141.76, 143.45, 149.36, 166.14, 168.18, 187.44, 192.81. Найдено, %: С 62.57; Н 2.79; N 5.71. $\text{C}_{26}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_9$. Вычислено, %: С 62.66; Н 2.83; N 5.62.

4-({3-(3-Нитробензоил)-1',3',5-триоксо-1',3'-дигидро-5H-спиро[фуран-2,2'-инден]-4-ил}амино)-бензойная кислота (2к). Выход 1.57 г (63%), т. пл. 248–249°C (ацетонитрил–метанол, 1:1). ИК спектр, ν , см^{-1} : 3360 (NH), 3278 (COOH), 1782 ($\text{CO}_{\text{лактон}}$), 1753 (COOH), 1722 ($2\text{CO}_{\text{инден}}$), 1680 (CO). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 6.84–8.14 м (8H, CH_{Ar}), 8.19 с (4H, $\text{CH}_{\text{инден}}$),

10.28 с (1H, NH), 12.61 уш. с (1H, COOH). Спектр ЯМР $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, δ_{C} , м. д.: 82.55, 116.57, 120.27, 122.31, 124.39, 126.13, 127.14, 130.22, 130.30, 134.01, 134.58, 138.00, 138.08, 140.65, 143.47, 147.18, 166.06, 168.16, 186.79, 192.72. Найдено, %: С 62.75; Н 2.88; N 5.56. $\text{C}_{26}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_9$. Вычислено, %: С 62.66; Н 2.83; N 5.62.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

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

Чалков Данил Владимирович, ORCID: <https://orcid.org/0009-0001-0367-3863>

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

Дмитриев Максим Викторович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8817-0543>

ФИНАНСОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена в рамках государственного задания Пермской государственной фармацевтической академии (тема № 720000Ф.99.1.БН62АБ05000, 2024 г.).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гейн В.Л., Чалков Д.В., Бобровская О.В., Зыкова С.С., Намятова К.В. // ЖОХ. 2024. Т. 94. Вып. 5. С. 544. doi 10.31857/S0044460X24050011
2. Smith L.K., Baxendale I.R. // Org. Biomol. Chem. 2015. Vol. 13. N 39. P. 9907. doi 10.1039/C5OB01524C
3. Moss G.P. // Pure Appl. Chem. 1999. Vol. 71. N 3. P. 531. doi 10.1351/pac199971030531
4. Blunt J.W., Carroll A.R., Copp B.R., Davis R.A., Keyzers R.A., Prinsep M.R. // Nat. Prod. Rep. 2015. Vol. 32. N 2. P. 116. doi 10.1039/C4NP00144C
5. Singh G.S., Desta Z.Y. // Chem. Rev. 2012. Vol. 112. N 11. P. 6104. doi 10.1021/cr300135y
6. Zheng Y., Tice C.M., Singh S.B. // Bioorg. Med. Chem. Lett. 2014. Vol. 24. N 16. P. 3673. doi 10.1016/j.bmcl.2014.06.081
7. Ding K., Han Z., Wang Z. // Chem. Asian J. 2009. Vol. 4. N 1. P. 32. doi 10.1002/asia.200800192
8. Регистр лекарственных средств России. <https://www.rlsnet.ru>
9. Yavari I., Arab-Salmanabadi S., Aminkhani A. // J. Iran. Chem. Soc. 2012. Vol. 9. N 4. P. 503. doi 10.1007/s13738-011-0061-4
10. Safaei-Ghomi J., Salimi F., Ahmadi Y., Ramazani A., Nasrabadi F.Z. // Chemija. 2012. Vol. 23. N 1. P. 43.
11. Гейн В.Л., Бобровская О.В., Дмитриев М.В. // ЖОрХ. 2017. Т. 53. Вып. 6. С. 881; Gein V.L., Bobrovskaya O.V., Dmitriev M.V. // Russ. J. Org. Chem. 2017. Vol. 53. N 6. P. 898. doi 10.1134/S1070428017060148
12. Козлов А.П., Варкентин Л.И., Андрейчиков Ю.С. // ЖОрХ. 1984. Т. 20. Вып. 10. С. 2198.
13. CrysAlisPro, Rigaku Oxford Diffraction, 2022, Version 1.171.42.74a.
14. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. (A). 2015. Vol. 71. P. 3. doi 10.1107/S2053273314026370
15. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. (C). 2015. Vol. 71. P. 3. doi 10.1107/S2053229614024218
16. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J., Howard J.A.K., Puschmann H. // J. Appl. Cryst. 2009. Vol. 42. P. 339. doi 10.1107/S0021889808042726

Synthesis of 4-[[*(2Z)*-4-Aryl-1-methoxy-1,4-dioxobut-2-en-2-yl]-amino}benzoic Acids and Their Reaction with Ninhydrin

V. L. Gein^{1,*}, D. V. Chalkov¹, O. V. Bobrovskaya¹, and M. V. Dmitriev²

¹ Perm State Pharmaceutical Academy of the Ministry of Health of the Russian Federation, Perm, 614990 Russia

² Perm State National Research University, Perm, 614068 Russia

*e-mail: geinvl48@mail.ru

Received November 18, 2024; revised December 8, 2024; accepted December 10, 2024

4-[[*(2Z)*-4-Aryl-1-methoxy-1,4-dioxobut-2-en-2-yl]amino}benzoic acids were synthesized by reaction methyl esters of aroylpyruvic acids with 4-aminobenzoic (*para*-aminobenzoic) acid in a mixture of glacial acetic acid–ethanol, 1:1. The obtained compounds reacted with ninhydrin in glacial acetic acid to form 4-{3-aroyle-1',3'-dihydro-1',3',5-trioxo-5*H*-spiro[furan-2,2'-indan]-4-yl)amino}benzoic acids. The structure of the obtained compounds was determined using IR, NMR ¹H and ¹³C{¹H} spectroscopy and X-ray crystallography.

Keywords: 4-aminobenzoic acid, ninhydrin, 4-[[*(2Z)*-4-aryl-1-methoxy-1,4-dioxobut-2-en-2-yl]amino}benzoic acids, 4-{(3-aroyle-1',3',5-trioxo-1',3'-dihydro-5*H*-spiro[furan-2,2'-inden]-4-yl)amino}benzoic acids

СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ, АНАЛЬГЕТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ МЕТИЛ-(3*R**,4*S**)-4-АРИЛ-2-ОКСО-1,2,3,4-ТЕТРАГИДРОБЕНЗО[4,5]ИМИДАЗО[1,2-*a*]-ПИРИМИДИН-3-КАРБОКСИЛАТОВ

© 2024 г. К. В. Подчезерцева¹, Н. А. Бузмакова¹, Т. М. Замараева^{1,*},
Н. В. Слепова¹, М. В. Дмитриев²

¹ Пермская государственная фармацевтическая академия Министерства здравоохранения Российской Федерации,
Пермь, 614990 Россия

² Пермский государственный национальный исследовательский университет,
Пермь, 614068 Россия
*e-mail: tanyargfa@yandex.ru

Поступило в редакцию 25 декабря 2024 г.

После доработки 14 января 2025 г.

Принято к печати 15 января 2025 г.

Серия новых метил-(3*R**,4*S**)-4-арил-2-оксо-1,2,3,4-тетрагидробензо[4,5]имидазо[1,2-*a*]пиримидин-3-карбоксилатов получена трехкомпонентной конденсацией диметилмалоната с ароматическими альдегидами и 1*H*-бензимидазол-2-амином в метаноле в присутствии пиперидина. Структура полученных соединений установлена методами ЯМР ¹H, ¹³C спектроскопии и рентгеноструктурного анализа. Изучена анальгетическая активность синтезированных соединений.

Ключевые слова: диметилмалонат, ариальдегиды, 1*H*-бензимидазол-2-амин, пиперидин, трехкомпонентные реакции, анальгетическая активность

DOI: 10.31857/S0044460X24110023, EDN: QXRXSO

ВВЕДЕНИЕ

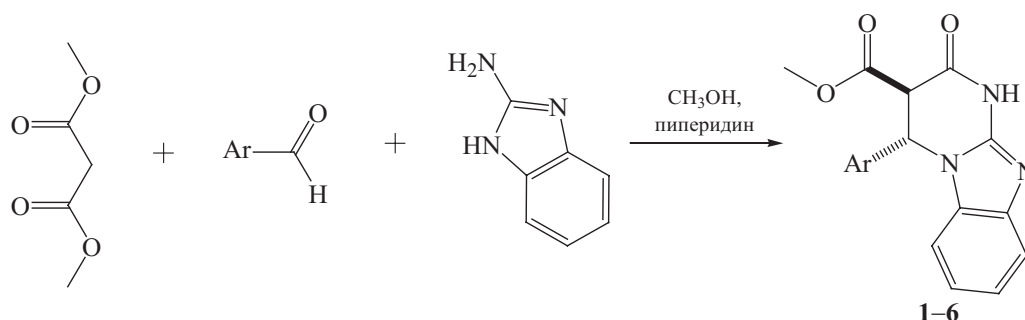
Замещенные пиримидо[1,2-*a*]бензимидазолы обладают практически значимыми фармакологическими свойствами [1], в частности они проявляют анальгетическое действие [2]. В литературе описан эффективный подход к синтезу функционализированных бензимидазолпиримидинов путем трехкомпонентной реакции 1*H*-бензимидазол-2-амин, ароматического альдегида и дикарбонильного соединения [1]. В качестве последнего успешно использовали ацетилацетон [3], эфиры [4–7] и амиды [6] ацетилуксусной кислоты, этилцианоацетат [1], а также малонитрил [3, 7–9]. Следует отметить, что поведение эфиров малоновой кислоты в данной реакции изучено недостаточно.

В предыдущем исследовании нами была продемонстрирована возможность формирования пиримидобензимидазольной системы на основе диэтилмалоната [10]. Принимая во внимание, что фрагмент малоната входит в структуру известных анальгетиков, таких как оксифенбутазон и фенилбутазол, синтез новых пиримидо[1,2-*a*]бензимидазолов на основе эфиров малоновой кислоты и оценка их анальгетического действия в рамках развития исследований по поиску соединений с анальгетической активностью является актуальной задачей.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В настоящем исследовании с целью расширения круга возможных субстратов в ряду эфиров малоновой кислоты для синтеза пиримидо[1,2-*a*]бензимида-

Схема 1.



Ar = 4-BrC₆H₄ (**1**), 4-(CH₃)₂NC₆H₄ (**2**), 4-(C₂H₅)₂NC₆H₄ (**3**), 3-NO₂C₆H₄ (**4**), 4-CH₃OC₆H₄ (**5**), 2,4-(CH₃O)₂C₆H₃ (**6**).

азолов в реакцию с ароматическим альдегидом и 2-аминобензимидазолом вовлечен диметилмалонат. Установлено, что реакция протекает в метаноле в присутствии пиперидина в качестве основания в течение 2 ч. Проведенные исследования позволили установить, что единственными продуктами в данных условиях являются метил-(3*R**,4*S**)-4-арил-2-оксо-1,2,3,4-тетрагидробензо[4,5]имидазо[1,2-*a*]-пиримидин-3-карбоксилаты **1–6** (схема 1).

Соединения **1–6** представляют собой белые порошкообразные вещества, растворимые в ДМФА, ДМСО, уксусной кислоте, нерастворимые в воде.

В спектрах ЯМР ¹H соединений **1–6**, помимо сигналов ароматических протонов и связанных с ними групп, наблюдаются сигналы химических сдвигов протонов фрагментов CH₃OCO (3.65–3.68 м. д.) и NH (11.95–12.08 м. д.) в виде синглетов, а также дублетные сигналы групп C³H (4.06–4.35 м. д.,

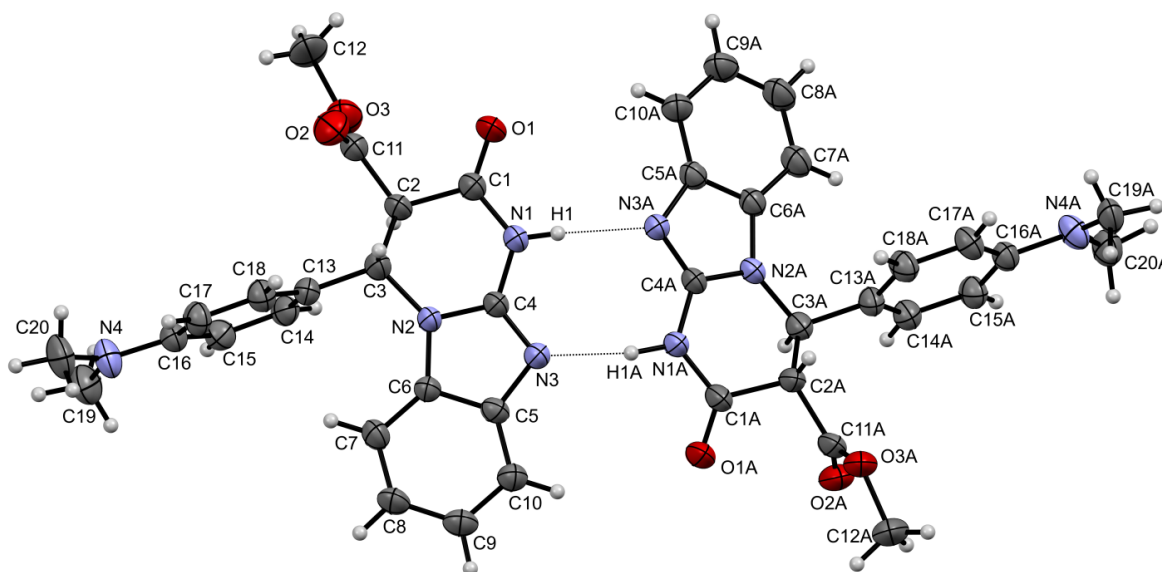


Рис. 1. Общий вид молекулы димера соединения **2** по данным РСА в представлении тепловыми эллипсоидами 30%-ной вероятности.

Таблица 1. Анальгетическая активность соединений **1–6**, определенная методом «уксусных корчей».

Соединение	Количество корчей	% уменьшения корчей по сравнению с контролем	<i>P</i> по сравнению с контролем
1	17.0±3.38	59.6	<0.001
2	18.0±6.62	57.2	<0.01
3	8.8±1.90 ^a	79.1	<0.001
4	3.6±0.88 ^a	91.4	<0.001
5	15.5±3.44	63.2	<0.001
6	16.2±7.03	61.6	<0.01
Метамизол натрия	16.5±2.53	60.8	<0.001
Контроль	42.1±3.00	—	—

^a Различие статистически значимо по сравнению с метамизолом натрия.

14.0 Гц) и C^4H (5.93–6.33 м. д., 14.0 Гц). В спектрах ЯМР ^{13}C полученных соединений, кроме сигналов углеродов ароматических колец и связанных с ними групп, проявляются сигналы химических сдвигов ядер атомов углеродов CN_3OCO (51.9–53.3 м. д.), C^3H (54.7–55.8 м. д.), C^4H (54.8–56.2 м. д.), $C=N$ (148.0–161.6 м. д.), CH_3OCO (164.1–165.5 м. д.), $C^2=O$ (167.5–168.3 м. д.).

Пространственная структура соединения **2** установлена методом РСА. Монокристаллы соединения **2** получены медленной кристаллизацией из ацетонитрила. Полученные результаты РСА свидетельствуют о соответствии предложенной структуры (рис. 1).

Соединение **2** кристаллизуется в centrosymmetric пространственной группе триклинной сингонии в виде сольвата с ацетонитрилом в соотношении 4:1 (рис. 1, молекула растворителя не изображена). Кристаллографически независимая часть элементарной ячейки состоит из молекулы ацетонитрила с заселенностью 0.5 и двух энантиомерных молекул **2** с конфигурацией атомов C^2 , C^{2A} , C^3 и C^{3A} – *R*, *S*, *S*, *R* соответственно. Независимые молекулы имеют близкую геометрию с *транс*-расположением арильного и метоксикарбонильного заместителей, находящихся в псевдоэкваториальных позициях. Независимые молекулы связаны попарно в димеры за счет межмолекулярных водородных связей $N^1-H^1...N^{3A}$ и $N^{1A}-H^{1A}...N^3$ (рис. 1).

Оценка анальгетического действия соединений **1–6** проведена методом «уксусных корчей». Результаты испытаний представлены в табл. 1. В результате экс-

перимента выявлено, что исследуемые соединения проявляют анальгетическое действие, обнаружено два соединения (**3**, **4**), анальгетическая активность которых статистически достоверно превышает эффект метамизола натрия.

ВЫВОДЫ

Таким образом, образование 4-арил-3-алкоксикарбонил-1,2,3,4-тетрагидробензо[4,5]имидазо[1,2-*a*]-пиримидин-2(1*H*)-онов является общей тенденцией для эфиров малоновой кислоты в реакциях с ариальдегидами и 1*H*-бензимидазол-2-амином в присутствии основания. Обнаружено, что взаимодействие диметилмалоната с ароматическими альдегидами и 2-аминобензимидазолом в присутствии пиперидина при кипячении в метаноле в течение 2 ч протекает диастереоселективно с образованием метил-(3*R**,4*S**)-4-арил-2-оксо-1,2,3,4-тетрагидробензо[4,5]имидазо[1,2-*a*]пиримидин-3-карбоксилатов, проявляющих анальгетическое действие.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР 1H и ^{13}C записаны на приборе Bruker AVANCE 400SX с частотой 400 и 100 МГц соответственно в $DMCO-d_6$. Элементный анализ проведен на приборе PerkinElmer 2400. Температуры плавления определены на приборе Melting Point M-565.

Рентгеноструктурный анализ. Рентгеноструктурный анализ выполнен на монокристалльном дифрактометре Xcalibur Ruby (Agilent Technologies) с CCD-детектором [MoK_α -излучение, 295(2) К,

ω-сканирование с шагом 1°]. Поглощение учтено эмпирически с использованием алгоритма SCALE3 ABSPACK [11]. Структура расшифрована с помощью программы SHELXT [12] и уточнена полноматричным МНК по F^2 в анизотропном приближении для всех неводородных атомов с помощью программы SHELXL [13] с графическим интерфейсом OLEX2 [14]. Атомы водорода включены в уточнение в модели *наездника* (за исключением атомов водорода групп NH, уточненных независимо в изотропном приближении).

Соединение **2**: триклинная сингония, пространственная группа $P-1$, $4(\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_3) \cdot \text{C}_2\text{H}_3\text{N}$, $M = 1498.65$, $a = 10.1704(17) \text{ \AA}$, $b = 13.666(2) \text{ \AA}$, $c = 14.775(3) \text{ \AA}$, $\alpha = 84.871(15)^\circ$, $\beta = 73.987(15)^\circ$, $\gamma = 73.130(15)^\circ$, $V = 1888.9(6) \text{ \AA}^3$, $Z = 1$, $d_{\text{выч}} = 1.318 \text{ г/см}^3$, $\mu = 0.091 \text{ мм}^{-1}$. Окончательные параметры уточнения: $R_1 = 0.0894$ [для 3316 отражений с $I > 2\sigma(I)$], $wR_2 = 0.2686$ (для всех 8802 независимых отражений, $R_{\text{int}} = 0.0570$), $S = 1.020$. Результаты РСА зарегистрированы в Кембриджском центре кристаллографических данных (CCDC 2405616).

Метил-(3*R,4*S**)-4-(4-бромфенил)-2-оксо-1,2,3,4-тетрагидробензо[4,5]имидазо[1,2-*a*]пиримидин-3-карбоксилат (1).** Смесь 1.14 мл (0.01 моль) диметилмалоната, 1.84 г (0.01 моль) 4-бромбензальдегида, 1.33 г (0.01 моль) 2-аминобензимидазола в 10 мл метанола в присутствии 1 мл (0.01 моль) пиперидина кипятили 2 ч. Осадок отфильтровывали, промывали горячим метанолом и сушили. Выход 2.48 г (62%), т. пл. 235–243°C. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 3.67 с (3H, CH_3OCO), 4.35 д (1H, C^3H , J 4.0 Гц), 6.16 д (1H, C^4H , J 4.0 Гц), 6.95 д (1H, C^9H , J 8.0 Гц), 7.03 т (1H, C^8H , J 8.0 Гц), 7.13 т (1H, C^7H , J 8.0 Гц), 7.16 д (2H, ArH, J 8.0 Гц), 7.46 д (1H, C^6H , J 8.0 Гц), 7.62 д (2H, ArH, J 8.0 Гц), 12.08 с (1H, NH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 53.4, 55.0, 55.1, 110.1, 117.8, 121.8, 122.5, 122.6, 129.1 (2C), 132.6, 132.7 (2C), 136.7, 141.5, 148.0, 164.0, 167.5. Найдено, %: C 54.27; H 3.61; N 10.29. $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{BrN}_3\text{O}_3$. Вычислено, %: C 54.02; H 3.53; N 10.50.

Соединения **2–6** получали аналогично.

Метил-(3*R,4*S**)-4-(4-диметиламинофенил)-2-оксо-1,2,3,4-тетрагидробензо[4,5]имидазо[1,2-*a*]пиримидин-3-карбоксилат (2).** В реакции использовали 4-диметиламинобензальдегид. Выход 1.93 г (53%), т. пл. 230–232°C. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.:

2.88 с [6H, $(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4$], 3.65 с (3H, CH_3OCO), 4.28 д (1H, C^3H , J 4.0 Гц), 5.93 д (1H, C^4H , J 4.0 Гц), 6.71 д (2H, ArH, J 8.0 Гц), 6.80 д (1H, C^9H , J 8.0 Гц), 6.97 т (1H, C^8H , J 8.0 Гц), 7.04 д (2H, ArH, J 8.0 Гц), 7.09 т (1H, C^7H , J 8.0 Гц), 7.45 д (1H, C^6H , J 8.0 Гц), 12.02 с (1H, NH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 40.3 (2C), 53.2, 55.6, 55.9, 110.4, 112.8 (2C), 117.7, 121.5, 122.2, 123.7, 127.8 (2C), 132.9, 141.7, 148.0, 151.0, 164.7, 167.8. Найдено, %: C 66.16; H 5.45; N 15.60. $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_3$. Вычислено, %: C 65.92; H 5.53; N 15.38.

Метил-(3*R,4*S**)-4-(4-диэтиламинофенил)-2-оксо-1,2,3,4-тетрагидробензо[4,5]имидазо[1,2-*a*]пиримидин-3-карбоксилат (3).** В реакции использовали 4-диэтиламинобензальдегид. Выход 1.57 г (40%), т. пл. 200–204°C. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 1.05 т [6H, $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{NC}_6\text{H}_4$, J 4.0 Гц], 3.30 к [4H, $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{NC}_6\text{H}_4$, J 4.0 Гц], 3.66 с (3H, CH_3OCO), 4.24 д (1H, C^3H , J 4.0 Гц), 5.94 д (1H, C^4H , J 4.0 Гц), 6.63 д (2H, ArH, J 8.0 Гц), 6.92 д (1H, C^9H , J 8.0 Гц), 6.98 т (1H, C^8H , J 8.0 Гц), 7.01 д (2H, ArH, J 8.0 Гц), 7.10 т (1H, C^7H , J 8.0 Гц), 7.44 д (1H, C^6H , J 8.0 Гц), 12.03 с (1H, NH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 12.8 (2C), 44.0 (2C), 53.3, 55.6, 55.7, 110.3, 112.0 (2C), 117.8, 121.5, 121.9, 122.2, 128.0 (2C), 132.9, 141.7, 148.0, 148.1, 164.7, 168.1. Найдено, %: C 67.10; H 6.11; N 14.09. $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{O}_3$. Вычислено, %: C 67.33; H 6.16; N 14.28.

Метил-(3*R,4*S**)-4-(3-нитрофенил)-2-оксо-1,2,3,4-тетрагидробензо[4,5]имидазо[1,2-*a*]пиримидин-3-карбоксилат (4).** В реакции использовали 3-нитробензальдегид. Выход 2.85 г (78%), т. пл. 235–237°C. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 3.68 с (3H, CH_3OCO), 4.30 д (1H, C^3H , J 4.0 Гц), 6.33 д (1H, C^4H , J 4.0 Гц), 7.02 т (1H, C^8H , J 8.0 Гц), 7.05 д (1H, ArH, J 8.0 Гц), 7.14 т (1H, C^7H , J 8.0 Гц), 7.49 д (1H, C^9H , J 8.0 Гц), 7.58 д (1H, C^6H , J 8.0 Гц), 7.71 т (1H, ArH, J 8.0 Гц), 8.15 с (1H, ArH), 8.24 д (1H, ArH, J 8.0 Гц), 12.05 с (1H, NH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 53.3, 54.7, 54.8, 109.6, 117.5, 121.4, 121.9, 122.3, 124.1, 129.4, 131.3, 133.3, 141.9, 145.2, 148.7, 152.6, 164.5, 167.9. Найдено, %: C 59.28; H 3.94; N 15.06. $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_5$. Вычислено, %: C 59.02; H 3.85; N 15.29.

Метил-(3*R,4*S**)-4-(4-метоксифенил)-2-оксо-1,2,3,4-тетрагидробензо[4,5]имидазо[1,2-*a*]пиримидин-3-карбоксилат (5).** В реакции использовали 4-метоксибензальдегид. Выход 2.49 г (71%), т. пл. 223–229°C. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 3.65 с (3H,

CH₃OCO), 3.75 с (1H, CH₃O), 4.33 д (1H, C³H, *J* 4.0 Гц), 6.03 д (1H, C⁴H, *J* 4.0 Гц), 6.81 д (1H, C⁹H, *J* 8.0 Гц), 6.94 д (2H, ArH, *J* 8.0 Гц), 7.01 т (1H, C⁸H, *J* 8.0 Гц), 7.10 т (1H, C⁷H, *J* 8.0 Гц), 7.18 д (2H, ArH, *J* 8.0 Гц), 7.45 д (1H, C⁶H, *J* 8.0 Гц), 12.04 с (1H, NH). Спектр ЯМР ¹³C, δ_C, м. д.: 53.3, 55.4, 55.5, 55.7, 110.3, 115.0 (2C), 117.7, 121.6, 122.3, 128.4 (2C), 129.0, 132.8, 141.6, 148.0, 160.0, 164.5, 167.7. Найдено, %: С 65.19; Н 4.81; N 12.17. C₁₉H₁₇N₃O₄. Вычислено, %: С 64.95; Н 4.88; N 11.96.

Метил-(3*R,4*S**)-4-(2,4-диметоксифенил)-2-оксо-1,2,3,4-тетрагидробензо[4,5]имидазо[1,2-*a*]-пиримидин-3-карбоксилат (6).** В реакции использовали 2,4-диметоксибензальдегид. Выход 2.82 г (74%), т. пл. 226–228°C. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д.: 3.68 с (3H, CH₃OCO), 3.74 с (3H, (CH₃O)₂C₆H₃), 3.84 с [3H, (CH₃O)₂C₆H₃], 4.06 д (1H, C³H, *J* 4.0 Гц), 6.13 д (1H, C⁴H, *J* 4.0 Гц), 6.45 т (1H, C⁸H, *J* 8.0 Гц), 6.55 д (1H, C⁹H, *J* 8.0 Гц), 6.67 д (1H, C⁷H, *J* 8.0 Гц), 7.02 д (1H, ArH, *J* 8.0 Гц), 7.03 с (1H, ArH), 7.13 т (1H, C⁶H, *J* 8.0 Гц), 7.46 д (1H, ArH, *J* 8.0 Гц), 11.95 с (1H, NH). Спектр ЯМР ¹³C, δ_C, м. д.: 51.9, 53.5, 53.6, 55.8, 56.2, 99.7, 105.6, 109.8, 116.9, 117.8, 121.7, 122.3, 127.8, 132.6, 141.8, 148.2, 157.9, 161.6, 164.1, 168.1. Найдено, %: С 62.74; Н 5.09; N 10.80. C₂₀H₁₉N₃O₅. Вычислено, %: С 62.99; Н 5.02; N 11.02.

Оценку анальгетической активности соединений **1–6** проводили методом специфической болевой реакции «уксусные корчи» [15] на белых нелинейных мышцах обоего пола массой 22–30 г. Группу лабораторных животных формировали методом случайной выборки с учетом массы тела. Количество животных, входивших в контрольную и опытную группы, составляло 6 шт. Болевую реакцию в тесте «уксусные корчи» вызывали внутрибрюшинным введением 0.75%-ной уксусной кислоты (из расчета 0.1 мл на 10 г массы животного) через 30 мин после внутрибрюшинного введения исследуемых соединений в дозе 50 мг/кг в виде взвеси в 2%-ном растворе крахмала. В течение последующих 20 мин после инъекции уксусной кислоты подсчитывали количество корчей для каждого животного. Анальгетический эффект оценивали по уменьшению количества корчей в % по сравнению с контролем. Контрольной группе животных вводили эквивалентный объем 2%-ной крахмальной слизи. В качестве эталона сравнения использовали субстанцию метамизол натрия (АО

«Усолье-Сибирский химфармзавод») в дозе 50 мг/кг при внутрибрюшинном введении. Полученные данные обрабатывали методами математической статистики с помощью *t*-критерия Стьюдента. Эффект считали достоверным при *P* < 0.05 [16].

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Подчезерцева Карина Владимировна, ORCID: <https://orcid.org/0009-0009-7473-5505>

Бузмакова Надежда Альбертовна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3171-0438>

Замараева Татьяна Михайловна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9932-9628>

Слепова Надежда Валентиновна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3924-3715>

Дмитриев Максим Викторович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8817-0543>

СОБЛЮДЕНИЕ ЭТИЧЕСКИХ НОРМ

Все процедуры, выполненные в исследованиях с участием животных, соответствовали этическим стандартам учреждения, в котором проводились исследования, и утвержденным правовым актам РФ и международных организаций.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Федотов В.В., Русинов В.Л., Уломский Е.Н., Мухин Е.М., Горбунов Е.Б., Чупахин О.Н. // ХГС. 2021. Т. 57. № 4. С. 383; Fedotov V.V., Rusinov V.L., Ulomsky E.N., Mukhin E.M., Gorbunov E.B., Chupakhin O.N. // Chem. Heterocycl. Compd. 2021. Vol. 57. N 4. P. 383. doi 10.1007/6034
2. Sondhi S.M., Rajvanshi S., Johar M., Bharti N., Azam A., Singh A.K. // Eur. J. Med. Chem. 2002. Vol. 37. N 10. P. 835. doi 10.1016/s0223-5234(02)01403-4.
3. Mardazad N., Khorshidi A., Shojaei A.F. // RSC Adv. 2021. Vol. 11. P. 12349. doi 10.1039/d1ra01005k
4. Tran P.H., Thi Bui T.-P., Bach Lam X.-Q., Thi Nguyen X.-T. // RSC Adv. 2018. Vol. 8. P. 36392. doi 10.1039/c8ra07256f
5. Kaur N., Kaur K., Raj T., Kaur G., Singh A., Aree T., Park S.-J., Kim T.-J., Singh N., Jang D.O. // Tetrahedron. 2015. Vol. 71. P. 332. doi 10.1016/j.tet.2014.11.039

6. Шихалиев Х.С., Крыльский Д.В., Потапов А.Ю., Крысин М.Ю., Трефилова И.Н. // Изв. вузов. Сер. хим. и хим. технол. 2004. Т. 47. Вып. 3. С. 149.
7. Abedini M., Shirini F., Mousapour M., Goli Jolodar O. // Res. Chem. Intermed. 2016. Vol. 42. P. 6221. doi 10.1007/s11164-016-2456-4
8. Risley V.A., Henry S., Kosyrikhina M.V., Manzanares M.R., Payan I., Downer C.D., Hellmann C.C., Van Slambrouck S., Frolova L.V. // Chem. Heterocycl. Compd. 2014. Vol. 50. N 2. P. 185. doi 10.1007/1469
9. Chavan P., Salve A., Shelke R., Pansare D. // Lett. Appl. NanoBioSci. 2022. Vol. 11. N 1. P. 2996. doi 10.33263/LIANBS111.29963005
10. Подчезерцева К.В., Замараева Т.М., Слепова Н.В., Дмитриев М.В. // ЖОХ. 2024. Т. 94. № 6. С. 699. doi 10.31857/S0044460X24060034
11. CrysAlisPro, Rigaku Oxford Diffraction, 2022, Version 1.171.42.74a.
12. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. (A). 2015. Vol. 71. P. 3. doi 10.1107/S2053273314026370
13. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. (C). 2015. Vol. 71. P. 3. doi 10.1107/S2053229614024218
14. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J., Howard J.A.K., Puschmann H. // J. Appl. Cryst. 2009. Vol. 42. P. 339. doi 10.1107/S0021889808042726
15. Руководство по проведению доклинических исследований лекарственных средств / Под ред. А.Н. Миронова, Н.Д. Бунятян, А.Н. Васильева, О.Л. Верстаковой, М.В. Журанлевой, В.К. Лепахина, Н.В. Коробова, В.А. Меркулова, С.Н. Орехова, И.В. Сакаевой, Д.Б. Утешева, А.Н. Яворского. М.: Гриф и К, 2012. Ч. 1. 944 с.
16. Бельский М.Л. Элементы количественной оценки фармакологического эффекта. Л.: Медгиз, 1963. С. 81.

Synthesis, Structure, and Analgesic Activity of Methyl (3R*,4S*)-4-Aryl-2-oxo-1,2,3,4-tetrahydrobenzo[4,5]-imidazo[1,2-a]pyrimidine-3-carboxylates

K. V. Podchezertseva¹, N. A. Buzmakova¹, T. M. Zamaraeva^{1,*},
N. V. Slepova¹, and M. V. Dmitriev²

¹ Perm State Pharmaceutical Academy of the Ministry of Health of the Russian Federation, Perm, 614990 Russia

² Perm State National Research University, Perm, 614068 Russia

*e-mail: tanyapgfa@yandex.ru

Received December 25, 2024; revised January 14, 2025; accepted January 15, 2025

A series of new methyl (3R*,4S*)-4-aryl-2-oxo-1,2,3,4-tetrahydrobenzo[4,5]imidazo[1,2-a]pyrimidine-3-carboxylates was obtained by three-component condensation of dimethyl malonate, aromatic aldehyde, and 1H-benzimidazole-2-amine in methanol in the presence of piperidine. The structure of the obtained compounds was determined by ¹H, ¹³C NMR spectroscopy and X-ray diffraction analysis. The analgesic activity of the synthesized compounds was studied.

Keywords: dimethyl malonate, arylaldehydes, 1H-benzimidazole-2-amine, piperidine, three-component reactions, analgesic activity

РЕГИОСЕЛЕКТИВНЫЙ СИНТЕЗ НОВЫХ КОНДЕНСИРОВАННЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ ПИРИДИН-2-ХАЛЬКОГЕНИЛГАЛОГЕНИДОВ, 1-АЛКЕНОВ И АРИЛАЛКЕНОВ

© 2024 г. Р. С. Ишигеев^{1,*}, А. Г. Хабибулина¹

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

*e-mail: ishigeev@irioch.irk.ru

Поступило в редакцию 7 января 2024 г.

После доработки 7 января 2025 г.

Принято к печати 20 января 2025 г.

На основе реакций пиридин-2-халькогенилгалогенидов с алкенами и арилалкенами разработан региоселективный синтез новых конденсированных соединений с высокими выходами. Взаимодействие пиридин-2-халькогенилгалогенидов с простейшими 1-алкенами приводит к галогенидам 2-алкил-2,3-дигидро[1,3]халькогеназоло[3,2-*a*]пиридин-4-ия, в то время как реакции с арилалкенами протекают с противоположной региональностью с образованием 3-арилзамещенных производных.

Ключевые слова: пиридин-2-сульфенилгалогениды, пиридин-2-селенилгалогениды, 1-алкены, арилалкены, региоселективный синтез

DOI: 10.31857/S0044460X24110032, **EDN:** QXRIRQ

ВВЕДЕНИЕ

Производные азотсодержащих гетероциклических соединений обладают широким спектром биологических свойств [1–4] и играют важную роль в разработке и открытии новых лекарственных средств [5]. Кольцо пиридина содержится в структуре многих лекарственных препаратов, пестицидов, а также природных соединений, включая витамины, алкалоиды и коферменты [6, 7]. Серосодержащие производные пиридина, в зависимости от природы функциональных групп, проявляют разные виды биологической активности [8–11]. В ряду конденсированных соединений пиридина особое место занимают тиазоло[3,2-*a*]пиридины [12, 13], производные которых обладают антибактериальной [14–18], противовирусной [19] и противогрибковой [20] активностью.

Эффективный подход для получения водорастворимых производных [1,3]тиазоло[3,2-*a*]пиридинов с

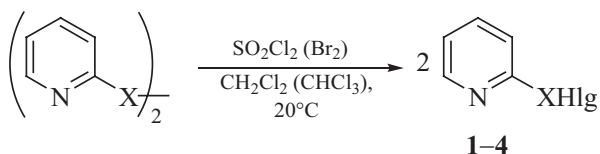
потенциальной биологической активностью основан на реакциях пиридин-2-халькогенилгалогенидов с ненасыщенными соединениями [21–28].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Целью настоящей работы является разработка региоселективного синтеза новых производных [1,3]халькогеназоло[3,2-*a*]пиридин-4-ия на основе исследования реакций аннелирования пиридин-2-халькогенилгалогенидов с простейшими линейными 1-алкенами (1-гексеном, 1-гептеном и 1-октеном) и арилалкенами (α -метилстиролом, 4-метилстиролом и коричным спиртом).

Пиридин-2-халькогенилгалогениды **1–4** получены взаимодействием ди(пиридин-2-ил)дисульфида и ди(пиридин-2-ил)диселенида с хлористым сульфуром или бромом и использованы без выделения в последующих реакциях (схема 1).

Схема 1.



X = S, Hlg = Cl (1), Br (2); X = Se, Hlg = Cl (3), Br (4).

Схема 2.

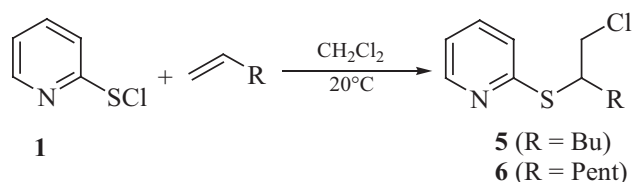
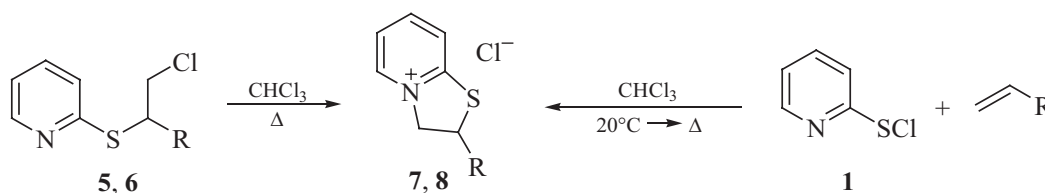


Схема 3.



R = Bu (5, 7), Pent (6, 8).

Установлено, что взаимодействие 2-пиридин-сульфенилхлорида **1** с 1-гексенем и 1-гептенем при комнатной температуре протекает как электрофильное присоединение к двойной связи алкена с образованием аддуктов против правила Марковникова: 2-[(2-хлоргексил- и 2-хлоргептил)сульфанил]пиридинов **5** и **6** (схема 2), а для осуществления реакции аннелирования требуется нагревание. Продукты присоединения **5** и **6** получены с высокими выходами (99 и 96% соответственно) при проведении реакции в хлористом метиле при комнатной температуре в течение 16 ч (схема 2).

При кипячении соединений **5** и **6** в хлороформе в течение 90 мин происходит внутримолекулярное нуклеофильное замещение хлора атомом азота пиридинового кольца, в результате которого образуются 2-бутил- и 2-пентил-2,3-дигидро[1,3]тиазоло[3,2-*a*]-пиридин-4-ия хлориды **7** и **8** с выходами 98 и 96% соответственно (схема 3).

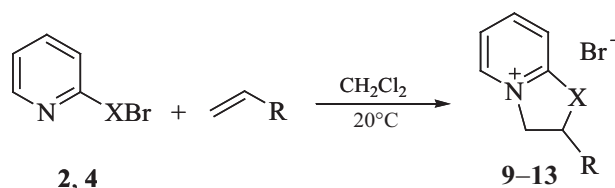
Установлено, что для одностадийного получения конденсированных продуктов **7** и **8** из сульфенилхлорида **1** и 1-алкенов целесообразно проводить реакцию в хлороформе. После смешения реагентов при комнатной температуре и перемешивании в течение 10 ч смесь нагревается до кипения 2 ч.

Выходы продуктов **7** и **8** при этом составляют 97 и 95% соответственно (схема 3).

В отличие от реакции сульфенилхлорида **1** с линейными терминальными алкенами (схема 2), взаимодействие сульфенил- и селенилбромидов **2**, **4** с алкенами в аналогичных условиях при комнатной температуре в хлористом метиле приводит к конденсированным продуктам. Реакции с 1-гексенем, 1-гептенем и 1-октенем протекают региоселективно с образованием бромидов 2-алкил-2,3-дигидро[1,3]-тиазоло- и -селеназоло[3,2-*a*]пиридин-4-ия **9–13** с выходами 90–99% (схема 4).

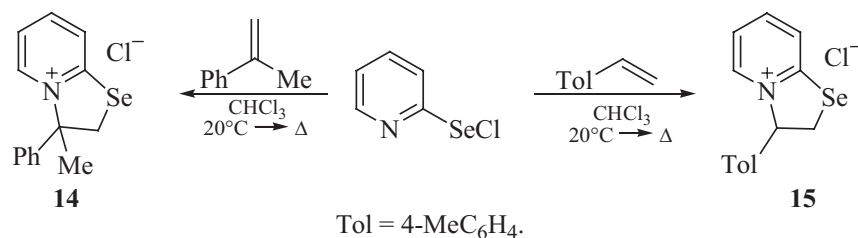
Следует отметить, что выделение промежуточных продуктов электрофильного присоединения

Схема 4.



X = S, R = Bu (9), Pent (10);
X = Se, R = Bu (11), Pent (12), Hex (13).

Схема 5.



(бромистых аналогов соединений **5** и **6**) в этом случае затруднено, поскольку эти соединения легко вступают в дальнейшую внутримолекулярную реакцию нуклеофильного замещения с образованием конденсированных продуктов **9–13**. Различие в поведении хлоридов и бромидов можно объяснить более высокой реакционной способностью бромпроизводных по сравнению с хлористыми аналогами **5** и **6**. Бромид-анион является лучшей уходящей группой по сравнению с хлорид-анионом, и внутримолекулярное нуклеофильное замещение брома атомом азота пиридинового кольца протекает уже при комнатной температуре и приводит к конденсированным гетероциклам **9–13**.

Таким образом, в реакциях с простейшими терминальными алкенами электрофильное присоединение атомов серы и селена пиридин-2-халькогенилгалогенидов к двойной связи идет против правила Марковникова. Однако, если у винильной группы алкена имеется арильный заместитель, регионаправленность реакции аннелирования меняется на противоположную. Так, реакция селенилхлорида **3** с α -метилстиролом и 4-метилстиролом протекает региоселективно с образованием хлоридов 2,3-ди-

гидро[1,3]селеназоло[3,2-*a*]пиридин-4-ия **14**, **15** с высокими выходами (96 и 98% соответственно), причем присоединение атома селена селенилхлорида **3** к двойной связи идет по терминальному атому двойной связи в соответствии с правилом Марковникова (схема 5).

Установлено, что реакция селективно и эффективно реализуется при перемешивании реагентов при комнатной температуре в хлороформе (3 ч) с последующим кипячением с обратным холодильником при температуре кипения растворителя в течение 3 ч. С аналогичной регионаправленностью протекает реакция аннелирования сульфенилгалогенидов с производными винилбензола [24].

Перспективным субстратом для осуществления реакций аннелирования является коричный спирт, который можно рассматривать как винилбензол, замещенный гидроксиметильной группой в β -положение двойной связи. Данные о возможности использования коричневого спирта для получения конденсированных соединений взаимодействием с пиридин-2-халькогенилгалогенидами в литературе отсутствуют. Установлено, что реакция сульфенил- и селенилхлорида **1**, **3** с коричневым спиртом

Схема 6.

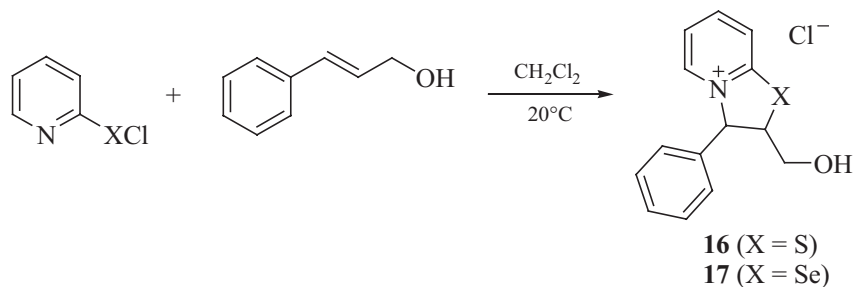
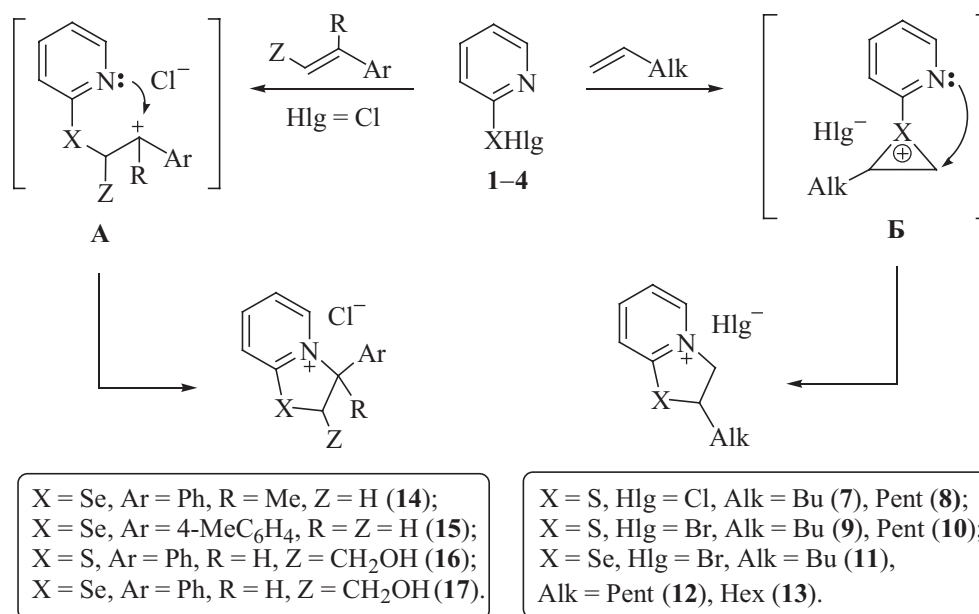


Схема 7.



протекает региоселективно в мягких условиях с образованием конденсированных продуктов с высокими выходами. При проведении реакции при комнатной температуре в хлористом метиле в течение 20 ч выход продуктов **16**, **17** составляет 97 и 94% соответственно (схема 6).

Образования продуктов присоединения с противоположной региохимией, возможных региоизомеров соединений **16** и **17**, не наблюдается.

Известно, что бензольное кольцо стабилизирует соседний карбкатионный центр за счет мезомерного эффекта. Это обстоятельство определяет регионаправленность реакции с арилалкенами: α -метилстиролом, 4-метилстиролом и коричным спиртом в соответствии с правилом Марковникова (схема 7). Реакция протекает через относительно устойчивый промежуточный интермедиат **A**, в котором положительный заряд частично переносится на бензольное кольцо. Подобной стабилизации нет при использовании в качестве субстратов линейных 1-алкенов. В этом случае реакция протекает, по-видимому, через тирианиевый или селенераниевый интермедиат **B** (схема 7). Нуклеофильная атака атома азота идет по наименее замещенному атому углерода трехчленного интермедиата **B** с образованием конденсированных продуктов **7–13**. Известно, что электрофильное

присоединение арилсульфенилхлоридов к 1-алкенам протекает с образованием продуктов присоединения против правила Марковникова, и тирианиевые катионы рассматриваются как интермедиаты в этих реакциях [29–32].

ВЫВОДЫ

Взаимодействие сульфенилхлорида **1** с 1-алкенами при комнатной температуре в хлористом метиле протекает как электрофильное присоединение к двойной связи алкена, давая аддукты строения против правила Марковникова, а для образования конденсированных продуктов требуется нагревание. В аналогичных условиях (комнатная температура, CH_2Cl_2) реакция сульфенил- и селенилбромидов **2**, **4** с 1-алкенами приводит к 2-алкил-2,3-дигидро[1,3]-халькогеназоло[3,2-*a*]пиридин-4-ий бромидам.

Реакции пиридин-2-сульфенил- и -селанилгалогенидов с 1-алкенами и арилалкенами протекают региоселективно, но с противоположной регионаправленностью. Взаимодействие халькогенилхлоридов с арилалкенами (α -метилстиролом, 4-метилстиролом и коричным спиртом) приводит к 3-арил-2,3-дигидро[1,3]халькогеназоло[3,2-*a*]пиридин-4-ийхлоридам, в то время как реакции с линейными алкенами протекают с противоположной

регионаправленностью с образованием 2-алкил замещенных производных. На основе данных реакций разработаны региоселективные способы получения новых продуктов **5–17**, включая водорастворимые конденсированные соединения **7–17**, с высокими выходами (90–99%).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C записаны на приборе Bruker DPX-400 (400 и 101 МГц соответственно) в растворах D_2O и CDCl_3 относительно стандарта ТМС. Элементный анализ выполнен на автоматическом анализаторе Thermo Scientific Flash 2000. Содержание брома определено методом Шёнигера [33].

В реакциях использованы абсолютные CH_2Cl_2 , CHCl_3 и коммерчески доступные реагенты (Alfa Aesar): бис(пиридин-2-ил)дисульфид, сульфурилхлорид, бром, α -метилстирол, 4-метилстирол, 1-гексен, 1-гептен, 1-октен, коричный спирт. Ди(пиридин-2-ил)диселенид получен по известной методике [34].

Общая методика синтеза **5, 6.** К раствору 0.088 г (0.4 ммоль) ди(пиридин-2-ил)дисульфида в 8 мл хлористого метилена добавляли раствор 0.055 г (0.4 ммоль) сульфурилхлорида в 4 мл хлористого метилена. Через 5 минут добавляли по каплям раствор 0.82 ммоль линейного алкена в 4 мл хлористого метилена и перемешивали 16 ч при комнатной температуре. Реакционную смесь фильтровали, растворитель удаляли на роторном испарителе, остаток сушили в вакууме.

2-[(2-Хлоргексил)сульфанил]пиридин (5**).** Выход 0.182 г (99%), масло светло-желтого цвета. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 0.63–0.67 м (3H, CH_3), 1.08–1.21 м (4H, CH_2), 1.54–1.63 м (1H, CH_2), 1.73–1.80 м (1H, CH_2), 3.57–3.62 м (1H, SCH), 3.70–3.81 м (1H, CH_2Cl), 3.96 д. д (1H, CH_2Cl , $^2J_{\text{HH}}$ 12.9, $^3J_{\text{HH}}$ 4.3 Гц), 7.43–7.46 м (1H, CH_{Py}), 7.82–7.84 м (1H, CH_{Py}), 8.04–8.09 м (1H, CH_{Py}), 8.42–8.46 м (1H, CH_{Py}). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ_{C} , м. д.: 13.2 (CH_3), 21.5 (CH_2), 28.9 (CH_2), 32.8 (CH_2), 48.3 (SCH), 64.4 (CH_2Cl), 122.3 (C_{Py}), 122.7 (C_{Py}), 144.3 (C_{Py}), 146.3 (C_{Py}), 155.3 (NCS, C_{Py}). Найдено, %: C 57.19; H 6.87; Cl 15.23; N 5.92; S 14.17. $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{ClNS}$. Вычислено, %: C 57.50; H 7.02; Cl 15.43; N 6.10; S 13.96.

2-[(2-Хлоргептил)сульфанил]пиридин (6**).** Выход 0.187 г (96%), масло светло-желтого цвета. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 0.70 с (3H, CH_3), 1.12–1.13 м

(4H, CH_2), 1.38–1.39 м (2H, CH_2), 1.57–1.70 м (1H, CH_2), 1.80–1.89 м (1H, CH_2), 3.63–3.68 м (1H, SCH), 3.85–3.90 м (1H, CH_2Cl), 4.02–4.06 м (1H, CH_2Cl), 7.49–7.52 м (1H, CH_{Py}), 7.66–7.69 м (1H, CH_{Py}), 8.09–8.11 м (1H, CH_{Py}), 8.45–8.47 м (1H, CH_{Py}). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ_{C} , м. д.: 13.7 (CH_3), 22.1 (CH_2), 25.7 (CH_2), 30.7 (CH_2), 36.9 (CH_2), 40.5 (SCH), 60.9 (CH_2Cl), 122.2 (C_{Py}), 125.7 (C_{Py}), 141.5 (C_{Py}), 155.2 (C_{Py}), 155.8 (NCS, C_{Py}). Найдено, %: C 58.83; H 7.69; Cl 14.76; N 5.53; S 13.22. $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{ClNS}$. Вычислено, %: C 59.12; H 7.44; Cl 14.54; N 5.75; S 13.15.

Общая методика синтез продуктов **7, 8 из соединений **5, 6**.** Соединение **5** или **6** (0.8 ммоль) растворяли в 9 мл хлороформа и нагревали на водяной бане до кипения в течение 90 мин. После охлаждения реакционную смесь фильтровали, удаляли растворитель на роторном испарителе, остаток сушили в вакууме.

2-Бутил-2,3-дигидро[1,3]тиазоло[3,2-*a*]пиридин-4-ия хлорид (7**).** Выход 0.180 г (98 %), медообразное соединение светло-желтого цвета, растворимое в воде. Спектр ЯМР ^1H (D_2O), δ , м. д.: 0.63–0.67 м (3H, CH_3), 1.08–1.21 м (4H, CH_2), 1.54–1.63 м (1H, CH_2), 1.73–1.80 м (1H, CH_2), 4.20–4.27 м (1H, SCH), 5.06–5.11 м (1H, CH_2N), 5.48 д. д (1H, CH_2N , $^2J_{\text{HH}}$ 13.7, $^3J_{\text{HH}}$ 7.6 Гц), 7.48–7.51 м (1H, CH_{Py}), 8.11–8.15 м (1H, CH_{Py}), 8.39–8.41 м (1H, CH_{Py}), 9.50–9.51 м (1H, CH_{Py}). Спектр ЯМР ^{13}C (D_2O), δ_{C} , м. д.: 13.7 (CH_3), 27.8 (CH_2), 36.3 (CH_2), 40.0 (CH_2), 53.2 (SCH), 60.6 (NCH), 122.7 (C_{Py}), 122.7 (C_{Py}), 140.5 (C_{Py}), 143.4 (C_{Py}), 158.7 (NCS, C_{Py}). Найдено, %: C 57.74; H 6.81; Cl 15.21; N 5.88; S 13.74. $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{ClNS}$. Вычислено, %: C 57.50; H 7.02; Cl 15.43; N 6.10; S 13.96.

2-Пентил-2,3-дигидро[1,3]тиазоло[3,2-*a*]пиридин-4-ия хлорид (8**).** Выход 0.187 г (96%), медообразное соединение светло-желтого цвета, растворимое в воде. Спектр ЯМР ^1H (D_2O), δ , м. д.: 0.70 с (3H, CH_3), 1.12–1.13 м (4H, CH_2), 1.28 с (2H, CH_2), 1.62–1.68 м (1H, CH_2), 1.80–1.87 м (1H, CH_2), 4.26–4.33 м (1H, SCH), 5.14 д. д (1H, CH_2N , $^3J_{\text{HH}}$ 14.1, $^2J_{\text{HH}}$ 7.7 Гц), 5.56 д. д (1H, CH_2N , $^3J_{\text{HH}}$ 13.6, $^2J_{\text{HH}}$ 7.7 Гц), 7.55–7.58 м (1H, CH_{Py}), 8.15–8.18 м (1H, CH_{Py}), 8.48–8.49 м (1H, CH_{Py}), 9.58–9.59 м (1H, CH_{Py}). Спектр ЯМР ^{13}C (D_2O), δ_{C} , м. д.: 13.7 (CH_3), 22.0 (CH_2), 26.8 (CH_2), 30.8 (CH_2), 33.4 (CH_2), 48.7 (SCH), 64.5 (NCH), 122.8 (C_{Py}), 122.9 (C_{Py}), 143.8 (C_{Py}), 144.5 (C_{Py}), 159.0 (NCS, C_{Py}). Найдено, %: C 58.83; H 7.71; Cl 14.29; N 5.92; S 12.97. $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{ClNS}$.

Вычислено, %: С 59.12; Н 7.44; Cl 14.54; N 5.75; S 13.15.

Однореакторный синтез соединений 7, 8. К раствору 0.088 г (0.4 ммоль) ди(пиридин-2-ил)-дисульфида в 7 мл хлороформа добавляли раствор 0.055 г (0.4 ммоль) сульфурилхлорида в 3 мл хлороформа. Через 5 мин добавляли по каплям раствор 0.81 ммоль линейного алкена и перемешивали 10 ч при комнатной температуре. Реакционную смесь нагревали на водяной бане до кипения в течение 2 ч. После охлаждения реакцию смесь фильтровали, удаляли растворитель на ротационном испарителе, остаток сушили вакууме. Выходы соединений **7** и **8** составляют 97 (0.178 г) и 95% (0.185 г) соответственно.

Общая методика синтеза 9, 10. К раствору 0.088 г (0.4 ммоль) ди(пиридин-2-ил)дисульфида в 10 мл хлористого метилена при перемешивании по каплям добавляли раствор 0.064 г (0.4 ммоль) брома в 5 мл хлористого метилена. Реакционную смесь перемешивали в течение 5 мин, затем добавляли раствор 0.8 ммоль алкена в 6 мл хлористого метилена и перемешивали еще 20 ч при комнатной температуре. Смесь фильтровали, растворитель удаляли на ротационном испарителе, остаток сушили в вакууме.

2-Бутил-2,3-дигидро[1,3]тиазоло[3,2-*a*]пиридин-4-ия бромид (9). Выход 0.217 г (99%), медообразное соединение светло-оранжевого цвета, растворимое в воде. Спектр ЯМР ^1H (D_2O), δ , м. д.: 0.65–0.70 м (3H, CH_3), 1.12–1.24 м (4H, CH_2), 1.57–1.65 м (1H, CH_2), 1.77–1.81 м (1H, CH_2), 4.23–4.30 м (1H, SCH), 5.09–5.13 м (1H, NCH_2), 5.50 д. д (1H, NCH_2 , $^2J_{\text{HH}}$ 13.8, $^3J_{\text{HH}}$ 7.7 Гц), 7.49–7.52 м (1H, CH_{Py}), 8.12–8.16 м (1H, CH_{Py}), 8.40–8.42 м (1H, CH_{Py}), 9.49–9.51 м (1H, CH_{Py}). Спектр ЯМР ^{13}C (D_2O), δ_{C} , м. д.: 13.8 (CH_3), 27.8 (CH_2), 36.4 (CH_2), 40.0 (CH_2), 53.4 (SCH), 60.9 (NCH_2), 122.9 (C_{Py}), 122.9 (C_{Py}), 140.6 (C_{Py}), 143.7 (C_{Py}), 159.0 (NCSe, C_{Py}). Найдено, %: С 47.86; Н 6.03; Br 28.85; N 5.32; S 11.52. $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{BrNS}$. Вычислено, %: С 48.18; Н 5.88; Br 29.14; N 5.11; S 11.69.

2-Пентил-2,3-дигидро[1,3]тиазоло[3,2-*a*]пиридин-4-ия бромид (10). Выход 0.219 г (95%), медообразное соединение светло-оранжевого цвета, растворимое в воде. Спектр ЯМР ^1H (D_2O), δ , м. д.: 0.76–0.78 м (3H, CH_3), 1.20–1.27 м (4H, CH_2), 1.40–1.52 м (2H, CH_2), 1.91–1.96 м (2H, CH_2),

4.41–4.46 м (1H, SCH), 5.12–5.26 м (1H, NCH_2), 5.44–5.56 м (1H, NCH_2), 7.70–7.72 м (1H, CH_{Py}), 8.05–8.08 м (1H, CH_{Py}), 8.14–8.17 м (1H, CH_{Py}), 9.21–9.23 м (1H, CH_{Py}). Спектр ЯМР ^{13}C (D_2O), δ_{C} , м. д.: 13.7 (CH_3), 22.0 (CH_2), 25.9 (CH_2), 30.9 (CH_2), 33.6 (CH_2), 47.2 (SCH), 66.9 (NCH_2), 123.8 (C_{Py}), 126.4 (C_{Py}), 143.4 (C_{Py}), 144.6 (C_{Py}), 158.3 (NCS, C_{Py}). Найдено, %: С 49.75; Н 6.26; Br 27.97; N 5.03; S 10.93. $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{BrNS}$. Вычислено, %: С 50.00; Н 6.29; Br 27.72; N 4.86; S 11.12.

Общая методика синтеза соединений 11–13. К раствору 0.063 г (0.2 ммоль) ди(пиридин-2-ил)диселенида в 4 мл хлористого метилена при перемешивании по каплям добавляли раствор 0.032 г (0.2 ммоль) брома в 2 мл хлористого метилена. Реакционную смесь перемешивали в течение 10 мин, затем добавляли раствор 0.4 ммоль алкена в 3 мл хлористого метилена и перемешивали 36 ч при комнатной температуре. Реакционную смесь фильтровали, растворитель удаляли на ротационном испарителе, остаток сушили в вакууме.

2-Бутил-2,3-дигидро[1,3]селеназоло[3,2-*a*]пиридин-4-ия бромид (11). Выход 0.123 г (96%), медообразное соединение светло-желтого цвета, растворимое в воде. Спектр ЯМР ^1H (D_2O), δ , м. д.: 0.90 т (3H, CH_3 , $^3J_{\text{HH}}$ 7.0 Гц), 1.37–1.42 м (4H, CH_2), 1.88–1.94 м (1H, CH_2), 2.02–2.06 м (1H, CH_2), 4.50–4.54 м (1H, SeCH), 5.10 д. д (1H, NCH_2 , $^2J_{\text{HH}}$ 13.5, $^3J_{\text{HH}}$ 4.9 Гц), 5.22 д. д (1H, NCH_2 , $^2J_{\text{HH}}$ 13.5, $^3J_{\text{HH}}$ 6.7 Гц), 7.72–7.75 м (1H, CH_{Py}), 8.11–8.13 м (1H, CH_{Py}), 8.18–8.22 м (1H, CH_{Py}), 8.78–8.79 м (1H, CH_{Py}). Спектр ЯМР ^{13}C (D_2O), δ_{C} , м. д.: 13.1 (CH_3), 21.5 (CH_2), 29.6 (CH_2), 33.4 (CH_2), 44.8 (SeCH), 67.5 (NCH_2), 123.1 (C_{Py}), 127.4 (C_{Py}), 142.8 (C_{Py}), 143.5 (C_{Py}), 158.1 (NCSe, C_{Py}). Найдено, %: С 40.81; Н 4.87; Br 25.20; N 4.59; Se 24.89. $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{NBrSe}$. Вычислено, %: С 41.14; Н 5.02; Br 24.88; N 4.36; Se 24.59.

2-Пентил-2,3-дигидро[1,3]селеназоло[3,2-*a*]пиридин-4-ия бромид (12). Выход 0.121 г (90%), медообразное соединение светло-желтого цвета, растворимое в воде. Спектр ЯМР ^1H (D_2O), δ , м. д.: 0.81 т (3H, CH_3 , $^3J_{\text{HH}}$ 8.9 Гц), 1.25 с (4H, CH_2), 1.38–1.39 м (2H, CH_2), 1.83 т. д (1H, CH_2 , $^2J_{\text{HH}}$ 14.5, $^3J_{\text{HH}}$ 9.0 Гц), 1.83 т. д (1H, CH_2 , $^2J_{\text{HH}}$ 14.5, $^3J_{\text{HH}}$ 6.3 Гц), 4.38–4.50 м (1H, SeCH), 5.02 д. д (1H, NCH_2 , $^2J_{\text{HH}}$ 13.5, $^3J_{\text{HH}}$ 5.1 Гц), 5.14 д. д (1H, NCH_2 , $^2J_{\text{HH}}$ 13.5, $^3J_{\text{HH}}$ 6.7 Гц), 7.63–7.66 м (1H, CH_{Py}), 8.03–8.05 м (1H,

CH_{Py}), 8.09–8.13 м (1H, CH_{Py}), 8.68–8.70 м (1H, CH_{Py}). Спектр ЯМР ¹³C (D₂O), δ_C, м. д.: 13.3 (CH₃), 21.8 (CH₂), 27.2 (CH₂), 30.5 (CH₂), 33.8 (CH₂), 45.0 (SeCH), 67.7 (NCH₂), 123.3 (C_{Py}), 127.6 (C_{Py}), 143.0 (C_{Py}), 143.6 (C_{Py}), 156.4 (NCSe, C_{Py}). Найдено, %: C 42.69; H 5.62; Br 24.01; N 4.39; Se 23.75. C₁₂H₁₈NBrSe. Вычислено, %: C 43.01; H 5.41; Br 23.84; N 4.18; Se 23.56.

2-Гексил-2,3-дигидро[1,3]селеназоло[3,2-а]-пиридин-4-ия бромид (13). Выход 0.127 г (91%), медообразное соединение светло-желтого цвета, растворимое в воде. Спектр ЯМР ¹H (D₂O), δ, м. д.: 0.80 т (3H, CH₃, J 6.7 Гц), 1.22–1.39 м (8H, CH₂), 1.78–1.87 м (1H, CH₂), 1.92–2.01 м (1H, CH₂), 4.44 т. д (1H, SeCH, ³J_{HH} 12.2, ³J_{HH} 6.1 Гц), 5.01 д. д (1H, NCH₂, ²J_{HH} 13.6, ³J_{HH} 5.2 Гц), 5.13 д. д (1H, NCH₂, ²J_{HH} 13.6, ³J_{HH} 6.7 Гц), 7.63–7.66 м (1H, CH_{Py}), 8.02–8.04 м (1H, CH_{Py}), 8.09–8.13 м (1H, CH_{Py}), 8.68–8.70 м (1H, CH_{Py}). Спектр ЯМР ¹³C (D₂O), δ_C, м. д.: 13.0 (CH₃), 21.4 (CH₂), 27.1 (CH₂), 27.4 (CH₂), 30.4 (CH₂), 33.4 (CH₂), 44.5 (SeCH), 67.3 (NCH₂), 122.8 (C_{Py}), 127.1 (C_{Py}), 142.5 (C_{Py}), 143.2 (C_{Py}), 157.8 (NCSe, C_{Py}). Найдено, %: C 44.39; H 5.93; Br 23.16; N 3.80; Se 23.02. C₁₃H₂₀NBrSe. Вычислено, %: C 44.72; H 5.77; Br 22.88; N 4.01; Se 22.61.

Общая методика синтеза соединений 14, 15. К раствору 0.138 г (0.44 ммоль) ди(пиридин-2-ил)-диселенида в 10 мл хлороформа добавляли раствор 0.060 г (0.44 ммоль) сульфурилхлорида в 10 мл хлороформа. Реакционную смесь перемешивали в течение 10 мин, затем добавляли раствор 0.88 ммоль α-метилстирола или 4-метилстирола в 10 мл хлороформа. Смесь перемешивали 3 ч при комнатной температуре и 3 ч при температуре кипения растворителя, затем фильтровали, растворитель удаляли на ротаторном испарителе, остаток сушили в вакууме.

3-Метил-3-фенил-2,3-дигидро[1,3]селеназоло[3,2-а]пиридин-4-ия хлорид (14). Выход 0.263 г (96%), медообразное соединение светло-желтого цвета, растворимое в воде. Спектр ЯМР ¹H (D₂O), δ, м. д.: 3.30 с (3H, CH₃), 4.16 д (1H, SeCH₂, ²J_{HH} 12.1 Гц), 4.45–4.49 м (1H, SeCH₂), 7.40–7.48 м (5H, CH_{Ph}), 7.64–7.67 м (1H, CH_{Py}), 8.05–8.08 м (1H, CH_{Py}), 8.25–8.27 м (1H, CH_{Py}), 8.67–8.68 м (1H, CH_{Py}). Спектр ЯМР ¹³C (D₂O), δ_C, м. д.: 29.6 (CH₃), 38.2 (SeCH₂), 80.8 (NC), 121.9 (C_{Py}), 122.6 (C_{Py}), 127.6 (C_{Ph}), 129.7 (C_{Ph}), 130.4 (C_{Ph}), 138.6 (C_{Ph}), 143.7 (C_{Py}), 149.3 (C_{Py}), 158.9 (NCSe, C_{Py}). Найдено, %: C 53.78;

H 4.69; Cl 11.21; N 4.81; Se 25.18. C₁₄H₁₄ClNSe. Вычислено, %: C 54.12; H 4.54; Cl 11.41; N 4.51; Se 25.42.

3-(4-Метилфенил)-2,3-дигидро[1,3]селеназоло[3,2-а]пиридин-4-ия хлорид (15). Выход 0.268 г (98%), медообразное соединение светло-желтого цвета, растворимое в воде. Спектр ЯМР ¹H (D₂O), δ, м. д.: 2.31 с (3H, CH₃), 3.76–3.81 м (1H, SeCH₂), 4.21–4.26 м (1H, SeCH₂), 6.45–6.49 м (1H, NCH), 7.27–7.37 м (4H, Ar), 7.48–7.53 м (1H, Py), 7.95–7.99 м (1H, Py), 8.09–8.13 м (1H, Py), 8.22–8.26 м (1H, Py). Спектр ЯМР ¹³C (101 МГц, D₂O), δ_C, м. д.: 20.5 (CH₃), 32.8 (SeCH₂), 76.3 (NCH), 122.8 (C_{Py}), 123.4 (C_{Py}), 128.1 (C_{Ar}), 130.4 (C_{Ar}), 131.3 (C_{Ar}), 141.1 (C_{Py}), 141.3 (C_{Ar}), 144.7 (C_{Py}), 158.9 (NCSe, Py). Найдено, %: C 53.87; H 4.37; Cl 11.62; N 4.35; Se 25.79. C₁₄H₁₄ClNSe. Вычислено, %: C 54.12; H 4.54; Cl 11.41; N 4.51; Se 25.42.

2-(Гидроксиметил)-3-фенил-2,3-дигидро[1,3]-тиазоло[3,2-а]пиридин-4-ия хлорид (16). К раствору 0.130 г (0.59 ммоль) ди(пиридин-2-ил)дисульфида в 8 мл хлористого метилена при перемешивании по каплям добавляли раствор 0.080 г (0.59 ммоль) сульфурилхлорида в 4 мл хлористого метилена. Реакционную смесь перемешивали в течение 10 мин, затем добавляли раствор 0.158 г (1.18 ммоль) коричневого спирта в 2 мл хлористого метилена и перемешивали еще 20 ч при комнатной температуре. Реакционную смесь фильтровали, растворитель удаляли на ротаторном испарителе, остаток сушили в вакууме. Выход 0.321 г (97%), медообразное соединение светло-коричневого цвета, растворимое в воде. Спектр ЯМР ¹H (D₂O), δ, м. д.: 3.95–4.04 м (2H, CH₂), 4.49–4.53 м (1H, SCH), 6.33 д (1H, NCH, ³J_{HH} 6.3 Гц), 7.40–7.42 м (2H, CH_{Ph}), 7.53–7.55 м (3H, CH_{Ph}), 7.60–7.63 м (1H, CH_{Py}), 8.04–8.06 м (1H, CH_{Py}), 8.28–8.32 м (1H, CH_{Py}), 8.35–8.37 м (1H, CH_{Py}). Спектр ЯМР ¹³C (D₂O), δ_C, м. д.: 56.2 (SCH), 61.9 (OCH₂), 77.2 (NCH), 123.7 (C_{Py}), 124.0 (C_{Py}), 127.8 (C_{Ph}), 130.3 (C_{Ph}), 131.1 (C_{Ph}), 135.1 (C_{Ph}), 142.1 (C_{Py}), 145.7 (C_{Py}), 160.2 (NCS, C_{Py}). Найдено, %: C 59.77; H 4.96; Cl 12.49; N 5.21; S 11.72. C₁₄H₁₄ClNOS. Вычислено, %: C 60.10; H 5.04; Cl 12.67; N 5.01; S 11.46.

2-(Гидроксиметил)-3-фенил-2,3-дигидро[1,3]-селеназоло[3,2-а]пиридин-4-ия хлорид (17). К раствору 0.063 г (0.20 ммоль) ди(пиридин-2-ил)-диселенид в 5 мл хлористого метилена при перемешивании по каплям добавляли раствор 0.027 г

(0.20 ммоль) сульфурилхлорида в 2 мл хлористого метилена. Реакционную смесь перемешивали в течение 10 мин, затем добавляли раствор 0.054 г (0.40 ммоль) коричневого спирта в 2 мл хлористого метилена и перемешивали еще 20 ч при комнатной температуре. Смесь фильтровали, растворитель удаляли на ротаторном испарителе, остаток сушили в вакууме. Выход 0.123 г (94%), медообразное соединение светло-желтого цвета, растворимое в воде. Спектр ЯМР ^1H (D_2O), δ , м. д.: 4.00–4.02 м (1H, SeCH), 4.14 д. д (1H, CH_2 , $^2J_{\text{HH}}$ 11.9, $^3J_{\text{HH}}$ 3.5 Гц), 4.26 д. д (1H, CH_2 , $^2J_{\text{HH}}$ 11.9, $^3J_{\text{HH}}$ 4.4 Гц), 5.01 д (1H, NCH, $^3J_{\text{HH}}$ 9.3 Гц), 7.08–7.10 м (3H, CH_{Ph}), 7.15–7.17 м (2H, CH_{Ph}), 7.66–7.67 м (1H, CH_{Py}), 7.84–7.87 м (1H, CH_{Py}), 8.06–8.10 м (1H, CH_{Py}), 8.23–8.25 м (1H, CH_{Py}). Спектр ЯМР ^{13}C (D_2O), δ_{C} , м. д.: 56.9 (SeCH), 60.5 (OCH_2), 73.5 (NCH), 124.1 (C_{Py}), 126.5 (C_{Ph}), 127.9 (C_{Ph}), 128.0 (C_{Ph}), 132.9 (C_{Py}), 139.8 (C_{Ph}), 141.7 (C_{Py}), 145.7 (C_{Py}), 158.8 (NCSe, C_{Py}). Найдено, %: C 51.19; H 4.15; Cl 11.15; N 4.52; Se 23.83. $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{ClNOSe}$. Вычислено, %: C 51.47; H 4.32; Cl 10.85; N 4.29; Se 24.17.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Ишигеев Роман Семенович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0843-4818>

Хабибуллина Альфия Галимулловна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3523-9794>

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы выражают благодарность С. В. Амосовой и В. А. Потапову (Иркутский институт химии им. А. Е. Фаворского СО РАН) за помощь в работе. Спектральные исследования проведены с использованием материально-технической базы Байкальского аналитического центра коллективного пользования СО РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Chaudhari K., Surana S., Jain P., Patel H.M. // Eur. J. Med. Chem. 2016. Vol. 124. P. 160. doi 10.1016/j.ejmech.2016.08.034
2. Sameem B., Saeedi M., Mahdavi M., Shafiee A. // Eur. J. Med. Chem. 2017. Vol. 128. P. 332. doi 10.1016/j.ejmech.2016.10.060
3. Akhtar J., Khan A.A., Ali Z., Haider R., Shahar Yar M. // Eur. J. Med. Chem. 2017. Vol. 125. P. 143. doi 10.1016/j.ejmech.2016.09.023
4. Allaka T.R., Katari N.K. in: Recent Developments in the Synthesis and Applications of Pyridines. 2023. Ch. 17. P. 605. doi 10.1016/b978-0-323-91221-1.00005-1
5. Ling Y., Hao Z.-Y., Liang D., Zhang C.-L., Liu Y.-F., Wang Y. // Drug Des. Dev. Ther. 2021. Vol. 15. P. 4289. doi 10.2147/DDDT.S329547
6. Mohammad Abu-Taweel G., Ibrahim M.M., Khan S., Al-Saidi H.M., Alshamrani M., Alhumaydhi F.A., Alharthi S.S. // Crit. Rev. Anal. Chem. 2024. Vol. 54. P. 599. doi 10.1080/10408347.2022.2089839
7. Kedarnath G., Jain V.K. // Coord. Chem. Rev. 2013. Vol. 257. P. 1409. doi 10.1016/j.ccr.2013.01.003
8. Zhang Y., Liu B., Wu X., Li R., Ning X., Liu Y., Liu Z., Ge Z., Li R., Yin Y. // Bioorg. Med. Chem. 2015. Vol. 23. P. 4815. doi 10.1016/j.bmc.2015.05.041
9. Yoon D.S., Wu S.C., Seethala R., Golla R., Nayeem A., Everlof J.G., Gordon D.A., Hamann L.G., Robl J.A. // Bioorg. Med. Chem. Lett. 2014. Vol. 24. P. 5045. doi 10.1016/j.bmcl.2014.09.012
10. Pan B.C., Chen Z.H., Piras G., Dutschman G.E., Rowe E.C., Cheng Y.C., Chu S.H. // J. Heterocycl. Chem. 1994. Vol. 31. P. 177. doi 10.1002/jhet.5570310130
11. El-Sattar N.E.A.A., Badawy E.H.K., Abdel-Hady W.H., Abo-Alkasem M.I., Mandour A.A., Ismail N.S.M. // Chem. Pharm. Bull. 2021. Vol. 69. P. 106. doi 10.1248/cpb.c20-00714
12. Литвинов В.П., Доценко В.В., Кривоколыско С.Г. Химия тиенопиридинов и родственных систем. М.: Наука, 2006. С. 174.
13. Walker K.A., Sjogren E.B., Matthews T.R. // J. Med. Chem. 1985. Vol. 28. P. 1673. doi 10.1021/jm00149a023
14. El-Emary T.I., Khalil A., El-Hag Ali G.A.M., El-Adasy A.A.A.M. // Phosphorus, Sulfur, Silicon, Relat. Elem. 2005. Vol. 180. P. 19. doi 10.1080/10426500490494778
15. El-Hag Ali G., Khalil A., Lamphon R., El-Maghraby A. // Phosphorus, Sulfur, Silicon, Relat. Elem. 2005. Vol. 180. P. 1909. doi 10.1080/104265090889620
16. Park H., Hwang K.Y., Oh K.H., Kim Y.H., Lee J.Y., Kim K. // Bioorg. Med. Chem. 2008. Vol. 16. P. 284. doi 10.1016/j.bmc.2007.09.036
17. Mahmoud N.F.H., Balamon M.G. // J. Heterocycl. Chem. 2020. Vol. 57. P. 3056. doi 10.1002/jhet.4011
18. Mohamed H.A., Ammar Y.A., Elhagali G.A.M., Eyada H.A., Aboul-Magd D.S., Ragab A. // J. Mol. Struct. 2023. Vol. 1287. P. 135671. doi 10.1016/j.molstruc.2023.135671

19. Chorell E., Pinkner J. S., Phan G., Edvinsson S., Buelens F., Remaut H., Waksman G., Hultgren S.J., Almqvist F. // *J. Med. Chem.* 2010. Vol. 53. P. 5690. doi 10.1021/jm100470
20. Al-Thebeiti M.S. // *Il Farmaco*. 2000. Vol. 55. P. 109. doi 10.1016/S0014-827X(99)00130-5
21. Борисов А.В., Мацулевич Ж.В., Османов В.К., Борисова Г.Н., Маммадова Г.З., Махаррамов А.М., Хрусталева В.Н. // *ХГС*. 2012. Т. 48. Вып. 7. С. 1180; Borisov A.V., Matsulevich Zh.V., Osmanov V.K., Borisova G.N., Mammadova G.Z., Maharramov A.M., Khrustalev V.N. // *Chem. Heterocycl. Compd.* 2012. Vol. 48. N 7. P. 1098. doi 10.1007/s10593-012-1104-1
22. Potapov V.A., Musalova M.V., Ishigeev R.S., Musalov M.V., Panov V.A., Khabibulina A.G., Amosova S.V., Bhasin K.K. // *Tetrahedron Lett.* 2016. Vol. 57. P. 5341. doi 10.1016/j.tetlet.2016.10.066
23. Potapov V.A., Ishigeev R.S., Amosova S.V., Borodina T.N. // *Tetrahedron Lett.* 2019. Vol. 60. P. 475. doi 10.1016/j.tetlet.2019.01.001
24. Potapov V.A., Ishigeev R.S., Shkurchenko I.V., Zinchenko S.V., Amosova S.V. // *Molecules*. 2020. Vol. 25. P. 376. doi 10.3390/molecules25020376
25. Ишигеев Р.С., Потапов В.А., Шкурченко И.В., Зинченко С.В., Амосова С.В. // *ХГС* 2020. Т. 56. Вып. 12. С. 1586; Ishigeev R.S., Potapov V.A., Shkurchenko I.V., Zinchenko S.V., Amosova S.V. // *Chem. Heterocycl. Compd.* 2020. Vol. 56. N 12. P. 1586. doi 10.1007/s10593-020-02853-8
26. Ишигеев Р.С., Амосова С.В., Потапов В.А. // *ЖОХ*. 2022. Т. 92. Вып. 9. С. 1480; Ishigeev R.S., Amosova S.V., Potapov V.A. // *Russ. J. Gen. Chem.* 2022. Vol. 92. N 9. P. 1720. doi 10.1134/S1070363222090146
27. Ishigeev R.S., Amosova S.V., Potapov V.A. // *Russ. J. Gen. Chem.* 2023. Vol. 93. Suppl. 1. P. S87. doi 10.1134/S1070363223140360
28. Ишигеев Р.С., Хабибулина А.Г., Потапов В.А. // *ЖОХ*. 2024. Т. 94. № 9. С. 494.
29. Smit V.A., Zefirov N.S., Bodrikov I.V., Krimer M.Z. // *Acc. Chem. Res.* 1979. Vol. 12. P. 282. doi 10.1021/ar50140a003
30. Растейкене Л., Грейчуте Д., Линькова М.Г., Кнунянц И.Л. // *Усп. хим.* 1977. Т. 46. С. 1041; Rasteykiene L., Greiciute D., Lin'kova M.G., Knunyants I.L. // *Russ. Chem. Rev.* 1977. Vol. 46. P. 548. doi 10.1070/RC1977v046n06ABEH002155
31. Abu-yousef I.A., Harpp D.N. // *Sulfur Rep.* 2003. Vol. 24. P. 255. doi 10.1080/01961770308047977
32. Denmark S.E., Vogler T. // *Chem. Eur. J.* 2009. Vol. 15. P. 11737. doi 10.1002/chem.200901377
33. Климова В.А. Основные микрометоды анализа органических соединений. М.: Химия, 1975. С. 101.
34. Hodage A.S., Prabhu C.P., Phadhis P.P., Wadawale A., Priyadarsini K.I., Jain V.K. // *J. Organomet. Chem.* 2012. Vol. 720. P. 19. doi 10.1016/j.jorganchem.2012.08.035

Regioselective Synthesis of New Fused Compounds Based on Pyridine-2-Chalcogenyl Halides, 1-Alkenes and Arylalkenes

R. S. Ishigeev^{1*} and A. G. Khabibulina¹

¹ A. E. Favorsky Irkutsk Institute of Chemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Irkutsk, 664033 Russia

*e-mail: ishigeev@irioch.irk.ru

Received January 7, 2024; revised January 7, 2025; accepted January 20, 2025

Regioselective synthesis of new fused compounds in high yields was developed based on reactions of pyridine-2-chalcogenyl halides with alkenes and arylalkenes. The reaction of pyridine-2-chalcogenyl halides with simple 1-alkenes leads to 2-alkyl-2,3-dihydro[1,3]chalcogenazolo[3,2-*a*]pyridine-4-ium halides, while reactions with arylalkenes proceed with the opposite regio direction with the formation of 3-aryl substituted derivatives.

Keywords: pyridine-2-sulphenyl halides, pyridine-2-selenyl halides, 1-alkenes, arylalkenes, regioselective synthesis

ЭКСТРАКЦИЯ ЛАНТАНИДОВ(III) БИС[N-ОКТИЛ-N-(2-ДИФЕНИЛФОСФИНИЛЭТИЛ)]АМИДОМ ДИГЛИКОЛЕВОЙ КИСЛОТЫ ИЗ АЗОТНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ

© 2024 г. А. Н. Туранов¹, В. К. Карандашев^{2,*}, Ж. П. Бурмий², К. В. Царькова³,
О. И. Артюшин⁴, Н. А. Бондаренко³

¹ Институт физики твердого тела имени Ю. А. Осипьяна
Российской академии наук, Черноголовка, 142432 Россия

² Институт проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов
Российской академии наук, Черноголовка, 142432 Россия

³ Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»,
Москва, 123182 Россия

⁴ Институт элементоорганических соединений имени А. Н. Несмеянова
Российской академии наук, Москва, 119991 Россия
*e-mail: karan@iptm.ru

Поступило в редакцию 2 ноября 2024 г.

После доработки 25 ноября 2024 г.

Принято к печати 14 декабря 2024 г.

Изучена экстракция микроколичеств лантанидов(III) из растворов HNO_3 растворами бис[N-октил-N-(2-дифенилфосфинилэтил)]амида дигликолевой кислоты $[\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{Oct})\text{C}(\text{O})\text{CH}_2]_2\text{O}$ в органических растворителях. Определена стехиометрия экстрагируемых комплексов, рассмотрено влияние строения экстрагента, природы органического разбавителя и состава водной фазы на эффективность и селективность извлечения ионов лантанидов(III) в органическую фазу.

Ключевые слова: экстракция, лантаниды(III), диамиды дигликолевой кислоты

DOI: 10.31857/S00444460X24110049, **EDN:** QXRCP

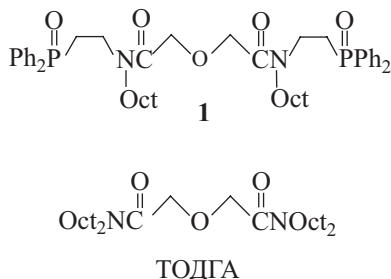
ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время при выделении и разделении актинидов и лантанидов (Ln) при глубокой переработке отработанного ядерного топлива широко используются экстракционные методы [1–5]. Высокой экстракционной способностью по отношению к Am(III) и Ln(III) в азотнокислых средах обладают диамиды дигликолевой кислоты (ДГА), в частности тетраоктилдигликольамид (ТОДГА) [6–16]. Достоинством этих соединений является высокая растворимость в предельных углеводородах, гидролитическая и радиолитическая устойчивость. Природа органического растворителя оказывает существенное

влияние на эффективность экстракции Ln(III) и актинидов дигликольамидами, а также на стехиометрию комплексов, извлекаемых в органическую фазу [7, 17]. Существенным недостатком ТОДГА является склонность его к агрегации в малополярных растворителях и образование третьей фазы при экстракции ионов металлов из азотнокислых растворов [13]. Для предотвращения этого явления используется добавка к органическому растворителю различных модификаторов, например, трибутилфосфата (ТБФ), N,N'-дигексилотанамида и других соединений [13].

Влияние строения ДГА на их экстракционную способность и селективность достаточно подробно

Схема 1.



изучено [8–12]. Установлено, что увеличение длины алкильных заместителей в молекуле ДГА приводит к существенному повышению растворимости экстрагента в органических растворителях, однако, сопровождается снижением его экстракционной способности по отношению к Am(III) и Eu(III) [7, 11]. Установлено, что при комплексообразовании с ионами Ln(III) ТОДГА действует как тридентатный лиганд [13–16].

С целью поиска более эффективных и селективных ДГА был синтезирован ряд полифункциональных соединений, содержащих два, три или четыре ди-гликольамидных фрагментов. В ряде случаев такие соединения проявляют более высокую экстракционную способность и селективность по сравнению с немодифицированными ДГА [18–22].

Другим путем модификации ДГА может быть введение в амидную часть его молекулы дополнительных функциональных групп, обладающих потенциальной возможностью к комплексообразованию с ионами металлов. В предыдущей работе синтезированы бис[N-алкил-N-(2-дифенилфосфинилэтил)]амиды дигликолевой кислоты $[\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{R})\text{C}(\text{O})\text{CH}_2]_2\text{O}$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Bu}, \text{Oct}$) и изучены их спектральные характеристики [23]. Показано, по своей экстракционной способности по отношению к Ln(III) в азотнокислых средах такие соединения существенно уступают ТОДГА при использовании дихлорэтана в качестве органического разбавителя [24].

Поскольку диамида, содержащие в своих молекулах $\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2$ группы, практически не растворяются в малополярных растворителях, в качестве растворителя может быть использован 30%-ный раствор ТБФ в *n*-додекане, широко используемый в радиохимической практике для повышения рас-

творимости фосфорорганических экстрагентов, например, карбамоилметилфосфиноксидов [25].

Цель настоящей работы – исследование влияния введения в амидную часть молекулы тетраоктилдигликольамида дополнительных координирующих групп $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2$ на экстракционную способность бис[N-октил-N-(2-дифенилфосфинилэтил)]амида дигликолевой кислоты **1** (схема 1) по отношению к ионам Ln(III) в азотнокислых средах.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Рассмотрено влияние природы органического растворителя на экстракцию Ln(III) диамидом **1** из азотнокислых растворов. При экстракции из растворов 3 моль/л HNO_3 величины D_{Ln} возрастают в ряду хлороформ < дихлорэтан < нитробензол < октанол < смесь *n*-додекана с ТБФ (объемное отношение – 70:30) (рис. 1).

Для всех исследованных растворителей наблюдается тенденция увеличения эффективности экстракции Ln(III) диамидом **1** с увеличением их атомного номера (Z). Это связано с увеличением устойчивости комплексов Ln(III) с жесткими (по Пирсону) лигандами по мере увеличения плотности заряда ионов Ln^{3+} вследствие уменьшения их ионных радиусов с возрастанием Z [26].

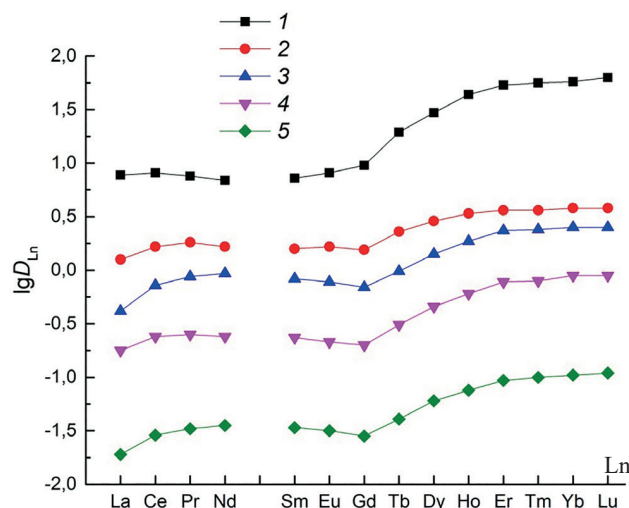


Рис. 1. Коэффициенты распределения Ln(III) при экстракции растворами 0.01 моль/л диамида **1** в *n*-додекане, содержащем 30% ТБФ (1), октанол (2), нитробензоле (3), дихлорэтано (4) и хлороформе (5) из растворов 3 моль/л HNO_3 .

Поскольку в случае использования 30%-ного раствора ТБФ в додекане в качестве растворителя наблюдается наиболее эффективная экстракция Ln(III) диамидом **1**, этот растворитель использовался в дальнейших исследованиях.

Рассмотрено влияние концентрации HNO_3 в водной фазе на изменение коэффициентов распределения Ln(III) при экстракции раствором диамида **1**. При экстракции легких Ln(III) раствором диамида **1** получена зависимость $D_{\text{Ln}}\text{--}[\text{HNO}_3]$ с максимумом (рис. 2). Такая зависимость соответствует экстракции координационно-сольватированных нитратов Ln(III) и связана с высаливающим действием ионов NO_3^- и связыванием экстрагента азотной кислотой, а также изменением коэффициентов активности нитратов Ln(III) в зависимости от концентрации HNO_3 [27]. При экстракции Nd(III)–Lu(III) можно выделить два участка на кривых зависимостей $D_{\text{Ln}}\text{--}[\text{HNO}_3]$. На первом участке увеличение концентрации HNO_3 от 0.1 до 1 моль/л сопровождается ростом D_{Ln} , а дальнейшее увеличение концентрации HNO_3 до 3 моль/л приводит к некоторому снижению величин D_{Ln} . По-видимому, в интервале концентрации HNO_3 от 0.1 до 3 моль/л при экстракции ионов Nd(III)–Lu(III), также как и La(III)–Pr(III), в форме координационно-сольватированных нитратов Ln(III) в комплексообразовании с ионами Ln(III) участвуют

преимущественно молекулы свободного экстрагента **1**. При $[\text{HNO}_3] > 3$ моль/л для Nd(III)–Lu(III) наблюдается увеличение D_{Ln} с ростом концентрации HNO_3 , что может быть связано с участием комплекса экстрагента с азотной кислотой в образовании экстрагируемых комплексов. Участие молекул азотной кислоты в образовании экстрагируемых комплексов отмечалось ранее при экстракции Am(III) и Eu(III) растворами ТОДГА из растворов HNO_3 [9].

Характер зависимостей $D_{\text{Ln}}\text{--}[\text{HNO}_3]$ при экстракции Ln(III) растворами диамида **1** и ТОДГА существенно отличаются. При экстракции легких Ln(III) раствором ТОДГА получена зависимость $D_{\text{Ln}}\text{--}[\text{HNO}_3]$ с максимумом при $[\text{HNO}_3] = 3$ моль/л (рис. 3), что соответствует экстракции этих Ln(III) по сольватному механизму в виде координационно-сольватированных нитратов. При экстракции ионов Sm(III)–Lu(III) наблюдается рост D_{Ln} с увеличением концентрации HNO_3 во всем исследованном диапазоне концентрации (рис. 3). Это может быть связано с участием комплекса ТОДГА с HNO_3 в образовании экстрагируемых комплексов.

Сопоставлена эффективность экстракции Ln(III) растворами диамидом **1** и ТОДГА из растворов HNO_3 и NH_4NO_3 . При экстракции из раствора 3 моль/л NH_4NO_3 значения D_{Ln} в системе с диамидом **1** на два порядка выше, чем в системе с ТОДГА (рис. 4).

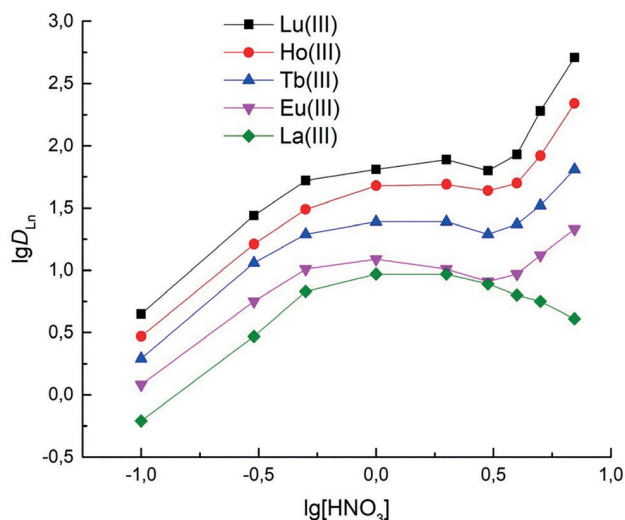


Рис. 2. Зависимость коэффициентов распределения Ln(III) от концентрации HNO_3 в водной фазе при экстракции растворами 0.01 моль/л диамида **1** в *n*-додекане, содержащем 30% ТБФ.

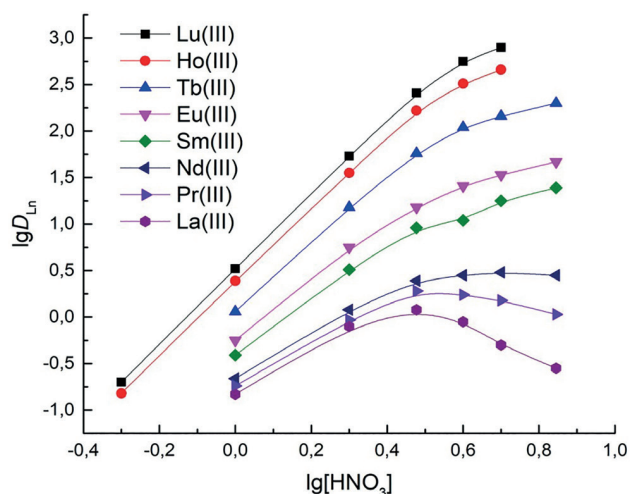


Рис. 3. Зависимость коэффициентов распределения Ln(III) от концентрации HNO_3 в водной фазе при экстракции растворами 0.01 моль/л ТОДГА в *n*-додекане, содержащем 30% ТБФ.

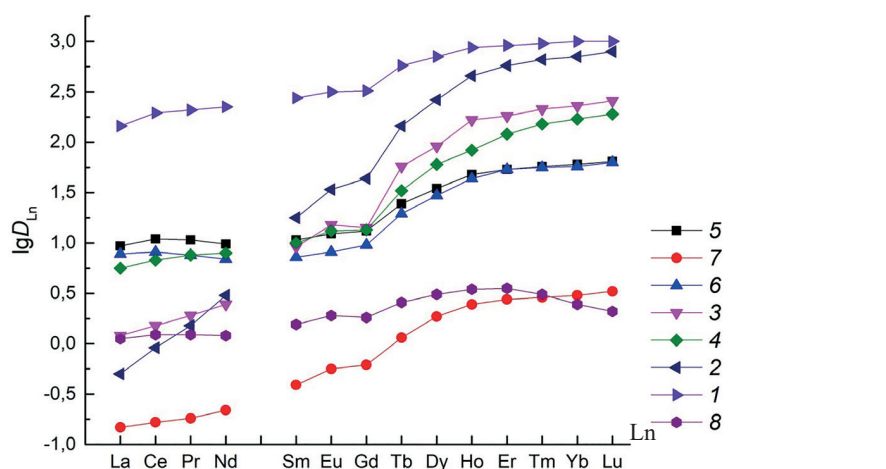


Рис. 4. Коэффициенты распределения Ln(III) при экстракции растворами 0.01 моль/л диамида **1** (1, 4–6) и ТОДГА (2, 3, 7, 8) в *n*-додекане, содержащем 30% ТБФ, из растворов 3 моль/л NH_4NO_3 (1, 8), 1 моль/л HNO_3 (5, 7), 3 моль/л HNO_3 (3, 6) и 5 моль/л HNO_3 (2, 4).

Можно предположить, что в процессе комплексообразования диамида **1** и ионов Lu(III) участвуют не только координирующие центры ДГА фрагмента, но и дополнительные фосфорильные группы. Для установления характера такой координации требуются дополнительные спектральные исследования.

Напротив, при экстракции из раствора 3 моль/л HNO_3 только ионы La(III)–Nd(III) экстрагируются диамидом **1** с более высокими значениями D_{Ln} , чем ТОДГА, а ионы Sm(III)–Lu(III) экстрагируются диамидом **1** менее эффективно, чем ТОДГА (рис. 4). Отметим, что при экстракции раствором ТОДГА различие в экстрагируемости ионов Ln(III) из кислых и нейтральных нитратных растворов, выражаемое отношением $D_{\text{Ln}}(\text{HNO}_3)/D_{\text{Ln}}(\text{NH}_4\text{NO}_3)$, возрастает с увеличением кислотности водной фазы. В ряду Ln(III) величина отношения $D_{\text{Ln}}(\text{HNO}_3)/D_{\text{Ln}}(\text{NH}_4\text{NO}_3)$ возрастает от 1.1 для La(III) до 120 для Lu(III) по мере увеличения *Z*. Это может быть связано с участием комплекса ТОДГА с HNO_3 в образовании экстрагируемых комплексов ионов Sm(III)–Lu(III).

В области концентрации HNO_3 0.1–1.5 моль/л все ионы Ln(III) экстрагируются диамидом **1** более эффективно, чем ТОДГА. В области более высокой концентрации кислоты, когда ионы Sm(III)–Lu(III) экстрагируются диамидом **1** в виде комплексов с участием молекул HNO_3 , экстракционная способность

диамида **1** по отношению к этим ионам заметно ниже по сравнению с ТОДГА (рис. 4). Можно предположить, что в процессе взаимодействия комплекса диамида **1** с HNO_3 и ионов Lu(III) участвуют только координирующие центры ДГА фрагмента его молекулы. Снижение донорной способности групп C=O лиганда **1** может быть следствием отрицательного индукционного эффекта групп $\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2$, приводящего к снижению экстракционной способности диамида **1** в кислых средах.

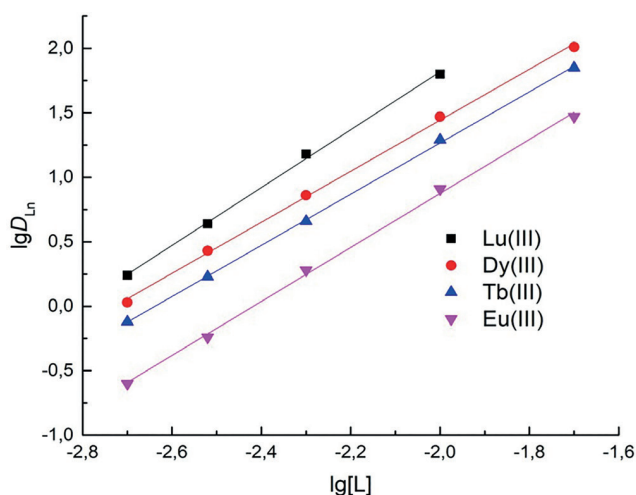


Рис. 5. Зависимость коэффициентов распределения Ln(III) от концентрации диамида **1** в *n*-додекане, содержащем 30% ТБФ, при экстракции из раствора 3 моль/л HNO_3 .

Стехиометрическое соотношение Ln(III)–диамид **1** в экстрагируемых комплексах определено методом сдвига равновесия. Полученные данные (рис. 5) показали, что диамид **1** экстрагирует ионы Ln(III) из азотнокислых растворов в форме дисольватов. Ранее было показано, что ионы Ln(III) экстрагируются растворами аналога диамида **1** – бис[N-метил-N-(2-дифенилфосфинилэтил)]амида – в дихлорэтаноле также в форме дисольватов [24].

ВЫВОДЫ

Таким образом, представленные данные показали, что введение в молекулу тетраоктилдигликольамида дополнительных координирующих групп $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2$ через амидные атомы азота приводит к увеличению экстракции Ln(III) из нейтральных и слабокислых нитратных сред при использовании смеси *n*-додекана с трибутилфосфатом в качестве растворителя.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез диамида **1** описан ранее [23]. Тетраоктилдигликольамид (ТОДГА) синтезирован по известной методике [28]. В качестве органических растворителей использовали 1,2-дихлорэтан, хлороформ, нитробензол, октанол, *n*-додекан и трибутилфосфат (Вектон) марки ХЧ или ЧДА без дополнительной очистки. Растворы экстрагентов готовили по точной навеске.

Исходные водные растворы Ln(III) готовили растворением соответствующих нитратов в воде с последующим добавлением HNO_3 и NH_4NO_3 до требуемой концентрации. Исходная концентрация ионов металлов составляла $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Контакт фаз осуществляли при комнатной температуре на аппарате для перемешивания со скоростью 60 об/мин в течение 1 ч, что достаточно для установления постоянных значений коэффициентов распределения.

Концентрацию Ln(III) в исходных и равновесных водных растворах определяли методом масс-спектрометрии с ионизацией пробы в индуктивно связанной плазме (ИСП-МС) с использованием масс-спектрометра XSeries II (Thermo Scientific, США). Содержание элементов в органической фазе определяли как разницу между концентрациями до и после экстракции. Коэффициенты распределения элементов (*D*) рассчитывали как отношение их кон-

центраций в равновесных органической и водной фазах. Погрешность определения коэффициентов распределения не превышала 10%. Концентрацию HNO_3 в равновесной водной фазе определяли потенциометрическим титрованием стандартным раствором NaOH.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Туранов Александр Николаевич, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5064-191X>

Карандашев Василий Константинович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0684-272X>

Бурмий Жанна Петровна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4195-9392>

Царькова Ксения Валерьевна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8730-0521>

Артюшин Олег Иванович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6333-5973>

Бондаренко Наталья Александровна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6704-6957>

ФИНАНСОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа проведена в рамках выполнения государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации Института физики твердого тела им. Ю. А. Осипьяна РАН, Института проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов РАН, Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» и Института элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН (№ 075-00277-24-0).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Myasoedov B.F., Kalmykov S.N. // *Mendeleev Commun.* 2015. Vol. 25. N 5. P. 319. doi 10.10016/j.mencom.2015.09.001
2. Аляпышев М.Ю., Бабаин В.А., Устынюк Ю.А. // *Усп. хим.* 2016. Т. 85. № 9. С. 943; *Alyapyshev M.Yu., Babain V.A., Ustyanyuk Yu.A.* // *Russ. Chem. Rev.* 2016. Vol. 85. N 9. P. 943. doi 10.1070/RCR4588
3. Leoncini A., Huskens J., Verboom W. // *Chem. Soc. Rev.* 2017. Vol. 46. P. 7229. doi 10.1039/C7CS00574A

4. Wilson A.M., Bailey P.J., Tasker P.A. // *Chem. Soc. Rev.* 2014. Vol. 43. N 1. P. 123. doi 10.1039/C3CS60275C
5. Matveev P.I., Borisova N.E., Andreadi N.G., Zakirova G.G., Petrov V.G., Belova E.V., Kalmykov S.N., Myasoedov B.F. // *Dalton Trans.* 2019. Vol. 48. N 8. P. 2554. doi 10.1039/C8DT04729D
6. Narita H., Yaita T., Tamura K., Tachimori S. // *Radiochim. Acta.* 1998. Vol. 81. P. 223. doi 10.1524/ract.1998.81.4.223
7. Sasaki Y., Sugo Y., Suzuki S., Tachimori S. // *Solv. Extr. Ion Exch.* 2001. Vol. 19. N 1. P. 91. doi 10.1081/SEI-100001376
8. Zhu Z.-X., Sasaki Y., Suzuki S., Kimura T. // *Anal. Chim. Acta.* 2004. Vol. 527. N 2. P. 163. doi 10.1016/j.aca.2004.09.023
9. Sasaki Y., Rapold P., Arisaka M., Hirata M., Kimura T. // *Solv. Extr. Ion Exch.* 2007. V. 25. N 2. P. 187. doi 10.1080/07366290601169345
10. Sasaki Y., Sugo Y., Morita K., Nash K.L. // *Solv. Extr. Ion Exch.* 2015. Vol. 33. N 7. P. 625. doi 10.1080/07366299.2015.1087209
11. Campbell E., Holfeltz V.E., Hall G.B., Nash K.L., Lumetta G.J., Levitskaia T.G. // *Solv. Extr. Ion Exch.* 2018. Vol. 36. N 4. P. 331. doi 10.1080/07366299.2018.1447261
12. Ansari S.A., Mohapatra P.K., Leoncini A., Ali S.M., Singhadeb A., Huskens J., Verboom W. // *Dalton Trans.* 2017. Vol. 46. N 47. P. 16541. doi 10.1039/C7DT03831C
13. Ansari S.A., Pathak P.N., Mohapatra P.K., Manchanda V.K. // *Chem. Rev.* 2012. Vol. 112. N 3. P. 1751. doi 10.1021/cr200002f
14. Peroutka A.A., Galley S.S., Shafer J.C. // *Coord. Chem. Rev.* 2023. Vol. 482. P. 215071. doi 10.1016/j.ccr.2023.215071
15. Chen Z., Yang X., Song L., Wang X., Xiao Q., Feng Q., Ding S. // *Inorg. Chim. Acta.* 2020. Vol. 513. P. 119928. doi 10.1016/j.ica.2020.119928
16. Antonio M.R., McAlister D.R., Horwitz E.P. // *Dalton Trans.* 2015. Vol. 44. N 2. P. 515. doi 10.1039/C4DT01775G
17. Sharov V.E., Kostikova G.V., Grigoriev M.S., Fedoseev A.A. // *Polyhedron* 2023. Vol. 244. P. 116590. doi 10.1016/j.poly.2023.116590
18. Ren P., Wang C.Z., Tao W.Q., Yang X., Yang S., Yuan L., Chai Z., Shi W. // *Inorg. Chem.* 2020. Vol. 59. N 19. P. 14218. doi 10.1021/acs.inorgchem.0c02011
19. Su D., Huang H., Huang S., Liu N., Ding S. // *Sep. Sci. Technol.* 2015. Vol. 50. P. 1384 doi 10.1080/01496395.2014.978465
20. Mohapatra P.K., Iqbal M., Raut D.R., Verboom W., Huskens J., Godbole S.V. // *Dalton Trans.* 2012. V. 41. N 2. P. 360. doi 10.1039/C1DT11561H
21. Ansari S.A., Mohapatra P.K., Leonchini A., Mohapatra P.K., Huskens J., Verboom W. // *Dalton Trans.* 2018. Vol. 47. N 38. P. 13631. doi 10.1039/C8DT02750A
22. Ansari S.A., Leonchini A., Mohapatra P.K., Huskens J., Verboom W. // *Sep. Pur. Technol.* 2017. Vol. 187. P. 110. doi 10.1016/j.seppur.2017.06.028
23. Бондаренко Н.А., Царькова К.В., Белусь С.К., Артюшин О.И., Перегудов А.С. // *ЖОХ.* 2021. Т. 91. Вып. 2. С. 221; Bondarenko N.A., Tcarkova K.V., Belus' S.K., Artyushin O.I., Peregudov A.S. // *Russ. J. Gen. Chem.* 2021. Vol. 91. N 2. P. 181. doi 10.1134/S1070363221020055
24. Туранов А.Н., Карандашев В.К., Хвостиков В.А., Царькова К.В., Шарова Е.В., Артюшин О.И., Бондаренко Н.А. // *ЖНХ.* 2022. Т. 67. № 12. С. 1834; Turanov A.N., Karandashev V.K., Khvostikov V.A., Tcarkova K.V., Sharova E.V., Artyushin O.I., Bondarenko N.A. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2022. Vol. 67. N 12. P. 2045. doi 10.1134/S0036023622601416
25. Horwitz E.P., Kalina D.G., Diamond H., Vandegrift G., Schulz W.W. // *Solv. Extr. Ion Exch.* 1985. Vol. 3. N 1–2. P. 75. doi 10.1080/07366298508918504
26. Nash K.L., Jensen M.P. // *Sep. Sci. Technol.* 2001. Vol. 36. N 5–6. P. 1257. doi 10.1081/SS100103649
27. Розен А.М., Крупнов Б.В. // *Усп. хим.* 1996. Т. 65. № 11. С. 1052; Rozen A.M., Krupnov B.V. // *Rus. Chem. Rev.* 1996. Vol. 65. N 11. P. 973. doi 10.1070/RC1996v-065n11ABEH000241
28. Sasaki Y., Choppin G.R. // *Anal. Sci.* 1996. Vol. 12. P. 225. doi 10.2116/analsci.12.225

Extraction of Lanthanides(III) with of Bis[N-octyl-N-(2-diphenylphosphinylethyl)]amide of Diglycolic Acid from Nitric Acid Solutions

A. N. Turanov¹, V. K. Karandashev^{2,*}, Zh. P. Burmii², K. V. Tcarkova³,
O. I. Artyushin⁴, and N. A. Bondarenko³

¹ Yu. A. Osipyan Institute of Solid State Physics, Russian Academy of Sciences,
Chernogolovka, 142432 Russia

² Institute of Microelectronics Technology and High Purity Materials, Russian Academy of Sciences,
Chernogolovka, 142432 Russia

³ National Research Centre "Kurchatov Institute",
Moscow, 123182 Russia

⁴ A. N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences,
Moscow, 119991 Russia
*e-mail: karan@iptm.ru

Received November 2, 2024; revised November 25, 2024; accepted December 14, 2024

Extraction of microquantities of lanthanides(III) from HNO₃ solutions with solutions of bis[N-octyl-N-(2-diphenylphosphinylethyl)]amide of diglycolic acid [Ph₂P(O)CH₂CH₂N(Oct)C(O)CH₂]₂O in organic solvents was studied. Stoichiometry of extracted complexes was determined, influence of extractant structure, nature of organic diluent and composition of aqueous phase on efficiency and selectivity of extraction of lanthanide(III) ions into organic phase was considered. It was shown that modification of diglycolamides by introduction of additional coordinating groups CH₂CH₂P(O)Ph₂ into their molecule via amide nitrogen atom leads to increase of extraction of lanthanides(III) from neutral and weakly acidic nitrate media when using a mixture of *n*-dodecane with tributylphosphate as a solvent.

Keywords: extraction, lanthanides(III), diglycolamides

ТЕРМОЛИЗ СМЕСИ ТЕТРАММИНПАЛЛАДОХЛОРИДА И ГЕПТАМОЛИБДАТА АММОНИЯ В ИНЕРТНОЙ АТМОСФЕРЕ

© 2024 г. Е. В. Фесик^{1,2,*}, Е. В. Гусева³

¹ МИРЭА – Российский технологический университет, Москва, 119571 Россия

² Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева, Москва, 125047 Россия

³ Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, 420111 Россия

*e-mail: 1707-fesik@mail.ru

Поступило в редакцию 17 октября 2024 г.

После доработки 23 декабря 2024 г.

Принято к печати 25 декабря 2024 г.

Представлены результаты термолитиза смеси $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ и $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Методами термогравиметрии, дифференциальной сканирующей калориметрии и масс-спектрометрии в инертной атмосфере (Ar) в интервале температур 50–550°C установлены диапазоны образования промежуточных продуктов взаимодействия смеси и проведена их идентификация. Методом рентгенофазового анализа идентифицированы промежуточные и конечные продукты термолитиза. Последний представлен двумя фазами: твердым раствором $\text{Pd}_{1-x}\text{Mo}_x$ ($a = 3.8941 \text{ \AA}$) и MoO_3 . Показано, что присутствие иона $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ в смеси индуцирует восстановление ионов $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$. Восстановителями является аммиак *in situ nascendi* и палладий. Образование твердого раствора проходит через образование металлических фаз – палладия и молибдена.

Ключевые слова: палладий, молибден, термолитиз, твердые растворы

DOI: 10.31857/S0044460X24110055, **EDN:** QXQMPJ

ВВЕДЕНИЕ

Совместное выделение двух или нескольких металлов с образованием металлических сплавов представляет как теоретический, так и практический интерес [1]. Актуальной задачей современного материаловедения является получение однофазных биметаллических сплавов как компонентов каталитических материалов. Их синтез включает в себя различные методики, схемы и оригинальные синтезы, способствующие получению новых высокоэффективных катализаторов [1, 2].

Биметаллические порошки на основе благородных металлов являются основными компонентами гетерогенного катализа, основанного на комбинированном действии различных металлов в химическом превращении [3, 4], где благородные металлы

являются активными участниками, а неблагородные, взаимодействуя с ними, изменяют свойства поверхности, улучшая каталитическую активность и повышая селективность и др. [5].

Катализаторы типа Pd–Mo рассматриваются в литературе для многих реакций, имеющих практическое значение [6–12], например, удаление NO_x в автомобильных выхлопах [13]. Так, Ганди с сотр. [14] были одними из первых, кто использовал молибден в качестве промотирующего компонента в автомобильных трехкомпонентных катализаторах [15, 16].

По нашему мнению, наиболее простым и надежным методом получения биметаллических сплавов на основе палладия как составляющих катализатора является термолитиз соответствующих соединений-предшественников.

Термолиз индивидуального $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ на воздухе или в инертной атмосфере завершается образованием металлического палладия [17]. В отношении термического разложения различных молибдатов аммония, полного согласия в описании стадийности и промежуточных продуктов, образующихся при их разложении, еще не достигнуто. В литературе имеются некоторые расхождения относительно промежуточных продуктов, образующихся при термическом превращении $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, которое протекает в несколько стадий. Многие авторы отмечают, что при высоких температурах в присутствии образующихся оксидов, выделяющийся аммиак может окисляться [18–21].

Изучая термолиз двойной комплексной соли $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{MoO}_4$ в инертной атмосфере (He) и водородсодержащей (43 об% H_2 + 57 об% He) смеси Губанов с сотр. [22], показали, что соединение термически устойчиво до 170 и 106°C соответственно. В инертной атмосфере в интервале температур 369–403°C образуется смесь MoO_2 и мелкодисперсного палладия, в водородсодержащей смеси в интервале 153–411°C диоксид молибдена восстанавливается водородом до металла с образованием твердого раствора $\text{Pd}_{1-x}\text{Mo}_x$.

Ранее мы показали [23–25], что продукт взаимодействия смеси $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ – $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ (Pt:Mo = 12:7) в атмосфере аргона при 550°C представлен единственной фазой – твердым раствором Pt_xMo_y , [25]. Настоящая работа является продолжением наших систематических исследований взаимодействия комплексных аммиаков палладия(II)/платины(II) с аммонийными солями оксометаллатов элементов IVB группы. Цель ее – изучение термолиза смеси $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ и $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Pd:Mo = 12:7)¹, анализ продуктов для установления возможности восстановления гептамолибдат-иона в присутствии ионов $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ в инертной атмосфере.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для уточнения информации по термолизу $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в аргоне нами были получены собственные данные в интервале температур от 50

до 550°C. На рис. 1 приведены термограмма рассматриваемого соединения и масс-спектры продуктов газовой фазы при нагревании в атмосфере аргона до 550°C.

Термогравиметрический анализ (ТГА) показал три хорошо разделенные стадии уменьшения массы с минимумами на кривой ДТГ (213.3, 241.1, 302.9°C), сопровождающиеся эндотермическими эффектами, отмеченными на кривой ДСК практически при тех же температурах (217.6, 244.6, 306.3°C). Слабый экзотермический эффект без потери масс зафиксирован при 307°C (рис. 1а).

На первой стадии термолиза (50–230°C) убыль массы составляет 5.5% (вычислено $\Delta m_{\text{теор}} = 5.7\%$), что соответствует удалению двух молекул воды и двух молекул аммиака, присутствие которых в продуктах газовой фазы подтверждается данными масс-спектрометрии (рис. 1б). Следовательно, процесс дегидратации $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в инертной атмосфере протекает одновременно с началом термодеструкции и начинается при температуре выше 200°C.

На второй стадии термолиза (230–300°C) процессы дегидратации и деструкции продолжают с эндотермическим характером и имеют максимум на кривой ДСК при 244.4°C. Потеря массы на данной стадии составляет 2.5% (вычислено $\Delta m_{\text{теор}} = 2.8\%$) и соответствует удалению молекул воды и аммиака, сигналы которых зафиксированы в указанном интервале температур (рис. 1б).

Третья стадия термолиза (300–550°C) на кривой ДСК описывается мощным эндотермическим эффектом с максимумом при 302.9°C и незначительным экзотермическим эффектом при 307°C, отвечающим полной термодеструкции $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Согласно данным масс-спектрометрии, на данной стадии фиксируется максимальное количество продуктов газовой фазы (рис. 1б), при этом теряется 7.7% исходной массы ($\Delta m_{\text{теор}} = 7.7\%$), что соответствует удалению 2.5 молекул воды и 3 молекул аммиака.

Вероятно, экзотермический эффект может быть связан с процессами формирования и частичного восстановления оксидов молибдена, выделяющимся аммиаком по уравнению (1):



¹ Соотношение металлов в смеси Pd:Mo/Pt:Mo = 12:7 соответствует 63:37 ат%, поскольку максимальная растворимость молибдена в палладии – 39 ат%, в платине – 40 ат% [16].

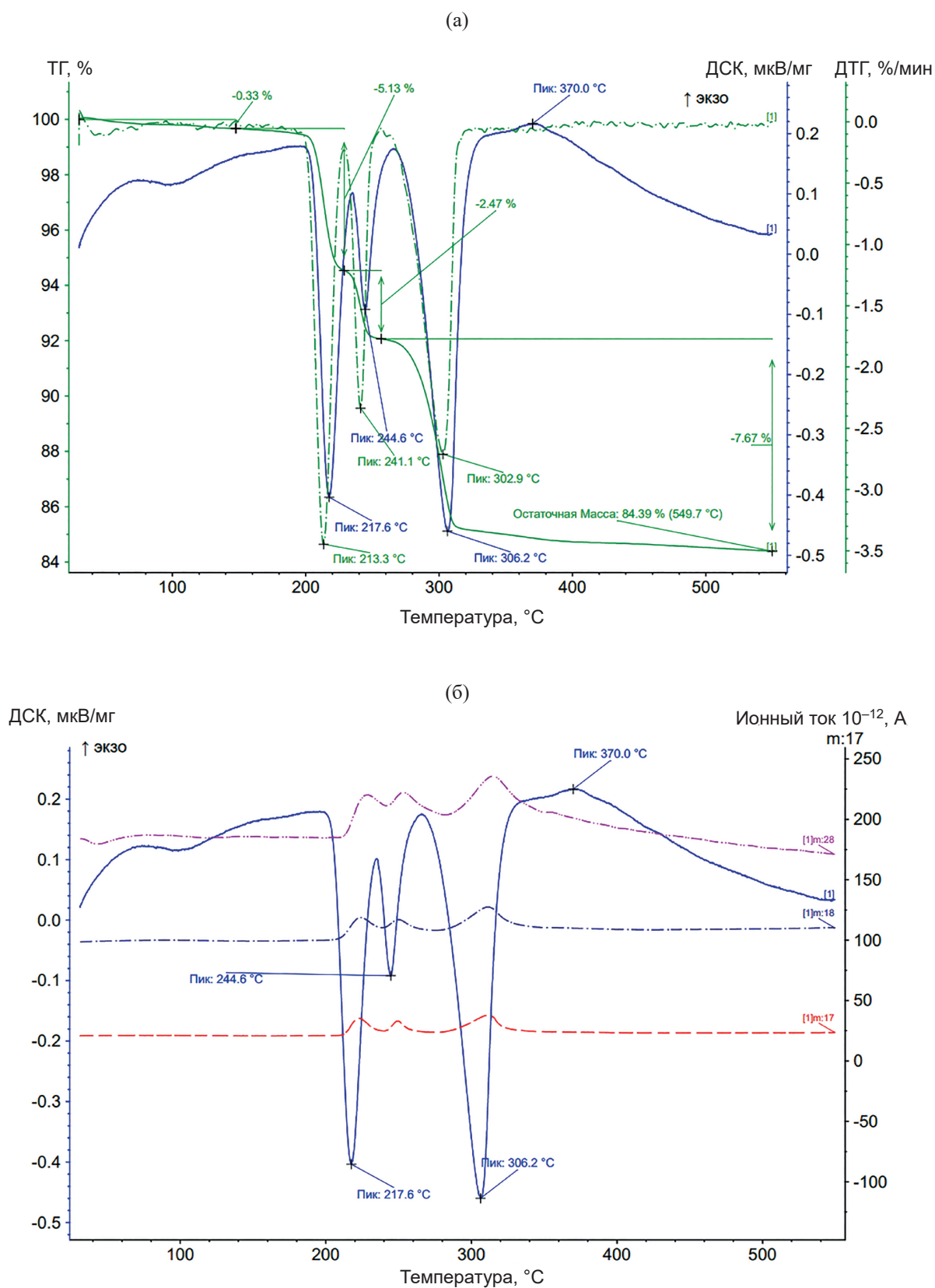
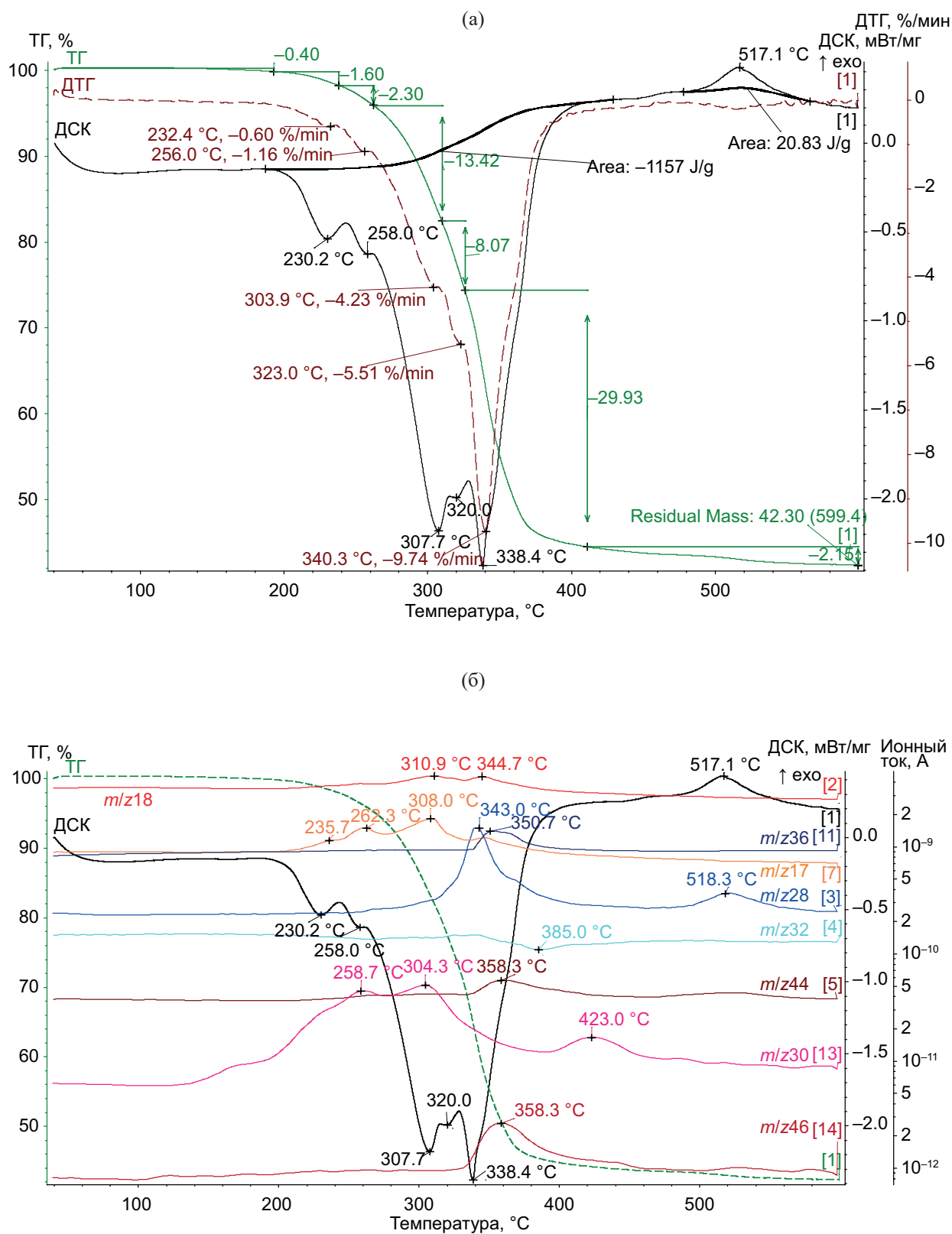


Рис. 1. Термограмма $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в атмосфере аргона (а) и масс-спектры образующейся газовой фазы (б).



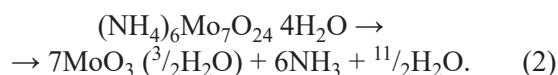
Эти два предположения подтверждаются появлением сигнала азота ($m/z = 28$) в масс-спектре, которое наблюдалось уже при 213.3°C. Образование азота может свидетельствовать о том, что самовосстановление $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ не связано ни с одной из трех стадий, а «размазано» по всему температурному диапазону.

Общая потеря массы составила 15.6% ($\Delta m_{\text{теор}} = 16.2\%$). Масса твердого остатка – 84.4% ($\Delta m_{\text{теор}} = 83.8\%$). Содержание молибдена в $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ – 54.4%. Остаточная масса в пересчете на MoO_3 составляет 81.6%. По данным термического анализа, брутто-формула твердого продукта может быть представлена формулой $\text{Mo}_7\text{O}_{22.5}\text{H}_3$ ($\text{MoO}_3 \cdot 3/2\text{H}_2\text{O}$). Экспериментальное значение массы твердого остатка (84.3%) несколько больше, чем вычисленное для MoO_3 (81.6%), вероятно, температуры 550°C недостаточно для полного удаления воды. По данным РФА, конечный твердый продукт термолитиза при 550°C представлен единственной фазой – MoO_3 (ICDD 05-0508).

Принимая во внимание, что влияние кристаллической структуры и реакционной среды на процессы удаления аммиака и дегидратации $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ осложняется полиморфным фазовым превращением, характерным для аммонийных солей, стадии удаления NH_3 и H_2O в общем случае обратимы.

Однако при высоких температурах особенно в присутствии образующихся оксидов молибдена часть NH_3 может окисляться, поэтому конечный состав образующихся летучих соединений может зависеть от эффективного контакта между газообразными и твердыми продуктами в ходе реакции.

Термолиз $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в аргоне до 550°C в настоящей работе можно описать общим уравнением реакции (2):



Термолиз смеси $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2 - (\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ ($\text{Pd}:\text{Mo} = 12:7$ или 63:37 ат%) в атмосфере аргона в интервале температур 50–600°C протекает в шесть стадий, сопровождающихся эндо- (230, 258, 307, 320, 338°C) и экзотермическим (370°C) эффектами (рис. 2). Отметим, что для смеси $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2 - (\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ ($\text{Pt}:\text{Mo} = 12:7$) мы наблюдали только эндоэффекты [25].

Термическое превращение смеси $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2 - (\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ начинается после 200°C, также как и в случае $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2 - (\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$, что связано с термической устойчивостью $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. В табл. 1 приведены данные термического анализа

Таблица 1. Данные термического анализа смеси $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2 - (\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ ($\text{Pd}:\text{Mo} = 12:7$) и предполагаемые брутто-составы промежуточных твердых продуктов и газовой фазы.

№ стадии	$T, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{эф}}, ^\circ\text{C}$		$\Delta m, \%$		$m/\text{формула}$	Брутто-формула	
		ДТГ	ДСК	эксп.	выч.		газовая фаза	твердая фаза
1	190–260	–232 –256	–230 –258	4.3	4.5	17/ NH_3 18/ H_2O	8 NH_3 3 H_2O	$\text{Pd}_{12}\text{Mo}_7\text{H}_{146}\text{N}_{46}\text{O}_{25}\text{Cl}_{24}$
2	260–330	–304 –232	–307 –320	21.5	21.5	17/ NH_3 18/ H_2O 28/ N_2	26 NH_3 16 H_2O 6 N_2	$\text{Pd}_{12}\text{Mo}_7\text{H}_{36}\text{N}_8\text{O}_9\text{Cl}_{24}$
$\Sigma\Delta m_{1-2}$				25.8	26.0			
3	330–400	–340	–338	29.9	24.0	18/ H_2O 28/ N_2 36/ HCl	6 H_2O N_2 24 HCl	$\text{Pd}_{12}\text{Mo}_7\text{N}_6\text{O}_3$
$\Sigma\Delta m_{2-3}$				55.7	50.0			
4	400–600	–	517	2.1	2.0	28/ N_2	3 N_2	$\text{Pd}_{12}\text{Mo}_7\text{O}_3$
$\Sigma\Delta m_{3-4}$				57.8	52.0			
Масса твердого остатка				42.2	48.0			

смеси $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2-(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ ($\text{Pd}:\text{Mo} = 12:7$) и предполагаемые брутто-составы промежуточных продуктов газовой и твердой фазы.

Незначительная потеря массы 4.3% ($\Delta m_{\text{выч}} = 4.5\%$), соответствующая удалению 8 молекул аммиака и 3 молекул воды, наблюдается на кривой ДТГ при 232 и 256°C и сопровождается двумя эндоэффектами на кривой ДСК с минимумами при 230 и 258°C соответственно. Эти данные указывают на сложный двухступенчатый характер процесса, что подтверждается сложным профилем пиков на кривой ДТГ.

Далее в интервале температур 260–330°C на кривой ТГ наблюдается резкая потеря массы 21.5% ($\Delta m_{\text{выч}} = 21.5\%$), соответствующая удалению 26 молекул аммиака, 16 молекул воды и 6 молекул азота и сопровождающаяся сопряженным эндоэффектом с двумя температурными минимумами (307, 320°C).

В температурном интервале 330–400°C на кривой ДСК фиксируется интенсивный эндотермический эффект с минимумом при 338°C, сопровождающийся высокой (5.51%/мин) скоростью потери исходной массы с минимумом при 340°C на кривой ТГ. Потеря составляет 29.9% ($\Delta m_{\text{выч}} = 24.0\%$) и соответствует удалению 24 молекул HCl , 6 молекул воды и молекулы азота. Появление этих сигналов в спектрах продуктов газовой фазы может указывать на преимущественное разложение соли палладия и его полное восстановление на этой стадии ($\Delta H = 433.5 \pm 13$ Дж/г). Суммарная потеря массы на второй и третьей стадиях составляет 55.7% ($\Delta m_{\text{выч}} = 50\%$) и сопровождается поглощением большого количества тепла ($\Delta H = 1157$ Дж/г). Такой большой тепловой эффект может быть связан с образованием новых связей и продуктов в твердой и газовой фазе.

В рассматриваемом температурном диапазоне в газовой фазе фиксируются сигналы оксидов азота NO ($m/z = 30$), N_2O ($m/z = 44$) и NO_2 ($m/z = 46$), появление которых, возможно, связано с окислением выделяющегося аммиака в газовой фазе следовыми количествами кислорода в аргоне. На участие кислорода в протекающих процессах указывает и снижение значений ионного тока в масс-спектре для частицы с $m/z = 32$ в этом же температурном диапазоне.

На заключительной стадии в интервале 400–600°C наблюдается выделение незначительного количества тепла ($\Delta H = -20.83$ Дж/г), что отмечено пиком с

максимумом при 517°C на кривой ДСК и незначительным уменьшением массы на 2.1% ($\Delta m_{\text{выч}} = 2.0\%$), соответствующим удалению 3 молекул азота, присутствие которого в продуктах газовой фазы указывает на продолжающееся восстановление в процессе термолiza.

Общая потеря массы образца составляет 57.8% ($\Delta m_{\text{выч}} = 52.0\%$), масса твердого остатка – 42.2% ($\Delta m_{\text{выч}} = 48.0\%$). Содержание металлов в смеси составляет 46.5%. По данным термического анализа, брутто-состав конечного твердого продукта можно представить брутто-формулой $\text{Pd}_{12}\text{Mo}_7\text{O}_3$, которую можно выразить составом $12\text{Pd} + 6\text{Mo} + \text{MoO}_3$. Меньшее значение экспериментальной массы остатка по сравнению с вычисленным может быть связано с частичным переходом MoO_3 в газовую фазу, поскольку при температурах выше 500°C, по данным Gmelin, начинается его возгонка [26].

По данным РФА продуктов термолiza смеси $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2-(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ ($\text{Pd}:\text{Mo} = 12:7$), промежуточный твердый продукт при 230°C представлен двумя фазами – $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_4\text{O}_{13}$ и *trans*- $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$, тогда как в смеси $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2-(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ в указанном температурном интервале мы также наблюдали деструкцию с удалением воды и аммиака, но, к сожалению, состав твердого продукта определить не удалось [25].

Интересно отметить, что продукт, полученный при 256°C, по данным РФА, представлен тремя фазами: $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_4\text{O}_{13}$, $\text{Pd}_{1-x}\text{Mo}_x$ и Mo . Присутствие последнего не противоречит данным работ [27, 28], в которых показано, что при повышении температуры немного выше 200°C в присутствии аммиака MoO_3 может частично восстанавливаться до MoO_2 и Mo . Следует отметить, что сигналы азота ($m/z = 28$) в масс-спектрах продуктов газовой фазы при термолize $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ мы наблюдали во всем температурном диапазоне, тогда как в случае смеси $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2-(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ они появились только при температуре выше 250°C. Это может указывать на процессы восстановления молибдена выделяющимся аммиаком в присутствии иона $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$.

Полученные при 307 и 320°C промежуточные твердые продукты представлены аморфными фазами оксидов молибдена и твердым раствором $\text{Pd}_{1-x}\text{Mo}_x$. Отметим, что в смеси $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2-(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ продукт, полученный при 278°C, содержит одну

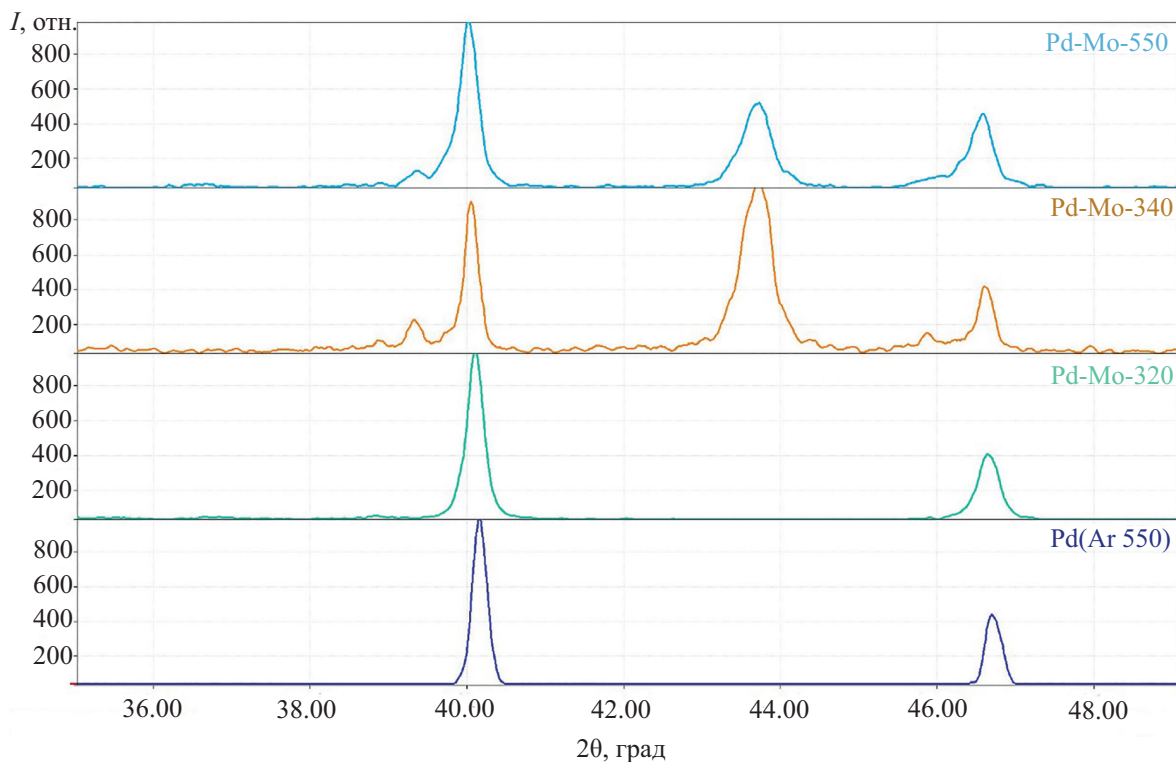


Рис. 3. Данные РФА палладия и продуктов термоллиза смеси $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2-(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ (Pd:Mo = 12:7).

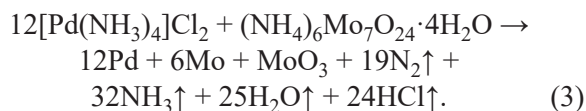
фазу – твердый раствор $\text{Pt}_{1-x}\text{Mo}_x$. Промежуточный твердый продукт, полученный при 340°C, представлен двумя фазами – твердым раствором $\text{Pd}_{1-x}\text{Mo}_x$ и MoO_3 .

По данным РФА, конечный твердый продукт, полученный в аргоне при 550°C, представлен двумя фазами – твердым раствором $\text{Pd}_{1-x}\text{Mo}_x$ ($a = 3.8941 \text{ \AA}$) и MoO_3 , что хорошо согласуется с данными термического анализа, тогда как в смеси с платиной продукт представлен только твердым продуктом – $\text{Pt}_{1-x}\text{Mo}_x$.

На рис. 3 представлено наложение дифракционных спектров палладия, полученного нами в ходе термического разложения исходного $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$, и промежуточных продуктов термоллиза смеси $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2-(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ (Pd:Mo = 12:7) при разных температурах.

Смещение пиков в сторону меньших углов свидетельствует об увеличении параметра элементарной ячейки согласно правилу Вегарда, так как атомный радиус Mo ($r = 139 \text{ пм}$) больше радиуса Pd ($r = 137 \text{ пм}$), что согласуется с литературными данными для систем Pd–Mo [12, 29]. Это также

может указывать на то, что в процессе термоллиза смеси часть молибдена восстанавливается, образуя твердый раствор на основе палладия. Молибден, не вошедший в состав твердого раствора, присутствует в продуктах в виде оксида молибдена. Следовательно, по результатам проведенных исследований, процесс термоллиза смеси $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2-(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ (Pd:Mo = 12:7) в твердой фазе в инертной атмосфере в интервале температур от 50 до 550°C может быть описан уравнением (3):



ВЫВОДЫ

Подводя итоги, можно сказать, что при термоллизе индивидуального $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в инертной атмосфере может иметь место незначительное самовосстановление, на что указывает присутствие азота

($m/z = 28$) в масс-спектре продуктов газовой фазы во всем температурном диапазоне, однако, по данным РФА, процесс заканчивается образованием MoO_3 .

При термоллизе смесей $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2/[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ и $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ ($\text{Pd}/\text{Pt}:\text{Mo} = 12:7$) в атмосфере аргона имеет место восстановление ионов $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ в присутствии $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}/[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, которые индуцируют² [30] восстановление ионов $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ аммиаком *in statu nascendi* и образующимся палладием/платиной при относительно невысоких температурах, что способствует образованию биметаллической фазы. Конечный твердый продукт термоллиза смеси $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2/[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ и $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ ($\text{Pd}/\text{Pt}:\text{Mo} = 12:7$) представлен твердым раствором $\text{Pd}_{1-x}\text{Mo}_x$ и MoO_3 , тогда как продукт смеси термоллиза $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2/[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ и $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ ($\text{Pt}:\text{Mo} = 12:7$) представлен единственной фазой – Pt_xMo_y .

Одинаковые продукты в твердой ($\text{Pd}_{1-x}\text{Mo}_x$ и Pt_xMo_y) и газовой фазе (NH_3 , H_2O , HCl и N_2) указывают на аналогию протекания реакции смесей $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2-[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ с $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_6\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Присутствие в продуктах газовой фазы азота ($m/z = 28$) может означать, что при взаимодействии смесей $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2/[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ с $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_6\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ имеет место процесс восстановления металлов, на что указывает формирование биметаллических твердых растворов, содержащих благородный и неблагородный металлы. В качестве восстановителя выступает аммиак *in statu nascendi*, первоначально инициирующий восстановление палладия/платины, которые далее в присутствии аммиака индуцируют восстановление ионов $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ с образованием биметаллического сплава, т. е. восстановление неблагородного тугоплавкого металла облегчается присутствием благородного металла.

Присутствие MoO_3 в конечном продукте, можно объяснить некоторой незавершенностью процесса восстановления иона $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ иона, поскольку он сопряжен с диффузионными затруднениями и протекает не на всю глубину зерна.

Полученные результаты могут быть положены в основу приготовления биметаллических мате-

риалов, например, гетерогенных катализаторов на основе палладия, которые применяются в неорганических и органических реакциях в химической промышленности.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных соединений использовали $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$, синтезированный из дихлорида палладия ($\text{Pd} = 59.903\%$, ТУ 2625-058-00196533-2002, ОАО «Красцветмет» им. В. Н. Гулидова) по методике [31] и коммерческий препарат $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (ЧДА, ГОСТ 3665-78, Реахим). Смесью гомогенизировали в выпарительной чашке и сушили до постоянной массы при температуре 100–110°C.

Термический анализ выполняли на приборе синхронного термического анализа STA 449C Jupiter (NETZSCH), совмещенном с масс-спектрометром QMS 403 C Aeolos. Навеску смеси помещали в корундовый тигель и нагревали со скоростью 10 град/мин в токе аргона (40 мл/мин). Точечные эксперименты для получения твердых промежуточных продуктов при температурах, соответствующих эндо- и экзоэффектам на термограммах, и изучение фазового и химического состава проводили в проточном кварцевом реакторе при скорости нагрева 10 град/мин в токе аргона 40 мл/мин.

Фазовый состав полученных образцов при различных температурах снимали на порошковом дифрактометре ARL X'TRA (Termo Fisher Scientific, США) с использованием монохроматического излучения CuK_{α} с длиной волны 1.54056 Å и линейной коррекцией длины волны 1.54433 Å (сканирование с шагом 2°, время набора импульсов – 3 с, интервал углов $2\theta = 5-80^\circ$). Для идентификации образовавшихся фаз проводили рентгенофазовый анализ с использованием автоматизированной базы данных PCPDFWIN PDF2. Параметры элементарной ячейки уточняли с помощью программы DICVOL04 [33].

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования Российского технологического университета МИРЭА, получившего поддержку Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках соглашения № 075-15-2021-689 от 01.09.2021 г.

² Метод восстановления, индуцированный благородными металлами (NMIR).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликтов интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Эллерт О.Г., Цодиков М.В., Николаев С.А., Новоторцев В.М. // Усп. хим. 2014. Т. 83. № 8. С. 718; Ellert O.G., Tsodikov M.V., Nikolaev S.A., Novotortsev V.M. // Russ. Chem. Rev. 2014. Vol. 83. N 8. P. 718. doi 10.1070/RC2014v083n08ABEH004432
2. Buchwalter P., Rosé J., Braunstein P. // Chem. Rev. 2015. Vol. 115. P. 28. doi 10.1021/cr500208k
3. Tang Y., Wei Y., Wang Z., Zhang S., Li Y., Nguyen L., Li Y., Zhou Y., Shen W., Tao F.F., Hu P. // J. Am. Chem. Soc. 2019. Vol. 141. P. 7283. doi 10.1021/jacs.8b10910
4. Tang Y., Zhang S., Rawal T.B., Nguyen L., Iwasawa Y., Acharya S.R., Liu J., Hong S., Rahman T.S., Tao F. // Nano Lett. 2020. Vol. 20. P. 6255. doi 10.1021/acs.nanolett.0c00852
5. Sankar M., Dimitratos N., Miedziak P.J., Wells P.P., Kieley C.J., Hutchings G.J. // Chem. Soc. Rev. 2012. V. 41. P. 8099. doi 10.1039/C2CS35296F
6. Han M., Zhang X., Fan J., Zhao S., Lu L., Xu D., Dai Z. // Chem. Cat. Chem. 2020. P. 1. doi 10.1002/cctc.202000443
7. Gupta P., Toksha B., Ruhaman M. // Chem. Rec. 2024. Vol. 24. P. e202300295. doi 10.1002/tcr.202300295
8. Dylla A.G., Stevenson K.J. // ECS Trans. 2010. Vol. 33. N 1. P. 1809. doi 10.1149/1.3484670
9. Cao C., Yang G., Song W., Ju X., Hu Q., Yao J. // J. Power Sour. 2014. Vol. 272. P. 1030. doi 10.1016/j.jpowsour.2014.09.049
10. Dallago R.M., Baibich I.M. // J. Braz. Chem. Soc. 2009. Vol. 20. N 5. 873. doi 10.1590/S0103-50532009000500011
11. Kakati N., Maiti J., H. Lee S., Yoon Y.S. // Inter. J. Hydr. Energ. 2012. Vol. 37. N 24. P. 19055. doi 10.1016/j.ijhydene.2012.09.083
12. Fathirad F., Mostafavi A., Afzali D. // Inter. J. Hydr. Energ. 2017. Vol. 42. N 5. P. 3215. doi 10.1016/j.ijhydene.2016.09.138
13. Tonetto G.M., Ferreira M.L., Damiani D.E. // J. Mol. Catal. (A). 2003. Vol. 193. N 1–2. P. 121. doi 10.1016/s1381-1169(02)00444-2
14. Gandhi H., Yao H., Stepien H. // ACS Symp. Ser. 1982. N 178. P. 143.
15. Cockeram B.V. // Metallurg. Mater. Trans. (A). 2005. Vol. 36. N 7. P. 1777. doi 10.1007/s11661-005-0042-2
16. Majumdar S., Sharma I., Samajdar I., Bhargava P. // Metall Mater Trans. 2008. Vol. 39. N 3. P. 431. doi 10.1007/s11663-008-9152-8
17. Смирнов И.И., Рюмин А.И., Блохина М.И. // ЖНХ. 1985. Т. 30. № 12. С. 3139; Smirnov I.I., Ryumin A.I., Blokhina M.L. // J. Inorg. Chem. 1985. Vol. 30. N 12. P. 3139.
18. Зеликман А.Н. Молибден. М.: Metallurgy, 1970. 440 с.
19. Chithambararaj A., Bhagya Mathi D., Rajeswari Yogamalar N., Chandra Bose A. // Mater. Res. Expr. 2015. Vol. 2. N 5. Art. no. 055004. doi 10.1088/2053-1591/2/5/055004
20. Beidunkiewicz A., Krawczyk M., Gabriel-Polrolniczak U., Figiel P. // J. Therm. Anal. Calorim. 2014. Vol. 116. P. 715. doi 10.1007/s10973-013-3582-5
21. Thomazeau C., Martin V., Afanasiev P. // Appl. Catal. (A). 2000. Vol. 199. P. 61. doi 10.1016/s0926-860x(99)00523-2
22. Gubanov A.I., Filatov E.Yu., Semitut E.Yu., Smolentsev A.I., Snytnikov P.V., Potemkin D.I., Korenev S.V. // Thermochim. Acta. 2013. Vol. 556. P. 100. doi 10.1016/j.tca.2013.03.036
23. Фесик Е.В., Буслаева Т.М., Мельникова Т.И., Тарасова Л.С., Лаптенкова А.В. // ЖФХ. 2019. Т. 93. № 6. С. 803; Fesik E.V., Buslaeva T.M., Melnikova T.I., Tarasova L.S., Laptenkova A.V. // Russ. J. Phys. Chem. 2019. Vol. 93. N 6. P. 1011. doi 10.1134/S0036024419060098
24. Фесик Е.В., Буслаева Т.М., Мельникова Т.И., Тарасова Л.С. // Неорг. матер. 2018. Т. 54. № 12. С. 1363. doi 10.1134/S0002337X18120035; Fesik E.V., Buslaeva T.M., Melnikova T.I., Tarasova L.S. // Inorg. Mater. 2018. Vol. 54. N 12. P. 1299. doi 10.1134/S0020168518120038
25. Фесик Е.В., Буслаева Т.М., Мельникова Т.И., Тарасова Л.С. // ЖОХ. 2020. Т. 90. № 6. С. 929. doi 10.31857/S0044460X20060133; Fesik E.V., Buslaeva T.M., Melnikova T.I., Tarasova L.S. // Russ. J. Gen. Chem. 2020. Vol. 90. N 6. P. 1020. doi 10.1134/S1070363220060134
26. Gmelin S. Handbuch der anorganischen Chemie, mit 13, system-nummer 53. Berlin, 1935.
27. Гузеева Т.И., Красильников В.А., Андреев Г.Г., Левшанов А.С., Ворошилов В.А., Макаров Ф.В. // Изв. Томск. политех. унив. 2004. Т. 307. № 2. С. 108.
28. Орлов В.М., Осауленко Р.Н., Кузнецов В.Я. // Неорг. матер. 2020. Т. 56. № 11. С. 1175. doi 10.31857/S0002337X2011010X; Orlov V.M., Osaulyenko R.N., Kuznetsov V.Ya. // Inorg. mater. 2020. Vol. 56. N 11. P. 1113. doi 10.1134/S0020168520110102
29. Sarkar A., Murugan A.V., Manthiram A. // J. Phys. Chem. (C). 2008. Vol. 112. N 31. P. 12037. doi 10.1021/jp801824g
30. Sankar M., Dimitratos N., Miedziak P.J., Wells P.P., Kieley C.J., Hutchings G.J. // Chem. Soc. Rev. 2012. Vol. 41. N 24. P. 8099. doi 10.1039/c2cs35296f
31. Синтез комплексных соединений металлов платиновой группы: Справочник / Под ред. И.И. Черняева. М.: Наука, 1964. 339 с.
32. Boultif A., Louer D. // J. Appl. Crystallogr. 2004. Vol. 37. P. 724. doi 10.1107/S0021889804014876

Thermolysis of a Mixture of Tetramminepalladochloride and Ammonium Heptamolybdate in an Inert Atmosphere

E. V. Fesik^{1,2,*} and E. V. Guseva³

¹ MIREA – Russian Technological University, Moscow, 119571 Russia

² D.I. Mendeleev Russian University of Chemical Technology, Moscow, 125047 Russia

³ Kazan National Research Technological University, Kazan, 420111 Russia

*e-mail: 1707-fesik@mail.ru

Received October 17, 2024; revised December 23, 2024; accepted December 25, 2024

The results of thermolysis of a mixture of $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ and $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ are presented. Thermogravimetry, differential scanning calorimetry and mass spectrometry in an inert atmosphere (Ar) in the temperature range of 50–550°C were used to establish the ranges of formation of intermediate products of the mixture interaction and to identify them. The intermediate and final products of thermolysis were identified by X-ray phase analysis. The latter is represented by two phases: a solid solution $\text{Pd}_{1-x}\text{Mo}_x$ and MoO_3 . It was shown that the presence of the $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ion in the mixture induces the reduction of $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ ions. Ammonia *in statu nascendi* and palladium are the reducing agents. The formation of the solid solution occurs through the formation of metallic phases – palladium and molybdenum.

Keywords: palladium, molybdenum, thermolysis, solid solutions

УСТОЙЧИВОСТЬ КОМПЛЕКСОВ КАДМИЯ(II) С ГЛИЦИНАТ-ИОНОМ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДА

© 2024 г. В. А. Исаева^{1,*}, О. А. Безрукова¹

¹ Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, 153000 Россия

*e-mail: kvol1969@gmail.com

Поступило в редакцию 13 декабря 2024 г.

После доработки 22 января 2025 г.

Принято к печати 23 января 2025 г.

Определены константы устойчивости комплексов кадмия(II) с анионом глицина в водно-диметилсульфоксидных растворах методом потенциометрического титрования при температуре 298 К и ионной силе растворов 0.1 М. на фоне перхлората натрия. С увеличением концентрации диметилсульфоксида в растворе наблюдается рост устойчивости глицинатов кадмия(II). Полученные данные сопоставлены с литературными значениями констант устойчивости в водных растворах диметилсульфоксида глицинатных комплексов с ионами *d*-металлов, а также комплексов кадмия(II) с N,O-донорными лигандами. С использованием литературных данных рассчитаны значения энергии Гиббса переноса глицинатного комплекса кадмия(II) из воды в водно-диметилсульфоксидный растворитель и рассмотрен вклад пересольватации реагентов в изменение энергии Гиббса реакции образования комплексной частицы. Показано, что увеличение устойчивости глицината кадмия(II) в водных растворах диметилсульфоксида обусловлено в основном ослаблением сольватного состояния лиганда.

Ключевые слова: глицинат-ион, кадмий(II), комплексообразование, константа устойчивости, водно-диметилсульфоксидный растворитель

DOI: 10.31857/S00444460X24110062, **EDN:** QXOMJA

ВВЕДЕНИЕ

Одной из важнейших задач координационной химии является накопление и обобщение знаний по составу комплексных форм, структуре комплексов и константам их образования в растворах. К настоящему времени накоплен достаточно большой объем данных об устойчивости комплексных соединений ионов *d*-металлов с аминокислотами, однако исследования в этой области активно ведутся и в настоящее время [1], что обусловлено широким спектром применения этих комплексов в фармацевтике, медицине, косметологии, гальванотехнике [2–5].

В данной работе поставлена задача изучить влияние состава водно-диметилсульфоксидного

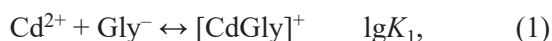
растворителя на устойчивость комплексов кадмия(II) с глицинат-ионом.

Известно, что соединения кадмия(II) оказывают токсическое действие на организм человека и негативное воздействие на окружающую среду [6, 7], тем не менее востребованность этих соединений и научный интерес к ним не снижается. В частности, на способности кадмия(II) образовывать прочные комплексы с аминокарбоксилатными лигандами основан хелатотерапевтический способ снижения интоксикации живых организмов этим металлом, ведутся разработки противоопухолевых препаратов на основе комплексных соединений Cd^{2+} , комплексы кадмия(II) считаются потенциальным решением в поиске новых антибиотиков [8–10], рассматривается возможность использовать аминокислоты, как

хелаторы кадмия(II) для рекультивации почв [11]. Основное количество кадмия используется для нанесения эффективных антикоррозионных покрытий, позволяющих эксплуатировать кадмированные изделия в условиях повышенной влажности, контакта с морской водой [12–14]. В электрохимических процессах включение в состав электролита комплексообразующих аминокарбоксильных компонентов улучшает качество гальванических покрытий, оказывает ускоряющее действие на электровосстановление [5, 15, 16], использование органических и водно-органических сред увеличивает число электрохимических реакций, улучшает условия их протекания [15, 17, 18]. Исследование устойчивости комплексов кадмия(II) в различных растворителях является научной основой при разработке электролитов в гальванотехнике [16], при выборе хелаторов Cd^{2+} для фармакологических применений [19] и процессов экстракции ионов кадмия(II) из природных объектов [20].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

При образовании комплексных соединений глицинат-ион, как бидентантный лиганд, образует две координационные связи с ионом металла посредством азота аминогруппы и кислорода карбоксилатной группы [21–24]. Ион двухвалентного кадмия может образовывать с анионом глицина (Gly^-) комплексы состава 1:1, 1:2 и 1:3 [25–30]:



Значения констант устойчивости глицинатных комплексов кадмия(II) в водном растворе при 298 К и ионной силе растворов 0.1–0.2 М. представлены в ряде работ (табл. 1), результаты которых различаются в широком диапазоне: $\lg K_1 = 3.78$ [29]–4.70 [27], $\lg K_2 = 2.22$ [29]–3.82 [36], $\lg K_3 = 1.51$ [26]–2.81 [27]. Определяемые в настоящей работе константы устойчивости глицинатов кадмия(II) в водной среде не выходят за рамки указанного интервала литературных значений $\lg K_{1,2,3}$ и согласуются с частью литературных данных (табл. 1). С помощью программы KEV [40],

Таблица 1. Константы устойчивости комплексов кадмия(II) с глицинат-ионом в водном растворе при 298 К.

$\lg K_1$	$\lg K_2$	$\lg K_3$	Ионная сила	Ссылка
4.28	3.47	2.21	0.1 М. (NaClO_4)	Данная работа
4.30	–	–	0.1 М. (NaNO_3)	[31]
4.0	3.66	–	0.1 М. (KNO_3)	[32]
4.03	3.43	–	0.1 М. (KNO_3)	[33]
4.24	3.61	1.51	0.1 М. (KNO_3)	[26]
4.70	2.81	2.75	0.1 М. (NaNO_3)	[27]
4.05	3.32	2.29	0.1 М. (KNO_3)	[28]
4.27	3.46	–	0.1 М. (KNO_3)	[34]
3.95	3.22	–	0.1 М. (KCl)	[35]
4.26	3.82	–	0.1 М. (KNO_3)	[36]
4.5	3.5	–	0.1 М. (KNO_3)	[37]
3.78	2.22	2.81	0.1 М. (NaClO_4)	[29]
4.28	3.44	2.21	0.15 М. (NaNO_3)	[25]
4.03	3.69	–	0.2 М. (NaClO_4)	[38]
3.98	3.44	–	0.2 М. (NaClO_4)	[39]
4.26	3.57	2.68	0.2 М. (KNO_3)	[30]

используя полученные значения констант устойчивости глицинатов кадмия(II), а также литературные значения констант образования протонированного глицината кадмия(II) $[\text{CdHGLy}]^{2+}$ [41], CdOH^+ и $\text{Cd}(\text{OH})_2$ [42], построены диаграммы долевого распределения частиц относительно ионов кадмия(II) в водном растворе (рис. 1).

Как видно из табл. 2, увеличение концентрации диметилсульфоксида в смешанном растворителе приводит к росту устойчивости моно- и бисглицинатных комплексов кадмия(II). Авторами [43] определена полная константа устойчивости бис-лигандного комплекса кадмия(II) с глицинат-ионом в безводном диметилсульфоксидном растворе. Полученное в работе [43] значение $\lg \beta_2$ коррелирует с результатами настоящей работы (табл. 2).

Устойчивость трисглицината кадмия(II) в водно-диметилсульфоксидных растворах также возрастает (наблюдаемый прирост $\Delta \lg K_3 = 2.0$ при $x_{\text{ДМСО}} = 0.4$ мол. д.). Полученные значения $\lg K_3$ для водно-диметилсульфоксидного растворителя в работе не приводятся, так как в условиях проведения эксперимента малый выход комплекса $[\text{CdGly}_3]^-$ приводил к большой погрешности определения его константы

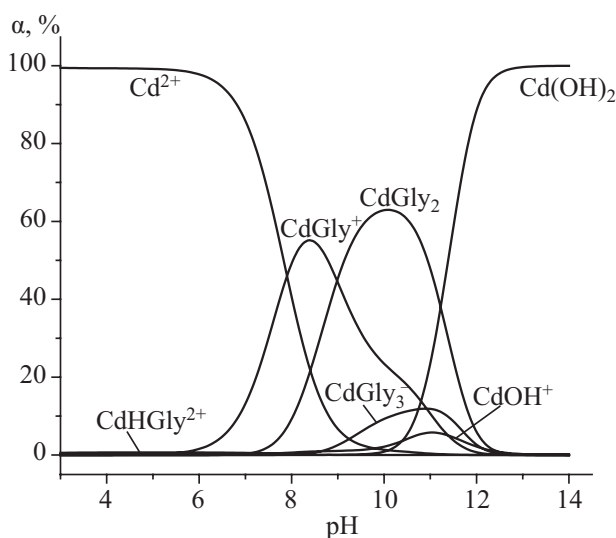


Рис. 1. Диаграмма долевого распределения частиц относительно ионов кадмия(II) в зависимости от pH водного раствора (мольное соотношение $\text{Cd}^{2+}:\text{Gly}^- = 1:3$).

устойчивости ($\lg K_3 \pm 0.4$). Надежное определение константы устойчивости трисглицинатного комплекса в водном растворе было достигнуто в дополнительном потенциометрическом эксперименте с использованием в качестве титранта раствора, содержащего глицин и щелочь в эквимольном соотношении, что обеспечивало достаточную аналитическую концентрацию свободных глицинат-ионов. При проведении титрования в смешанном растворителе такие условия приводили к образованию осадка. Поэтому для определения констант в смесях вода–диметилсульфоксид была использована методика, описанная в экспериментальной части, которая не создавала оптимальные условия для формирования трисглицината кадмия(II).

Таблица 2. Константы устойчивости комплексов кадмия(II) с глицинат-ионом в водно-диметилсульфоксидных растворах при $\mu = 0.1$ М. (298 К).

$x_{\text{ДМСО}}$, мол. д.	0.0	0.1	0.2	0.3	0.4	1.0
$\lg K_1 \pm 0.09$	4.28	4.54	4.66	5.03	5.32	
$\lg K_2 \pm 0.09$	3.47	3.70	3.94	4.54	4.95	
$\lg \beta_2 \pm 0.09$	7.75	8.24	8.60	9.57	10.27	17.50 [43]

Литературные данные об устойчивости комплексов кадмия(II) с глицинат-ионом в водно-органических растворителях немногочисленны. Установлено, что в водно-этанольных растворах устойчивость глицината кадмия(II) выше, чем в водном [44, 45] (рис. 1). Добавление в водный раствор диметилформамида также приводит к повышению устойчивости $[\text{CdGly}]^+$ [46] (рис. 2).

Результаты исследований процессов комплексообразования иона Cd^{2+} с различными лигандами показывают, что увеличение содержания диметилсульфоксида в растворе приводит к росту устойчивости комплексов кадмия(II) с этилендиамином [47], метиламином [48], тирозинат-ионом [49, 50] (рис. 3). Рост устойчивости комплексов в водно-диметилсульфоксидных смесях происходит при комплексообразовании кадмия(II) с гистидином [51], аспаргином [52], малеиновой кислотой [53], итаконовой кислотой [54].

При сопоставлении значений $\lg K_1$ глицинатных комплексов кадмия(II), серебра(I) [55], мышьяка(III) [56], кобальта(II) [57], никеля(II) [58], меди(II) [59], свинца(II) [60, 61] отмечено, что в водно-диметилсульфоксидных смесях сохраняется такое же соотношение констант устойчивости

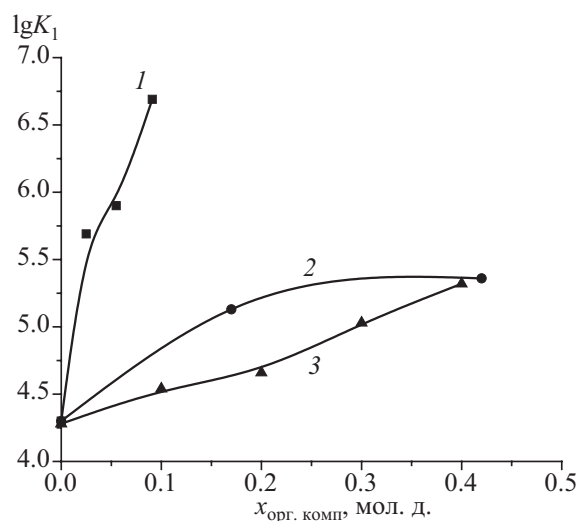


Рис. 2. Влияние состава смеси растворителей вода–диметилформамид (1) ($\mu = 1$ М., 300 К [46]), вода–этанол (2) ($\mu = 0.15$ М., 310 К [44, 45]), вода–диметилсульфоксид (3) ($\mu = 0.1$ М., 298 К) на константу устойчивости моноглицината кадмия(II).

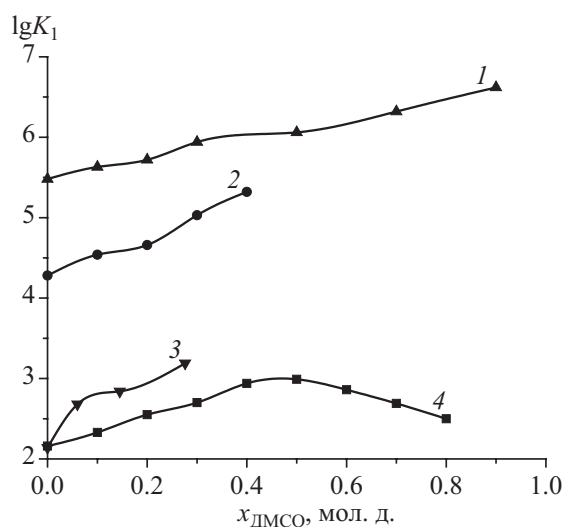


Рис. 3. Влияние состава водно-диметилсульфоксидного растворителя на устойчивость монолигандных комплексов кадмия(II) с этилендиамином (1) ($\mu = 0.0$ М., 298 К [47]), глицинат-ионом (2) ($\mu = 0.1$ М., 298 К), тирозинат-ионом (3) ($\mu = 0.5$ М., 300 К [49, 50]), метиламином (4) ($\mu = 0.0$ М., 298 К [48]).

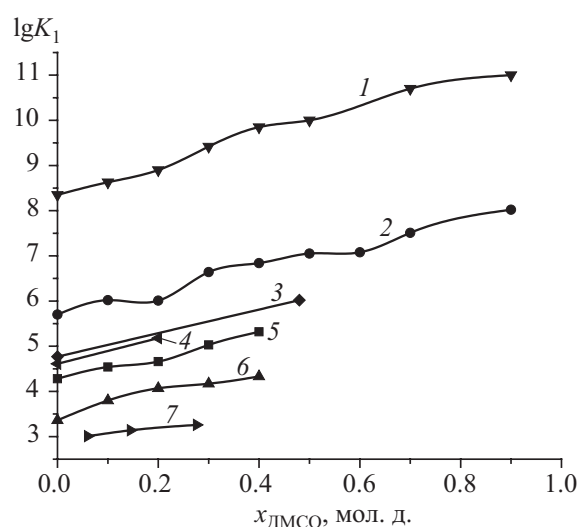


Рис. 4. Влияние состава водно-диметилсульфоксидного растворителя на устойчивость моноглицинатного комплекса меди(II) (1) ($\mu = 0.1$ М., 298 К [59]), никеля(II) (2) ($\mu = 0.3$ М., 298 К [58]), кобальта(II) (3) ($\mu = 0.1$ М., 303 К [57]), свинца(II) (4) ($\mu = 0.5$ М., 308 К, $x_{\text{ДМСО}} = 0.0$ [60]; $\mu = 0.1$ М., 305 К, $x_{\text{ДМСО}} = 0.2$ [61]), кадмия(II) (5) ($\mu = 0.1$ М., 298 К), серебра(I) (6) ($\mu = 0.3$ М., 298 К [55]), мышьяка(II) (7) ($\mu = 1.0$ М., 304 К [62]).

комплексных частиц, как и в водных растворах ($\text{As}^{3+} < \text{Ag}^+ < \text{Cd}^{2+} < \text{Pb}^{2+} < \text{Co}^{2+} < \text{Ni}^{2+} < \text{Cu}^{2+}$) (рис. 4). При этом можно заметить, что изменение констант устойчивости ($\Delta \lg K_1$) моноглицинатов этих металлов в смешанном растворителе идет в той же последовательности. Наибольший прирост $\lg K_1$ в водно-диметилсульфоксидных растворах (в диапазоне составов 0.0–0.4 мол. д. органического сорастворителя) наблюдается для комплексов меди(II), наименьший для комплексов мышьяка(III): $\Delta \lg K_1 = 0.46$ ($[\text{AsGly}]^{2+}$), (получено экстраполяцией данных [56]), $\Delta \lg K_1 = 0.97$ ($[\text{AgGly}]$) [55], $\Delta \lg K_1 = 1.04$ ($[\text{CdGly}]^+$), $\Delta \lg K_1 = 1.04$ ($[\text{CoGly}]^+$) [57], $\Delta \lg K_1 = 1.16$ ($[\text{NiGly}]^+$) [58], $\Delta \lg K_1 = 1.50$ ($[\text{CuGly}]^+$) [59]. Для глицината свинца(II) прирост $\lg K_1$ в диапазоне концентраций диметилсульфоксида 0.0–0.4 мол. д. оценили как $\Delta \lg K_1 \approx 1.14$ ($[\text{PbGly}]^+$) экстраполяцией данных [60, 61], что не противоречит представленной выше закономерности. Однако как корректную количественную характеристику полученную величину $\Delta \lg K_1$ для $[\text{PbGly}]^+$ рассматривать не можем в виду различий в условиях получения константы этой комплексной частицы в водном [60] и водно-диметилсульфоксидном [61] растворах. Аналогичное соотношение величин

констант устойчивости и их прироста в водно-диметилсульфоксидных смесях было выявлено при рассмотрении процессов комплексообразования *d*-металлов с глицилглицинат-ионом [62].

Полученные в работе данные показывают, что увеличение концентрации диметилсульфоксида в растворе сопровождается более значительным ростом константы устойчивости бисглицината кадмия(II) по сравнению с моно-лигандным комплексом (рис. 5). Нивелирование ступенчатых констант устойчивости в водно-диметилсульфоксидных растворах прослеживается при образовании глицинатов никеля(II) [58], свинца(II) [60, 61] (рис. 5), а также при образовании комплексов переходных металлов с другими N-, O-донорными лигандами (например, этилендиаминовых комплексов кадмия(II) [47], никеля(II) [63], цинка(II) [64], аммиачных комплексов никеля(II) [63], глицилглицинатов кобальта(II) [62]), ацетатов никеля(II) [65]). В работе [47] высказано предположение, что большая стабилизация координационно-насыщенных комплексов при переходе от воды к смесям вода–диметилсульфоксид связана с различным влиянием растворителя на энтропийную

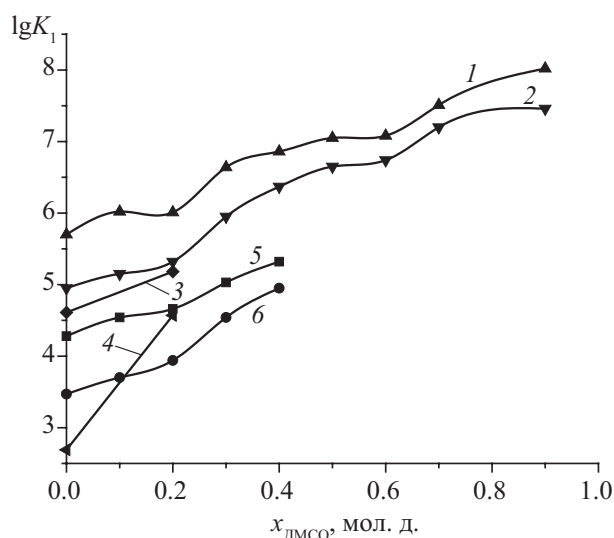


Рис. 5. Влияние состава водно-диметилсульфоксидного растворителя на устойчивость моноглицинатных (1, 3, 5) и бисглицинатных (2, 4, 6) комплексов никеля(II) (1, 2) ($\mu = 0.3$ М., 298 К [58]), свинца(II) (3, 4) ($\mu = 0.5$ М., 308 К, $x_{\text{ДМСО}} = 0.0$ [60]; $\mu = 0.1$ М., 305 К, $x_{\text{ДМСО}} = 0.2$ [61]), кадмия(II) (5, 6) ($\mu = 0.1$ М., 298 К).

составляющую процессов образования моно- и полилигандных комплексов.

Полученные значения констант устойчивости глицинатов кадмия(II) и литературные данные об энергии Гиббса переноса иона Cd^{2+} [66] и глицинат-иона [67] из воды в водно-диметилсульфоксидные смеси позволяют рассчитать $\Delta_{\text{tr}}G^\circ$ комплексных частиц ($[\text{CdGly}]^+$ и $[\text{CdGly}_2]$) и оценить сольватационные вклады реагентов в изменение энергии Гиббса реакций образования комплексов в данном растворителе:

$$\Delta_{\text{tr}}G^\circ_{\text{r1}} = \Delta_{\text{tr}}G^\circ([\text{CdGly}]^+) - \Delta_{\text{tr}}G^\circ(\text{Cd}^{2+}) - \Delta_{\text{tr}}G^\circ(\text{Gly}^-), \quad (4)$$

$$\Delta_{\text{tr}}G^\circ_{\text{r2}} = \Delta_{\text{tr}}G^\circ([\text{CdGly}_2]) - \Delta_{\text{tr}}G^\circ([\text{CdGly}]^+) - \Delta_{\text{tr}}G^\circ(\text{Gly}^-), \quad (5)$$

$$\Delta_{\text{tr}}G_{\text{r1,2}} = -2.303RT(\lg K_{1,2\text{solv}} - \lg K_{1,2\text{w}}), \quad (6)$$

где $\lg K_{1,2\text{solv}}$ и $\lg K_{1,2\text{w}}$ – значения констант устойчивости глицинатов кадмия(II) в водно-диметилсульфоксидном и водном растворах соответственно.

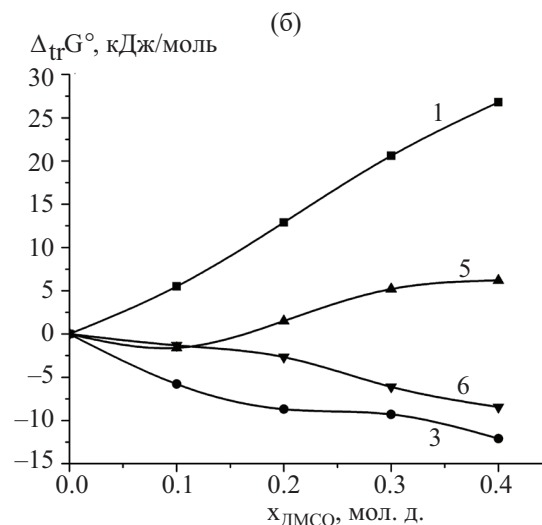
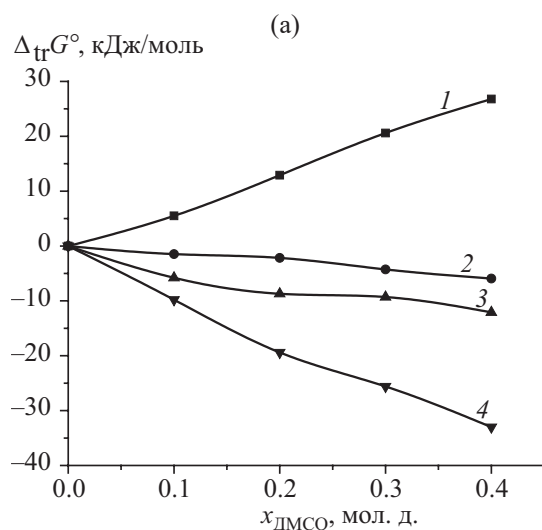


Рис. 6. Изменение энергии Гиббса реакций образования моноглицинатного (2) (а) и бисглицинатного (6) (б) комплексов кадмия(II) в смесях вода–ДМСО и энергии Гиббса переноса из воды в водно-диметилсульфоксидный растворитель глицинат-иона (1) [67], моноглицината Cd^{2+} (3), иона Cd^{2+} (4) [66], бисглицината Cd^{2+} (5).

При расчетах значений $\Delta_{\text{tr}}G^\circ([\text{CdGly}]^+)$ и $\Delta_{\text{tr}}G^\circ([\text{CdGly}_2])$ в уравнениях (4) и (5) $\Delta_{\text{tr}}G$ реакций, полученные при $\mu = 0.1$ М., использовали как $\Delta_{\text{tr}}G^\circ$ ввиду отсутствия заметной зависимости (в диапазоне $\mu = 0.0$ – 0.2 М.) концентрационных констант устойчивости комплексов от приведенных к нулевой ионной силе растворов [25].

Как видно из рис. 6а, изменение сольватного состояния иона-комплексобразователя в водно-диметилсульфоксидном растворе не способствует упрочнению образующегося моноглицинатного комплекса. Определяющий вклад в изменение устойчивости комплекса $[\text{CdGly}]^+$ в водно-диметилсульфоксидных растворах вносит ослабление сольватации глицинат-иона при частичной компенсации разницей $\{\Delta_{\text{tr}}G^\circ([\text{CdGly}]^+) - \Delta_{\text{tr}}G^\circ(\text{Cd}^{2+})\}$, что соответствует общей закономерности, установленной для процессов комплексообразования *d*-металлов с N,O-донорными лигандами в водно-органических растворителях [48, 68]. При образовании бисглицинатного комплекса кадмия(II) значительный рост положительного значения $\Delta_{\text{tr}}G^\circ$ лиганда с повышением содержания диметилсульфоксида в растворе также является определяющим фактором уменьшения энергии Гиббса реакции, поскольку ослабление сольватного состояния $[\text{CdGly}_2]$ и усиление сольватации $[\text{CdGly}]^+$ не способствуют снижению $\Delta_{\text{tr}}G^\circ_{\text{r}2}$ (рис. 6б).

В работе [68] установлено, что $\Delta_{\text{tr}}G^\circ$ реакции образования комплексов металлов с N,O-донорными лигандами в водно-органических растворах составляет долю от величины $\Delta_{\text{tr}}G^\circ$ лиганда (L), определяемую коэффициентом различий α_{dif} :

$$\Delta_{\text{tr}}G^\circ_{\text{r}} = (\alpha_{\text{dif}} - 1) \cdot \Delta_{\text{tr}}G^\circ(\text{L}). \quad (7)$$

Для лигандов карбоксилатного типа α_{dif} имеет значение в диапазоне 0.6–0.8 [68]. Рассчитанное для процесса образования моноглицинатного комплекса кадмия(II) значение коэффициента различий составило 0.78 (при концентрации диметилсульфоксида 0.4 мол. д.).

ВЫВОДЫ

Таким образом, полученные в работе данные свидетельствуют о том, что с увеличением содержания диметилсульфоксида в растворе устойчивость комплексов кадмия(II) с глицинат-ионом возрастает. При этом общие закономерности изменения термодинамических параметров реакций комплексообразования в водно-органических смесях, установленные для комплексов *d*-металлов с N,O-донорными лигандами, нашли подтверждение для процессов образования глицинатов кадмия(II) в водно-диметилсульфоксидных растворах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали глицин (фармацевтический), HClO_4 (ХЧ), NaClO_4 (ХЧ), $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ (ХЧ), NaOH (ХЧ), диметилсульфоксид (ХЧ) и бидистиллированную воду.

Определение констант равновесия реакций образования глицинатов кадмия(II) проводили методом потенциометрического титрования со стеклянным (ЭСЛ-43-07СР) и хлорсеребряным (ЭВЛ-1М3.1) электродами. Для измерения ЭДС в ходе титрования использовали иономер И-160МИ с заявленной погрешностью ± 0.7 мВ. Измерения выполнялись при температуре 298 К и ионной силе растворов $\mu = 0.1$ М., которая создавалась добавками перхлората натрия. В ячейке находился водно-диметилсульфоксидный раствор, содержащий нитрат кадмия(II) ($5 \cdot 10^{-3}$ моль/л) и хлорную кислоту ($3 \cdot 10^{-3}$ моль/л). Титрантом являлся водно-диметилсульфоксидный раствор, содержащий глицин ($6 \cdot 10^{-2}$ моль/л) и гидроксид натрия ($4 \cdot 10^{-2}$ моль/л). Для приготовления раствора титранта использовали щелочь в виде водного бескарбонатного концентрированного раствора. Дозировку титранта осуществляли объемным способом с помощью пипеточного одноканального дозатора.

Расчет констант устойчивости комплексов по результатам потенциометрического титрования проводили по программе PHMETR [69]. В качестве вспомогательных величин при расчетах использовали константы кислотно-основных равновесий глицина [70, 71] и константы автопротолиза водно-диметилсульфоксидного растворителя [72]. Экспериментальную погрешность определения констант оценивали, как частное отклонение отдельных измерений от среднего значения измеряемой величины, исходя из обработки результатов не менее двух параллельных опытов. Для водного раствора отклонение от среднего значения величины при определении $\lg K_1$, $\lg K_2$ и $\lg K_3$ составляло 2.1, 2.6 и 18.1% соответственно.

ФИНАНСОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена в рамках госзадания Министерства науки и высшего образования (проект FZZW-2023-0008).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликтов интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Саркисян А.Р., Григорян Г.С., Маркарян Ш.А. // Изв. вузов. Сер. хим. и хим. технолог. 2023. Т. 66. Вып. 2. С. 62. doi 10.6060/ivkkt.20236602.6740.
2. Chetry N., Devi Th.G., Karlo T. // J. Mol. Struct. 2022. Vol. 1250. P. 131670. doi 10.1016/j.molstruc.2021.131670
3. Farhangian H., Kharat A.N. // Inorg. Chem. Commun. 2023. Vol. 158. P. 111477. doi 10.1016/j.inoche.2023.111477
4. Abendrot M., Pluciennik E., Felczak A., Zawadzka K., Piatczak E., Nowaczyk P., Kalinowska-Lis U. // Int. J. Mol. Sci. 2021. Vol. 22. P. 1641. doi 10.3390/ijms22041641
5. Ibrahim M.A.M., Al Radadi R.M. // Int. J. Electrochem. Sci. 2015. Vol. 10. N 6. P. 4946. doi 10.1016/S1452-3981(23)06678-6
6. Фазлыева А.С., Даукаев Р.А., Каримов Д.О. // Медицина труда и экология человека. 2022. N 1. С. 220.
7. Haider F.U., Liqun C., Coulter J.A., Cheema S.A., Wu J., Zhang R., Wenjun M., Farooq M. // Ecotoxicol. Environ. Safety. 2021. Vol. 211. P. 11887. doi 10.1016/j.ecoenv.2020.111887
8. Титов А.Ф., Казнина Н.М., Таланова В.В. Тяжелые металлы и растения. Петрозаводск: Карельский научный центр РАН, 2014. 194 с.
9. Голубева И.С., Бармашов А.Е., Рудакова А.А., Барышникова М.А., Рукк Н.С., Скрыбина А.Ю., Апрышко Г.Н. // Рос. биотерапевт. ж. 2017. Т. 16. № 3. С. 75.
10. Kokanov S.V., Filipovic N.R., Visnjevac A., Nikolic M., Novakovic I., Janjic G., Hollo B.B., Ramotowska S., Nowicka P., Makowski M., Uguz O., Koca A., Todorovic T.R. // Appl. Organomet. Chem. 2023. Vol. 37. P. e6942. doi 10.1002/aoc.6942
11. Yao W., Yang Z., Huang L., Su C. // Appl. Sci. 2022. Vol. 12. N 3. P. 1114. doi 10.3390/app12031114
12. Wang P.-N., Chang S.-H. // Mater. Transact. 2018. Vol. 59. N 3. P. 406. doi 10.2320/matertrans.M2017282
13. Korpinemi H., Huttunen-Saarivirta E., Kuokkala V.-T., Raajanen H. // Surf. Coating. Technolog. 2014. Vol. 248. P. 91. doi 10.1016/j.surfcoat.2014.03.036
14. Аверина Ю.М., Нырклов Н.П., Шувалов Д.А., Моисеева Н.А., Капустин Ю.И. // Усп. хим. и хим. технол. 2018. Т. 32. № 14. С. 57.
15. Дуран Дельгадо О.А., Скибина Л.М. // Вестн. ТГТУ. 2019. Т. 25. № 4. С. 635. doi 10.17277/vestnik.2019.04. pp. 635-643
16. Березин Н.Б., Чевела В.В., Межевич Ж.В., Иванова В.Ю. // Изв. вузов. Сер. хим. и хим. технол. 2023. Т. 66. Вып. 6. С. 31. doi 10.6060/ivkkt.20236606.6789
17. Трубочев А.В., Трубочева Л.В. Минерально-органические растворители в вольтамперометрии металлов. Ижевск: Удмуртский университет, 2018. 224 с.
18. Gore R.B., Pandey R.K. // Thin Solid Films. 1988. Vol. 164. P. 255. doi 10.1016/0040-6090(88)90145-9
19. Remelli M., Nurchi V.M., Lachowicz J.I., Medici S., Zoroddu M.A., Peana M. // Coord. Chem. Rev. 2016. Vol. 327–328. N 15. P. 55. doi 10.1016/j.ccr.2016.07.004
20. Зыкова И.В., Исаков В.А. // Вестн. СПГУТД. Сер. 1. Естественные и технические науки. 2011. № 3. С. 10.
21. Shoeib T., Rodriguez C.F., Siu K.W.M., Hopkinson A.C. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2001. Vol. 3. P. 853. doi 10.1039/b008836f
22. Marino T., Toscano M., Russo N., Grand A. // J. Phys. Chem. (B). 2006. Vol. 110. N 48. P. 24666. doi 10.1021/jp0645972
23. Banu L., Blagojevic V., Bohme D.K. // Int. J. Mass Spectr. 2012. Vol. 330–332. P. 168. doi 10.1016/j.ijms.2012.07.012
24. Murphy J.M., Powell B.A., Brumaghim J.L. // Coord. Chem. Rev. 2020. Vol. 412. P. 213253. doi 10.1016/j.ccr.2020.213253
25. Kiss T., Sovago I., Gergely A. // Pure Appl. Chem. 1991. Vol. 63. N 4. P. 597. doi 10.1351/pac199163040597
26. Barnard G.M., Boddington T., Gregor J.E., Pettit L.D., Taylor N. // Talanta. 1990. Vol. 37. N 2. P. 219. doi 10.1016/0039-9140(90)80026-C
27. Jingwan K., Zhongping Z., Xiaoquan L., Guangde C., Jinzhang O., Guangbi B. // Chem. J. Chin. Univ. 1990. Vol. 11. N 8. P. 813.
28. Branica-Jurkovic G., Simeon V. // J. Electroanal. Chem. 1989. Vol. 266. N 1. P. 83. doi 10.1016/0022-0728(89)80217-7
29. Gavioli G.B., Benedetti L., Grandi G., Marcotrigiano G., Pellacani G.C., Tonelli M. // Inorg. Chim. Acta. 1979. Vol. 37. P. 5. doi 10.1016/S0020-1693(00)95511-7
30. Sovago I., Varnagy K., Benyei A. // Magyar Kem. Foly. 1986. Vol. 92. P. 114.
31. Khalil M.M., Attia A.E. // J. Chem. Eng. Data. 2000. Vol. 45. N 6. P. 1108. doi 10.1021/je000128w
32. Correia dos Santos M.M., Gonpdves M.L.S., Cupelo S. // Electroanalysis. 1996. Vol. 8. N 2. P. 178. doi 10.1002/elan.1140080216
33. Lopes da Conceicao A.C., Simoes Goncalves M.L.S., Correia dos Santos M.M. // Anal. Chim. Acta. 1995. Vol. 302. N 1. P. 97. doi 10.1016/0003-2670(94)00434-N
34. Mellor D.P., McKenzie H.A. // Austral. J. Chem. 1961. Vol. 14. N 4. P. 562. doi 10.1071/CH9610562
35. Münze R., Güthert A., Matthes H. // Zeit. Phys. Chem. 1969. Vol. 2410. N 1. P. 240. doi 10.1515/zpch-1969-24130
36. Israeli M., Pettit L.D. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1975. Vol. 37. N 4. P. 999. doi 10.1016/0022-1902(75)80686-5

37. Heijne G.J.M., Van der Linden W.E. // *Talanta*. 1975. Vol. 22. N 10–11. P. 923. doi 10.1016/0039-9140(75)80199-8
38. Patel M., Patel N., Patel M., Joshi J. // *J. Ind. Chem. Soc.* 1993. Vol. 70. P. 569.
39. Никитенко В.Н., Литовченко К.И., Кублановский В.С. // *ЖНХ*. 1979. Т. 24. С. 662.
40. Meshkov A.N., Gamov G.A. // *Talanta*. 2019. Vol. 198. P. 200. doi 10.1016/j.talanta.2019.01.107
41. Cukrowski I., Ngigi G. // *Electroanalysis*. 2001. Vol. 13. N 15. P. 1242. doi.org/10.1002/1521-4109(200110)13:15<1242::AID-ELAN1242>3.0.CO;2-J
42. Powell K.J., Brown P.L., Byrne R.H., Gajda T., Hefter G., Leuz A.-K., Sjoberg S., Wanner H. // *Pure Appl. Chem.* 2011. Vol. 83. N 5. P. 1163. 2011. doi 10.1351/PAC-REP-10-08-09
43. Andreoli R., Benedetti L., Grandi G., Battistuzzi G. // *Electrochim. Acta*. 1984. Vol. 29. N 2. P. 227. doi 10.1016/0013-4686(84)87051-6
44. Amrallah A.H., Abdalla N.A., El-Haty E.Y. // *Talanta*. 1998. Vol. 46. N 4. P. 491. doi 10.1016/S0039-9140(97)00218-X
45. Zhang F., Liu Q. // *J. Coord. Chem.* 1993. Vol. 28. N 3–4. P. 197. doi 10.1080/00958979308037097
46. Kumar S., Meena, Barjatya A.K., Gupta O.D. // *Rasayan J. Chem.* 2009. Vol. 2. N 2. P. 371.
47. Леденков С.Ф., Чистякова Г.В. // *ЖФХ*. 2003. Т. 77. № 4. С. 600; Ledenkov S.F., Chistyakova G.V. // *Russ. J. Phys. Chem. (A)*. 2003. Vol. 77. N 4. С. 527.
48. Шарнин В.А., Усачева Т.Р., Кузьмина И.А., Гамов Г.А., Александровский В.В. Комплексообразование в неводных средах: сольватационный подход к описанию роли растворителя. М.: ЛЕНАНД, 2019. 304 с.
49. Chaturvedi D.N., Gupta C.M. // *Zeit. Anal. Chem.* 1972. Vol. 260. P. 120. doi 10.1007/BF00428805
50. Kumar S., Gupta O.D. // *Orient. J. Chem.* Vol. 26. N 2. P. 697.
51. Naik K.B.K., Kumar B.A., Raju S., Rao G.N. // *Int. J. Inorg. Chem.* 2012. Article ID 265249. doi 10.1155/2012/265249
52. Rao C.N., Ramanaiah M., Sailaja B.B.V. // *Bull. Chem. Soc. Ethiop.* 2016. Vol. 30. N 1. P. 71. doi 10.4314/bcse.v30i1.6
53. Chopra N.R., Bogi S., Vasireddy G.K., Sailaja B.B.V. // *Pharm. Chem.* 2015. Vol. 7. N 6. P. 8.
54. Karadia C., Gupta O.D. // *Rasayan J. Chem.* 2009. Vol. 2. N 2. P. 403.
55. Исаева В.А., Наумов В.В., Гессе Ж.Ф., Шарнин В.А. // *Коорд. хим.* 2008. Т. 34. № 8. С. 631; Isaeva V.A., Naumov V.V., Gesse Zh.F., Sharnin V.A. // *Russ. J. Coord. Chem.* 2008. Vol. 34. N 8. P. 624. doi 10.1134/S1070328408080113
56. Kajala A., Gupta O.D. // *Rasayan J. Chem.* 2009. Vol. 2. N 4. P. 833.
57. El-Ezaby M.S., Al-Hassan J.M., Eweiss N.F., Al-Mas-saad F. // *Canad. J. Chem.* 1979. Vol. 57. N 1. P. 104. doi 10.1139/v79-017
58. Исаева В.А., Шарнин В.А., Шорманов В.А., Леденков С.Ф. // *Коорд. хим.* 1995. Т. 21. № 5. С. 396.
59. Фадеев Ю.Ю., Шарнин В.А., Шорманов В.А. // *ЖНХ*. 1997. Т. 42. № 7. С. 1220.
60. Casale A., De Robertis A., De Stefano C., Gianguzza A., Patane G., Rigano C., Sammartano S. // *Thermo-chim. Acta* 1995. Vol. 255. P. 109. doi 10.1016/0040-6031(94)02181-M
61. Thanavelan R., Ramalingam G., Manikandan G., Thani-kachalam V. // *J. Saudi Chem. Soc.* 2014. Vol. 18. N 3. P. 227. doi 10.1016/j.jscs.2011.06.016
62. Исаева В.А., Молчанов А.С., Шишкин М.В., Шарнин В.А. // *ЖНХ*. 2022. Т. 67. № 5. С. 629. doi 10.31857/S0044457X22050087; Isaeva V.A., Mol-chanov A.S., Shishkin M.V., Sharnin V.A. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2022. Vol. 67. N 5. P. 699. doi 10.1134/S0036023622050084
63. Ниценков А.В., Шарнин В.А., Шорманов В.А., Кре-стов Г.А. // *Коорд. хим.* 1990. Т. 16. № 9. С. 1264.
64. Леденков С.Ф., Шарнин В.А., Шорманов В.А., Исаева В.А. // *Коорд. хим.* 1993. Т. 19. № 9. С. 691.
65. Исаева В.А., Шарнин В.А., Шорманов В.А., Леденков С.Ф. // *ЖФХ*. 1996. Т. 70. № 7. С. 1320; Isaeva V.A., Sharnin V.A., Shormanov V.A., Ledenkov S.F. // *Russ. J. Phys. Chem. (A)*. 1996. Vol. 70. N 7. P. 1232.
66. Kalidas C., Hefter G., Marcus Y. // *Chem. Rev.* 2000. Vol. 100. N 3. P. 819. doi 10.1021/cr980144k
67. Гессе Ж.Ф., Исаева В.А., Шарнин В.А. // *ЖФХ*. 2010. Т. 84. № 2. С. 385; Gesse Zh.F., Isaeva V.A., Sharnin V.A. // *Russ. J. Phys. Chem. (A)*. 2010. Vol. 84. N 2. P. 329. doi 10.1134/S0036024410020299
68. Шарнин В.А. // *Изв. вузов. Сер. хим. и хим. технол.* 2005. Т. 48. Вып. 7. С. 44.
69. Бородин В.А., Козловский Е.В., Васильев В.П. // *ЖНХ*. 1986. Т. 31. № 1. С. 10.
70. Исаева В.А., Леденков С.Ф., Шарнин В.А., Шорма-нов В.А. // *ЖФХ*. 1993. Т. 67. № 11. С. 2202.
71. Исаева В.А., Леденков С.Ф., Шарнин В.А., Шорма-нов В.А. // *Коорд. хим.* 1995. Т. 21. № 5. С. 396.
72. Bosch E., Fonrodona G., Rafols C., Roses M. // *Anal. Chim. Acta*. 1997. Vol. 349. N 1–3. P. 367. doi 10.1016/S0003-2670(97)00191-8

Stability of Cadmium(II) Complexes with Glycinate Ion in Dimethyl Sulfoxide Aqueous Solutions

V. A. Isaeva^{1,*} and O. A. Bezrukova¹

¹ *Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Ivanovo, 153000 Russia*

**e-mail: kvol1969@gmail.com*

Received December 13, 2024; revised January 22, 2025; accepted January 23, 2025

The stability constants of cadmium(II) complexes with glycine anion in aqueous dimethyl sulfoxide solutions were determined by potentiometric titration at a temperature of 298 K and an ionic strength of 0.1 M solutions at sodium perchlorate background. When the concentration of dimethyl sulfoxide in the solution increases, an increase in the stability of cadmium(II) glycinate is observed. The obtained data are compared with the literature values of stability constants in aqueous solutions of dimethylsulfoxide glycinate complexes with *d*-metal ions, as well as cadmium(II) complexes with N,O-donor ligands. The Gibbs energies of the cadmium(II) glycinate complex transfer from water to aqueous dimethyl sulfoxide were calculated using the literature data. The contribution of the reactants' resolution to the Gibbs energy change of the complex formation was considered. We concluded that the increased stability of cadmium(II) glycinate in aqueous solutions of dimethyl sulfoxide is mainly due to a weakening of the solvate state of the ligand.

Keywords: glycinate ion, cadmium(II), complexation, stability constant, water-dimethyl sulfoxide solvent

НАНОВОЛОКНА LaFeO_3 КАК МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ГАЗОВЫХ СЕНСОРОВ

© 2024 г. В. Б. Платонов^{1,*}, Н. М. Малинин¹, И. В. Сапков¹, М. Н. Румянцева¹

¹ *Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова,
Москва, 119991 Россия*

**e-mail: platonovvb@my.msu.ru*

Поступило в редакцию 5 мая 2024 г.

После доработки 21 января 2025 г.

Принято к печати 23 января 2025 г.

Нановолокна LaFeO_3 получены методом электроспиннинга из полимерных прекурсор-наполненных растворов, охарактеризованы методами рентгеновской дифракции, сканирующей электронной микроскопии, низкотемпературной адсорбции азота, инфракрасной спектроскопией и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопией. Исследованы газочувствительные свойства материалов при детектировании CO , NH_3 , ацетона и метанола. Синтезированные волокна LaFeO_3 проявляют высокий сенсорный отклик по отношению к летучим органическим соединениям.

Ключевые слова: газовые сенсоры, электроспиннинг, феррит лантана, перовскиты, полупроводниковые материалы

DOI: 10.31857/S0044460X24110079, **EDN:** QXNUOP

ВВЕДЕНИЕ

Интенсивное развитие энергетики, химической и металлургической промышленности, использование энергетических установок, работающих на биотопливе и на основе высокотемпературных процессов переработки и сжигания отходов, приводит к повышению загрязнения окружающей среды. Для контроля качества воздуха в жилых и производственных зонах необходимо создание селективных, стабильных, высокочувствительных газовых сенсоров. Традиционные полупроводниковые газовые сенсоры на основе нанокристаллических оксидов $\text{MO}_x = \text{ZnO}$, SnO_2 , WO_3 , In_2O_3 , WO_3 имеют ряд серьезных недостатков для количественного определения концентрации токсичных примесей в воздухе, прежде всего из-за низкой селективности и дрейфа параметров, вызванного низкой стабильностью микроструктуры при длительной эксплуатации при температуре 400–500°C [1–3]. В связи с этим возникает задача, заключающаяся в разработке

высококачественных и эффективных материалов, подходящих для создания газовых сенсоров. Проблема стабильности сенсорных материалов может быть решена путем создания материалов, обладающих высокими газочувствительными показателями и работающих при пониженных температурах.

Рост требований к материалам, применяемым в качестве чувствительного элемента в газовых сенсорах, приводит к необходимости разработки новых и усовершенствования существующих методов синтеза. Наибольшее распространение для получения нанокристаллических пористых структур получили методы соосаждения или раздельного химического осаждения наночастиц полупроводниковых материалов из водных растворов с последующим отжигом в диапазоне температур 300–500°C. Основными недостатками таких методов является многоступенчатость процессов и наличие гидратно-гидроксильного слоя на поверхности наночастиц. Альтернативой таким методам выступает метод электроспиннинга – про-

цесс формирования нановолокон из электрически заряженного полимерного раствора или расплава под действием электростатических сил [4]. Данный метод позволяет за меньшее количество стадий получать высокодисперсные материалы сложного состава из неводных полимерных растворов в виде волокон, в которых в процессе синтеза и термического отжига формируется пористая структура. Детектирование газов-аналитов хеморезистивными сенсорами связано с процессами, протекающими на поверхности твердого тела, таким образом, доступность поверхности для адсорбции на ней детектируемых газов является важным параметром, напрямую влияющим на эффективность работы материала. Бимодальное распределение пор, характерное для материалов, синтезированных методом электроспиннинга, способствует улучшению сенсорных свойств материалов за счет образования многочисленных разветвленных каналов в массиве образца, по которым диффузия молекул анализируемого газа и продуктов реакции проходит быстрее, чем, например, в спеченных порошках. В связи с этим электроспиннинг получил широкое распространение в синтезе полупроводниковых оксидов и материалов на их основе [5–9]. Анализ литературных данных показывает, что электроспиннинг является уникальным методом синтеза, который позволяет получать в одну стадию нановолокна высокопористых нанокристаллических оксидов металлов и композиты различного состава на их основе [10–12].

В качестве газочувствительного материала особый интерес представляет феррит лантана LaFeO_3 – тернарное соединение, принадлежащее к классу ортоферритов, имеющих структуру искаженного орторомбического перовскита. Феррит лантана является полупроводником p -типа с шириной запрещенной зоны 2.1–2.6 эВ. В литературе сообщается об успешном синтезе нановолокон LaFeO_3 и материалов на его основе методом электроспиннинга [13–15]. Однако на данный момент сенсорные свойства феррита лантана изучены слабо и по отношению к ограниченному числу газов-аналитов [16, 17]. К основным недостаткам LaFeO_3 можно отнести высокое сопротивление при температурах, близких к комнатной, а также меньший сигнал по сравнению с оксидами n -типа проводимости [18].

Цель работы – синтез нановолокон LaFeO_3 со структурой перовскита и исследование влияния

температуры отжига на параметры микроструктуры, электрофизические свойства, адсорбционные свойства и реакционную способность материалов при взаимодействии с газами. Создание на основе полученных нановолокон прототипов газовых сенсоров и исследование их газочувствительных свойств по отношению к основным загрязнителям воздуха с концентрацией на уровне ПДК рабочей зоны. В настоящей работе методом электроспиннинга синтезированы поликристаллические нановолокна феррита лантана с высокоразвитой пористой морфологией, определена зависимость свойств и состава поверхности полученных волокон от температуры отжига полимерных волокон. Выявлены высокие газочувствительные свойства по отношению к летучим органическим соединениям по сравнению с такими газами-восстановителями, как CO и NH_3 .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Нановолокна LaFeO_3 (табл. 1) синтезированы методом электроспиннинга, заключающемся в формировании из жидкого прекурсор-наполненного полимерного раствора тонких волокон под действием сильного электростатического поля. В качестве прекурсоров использовали девятиводный нитрат лантана и ацетилацетонат железа. В качестве полимера выбран поливинилпирролидон, в качестве растворителей – этиловый спирт и диметилформамид.

Исследование фазового состава серии образцов из чистого LaFeO_3 показало, что формирование фазы со структурой перовскита (ICDD [37-1493]) завершается в ходе отжига при 600°C (рис. 1), дальнейшее увеличение температуры приводит к увеличению области когерентного рассеяния (ОКР) LaFeO_3 , рассчитанной по формуле Шеррера (табл. 2). Это свидетельствует об укрупне-

Таблица 1. Список синтезированных нановолокон.

Образец	Прекурсоры	Температура отжига, °C
LFO-500	$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$	500
LFO-600		600
LFO-700		700
LFO-800		800
LFO-900		900

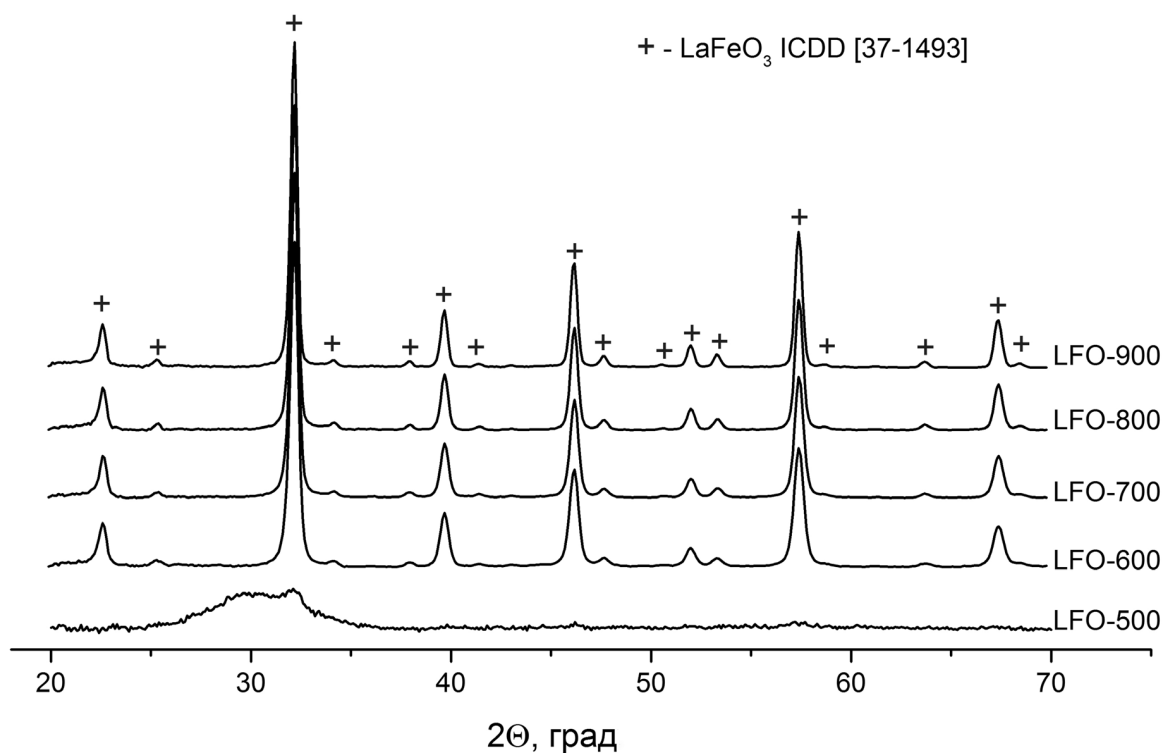


Рис. 1. Рентгенограммы полученных нановолокон LaFeO_3 .

нии размера зерен при увеличении температуры отжига, что объясняется интенсифицированием собирательной рекристаллизации оксида. Вместе с тем увеличение температуры отжига до 900°C не приводит к появлению дополнительных рефлексов на дифрактограммах, из чего можно заключить, что синтезированные материалы однофазны и не претерпевают разложения при повышенных температурах. Образцы, отожженные при 600 , 700 , 800 и 900°C в своем составе имеют единственную кристаллическую фазу – феррита лантана с орторомбической

кристаллической решеткой (ICDD 37-1493). Из дифрактограммы образца, отожженного при 500°C , видно, что данной температуры недостаточно для полного удаления полимера и образования целевой фазы LaFeO_3 , что подтверждается присутствием аморфных гало при малых углах рассеяния и отсутствием явно выраженных пиков, характерных для кристаллических фаз.

Таким образом, в ходе отжига полимерных волокон, сформированных в процессе электроспиннинга,

Таблица 2. Фазовый состав и параметры микроструктуры синтезированных нановолокон.

Образец	Материал	Температура отжига, $^\circ\text{C}$	Фазовый состав	$d_{\text{ОКР}} \pm 10\%$, нм	$S_{\text{уд}} \pm 5\%$, $\text{м}^2/\text{г}$
LFO-500	LaFeO_3	500	Аморфный	—	—
LFO-600	LaFeO_3	600	Феррит	17	2
LFO-700	LaFeO_3	700	лантана	18	4
LFO-800	LaFeO_3	800	LaFeO_3	19	5
LFO-900	LaFeO_3	900	(ICDD [37-1493])	22	3

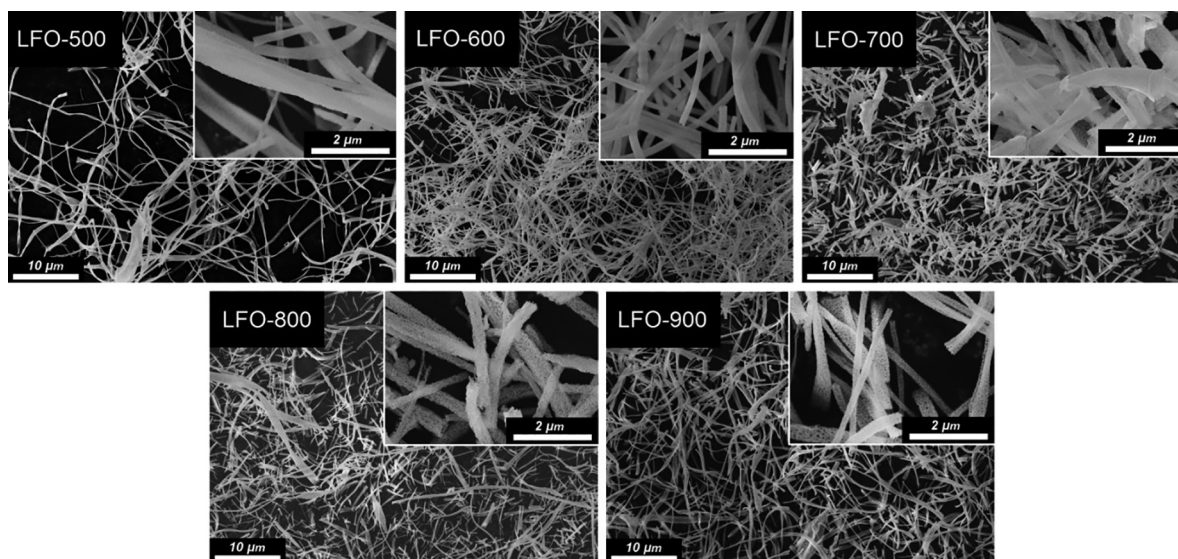


Рис. 2. Микрофотографии полученных образцов LaFeO_3 .

фаза со структурой перовскита гарантированно формируется при 600°C .

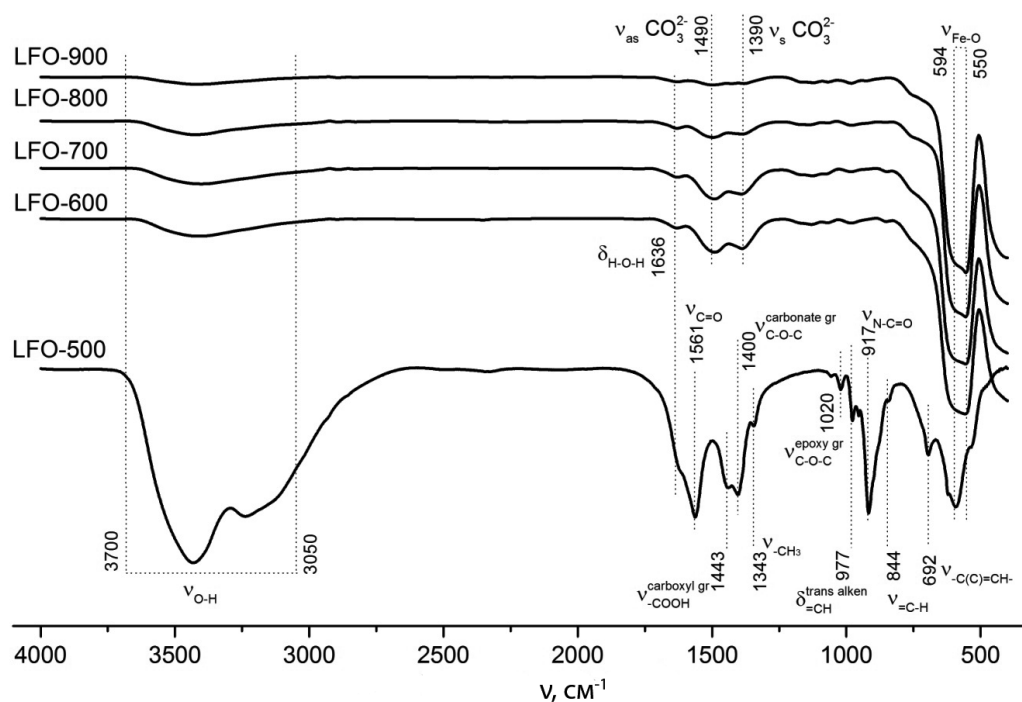
Удельная площадь поверхности материалов LaFeO_3 составила $2\text{--}5\text{ м}^2/\text{г}$ и не зависит от температуры отжига в пределах погрешности (табл. 2).

Морфология синтезированных материалов показана на рис. 2. Исследования методом растровой электронной микроскопии показали, что индивидуальные волокна LaFeO_3 представляют собой поликристаллические волокна со средним диаметром $250\pm 20\text{ нм}$, размер кристаллита составляет $20\text{--}50\text{ нм}$, что согласуется с расчетами размера областей когерентного рассеяния. Массив волокон формирует трехмерную губчатую структуру в случае всех синтезированных материалов. Несмотря на малую удельную площадь поверхности, присущую материалам, синтезированным методом электроспиннинга, волокнистая структура с множеством разветвленных каналов может обеспечить более эффективный транспорт газов-аналитов к активным центрам и ускорить десорбцию продуктов реакции, что в свою очередь повысит вероятность поверхностных реакций, ведущих к значительному улучшению сенсорных свойств.

Исследование состава поверхности серии образцов чистого феррита лантана методом ИК Фурье-спектроскопии подтвердило неполное раз-

ложение полимера в ходе отжига при 500°C , что согласуется с анализом фазового состава образца LFO-500. Наблюдается большое количество полос поглощения, относящихся к различным органическим группам – остаткам от неполного разложения полимера и прекурсоров (рис. 3). ИК спектры образцов, отожженных при больших температурах, кроме колебаний связей $\text{Fe}\text{--}\text{O}$, характерных для феррита лантана, имеют полосы поглощения различных функциональных групп, связанных с адсорбцией на поверхности материалов молекулярной воды H_2O , различных гидроксильных групп, также наблюдаются полосы поглощения, отвечающие симметричным и ассиметричным колебаниям карбонатных групп. Образование карбонатных групп на поверхности материалов может быть связано с высокой концентрацией продуктов разложения полимера, входящего в состав сформированных в ходе электроспиннинга волокон.

Следует отметить, что с увеличением температуры отжига материалов LaFeO_3 происходит уменьшение интенсивности полос поглощения, отвечающих как карбонатным группам, так и молекулярной воде и гидроксильным группам. Для оценки данного эффекта, ИК спектры нормировали на колебание $\text{Fe}\text{--}\text{O}$ при 550 см^{-1} , после чего считали отношение максимумов полос поглощения для OH^- 3410 см^{-1} , H_2O 1630 см^{-1} , а также для колебаний при 1490 и


 Рис. 3. ИК спектры синтезированных образцов LaFeO_3 .

1385 см^{-1} в случае карбонатов к колебанию Fe-O 550 см^{-1} . В табл. 3 приведены рассчитанные значения.

Снижение концентрации поверхностных групп с увеличением температуры отжига материалов можно связать со снижением количества активных центров адсорбции в связи отжигом поверхностных дефектов и снижением эффективной площади поверхности в ходе роста кристаллов при собирательной рекристаллизации оксида.

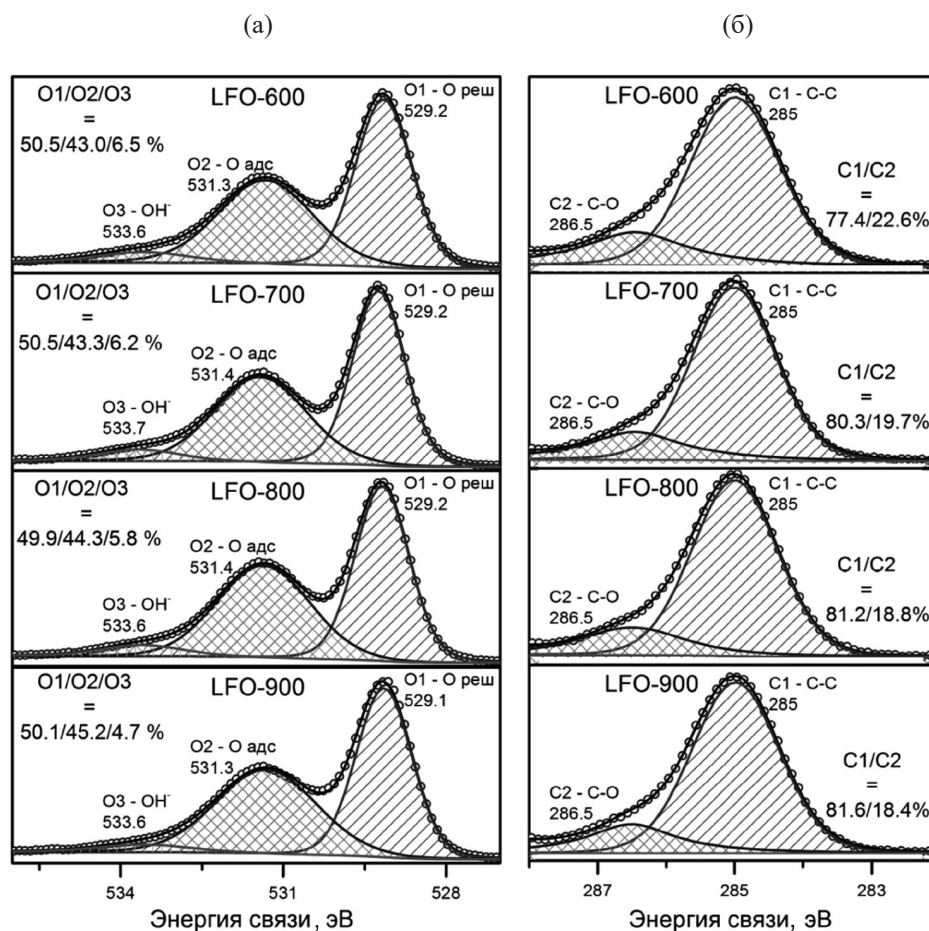
На рис. 4 представлены РФЭ спектры регионов, относящихся к кислороду $\text{O}1s$ и углероду $\text{C}1s$, полученных образцов. Результаты рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии подтверждают

Таблица 3. Результаты исследования материалов LaFeO_3 методом ИК спектроскопии.

Образец	I_{3410}/I_{550}	I_{1630}/I_{550}	I_{1490}/I_{550}	I_{1385}/I_{550}
LFO-600	0.40	0.41	0.33	0.35
LFO-700	0.38	0.40	0.32	0.34
LFO-800	0.34	0.35	0.32	0.34
LFO-900	0.31	0.32	0.31	0.32

снижение количества карбонатов, молекулярной воды и гидроксильных групп на поверхности синтезированных волокон. Так, компонента $\text{O}3$ на спектрах региона $\text{O}1s$, отвечающая присутствию молекул H_2O и гидроксогрупп OH^- на поверхности материалов, имеет тенденцию к снижению с увеличением температуры отжига, рост интенсивности компоненты $\text{O}2$, которую обычно относят к различным хемосорбированным формам кислорода [19], может быть связан с образованием на поверхности карбоната лантана во время отжига в среде продуктов пиролиза полимера, входящего в состав волокон [20]. Интегральная интенсивность компоненты $\text{C}2$ на спектрах региона $\text{C}1s$, отвечающая присутствию карбонатов на поверхности, так же уменьшается. В табл. 4 приведены рассчитанные отношения интенсивностей компонент.

Сенсорные свойства нановолокон LaFeO_3 исследованы по отношению к CO , NH_3 , метанолу и ацетону. Концентрация всех газов-аналитов в составе газовой фазы составляла 20 млн^{-1} . Измерения проводили в режиме периодического изменения состава газовой фазы (15 мин чистый воздух, 15 мин воздух

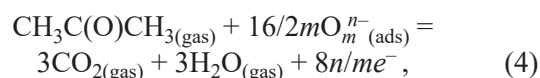
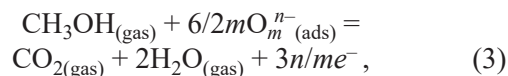
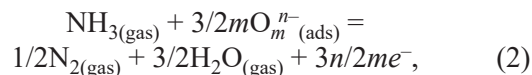
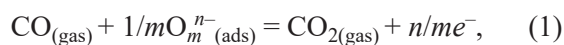
Рис. 4. РФЭ спектры синтезированных нановолокон LaFeO_3 .

с газом-загрязнителем) в температурном интервале 50–500°C. В присутствии газов-восстановителей проводимость образцов уменьшалась, что характеризуется *p*-типом проводимости феррита лантана LaFeO_3 . При продувке сенсорной камеры чистым воздухом сопротивление материалов уменьшается и воспроизводимо достигает исходного значения.

Таблица 4. Результаты исследования материалов LaFeO_3 методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии.

Образец	O адс/O реш	OH ⁻ /O реш	C–O/C–C
LFO-600	0.85	0.13	0.29
LFO-700	0.86	0.12	0.25
LFO-800	0.89	0.12	0.23
LFO-900	0.90	0.09	0.23

Формирование сенсорного отклика материалов на основе полупроводниковых оксидов обусловлено протеканием реакции окисления газов-аналитов хемосорбированным на поверхности кислородом:



где $\text{CO}_{(\text{gas})}$, $\text{NH}_{3(\text{gas})}$ – молекулы в газовой фазе, O_m^{n-} – частица хемосорбированного кислорода ($m = 1$ или

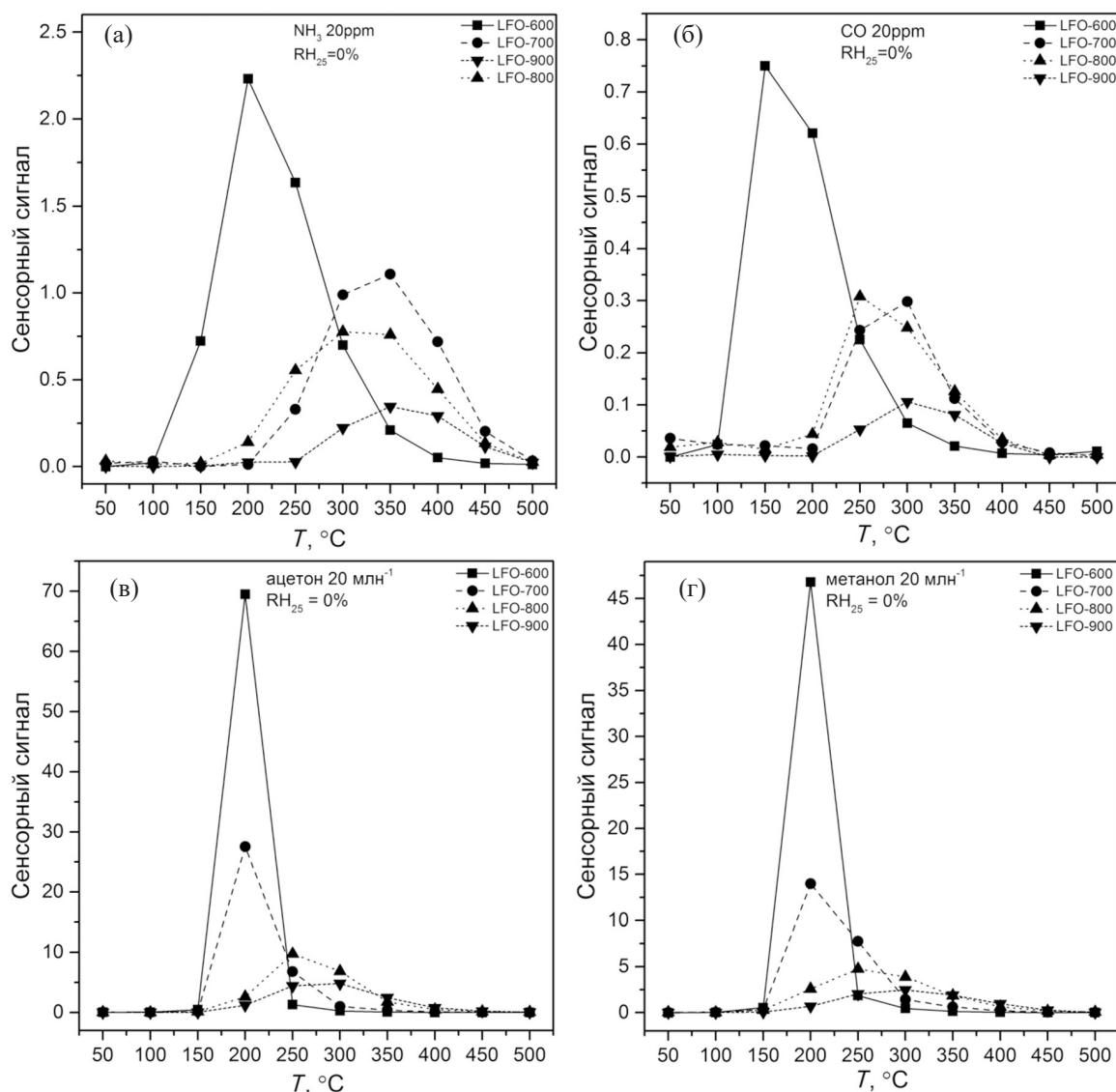


Рис. 5. Температурные зависимости сенсорного сигнала LaFeO_3 при детектировании (а) NH_3 (20 мл н^{-1}), (б) CO (20 мл н^{-1}), (в) ацетона (20 мл н^{-1}), (г) метанола (20 мл н^{-1}).

2, $n = 1$ или 2), e^- – электрон, который инжектируется в зону проводимости в результате реакции, $\text{CO}_{2(\text{gas})}$, $\text{N}_{2(\text{gas})}$, $\text{H}_2\text{O}_{(\text{gas})}$ – молекулы продуктов реакции, десорбированные с поверхности материала в газовую фазу. Увеличение концентрации электронов в зоне проводимости полупроводника p -типа приводит к росту его сопротивления.

На рис. 5 показаны температурные зависимости сенсорного сигнала материалов LaFeO_3 , синтезированных при различных температурах отжига, при детектировании 20 мл н^{-1} CO , NH_3 , метанола и

ацетона [величины сенсорных сигналов рассчитаны по формуле (5)].

$$S = (R_{\text{gas}} - R_{\text{air}})/R_{\text{air}} = (R_{\text{gas}}/R_{\text{air}}) - 1. \quad (5)$$

Наилучшие сенсорные свойства демонстрируют нановолокна феррита лантана с температурой отжига 600 °C – образец LFO-600 имеет наибольший сенсорный отклик и более низкую температуру детектирования в отношении всех газов-аналитов. Для образцов, синтезированных при больших тем-

пературах, наблюдается значительное снижение сенсорного отклика, а также смещение температуры максимального сигнала в область повышенных температур.

Стоит отметить значительно больший сенсорный отклик при детектировании летучих органических соединений по сравнению с CO и NH₃. С одной стороны, данный эффект можно объяснить «много-электронностью» процесса окисления молекул летучих органических соединений (ЛОС) на поверхности сенсорного материала хемосорбированным кислородом [уравнения (1)–(4)]. Чем больше в ходе окисления молекулы газа-аналита задействуется молекул хемосорбированного кислорода, тем больше высвободившихся в ходе реакции электронов инжектируется в зону проводимости, что приводит к большему изменению проводимости материала и, соответственно, большему сенсорному отклику. С другой стороны, данный эффект можно объяснить высокой каталитической активностью центров на поверхности, в роли которых выступают координационно-ненасыщенные катионы железа. Как известно, оксиды железа применяются в качестве катализа для окисления метанола и ацетона. В дополнение, высокий сенсорный отклик по отношению к ацетону и мета-

Таблица 5. Энергии диссоциации связей в молекулах газов-аналитов [21].

Молекула	Связь	ΔH_{dis} , кДж/моль
CO	C≡O	1075
Ацетон	C=O	749
	C–H	337
	C–C	340
Метанол	C–O	384
	C–H	337
	O–H	428

нолу может быть обусловлен более низкой энергией диссоциации связей в молекулах ЛОС относительно угарного газа или углеводородов (табл. 5).

Сравнение величин сенсорных откликов при детектировании ацетона для материалов, полученных в настоящей работе, с литературными данными приведено в табл. 6. Большинство работ посвящено исследованиям феррита лантана в виде порошка; работ, посвященных синтезу LaFeO₃ методом электроспиннинга крайне мало [27, 28].

Проведенные сенсорные измерения выявили селективную чувствительность серии образцов из LaFeO₃ к летучим органическим соединениям по

Таблица 6. Сенсорные свойства LaFeO₃ при детектировании ацетона.

Метод синтеза	$T_{отжига}$, °C	Морфология	Концентрация газа, млн ⁻¹	$T_{измерений}$, °C	Сенсорный сигнал	Ссылка
Золь-гель	800	Наночастицы	1	200	1.2	[22]
Золь-гель	900	Тонкие пленки	2	25	3.27	[23]
Гидротермальный	800	Микросферы	50	260	14.2	[24]
Темплатный	600	Тонкие пленки	5	400	21	[25]
Золь-гель	450	Тонкие пленки	0.5 г/л	300	0.41	[26]
Электроспиннинг	600	Нанотрубки	100	160	4.3	[27]
Электроспиннинг	600	Нановолокна	40	120	46.4	[28]
Метод Печини	750	Тонкие пленки	80	350	30	[29]
Импульсное лазерное осаждение	570	Тонкие пленки	4	303	3.75	[30]
Золь-гель	800	Толстые пленки	0.5	260	2.1	[31]
Электроспиннинг	600	Нановолокна	20	200	70.5	Настоящая работа

сравнению с другими газами-восстановителями CO и NH_3 . При этом наилучшие результаты продемонстрировал образец LFO-600, показав наибольший отклик ко всем газам-аналитам при наименьшей рабочей температуре.

ВЫВОДЫ

Таким образом, методом электроспиннинга из полимерных прекурсор-наполненных растворов получены поликристаллические нановолокна феррита лантана LaFeO_3 с размером кристаллических зерен 20–50 нм и диаметром волокон 250 ± 20 нм, удельной площадью поверхности 2–5 $\text{м}^2/\text{г}$. Определено, что оптимальной температурой отжига для формирования кристаллической фазы является 600°C . Материалы, синтезированные при данной температуре, характеризуются наименьшим размером кристаллического зерна и высокой концентрацией активных центров адсорбции на поверхности, что в совокупности с развитой пористой морфологией обеспечивает высокий сенсорный отклик при детектировании газов-восстановителей. Значительно больший отклик при детектировании летучих органических соединений объясняется большим количеством электронов, вовлеченных в процесс окисления газа-аналита хемосорбированным кислородом на поверхности материала.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез ферритов лантана. В смеси этилового спирта (25 мл) и диметилформамида (25 мл) растворяли 0.003 моль (1.2987 г) $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и 0.003 моль (1.0595 г) $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$. После полного растворения солей к полученному раствору добавляли поливинилпирролидон (4.5 г) и перемешивали до полного растворения полимера и гомогенизации раствора.

Для осуществления процесса электроспиннинга полученный полимерный раствор помещали в медицинский шприц, который фиксировали в шприцевом инфузионном насосе BYZ-810. Раствор подавали со скоростью 1 мл/ч через металлическую иглу калибра G21 с внутренним диаметром 510 мкм. Формирование полимерных волокон осуществлялось на металлическом коллекторе под действием разности потенциалов 10–11 кВ и при расстоянии в 120–130 мм между иглой и коллектором. Для определения оптимальной температуры отжига

получаемые полимерные волокна отжигали при 500, 600, 700, 800 и 900°C в течение 5 ч, скорость нагрева составила 1 К/мин.

Исследование образцов. Фазовый состав материалов определяли с помощью метода порошковой рентгеновской дифракции (РФА). Рентгенограммы регистрировали на рентгеновском дифрактометре ДРОН-4-0.7 (Буревестник, Россия) (излучение CuK_α , $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) в интервале углов $2\theta = 20\text{--}70^\circ$ с шагом 0.1° и скоростью 1 град/мин. Съемку проводили при комнатной температуре. Идентификацию фаз в образцах проводили с применением баз данных PDF-1 и PDF-2. Обработку рентгенограмм проводили с помощью программного комплекса STOE WinXPOW (Version 1.06). По уширениям рефлексов на дифрактограммах проводили оценку размеров областей когерентного рассеяния в соответствии с формулой Шерера:

$$d_{\text{XRD}} = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta}, \quad (6)$$

где d_{XRD} – средний размер области когерентного рассеяния, β – ширина соответствующего дифракционного пика на половине высоты, λ – длина волны используемого излучения, θ – дифракционный угол, k – безразмерный коэффициент сферичности частиц ($k = 0.9$).

Определение величины β производили по формуле (7):

$$\beta^2 = \beta_{\text{обр}}^2 + \beta_{\text{эт}}^2, \quad (7)$$

где $\beta_{\text{обр}}$ – ширина дифракционного пика образца на половине высоты, $\beta_{\text{эт}} = 0.085$ – ширина дифракционного пика эталона с размером кристаллитов свыше 200 нм на половине высоты. Расчет размеров кристаллитов проводили с помощью программы STOE WinXPOW (Version 1.06).

Удельную площадь поверхности материалов определяли методом низкотемпературной адсорбции азота на приборе Chemisorb 2750 (Micromeritics, США) с использованием программного обеспечения Chemisoft. При расчете площади поверхности, доступной для адсорбции молекул, использовали модель BET. Порошкообразный порошок массой около 100 мг помещали в проточный кварцевый реактор. С целью удаления с поверхности матери-

алов молекул, адсорбировавшихся при контакте с атмосферным воздухом (CO_2 , H_2O), производили прокаливание образца в течение 30 мин при 300°C в токе гелия с чистотой 99.999% (поток составлял 50 мл/мин). Затем через реактор со скоростью 12 мл/мин пропускали поток газовой смеси N_2 – He (30 об% N_2). После установления постоянного значения на детекторе анализатора хемосорбции образец охлаждали до температуры 77 К и регистрировали поглощение N_2 из азот-гелиевой смеси. Количество азота, адсорбировавшегося на поверхности материала, рассчитывалось по изменению теплопроводности азот-гелиевой смеси.

Микроструктуру и морфологию нановолокон исследовали с помощью растровой электронной микроскопии (РЭМ) на электронном микроскопе Zeiss Supra 40 FE-SEM (Carl Zeiss, Inc., Германия) с внутрилинзовым детектором вторичных электронов при ускоряющем напряжении 10 кВ и апертуре 30 мкм.

Состав поверхности и зарядовое состояние атомов образцов исследовали методами инфракрасной и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. ИК спектры регистрировали в диапазоне волновых чисел $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$ с разрешением 4 см^{-1} в режиме пропускания на спектрометре Frontier (PerkinElmer, США). Съемку производили из таблеток бромида калия ($d = 7\text{ мм}$), содержащих 1% по массе исследуемого образца. Таблетки подготавливали путем тщательного перетирания КВг совместно с образцом с последующим прессованием под давлением 50 бар в специальной пресс-форме.

Исследования зарядового состояния элементов проводили на спектрометре Axis Ultra DLD (Kratos Analytical, Великобритания) с монохроматическим AlK_α -излучением ($h\nu = 1486.7\text{ эВ}$, 150 Вт) в вакууме не ниже 10^{-9} Торр. Зарядовый сдвиг корректировали по пику основного состояния C1s с энергией связи 285 эВ. Для всех образцов были получены обзорные спектры в диапазоне $1300\text{--}0\text{ эВ}$ с шагом 0.5 эВ. Спектры областей Fe2p , La3d , O1s и C1s записывали с шагом 0.05 эВ. Для обработки спектров применяли программу Unifit 2014, фон описывали методом Ширли, спектры аппроксимировали смешанными функциями Гаусса–Лоренца.

Электрофизические и сенсорные свойства синтезированных материалов исследовали *in situ* методом измерения электропроводности толстых пленок.

Пленки наносили на микроэлектронный чип из Al_2O_3 с платиновыми контактами из заранее подготовленной пасты на основе терпинеола. Чипы с нанесенными пленками сушили при 50°C в течение 5 ч, затем нагревали со скоростью 2 град/мин до 550°C и выдерживали при этой температуре в течение 3 ч для полного удаления связующего. Контроль температуры пленки осуществляли по сопротивлению встроенного в микроэлектронный чип платинового нагревателя. Скорость нагрева 2 град/мин при термической обработке пленок необходима для предотвращения ее разрушения в связи с различными коэффициентами температурного расширения керамической подложки и нанесенного материала.

Измерения электропроводности волокон проводили в режиме стабилизированного напряжения при постоянном токе с помощью автоматизированной проточной ячейки. Для создания заданных стабильных потоков и получения газовых смесей с заданным парциальным давлением кислорода использовали электронные газовые расходомеры РРГ-12 (Элточприбор, Россия). Для контроля влажности использовали измеритель влажности и температуры ИВТМ-7 (ЭКСИС, Россия). В качестве источников газов использовали поверочные газовые смеси: $2540\text{ млн}^{-1}\text{ CO}$ в N_2 , $1960\text{ млн}^{-1}\text{ NH}_3$ в N_2 , 1020 млн^{-1} метанола в N_2 , 1460 млн^{-1} ацетона в N_2 и сухой воздух (генератор чистого воздуха ГЧВ-2.0-3.5, НПП Химэлектроника, Россия).

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Платонов Вадим Борисович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2151-9592>

Малинин Николай Михайлович, ORCID: <https://orcid.org/0009-0008-2685-7826>

Сапков Иван Владимирович, ORCID: <https://orcid.org/0009-0001-6621-7881>

Румянцева Марина Николаевна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3354-0885>

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы выражают благодарность Программе развития Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова за поддержку в предоставлении доступа к рентгеновскому фотоэлектронному спектрометру. В работе использовалось оборудование

Учебно-методического центра литографии и микроскопии Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова.

ФИНАНСОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 23-73-01093).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Galstyan V., Moumen A., Kumarage G.W.C., Comini E. // *Sensors and Actuators (B)*. 2022. Vol. 357. P. 131466. doi 10.1016/j.snb.2022.131466
2. Staerz A., Weimar U., Barsan N. // *Sensors and Actuators (B)*. 2022. Vol. 358. P. 131531. doi 10.1016/j.snb.2022.131531
3. Yamazoe N., Shimanoe K. // *Woodhead Publishing Series in Electronic and Optical Materials*. 2020. P. 3. doi 10.1016/B978-0-08-102559-8.00001-X
4. Doshi J., Reneker D. // *J. Electrostat.* 1995. Vol. 35. P. 151. doi 10.1016/0304-3886(95)00041-8
5. Li H., Chu Sh., Ma Q., Li H., Che Q., Wang J., Wang G., Yang P. // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2019. Vol. 11. P. 31551. doi 10.1021/acsami.9b10410
6. Huang B., Zhang Zh., Zhao Ch., Cairang L., Bai J., Zhang Y., Mu X., Du J., Wang H., Pan X., Zhou J., Xie E. // *Sensors and Actuators (B)*. 2018. Vol. 255. P. 2248. doi 10.1016/j.snb.2017.09.022
7. Le Kh., Toperczer F., Ünüf F., Paramasivam G., Mathies F., Nandayapa E., List-Kratochvil E.J.W., Fischer Th., Lindfors K., Mathur S. // *Adv. Eng. Mater.* 2023. P. 2201651. doi 10.1002/adem.202201651
8. Ichangi A., Shvartsman V.V., Lupascu D.C., Lê Kh., Grosch M., Schmidt-Verma A.K., Bohr Ch., Verma A., Fischer T., Mathur S. // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2021. Vol. 41. P. 7662. doi 10.1016/j.jeurceramsoc.2021.08.010
9. Bohr Ch., Pfeiffer M., Öz S., Toperczer F., Lepcha A., Fischer T., Schütz M., Lindfors K., Mathur S. // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2019. Vol. 11. P. 25163. doi 10.1021/acsami.9b05700
10. Samantaa P., Bagchi S., Mishra S. // *Mater. Today. Proceed.* 2015. Vol. 2. P. 4499. doi 10.1016/j.matpr.2015.10.061
11. Kima J.-H., Mirzaeib A., Kimb H.W., Kim S.S. // *Sensors and Actuators (B)*. 2019. Vol. 284. P. 628. doi 10.1016/j.snb.2018.12.120
12. Laia T.-Y., Fanga T.-H., Hsiaob Y.-J., Chan C.-A. // *Vacuum*. 2019. Vol. 166. P. 155. doi 10.1016/j.vacuum.2019.04.061
13. Fan H., Zhang T., Xu X., Lu N. // *Sensors and Actuators (B)*. 2011. Vol. 153. P. 83. doi 10.1016/j.snb.2010.10.014
14. Fang F., Feng N., Wang L., Meng J., Liu G., Zhao P., Gao P., Ding J., Wan H., Guan G. // *Appl. Catal. (B)*. 2010. Vol. 216. P. 184. doi 10.1016/j.apcatb.2018.05.030
15. Lee W.-Y., Joong H. Y., Yoon J.-W. // *J. Alloys Compd.* 2014. Vol. 583. P. 320. doi 10.1016/j.jallcom.2013.08.191
16. Alharbi A., Sackmann A., Weimar U., Barsan N. // *Sensors and Actuators (B)*. 2020. Vol. 303. P. 127204. doi 10.1016/j.snb.2019.127204
17. Hu J., Chen X., Zhang Y. // *Sensors and Actuators (B)*. 2021. Vol. 349. P. 130738. doi 10.1016/j.snb.2021.130738
18. Hübner M., Simion C.E., Tomescu-Stănoiu A., Pokhrel S., Barsan N., Weimar U. // *Sensors and Actuators (B)*. 2011. Vol. 153. P. 347. doi 10.1016/j.snb.2010.10.046
19. Thirupathi K. P., Nataraj D. // *Mater. Adv.* 2020. Vol. 1. P. 2971. doi 10.1039/D0MA00602E
20. Arshad M.F., Kasmī A. El, Waqas M., Tian Z.-Y. // *Appl. Energy Combust. Sci.* 2021. Vol. 5. P. 100021. doi 10.1016/j.jaecs.2020.100021
21. Dean J.A., Lange N.A. *Lange's Handbook of Chemistry*. McGraw-Hill, 1992. 1466 p.
22. Wang X., Qin H., Pei J., Chen Y., Li L., Xie J., Hu J. // *J. Rare Earths*. 2016. Vol. 34. N 7. P. 704. doi 10.1016/S1002-0721(16)60082-0
23. Ali F.A., Nayak R., Achary P.G.R., Mishra D.K., Sahoo S.K., Singh U.P., Nanda B. // *Mater. Today Proceed.* 2023. Vol. 74. P. 993. doi 10.1016/j.matpr.2022.11.351
24. Xiao H., Xue C., Song P., Li J., Wang Q. // *Appl. Surf. Sci.* 2015. Vol. 337. P. 65. doi 10.1016/j.apsusc.2015.02.064
25. Dai Zh., Lee Ch.-S., Kim B.-Y., Kwak Ch.-H., Yoon J.-W., Jeong H.-M., Lee J.-H. // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2014. Vol. 6. N 18. P. 16217. doi 10.1021/am504386q
26. Koli P.B., Kapadnis K.H., Deshpande U.G., More B.P., Tupe U.J. // *Mat. Sci. Res. India*. 2020. Vol. 17. N 1. P. 70. doi 10.13005/msri/170110
27. Zhang Y., Duan Z., Zou H., Ma M. // *Mater. Lett.* 2018. Vol. 215. P. 58. doi 10.1016/j.matlet.2017.12.062
28. Shingange K., Swart H.C., Mhlongo G.H. // *Physica (B)*. 2020. Vol. 578. P. 411883. doi 10.1016/j.physb.2019.411883
29. Zhang Z., Ji H.M., Gu Y.F., Chen X.D., Yu D.Y. // *Key Eng. Mater.* 2007. Vol. 336–338. P. 684. doi 10.4028/www.scientific.net/KEM.336-338.684
30. Cyza A., Cieniek L., Moskalewicz T., Maziarz W., Kusinski J., Kowalski K., Kopia A. // *Catalysts*. 2020. Vol. 10. N 9. P. 954. doi 10.3390/catal10090954
31. Chen Y., Qin H., Wang X., Li L., Hu J. // *Sensors and Actuators (B)*. 2016. Vol. 235. P. 56. doi 10.1016/j.snb.2016.05.059

LaFeO₃ Nanofibers as Materials for Gas Sensors

V. B. Platonov^{1,*}, N. M. Malinin¹, I. V. Sapkov¹, and M. N. Rumyantseva¹

¹ *Lomonosov Moscow State University, Moscow, 119991 Russia*

**e-mail: platonovvb@my.msu.ru*

Received May 5, 2024; revised January 21, 2025; accepted January 23, 2025

LaFeO₃ nanofibers were prepared by electrospinning from polymer precursor-filled solutions and characterized by X-ray diffraction, scanning electron microscopy, low-temperature nitrogen adsorption, infrared spectroscopy, and X-ray photoelectron spectroscopy. The gas-sensing properties of the materials were studied in detecting CO, NH₃, acetone and methanol. The synthesized LaFeO₃ fibers exhibit a high sensory response to volatile organic compounds.

Keywords: gas sensors, electrospinning, lanthanum ferrite, perovskites, semiconductor materials