

Научная статья  
УДК 547.572.1+ 546.267.5  
DOI: 10.14529/chem250409

## ФЕНАЦИЛТИОЦИАНАТ: КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА, КОНФОРМАЦИОННЫЕ ОСОБЕННОСТИ И АНТИДОТНАЯ АКТИВНОСТЬ ПРОДУКТА КОНДЕНСАЦИИ С ИЗАТИНОМ

**В.К. Киндоп<sup>1</sup>, А.В. Беспалов<sup>1</sup>, В.В. Доценко<sup>1✉</sup>, А.К. Смирнова<sup>1</sup>,  
В.В. Шраменко<sup>1</sup>, В.В. Шарутин<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> Кубанский государственный университет, Краснодар, Россия

<sup>2</sup> Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия

✉ [victor\\_dotsenko@mail.ru](mailto:victor_dotsenko@mail.ru)

**Аннотация.** Фенацилбромид взаимодействует с тиоцианатом калия в ацетоне с образованием фенацилтиоцианата (**1**), строение которого детально изучено методом рентгеноструктурного анализа (PCA). PCA проводили на дифрактометре D8 Quest фирмы Bruker (MoK $\alpha$ -излучение,  $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ , графитовый монохроматор) при 293,15 К. Данные PCA: [(1) C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>NOS, M = 177,22; моноклинная сингония, пр. гр. P2<sub>1</sub>/c; размер кристалла 0,59 × 0,29 × 0,18 мм; параметры ячейки:  $a = 10,922(19) \text{ \AA}$ ,  $b = 5,600(8) \text{ \AA}$ ,  $c = 15,18(2) \text{ \AA}$ ;  $\beta = 105,62(5)^\circ$ ,  $V = 894(2) \text{ \AA}^3$ , Z = 4;  $\rho_{\text{выч}} = 1,316 \text{ г/см}^3$ ;  $\mu = 0,310 \text{ мм}^{-1}$ ; F(000) = 368,0; обл. сбора по 2θ: 7,6–41,2°;  $-10 \leq h \leq 10$ ,  $-5 \leq k \leq 5$ ,  $-14 \leq l \leq 15$ ; всего отражений 5869; независимых отражений 909 ( $R_{\text{int}} = 0,0593$ ); GOOF = 1,047; R-фактор 0,0657]. Квантово-химические расчеты молекулярной геометрии и колебательного спектра фенацилтиоцианата (**1**) осуществляли в программном пакете ORCA 6.0.1 с использованием гибридного DFT функционала B3LYP с дисперсионной поправкой D4 в валентно-расщепленном базисном наборе def2-TZVP. Выявлены наиболее устойчивые конформеры фенацилтиоцианата (**1**), проведен сравнительный анализ экспериментальных и расчетных ИК-спектров. Полученный реакцией фенацилтиоцианата **1** с изатином в присутствии триэтиламина 2-оксо-1-(2-оксийодолин-3-илиден)-2-фенилэтан-1-тиолат триэтиламмония (**2**) показал умеренно выраженный антидотный эффект в отношении гербицида 2,4-Д в условиях лабораторного эксперимента на проростках подсолнечника сорта Мастер.

**Ключевые слова:** тиоцианатокетоны, тиоцианатоацетофенон, изатин, квантово-химические расчеты, антидотная активность, молекулярная структура, рентгеноструктурный анализ

**Для цитирования:** Фенацилтиоцианат: кристаллическая структура, конформационные особенности и антидотная активность продукта конденсации с изатином / В.К. Киндоп, А.В. Беспалов, В.В. Доценко и др. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2025. Т. 17, № 4. С. 71–80. DOI: 10.14529/chem250409

Original article  
DOI: 10.14529/chem250409

## PHENACYL THIOCYANATE: CRYSTAL STRUCTURE, CONFORMATIONAL FEATURES AND HERBICIDE SAFENING EFFECTS OF THE CONDENSATION PRODUCT WITH ISATIN

**V.K. Kindop<sup>1</sup>, A.V. Bespalov<sup>1</sup>, V.V. Dotsenko<sup>1✉</sup>, A.K. Smirnova<sup>1</sup>,  
V.V. Shramenko<sup>1</sup>, V.V. Sharutin<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> Kuban State University, Krasnodar, Russia

<sup>2</sup> South Ural State University, Chelyabinsk, Russia

✉ [victor\\_dotsenko@mail.ru](mailto:victor_dotsenko@mail.ru)

**Abstract.** Phenacyl bromide interacted with potassium thiocyanate in acetone to form phenacyl thiocyanate (**1**), the structure of which was studied in detail by X-ray diffraction analysis. X-ray analysis was performed on a Bruker D8 Quest diffractometer (MoK $\alpha$  radiation,  $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ , graphite monochromator) at 293.15 K. The X-ray diffraction data: [(1) C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>NOS, M = 177.22; monoclinic system, space group P2<sub>1</sub>/c;

© Киндоп В.К., Беспалов А.В., Доценко В.В., Смирнова А.К., Шраменко В.В., Шарутин В.В., 2025.

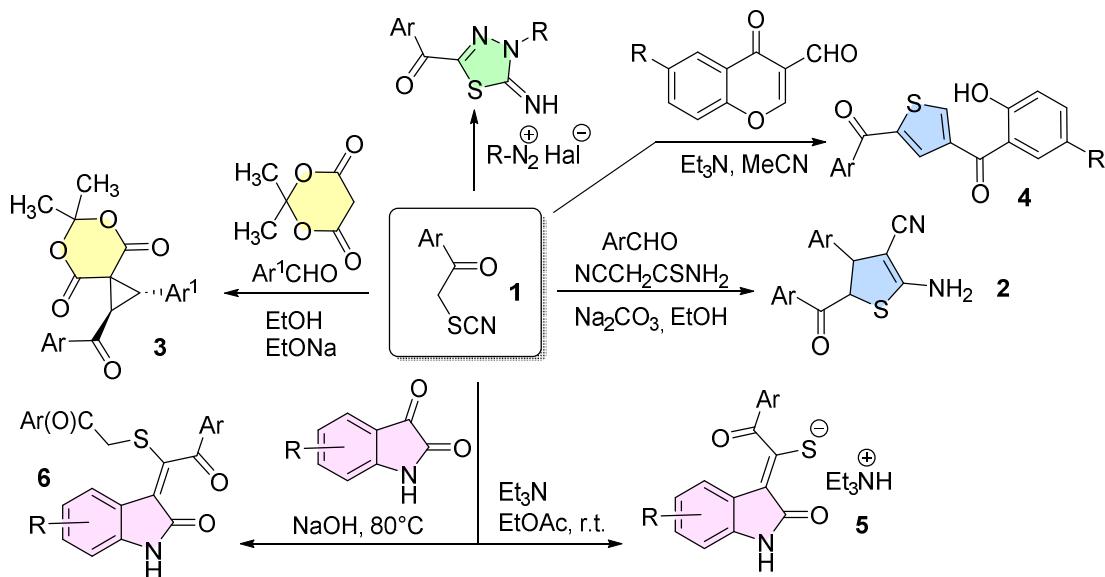
crystal size  $0.59 \times 0.29 \times 0.18$  mm; cell parameters:  $a = 10.922(19)$  Å,  $b = 5.600(8)$  Å,  $c = 15.18(2)$  Å;  $\beta = 105.62(5)^\circ$ ,  $V = 894(2)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ;  $\rho_{\text{calc}} = 1.316$  g/cm<sup>3</sup>;  $\mu = 0.310$  mm<sup>-1</sup>;  $F(000) = 368.0$ ; collection area for  $2\theta : 7.6\text{--}41.2^\circ$ ;  $-10 \leq h \leq 10$ ,  $-5 \leq k \leq 5$ ,  $-14 \leq l \leq 15$ ; total reflections 5869; independent reflections 909 ( $R_{\text{int}} = 0.0593$ );  $GOOF = 1.047$ ;  $R\text{-factor} = 0.0657$ . Quantum-chemical studies of the molecular geometry and vibrational spectrum of phenacyl thiocyanate (**1**) were performed with ORCA 6.0.1 software package using the hybrid DFT functional B3LYP with dispersion correction D4 with split valence basis set def2-TZVP. The most stable conformers of phenacyl thiocyanate (**1**) have been found, and the experimental and calculated IR spectra have been compared. Triethylammonium 2-oxo-1-(2-oxoindolin-3-ylidene)-2-phenylethane-1-thiolate (**2**), prepared by the reaction of phenacyl thiocyanate **1** with isatin in the presence of triethylaminem has shown a moderate herbicide safening effect against 2,4-D herbicide in the laboratory experiment on *cv. Master* sunflower seedlings.

**Keywords:** thiocyanatoketones, thiocyanatoacetophenone, isatin, quantum-chemical calculations, herbicide safeners, molecular structure, X-ray diffraction analysis

**For citation:** Kindop V.K., Bespalov A.V., Dotsenko V.V., Smirnova A.K., Shramenko V.V., Sharutin V.V. Phenacyl thiocyanate: crystal structure, conformational features and herbicide safening effects of the condensation product with isatin. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chem.* 2025;17(4):71–80. (In Russ.) DOI: 10.14529/chem250409

## Введение

$\alpha$ -Роданокетоны ( $\alpha$ -тиоцианатокетоны) обладают несколькими активными реакционными центрами, что делает эти соединения привлекательными агентами для тонкого органического синтеза [1,2]. Чаще всего роданкарбонильные соединения используются как электрофильные субстраты, которые под действием малононитрила, аминов, гидразинов, восстановителей и проч. превращаются в производные тиазола или 1,3-оксатиолана (например, [3–6]). Намного менее изучено применение  $\alpha$ -тиоцианатокетонов в качестве метиленактивных соединений. При этом продукты взаимодействия зачастую подвергаются дальнейшей гетероциклизации с образованием продуктов, который трудно получить иным путем. Так, описано [7–9] азосочетание с роданокетонами **1**, приводящее к производным 5-ацил-1,3,4-тиадиазола (схема 1). Реакция **1** с 3-арил-2-цианотиоакриламидами или с ароматическими альдегидами и цианотиоацетамидом [10,11] приводит к функциональным дигидротиофенам **2**. Донорно-акцепторные циклопропаны **3** могут быть получены трехкомпонентной реакцией тиоцианатокетонов с альдегидами и метиленактивными соединениями – например, кислотой Мельдрума [12]. Реакцией фенацилтиоцианатов с 3-формилхромонами недавно были получены 2,4-ди(ароил)тиофены **4** [13], а в реакции с изатином получены 1-(2-оксоиндолин-3-илиден)-2-ароилэтантиолаты **5** [14] либо родственные им сульфины **6** [15].



В настоящей работе детально изучено строение родоначального соединения **1** – фенацилтиоцианата. Особенности строения установлены методом РСА и с помощью квантовохимических расчетов. Также показано, что продукт реакции фенацилтиоцианата с изатином обнаруживает антидотное действие в отношении гербицида 2,4-Д в лабораторном эксперименте на проростках подсолнечника.

### Экспериментальная часть

#### Синтез фенацилтиоцианата (**1**).

Растворяли 60,26 г (0,30 моль)  $\alpha$ -бромацетофенона в 120 мл ацетона при легком нагревании. В полученный раствор медленно и при перемешивании добавили 30,0 г (0,40 моль) роданида аммония. Смесь перемешивали 5 ч, при этом наблюдалось образование осадка бромида аммония. Далее реакционную массу выливали в пятикратный объем холодной воды, выпавший светло-желтый кристаллический осадок отфильтровывали, получали неочищенный фенацилтиоцианат массой 47,01 г (90 %). Для очистки продукт перекристаллизовывали из метанола, либо растворяли в ацетоне, кипятили с активированным углем, отфильтровывали от угля и выливали в трехкратный объем воды. Получали продукт в виде светло-желтых или бесцветных игл, т. пл. 78–80 °C. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (400 МГц, DMSO-*d*<sub>6</sub>,  $\delta$ , м.д.,  $J/\text{Гц}$ ): 5,12 с (2Н, CH<sub>2</sub>); 7,55–7,58 м (2Н, H Ph); 7,69–7,73 м (1Н, H Ph); 8,01 д.д. (2Н,  $^3J = 8,3$  Гц,  $^4J = 1,2$  Гц, H Ph). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  DEPTQ (101 МГц, DMSO-*d*<sub>6</sub>,  $\delta$ , м.д.): 41,8 (CH<sub>2</sub>), 112,9 (SC≡N), 128,6\* (C<sup>3</sup>H C<sup>5</sup>H Ph), 129,0\* (C<sup>2</sup>H C<sup>6</sup>H Ph), 134,28 (C<sup>1</sup> Ph), 134,31\* (C<sup>4</sup>H Ph), 192,3 (C=O). \*Сигналы в противофазе. ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>−1</sup>: 2156 (S-C≡N); 1672 (C=O); 1575 (Ar). C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>NOS. Вычислено, %: C 61,00, H 3,98, N 7,90. Найдено, %: C 60,82; H 4,01; N 7,77.

#### Синтез 2-оксо-1-(2-оксоиндолин-3-илиден)-2-фенилэтан-1-тиолата триэтиламмония (**2**).

К суспензии 1,77 (10 ммоль)  $\alpha$ -тиоцианатоацетофенона **1** и 1,47 г (10 ммоль) изатина в 15 мл EtOAc добавляли 1,2 г (12 ммоль) триэтиламина. Смесь интенсивно перемешивали до полного растворения и полной конверсии исходных реагентов (мониторинг методом ТСХ, 12 ч). При этом образовывался оранжевый осадок продукта реакции. Осадок отфильтровывали, промывали EtOAc, диэтиловым эфиром, петролейным эфиром и высушивали при 60 °C. Продукт представляет собой оранжевый порошок, умеренно растворимый в горячем этаноле и горячей воде, хорошо растворимый в ДМСО, ДМФА, плохо растворимый в этилацетате, ацетоне и диэтиловом эфире, петролейном эфире. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (DMSO-*d*<sub>6</sub>,  $\delta$ , м.д.,  $J/\text{Гц}$ ): 1,13 (т, 9 Н, 3 NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>,  $^3J = 7,1$ ); 3,03 (кв, 6 Н, 3 NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>,  $^3J = 7,1$ ); 6,68 (д, 1 Н, H Ar,  $^3J = 7,1$ ); 6,80–6,84 (м, 1 Н, H-Ar); 6,91–6,94 (м, 1 Н, H-Ar); 7,34–7,44 (м, 3 Н, 3 H-Ar); 7,78 (д, 2 Н, H<sup>2</sup> H<sup>6</sup> Ph,  $^3J = 7,2$ ); 8,74 (д, 1 Н, H Ar,  $^3J = 7,1$ ); 9,56 (уш.с, 1 Н, NH). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  DEPTQ (DMSO-*d*<sub>6</sub>,  $\delta$ , м.д.,  $J/\text{Гц}$ ): 8,8\* (3 NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 45,7 (3 NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 107,4\* (C<sup>7</sup>H индол); 116,8 (=C-S); 119,4\* (C<sup>5</sup>H индол); 120,4\* (C<sup>6</sup>H индол); 123,2\* (C<sup>4</sup>H индол); 127,1 (C<sup>3a</sup> индол); 127,7\* (C<sup>3</sup>H C<sup>5</sup>H Ph); 129,1\* (C<sup>2</sup>H C<sup>6</sup>H Ph); 131,2\* (C<sup>4</sup>H Ph); 136,8 (C<sup>7a</sup> индол); 139,0 (C<sup>1</sup> Ph); 166,5 (C=O индол); 184,0 (C<sup>3</sup> индол); 192,8 (C=O). \*Сигнал в противофазе.

ИК-спектры соединений записывали на ИК-спектрометре Bruker Vertex 70 в режиме НПВО в области 4000–400 см<sup>−1</sup>.

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  регистрировали на приборе Bruker Avance III HD 400MHz (400,17 и 100,63 МГц соответственно) в растворе DMSO-*d*<sub>6</sub>. В качестве стандарта использовали остаточные сигналы растворителя.

Контроль за ходом реакций, определение индивидуальности и идентификации полученных соединений осуществлялись методами ТСХ. Тонкослойную хроматографию проводили в системе: ацетон/петролейный эфир – 3/1 на пластинах Sorbfil-A (ООО «Имид», Краснодар), детектирование – пары йода, УФ-излучение ( $\lambda_{\max} = 254$  нм).

Температуры плавления определялись в приборе ПТП для определения температуры плавления с открытым капилляром.

РСА кристаллов фенацилтиоцианата **1** проведен на дифрактометре D8 Quest фирмы Bruker (МоК-излучение,  $\lambda = 0,71073$  Å, графитовый монохроматор) при 293,15 К. Сбор, редактирование данных и уточнение параметров элементарной ячейки, а также учет поглощения проведены по программам SMART и SAINT-Plus [16]. Все расчеты по определению и уточнению структуры выполнены по программам SHELXL/PC [17] и OLEX2 [18]. Структуры определены прямым ме-

тодом и уточнены методом наименьших квадратов в анизотропном приближении для неводородных атомов. Положение атомов водорода уточняли по модели наездника ( $U_{\text{изо}}(\text{H}) = 1,2U_{\text{экв}}(\text{C})$ ). Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов депонированы в Кембриджском банке структурных данных (№ 2340585 для 1, deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>). Основные кристаллографические данные и результаты уточнения структур приведены в табл. 1, длины связей и валентные углы – в табл. 2.

**Таблица 1**  
**Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структуры тиоцианата 1**

Параметр	1
Стехиометрическая формула	C <sub>9</sub> H <sub>7</sub> NOS
<i>M</i>	177,22
Сингония	Моноклинная
Пространственная группа	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>
<i>a</i> , Å	10,922(19)
<i>b</i> , Å	5,600(8)
<i>c</i> , Å	15,18(2)
α, град.	90,00
β, град.	105,62(5)
γ, град.	90,00
<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	894(2)
<i>Z</i>	4
ρ <sub>выч</sub> , г/см <sup>3</sup>	1,316
μ, мм <sup>-1</sup>	0,310
<i>F</i> (000)	368,0
Размер кристалла, мм	0,59 × 0,29 × 0,18
Диапазон сбора данных по 2θ, град.	7,6–41,2
Диапазон индексов	-10 ≤ <i>h</i> ≤ 10, -5 ≤ <i>k</i> ≤ 5, -14 ≤ <i>l</i> ≤ 15
Число измеренных рефлексов	5869
Чисто независимых рефлексов	909
<i>R</i> <sub>int</sub>	0,0593
GOOF	1,047
Число параметров	109
<i>R</i> -факторы по <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0,0391, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0,0737
<i>R</i> -факторы по всем рефлексам	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0,0657, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0,0833
Остаточная электронная плотность (max/min), e/Å <sup>3</sup>	0,19/-0,15

**Таблица 2**  
**Длины связей и валентные углы в молекуле фенацилтиоцианата 1**

Связь	<i>d</i> , Å	Угол	ω, град.
S1–C9	1,691(5)	C9–S1–C8	98,34(18)
S1–C8	1,811(4)	N1–C9–S1	176,9(4)
O1–C7	1,225(4)	C7–C8–S1	106,8(2)
N1–C9	1,144(4)	O1–C7–C8	118,4(3)
C8–C7	1,513(5)	O1–C7–C1	122,0(3)
C7–C1	1,481(5)	C1–C7–C8	119,6(3)
C1–C2	1,388(4)	C2–C1–C7	122,8(3)
C1–C6	1,386(5)	C6–C1–C7	118,5(3)
C2–C3	1,378(5)	C6–C1–C2	118,7(3)
C3–C4	1,375(5)	C3–C2–C1	119,9(3)
C4–C5	1,382(5)	C4–C3–C2	121,0(3)
C6–C5	1,377(5)	C3–C4–C5	119,6(4)
–	–	C5–C6–C1	121,2(3)
–	–	C6–C5–C4	119,6(4)

### Квантово-химические расчеты

Квантово-химические расчеты молекулярной геометрии и колебательного спектра фенацилтиоцианата **1** осуществляли в программном пакете ORCA 6.0.1 [19, 20], с использованием гибридного DFT функционала B3LYP [21, 22] с дисперсионной поправкой D4 [23, 24] в валентно-расщепленном базисном наборе def2-TZVP. Сравнение рассчитанных колебательных частот с экспериментальными осуществляли с учетом поправочного коэффициента 0,9673 [25]. Для расчета энергии различных конформеров в среде ацетона использовали модель проводящего континуума (CPCM) [26]. Для генерации Input-файлов применяли программу Gabedit 2.5 [27]. Для визуализации молекулярной геометрии и колебательных частот использовали программу ChemCraft 1.8.

### Методика оценки 2-оксо-1-(2-оксоиндолин-3-илиден)-2-фенилэтан-1-тиолата

#### триэтиламмония **2** на антидотную активность

Проросшие семена подсолнечника сорта Мастер с длиной зародышевого корешка 2–4 мм помещают на 1 ч в раствор 2,4-дихлорфеноксикусной кислоты (2,4-Д) в концентрации  $10^{-3}$  % в расчёте получения 40–60 % ингибирования роста гипокотиля. После гербицидного воздействия проростки промывают водой и помещали в раствор испытываемого на тиолата **2** в концентрациях  $10^{-2}$ ,  $10^{-3}$ ,  $10^{-4}$ ,  $10^{-5}$  % (вариант гербицид+антидот).

Спустя 1 ч семена промывают водой и раскладывают на полосы фильтровальной бумаги (размер 10×75 см) по 20 штук, которые сворачивают в рулоны и помещают в стаканы с 50 мл воды. Дальнейшее проращивание семян проводят в термостате в течение 3 суток при температуре 28 °C. Температура растворов и промывной воды 28 °C. Семена варианта «гербицид» (эталон сравнения) выдерживают 1 ч в растворе 2,4-Д в концентрации  $10^{-3}$  % и 1 ч в воде. Семена контрольного варианта 2 часа выдерживают в воде. Повторность опыта трехкратная. В каждой повторности используют по 20 штук семян. Защитный (антидотный) эффект определяют по увеличению длины гипокотиля и корня в варианте гербицид+антидот относительно названных величин в варианте «гербицид» (эталон) в процентах. Статистическая обработка экспериментальных данных проведена с использованием *t*-критерия Стьюдента при  $P = 0,95$ . Результаты исследований приведены в табл. 3.

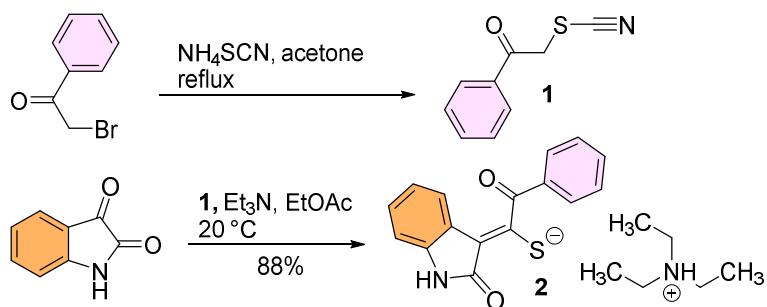
Таблица 3  
Антидотная активность 2-оксо-1-(2-оксоиндолин-3-илиден)-2-фенилэтан-1-тиолата триэтиламмония (**2**)  
к гербициду 2,4-Д на проростках подсолнечника сорта Мастер

Препарат	Концентрация, %	Длина гипокотиля		Длина корня	
		мм	К 2,4-Д, %	мм	К 2,4-Д, %
Контроль	0	56	—	88	—
2,4-Д	$10^{-3}$	39	—	35	—
2,4-Д+ соединение <b>2</b>	$10^{-2}$	45	115*	47	134*
	$10^{-3}$	45	115*	49	140*
	$10^{-4}$	43	110*	54	154*
	$10^{-5}$	49	126*	45	129*

\* Различия между вариантами достоверны при  $P = 0,95$ .

### Обсуждение результатов

Известно несколько методов синтеза фенацилтиоцианата **1** [1]. Препартивно наиболее удобным представляется подход, основанный на нуклеофильном замещении атома галогена на тиоцианатную группу в реакции  $\alpha$ -галогенкетонов с роданидами щелочных металлов или аммония. Несмотря на то, что тиоцианат **1** известен еще с XIX века [28], детали строения и синтетический потенциал в качестве метиленактивного соединения оставались практически не изучены. Фенацилтиоцианат **1** был синтезирован реакцией фенацилбромида с тиоцианатом аммония в кипящем ацетоне. Реакцией изатина с тиоцианатом **1** в этилацетате в присутствии триэтиламина [14, 29] был получен 2-оксо-1-(2-оксоиндолин-3-илиден)-2-фенилэтан-1-тиолат триэтиламмония **2**:



Образцы монокристаллов для проведения РСА могут быть получены перекристаллизацией неочищенного продукта 1 из водного ацетона либо из метанола, при этом соединение 1 выделяется в виде длинных светло-желтых игл, растворимых в ацетоне, хлористом метилене, горячих спиртах, ДМСО, ДМФА, этилацетате, нерастворимых в воде и петролейном эфире. Общий вид молекулы 1 (данные РСА) представлен на рис. 1.

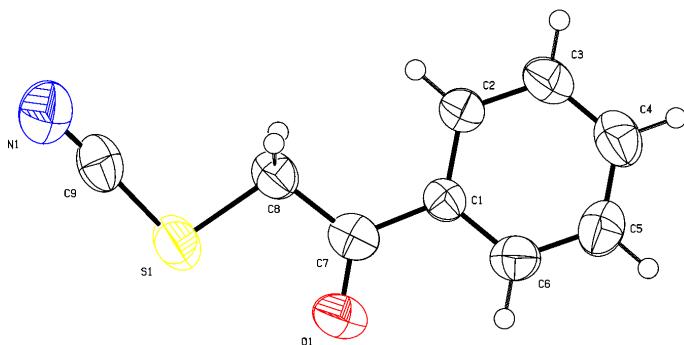


Рис. 1. Общий вид молекулы 1

Предварительный квантово-химический конформационный анализ показал, что молекула фенацилтиоцианата (1) может существовать в виде четырех различных конформеров, структура которых представлена на рис. 2.

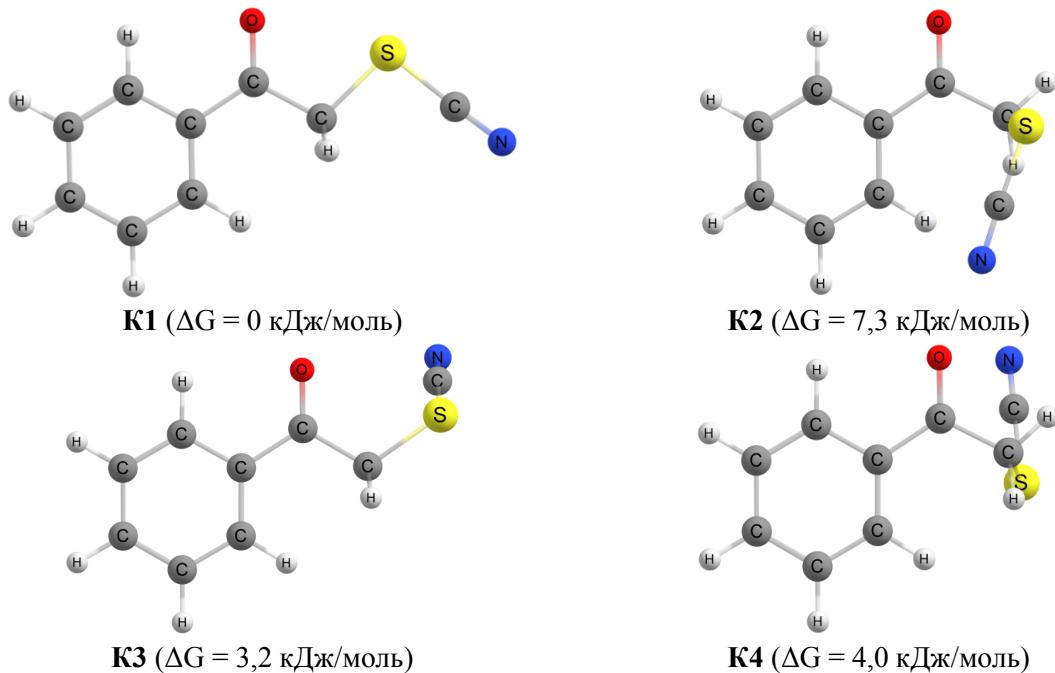


Рис. 2. Оптимизированные молекулярные структуры наиболее устойчивых конформеров фенацилтиоцианата (1). Расчет на уровне B3LYP-D4/def2-TZVP с использованием модели CPCM для учета влияния растворителя (ацетон)

По данным расчетов, наиболее устойчивым в среде ацетона является конформер **K1**, что согласуется с результатами рентгеноструктурного анализа, согласно которым фенацилтиоцианат в кристаллическом состоянии также находится в данной конформации. Следует отметить, что разница в энергии между конформерами **K1**, **K3** и **K4** сравнительно невелика, что указывает на возможность их совместного существования в растворе.

Отнесение полос поглощения в ИК-спектре фенацилтиоцианата (**1**) производили на основании результатов квантово-химического расчёта, результаты которого приведены в табл. 4. Как можно заметить, расчётный спектр достаточно хорошо коррелирует с экспериментальным при использовании стандартного поправочного коэффициента, а средняя абсолютная процентная ошибка (MAPE) в определении колебательных частот составляет 1,28 %. Экспериментальный и расчетный ИК-спектры фенацилтиоцианата (**1**) представлены на рис. 3 и 4.

Таблица 4  
Сравнение экспериментальных колебательных частот в ИК-спектре фенацилтиоцианата (**1**)  
с данными квантово-химического расчета

Эксперимент, $\text{см}^{-1}$	Расчетные полосы поглощения, $\text{см}^{-1}$		Отнесение
	без коэффициента	с коэффициентом*	
3057	3207	3102	$\nu \text{C-H}_{\text{Ar}}$
3038	3191	3087	
2985	3112	3010	$\nu_{\text{as}} \text{CH}_2$
2939	3063	2963	$\nu_s \text{CH}_2$
2156	2260	2186	$\nu \text{C}\equiv\text{N}$
1672	1740	1683	$\nu \text{C=O}$
1593	1643	1589	$\nu \text{C=C}_{\text{Ar}}$
1578	1623	1570	
1448	1487	1438	
1379	1446	1399	$\delta_s \text{CH}_2$
1325	1345	1301	скелетные
1296	1314	1271	$\omega \text{CH}_2$
1200	1218	1178	$\delta_{\text{пл.}} \text{C-H}_{\text{Ar}}$
1136	1149	1111	$\tau \text{CH}_2$
997	1012	979	скелетные
885	909	879	$\rho \text{CH}_2$
756	770	745	$\delta_{\text{внепл.}} \text{C-H}_{\text{Ar}}$
687	702	679	$\nu \text{C-S}$
629	645	624	скелетные
557	576	557	$\delta \text{CO}$
415	444	429	$\delta \text{SCN}$
MAPE, %	3,22	1,28	—

\* – Поправочный коэффициент 0,9673 [25].

Продукт реакции фенацилтиоцианата **1** с изатином, 2-оксо-1-(2-оксоиндолин-3-илиден)-2-фенилэтан-1-тиолат триэтиламмония **2**, был испытан на антиодотную активность в отношении гербицида 2,4-Д. Известно, что гербицид 2,4-Д (2,4-дихлорфеноксикусусная кислота) обладает заметной токсичностью для подсолнечника: доза 15–18 г/га по действующему веществу приводит к 40–60%-ному снижению урожая [30]. Для устранения негативного действия пестицидов на культурные растения используют так называемые антиодоты гербицидов (herbicide safeners). После обнаружения Отто Хоффманом в начале 1960-х антиодотного эффекта некоторых соединений в отношении гербицида барбан [31] и по текущий момент (обзорные работы см. [32–34]) антиодоты гербицидов широко используются в агрохимической практике.

Нами была изучена антиодотная активность соединения **2** по отношению к 2,4-Д на проростках подсолнечника в условиях лабораторного эксперимента по известной методике [30]. Установлено, что 2-оксо-1-(2-оксоиндолин-3-илиден)-2-фенилэтан-1-тиолат триэтиламмония **2** обнаруживает умеренно выраженный антиодотный эффект и снижает отрицательное действие 2,4-Д на гипокотили проростков подсолнечника на 10–26 %, а на корни проростков – на 29–54 %

при использовании в трех и более концентрациях. Результаты антидотной активности 2-оксо-1-(2-оксоиндолин-3-илиден)-2-фенилэтан-1-тиолата триэтиламмония **2** суммированы в табл. 3.

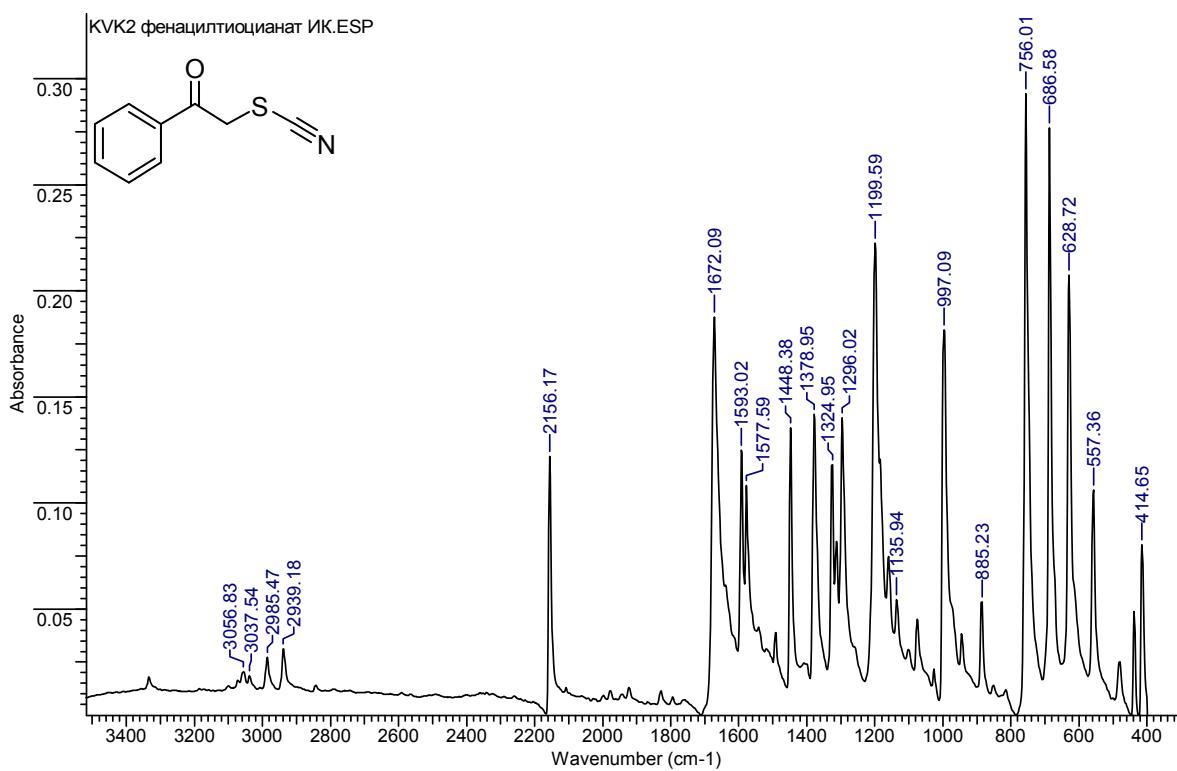


Рис. 3. Экспериментальный ИК-спектр фенацилтиоцианата 1

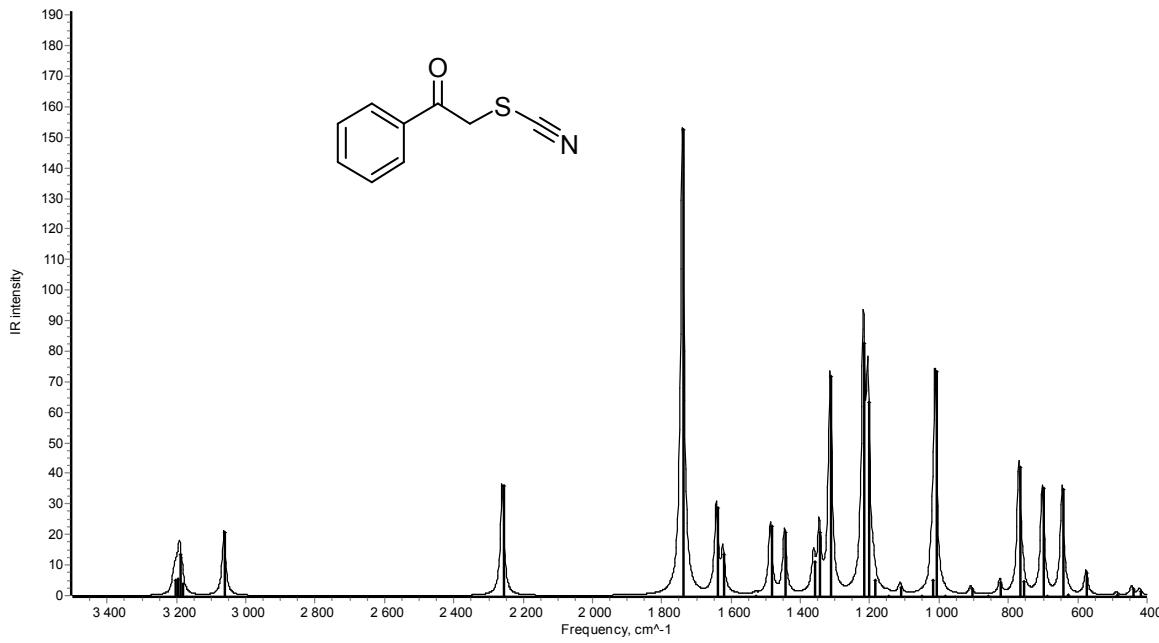


Рис. 4. Рассчитанный на уровне B3LYP-D4/def2-TZVP ИК-спектр фенацилтиоцианата 1

### Выводы

Квантово-химическими методами и PCA детально исследовано строение фенацилтиоцианата (**1**), полученного реакцией фенацилбромида с тиоцианатом калия в ацетоне. Данные квантово-химического расчета оптимальной конформации фенацилтиоцианата коррелируют с данными PCA, расчетный (на уровне B3LYP-D4/def2-TZVP) ИК-спектр хорошо соответствует экспери-

ментальному. Продукт реакции фенацилтиоцианата **1** с изатином, 2-оксо-1-(2-оксоиндолин-3-илиден)-2-фенилэтан-1-тиолат триэтиламмония (**2**), показал умеренный антидотный эффект в отношении гербицида 2,4-Д в условиях лабораторного эксперимента на проростках подсолнечника сорта Мастер.

#### Список источников

1. Gouda M.A. // Synth. Commun. 2013. V. 43, No. 19. P. 2547. DOI: 10.1080/00397911.2012.730649
2. Vekariya R.H., Patel H.D. // Synth. Commun. 2017. V. 47, No. 2. P. 87. DOI: 10.1080/00397911.2016.1255973
3. Bisogno F.R., Cuetos A., Lavandera I., Gotor V. // Green Chem. 2009. V. 11, N 4. P. 452. DOI: 10.1039/B900137A
4. Al-Mousawi S.M., Moustafa M.S., Elnagdi M.H. // Arkivoc. 2010. V. II. P. 224. DOI: 10.3998/ark.5550190.0011.217
5. Al-Mousawi S.M., Moustafa M.S., Elnagdi M.H. // Molecules. 2011. V. 16, No. 5. P. 3456. DOI: 10.3390/molecules16053456
6. Teller J., Dehne H., Zimmermann T., Fischer G.W., Olk B. // J. Prakt. Chem. 1990. V. 332, No. 4. P. 453. DOI: 10.1002/prac.19903320405
7. Shawali A.S., Abdelhamid A.O. // J. Heterocycl. Chem. 1976. V. 13, No. 1. P. 45. DOI: 10.1002/jhet.5570130108
8. Qurban J., Gouda M.A. // Ind. J. Heterocycl. Chem. 2021. V. 31, No. 4. P. 561. Doc. ID: <https://connectjournals.com/01951.2021.31.559>
9. Yi X.J., El-Idreesy T.T., Eldebss T.M., Farag A.M., Abdulla M.M., Hassan S.A., Mabkhot Y.N. // Chem. Biol. Drug Des. 2016. V. 88, No. 6. P. 832. DOI: 10.1111/cbdd.12812
10. Dotsenko V.V., Krivokolysko S.G., Chernega A.N., Litvinov V.P. // Russ. Chem. Bull. 2007. V. 56, No. 7. P. 1431. DOI: 10.1007/s11172-007-0217-7
11. Dotsenko V.V., Bespalov A.V., Vashurin A.S., Aksenov N.A., Aksanova I.V., Chigorina E.A., Krivokolysko S.G. // ACS Omega. 2021. V. 6, No. 48. P. 32571. DOI: 10.1021/acsomega.1c04141
12. Wu F.Y., Li Y., Feng H., Wu Q., Jiang B., Shi F., Tu S.J. // Synthesis. 2011. No. 15. P. 2459. DOI: 10.1055/s-0030-1260096
13. Alizadeh A., Rezaiyehraad R. // J. Sulfur Chem. 2022. V. 43, No. 3. P. 264. DOI: 10.1080/17415993.2021.2007920
14. Jiang B., Tu X.J., Wang X., Tu S.J., Li G. // Org. Lett. 2014. V. 16, No. 14. P. 3656. DOI: 10.1021/ol501404x
15. Wang X., Wu Q., Jiang B., Fan W., Tu S.J. // Tetrahedron Lett. 2014. V. 55, No. 1. P. 215. DOI: 10.1016/j.tetlet.2013.10.151
16. Bruker. SMART and SAINT-Plus. Versions 5.0. Data Collection and processing software for the SMART system. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1998.
17. Bruker. SHELXTL/PC. Versions 5.10. An integrated system for solving, refining and displaying crystal structures from diffraction data. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1998.
18. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al. // J. Appl. Cryst. 2009. V. 42. P. 339. DOI: 10.1107/S0021889808042726
19. Neese, F. // WIRES Comput. Mol. Sci. 2012. V. 2. P. 73. DOI: 10.1002/wcms.81
20. Neese F. // WIRES Comput. Mol. Sci. 2022. V. 12: c1606, P. 1. DOI: 10.1002/wcms.1606
21. Becke A.D. // Phys. Rev. A. 1988. V. 38. P. 3098. DOI: 10.1103/PhysRevA.38.3098
22. Lee C., Yang W., Parr R.G. // Phys. Rev. B. 1988. V. 37. P. 785. DOI: 10.1103/PhysRevB.37.785
23. Caldeweyher E., Bannwarth C., Grimme S. // J. Chem. Phys. 2017. V. 147. paper 034112. DOI: 10.1063/1.4993215
24. Caldeweyher E., Ehlert S., Hansen A., Neugebauer H., Spicher S., Bannwarth C., Grimme S. // J. Chem. Phys. 2019. V. 150. Paper 154122. DOI: 10.1063/1.5090222
25. Tikhonov D.S., Gordiy I., Iakovlev D.A., Gorislav A.A., Kalinin M.A., Nikolenko S., Malaskevich K.M., Yureva K., Matsokin N.A., Schnell M. // ChemPhysChem. 2024. V. 25. Paper e202400547. DOI: 10.1002/cphc.202400547

26. Tomasi J., Mennucci B., Cammi R. // Chem. Rev. 2005. V. 105. P. 2999. DOI: 10.1021/cr9904009
27. Allouche A.-R. // J. Comput. Chem. 2011. V. 32. P. 174. DOI: 10.1002/jcc.21600
28. Arapides L. // Liebigs Ann. Chem. 1888. Vol. 249. N 1. P. 7. DOI: 10.1002/jlac.18882490103
29. Fan W., Chen K.Y., Chen Q.P., Li, G., Jiang, B. // Org. Biomol. Chem. 2017. V. 15, No. 31. P. 6493. DOI: 10.1039/C7OB01515A
30. Стрелков В.Д., Дядюченко Л.В., Дмитриева И.Г. Синтез новых гербицидных антидотов для подсолнечника. Краснодар: Просвещение-Юг, 2014. С. 6.
31. Hoffmann O.L. // Weeds. 1962. V. 10, No. 4. P. 322. DOI: 10.2307/4040837
32. Davies J., Caseley J.C. // Pest. Sci. 1999. V. 55, No. 11. P. 1043. DOI: 10.1002/(SICI)1096-9063(199911)55:11<1043::AID-PS60>3.0.CO;2-L
33. Abu-Qare A.W., Duncan H.J. // Chemosphere. 2002. V. 48, No. 9. P. 965. DOI: 10.1016/S0045-6535(02)00185-6
34. Jia L., Jin X.Y., Zhao L.X., Fu Y., Ye F. // J. Agric. Food Chem. 2022. V. 70, No. 18. P. 5499. DOI: 10.1021/acs.jafc.2c01565

**Киндоп Вячеслав Константинович** – преподаватель кафедры органической химии и технологий, Кубанский государственный университет, Краснодар, Россия. E-mail: slavakindop@mail.ru

**Беспалов Александр Валерьевич** – кандидат химических наук, доцент кафедры органической химии и технологий, Кубанский государственный университет, Краснодар, Россия. E-mail: bespalov-alex@mail.ru

**Доценко Виктор Викторович** – доктор химических наук, доцент, заведующий кафедрой органической химии и технологий, Кубанский государственный университет, Краснодар, Россия. E-mail: victor\_dotsenko@mail.ru

**Смирнова Алена Константиновна** – студент факультета химии и высоких технологий, Кубанский государственный университет, Краснодар, Россия. E-mail: smirnovalena200@mail.ru

**Шраменко Владислава Владимировна** – студент факультета химии и высоких технологий, Кубанский государственный университет, Краснодар, Россия. E-mail: vladislava.19991211@gmail.com

**Шарутин Владимир Викторович** – доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник управления научной и инновационной деятельности, Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: sharutin50@mail.ru

**Статья поступила в редакцию 28 апреля 2025 г.**

**The article was submitted 28 April 2025.**