

ВЕСТНИК



**ЮЖНО-УРАЛЬСКОГО
ГОСУДАРСТВЕННОГО
УНИВЕРСИТЕТА**

**2025
Т. 17, № 4**

ISSN 2076-0493 (Print)
ISSN 2412-0413 (Online)

СЕРИЯ

«ХИМИЯ»

Решением ВАК России включен в Перечень рецензируемых научных изданий

Учредитель – Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет)»

Журнал публикует рецензированные статьи по научным исследованиям, выполненным в различных отраслях химической науки: неорганическая химия, органическая химия, физическая химия и химия элементоорганических соединений. Приветствуется публикация статей по смежным отраслям. Редакционная коллегия поддерживает высокий уровень публикаций, строго придерживаясь политики независимой сторонней экспертизы, выполненной специалистами в соответствующей области, квалификация которых подтверждена общепризнанными наукометрическими показателями. В процессе издательской деятельности редколлегия журнала руководствуется международными правилами охраны авторского права, нормами действующего законодательства РФ, международными издательскими стандартами.

Основной целью журнала является пропаганда научных исследований, выполненных на высоком уровне, по разным отраслям химической науки и содействие формированию наиболее перспективных направлений.

Редакционная коллегия:

Шарутин В.В., д.х.н., проф. (*гл. редактор*);
Авдин В.В., д.х.н., проф. (*зам. гл. редактора*);
Рыбакова А.В., к.х.н., доцент (*отв. секретарь*)

Редакционный совет:

Бамбуров В.Г., д.х.н., проф., чл.-корр. РАН
(Екатеринбург);
Барташевич Е.В., д.х.н., доцент;
Бузаева М.В., д.х.н., проф. (Ульяновск);
Винник Д.А., д.х.н., доцент;
Гарсия Х.Р., PhD, Full Prof. (Испания);

Гущин А.В., д.х.н., проф. (Н. Новгород);
Манойлович Д.Д., PhD, Full Prof. (Сербия);
Поддельский А.И., д.х.н., проф.
(Н. Новгород);
Русинов В.Л., д.х.н., проф., чл.-корр. РАН
(Екатеринбург);
Семенычева Л.Л., д.х.н., доцент (Н. Новгород);
Сенчурин В.С., д.х.н., доцент;
Смирнова Н.Н., д.х.н., проф. (Н. Новгород);
Шоич Нешо, Full Prof. (Франция);
Шарутина О.К., д.х.н., проф.



BULLETIN

OF THE SOUTH URAL
STATE UNIVERSITY

SERIES

2025

Vol. 17, no. 4

“CHEMISTRY”

ISSN 2076-0493 (Print)
ISSN 2412-0413 (Online)

Vestnik Yuzhno-Ural'skogo Gosudarstvennogo Universiteta.
Seriya “Khimiya”

South Ural State University

The journal publishes peer-reviewed papers on scientific research in various branches of chemical science: inorganic chemistry, organic chemistry, physical chemistry and organometallic chemistry. The papers in related branches are welcome. The editorial board keeps the high quality of publications, strictly adhering to the policy of independent third-party expert opinion, expressed by specialists in the corresponding branches, whose qualification is confirmed by generally recognized scientometrical indicators.

The main aim of the journal is the promotion of actual scientific research and assistance in formation of the most advanced directions.

Editorial board

Sharutin V.V., Dr. Sci. (Chem.), Full Professor, South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation (*editor-in-chief*);

Avdin V.V., Dr. Sci. (Chem.), Full Professor, South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation (*deputy editor-in-chief*);

Rybakova A.V., PhD (Chem.), Associate professor, South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation (*executive secretary*)

Editorial Council

Bamburov V.G., Dr. Sci. (Chem.), Full Professor, corresponding member of the Russian Academy of Sciences, The Institute of Solid State Chemistry, Ekaterinburg, Russian Federation;

Bartashevich E.V., Dr. Sci. (Chem.), Associate professor, South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation;

Buzayeva M.V., Dr. Sci. (Chem.), Full Professor, Ulyanovsk State Technical University, Ulyanovsk, Russian Federation;

Vinnik D.A., Dr. Sci. (Chem.), Associate professor, South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation;

García J.R., PhD, Full Professor, University of Oviedo, Oviedo (Spain);

Gushchin A.V., Dr. Sci. (Chem.), Full Professor, Lobachevsky State University of Nizhny Novgorod, Nizhny Novgorod, Russian Federation;

Manojlovic D.D., PhD, Professor, University of Belgrade (Serbia);

Poddel'skiy A.I., Dr. Sci. (Chem.), Full Professor, G.A. Razuvaev Institute of Organometallic Chemistry of the RAS, Nizhny Novgorod, Russian Federation;

Rusinov V.L., Dr. Sci. (Chem.), Full Professor, corresponding member of the Russian Academy of Sciences, The Institute of Organic Synthesis, Ekaterinburg, Russian Federation;

Semenycheva L.L., Dr. Sci. (Chem.), Associate professor, Lobachevsky State University of Nizhny Novgorod, Nizhny Novgorod, Russian Federation;

Senchurin V.S., Dr. Sci. (Chem.), Associate professor, South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation;

Smirnova N.N., Dr. Sci. (Chem.), Full Professor, Lobachevsky State University of Nizhny Novgorod, Nizhny Novgorod, Russian Federation;

Sojic Neso, Full Professor, ENSCBP, University of Bordeaux (France);

Sharutina O.K., Dr. Sci. (Chem.), Full Professor, South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation

СОДЕРЖАНИЕ

Персоналии

СЕМЕНЬЧЕВА Л.Л. В памяти остался добрый свет от Большого человека	5
---	---

Химия элементоорганических соединений

ШАРУТИН В.В. Реакции трифенилсурьмы с пентафторпропионовой кислотой и пентафторфенолом в присутствии гидропероксида кумила	8
ГУЩИН А.В., ВАХИТОВ В.Р., ШАТАЛИН Л.А., ЖИДКОВ В.В., ГРИНИШАК И.П., МАЛЫШЕВА Ю.Б., СОМОВ Н.В. Синтез и строение бис(2-нитробензоата) три- <i>пара</i> -толилсурьмы	16
ШАРУТИН В.В., СОМОВ Н.В., ШАРУТИНА О.К., БЯНКИНА М.Р., ПАЛИЛОВА В.В., КУДРЯШОВ М.В. Реакции <i>трис</i> [(2-метокси)фенил]сурьмы с кислотами в присутствии <i>трет</i> -бутилгидропероксида	24
ШАРУТИН В.В., СЛЕПУХИН П.А., ШАРУТИНА О.К., АРТЕМЬЕВА Е.В., ГРЕМИЦКИХ С.А. Синтез и строение фторсодержащих биядерных арильных соединений сурьмы [(3-FC ₆ H ₄) ₃ SbOC(O)(CF ₂) ₃ CHF ₂] ₂ O и [(3-FC ₆ H ₄) ₃ SbOC(O)CHF ₂] ₂ O	35

Неорганическая химия

ШАРУТИН В.В., ШЕВЧЕНКО Д.П., СОМОВ Н.В., КУДРЯШОВ М.В. Взаимодействие 2,2'-бипиридила с дицианоаргентатом калия	44
---	----

Органическая химия

<u>СЕМЕНОВ В.В.</u> Переэтерификация 3-аминопропилтриэтоксисилана трифенилсиланолом	50
НОСОВА Э.В., ГАВИКО В.С., РЫБАКОВА А.В., КРИНОЧКИН А.П., ПЕРМЯКОВА Ю.В., ЮРТАЕВА А.А., МАРКИНА А.С., АЛЕКСЕЕВА А.С., СЛОВЕСНОВА Н.В., ПОСПЕЛОВА Т.А., КОПЧУК Д.С., ЗЫРЯНОВ Г.В. Изучение структуры гидрохлорида 2-фенилхиназолин-4(3 <i>h</i>)-она методом РСА	54
МЕЛЬНИКОВ А.С., МЕЩЕРЯКОВА С.А., МУНАСИПОВА Д.А. Определение оптимальных условий синтеза новых гидразонопропилпроизводных 6-метилурацила, содержащего тиетановый цикл	62
КИНДОП В.К., БЕСПАЛОВ А.В., ДОЦЕНКО В.В., СМЕРНОВА А.К., ШРАМЕНКО В.В., ШАРУТИН В.В. Фенацилтиоцианат: кристаллическая структура, конформационные особенности и антидотная активность продукта конденсации с изатином	71
<u>СЕМЕНОВ В.В.</u> , ПЕТРОВ Б.И., ПОЧЕКУТОВА Т.С., ЛАЗАРЕВ Н.М., ЗОЛОТАРЁВА Н.В., РУМЯНЦЕВ Р.В., РАЗОВ Е.Н. Реакции гексаметилентетрамина (уротропина) с этилендиаминтетрауксусной кислотой. Молекулярная структура тригидрата диаммоний этилендиаминтетраацетата (NH ₄) ₂ H ₂ L·3H ₂ O	81
РЫБАКОВА А.В., КОПЧУК Д.С., ГАВИКО В.С., ЕРЕМЕЕВА М.А., ЮРТАЕВА А.А., СЛОВЕСНОВА Н.В., ПОСПЕЛОВА Т.А. Синтез и исследование структуры N'-ацетил-N-(2,4-динитрофенил)гидразина	95

Физическая химия

АБРАМЯН А.Д., МАНЬКО Д.А., ЗАХАРЧЕНКОВА В.П., БОЛЬШАКОВ О.И., АВДИН В.В. Созревание Оствальда как механизм иерархической структурной эволюции фосфата титана	105
ЛЕВИН В.В., ЗЕЛЕНЦОВ С.В., ОВСЯННИКОВ Д.В. Реакционная способность анион-радикала нитросоединения при фотохимическом восстановлении	116
ZHEREBTSOV D.A., TOLSTOGUZOV D.S., SHTIN S.V., SMOLYAKOVA K.R., MATVEEV K.V., STANKOVIC D.M. Iron enriched domestic glassy carbon composite as powerful tool for the phenol sensing	127
АБРАМЯН А.Д., МАНЬКО Д.А., БОЛЬШАКОВ О.И., АВДИН В.В. Электрохимическое определение фуралтодона гидрохлорида иерархически структурированным фосфатом титана	138
ВИХАРЕВА И.Н., КРУЧИНИНА П.А., ШАРАПОВА И.Т., НИКОЛАЕВ Д.В., МАТВЕЕВ К.В. Влияние физико-химических характеристик эфиров дикарбоновых кислот на их пластифицирующую способность ..	149
ХИЖНЯК В.А., ДМИТРИЕВА А.С., ЖЕРЕБЦОВ Д.А., РЯЗАНОВ А.Г., ВИННИК Д.А., ПАШКЕЕВ К.Ю., САМОДУРОВА М.Н. Особенности детонационных покрытий АК4-стекло	160
ХАНОВ М.Е., АБРАМЯН А.Д., ТАРАСОВА Н.М., МАНЬКО Д.А., БОЛЬШАКОВ О.И. Гетерогенный катализ этерификации адипиновой кислоты фосфатом титана, активированным SOCl ₂	173

Краткие сообщения

ШАРУТИН В.В. Бис(циклопентадиенил)диферроценьные соединения ванадия и тантала	189
МЕХАНОШИНА Е.С. Возможность взаимодействия нитрилотриметилфосфоновой кислоты с пентафенилсурьмой	193

CONTENTS

Personalia

SEMENYCHEVA L.L. The kind light from the Great Man remains in my memory	5
---	---

Organometallic chemistry

SHARUTIN V.V. Reactions of triphenylantimony with pentafluoropropionic acid and pentafluorophenol in the presence of cumil hydroperoxide	8
GUSHCHIN A.V., VAKHITOV V.R., SHATALIN L.A., ZHIDKOV V.V., GRINISHAK I.P., MALYSHEVA Yu.B., SOMOV N.V. Synthesis and structure of tri- <i>para</i> -tolylantimony bis(2-nitrobenzoate)	16
SHARUTIN V.V., SOMOV N.V., SHARUTINA O.K., BYANKINA M.R., PALILOVA V.V., KUDRYASHOV M.V. Reactions of <i>tris</i> [(2-methoxy)phenyl]antimony with acids in the presence of <i>tert</i> -butylhydroperoxide	24
SHARUTIN V.V., SLEPUKHIN P.A., SHARUTINA O.K., ARTEMYEVA E.V., GREMITSKIKH S.A. Synthesis and structure of fluorine-containing binuclear aryl compounds of antimony [(3-FC ₆ H ₄) ₃ SbOC(O)(CF ₂) ₃ CHF ₂] ₂ O and [(3-FC ₆ H ₄) ₃ SbOC(O)CHF ₂] ₂ O	35

Inorganic chemistry

SHARUTIN V.V., SHEVCHENKO D.P., SOMOV N.V., KUDRYASHOV M.V. Interaction of 2,2'-bipyridyl with potassium dicyanoargentate	44
---	----

Organic chemistry

<u>SEMENOV V.V.</u> Transesterification of 3-aminopropyltriethoxysilane with triphenylsilanol	50
NOSOVA E.V., GAVIKO V.S., RYBAKOVA A.V., KRINOKHIN A.P., PERMYAKOVA Yu.V., YURTAEVA A.A., MARKINA A.S., ALEKSEEVA A.S., SLOVESNOVA N.V., POSPELOVA T.A., KOPCHUK D.S., ZYRYANOV G.V. Study of the structure of 2-phenylquinazolin-4(3h)-one hydrochloride by X-ray diffraction analysis	54
MELNIKOV A.S., MESHCHERYAKOVA S.A., MUNASIPOVA D.A. Determination of optimal conditions for synthesis of new hydrazonopropyl derivatives of 6-methyluracil containing a thietane cycle	62
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	71
<u>SEMENOV V.V.</u> , PETROV B.I., POCHUKUTOVA T.S., LAZAREV N.M., ZOLOTAREVA N.V., RUMYANTSEV R.V., RAZOV E.N. Reactions of hexamethylenetetramine (urotropine) with ethylenediaminetetraacetic acid. Molecular structure of diammonium ethylenediaminetetraacetate trihydrate (NH ₄) ₂ H ₂ L·3H ₂ O	81
RYBAKOVA A.V., KOPCHUK D.S., GAVIKO V.S., EREMEEVA M.A., YURTAEVA A.A., SLOVESNOVA N.V., POSPELOVA T.A. Synthesis and structural study of N'-acetyl-N-(2,4-dinitrophenyl)hydrazine	95

Physical chemistry

ABRAMIAN A.D., MAN'KO D.A., ZAKHARCHENKOVA V.P., BOL'SHAKOV O.I., AVDIN V.V. Ostwald ripening as a mechanism of hierarchical structural evolution of titanium phosphate	105
LEVIN V.V., ZELENTSOV S.V., OVSYANNIKOV D.V. Reactivity of radical anions of nitro compounds during photochemical reduction	116
ZHEREBTSOV D.A., TOLSTOGUZOV D.S., SHTIN S.V., SMOLYAKOVA K.R., MATVEEV K.V., STANKOVIC D.M. Iron enriched domestic glassy carbon composite as powerful tool for the phenol sensing	127
ABRAMIAN A.D., MAN'KO D.A., BOL'SHAKOV O.I., AVDIN V.V. Electrochemical determination of furaltadone hydrochloride by hierarchically structured titanium phosphate	138
VIKHAREVA I.N., KRUCHININA P.A., SHARAPOVA I.T., NIKOLAEV D.V., MATVEEV K.V. The effect of the physico-chemical characteristics of dicarboxylic acid esters on their plasticizing ability	149
HIZHNYAK V.A., DMITRIEVA A.S., ZHEREBTSOV D.A., RIAZANOV A.G., VINNIK D.A., PASHKEEV K.Yu., SAMODUROVA M.N. Features of detonation coatings AK4-glass	160
KHANOV M.E., ABRAMIAN A.D., TARASOVA N.M., MAN'KO D.A., BOL'SHAKOV O.I. Heterogeneous catalysis of adipic acid esterification by titanium phosphate activated with SOCl ₂	173

Brief reports

SHARUTIN V.V. <i>Bis</i> (cyclopentadienyl)diferrocenyl compounds of vanadium and tantalum	189
MEKHANOSHINA E.S. Possibility of interaction of nitrilotrimethylphosphonic acid with pentaphenylantimony	193

Персоналии

В ПАМЯТИ ОСТАЛСЯ ДОБРЫЙ СВЕТ ОТ БОЛЬШОГО ЧЕЛОВЕКА

Л.Л. Семенычева

Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия



Григорий Алексеевич Разуваев
(11 (23) августа 1895 — 12 февраля 1989)

Я не могу считать себя ученицей Григория Алексеевича Разуваева, так как моим учителем и наставником был его ближайший коллега – Виктор Алексеевич Додонов. И, тем не менее, очень хочется рассказать о встречах с Григорием Алексеевичем и впечатлениях о них. Это воспоминания об очень светлом человеке и большом глубококом ученом с мировым именем.

В начале – о впечатлениях от общения.

Я в ГГУ, а теперь ННГУ, с 1969 г. Студенткой 2 курса я пришла на кафедру органической химии х/ф ГГУ с желанием поработать в научном студенческом обществе. Заведующим кафедрой в то время был Григорий Алексеевич Разуваев. Даже просто находиться в одном пространстве с таким человеком было необыкновенно трогательно и даже почетно, и тогда именно это стало причиной выбора кафедры. По стечению обстоятельств моим руководителем стал Виктор Алексеевич Додонов, и остался им на долгие годы. Экспериментальные исследования на кафедре органической химии я проводила в самой большой

лабораторной комнате, где работали студенты и сотрудники. У Григория Алексеевича была удивительная традиция – периодически заходить в лабораторные комнаты и общаться со всеми, кто в это время занимался экспериментом. При этом он подходил к каждому и протягивал свою руку – необыкновенно теплую и крепкую, расспрашивал о работе. Это рукопожатие память хранит до сих пор!

На 4 курсе Григорий Алексеевич читал нам спецкурс «Избранные главы органической химии». Манера читать лекции у него была тоже оригинальна. Он никогда не отвлекался от научного материала и, войдя в аудиторию, следующую лекцию начинал ровно с того места, где заканчивалась предыдущая. Без пояснений о прочитанном ранее, без введений! Если пропустил лекцию – значит – решаешь свои проблемы сам! Лекции были очень насыщены новыми последними исследованиями, очень хорошо скомпонованными, и готовиться к экзамену с ними было удобно.

Хотелось бы поделиться воспоминаниями о том, как Григорий Алексеевич относился к студентам. На экзаменах и защитах дипломных работ, если студент хорошо отвечал, вступал в диалог с академиком, он улыбался, общался с удовольствием. Но если студент был не подготовлен, или совершал проступок, Григорий Алексеевич сразу менялся в лице и становился предельно строгим. Он не терпел халатного недобросовестного отношения к знаниям. Вспоминаются два эпизода.

Дипломник для подготовки варианта дипломной работы взял из лаборатории рабочие журналы, свой и непосредственного руководителя, и оставил их где-то. Найти их не смогли. Григорий Алексеевич настоял об исключении студента из университета. А ведь до получения диплома оставалось несколько месяцев!

Другой эпизод связан с защитой дипломной работы. Студентка рассказывает о радикальной полимеризации. Григорий Алексеевич задает простой вопрос:

– «Почему Вы считаете, что полимеризация идет по радикальному механизму?»,
и получает совершенно несуразный ответ:

– «Это доказано методом ИК-спектроскопии».

Аудитория химиков, присутствовавших на защите, включая преподавателей и научных руководителей работ, замерла и затихла. Григорий Алексеевич изменился в лице и сказал:

– «Вопросов больше нет».

В обсуждении работы после окончания защит академик первым громко сказал:

– «У меня «два».

Его осторожно начали убеждать, что студентка очень волновалась, сказала, не подумав и т. п. Но Григорий Алексеевич был непреклонен – таких студентов нельзя выпускать с дипломом. Ситуацию в целом, можно сказать, спасла сотрудница – секретарь, заполнявшая документы. Сделала вид или действительно было так: воскликнула: «Ой, а я в ведомость уже «три» поставила!». Все знают, что переоформлять ведомость – это страшная канитель, и Григорий Алексеевич, отнесившийся с глубоким уважением к своим коллегам, сдался. Студентка получила диплом, хотя, наверно академик был прав.

Григорий Алексеевич – великий ученый с мировым именем, и это проявлялось во всем. Когда он присутствовал на защитах дипломных работ и диссертаций, всегда удивляло, что даже если он прослушал не всю работу, вопросы были всегда по самой сути работы. Григорий Алексеевич сразу видел сильные и слабые стороны работы!

Немного о совместных исследованиях. В начале восьмидесятых годов на кафедре органической химии х/ф совместно с лабораторией органической химии НИИХ ГГУ им. Н.И. Лобачевского под руководством Г.А. Разуваева и В.А. Додонова разработаны инициаторы на основе триалкилборанов и элементоорганических пероксидов, которые позволяют проводить синтез ряда виниловых мономеров с высокой скоростью до глубоких конверсий в широком интервале температур, при этом получают полимеры с уникальными свойствами.



Лаборатория органической химии НИИХ ННГУ, 1981 г.

Работа была новаторской, часть исследований проводилась под грифом «Для служебного пользования» и не была опубликована. Исследования с моим участием были связаны с полимеризацией винилхлорида (ВХ). Детальное изучение особенностей полимеризации ВХ с участием триалкилборанов и элементоорганических пероксидов сурьмы, кремния, германия позволило по-

лучить поливинилхлорид (ПВХ) с оригинальными свойствами: высокими теплостойкостью и термостабильностью, проводить синтез ПВХ в суспензии, выявить особенности морфологии частиц полимера в области отрицательных температур, до минус 60 °С. Григорий Алексеевич тоже очень интересовался этой темой, часто заходил в нашу лабораторию и мы горячо обсуждали результаты. Остался в памяти и такой эпизод: в серии экспериментов, несмотря на ожидание определенного эффекта, получились отрицательные результаты. Я очень расстроилась! Григорий Алексеевич при очередной встрече внимательно выслушал меня и сказал: «Иногда отрицательные результаты даже более важны, чем положительные. Они дают возможность глубже понять суть происходящих процессов». Это я тоже запомнила навсегда!

Нужно сказать, что за время своей творческой деятельности в науке темы интересных научных разработок были разные. При этом периодически я возвращалась к триалкилборанам как инициаторам радикальных процессов!

При разработке сополимеров алкилметакрилатов с винилбутиловым эфиром как загущающих присадок к маслам, позволяющим получать стабильные к деструкции гидравлические и трансмиссионные масла, нами было показано, что при проведении синтеза с участием инициатора триэтилборан-кислород часть сополимера образуется по механизму обратимого ингибирования. Это позволило получить блоксополимеры акриловых мономеров при использовании сополимеров алкил(мет)акрилат-винилбутиловый эфир как макроинициаторов.

В последние годы в лаборатории нефтехимии НИИХ совместно с кафедрой органической химии х/ф ННГУ им. Н.И. Лобачевского проводятся разработки новых привитых сополимеров виниловых мономеров на основе природных полимеров (коллаген, пектин, хитозан) для регенеративной медицины. Образование привитых сополимеров в случае использования иницирующих систем связано с осуществлением ряда превращений с участием триалкилборанов: инициирования, роста и обрыва цепи за счет алкильных и алкоксильных радикалов, обратимого ингибирования за счет бороксильного радикала; передачи цепи на триалкилбор; борирования гидроксильных групп природных полимеров. Нам удалось получить новые гидрогели с набором уникальных свойств, которые могут найти применение в регенеративной медицине для лечения ран самой различной этиологии. Они не токсичны и проявляют стимулирующий эффект на рост клеток дермальных фибробластов человека. Анализ биоцидности показал, что гидрогели коллаген–пектин–метилметакрилат могут быть использованы в качестве грибостойких бактерицидных материалов.

В заключение хочется сказать: очень благодарна судьбе за то, что в самом начале своего творческого пути я встретила таких замечательных людей – Григория Алексеевича Разуваева и Виктора Алексеевича Додонова! А тема научных исследований, предложенная в начале моего творческого пути, кажется неисчерпаемой!

Химия элементоорганических соединений Organometallic chemistry

Научная статья
УДК 546.865+547.53.024+548.312.5
DOI: 10.14529/chem250401

РЕАКЦИИ ТРИФЕНИЛСУРЬМЫ С ПЕНТАФТОРПРОПИОНОВОЙ КИСЛОТОЙ И ПЕНТАФТОРФЕНОЛОМ В ПРИСУТСТВИИ ГИДРОПЕРОКСИДА КУМИЛА

В.В. Шарутин[✉]

Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия
[✉] sharutin50@mail.ru

Аннотация. Реакции трифенилсурьмы с пентафторпропионовой кислотой и пентафторфенолом в присутствии гидропероксида кумила (мольное соотношение 1:2:1) приводят к образованию *бис*(пентафторпропионата) трифенилсурьмы $\text{Ph}_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{CF}_2\text{CF}_3]_2$ (**1**) и *бис*(пентафторфенолята) трифенилсурьмы $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{OC}_6\text{F}_5)_2$ (**2**) соответственно, строение которых установлено методом рентгеноструктурного анализа (РСА). По данным РСА кристаллы **1** состоят из двух типов кристаллографически независимых молекул $[\text{C}_{48}\text{H}_{30}\text{F}_{20}\text{O}_8\text{Sb}_2]$, M 1358,22; сингония моноклинная, группа симметрии $P2_1/n$; параметры ячейки: $a = 13,732(8)$, $b = 19,599(7)$, $c = 20,500(10)$ Å; $\beta = 101,23(2)^\circ$; $V = 5412(4)$ Å³; $Z = 4$; $\rho_{\text{выч}} = 1,667$ г/см³; $\mu = 1,116$ мм⁻¹; 2θ 5,806–57 град.; всего отражений 159335; независимых отражений 13706; число уточняемых параметров 741; $R_{\text{int}} = 0,0813$; $GOOF$ 1,146; $R_1 = 0,0730$, $wR_2 = 0,1925$; остаточная электронная плотность (max/min): $1,23/-0,89$ е/Å³. В тригонально-бипирамидальных молекулах с атомами кислорода в аксиальных положениях расстояния Sb–C составляют для **1** 2,071(4)–2,100(6) Å и 2,088(4)–2,095(4) Å для **2**; валентные углы OSbO принимают значения $177,53(17)^\circ$ (**1A**), $176,81(18)^\circ$ (**1B**) и $179,37(9)^\circ$ (**2**). Расстояния Sb–O в **1** (2,109(4)–2,121(5) Å) несколько выше, чем в **2** (2,083(2) и 2,092(3) Å). Внутримолекулярные контакты Sb⋯O в **1** между центральным атомом металла и карбонильными атомами кислорода равны 3,198(5), 3,244(6) Å для **1A** и 3,170(5), 3,207(6) Å для **1B**, что меньше суммы вандер-ваальсовых радиусов атомов-партнеров (3,7 Å). Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов для структур депонированы в Кембриджском банке структурных данных (№ 2066544 (**1**), № 2179019 (**2**), deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

Ключевые слова: трифенилсурьма, пентафторпропионовая кислота, пентафторфенол, гидропероксид кумила, *бис*(пентафторпропионат) трифенилсурьмы, *бис*(пентафторфенолят) трифенилсурьмы, синтез, особенности строения, рентгеноструктурный анализ

Для цитирования: Шарутин В.В. Реакции трифенилсурьмы с пентафторпропионовой кислотой и пентафторфенолом в присутствии гидропероксида кумила // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2025. Т. 17, № 4. С. 27–40. DOI: 10.14529/chem250401

**REACTIONS OF TRIPHENYLANTIMONY
WITH PENTAFLUOROPROPIONIC ACID AND PENTAFLUOROPHENOL
IN THE PRESENCE OF CUMIL HYDROPEROXIDE**

V. V. Sharutin✉

South Ural State University, Chelyabinsk, Russia

✉ sharutin50@mail.ru

Abstract. Reactions of triphenylantimony with pentafluoropropionic acid and pentafluorophenol in the presence of cumyl hydroperoxide (molar ratio 1:2:1) result in formation of triphenylantimony *bis*(pentafluoropropionate) $\text{Ph}_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{CF}_2\text{CF}_3]_2$ (**1**) and triphenylantimony *bis*(pentafluorophenolate) $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{OC}_6\text{F}_5)_2$ (**2**), respectively. The structures of compounds have been established by X-ray diffraction analysis (XRD). According to the XRD data, crystals **1** consist of two types of crystallographically independent molecules [$\text{C}_{48}\text{H}_{30}\text{F}_{20}\text{O}_8\text{Sb}_2$, M 1358.22; monoclinic syngony, symmetry group $P2_1/n$; cell parameters: $a = 13.732(8)$, $b = 19.599(7)$, $c = 20.500(10)$ Å; $\beta = 101.23(2)^\circ$; $V = 5412(4)$ Å³; $Z = 4$; $\rho_{\text{calc}} = 1.667$ g/cm³; $\alpha = 1.116$ mm⁻¹; 2θ 5.06–57 deg.; total reflections 159335; independent reflections 13706; number of refined parameters 741; $R_{\text{int}} = 0.0813$; $GOOF$ 1.146; $R_1 = 0.0730$, $wR_2 = 0.1925$; residual electron density (max/min): 1.23/–0.89 e/Å³], **2** [$\text{C}_{30}\text{H}_{15}\text{F}_{10}\text{O}_2\text{Sb}$, M 719.17; triclinic syngony, symmetry group $P-1$; cell parameters: $a = 10.0334(4)$, $b = 10.8464(4)$, $c = 15.1351(6)$ Å; $\alpha = 76.156(2)^\circ$, $\beta = 70.938(2)^\circ$, $\gamma = 64.2450(10)^\circ$; $V = 1392.93(10)$ Å³, $Z = 2$; $\rho_{\text{calc}} = 1.715$ g/cm³; $\mu = 1.085$ mm⁻¹; 2θ 6.158–56.998 deg; total reflections 17472; independent reflections 6633; number of refined parameters 377; $R_{\text{int}} = 0.0244$; $GOOF$ 1.077; $R_1 = 0.0398$, $wR_2 = 0.0914$; residual electron density (max/min): 0.64/–0.60 e/Å³]. In trigonal bipyramidal molecules with the oxygen atoms in axial positions, the Sb–C distances are 2.071(4)–2.100(6) Å for **1** and 2.088(4)–2.095(4) Å for **2**; the OSbO bond angles take values of 177.53(17)° (**1A**), 176.81(18)° (**1B**), and 179.37(9)° (**2**). The Sb–O distances in **1** (2.109(4)–2.121(5) Å) are somewhat higher than in **2** [2.083(2) and 2.092(3) Å]. The intramolecular Sb⋯O contacts in **1** between the central metal atom and the carbonyl oxygen atoms are 3.198(5), 3.244(6) Å for **1A** and 3.170(5), 3.207(6) Å for **1B**, which is less than the sum of the van der Waals radii of the partner atoms (3.7 Å). Complete tables of atomic coordinates, bond lengths and bond angles for the structures have been deposited with the Cambridge Crystallographic Data Centre (No. 2066544 (**1**), No. 2179019 (**2**), deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

Keywords: triphenylantimony, pentafluoropropionic acid, pentafluorophenol, cumyl hydroperoxide, triphenylantimony *bis*(pentafluoropropionate), triphenylantimony *bis*(pentafluorophenolate), synthesis, structural features, X-ray diffraction analysis

For citation: Sharutin V.V. Reactions of triphenylantimony with pentafluoropropionic acid and pentafluorophenol in the presence of cumyl hydroperoxide. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chem.* 2025;17(4):27–40. (In Russ.) DOI: 10.14529/chem250401

Введение

Дикарбоксилаты триорганилсурьмы являются наиболее хорошо изученным, с точки зрения строения, классом органических соединений сурьмы. Среди структурно охарактеризованных соединений сурьмы общей формулы $\text{Ar}_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{R}']_2$ преобладают фенильные производные с карбоксилатными лигандами разнообразного строения [1]. Анализ структурных дикарбоксилатов триарилсурьмы показал, что искажение тригонально-бипирамидальной конфигурации их молекул в значительной степени определяется как природой карбоксилатных остатков, так и заместителей в арильных группах [1–13].

В настоящей работе окислением трифенилсурьмы гидропероксидом кумила в присутствии пентафторпропионовой кислоты и пентафторфенола получены *bis*(пентафторпропионат) трифенилсурьмы $\text{Ph}_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{CF}_2\text{CF}_3]_2$ (**1**) и *bis*(пентафторфенолят) трифенилсурьмы $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{OC}_6\text{F}_5)_2$ (**2**) соответственно, строение которых установлено методом рентгеноструктурного анализа (РСА).

Экспериментальная часть

Соединение **1** синтезировали из трифенилсурьмы, пентафторпропионовой кислоты и гидропероксида кумила в растворе эфира (мольное соотношение исходных реагентов 1:2:1). После удаления растворителя и перекристаллизации целевого продукта из смеси бензол-октан (1:2 объём.) получали с выходом 82 % бесцветные кристаллы **1**. Аналогично получали **2** (80 %).

Элементный анализ проводили на анализаторе Euro EA3028-НТ.

Рентгеноструктурный анализ проводили на автоматическом четырехкружном дифрактометре Bruker D8 QUEST (Mo K α -излучение, $\lambda = 0,71073$ Å, графитовый монохроматор). Сбор, редактирование данных и уточнение параметров элементарной ячейки, а также учет поглощения проведены по программам SMART и SAINT-Plus [14]. Все расчеты по определению и уточнению структуры выполнены по программам SHELXL/PC [15] и OLEX2 [16]. Структуры определены прямым методом и уточнены методом наименьших квадратов в анизотропном приближении для неводородных атомов. Основные кристаллографические данные и результаты уточнения структур **1**, **2** приведены в табл. 1, длины связей и валентные углы – в табл. 2.

Таблица 1
Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структур **1** и **2**

Параметр	1	2
Формула	C ₃₄ H ₂₇ F ₂ O ₄ Sb	C ₃₂ H ₁₈ F ₇ O ₄ Sb
<i>M</i>	659,30	617,28
Сингония	Моноклинная	Триклинная
Пр. группа	<i>C2/c</i>	<i>P-1</i>
<i>a</i> , Å	22,732(16)	8,982(11)
<i>b</i> , Å	10,204(5)	12,272(14)
<i>c</i> , Å	17,248(11)	13,511(14)
α , град.	90,00	93,40(5)
β , град.	134,63(2)	97,94(6)
γ , град.	90,00	103,55(5)
<i>V</i> , Å ³	2847(3)	1427(3)
<i>Z</i>	4	2
ρ (выч.), г/см ³	1,538	1,679
μ , мм ⁻¹	1,020	1,050
<i>F</i> (000)	1328,0	712,0
Размер кристалла (мм)	0,29 × 0,24 × 0,23	0,24 × 0,14 × 0,07
Область сбора данных по 2 θ , град.	6,548–56,998	6,02–60,1
Интервалы индексов отражений	-30 ≤ <i>h</i> ≤ 30, -13 ≤ <i>k</i> ≤ 13, -23 ≤ <i>l</i> ≤ 22	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 12, -17 ≤ <i>k</i> ≤ 17, -19 ≤ <i>l</i> ≤ 18
Измерено отражений	28613	84918
Независимых отражений	3605	8322
Переменных уточнения	188	397
<i>GOOF</i>	1,072	1,074
<i>R</i> -факторы по $F^2 > 2\sigma(F^2)$	<i>R</i> ₁ = 0,0263, <i>wR</i> ₂ = 0,0718	<i>R</i> ₁ = 0,0409, <i>wR</i> ₂ = 0,1012
<i>R</i> -факторы по всем отражениям	<i>R</i> ₁ = 0,0292, <i>wR</i> ₂ = 0,0739	<i>R</i> ₁ = 0,0625, <i>wR</i> ₂ = 0,1110
Остаточная электронная плотность (min/max), e/Å ³	1,08/-0,77	1,24/-0,56

Таблица 2

Длины связей и валентные углы в структурах 1 и 2

Связь d , Å		Угол ω , град	
1			
Sb(1)–O(3)	2,109(4)	O(3)Sb(1)O(1)	177,53(17)
Sb(1)–O(1)	2,118(4)	C(1)Sb(1)C(11)	124,9(2)
Sb(1)–C(1)	2,096(5)	C(21)Sb(1)C(1)	113,5(2)
Sb(1)–C(11)	2,092(6)	C(21)Sb(1)C(11)	121,5(2)
Sb(1)–C(21)	2,071(4)	C(17)O(3)Sb(1)	121,5(4)
O(3)–C(17)	1,281(8)	C(7)C(1)Sb(1)	119,8(4)
O(1)–C(7)	1,286(8)	O(3)C(17)C(18)	111,9(7)
Sb(1)⋯O(2)	3,198(9)	O(4)C(17)O(3)	128,4(7)
Sb(1)⋯O(4)	3,244(9)	O(4)C(17)C(18)	119,7(7)
Sb(2)–O(5)	2,121(5)	O(7)Sb(2)O(5)	176,81(18)
Sb(2)–O(7)	2,116(4)	C(41)Sb(2)C(51)	122,4(2)
Sb(2)–C(51)	2,100(6)	C(41)Sb(2)C(31)	123,5(2)
Sb(2)–C(41)	2,096(6)	C(31)Sb(2)C(51)	114,1(2)
Sb(2)–C(31)	2,099(6)	C(27)O(5)Sb(2)	122,0(5)
O(7)–C(37)	1,298(8)	C(52)C(51)Sb(2)	120,0(5)
O(8)–C(37)	1,196(8)	C(56)C(51)Sb(2)	118,3(5)
Sb(2)⋯O(8)	3,170(8)	O(5)C(27)C(28)	114,8(9)
Sb(2)⋯O(6)	3,207(6)	O(6)C(27)O(5)	127,0(8)
2			
Sb(1)–O(2)	2,083(2)	O(2)Sb(1)O(1)	179,37(9)
Sb(1)–O(1)	2,092(2)	C(21)Sb(1)C(1)	123,46(14)
Sb(1)–C(1)	2,095(3)	C(21)Sb(1)C(11)	121,90(14)
Sb(1)–C(21)	2,088(3)	C(11)Sb(1)C(1)	114,64(15)
Sb(1)–C(11)	2,089(3)	C(31)O(2)Sb(1)	123,5(2)
F(1)–C(42)	1,300(3)	C(41)O(1)Sb(1)	124,36(18)
F(8)–C(34)	1,346(6)	F(10)C(36)C(31)	119,2(4)
O(2)–C(31)	1,331(4)	F(10)C(36)C(35)	117,7(4)
O(1)–C(41)	1,358(3)	O(2)C(31)C(32)	123,2(3)

Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов соединения **1**, **2** депонированы в Кембриджском банке структурных данных [№ 2066544 (**1**), № 2179019 (**2**), deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>].

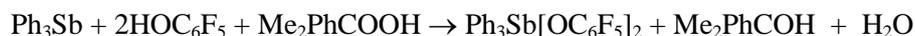
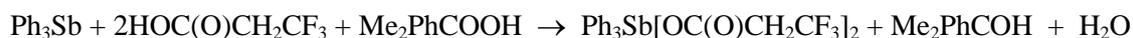
Обсуждение результатов

В основе эффективного способа синтеза дикарбоксилатов триарилсурьмы лежит реакция окислительного присоединения, когда из триарильных соединений сурьмы, карбоновой кислоты и пероксида водорода получают арильные производные пентавалентной сурьмы $\text{Ar}_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{R}]_2$. Этим способом были получены *бис*(бромацетат) *трис*(2-метокси-5-бромфенил)сурьмы [17], *бис*(циклопропанкарбоксилат) *трис*(2-метокси-5-бромфенил)сурьмы [18], (*бис*(2-нитробензоат) *трис*(5-бром-2-метоксифенил)сурьмы [19], *бис*(хлорацетат) *трис*(5-бром-2-метоксифенил)сурьмы, *бис*(бромацетат) *трис*(5-бром-2-метоксифенил)сурьмы и *бис*(иодацетат) *трис*(5-бром-2-метоксифенил)сурьмы [20], *бис*(4-нитрофенилацетат) *трис*(5-бром-2-метоксифенил)сурьмы, *бис*(2-метоксибензоат) *трис*(5-бром-2-метоксифенил)сурьмы и *бис*(фенилпропионат) *трис*(5-бром-2-метоксифенил)сурьмы [21]. Отметим, что, несмотря на наличие двух карбоксильных групп в *орто*-фталевой кислоте, ее взаимодействие с трифенилсурьмой в присутствии пероксида водорода протекает по классической схеме реакции окислительного присоединения с образованием $\text{Ph}_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH}-2)]_2$ [22].

Показано, что окислительное присоединение к триарилсурьме карбоновой кислоты в присутствии гидропероксида третичного бутила приводит к образованию с большими выходами

бис(пропиолата) трифенилсурьмы [23], *бис*(иодацетата) *трис*(4-фторфенил)сурьмы и *бис*(пентафторбензоата) *трис*(4-фторфенил)сурьмы [24], *бис*(1-адамантанкарбоксилата) *трис*(4-фторфенил)сурьмы и *бис*(циклопропанкарбоксилата) *трис*(4-фторфенил)сурьмы [25], *бис*(хлорацетата) *трис*(4-фторфенил)сурьмы, *бис*(4-нитрофенилацетата) *трис*(4-фторфенил)сурьмы и дибензоата *трис*(4-фторфенил)сурьмы [26], дикарбоксилатов *трис*(3-фторфенил)сурьмы [27,28], дибензоата три(*мета*-толил)сурьмы [29], *бис*(2-нитробензоата) *трис*(3-фторфенил)сурьмы [30], *бис*(фенилпропиолата) трифенилсурьмы [31], *бис*(4-оксибензоата) трифенилсурьмы [32], *бис*(3-фторфенилацетата), *бис*(пентафторбензоата) и *бис*(2,3-дифторбензоата) *трис*(3-фторфенил)сурьмы [33]. Соединения сурьмы общей формулы $Ar_3Sb[OC(O)R]_2$, содержащие в арильных лигандах при атоме сурьмы различные функциональные группы, изучены в меньшей степени, чем соответствующие фенильные производные, однако именно они проявляют противоопухолевую активность [34] и антилейшманиозные свойства [35], поэтому исследование синтеза и свойств подобных соединений представляется важной задачей. Несколько диароксидов триарилсурьмы также было получено подобным методом по реакции окислительного присоединения с использованием пероксида водорода или гидропероксида третичного бутила [36–39]. Отметим, что о подобных реакциях окислительного присоединения с использованием гидропероксида кумила ранее не сообщалось [12].

В продолжение изучения реакций окислительного присоединения с участием гидропероксида кумила были синтезированы и структурно охарактеризованы *бис*(пентафторпропионат) трифенилсурьмы (**1**) и *бис*(пентафторфенолят) трифенилсурьмы (**2**), которые содержат атомы фтора в карбоксильных радикалах и ароксильных лигандах. Комплексы **1**, **2** синтезировали из трифенилсурьмы, кислоты или фенола и гидропероксида кумола в эфире по нижеприведенным схемам, а целевые соединения после перекристаллизации из смеси бензол–октан выделяли в виде бесцветных кристаллических веществ, растворимых в ароматических углеводородах и нерастворимых в алканах.



Введение атомов фтора в соединения пентавалентной сурьмы могло оказывать влияние на их геометрические параметры и биологические свойства, поэтому в настоящей работе обсуждаются особенности строения полученных в работе производных сурьмы.

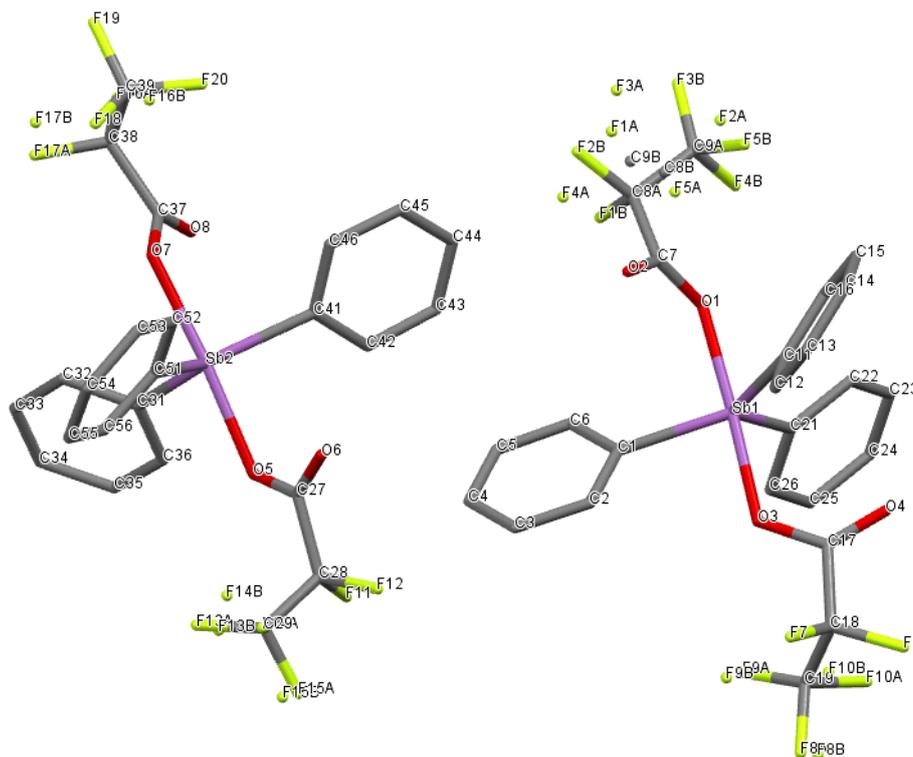
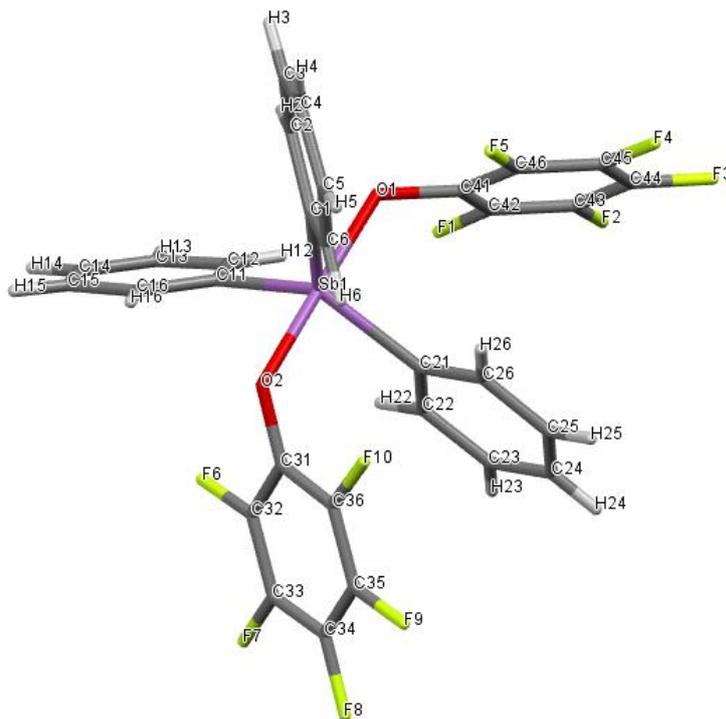
По данным РСА кристаллы **1** состоят из двух типов кристаллографически независимых молекул, а атомы Sb в соединениях **1**, **2** имеют искаженную тригонально-бипирамидальную координацию с атомами кислорода в аксиальных положениях (рис. 1, 2).

Суммы валентных углов в экваториальной плоскости составляют $359,9^\circ$ (**1A**), 360° (**1B**) и 360° (**2**). Углы OSbC несколько отклоняются от теоретического значения: $85,2(2)^\circ$ – $94,8(13)^\circ$ (**1**), $88,20(13)^\circ$ – $92,17(13)^\circ$ (**2**). Аксиальные углы OSbO [$177,53(17)^\circ$ в **1A**, $176,81(18)^\circ$ в **1B** и $179,37(9)^\circ$ в **2**] отличаются от идеального значения 180° . Длины связей Sb–C имеют близкие значения: $2,071(4)$ – $2,100(6)$ Å в **1**, $2,088(3)$ – $2,095(3)$ Å в **2**. Расстояния Sb–O [$2,109(4)$ – $2,121(5)$ Å в **1** и $2,083(2)$, $2,092(2)$ Å в **2**] соизмеримы с ковалентными длинами связей Sb–O ($2,05$ Å [40]).

Известно, что карбоксилатные лиганды в молекулах структурно охарактеризованных дикарбоксилатов триарилсурьмы, как правило, расположены таким образом, что внутримолекулярные контакты $Sb \cdots O(=C)$ формируются внутри одного экваториального угла, значение которого может возрастать до $161,47(6)^\circ$ [41]. Однако в соединении **1** карбонильные атомы кислорода находятся напротив разных экваториальных углов [$113,5(2)^\circ$ для **1A** и $114,1(2)^\circ$ для **1B**] как и в молекулах дикарбоксилатов *трис*[(2-метокси)(5-бром)фенил]сурьмы [42]. Внутримолекулярные контакты $Sb \cdots O$ в **1** между центральным атомом металла и карбонильными атомами кислорода составляют $3,198(5)$, $3,244(6)$ Å для **1A** и $3,170(5)$, $3,207(6)$ Å для **1B**, что меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов атомов-партнеров ($3,7$ Å), поэтому можно считать, что координационное число атома металла увеличено до КЧ = 7.

В молекулах **2** одно из фенильных колец практически компланарно экваториальной плоскости, тогда как два других составляют с ней углы близкие 90° . Так, в молекуле **2** плоскость кольца

[C(21)–C(26)] составляет с экваториальной плоскостью [C₃] угол 5,72°, при этом два других двугранных угла равны 48,15° (для [C(1)–C(6)]) и 51,73° (для [C(11)–C(16)]). Наименьшим экваториальным углом является угол C(1)Sb(1)C(11) [114,64(15)°]. Наблюдаемая конформация арильных заместителей при атоме сурьмы обеспечивает возможность взаимодействия ароматических систем ароксидных лигандов с π-системой одного из арильных колец ([C(21)–C(26)] в **2** в экваториальной плоскости (π···π-стекинг).

Рис. 1. Строение комплекса Ph₃Sb[OC(O)CF₂CF₃]₂ (**1**)Рис. 2. Строение комплекса Ph₃Sb[OC₆F₅]₂ (**2**)

Выводы

Окисление трифенилсурьмы, гидропероксидом кумила в присутствии пентафторпропионовой кислоты или пентафторфенола приводит после перекристаллизации целевых продуктов из смеси бензол–октан к образованию *бис*(пентафторпропионата) трифенилсурьмы $\text{Ph}_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{CF}_2\text{CF}_3]_2$ (**1**) и *бис*(пентафторфенолята) трифенилсурьмы $\text{Ph}_3\text{Sb}[\text{OC}_6\text{F}_5]_2$ (**2**) соответственно, строение которых установлено методом рентгеноструктурного анализа. Атомы сурьмы в молекулах **1**, **2** имеют искаженную тригонально-бипирамидальной конфигурацию с атомами кислорода в аксиальных положениях. Внутримолекулярные контакты $\text{Sb}\cdots\text{O}$ в **1** между центральным атомом металла и карбонильными атомами кислорода составляют 3,198(5), 3,244(6) Å для **1A** и 3,170(5), 3,207(6) Å для **1B**, что меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов атомов-партнеров (3,7 Å), поэтому можно считать, что координационное число атома металла увеличено до КЧ = 7. Геометрические параметры комплексов отличаются из-за различной природы электроотрицательных заместителей при атоме металла.

Список источников

1. Шарутина О.К., Шарутин В.В. Молекулярные структуры органических соединений сурьмы (V): монография. Челябинск: Издательский центр ЮУрГУ, 2012. 395 с.
2. Шарутин В.В., Сенчурин В.С., Шарутина О.К. и др. // Вестник ЮУрГУ. Сер. «Химия». 2011. № 33. С. 47. EDN: OJSELX
3. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Пакусина А.П. и др. // Журн. общ. химии. 1997. Т. 67, № 9. С. 1536. EDN: PFLFSA
4. Шарутин В. В., Шарутина О.К., Бондарь Е.А. и др. // Коорд. химия. 2002. Т. 28, № 5. С. 356. EDN: EOICYB
5. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Пакусина А.П. // Коорд. химия. 2001. Т. 27, № 5. С. 396. EDN: DLCCED
6. Шарутин В.В., Сенчурин В.С., Шарутина О.К. и др. // Журн. общ. химии. 2009. Т. 79, № 10. С. 1636. EDN: XJJGAB
7. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Пакусина А.П. и др. // Коорд. химия. 2003. Т. 29, № 11. С. 843. EDN: OVBNEB
8. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Пакусина А.П. и др. // Коорд. химия. 2003. Т. 29, № 10. С. 750. EDN: OOFNQH
9. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчурин В.С. и др. // Журн. неорг. химии. 2011. Т. 56, № 7. С. 1125. EDN: NYFYMV
10. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчурин В.С. и др. // Журн. общ. химии. 2012. Т. 82, № 10. С. 1646. EDN: PCVVYV
11. Шарутин В.В., Сенчурин В.С., Шарутина О.К. и др. // Коорд. химия. 2011. Т. 37, № 10. С. 782. EDN: OJHAOP
12. Шарутин В.В., Поддельский А.И., Шарутина О.К. // Коорд. химия. 2020. Т. 46, № 10. С. 579. DOI: 10.31857/S0132344X20100011
13. Шарутин В.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2024. Т. 16, № 1. С. 5. DOI: 10.14529/chem240101
14. Bruker. SMART and SAINT-Plus. Versions 5.0. Data Collection and processing software for the SMART system. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1998.43.
15. 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.
16. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al. // J. Appl. Cryst. 2009. V. 42. P. 339. DOI: 10.1107/S0021889808042726
17. Artem'eva E.V., Sharutin V.V., Sharutina O.K., Bulanova A.V. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65, No. 1. P. 22. DOI: 10.1134/S00360236200100
18. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Senchurin V.S. Chagarova O.V. // Russ. J. Gen. Chem. 2012. V. 82, No. 10. P. 1665. DOI: 10.1134/S1070363212100064
19. Sharutin V.V., Senchurin V.S., Sharutina O.K., et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2011. V. 37, No. 10. P. 781. DOI: 10.1134/S1070328411090089

20. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Tolstoguzov D.S. // Russ. J. Gen. Chem. 2014. V. 84, No. 9. P. 1754. DOI: 10.1134/S1070363214090199
21. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Senchurin V.S. // Russ. J. Inorg. Chem. 2014. V. 59, No. 4. P. 326. DOI: 10.1134/S0036023614040202
22. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Senchurin V.S. // Russ. J. Inorg. Chem. 2014. V. 59, No. 9. P. 947. DOI: 10.1134/S0036023614090162
23. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Senchurin V.S. // Russ. J. Coord. Chem. 2014. V. 40, No. 2. P. 109. DOI: 10.1134/S1070328414020109
24. Sharutin V.V., Sharutina O.K. // Russ. Chem. Bull. 2017. V. 66, No. 4. P. 707. DOI: 10.1007/s11172-017-1796-6
25. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Efremov A.N. // Russ. J. Inorg. Chem. 2016. V. 61, No. 1. P. 43. DOI: 10.1134/S003602361601023X
26. Sharutin V.V., Sharutina O.K. // Russ. J. Gen. Chem. 2016. V. 86, No. 8. P. 1902. DOI: 10.1134/S107036321608020X
27. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Efremov A.N. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2018. V.44, No. 10. P. 635. DOI: 10.1134/S107032841810010X
28. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Reshetnikova R.V. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2017. V. 62, No. 11. P. 1450. DOI: 10.1134/S003602361711016X
29. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Kazakov M.V. // Russ. J. Inorg. Chem. 2014. V. 59, No. 10. P. 1115. DOI: 10.1134/S0036023614100167
30. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Ефремов А.Н. и др. // Журн. неорганической химии. 2018. Т. 63, № 2. С. 164. DOI: 10.7868/S0044457X1802006X
31. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Котляров А.Р. // Журн. неорганической химии. 2015. Т. 60, № 4. С. 525. DOI: 10.7868/S0044457X15040236
32. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчурин В.С. // Журн. неорганической химии. 2014. Т. 59, № 9. С. 1182. DOI: 10.7868/S0044457X14090189
33. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Жеребцов Д.А. и др. // Коорд. химия. 2022. Т. 48, № 4. С. 223. DOI: 10.31857/S0132344X2204003X
34. Polychronis N.M., Vanti C.N., Raptopoulou C.P. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2019. V. 489. P. 39. DOI: 10.1016/j.ica.2019.02.004
35. Artem'eva E.V., Efremov A.N., Sharutina O.K. et al. // Polyhedron. 2022. V. 213. P. 115627. DOI: 10.1016/j.poly.2021.115627
36. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Ефремов А.Н. // Журн. общей химии. 2016. Т. 86, № 5. С. 876. EDN: VWVRKD
37. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Ефремов А.Н. // Коорд. химия. 2017. Т. 43, № 9. С. 521. DOI: 10.1134/S1070328417090081
38. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Ефремов А.Н. // Коорд. химия. 2016. Т. 42, № 11. С. 712. DOI: 10.1134/S1070328416110087
39. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Ефремов А.Н., Андреев П.В. // Журн. неорганической химии. 2018. Т. 63, № 2. С. 164. DOI: 10.1134/S0036023618020195
40. Cordero B., Gómez V., Platero-Prats A.E. et al. // Dalton Trans. 2008. V. 21. P. 2832. DOI: 10.1039/B801115J
41. Шарутин В.В., Сенчурин В.С., Шарутина О.К. и др. // Журн. общей химии. 2009. Т. 79, № 10. С. 1636. DOI: 10.1134/S1070363209100107
42. Артемьева Е.В., Шарутин В.В., Шарутина О.К. // Журн. неорганической химии. 2020. Т. 65, № 1. С. 25. DOI: 10.1134/S0036023620010039

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

Статья поступила в редакцию 30 мая 2025 г.

The article was submitted 30 May 2025.

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ БИС(2-НИТРОБЕНЗОАТА) ТРИ-ПАРА-ТОЛИЛСУРЬМЫ

А.В. Гушчин¹✉, В.Р. Вахитов¹, Л.А. Шаталин¹, В.В. Жидков², И.П. Гринишак²,
Ю.Б. Малышева¹, Н.В. Сомов¹

¹ Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
Нижний Новгород, Россия

² Благовещенский государственный педагогический университет,
Благовещенск, Россия

✉ gushchin4@yandex.ru

Аннотация. Бис(2-нитробензоат) три-пара-толилсурьмы $p\text{-Tol}_3\text{Sb}(\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{-NO}_2\text{-2})_2$ впервые получен взаимодействием три-пара-толилсурьмы и орто-нитробензойной кислоты в присутствии пероксида водорода при комнатной температуре в растворе ТГФ или смеси эфира и изопропилового спирта в течение 1 суток в присутствии воздуха с выходом 76–89 %. Реакция три-пара-толилсурьмы с орто-нитробензойной кислотой может также протекать в отсутствие пероксида водорода в аргоне при комнатной температуре в течение 30 суток, при этом выход $p\text{-Tol}_3\text{Sb}(\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{-NO}_2\text{-2})_2$ достигает 80 %. Состав продукта подтвержден физико-химическими методами (РСА, ¹H, ¹³C ЯМР, ИК). Атом сурьмы имеет координацию искаженной тригональной бипирамиды, в основании которой расположены три пара-толильные группы, сумма валентных углов $\text{C}^{15}\text{SbC}^{22}$, $\text{C}^{15}\text{SbC}^{29}$ и $\text{C}^{22}\text{SbC}^{29}$ равна 360°. В вершинах бипирамиды находятся карбоксилатные группы, валентный угол O^1SbO^3 составляет 173°. Значение структурного параметра τ , равное 0,64, свидетельствует о наличии некоторого вклада структуры тетрагональной монопирамиды. Атом металла имеет дополнительную координацию донорно-акцепторного типа с двумя карбонильными атомами кислорода. В ИК-спектре продукта разница значений $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$ и $\nu_{\text{s}}(\text{COO})$ составляет 294 см⁻¹, это свидетельствует о том, что монодентатное связывание карбоксилатного остатка с атомом Sb превалирует над бидентатным.

Ключевые слова: три-пара-толилсурьма, 2-нитробензойная кислота, бис(2-нитробензоат) три-пара-толилсурьмы, синтез, строение, ЯМР-спектроскопия, рентгеноструктурный анализ.

Благодарности. Авторы выражают благодарность аспирантам кафедры органической химии ННГУ им. Н.И. Лобачевского Воробьеву И.И., Боронину Е.Н., Запечаловой М.В. и Кудряшовой Е.С. за регистрацию спектров ЯМР.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках базовой части государственного задания (проект FSWR-2023-0025, синтез, ИК и ЯМР; проект FSWR-2023-0035, рентгеноструктурные исследования).

Для цитирования: Синтез и строение бис(2-нитробензоата) три-пара-толилсурьмы / А.В. Гушчин, В.Р. Вахитов, Л.А. Шаталин и др. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2025. Т. 17, № 4. С. 16–23. DOI: 10.14529/chem250402

SYNTHESIS AND STRUCTURE OF TRI-PARA-TOLYLANTIMONY BIS(2-NITROBENZOATE)

A.V. Gushchin¹, V.R. Vakhitov¹, L.A. Shatalin¹, V.V. Zhidkov², I.P. Grinishak²,
Yu.B. Malysheva¹, N.V. Somov¹

¹ Lobachevsky State University of Nizhny Novgorod, Nizhny Novgorod, Russia

² Blagoveshchensk State Pedagogical University, Blagoveshchensk, Russia

✉ gushchin4@yandex.ru

Abstract. Tri-*para*-tolylantimony bis(2-nitrobenzoate) $p\text{-Tol}_3\text{Sb}(\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{-NO}_2)_2$ was first obtained by the reaction of tri-*para*-tolylantimony and *ortho*-nitrobenzoic acid in the presence of hydrogen peroxide at room temperature in a solution of THF or ether/isopropyl alcohol mixture for 1 day in the presence of air, yielding 76–89 %. The reaction of tri-*para*-tolylantimony with *ortho*-nitrobenzoic acid can also occur in the absence of hydrogen peroxide in argon at room temperature for 30 days, yielding $p\text{-Tol}_3\text{Sb}(\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{-NO}_2)_2$ up to 80 %. The composition of the product has been confirmed by X-ray diffraction, ¹H, ¹³C NMR, IR spectroscopy. The antimony atom has distorted trigonal bipyramid coordination, at the base of which there are three tolyl groups, the sum of the C¹⁵SbC²², C¹⁵SbC²⁹, and C²²SbC²⁹ valence angles is 360°. The vertices of the bipyramid contain carboxylate groups, and the O¹SbO³ valence angle is 173°. The value of the structural parameter τ is 0.64, indicating the presence of some contribution from the structure of a tetragonal monopyramid. The metal atom has an additional coordination of the donor-acceptor type with two carbonyl oxygen atoms. In the IR spectrum of the product, the difference between the $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$ and $\nu_{\text{s}}(\text{COO})$ values is 294 cm⁻¹, which indicates that the monodentate binding of the carboxylate groups to the Sb atom prevails over the bidentate one.

Keywords: tri-*para*-tolylantimony, 2-nitrobenzoic acid, tri-*para*-tolylantimony bis(2-nitrobenzoate), synthesis, structure, NMR spectroscopy, X-ray diffraction analysis.

Acknowledgments. We are grateful to I.I. Vorobyov, E.N. Boronin, M.V. Zapevalova, and E.S. Kudryashova, graduate students of the Department of Organic Chemistry at Lobachevsky State University of Nizhny Novgorod for taking NMR spectra.

This study was financially supported by the Ministry of Education and Science of the Russian Federation within the framework of the basic part of the State Assignment [project No. FSWR-2023-0025 (synthesis, IR and NMR) and FSWR-2023-0035 (X-ray diffraction studies)].

For citation: Gushchin A.V., Vakhitov V.R., Shatalin L.A., Zhidkov V.V., Grinishak I.P., Malysheva Yu.B., Somov N.V. Synthesis and structure of tri-*para*-tolylantimony bis(2-nitrobenzoate). *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chem.* 2025;17(4):16–23. (In Russ.) DOI: 10.14529/chem250402

Памяти академика
Григория Алексеевича Разуваева
посвящается

Введение

Металлоорганические соединения Sb(V) широко применяются в различных областях науки [1, 2]. Дикарбоксилаты триарилсурьмы выступают в качестве эффективных арилирующих агентов в Pd-катализируемых процессах кросс-сочетаниях типа Хека [3–5], Хияма и Стилле [6], Сузуки [7, 8], Соногаширы [9], Мияуры [10] и Хирао [11] с целью образования новых связей C–C, B–C и P–C, позволяя проводить данные реакции в отсутствие основания. Соединения данного типа проявляют активность против паразитирующих простейших рода *Leishmania* [12]. Дикарбоксилатные производные Sb(V), способные к полимеризации, используются для получения металлосодержащих полимеров [13] и в качестве высокочувствительных УФ-резистов в фотолитографии [14]. Известны дикарбоксилаты три-*пара*-толилсурьмы с сильными нитрозамещенными ароматическими кислотами, такими как *мета*-нитробензойная [15] и *пара*-нитробензойная [16], однако нет сведений о производном *орто*-нитробензойной кислоты, что не позволяет проследить влияние положения нитрогруппы в ароматическом кольце на строение и свойства соответствующих дикарбоксилатов три-*пара*-толилсурьмы.

Целью данной работы являлось получение неизвестного ранее ди-*орто*-нитробензоата три-*пара*-толилсурьмы и изучение его состава и строения физико-химическими методами анализа.

Экспериментальная часть

Рентгеноструктурный анализ $p\text{-Tol}_3\text{Sb}(\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-NO}_2)_2$, полученного методом А, проводили в ННГУ на дифрактометре Rigaku XtaLab MM003 P200K (Mo K_α -излучение, $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$, монохроматор MicroMax-003) при 100 К. Первичный фрагмент структуры найден методом двойного пространства в программных комплексах SHELX [17] и ShelXle [18]. Параметры остальных атомов, включая атомы водорода, определены по разностному синтезу электронной плотности и уточнены по $|F|^2$ методом наименьших квадратов. Положения водородных атомов уточнялись в основном цикле метода наименьших квадратов в изотропном приближении.

Для того же продукта, полученного методом Б и В, анализ проведен в ИНЭОС РАН на дифрактометре Bruker SMART APEX II CCD (Mo K_α -излучение, графитовый монохроматор, ω -сканирование) при 120 К. Структура расшифрована прямым методом и уточнена МНК в анизотропном полноматричном приближении по F^2_{hkl} . Атомы водорода локализованы из разностных Фурье синтезов электронной плотности и уточнены в изотропном приближении по модели наездника. Все расчеты проведены по комплексу программ SHELXTL PLUS [19] и OLEX 2 [20].

ЯМР спектры регистрировали в ННГУ на спектрометре Agilent DD2 400 в CDCl_3 .

ИК-спектры $p\text{-Tol}_3\text{Sb}(\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-NO}_2)_2$, полученного методом А, проводили в ННГУ на приборе IRPrestige-21 (Shimadzu, Япония) в диапазоне $4000\text{-}400 \text{ см}^{-1}$ в таблетках KBr, приготовленных с помощью ручного гидравлического пресса ПГР-400. Для того же продукта, полученного методами Б и В, ИК спектры (KBr) регистрировали БГПУ на интерференционном ИК спектрометре с Фурье-преобразованием ФСМ-2202 в диапазоне $4000\text{-}400 \text{ см}^{-1}$.

Элементный анализ на водород, углерод для $p\text{-Tol}_3\text{Sb}(\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-NO}_2)_2$, полученного методом Б, проводили в БГПУ на СНН-анализаторе Carlo Erba (модель 1106).

Определение температуры плавления осуществляли на приборе ПТП-М, Россия.

Бис(2-нитробензоат) три-*пара*-толилсурьмы, метод А, соединение 1а. К раствору 0,395 г $p\text{-Tol}_3\text{Sb}$ (1 ммоль) в 4 мл Et_2O добавляли 0,334 г *о*-нитробензойной кислоты (2 ммоль), раствор 0,108 г H_2O_2 , содержащий 31,5 % основного вещества (1 ммоль) и 8 мл *i*-PrOH. Раствор перемешивали в течение 5 мин и оставляли в темноте на 24 ч. Выпавшие бесцветные кристаллы отделяли фильтрованием, промывали изопропиловым спиртом, перекристаллизовывали из смеси CHCl_3 : петролейный эфир (1:4). Выход 76 %, т. пл. $182 \text{ }^\circ\text{C}$. ИК-спектр (ν , см^{-1} , таблетка KBr): 3094 (w), 3026 (w), 1658 (s, COO^{as}), 1533 (s, NO_2^{as}), 1442 (m), 1364 (s, COO^{s}), 1314 (s, NO_2^{s}), 1136 (m), 1073 (w), 862 (m), 836 (m), 802 (s), 779 (s), 736 (m), 702 (s), 646 (w), 586 (w), 565 (w), 489 (s), 444 (s). Спектр ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3), δ , м. д.: 2,40 (s, 9H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{-Me}$), 7,36 (d, $J = 8,02 \text{ Гц}$, 6H, *m*-Tol), 7,47 (m, 6H, Ar-H), 7,65 (m, 2H, Ar-H), 7,91 (d, $J = 8,13 \text{ Гц}$, 6H, *o*-Tol). Спектр ^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3), δ , м. д.: 21,72 (C^{a}), 123,30 (C^{l}), 129,90 (C^{k}), 130,43 (C^{c}), 130,62 (C^{m}), 130,88 (C^{j}), 132,12 (C^{h}), 132,37 (C^{e}), 133,90 (C^{d}), 142,08 (C^{b}), 149,11 (C^{i}), 167,58 (C^{f}). Структура бис(2-нитробензоате) три-*пара*-толилсурьмы и условное обозначение углеродных атомов показано на рис. 1.

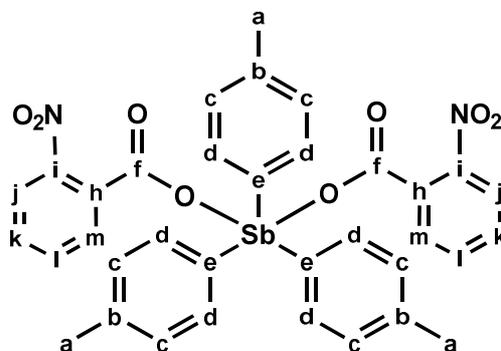


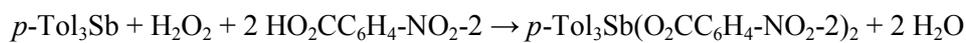
Рис. 1. Структура бис(2-нитробензоате) три-*пара*-толилсурьмы и условное обозначение атомов углерода для отнесения сигналов в спектре ЯМР ^{13}C соединения 1а, полученном по методу А

Бис(2-нитробензоат) три-пара-толилсурьмы, метод Б, соединение 1b. К смеси 0,50 г *p*-Tol₃Sb (1,2 ммоль) и 0,42 г 2-нитробензойной кислоты (2,51 ммоль) в 30 мл ТГФ, приливали 0,136 г H₂O₂, содержащий 30 % основного вещества (1,2 ммоль), предварительно растворенных в 10 мл ТГФ при перемешивании. Смесь оставляли на 4 ч, после чего выливали на чашку Петри, упаривая при комнатной температуре. Твердый остаток промывали 10 мл ТГФ. Продукт подсушивали диэтиловым эфиром. Получали 0,82 г (89 %), т. пл. 182–184 °С. ИК-спектр, ν, см⁻¹ (КВг): 3096 (w), 3074 (w), 3063 (w), 2953 (w), 2922 (w), 2865 (w), 1656 (s), 1601 (m), 1576 (m), 1531 (s), 1490 (m), 1441 (m), 1365 (s), 1321 (s), 1298 (s), 1258 (m), 1206 (w), 1189 (m), 1142 (m), 1134 (m), 1118 (w), 1072 (m), 1035 (m), 1015 (m), 1010 (m), 994 (w), 964 (m), 890 (w), 862 (m), 831 (m), 802 (s), 795 (s), 778 (s), 730 (s), 701 (s), 646 (m), 585 (m), 562 (m), 486 (s). Элементный анализ. Найдено, %: С 55,30; Н 3,24. С₃₅H₂₉N₂O₈Sb. Вычислено, %: С 57,79; Н 3,99.

Бис(2-нитробензоат) три-пара-толилсурьмы, метод В, соединение 1с. Смесь 0,50 г *p*-Tol₃Sb (1,27 ммоль) и 0,42 г 2-нитробензойной кислоты (2,51 ммоль) помещали в пальчиковый сосуд Шленка. В сосуд вносили 50 мл безводного диэтилового эфира в токе аргона. Прекращая подачу инертного газа, ампулу герметизировали. По прошествии одной недели невооруженным глазом отмечался рост кристаллов продукта на стенках сосуда. Спустя 30 дней вскрывали ампулу, эфирный раствор декантировали. Осадок промывали диэтиловым эфиром 5 раз по 10 мл, сушили на воздухе. Получали 0,74 г (80 %), т. пл. 182 °С. ИК спектр соединения 1с соответствовал ИК спектру соединения 1b, полученного методом Б.

Обсуждение результатов

Бис(2-нитробензоат) три-пара-толилсурьмы *p*-Tol₃Sb(O₂CC₆H₄-NO₂-2)₂ впервые получен взаимодействием три-пара-толилсурьмы и орто-нитробензойной кислоты в присутствии пероксида водорода при комнатной температуре в растворе ТГФ или смеси эфира и изопропилового спирта в течение 1 суток в присутствии воздуха с выходом 76–89 %:



Показано, что реакция три-пара-толилсурьмы с орто-нитробензойной кислотой может также протекать в отсутствие пероксида водорода в аргоне при комнатной температуре в течение 30 суток, при этом выход *p*-Tol₃Sb(O₂CC₆H₄-NO₂-2)₂ достигает 80 %. Факты подобного окислительно-восстановительного превращения триорганосурьмы(III) в дикарбоксилаты триорганосурьмы(V) в отсутствие окислителя неоднократно были зафиксированы с участием сильных кислот RCO₂H, R = CH₂Cl, CH₂Br, CH₂F, CCl₃, CF₃. Механизм такого превращения еще не изучен, хотя высказаны предположения о выделении водорода в таких процессах [21].

Для соединения 1a были выращены бесцветные монокристаллы размером 0,534×0,423×0,261 мм и был проведен их рентгеноструктурный анализ при 100К. По данным РСА валентный угол φ(O¹SbO³) имеет значение 173°, что близко к 180° и характерно для тригональной бипирамиды. Также характерной чертой тригонально-бипирамидальной конфигурации является тот факт, что сумма углов C¹⁵SbC²², C¹⁵SbC²⁹ и C²²SbC²⁹ в экваториальной плоскости равна 360° (табл. 1).

Таблица 1
Основные межатомные расстояния (Å) и валентные углы (град) в соединении 1a

Межатомные расстояния		Валентные углы			
Связь	d, Å	Угол	φ, град	Угол	φ, град
Sb–C ¹⁵	2,0987(14)	O ¹ SbO ³	173,07(4)	O ¹ SbC ²²	93,96(5)
Sb–C ²²	2,0948(14)	C ¹⁵ SbC ²²	110,91(5)	O ¹ SbC ²⁹	88,90(5)
Sb–C ²⁹	2,1026(14)	C ¹⁵ SbC ²⁹	114,36(5)	O ³ SbC ¹⁵	86,03(5)
Sb–O ¹	2,1145(10)	C ²² SbC ²⁹	134,72(5)	O ³ SbC ²²	90,50(5)
Sb–O ³	2,1196(10)	O ¹ C ¹ O ²	124,55(14)	O ³ SbC ²⁹	91,73(5)
N ¹ –O ⁵	1,2220(20)	O ³ C ⁸ O ⁴	124,43(13)	C ⁷ N ¹ O ⁵	118,71(15)
N ¹ –O ⁶	1,2230(20)	O ⁵ N ¹ O ⁶	124,67(16)	C ⁷ N ¹ O ⁶	116,50(15)
N ² –O ⁷	1,2300(20)	O ⁷ N ² O ⁸	124,70(16)	C ¹⁴ N ² O ⁷	117,37(13)
N ² –O ⁸	1,2221(19)	O ¹ SbC ¹⁵	87,42(5)	C ¹⁴ N ² O ⁸	117,83(15)

Данное металлоорганическое соединение описывается координационным числом, равным 5, следовательно, о способе координации атома металла можно судить, проанализировав структурный параметр τ [22], который определяется как $(\alpha - \beta)/60$, где α и β – величины двух наибольших углов между заместителями при атоме Sb ($\alpha > \beta$). Для идеальной тетрагональной пирамиды $\tau = 0$ ($\alpha = \beta$), а в случае идеальной тригональной бипирамиды $\tau = 1$ (аксиальный угол $\alpha = 180^\circ$, экваториальный $\beta = 120^\circ$). Для соединения **1a** параметр $\tau = 0.64$. В соответствии с этим, координационное окружение атома сурьмы в данном соединении описывается как промежуточное между тригонально-бипирамидальным и тетрагонально-пирамидальным (рис. 2). Для ди-*орто*-нитробензоата три-*пара*-толилсурьмы **1b**, полученного методом Б и изученного при 120К, параметр τ имеет аналогичное значение.

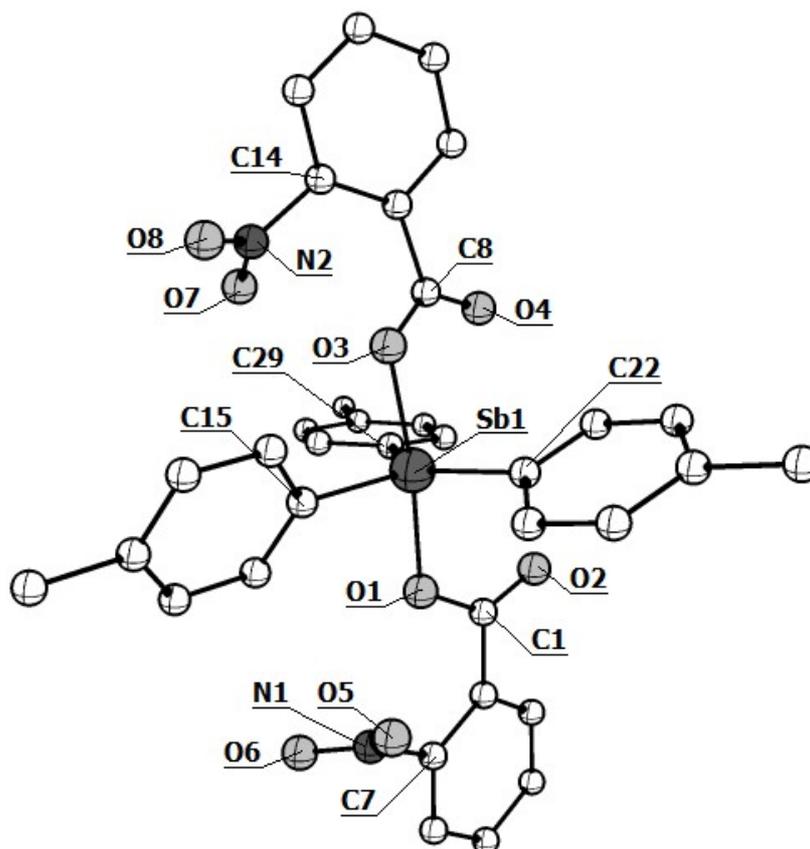


Рис. 2. Кристаллическая структура соединения **1a** (атомы водорода опущены)

Центральный атом металла в комплексе **1a** связан не только с аксиальными атомами кислорода O^1 и O^3 (2,1145–2,1196 Å), но также имеет дополнительную донорно-акцепторную координацию с карбонильными кислородами O^2 и O^4 , находящимися на более удаленном расстоянии (3,1310–3,1460 Å). Карбонильные атомы кислорода находятся в *цис*-позиции по отношению друг к другу, что приводит к дополнительным стерическим затруднениям и толильное кольцо при атоме C^{15} в экваториальной плоскости тригональной бипирамиды является развернутым (см. рис. 2).

Кратные связи $C=O$ (1,2212–1,2225 Å) в карбоксилатных остатках соединения **1a** укорочены, а одинарные $C-O$ (1,3049–1,3064 Å) удлинены по сравнению с *орто*-нитробензойной кислотой, для которой длины данных связей равны 1,2239 и 1,2957 Å, соответственно [23].

Атом Sb расположен на значительном удалении от ближайшего атома кислорода нитрогруппы в соединении **1a** (4,282 Å), что свидетельствует об отсутствии координации нитрогруппы на атом металла. Эти данные аналогичны для *орто*-нитробензоата тетра-*пара*-толилсурьмы (4,695 Å [24]) и для ди-*орто*-нитробензоата **1b**, полученного в данной работе альтернативным методом синтеза (4,277 Å).

Подробные данные экспериментов приведены в табл. 2.

Таблица 2

Кристаллографические характеристики, данные эксперимента и уточнения структуры соединений 1a и 1b

Параметр	Значение	
	1a	1b
Брутто-формула	C ₃₅ H ₂₉ N ₂ O ₈ Sb	C ₃₅ H ₂₉ N ₂ O ₈ Sb
CCDC	2430451	2451685
M	727,35	727,35
Сингония, Z	моноклинная, 4	моноклинная, 4
Пр. гр.	P 2 ₁ /c	P 2 ₁ /c
T, K	100,01(11)	120
a, Å	11,0529(2)	11,0469(17)
b, Å	10,9169(2)	10,9037(16)
c, Å	26,0121(4)	25,982(4)
α, °	90	90
β, °	102,1040(10)	102,096(2)
γ, °	90	90
V, Å ³	3068,93(9)	3060,1(8)
D _x , г·см ⁻³	1,574	1,579
μ, мм ⁻¹	0,957	0,959
F(000)	1472	1472
Размер кристалла, мм	0,534 × 0,423 × 0,261	0,31 × 0,18 × 0,12
Дифрактометр / Излучение / Монохроматор / тип сканирования	Rigaku XtaLab, MM003, P200K / MoKα, λ = 0,71073 Å / MicroMax-003 / ω-сканирование	Bruker SMART APEX II CCD / MoKα, λ = 0,71073 / графитовый монохроматор / ω-сканирование
Диапазон θ, °	2,652–30,508	3,2–54,2
Диапазон индексов	-15 ≤ h ≤ 15 -15 ≤ k ≤ 15 -37 ≤ l ≤ 37	-14 ≤ h ≤ 14 -13 ≤ k ≤ 13 -33 ≤ l ≤ 33
Измерено рефлексов, всего / независимых / R _{int}	77020 / 9350 / 0,0495	30126 / 6738 / 0,0789
Число уточняемых параметров	502	418
GOOF	1,087	1,036
R-факторы для F ² > 2 σ(F ²)	R ₁ = 0,0253 wR ₂ = 0,0624	R ₁ = 0,0614 wR ₂ = 0,1297
R-факторы для всех рефлексов	R ₁ = 0,0278, wR ₂ = 0,0635	R ₁ = 0,0836, wR ₂ = 0,1398

В спектре ¹H ЯМР полученного *p*-Tol₃Sb(O₂CC₆H₄-NO₂-2)₂ в области слабого поля находятся характерные дублеты *орто*- (7,91 м. д.) и *мета*- (7,36 м. д.) протонов ароматического кольца толильных групп и мультиплеты (ароматических протонов нитрозамещенного бензольного кольца (7,47, 7,65 м. д.), а в области сильного поля – синглетный пик метильных протонов *пара*-толильных групп (2,40 м. д.).

В спектре ¹³C ЯМР синтезированного *p*-Tol₃Sb(O₂CC₆H₄-NO₂-2)₂ наблюдались 12 сигналов, что совпадает с числом разных типов углеродных атомов в молекуле. Наиболее слабopольный сигнал 167,58 м. д. соответствует атому углерода карбоксильной группы, самый сильнопольный сигнал 21,72 м. д. соответствует метильному атому углерода толильного радикала. Остальные пики атомов углерода ароматических колец наблюдаются в узкой области 123,30–149,11 м. д. Отнесение всех сигналов ЯМР спектров *p*-Tol₃Sb(O₂CC₆H₄-NO₂-2)₂ выполнено в соответствии с модельным спектром этого металлоорганического соединения, а также известным экспериментальным спектром *орто*-нитробензойной кислоты.

В ИК спектре *p*-Tol₃Sb(O₂CC₆H₄-NO₂-2)₂ были сравнены симметричные и антисимметричные валентные колебания ν_s(COO) и ν_{as}(COO), поскольку они являются показателем для определения

характера связывания атома металла с карбоксилатным лигандом. Если разность значений волновых чисел этих колебаний $\Delta\nu(\text{COO})$ больше 200 см^{-1} , то характер связывания ближе к монодентатному, а если меньше – то к бидентатному [25]. Разница значений $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$ и $\nu_{\text{s}}(\text{COO})$ составляет 294 см^{-1} , что свидетельствует о том, что монодентатное связывание карбоксилатного остатка с атомом Sb превалирует над бидентатным.

Заключение

Новое соединение бис(2-нитробензоат) три-*пара*-толилсурьмы $p\text{-Tol}_3\text{Sb}(\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{-NO}_2\text{-2})_2$ получено методом окислительного присоединения из три-*пара*-толилсурьмы, *орто*-нитробензойной кислоты и присутствии пероксида водорода при комнатной температуре в растворе ТГФ или смеси эфира и изопропилового спирта в течение суток в присутствии воздуха с выходом 76–89%. Кроме этого, реакция три-*пара*-толилсурьмы с *орто*-нитробензойной кислотой может также протекать в отсутствие пероксида водорода в аргоне при комнатной температуре в течение 30-ти суток, при этом выход $p\text{-Tol}_3\text{Sb}(\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{-NO}_2\text{-2})_2$ достигает 80%. Состав продукта подтвержден физико-химическими методами (РСА, ^1H , ^{13}C ЯМР, ИК). Атом сурьмы имеет координацию искаженной тригональной бипирамиды, в основании которой расположены три *пара*-толильные группы, в вершинах бипирамиды находятся карбоксилатные группы. В ИК-спектре продукта разность значений $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$ и $\nu_{\text{s}}(\text{COO})$ составляет 294 см^{-1} , это свидетельствует о том, что монодентатное связывание карбоксилатного остатка с атомом Sb превалирует над бидентатным.

Список источников

1. Sharutin V.V. // Vestn. YuUrGU. Ser. Khim. 2024. V. 16, No. 1. P. 5. DOI: 10.14529/chem240101.
2. Sharutin V.V. // Rev. and Adv. in Chem. V. 2024. V. 14. P. 159. DOI: 10.1134/S2634827624600282.
3. Gushchin A.V., Moiseev D.V., Dodonov V.A. // Russ. Chem. Bull. Int. Chem. 2001. V. 50. P. 1291. DOI: 10.1023/A:1014079428290.
4. Moiseev D.V., Gushchin A.V., Shavirin A.S. et al. // J. Organomet. Chem. 2003. V. 667. P. 176. DOI: 10.1016/S0022-328X(02)02179-4.
5. Moiseev D.V., Morugova V.A., Gushchin A.V. et al. // J. Organomet. Chem. 2004. V. 689. P. 731. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2003.11.025.
6. Kang S.K., Ryu H.C., Hong Y.T. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2001. V. 7. P. 736. DOI: 10.1039/B007800J.
7. Yasuike S., Qin W., Sagawara Y. et al. // Tetrahedron Lett. 2007. V. 48. P. 721. DOI: 10.1016/j.tetlet.2006.10.163.
8. Qin W., Yasuike S., Kakusawa, N. // J. Organomet. Chem. 2008. V. 693. P. 109. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2007.10.030.
9. Wang X., Qin W., Kakusawa N. et al. // Tetrahedron Lett. 2009. V. 50, No. 46. P. 6293. DOI: 10.1016/j.tetlet.2009.08.113.
10. Yasuike S., Dong Y., Kakusawa N. et al. // J. Organomet. Chem. 2014. V. 765. P. 80. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2014.04.006.
11. Matsumura M., Dong Y., Kakusawa N. et al. // Chem. Pharm. Bull. 2015. V. 63. P. 130. DOI: 10.1248/cpb.c14-00727.
12. Artem'eva E.V., Duffin R.N., Munuganti S., et al. // Polyhedron. 2022. V. 213. P. 115627. DOI: 10.1016/j.poly.2021.115627.
13. Gushchin, A.V., Maleeva, A.I., Vakhitov, V.R. et al. // Russ. J. Gen. Chem. 2023. V. 93, No. 2. P. 2. DOI: 10.1134/S1070363223020093.
14. Manouras T., Argitis P. // Nanomaterials. 2020. V. 10, No. 8. P. 1593. DOI: 10.3390/nano10081593.
15. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Efremov A.N. // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64, No. 1. P. 51. DOI: 10.1134/S0044457X19010197.
16. Saleem L., Altaf A.A., Badshah A. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2018. V. 474. P. 148. DOI: 10.1016/j.ica.2018.01.036.

17. *Sheldrick G.M.* // *Acta Cryst. Sect. A.* 2015. V. 71. P. 3.
18. *Hübschle C.B., Sheldrick G.M., Dittrich B.* // *J. Appl. Cryst.* 2011. V. 44. P. 1281.
DOI: 10.1107/S0021889811043202.
19. *Sheldrick G. M.* // *Acta Cryst.* 2008. V. A64. P. 112.
20. *Dolomanov O. V., Bourhis L. J., Gildea R. J. et al.* // *J. Appl. Cryst.* 2009. V. 42. P. 339.
DOI: 10.1107/S0021889808042726.
21. *Freedman L.D., Doak G.O.* // *J. Organometal. Chem.* 1995. V. 496, No. 2. P. 137.
DOI: 10.1016/0022-328X(94)05382-L
22. *Addison A.W., Rao T.N., Reedijk J, et al.* // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1984. V. 7. P. 1349.
DOI: 10.1039/DT9840001349.
23. *Sakore T.D., Tavale S.S., Pant L.M.* // *Acta Cryst.* 1967. V. 22. P. 720.
DOI: 10.1107/S0365110X67001422.
24. *Sharutin V.V., Sharutina O.K.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2017. V. 62. P. 905.
DOI: 10.1134/S003602361707021X.
25. *Silvestru C., Haiduc I., Tiekink E.R.T. et al.* // *Appl. Organomet. Chem.* 1995. V. 9. P. 597.
DOI: 10.1002/aoc.590090715.

Гущин Алексей Владимирович – доктор химических наук, профессор кафедры органической химии, почетный работник высшего профессионального образования РФ, Нижегородский государственный университет, Нижний Новгород, Россия. E-mail: gushchin4@yandex.ru.

Вахитов Владислав Рустамович – инженер кафедры органической химии, Нижегородский государственный университет, Нижний Новгород, Россия. E-mail: cj2001@mail.ru, vakhitov@unn.ru.

Шаталин Лев Артемович – студент, Нижегородский государственный университет, Нижний Новгород, Россия. E-mail: levashatalin@gmail.com.

Жидков Владимир Владимирович – кандидат химических наук, доцент кафедры химии, Благовещенский государственный педагогический университет, Благовещенск, Россия. E-mail: jvlvl@mail.ru.

Гринишак Иван Петрович – кандидат химических наук, преподаватель кафедры химии, Благовещенский государственный педагогический университет, Благовещенск, Россия. E-mail: grinishak_3@mail.ru.

Мальшева Юлия Борисовна – кандидат химических наук, доцент, Нижегородский государственный университет, Нижний Новгород, Россия. E-mail: yu.b.malysheva@yandex.ru.

Сомов Николай Викторович – доктор физико-математических наук, профессор кафедры кристаллографии и экспериментальной физики, Нижегородский государственный университет, Нижний Новгород, Россия. E-mail: somov@phys.unn.ru.

Статья поступила в редакцию 10 июня 2025 г.

The article was submitted 10 June 2025.

РЕАКЦИИ ТРИС[(2-МЕТОКСИ)ФЕНИЛ]СУРЬМЫ С КИСЛОТАМИ В ПРИСУТСТВИИ ТРЕТ-БУТИЛГИДРОПЕРОКСИДА

**В.В. Шарутин¹✉, Н.В. Сомов², О.К. Шарутина¹, М.Р. Бянкина¹,
В.В. Палилова¹, М.В. Кудряшов²**

¹ Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия

² Нижегородский государственный университет, Нижний Новгород, Россия

✉ sharutin50@mail.ru

Аннотация. Взаимодействием *трис*(2-метоксифенил)сурьмы с трифторуксусной и 3,4-диоксибензойной кислотами в эфире в присутствии *трет*-бутилгидропероксида в эфире синтезированы *бис*(трифторацетат) *трис*(2-метоксифенил)сурьмы (**1**) и сольват 4-карбоксикатехолато-*O, O'*-*трис*(2-метоксифенил)сурьмы с бензолом (**2**) с выходами 99 и 97 % соответственно. По данным рентгеноструктурного анализа атомы сурьмы в комплексе **1** имеют координацию искаженной тригональной бипирамиды с арильными заместителями в экваториальной плоскости и трифторацетатными лигандами в аксиальных положениях, при этом аксиальный угол CSbO составлял 171,54(5)°. Существенную структурную разупорядоченность проявляют трифторалкильные заместители, что проявляется в довольно высоких значениях тепловых параметров атомов фтора данных фрагментов. Относительно экваториального фрагмента Ag₃Sb ацилатные заместители имеют *цис*-ориентацию; экваториальные углы CSbC составляют 112,85(7)°, 119,10(7)° и 127,82(7)° при сумме 359,77°. Кроме того, в комплексе **1** присутствуют внутримолекулярные контакты атома металла с карбонильными атомами кислорода [Sb...O=C 3,447(6) и 3,475(7) Å] и атомами кислорода метоксигрупп [Sb...OMe 3,057(6)–3,164(7) Å]. Атомы сурьмы в комплексе **2** имеют координацию искаженной тетрагональной пирамиды с двумя арильными заместителями и двумя атомами кислорода катехолатного лиганда в экваториальной плоскости [Sb–C 2,1148(11), 2,1364(12) Å и Sb–O 2,0351(9), 2,0860(8) Å] и арильным лигандом в аксиальном положении [Sb–C_{акс} 2,1073(12) Å]. Взаимодействием *трис*(2-метоксифенил)сурьмы с бензолсульфоновой, 2-сульфобензойной и мезитиленсульфоновой кислотой в аналогичных условиях приводит к образованию *бис*(бензолсульфоната) *трис*(2-метоксифенил)сурьмы (**3**) и аддуктов (2-МеОС₆Н₄)₃Sb · 3(2-МеОС₆Н₄)₃Sb=O · 2H₂O (**4**) и 2(2-МеОС₆Н₄)₃Sb · 6(2-МеОС₆Н₄)₃Sb=O · PhH (**5**). Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов соединений **1–5** депонированы в Кембриджском банке структурных данных [CCDC 2446111 (**1**), 2455807 (**2**), 2465816 (**3**), 2446130 (**4**), 2455883 (**5**); deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>].

Ключевые слова: *трис*(2-метоксифенил)сурьма, реакция, трифторуксусная, 3,4-диоксибензойная, бензолсульфоновая, 2-сульфобензойная, мезитиленсульфоновая, кислота, *трет*-бутилгидропероксид, продукт, строение, рентгеноструктурный анализ.

Благодарности. Рентгеноструктурные исследования выполнены в рамках госзадания № FSWR-2023-0035 Министерства науки и высшего образования РФ.

Для цитирования: Реакции *трис*[(2-метокси)фенил]сурьмы с кислотами в присутствии *трет*-бутилгидропероксида / В.В. Шарутин, Н.В. Сомов, О.К. Шарутина и др. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2025. Т. 17, № 4. С. 24–34. DOI: 10.14529/chem250403

REACTIONS OF TRIS[(2-METHOXY)PHENYL]ANTIMONY WITH ACIDS IN THE PRESENCE OF TERT-BUTYLHYDROPEROXIDE

V.V. Sharutin¹✉, N.V. Somov², O.K. Sharutina¹, M.R. Byankina¹,
V.V. Palilova¹, M.V. Kudryashov²

¹ South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation.

² Nizhny Novgorod State University, Nizhny Novgorod, Russia

✉ sharutin50@mail.ru

Abstract. In the reaction of tris(2-methoxyphenyl)antimony with trifluoroacetic and 3,4-dihydroxybenzoic acids in ether in the presence of tert-butylhydroperoxide in ether, tris(2-methoxyphenyl)antimony bis(trifluoroacetate) (**1**) and 4-carboxycatechol-*O,O'*-tris(2-methoxyphenyl)antimony solvate with benzene (**2**) were synthesized, yielding 99% and 97%, respectively. According to X-ray structural analysis, the antimony atoms in complex **1** have a distorted trigonal bipyramidal coordination with the aryl substituents in the equatorial plane and the trifluoroacetate ligands in axial positions, with the CSbO axial angle being 171.54(5)°. Trifluoroalkyl substituents exhibit significant structural disorder, which is manifested in rather high values of thermal parameters of the fluorine atoms of these fragments. Relative to the Ar₃Sb equatorial fragment, acylate substituents have a *cis*-orientation; the CSbC equatorial angles are 112.85(7)°, 119.10(7)° and 127.82(7)° with a sum of 359.77°. In addition, complex **1** contains intramolecular contacts of the metal atom with the carbonyl oxygen atoms [Sb...O=C 3.447(6) and 3.475(7) Å] and oxygen atoms of the methoxy groups [Sb...OMe 3.057(6)–3.164(7) Å]. The antimony atoms in complex **2** have coordination of a distorted tetragonal pyramid with two aryl substituents and two oxygen atoms of the catecholate ligand in the equatorial plane [Sb-C 2.1148(11), 2.1364(12) Å, and Sb-O 2.0351(9), 2.0860(8) Å] and the aryl ligand in the axial position [Sb-C_{ax} 2.1073(12) Å]. The interaction of tris(2-methoxyphenyl)antimony with 2-sulfobenzoic and mesitylenesulfonic acids under similar conditions leads to formation of adducts 2-MeOC₆H₄)₃Sb · 3(2-MeOC₆H₄)₃Sb=O · 2H₂O (**3**) and 2(2-MeOC₆H₄)₃Sb · 6(2-MeOC₆H₄)₃Sb=O · PhH (**4**). Complete tables of atomic coordinates, bond lengths, and valence angles of compounds **1–4** have been deposited with the Cambridge Crystallographic Data Centre [CCDC 2446111 (**1**), 2455807 (**2**), 2465816 (**3**), 2446130 (**4**), 2455883 (**5**); deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>].

Keywords: tris(2-methoxyphenyl)antimony, reaction, trifluoroacetic, 3,4-dioxybenzoic, benzenesulfonic, 2-sulfobenzoic, mesitylenesulfonic, acid, tert-butylhydroperoxide, product, structure, X-ray diffraction analysis.

Acknowledgments. X-ray structural studies were carried out within the context of State assignment No. FSWR-2023-0035 of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation.

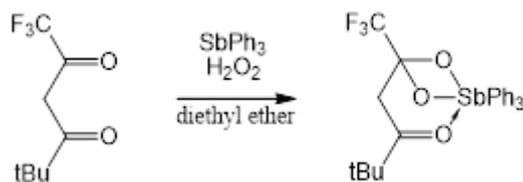
For citation: Sharutin V.V., Somov N.V., Sharutina O.K., Byankina M.R., Palilova V.V., Kudryashov M.V. Reactions of tris[(2-methoxy)phenyl]antimony with acids in the presence of tert-butylhydroperoxide. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chem.* 2025;17(4):24–34. (In Russ.) DOI: 10.14529/chem250403

Введение

Известно, что органические соединения сурьмы применяются в качестве лекарственных препаратов, биоцидов, фунгицидов, в тонком органическом синтезе и др. Одними из наиболее исследованных сурьмаорганических соединений являются дикарбоксилаты триарилсурьмы, которые получают, как правило, по схеме реакции окислительного присоединения из триарилсурьмы, кислоты HX и пероксида [1]. Указанная реакция впервые была осуществлена на примере синтеза диацетата трифенилсурьмы из трифенилсурьмы, уксусной кислоты и пероксида водорода [2]. Именно по этой схеме были синтезированы дикротонат трифенилсурьмы Ph₃Sb(O₂CCH=CHCH₃)₂ [3], бис-(1-адамантанкарбоксилат) трифенилсурьмы [4], бис-(бромацетат) трис(2-метокси-5-бромфенил)сурьмы [5], бис-(2-нитробензоат) трифенилсурьмы [6], бис-(1-адамантанкарбоксилат) три-*m*-толилсурьмы [7], бис-(фенилкарборанилкарбоксилат) три-*n*-толилсурьмы [8], бис-(2-метилкарборанилкарбоксилат) трифенилсурьмы [9], бис-(2-

метоксибензоат) трифенилсурьмы [10], *бис*-(циклопропанкарбоксилат) *трис*(5-бром-2-метоксифенил)сурьмы [11].

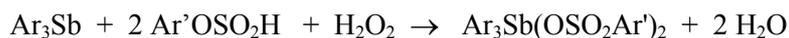
Органические кислоты иного строения в присутствии окислителя реагируют с трифенилсурьмой с образованием весьма неожиданных соединений. Так, взаимодействие трифенилсурьмы с 6,6,6-трифтор-2,2-диметилгександионом-3,5 в присутствии пероксида водорода в эфире приводит к образованию (6,6,6-трифтор-3-гексанон-5,5-диолато)трифенилсурьмы, атом Sb в которой имеет искаженную октаэдрическую координацию [12].



<https://elibrary.ru/item.asp?id=11533028>

Показано, что полифункциональная 3,4-дигидроксibenзойная кислота реагирует с трифенилсурьмой в присутствии пероксида водорода в растворе диэтилового эфира как дигидроксibenзол, при этом продуктом реакции являлся тетраэдерный макроцикл: *тетракис*(μ_2 -4-карбоксихидроксидо-О,О'О'')-*тетракис*[трифенилсурьма(V)] [13].

Эффективное получение дисульфонов триарилсурьмы этим способом впервые осуществлено и для простейших органосульфоновых кислот. Показано, что из триарилсурьмы, аренсульфоновой кислоты и пероксида водорода (молярное соотношение 1:2:1) в растворе эфира образуются с высоким выходом дисульфонаты триарилсурьмы [14].



Полученные *бис*(аренсульфонаты) триарилсурьмы являются кристаллическими веществами с четкими температурами плавления, хорошо растворимыми в полярных растворителях. Однако увеличение объема аренсульфонатного лиганда приводило к значительному понижению выхода целевого продукта [15]. В меньшей степени изучены подобные реакции окислительного присоединения с участием аренсульфоновых кислот и триарилсурьмы, содержащей различные функциональные группы в арильных заместителях [16–21].

По аналогичной реакции не удалось получить из трифенилстибина, пероксида водорода и фенилметансульфоновой кислоты *бис*(фенилметансульфонат) трифенилсурьмы [22]. В этом случае из реакционной смеси было выделено, независимо от соотношения исходных реагентов, сурьмаорганическое соединение, хорошо растворимое в ароматических углеводородах. Было установлено, что наибольший выход этого комплекса наблюдался при молярном соотношении исходных реагентов 1:1:1. По данным РСА полученный комплекс имеет структуру цвиттер-иона. Очевидно, что схема реакции окислительного присоединения изменялась из-за наличия в молекуле фенилметансульфоновой кислоты двух подвижных атомов водорода вместо одного, присутствующего в молекулах аренсульфоновых кислот.

С целью расширения экспериментального материала по данному направлению в настоящей работе изучены реакции *трис*(2-метоксифенил)сурьмы с трифторуксусной, 3,4-диоксибензойной, бензолсульфоновой, 2-сульфобензойной и мезитиленсульфоновой кислотами в присутствии *трет*бутилгидропероксида и изучено строение образующихся комплексов методом РСА.

Экспериментальная часть

ИК-спектры соединений записывали на ИК-Фурье спектрометре Shimadzu IR Affinity-1S в таблетке KBr в области 4000–400 cm^{-1} .

Элементный анализ выполнен на элементном анализаторе Carlo Erba CHNS-O EA 1108. Температуры плавления измерены на синхронном термоанализаторе Netzsch 449C Jupiter.

В работе использовали кислоты производства фирмы «Alfa Aesar».

Синтез *бис*(трифторацетата) *трис*(2-метоксифенил)сурьмы (1). В 25 мл тетрагидрофурана растворяли 0,1 г (0,23 ммоль) *трис*(2-метоксифенил)сурьмы и 0,052 г (0,45 ммоль) трифторуксусной кислоты, к полученной смеси прибавляли 0,040 г 50%-ного раствора (0,23 ммоль) *трет*-бутилгидропероксида и выдерживали при комнатной температуре в течение 24 часов до испаре-

ния растворителя. Получили 0,150 г (99 %) бесцветных кристаллов **1** с т. пл. 143 °С. Найдено (%): С 44,58; Н 3,34. Для $C_{25}H_{21}F_6O_7Sb$ рассчитано (%): С 44,83; Н 3,14. ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 1719, 1686, 1584, 1481, 1464, 1435, 1404, 1387, 1292, 1285, 1258, 1171, 1159, 1126, 1055, 1018, 850, 787, 754, 723, 600, 550, 475, 445.

Синтез сольвата 4-карбоксикатехолато-О,О'-трис(2-метоксифенил)сурьмы с бензолом (2). К раствору 0,1 г (0,23 ммоль) *трис*(2-метоксифенил)сурьмы в 25 мл бензола прибавляли раствор 0,070 г (0,45 ммоль) 3,4-дигидроксибензойной кислоты в 15 мл диэтилового эфира, затем к полученной смеси прибавляли 0,03 г 70%-ного раствора (0,23 ммоль) трет-бутилгидропероксида и выдерживали при комнатной температуре 24 ч. После удаления растворителя получили 0,147 г (97 %) желтоватых кристаллов **2** с т. пл. 187 °С (разл.). Найдено (%): С 52,75; Н 4,49. Для $C_{31}H_{28}O_7Sb$ рассчитано (%): С 52,97; Н 4,41. ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 2940, 2795, 2521, 1665, 1580, 1468, 1443, 1277, 1246, 1119, 1023, 943, 821, 754, 646, 435.

Реакции *трис*(2-метоксифенил)сурьмы с бензолсульфоновой, 2-сульфобензойной и мезитилсульфоновой кислотами проводили по аналогичной методике с использованием трет-бутилгидропероксида (пероксида водорода).

Рентгеноструктурный анализ проводили на автоматическом дифрактометре Rigaku XtaLab.

Первичные фрагменты структур найдены методом двойного пространства в программных комплексах *SHELX* [23], *ShelXle* [24]. Параметры остальных атомов, включая атомы водорода, определены по разностному синтезу электронной плотности и уточнены по $|F|^2$ методом наименьших квадратов. Положения водородных атомов уточнялись в основном цикле метода наименьших квадратов в изотропном приближении. Кристаллографические данные и результаты уточнения структур **1–5** приведены в табл. 1. Значения основных длин связей и валентных углов приведены в табл. 2 и 3.

Таблица 1
Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структур **1–5**

Параметр	1	2	3	4	5
Формула	$C_{25}H_{21}F_6O_7Sb$	$C_{31}H_{28}O_7Sb$	$C_{39}H_{37}O_9S_2Sb$	$C_{168}H_{177}O_{31.5}Sb_8$	$C_{174}H_{174}O_{28}Sb_8$
<i>M</i>	669,17	634,28	835,55	3674,09	3687,12
Сингония, <i>Z</i>	моноклиная, 4			тригональная,	
Пр. гр.	$P2_1/c$			R3	
<i>T</i> , К	100(2)				
<i>a</i> , Å	12,5134(5)	10,7317(5)	11,1381(2)	23,1763(2)	23,0548(2)
<i>b</i> , Å	14,9544(2)	22,2435(3)	9,99970(10)	23,1763(2)	23,0548(2)
<i>c</i> , Å	18,9553(7)	16,0894(7)	32,2475(4)	25,0344(3)	25,1447(3)
α , °	90	90	90	90	90
β , °	132,320(7)	134,206(8)	94,3950(10)	90	90
γ , °	90	90	90	120	120
<i>V</i> , Å ³	2622,7(3)	2753,2(3)	3581,09(9)	11645,4(2)	11574,4(2)
<i>D_x</i> , г·см ⁻³	1,695	1,530	1,550	1,572	1,587
μ , мм ⁻¹	1,137	1,049	0,944	1,443	1,443
Поглощение T_{min}/T_{max}	0,090 / 0,967	0,211 / 1,000	0,288 / 1,000	0,203 / 1,000	0,203 / 1,000
Учет поглощения	Аналитический (Гаусс)				
<i>F</i> (000)	1328	1284	1704	5535	5550
Размер кристалла, мм	0,44×0,24×0,13	0,54×0,23×0,15	0,4×0,34×0,2	0,36×0,22×0,16	0,57×0,39×0,30
Дифрактометр / Излучение / Монохроматор / тип сканирования	Rigaku XtaLab, MM003, P200K / MoK α , $\lambda = 0.71073$ Å / MicroMax-003 / ω -сканирование				

Параметр	1	2	3	4	5
Диапазон θ , °	2,556–33,414	2,648–30,507	2,741–33,400	2,186–33,360	1,767–30,508
Диапазон индексов	$-18 \leq h \leq 18$, $-23 \leq k \leq 23$, $-29 \leq l \leq 29$	$-15 \leq h \leq 15$, $-31 \leq k \leq 31$, $-22 \leq l \leq 21$	$-16 \leq h \leq 16$, $-14 \leq k \leq 15$, $-47 \leq l \leq 49$	$-34 \leq h \leq 35$, $-35 \leq k \leq 34$, $-38 \leq l \leq 36$	$-32 \leq h \leq 32$, $-32 \leq k \leq 32$, $-35 \leq l \leq 35$
Измерено рефлексов, всего / независимых / $c I > 2\sigma(I)$ / R_{int}	116875 / 9481 / 8341 / 0.1417	120454 / 8398 / 8091 / 0,0291	153631 / 12789 / 12005 / 0,0351	165438 / 9289 / 8728 / 0,0439	158382 / 7843 / 7793 / 0.0429
Число уточняемых параметров	434	431	627	419	431
<i>GOOF</i>	1,066	1,109	1,134	1,169	1,257
<i>R</i> -факторы для $F^2 > 2\sigma(F^2)$	$R_1 = 0,0404$, $wR_2 = 0,1048$	$R_1 = 0,0191$, $wR_2 = 0,0485$	$R_1 = 0,0331$, $wR_2 = 0,0587$	$R_1 = 0,0308$, $wR_2 = 0,0732$	$R_1 = 0,0388$, $wR_2 = 0,0933$
<i>R</i> -факторы для всех рефлексов	$R_1 = 0,0461$, $wR_2 = 0,1076$	$R_1 = 0,0201$, $wR_2 = 0,0488$	$R_1 = 0,0361$, $wR_2 = 0,0595$	$R_1 = 0,0335$, $wR_2 = 0,0740$	$R_1 = 0,0397$, $wR_2 = 0,0937$
$\Delta\rho(\text{min/max})$, $e \cdot \text{Å}^{-3}$	-2,333 / 2,104	-0,448 / 0,558	-1,495 / 0,983	-0,956 / 1,676	-1,316 / 1,884

Таблица 2

Основные длины связей в комплексах 1–5

1		2		3		4		5	
Связь	Длина, Å	Связь	Длина, Å	Связь	Длина, Å	Связь	Длина, Å	Связь	Длина, Å
Sb1 – C7	2,079(2)	Sb1 – O2	2,0351(9)	Sb1 – C1	2,0920(14)	Sb2 – O1	2,068(3)	Sb2 – O1	2,036(3)
Sb1 – C14	2,0894(17)	Sb1 – O1	2,0860(8)	Sb1 – C8	2,0987(13)	Sb2 – C8	2,154(2)	Sb2 – C8	2,158(3)
Sb1 – C1	2,0932(17)	Sb1 – C22	2,1073(12)	Sb1 – C15	2,1052(13)	Sb2 – C22	2,159(2)	Sb2 – C14	2,162(3)
Sb1 – O3	2,1254(13)	Sb1 – C8	2,1148(11)	Sb1 – O4	2,1066(11)	Sb2 – C15	2,160(2)	Sb2 – C22	2,164(3)
Sb1 – O4	2,1450(13)	Sb1 – C15	2,1364(12)	Sb1 – O1	2,1619(10)	–	–	–	–

Таблица 3

Основные валентные углы в комплексах 1–5

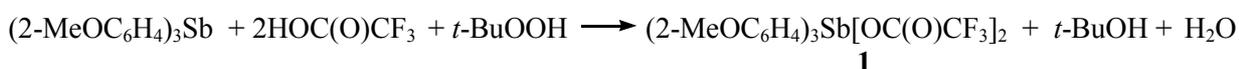
1		2		3		4		5	
Угол	Град, °	Угол	Град, °	Угол	Град, °	Угол	Град, °	Угол	Град, °
C1Sb1O4	89,32(6)	O2Sb1O1	78,52(3)	C1Sb1O4	86,35(6)	O1Sb2C15	52,59(9)	O1Sb2C14	54,65(11)
C7Sb1O3	89,36(7)	O1Sb1C8	83,79(4)	C1Sb1O1	86,36(5)	O1Sb2C22	62,24(9)	O1Sb2C22	60,79(11)
C14Sb1O3	90,34(6)	O2Sb1C15	84,37(4)	C8Sb1O1	87,13(5)	O1Sb2C8	62,63(9)	O1Sb2C8	61,81(11)
C14Sb1O4	94,13(6)	O1Sb1C22	89,27(4)	C15Sb1O4	91,42(5)	C8Sb2C22	95,22(8)	C8Sb2C22	94,73(12)
C1Sb1O3	95,57(6)	C8Sb1C15	99,39(4)	C15Sb1O1	93,08(4)	C22Sb2C15	96,15(8)	C14Sb2C22	96,36(12)
C14Sb1C1	112,85(7)	C22Sb1C8	107,95(5)	C8Sb1O4	95,52(5)	C8Sb2C15	96,29(8)	C8Sb2C14	96,48(12)
C7Sb1C1	119,10(7)	C22Sb1C15	110,26(5)	C1Sb1C8	114,84(6)	–	–	–	–
C7Sb1C14	127,82(7)	O2Sb1C22	111,19(4)	C8Sb1C15	120,54(5)	–	–	–	–
O3Sb1O4	171,54(5)	O2Sb1C8	136,50(4)	C1Sb1C15	124,53(6)	–	–	–	–
C7Sb1O4	82,23(6)	O1Sb1C15	157,78(4)	O4Sb1O1	172,69(4)	–	–	–	–

Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов соединения 1–5 депонированы в Кембриджском банке структурных данных [CCDC 2446111 (1), 2455807 (2), 2465816 (3), 2446130 (4), 2455883 (5); deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>].

Обсуждение результатов

Известно, что взаимодействие триарилсурьмы с кислотами HX в присутствии пероксида приводит к образованию производных сурьмы общей формулы Ar_3SbX_2 [1]. В начале статьи были приведены примеры влияния природы кислоты на структуру продукта в реакциях окислительно-го присоединения с участием триарилсурьмы. При определении наиболее вероятного строения продукта реакции, несомненно, следует также учитывать роль стерических эффектов в образовании молекул производных пятивалентных элементов 15 группы. Действительно, из рассмотрения возможности существования молекул пентаарильных соединений висмута, согласно расчетам [25], не имело места пространственных напряжений, в то время как в аналогичных соединениях сурьмы увеличение объема одного или двух лигандов при центральном атоме металла могло изменить схему реакции, поскольку вызывало в молекуле сурьмаорганического производного стерические затруднения, поэтому мы выбрали в качестве большеобъемных лигандов остатки трифторуксусной, 3,4-диоксибензойной, бензолсульфоновой, 2-сульфобензойной и мезитиленсульфоновой кислот.

Нами показано, что реакция окислительного присоединения с участием трис(2-метоксифенил)сурьмы, пероксида и трифторуксусной кислоты, содержащей в органическом ядре несколько функциональных групп, протекала по обычной схеме.



По данным рентгеноструктурного анализа атомы сурьмы в комплексе **1** имеют координацию искаженной тригональной бипирамиды с арильными заместителями в экваториальной плоскости и трифторацетатными лигандами в аксиальных положениях, при этом аксиальный угол CSbO составлял $171,54(5)^\circ$ (рис. 1).

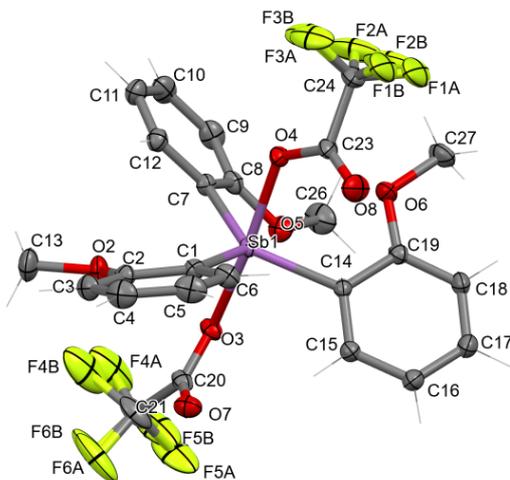
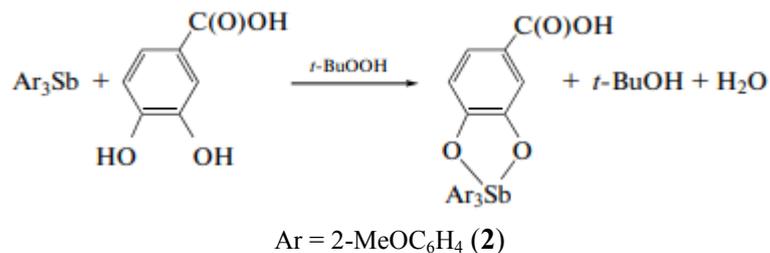


Рис. 1. Строение комплекса **1** (атомы водорода не показаны)

Существенную структурную разупорядоченность проявляют трифторалкильные заместители, что проявляется в довольно высоких значениях тепловых параметров атомов фтора данных фрагментов. Относительно экваториального фрагмента Ar_3Sb ацилатные заместители имеют *цис*-ориентацию; экваториальные углы CSbC составляют $112,85(7)^\circ$, $119,10(7)^\circ$ и $127,82(7)^\circ$ при сумме $359,77^\circ$. Кроме того, в комплексе **1** присутствуют внутримолекулярные контакты атома металла с карбонильными атомами кислорода [$\text{Sb}\cdots\text{O}=\text{C}$ 3,447(6) и 3,475(7) Å] и атомами кислорода метоксигрупп [$\text{Sb}\cdots\text{OMe}$ 3,057(6)–3,164(7) Å].

При взаимодействии трис(2-метоксифенил)сурьмы с 3,4-диоксибензойной кислотой (реагирующей в этой реакции как 1,2-дигидроксибензол) в присутствии трет-бутилгидропероксида в растворе эфира образуется моноядерный комплекс сурьмы (**2**) с бидентатным хелатирующим лигандом, при этом карбоксильная группа в молекуле остается инертной.



В макроцикле органический лиганд связан с атомом сурьмы двумя гидроксильными атомами кислорода, образуя хелатный цикл. В ИК-спектре **2** наблюдаются полосы при 438 (Sb–C), 1240 (O–C), 1472 (Ar) и 3061 (H–C_{Ar}) см⁻¹, наряду с полосами поглощения карбонильных групп (1668 и 1578 см⁻¹), которые смещены в низкочастотную область относительно ИК-спектра исходной кислоты, что объясняется удлинением связей C=O в **2**. Колебаниям свободного гидроксила карбоксильной группы отвечает полоса при 3566 см⁻¹. Отметим, что, как было установлено ранее, 3,4-дигидроксибензойная кислота в реакциях окислительного присоединения с трифенилсурьмой и *трис*(2-метоксифенил)сурьмой проявляет себя как дигидроксибензол [26]. В последнем случае строение катехолатного производного сурьмы было определено методом рентгеноструктурного анализа. В настоящей работе структура сольвата **2** с бензолом определена впервые.

По данным РСА, в кристалле сольвата **2**, содержащих пятичленный металлоцикл, атомы сурьмы имеют координацию сильно искаженной квадратной пирамиды. Две молекулы комплекса **2** в кристалле через карбоксильные группы объединяются в димер (рис. 2), подобно молекулам других карбоновых кислот.

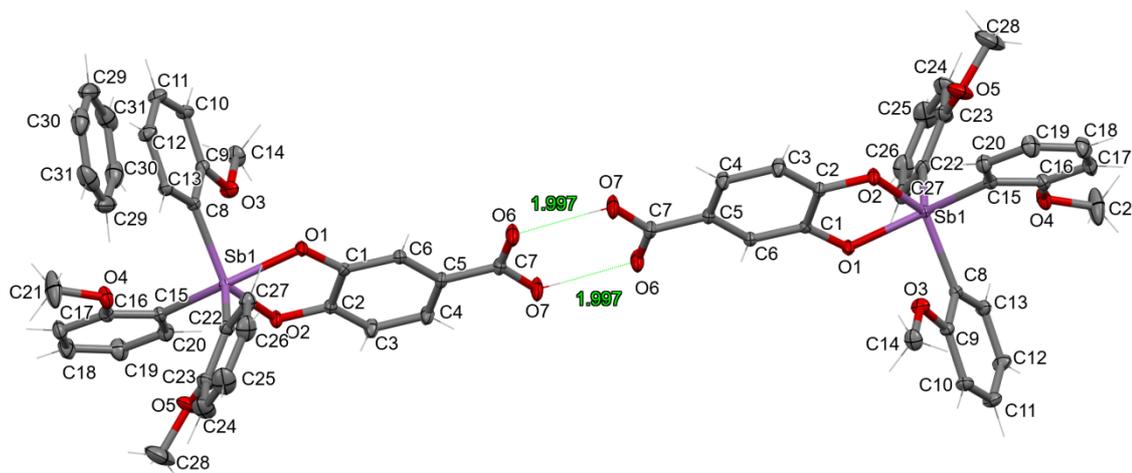


Рис. 2. Структура комплекса **2** (атомы водорода не показаны)

Об искажении координации свидетельствуют значения аксиального угла C(15)SbO(1) 157,78(4)°, который сильно отличаются от теоретического значения, как и значения экваториальных углов: пятичленный металлоцикл [SbO₂C₂] имеет небольшой перегиб по диагонали O–O (двугранный угол между соответствующими плоскостями составляет 5,33°). Связи Sb–C изменяются в близких интервалах (2,1073(12)–2,1364(12) Å), при этом максимальное значение имеет связь Sb–C(15). Длины связей Sb–O в металлоциклах несколько отличаются друг от друга (2,0351(9), 2,0860(8) Å) и соизмеримы с аналогичными значениями в других катехолатных комплексах сурьмы(V) [27].

Известно, что аренсульфоновые кислоты реагируют с триарилсурьмой в присутствии *трет*-бутилгидропероксида в эфире при комнатной температуре и соотношении исходных реагентов 1:2:1 с образованием дисульфонов триарилсурьмы, как при малом, так и при большом объеме аренсульфонатной группы [1, 28, 29]. Однако увеличение объема аренсульфонатного лиганда приводило к значительному понижению выхода целевого продукта. Незначительные изменения в природе органического радикала, как показано выше, приводит и к изменению схемы реакции [22].

В настоящей работе нами исследована подобная реакция трис(2-метоксифенил)сурьмы с бензолсульфоновой кислотой, приводящая к образованию бис(бензолсульфоната) трис(2-метоксифенил)сурьмы, выделенному после перекристаллизации из бензола в виде сольвата $(2\text{-MeOC}_6\text{H}_4)_3\text{Sb}[\text{OSO}_2\text{Ph}]_2 \cdot \text{PhH}$ (**3**) (рис. 3), геометрия которого близка к найденной в структуре $(2\text{-MeOC}_6\text{H}_4)_3\text{Sb}[\text{OSO}_2\text{Ph}]_2$ [26].

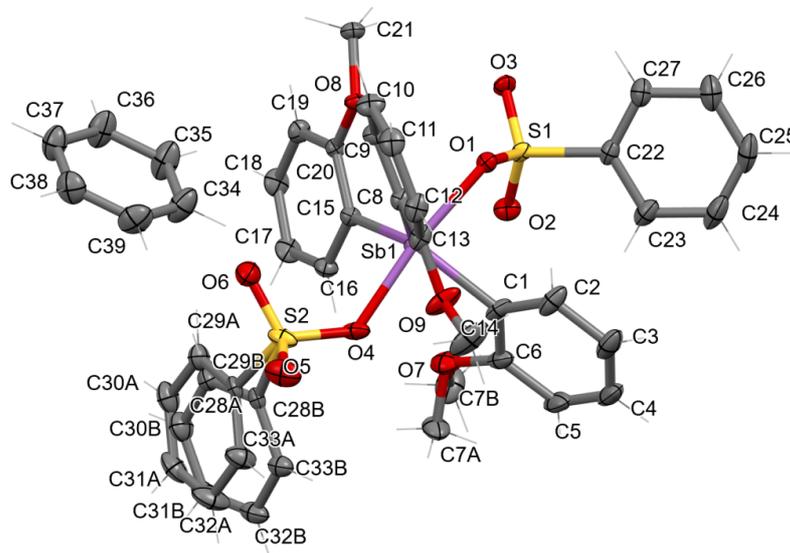


Рис. 3. Строение комплекса **3** (атомы водорода не показаны)

Однако реакции 2-сульфобензойной и мезитилсульфоновой кислот в аналогичных условиях не приводят к образованию диаренсульфонатов триарилсурьмы. Из реакционной смеси были выделены бесцветные высокоплавкие кристаллы сурьмаорганических соединений **4** и **5** (т. пл. 200 и 193 °С), хорошо растворимые в полярных растворителях, являющиеся по данным элементного анализа, ИК-спектроскопии и РСА сольватами аддукта триарилсурьмы и оксида триарилсурьмы с водой и бензолом. В их ИК-спектрах присутствует интенсивная полоса поглощения при $\sim 680 \text{ см}^{-1}$, относящаяся к колебаниям связи $\text{Sb}=\text{O}$, как и в других соединениях подобного типа [30, 31].

По данным рентгеноструктурного анализа в кристаллах аддуктов **4** и **5** присутствуют молекулы оксида трис(2-метоксифенил)сурьмы и трис(2-метоксифенил)сурьмы с молекулами сольватных воды и бензола, причем молекулы триарилсурьмы имеют обычное тетраэдрическое строение с неподеленной электронной парой в одной из вершин, а в молекулах оксида триарилсурьмы координация атома сурьмы весьма неожиданна (рис. 4, 5).

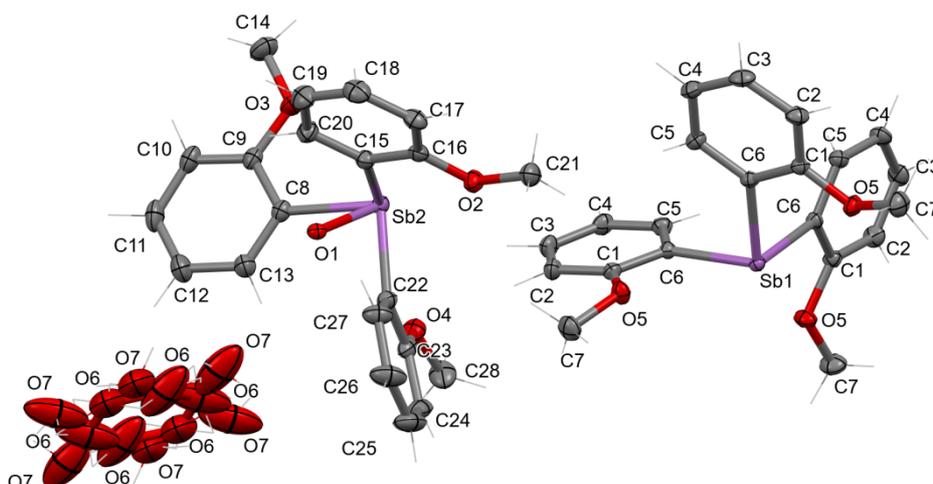


Рис. 4. Строение аддукта $3(2\text{-MeOC}_6\text{H}_4)_3\text{Sb}=\text{O} \cdot (2\text{-MeOC}_6\text{H}_4)_3\text{Sb} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (атомы водорода не показаны) (**4**)

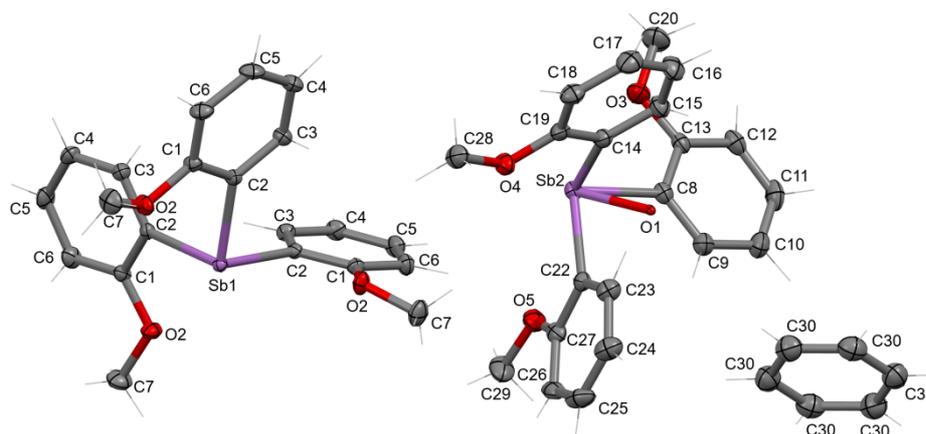


Рис. 5. Структура аддукта $6(2\text{-MeOC}_6\text{H}_4)_3\text{Sb=O} \cdot 2(2\text{-MeOC}_6\text{H}_4)_3\text{Sb} \cdot \text{PhH}$ (атомы водорода не показаны) (5).

Позиции атомов кислорода O1 в аддуктах **4** и **5** определены из непосредственного анализа карт разностного синтеза электронной плотности (рис. 6). На присутствие этого атома указывает пик электронной плотности в области первой координационной сферы атома сурьмы (рис. 6). Расстояние от атома сурьмы до позиции пика электронной плотности соответствует связи Sb=O . Тепловые параметры и заселенность позиции атомов O1 в аддуктах **4** и **5** сильно коррелируют. Заселенность этих позиций определялась последовательным приближением при зафиксированных тепловых параметрах $U_{eq}(\text{O}) = 1,2 U_{eq}(\text{Sb})$. Заселенность позиции атома O1 в структуре **4** составляет $1/2$, а в структуре **5** составляет $2/3$.

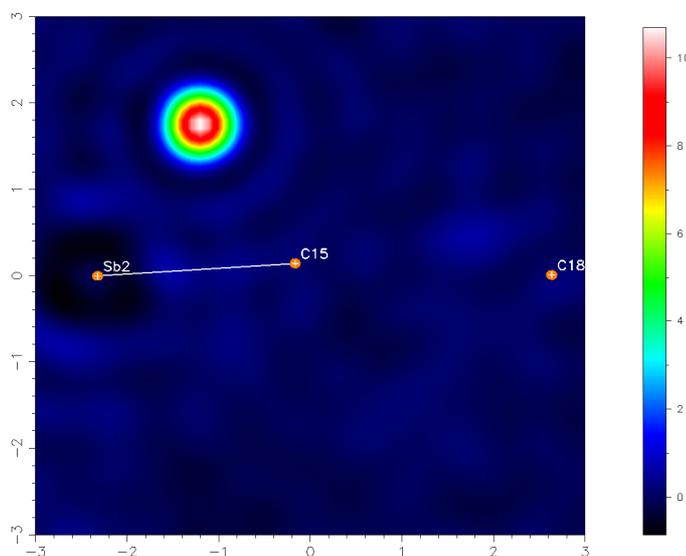


Рис. 6. Карта разностного синтеза электронной плотности в плоскости атомов Sb2, C15 и C18 структуры **4**

Заключение

Впервые синтезирован с выходом 99 % из *трис*(2-метоксифенил)сурьмы, трифторуксусной кислоты и *трет*-бутилгидропероксида в эфире *бис*(трифторацетат) *трис*(2-метоксифенил)сурьмы (**1**). Аналогичная реакция *трис*(2-метоксифенил)сурьмы с 3,4-диоксифенольной кислотой, проявляющей себя как дигидроксифенол, приводит к образованию катехолатного производного сурьмы, выделенного из реакционной среды как сольват с бензолом **2**. Продуктом подобной реакции *трис*(2-метоксифенил)сурьмы с бензолсульфоновой кислотой является сольват *бис*(бензолсульфоната) *трис*(2-метоксифенил)сурьмы с бензолом (**3**).

Взаимодействие трис(2-метоксифенил)сурьмы с 2-сульфобензойной и мезитиленсульфоновой кислотами в присутствии пероксида водорода и трет-бутилгидропероксида в эфире сопровождается образованием аддуктов трис(2-метоксифенил)сурьмы с ее оксидом, представляющих собой после перекристаллизации из водного раствора этанола и бензола, высокоплавкие кристаллы, включающие в свой состав сольватные молекулы воды (4) и бензола (5).

Список источников

1. Шарутин В.В., Поддельский А.И., Шарутина О.К. // Коорд. химия. 2020. Т. 46, № 10. С. 579. DOI: 10.31857/S0132344X20100011
2. Thepe T.C., Garascia R.J., Selvoski M.A., Patel A.N. // Ohio J. Sci. 1977. V. 77. P. 134. DOI: hdl.handle.net/1811/22448
3. Гуцин А.В., Калистратова О.С., Верховых Р.А. и др. // Вестник Нижегородского университета. 2013. № 1. С. 86. EDN: PWZKAR
4. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Пакусина А.П. и др. // Журн. неорганической химии 2008. Т. 53, № 8. С. 1335. DOI:10.1134/S0036023608080160
5. Артемьева Е.В., Шарутина О.К., Шарутин В.В., Буланова А.В. // Журн. неорганической химии 2020. Т. 65, № 1. С. 25. DOI: 10.1134/S0036023620010039
6. Шарутин В.В., Сенчуринов В.С., Шарутина О.К. // Бутлеровские сообщения. 2010. Т. 22, № 12. С. 7. EDN: NCYMUX
7. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчуринов В.С. и др. // Журн. неорганической химии 2011. Т. 56, № 7. С. 1125. DOI: 10.1134/S0036023611070242
8. Шарутин В.В., Сенчуринов В.С., Шарутина О.К. и др. // Бутлеровские сообщения. 2011. Т. 28, № 19. С. 54. EDN: OWFPWL
9. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчуринов В.С. и др. // Бутлеровские сообщения. 2012. Т. 29, № 3. С. 51. EDN: PAEUDR
10. Шарутин В.В., Сенчуринов В.С., Шарутина О.К. // Бутлеровские сообщения. 2010. Т. 22, № 11. С. 46. EDN: NCYMSF
11. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчуринов В.С., Чагарова О.В. // Журн. общ. химии 2012. Т. 82, № 10. С. 1646. DOI: 10.1134/S1070363212100064
12. Шарутин В.В., Пакусина А.П., Шарутина О.К., Почекутова Т.С. // Журн. неорганической химии 2008. Т. 53, № 11. С. 1857. EDN: JSJUXZ
13. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Gubanov Y.O. et al. // Mendeleev Commun. 2020. V. 30, No. 1. P. 97. EDN: NEKHZZ
14. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Панова Л.П., Бельский В.К. // Журн. общ. химии. 1997. Т. 67, Вып. 9. С. 1531.
15. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Платонова Т.П. и др. // Журн. общ. химии. 2003. Т. 73, Вып. 3. С. 380. EDN: OYTHWD
16. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Ефремов А.Н. // Журн. общ. химии. 2022. Т. 92, № 2. С. 304. EDN: YZZPAY
17. Шарутин В.В., Шарутина О.К. // Журн. общ. химии. 2021. Т. 91, № 4. С. 598. EDN: GTWXVC
18. Шарутин В.В., Шарутина О.К. // Коорд. химия. 2022. Т. 48, № 5. С. 314. EDN: NVFYIC
19. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Senchutin V.S. // Bull. South Ural State Univ. Ser. Chem. 2015. V. 7, No. 4. P. 93. EDN: UZCZPH
20. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчуринов В.С., Карцева М.К. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2017. Т. 9, № 3. С. 71. DOI: 10.14529/chem170309
21. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчуринов В.С. и др. // Журн. неорганической химии. 2018. Т. 63, № 7. С. 823. DOI: 10.1134/S0036023618070185
22. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Пакусина А.П. и др. // Коорд. химия. 2004. Т. 30, № 1. С. 15. DOI: 10.1023/B:RUCCO.0000011636.28262.d3
23. Sheldrick G.M. // Acta Cryst. Sect. A. 2015. V. 71. P. 3. DOI: 10.1107/S2053273314026370
24. Hübschle C. B., Sheldrick G. M. and Dittrich B. // J. Appl. Cryst. 2011. V. 44. P. 1281. DOI: 10.1107/S0021889811043202].

25. Захаров Л.Н., Шарутин В.В., Осанова Н.А. и др. // Химия элементоорганических соединений. Межвузовский сборник. Горьковский государственный университет. 1984. С. 59.
26. Белов В.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2022. Т. 14, № 3. С. 16. DOI: 10.14529/chem220302
27. Cambridge Crystallographic Database. Release 2023. Cambridge.
28. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Белов В.В. // Коорд. химия. 2023. Т. 49, № 3. С. 183. DOI: 10.31857/S0132344X22700116
29. Шарутин В.В., Морозецких М.О. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2024. Т. 16, № 2. С. 77. DOI: 10.14529/chem240208
30. McEwen W.E., Briles G.H., Schulz D.N. // Phosphorus. 1972. V. 2. P. 147.
31. Егорова И.В., Жидков В.В., Гринишак И.П., Родионова Н.А. // Журн. общ. химии. 2016. Т. 86, № 11. С. 1841. EDN: YFSSNB

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

Сомов Николай Викторович – доктор физико-математических наук, профессор кафедры кристаллографии и экспериментальной физики, Нижегородский государственный университет, Нижний Новгород, Россия. E-mail: somov@phys.unn.ru

Шарутина Ольга Константиновна – доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой «Теоретическая и прикладная химия», Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: sharutinaok@mail.ru

Бянкина Мария Ринатовна – студент кафедры «Теоретическая и прикладная химия», Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: byankina.mari03@mail.ru

Палилова Валерия Валерьевна – студент кафедры «Теоретическая и прикладная химия», Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: palilova2003@mail.ru

Кудряшов Михаил Викторович – аспирант, инженер 2-й категории кафедры кристаллографии и экспериментальной физики, Нижегородский государственный университет, Нижний Новгород, Россия. E-mail: m.v.kudryashov@phys.unn

Статья поступила в редакцию 27 июня 2025 г.
The article was submitted 27 June 2025.

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ ФТОРСОДЕРЖАЩИХ БИЯДЕРНЫХ АРИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ СУРЬМЫ [(3-FC₆H₄)₃SbOC(O)(CF₂)₃CHF₂]₂O и [(3-FC₆H₄)₃SbOC(O)CHF₂]₂O

В.В. Шарутин¹✉, П.А. Слепухин^{2,3}, О.К. Шарутина¹,
Е.В. Артемьева¹, С.А. Гремицких¹

¹ Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия

² Институт органического синтеза имени И.Я. Постовского УрО РАН,
Екатеринбург, Россия

³ Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия

✉sharutin50@mail.ru

Аннотация. Взаимодействием *трис*(3-фторфенил)сурьмы (3-FC₆H₄)₃Sb с фторированными карбоновыми кислотами [CHF₂(CF₂)₃C(O)OH и CHF₂C(O)OH] в присутствии *трет*-бутилгидропероксида или пероксида водорода в эфире получены биядерные соединения с мостиковым атомом кислорода [(3-FC₆H₄)₃SbOC(O)(CF₂)₃CHF₂]₂O (**1**) и [(3-FC₆H₄)₃SbOC(O)CHF₂]₂O (**2**) соответственно, строение которых доказано методом рентгеноструктурного анализа. Рентгеноструктурные исследования проводили на автоматическом дифрактометре с CCD-детектором «Xcalibur 3» по стандартной процедуре (MoK_α-излучение, графитовый монохроматор, ω-сканирование с шагом 1° при T = 295(2) K). Кристаллы (**1**) C₄₆H₂₆F₂₂O₅Sb₂, M 1320,17; сингония триклинная, группа симметрии P-1; параметры ячейки: a = 11,6986(3), b = 14,2914(6), c = 16,1573(7) Å; α = 68,626(4)°, β = 75,574(3)°, γ = 83,762(3)°, V = 2435,74(16) Å³; Z = 11; ρ_{выч} = 9,900 г/см³; 2θ 4,38–61,66 град.; всего отражений 19943; независимых отражений 13056; число уточняемых параметров 676; R_{int} = 0,0318; GOOF 1,021; R₁ = 0,0532, wR₂ = 0,1292; остаточная электронная плотность (max/min); 1,25/–0,59 e/Å³, (**2**) C₄₀H₂₆F₁₀O₅Sb₂ M 1020,13; сингония триклинная, группа симметрии P-1; параметры ячейки: a = 10,0751(3), b = 37,9195(14), c = 10,2486(3) Å; α = 90,00°, β = 96,543(3)°, γ = 90,00°, V = 3889,9(2) Å³, Z = 17; ρ_{выч} = 14,806 г/см³; 2θ 3,22–61,42 град.; всего отражений 17909; независимых отражений 14293; число уточняемых параметров 1035; R_{int} = 0,0200; GOOF 1,044; R₁ = 0,0480, wR₂ = 0,1299; остаточная электронная плотность (max/min): 1,72/–0,64 e/Å³. В кристаллах **1** и **2** молекулы имеют изогнутое строение центрального фрагмента с углами Sb–O–Sb 143,38(18)° и 141,17(13)° соответственно.

Ключевые слова: *трис*(3-фторфенил)сурьма, окислительное присоединение, μ-оксо-*бис*(карбоксилатотриарилсурьма), строение, рентгеноструктурный анализ

Для цитирования: Синтез и строение фторсодержащих биядерных арильных соединений сурьмы [(3-FC₆H₄)₃SbOC(O)(CF₂)₃CHF₂]₂O и [(3-FC₆H₄)₃SbOC(O)CHF₂]₂O / В.В. Шарутин, П.А. Слепухин, О.К. Шарутина и др. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2025. Т. 17, № 4. С. 35–43. DOI: 10.14529/chem250404

SYNTHESIS AND STRUCTURE OF FLUORINE-CONTAINING BINUCLEAR ARYL COMPOUNDS OF ANTIMONY [(3-FC₆H₄)₃SbOC(O)(CF₂)₃CHF₂]₂O AND [(3-FC₆H₄)₃SbOC(O)CHF₂]₂O

V.V. Sharutin^{1✉}, P.A. Slepukhin^{2,3}, O.K. Sharutina¹,
E.V. Artemyeva¹, S.A. Gremitskikh¹

¹ South Ural State University, Chelyabinsk, Russia

² I.Ya. Postovsky Institute of Organic Synthesis of UB of the RAS, Yekaterinburg, Russia

³ Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia

✉ sharutin50@mail.ru

Abstract. The interaction of *tris*(3-fluorophenyl)antimony (3-FC₆H₄)₃Sb with fluorinated carboxylic acids [CHF₂(CF₂)₃C(O)OH and CHF₂C(O)OH] in the presence of *tert*-butylhydroperoxide or hydrogen peroxide in ether produced triarylantimony oxo-compounds [(3-FC₆H₄)₃SbOC(O)(CF₂)₃CHF₂]₂O (**1**) and [(3-FC₆H₄)₃SbOC(O)CHF₂]₂O (**2**), respectively. The X-ray structural studies were carried out on an Xcalibur 3 automatic diffractometer with a CCD detector according to the standard procedure [MoK_α radiation, graphite monochromator, ω-scanning with a step of 1° at T=295(2) K]. Crystals **1** [C₄₆H₂₆F₂₂O₅Sb₂, *M* 1320.17; triclinic syngony, symmetry group *P*-1; cell parameters: *a* = 11.6986(3), *b* = 14.2914(6), *c* = 16.1573(7) Å; α = 68.626(4)°, β = 75.574(3)°, γ = 83.762(3)°, *V* = 2435.74(16) Å³; *Z* = 2; σ_{calc} = 1.800 g/cm³; 2θ 4.38–61.66 deg.; total reflections 19943; independent reflections 13056; number of refined parameters 676; *R*_{int} = 0.0318, *GOOF* 1.021; *R*₁ = 0.0532, *wR*₂ = 0.1292; residual electron density (max/min): 1.25/–0.59 e/Å³] and (**2**) [C₄₀H₂₆F₁₀O₅Sb₂ *M* 1020.13; monoclinic syngony, symmetry group *P*2₁/*n*; cell parameters: *a* = 10.0751(3), *b* = 37.9195(14), *c* = 10.2486(3) Å; α = 90.00°, β = 96.543(3)°, γ = 90.00°, *V* = 3889.9(2) Å³, *Z* = 4; σ_{calc} = 1.742 g/cm³; 2θ 3.22–61.42 deg.; total reflections 17909; independent reflections 10417; number of refined parameters 568; *R*_{int} = 0.0224; *GOOF* 1.027; *R*₁ = 0.0391, *wR*₂ = 0.0889; residual electron density (max/min): 1.13/–0.85 e/Å³]. In crystals **1** and **2**, the molecules have a curved structure of the central fragment with the Sb–O–Sb angles of 143.38(18)° and 141.17(13)°, respectively.

Keywords: *tris*(3-fluorophenyl)antimony, oxidative addition, μ-oxo-*bis*(carboxylatotriarylantimony), structure, X-ray structural analysis

For citation: Sharutin V.V., Slepukhin P.A., Sharutina O.K., Artemyeva E.V., Gremitskikh S.A. Synthesis and structure of fluorine-containing binuclear aryl compounds of antimony [(3-FC₆H₄)₃SbOC(O)(CF₂)₃CHF₂]₂O and [(3-FC₆H₄)₃SbOC(O)CHF₂]₂O. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chem.* 2025;17(4):35–43. (In Russ.) DOI: 10.14529/chem250404

Введение

Наряду с очень распространенными моноядерными органическими производными сурьмы(V) Ar₃SbX₂ описаны более редкие их биядерные аналоги (Ar₃SbX)₂O (X = Hlg, NO₃, OC(O)R, OR, OSO₂R и другие электроотрицательные группы) [1], для синтеза которых предложены различные подходы [2–28]. Так, немногочисленные известные производные с карбоксилатными лигандами получали по реакциям замещения с использованием (Ar₃SbBr)₂O и натриевых солей карбоновых кислот или карбоновых кислот в присутствии аминов [17, 23, 27]. Надо отметить, что реакции окислительного присоединения, с успехом применяемые для синтеза большинства соединений (Ar₃SbX)₂O, лишь иногда приводили к биядерным карбоксилатам триарилсурьмы [14, 15, 19, 22]. Однако недавно опубликованы исследования, в которых сообщается, что более десяти соединений ангидридного строения [Ar₃SbOC(O)R]₂O синтезированы из триарилсурьмы, галогенсодержащей карбоновой кислоты и окислителя в диэтиловом эфире при соотношении реагентов 1:1:1 (мольн.) [29, 30].

Как в большинстве производных сурьмы с КЧ 5, атомы металла в молекулах (Ar₃SbX)₂O имеют тригонально-бипирамидальную координацию, искажение которой проявляется в отклонении валентных углов от теоретических значений и выходе атомов сурьмы из экваториальной плоскости к мостиковому атому кислорода. Расстояния Sb–X значительно меньше аналогичных

связей в соединениях общей формулы Ar_4SbX и немного больше, чем в соединениях Ar_3SbX_2 . Интерес вызывает центральный фрагмент $Sb-O-Sb$, который может быть линейным или изогнутым. Значения угла $SbOSb$, который изменяется от 130 до 180° , и причины, вызывающие его изменение, остаются не выявленными [31]. Кроме того, были выделены кристаллы, в ячейках которых одновременно присутствуют молекулы с угловым и линейным центральными фрагментами [32]. К особенностям строения можно отнести длины связей между атомами сурьмы и мостиковым атомом кислорода $Sb-O_{мост}$, которые всегда меньше суммы ковалентных радиусов атомов сурьмы и кислорода ($2,07 \text{ \AA}$ [33]) и уменьшаются с приближением угла $SbOSb$ к линейному.

В настоящей работе синтезированы два неизвестных ранее фторсодержащих арильных биядерных производных сурьмы $[(3-FC_6H_4)_3SbOC(O)(CF_2)_3CHF_2]_2O$ (**1**) и $[(3-FC_6H_4)_3SbOC(O)CHF_2]_2O$ (**2**), строение которых определено методом рентгеноструктурного анализа.

Экспериментальная часть

В работе использовали органические соединения производства фирмы Alfa Aesar.

Соединения **1**, **2** получали по реакции окислительного присоединения, описанной в работе [32]. К раствору *трис*(3-фторфенил)сурьмы в 20 мл диэтилового эфира прибавляли карбоновую кислоту и 30%-ный водный раствор пероксида водорода или 70%-ный водный раствор *трет*-бутилгидропероксида (мольное соотношение 1:1:1). Смесь выдерживали при комнатной температуре до испарения растворителя.

[(3-FC₆H₄)₃SbOC(O)(CF₂)₃CHF₂]₂O (1): После перекристаллизации из четыреххлористого углерода выход 79 %, $T_{пл.} = 95^\circ C$. ИК-спектр ($\nu, \text{см}^{-1}$): 3066, 3032, 2995, 2884, 2840 (C–H), 1705 (C=O), 1351, 1269, 1218, 1174, 1165, 1126, 1090, 1075 (C–F), 785 (Sb–O–Sb), 436 (Sb–C).

[(3-FC₆H₄)₃SbOC(O)CHF₂]₂O (2): После перекристаллизации из смеси бензола и гептана выход 85 %, $T_{пл.} = 175^\circ C$. ИК-спектр ($\nu, \text{см}^{-1}$): 3092, 3063, 3038, 2996, 2942, 2878, 2854, 2805, 2735 (C–H), 1696 (C=O), 1345, 1316, 1302, 1269, 1217, 1163, 1123, 1086, 1057 (C–F), 791 (Sb–O–Sb), 439 (Sb–C).

Рентгеноструктурный анализ (РСА) кристаллов **1**, **2** проводили на оборудовании ЦКП «САОС» ИОС УрО РАН в соответствии с темой НИР 124020200072-0 на автоматическом 4-кружном дифрактометре с CCD-детектором «Xcalibur 3» по стандартной процедуре (MoK α -излучение, графитовый монохроматор, ω -сканирование с шагом 1° при $T = 295(2) \text{ K}$). Введена эмпирическая поправка на поглощение. Структуры определены прямым статистическим методом и уточнены полноматричным МНК по F^2 в анизотропном приближении для всех неводородных атомов. Атомы водорода C–H связей помещены в геометрически рассчитанные положения и уточнены в изотропном приближении в модели «наездника». Все расчеты проведены в программной оболочке Olex2 [34] с использованием программного пакета SHELX [35].

Основные кристаллографические данные и результаты уточнения структур **1**, **2** приведены в табл. 1, основные длины связей и валентные углы – в табл. 2. Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов депонированы в Кембриджском банке структурных данных (№ 2444782 (**1**), № 2446601 (**2**); deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>). Основные кристаллографические данные и результаты уточнения структур **1**, **2** приведены в табл. 1, длины связей и валентные углы – в табл. 2.

Таблица 1

Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структур **1** и **2**

Параметр	1	2
Формула	$C_{46}H_{26}F_{22}O_5Sb_2$	$C_{40}H_{26}F_{10}O_5Sb_2$
<i>M</i>	1320,17	1020,11
Сингония	Триклинная	Моноклиная
Пр. группа	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1
<i>a</i> , Å	11,698(3)	10,075(3)
<i>b</i> , Å	14,2914(6)	37,9195(14)
<i>c</i> , Å	16,1573(7)	10,2486(3)

Параметр	1	2
α , град.	68,626(4)	90,00
β , град.	75,574(3)	96,543(3)
γ , град.	93,762(3)	90,00
V , Å ³	2435,74(16)	3889,9(2)
Z	2	4
ρ (выч.), г/см ³	1,800	1,742
μ , мм ⁻¹	1,238	1,480
$F(000)$	7062,0	1992,0
Размер кристалла (мм)	0,33×0,30×0,19	0,43×0,31×0,16
Область сбора данных по 2θ , град.	4,38–61,66	4,2–61,42
Интервалы индексов отражений	$-16 \leq h \leq 15$, $-19 \leq k \leq 19$, $-21 \leq l \leq 23$	$-14 \leq h \leq 7$, $-51 \leq k \leq 17$, $-13 \leq l \leq 13$
Измерено отражений	19943	17693
Независимых отражений	13056	10417
Переменных уточнения	676	568
$GOOF$	1,021	1,027
R -факторы по $F^2 > 2\sigma(F^2)$	$R_1 = 0,0532$, $wR_2 = 0,1292$	$R_1 = 0,0391$, $wR_2 = 0,0889$
R -факторы по всем отражениям	$R_1 = 0,0931$, $wR_2 = 0,1554$	$R_1 = 0,0605$, $wR_2 = 0,1023$
Остаточная электронная плотность (min/max), e/Å ³	1,25/–0,59	1,13/–0,85

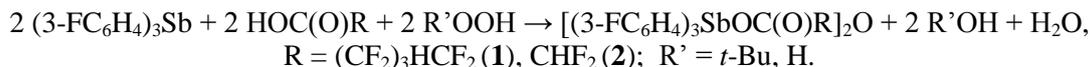
Таблица 2

Длины связей и валентные углы в структурах 1 и 2

Связь	d , Å	Угол	ω , град.
1			
Sb1–O5	1,965(3)	O5–Sb1–O1	177,37(13)
Sb1–O1	2,212(4)	C11–Sb1–C21	118,5(2)
Sb1–C21	2,119(5)	C11–Sb1–C21	118,5(2)
Sb1–C11	2,104(5)	C1–Sb1–C1	114,7(2)
Sb1–C1	2,108(5)	C1–Sb1–C21	125,6(2)
Sb2–O5	1,966(3)	O3–Sb2–O5	178,24(13)
Sb2–O3	2,246(4)	C31–Sb2–C51	115,3(2)
Sb2–C31	2,102(5)	C31–Sb2–C41	126,6(2)
Sb2–C51	2,108(5)	C41–Sb2–C51	117,4(2)
Sb2–C41	2,108(5)	Sb2–O5–Sb1	143,38(18)
Sb1...O2	3,221(6)	C61–O1–Sb1	116,9(3)
Sb2...O4	3,224(6)	C66–O3–Sb2	118,2(4)
2			
Sb1–O1	2,195(2)	O5–Sb1–O1	178,65(9)
Sb1–O5	1,974(2)	C11–Sb1–C12	122,17(15)
Sb1–C11	2,099(4)	C11–Sb1–C28	114,11(15)
Sb1–C12	2,099(4)	C12–Sb1–C28	122,66(14)
Sb1–C28	2,102(3)	O5–Sb2–O3	178,16(11)
Sb2–O3	2,176(2)	C5–Sb2–C17	111,29(14)
Sb2–O5	1,977(2)	C5–Sb2–C29	125,66(14)
Sb2–C5	2,095(4)	C29–Sb2–C17	122,05(14)
Sb2–C17	2,115(4)	C1–O1–Sb1	121,0(2)
Sb2–C29	2,106(3)	C4–O3–Sb2	118,5(2)
Sb1...O2	3,253(8)	Sb1–O5–Sb2	141,17(13)
Sb2...O4	3,196(7)	O5–Sb2–C17	94,77(13)

Обсуждение результатов

Соединения **1**, **2** синтезировали из *трис*(3-фторфенил)сурьмы, карбоновой кислоты и окислителя (пероксида водорода или *трет*-бутилгидропероксида) в диэтиловом эфире.



Монокристаллы μ -оксо-бис[(5Н-перфторпентаноато)*трис*(3-фторфенил)сурьму] (**1**) и μ -оксо-бис[(дифторацетато)*трис*(3-фторфенил)сурьму] (**2**) выделяли после перекристаллизации из подобранного растворителя с высокими выходами (79 и 85 % соответственно).

По данным РСА, кристаллы комплексов **1**, **2** состоят из биядерных молекул с угловым фрагментом Sb–O–Sb (рис. 1, 2). В кристаллах имеет место структурная разупорядоченность атомов фтора фторарильных заместителей, связанной с возможностью вращения арильных колец вокруг связи C–Sb. Кроме того, существенную структурную разупорядоченность проявляют фторалкильные заместители, что объясняет довольно высокие значения тепловых параметров атомов фтора данных фрагментов. Для упрощения восприятия общий вид молекул соединений **1**, **2** показан на шаростержневых моделях.

Арильные кольца относительно линии Sb–Sb находятся в заторможенной конформации. В молекулах **1** и **2** во фрагментах с центром Sb1 углы между экваториальной плоскостью [C1C11C21] и плоскостями [C1–C6], [C11–C16], [C21–C26] составляют 36,23°, 30,64°, 57,91° и 34,95°, 45,56°, 55,79° соответственно, во фрагментах с центром Sb2 расположение арильных колец относительно экваториальной плоскости несколько иное: углы между плоскостью [C31C41C51] и плоскостями [C31–C36], [C41–C46], [C51–C56] равны 55,39°, 49,77°, 11,24° и 51,09°, 52,20°, 19,83° соответственно.

Значения аксиальных углов $\text{O}_{\text{мост}}\text{SbO}_{\text{терм}}$ в молекулах близки к теоретическому значению [178,24(13)°, 177,37(13)° и 178,65(9)°, 178,16(11)° в **1** и **2** соответственно], суммы экваториальных углов примерно равны 360° [359,3(2)°, 358,8(2)° и 358,9(2)°, 359,0(2)° соответственно]. Атомы Sb1 и Sb2 выходят из соответствующих экваториальных плоскостей к мостиковому атому кислорода в молекуле **1** на 0,131 и 0,102 Å, в молекуле **2** – на 0,118 и 0,126 Å. Расстояния Sb–O_{терм}, как и предполагалось, несколько превышают сумму ковалентных радиусов атомов сурьмы и кислорода (2,07 Å [33]) и составляют 2,212(4), 2,246(4) и 2,195(2), 2,176(2) Å соответственно. Можно отметить, что удлинение указанных связей в **1** по сравнению с **2**, вероятно, связано с увеличением электроотрицательности группы R в остатке кислоты. Кроме того, в молекулах **1** и **2** присутствуют внутримолекулярные контакты атомов металла с карбонильными атомами кислорода [Sb...O=C 3,221(6), 3,237(7) и 3,221(6), 3,237(7) Å], которые свидетельствуют о большой степени асимметричности координации карбоксилатной группы на атом металла.

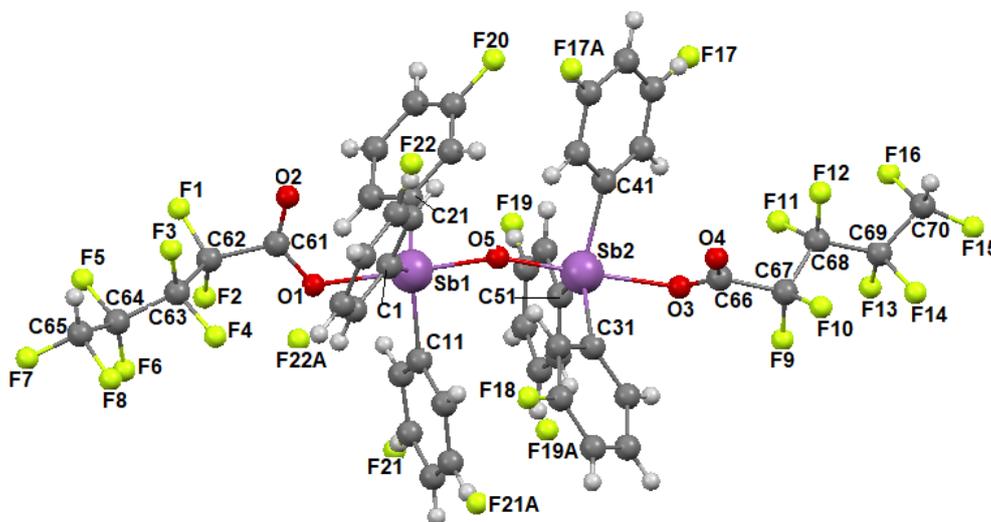


Рис. 1. Общий вид комплекса **1**

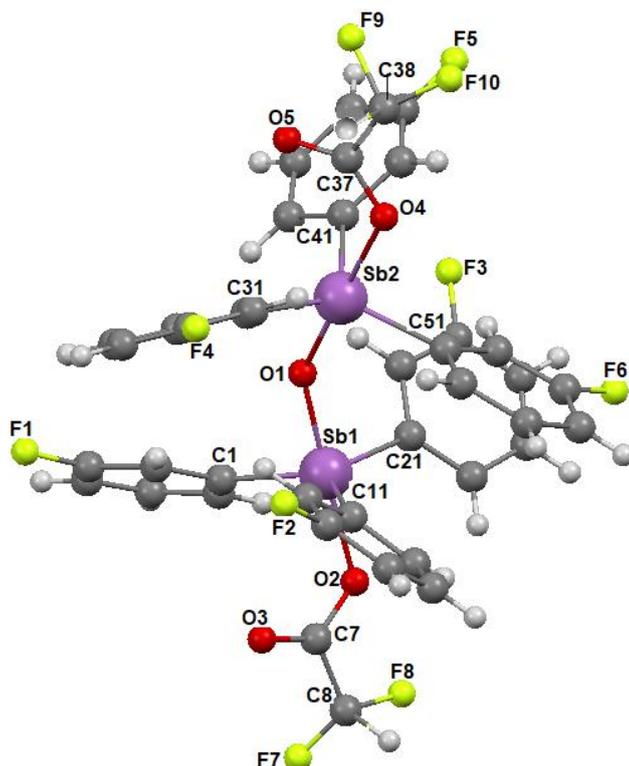


Рис. 2. Общий вид комплекса 2

В молекулах **1** угол SbOSb составляет $143,38(18)^\circ$, в молекулах **2** – $141,2(2)^\circ$. Длины связей Sb–O_{мост} (1,966(3), 1,965(3) Å и 1,974(2), 1,977(2) Å в **1** и **2** соответственно) меньше, чем расстояния Sb–O_{терм}, при этом можно отметить, что более длинным связям Sb–O_{терм} в **1** соответствуют более короткие Sb–O_{мост}, и наоборот – в молекуле **2**.

В соединениях сурьмы (Ar₃SbX)₂O угловая форма молекул подразумевает приближение друг к другу её концевых фрагментов, что может приводить к взаимодействию между ними и общему понижению энергии системы. В этом случае наиболее вероятными могли бы быть невалентные взаимодействия Sb...Sb, тем более что координационно-ненасыщенная сфера атома Sb допускает возможность его дополнительной координации. Действительно, в комплексах **1** и **2** расстояние Sb...Sb равно 3,733(6) и 3,727(5) Å, что меньше удвоенного ван-дер-ваальсового радиуса атома сурьмы (4,4 Å) [36], но больше, чем удвоенный ковалентный радиус сурьмы (2,82 Å) [33]. Можно предположить, что укорочение расстояний Sb...Sb и Sb...O по сравнению с суммой ван-дер-ваальсовых радиусов указанных атомов также связано с реализацией в комплексах **1** и **2** насыщения координационной сферы атомов сурьмы и увеличением их координационного числа.

Как и следовало ожидать, формирование кристаллической структуры **1** и **2** обеспечивается множеством слабых межмолекулярных водородных связей с участием атомов фтора и кислорода типа C–H...O, C–H...F.

Согласно литературным данным, расстояние между центроидами ароматических π-систем при наличии π...π-стекинга варьирует в пределах 3,3–3,8 Å [37, 38]. В кристаллах соединения **1** фторарильные заместители [C51–C56] соседних молекул пространственно сближены, их плоскости параллельны друг другу и формируют π-π-контакты с минимальным расстоянием между атомами углерода C53...C55 3,40 Å, что на 0,1 Å меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов атомов углерода в sp²-гибридизации [36], расстояние между центроидами колец составляет 3,66 Å (рис. 3). В результате вдоль кристаллографической оси *0b* фторарильные заместители формируют стопки с возможным проявлением интересных электрофизических свойств.

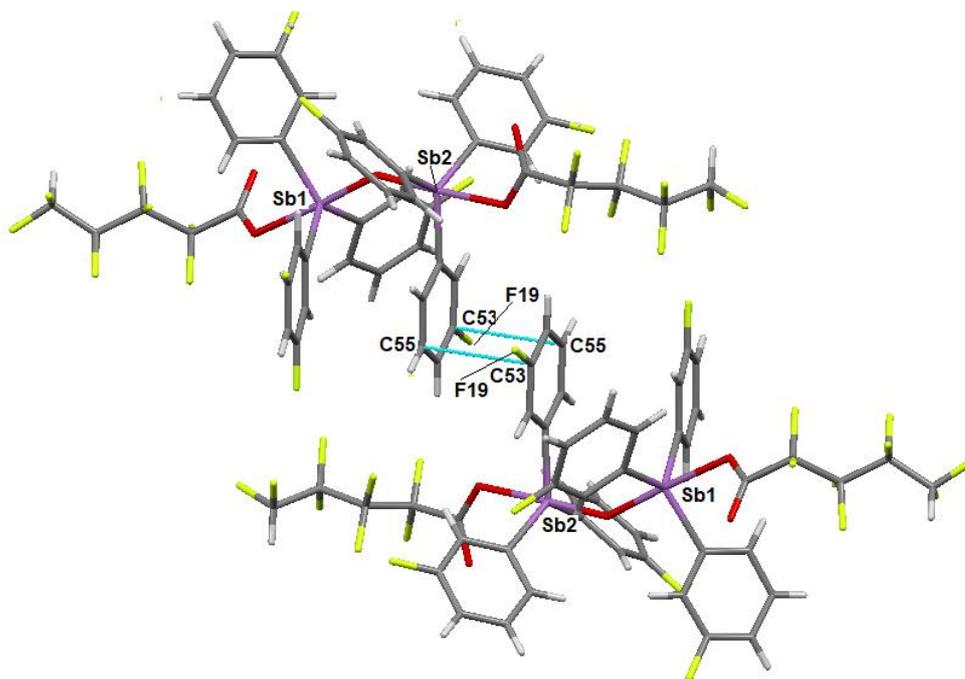


Рис. 3. π - π -Взаимодействия в кристалле 1

Выводы

По реакции окислительного присоединения синтезированы новые биядерные арильные соединения сурьмы с карбоксилатными лигандами $[(3\text{-FC}_6\text{H}_4)_3\text{SbOC(O)R}]_2\text{O}$, R = $(\text{CF}_2)_3\text{CF}_2\text{H}$ (1), CF_2H (2). Методом рентгеноструктурного анализа установлено, что в молекулах углы Sb–O–Sb имеют значения $143,38(18)^\circ$ и $141,17(13)^\circ$ соответственно, какие наиболее часто встречается в молекулах подобных биядерных производных. V-образное строение центральных фрагментов, которая, как мы полагаем, энергетически более выгодна из-за возникающего дополнительного взаимодействия между двумя атомами сурьмы $\text{Sb}\cdots\text{Sb}$. Можно предположить, что присутствие контактов $\text{Sb}\cdots\text{O}$ и $\text{Sb}\cdots\text{Sb}$ в молекулах 1 и 2 связано с реализацией насыщения координационной сферы атомов сурьмы.

Список источников

1. Cambridge Crystallographic Database. Release 2022. Cambridge.
2. Grigsby E.W.J., Hart R.D., Raston C.L. et al. // Aust. J. Chem. 1997. V. 50, No. 6. P. 675. DOI: 10.1071/C96042
2. Tiekink E.R.T. // J. Organomet. Chem. 1987. V. 333, No. 2. P. 199. DOI: 10.1016/0022-328X(87)85152-5
3. Ouchi A., Sato S. // Bull. Chem. Soc. Jap. 1988. V. 61, No. 5. P. 1806. DOI: 10.1246/bcsj.61.1806
4. Шарутин В.В., Пакурина А.П., Шарутина О.К. и др. // Коорд. химия. 2007. V. 33, No. 2. С. 109. EDN: HZRVSL
5. Шарутин В.В., Пакурина А.П., Егорова И.В. и др. // Коорд. химия. 2008. Т. 34, № 3. С. 181. EDN: JKJFJX
6. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Пакурина А.П., Смирнова С.А. // Журн. неорган. химии. 2009. Т. 54, № 10. С.1705. EDN: KWIUSL
7. Gibbons M.N., Blake A.J., Sowerby D.B. // J. Organomet. Chem. 1997. V. 543, No. 2. P. 217. DOI: 10.1016/S0022-328X(97)00208-8
8. Шарутин В.В., Пакурина А.П., Насонова Н.В. и др. // Коорд. химия. 2002. Т. 28, № 7. С. 506. EDN: ZATRQY
9. Balazs L., Breunig H.J., Gheshler I., Lork E. // J. Organometal. Chem. 2002. V. 648, No. 1. P. 33. DOI: 10.1016/S0022-328X(01)01467-X

10. Taylor M.J., Baker L.-J., Rickard C.E.F., Surman P.W.J. // J. Organomet. Chem. 1995. V. 498, No. 1. P. C14. DOI: 10.1016/0022-328X(95)05555-4
11. Bordner J., Andrews B.C., Long G.G. // Cryst. Struct. Comm. 1974. V. 3, No. 1. P. 53.
12. Ferguson G., Ridley D.R. // Acta crystallogr. 1973. V. B29, No. 10. P. 2221. DOI: 10.1107/S0567740873006370
13. Старикова З.А., Щеголева Т.М., Трунов В.К., Покровская И.Е. // Кристаллография. 1978. Т. 23, № 5. С. 969.
14. Пупкова Ю.О., Шарутин В.В., Шарутина О.К. и др. // Коорд. химия, 2022. Т. 48, № 8. С. 506. DOI: 10.31857/S0132344X22080059
15. Шарутин В.В., Пакусина А.П., Шарутина О.К. и др. // Химия и компьютерное моделирование. Бутлеровские сообщения. 2002. Т. 3, № 11. С. 13.
16. Breneman G.L. // Acta Crystallogr. 1979. V. 35B. P. 731. DOI: 10.1107/S0567740879004581
17. Gibbons M.N., Sowerby D.B. // J. Organomet. Chem. 1998. V. 555, No. 2. P. 271. DOI: 10.1016/S0022-328X(97)00759-6
18. Grigsby E.W.J., Hart R.D., Raston C.L. et al. // Aust. J. Chem. 1997. V. 50, No. 6. P. 675. DOI: 10.1071/C96042
19. Polychronis N.M., Banti C.N., Raptopoulou C.P. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2019. V. 489. P. 39. DOI: 10.1016/j.ica.2019.02.004
20. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчуринов В.С. и др. // Журн. неорг. химии. 2018. Т. 63, № 7. С. 823. DOI: 10.1134/S0044457X18070188
21. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Ефремов А.Н. // Журн. неорг. химии. 2018. Т. 63, № 3. С. 327. DOI: 10.7868/S0044457X18030091
22. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчуринов В.С. // Коорд. химия. 2014. Т. 40, № 2. С. 108. DOI: 10.7868/S0132344X14020108
23. Quan L., Yin H., Wang D. // Acta Crystallogr. Sect. E: Struct. Rep. Online. 2009. V. E65, No. 1. P. m99. DOI: 10.1107/S1600536808042335
24. Preut H., Ruther R., Huber F. // Acta Crystallogr. 1986. V. C42, No. 9. P. 1154. DOI: 10.1107/S010827018609306X
25. Ruther R., Huber F., Preut H. // J. Organomet. Chem. 1988. V. 342, No. 2. P.185. DOI: 10.1016/S0022-328X(00)99456-7
26. Abakimov G.A., Vavilina N.N., Kurskii Yu.A. et al. // Russ. Chem. Bulletin, International Edition, 2007. V. 56, No. 9. P. 1813. DOI: 10.1007/s11172-007-0282-y
27. L. Quan, H. Yin, D. Wang // Acta Crystallogr. Sect. E: Struct. Rep. Online. 2008. V. 64E, No. 2. P. m349. DOI: 10.1107/S1600536808000676
28. Шарутин В.В. // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: Химия. 2024. Т. 16, № 4. С. 86. DOI: 10.14529/chem240407
29. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Ефремов А.Н. и др. // Журн. общей химии. 2019. Т. 89, № 1. С. 89. DOI: 10.1134/S0044460X19010141
30. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Ефремов А.Н. и др. // Журн. неорг. химии. 2019. Т. 64, № 10. С. 1051. DOI: 10.1134/S0044457X1910013134.
31. Шарутина О.К., Шарутин В.В. Молекулярные структуры органических соединений сурьмы(V). Челябинск: Издательский центр ЮУрГУ, 2012. 395 с.
32. Ефремов А.Н. Синтез и особенности строения производных сурьмы(V) с заместителями в арильных лигандах: дис. ... канд. хим. наук. Владивосток, 2023. 208 с.
33. Cordero B., Gómez V., Platero-Prats A.E. et al. // Dalton Trans. 2008. V. 21. P. 2832. DOI: 10.1039/B801115J
34. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al. // J. Appl. Cryst. 2009. V. 42. P. 339. DOI: 10.1107/S0021889808042726
35. Sheldrick G.M. // Acta Cryst. 2008. A64, P. 112. DOI: 10.1107/S0108767307043930
36. Mantina M., Chamberlin A.C., Valero R. et al. // J. Phys. Chem. A. 2009. V. 113, No. 19. P. 5806. DOI: 10.1021/jp8111556
37. Janiak C. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 2000. V. 21. P. 3885. DOI: 10.1039/b003010o
38. Alvarez S. // Dalton Trans. 2013. V. 42, No. 24. P. 8617. DOI: 10.1039/C3DT50599E

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

Слепухин Павел Александрович – кандидат химических наук, руководитель группы РСА, Институт органического синтеза имени И.Я. Постовского УрО РАН, Екатеринбург, Россия; младший научный сотрудник, Научная лаборатория медицинской химии и перспективных органических материалов, Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия. E-mail: slepukhin@ios.uran.ru

Шарутина Ольга Константиновна – доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой теоретической и прикладной химии, Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: sharutinaok@susu.ru

Артемьева Екатерина Владимировна – старший преподаватель кафедры теоретической и прикладной химии, Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: artemevaev@susu.ru

Гремицких Светлана Андреевна – студент группы ЕТ-241, кафедра теоретической и прикладной химии, Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: gremickih2001@mail.ru

*Статья поступила в редакцию 17 июля 2025 г.
The article was submitted 17 July 2025.*

Научная статья

УДК 546.571+546.267+547.828.1+548.312.4+548.539.26

DOI: 10.14529/chem250405

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ 2,2'-БИПИРИДИЛА С ДИЦИАНОАРГЕНТАТОМ КАЛИЯ

В.В. Шарутин¹, **Д.П. Шевченко¹**, **Н.В. Сомов²**, **М.В. Кудряшов²**

¹ Южно-Уральский госуниверситет, Челябинск, Россия

² Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
Нижний Новгород, Россия

✉ sharutin50@mail.ru

Аннотация. Взаимодействием 2,2'-бипиридила с дицианоаргентатом калия в водно-спиртовом растворе получено catena-[(μ_2 -циано)-(2,2'-бипиридил)-серебро(I)], строение которого доказано рентгеноструктурным анализом (bpy)Ag(CN)₂ (**1**) [C_{10,73}H₈AgN_{3,27}, $M = 290,61$; моноклинная сингония, пр. гр. $C2/c$; параметры ячейки: $a = 12,2677(2) \text{ \AA}$, $b = 8,60700(10) \text{ \AA}$, $c = 10,1225(2) \text{ \AA}$; $\beta = 106,871(2)^\circ$, $V = 1022,81(3) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$; $\rho_{\text{выч}} = 1,887 \text{ г/см}^3$; $\mu = 1,937 \text{ мм}^{-1}$; $F(000) = 569$; обл. сбора по θ : $3,304\text{--}30,500^\circ$; всего отражений 12678; независимых отражений 1564 ($R_{\text{int}} = 0,0249$); $GOOF = 1,094$; R_1 -фактор 0,0185]. Аддукт **1** представляет собой одноцепочечный полимер с четырёхкоординированными атомами серебра, линейно соединёнными разупорядоченными цианидными мостиками.

Ключевые слова: 2,2'-бипиридил, дицианоаргентат калия, спирт, вода, синтез, комплекс, серебро, строение, рентгеноструктурный анализ.

Благодарности. Рентгеноструктурные исследования выполнены в рамках госзадания № FSWR-2023-0035 Министерства науки и высшего образования РФ.

Для цитирования: Взаимодействие 2,2'-бипиридила с дицианоаргентатом калия / В.В. Шарутин, Д.П. Шевченко, Н.В. Сомов, М.В. Кудряшов // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2025. Т. 17, № 4. С. 44–49. DOI: 10.14529/chem250405

Original article

DOI: 10.14529/chem250405

INTERACTION OF 2,2'-BIPYRIDYL WITH POTASSIUM DICYANOARGENTATE

V.V. Sharutin¹, **D.P. Shevchenko¹**, **N.V. Somov²**, **M.V. Kudryashov²**

¹ South Ural State University, Chelyabinsk, Russia

² Nizhny Novgorod State University, Nizhny Novgorod, Russia

✉ sharutin50@mail.ru

Abstract. The reaction of 2,2'-bipyridyl with potassium dicyanoargentate in aqueous alcohol solution yielded catena-[(μ_2 -cyano)-(2,2'-bipyridyl)-silver(I)], the structure of which was proven by X-ray diffraction analysis: (bpy)Ag(CN)₂ (**1**) [C_{10,73}H₈AgN_{3,27}, $M = 290.61$; monoclinic syngony, space group $C2/c$; cell parameters: $a = 12.2677(2) \text{ \AA}$, $b = 8.60700(10) \text{ \AA}$, $c = 10.1225(2) \text{ \AA}$; $\beta = 106.871(2)^\circ$, $V = 1022.81(3) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$; $\sigma_{\text{calc}} = 1.887 \text{ g/cm}^3$; $\mu = 1.937 \text{ mm}^{-1}$; $F(000) = 569$; collection area by θ : $3.304\text{--}30.500^\circ$; total reflections 12678; independent reflections 1564 ($R_{\text{int}} = 0.0249$); $GOOF = 1.094$; R_1 -factor 0.0185]. Adduct **1** is a single-chain polymer with four-coordinated silver atoms linearly linked by disordered cyanide bridges.

© Шарутин В.В., Шевченко Д.П., Сомов Н.В., Кудряшов М.В., 2025.

Keywords: 2,2'-bipyridyl, potassium dicyanoargentate, alcohol, water, synthesis, complex, silver, structure, X-ray structural analysis.

Acknowledgments. X-ray structural studies were carried out within the context of state assignment No. FSWR-2023-0035 of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation.

For citation: Sharutin V.V., Shevchenko D.P., Somov N.V., Kudryashov M.V. Interaction of 2,2'-bipyridyl with potassium dicyanoargentate. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chem.* 2025;17(4):44–49. (In Russ.) DOI: 10.14529/chem250405

Введение

Устойчивый интерес к комплексам переходных металлов сохраняется на протяжении уже многих десятилетий, что обусловлено многообразием практически полезных свойств этих соединений, высокой реакционной способностью, доступностью исходных реагентов и относительной простотой синтеза [1]. Так, например, в литературе описаны многочисленные галогенидные комплексы серебра с моно-, би-, три-, олиго- и полиядерными анионами [2–18], дизайн которых определяется условиями проведения реакций, природой и мольным соотношением исходных реагентов. Из-за высокой координационной емкости атомов серебра и способности атомов галогена охотно координироваться на атоме переходного металла структура указанных анионов весьма разнообразна и требует дальнейшего изучения. В то же время известны цианидные комплексы серебра, в которых циано-группы проявляют себя как монодентатные лиганды [19–21] или, в некоторых случаях, могут проявлять бидентатный характер. Так, в дицианоаргентатных комплексах, содержащих в своем составе 2,2'-бипиридилные лиганды [22, 23], цианогруппы ведут себя как бидентатные лиганды, поэтому в настоящей работе изучена реакция 2,2'-бипиридила с дицианоаргентатом калия в водно-спиртовом растворе и определено строение образующегося продукта.

Экспериментальная часть

Синтез аддукта $[(bipy)Ag(CN)]_n$ (**1**)

К раствору 63 мг (0,40 ммоль) 2,2'-бипиридила в 5 мл этанола прибавляли раствор 80 мг (0,40 ммоль) дицианоаргентата калия в 3 мл воды. Медленным испарением растворителя получили 51 мг (44 %) комплекса **1** с $T_{пл} = 153$ °С. Найдено (%): С 45,24; Н 2,77; N 15,08. Для $C_{11}H_8N_3Ag$ рассчитано (%): С 45,50; Н 2,76, N 14,48. ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3086, 3059, 3028, 3009, 2129, 1589, 1570, 1558, 1481, 1468, 1431, 1306, 1240, 1159, 1152, 1109, 1099, 1049, 1032, 1001, 995, 962, 893, 810, 760, 743, 650, 635, 617, 486, 413.

ИК-спектр комплекса **1** записывали на ИК-спектрометре Shimadzu IR Affinity-1S в таблетке KBr в области 4000–400 cm^{-1} .

Рентгеноструктурный анализ проводили на автоматическом дифрактометре Rigaku XtaLab при 100(2)°К. Первичные фрагменты структур найдены методом двойного пространства в программных комплексах *SHELX* [24], *ShelXle* [25]. Параметры остальных атомов, включая атомы водорода, определены по разностному синтезу электронной плотности и уточнены по $|F|^2$ методом наименьших квадратов. Положения водородных атомов уточнялись в основном цикле метода наименьших квадратов в изотропном приближении. Кристаллографические данные и результаты уточнения структуры **1** приведены в табл. 1. Значения основных длин связей и валентных углов приведены в табл. 2.

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

Параметр	1
Стехиометрическая формула	$C_{10,73}H_8AgN_{3,27}$
<i>M</i>	290,61
Сингония	Моноклинная
<i>Z</i>	4

Параметр	1
Пространственная группа	C_{2v}^2
$a, \text{Å}$	12,2677(2)
$b, \text{Å}$	8,60700(10)
$c, \text{Å}$	10,1225(2)
$\alpha, \text{град.}$	90,00
$\beta, \text{град.}$	106,871(2)
$\gamma, \text{град.}$	90,00
$V, \text{Å}^3$	1022,81(3)
$\rho_{\text{выч.}}, \text{г/см}^3$	1,887
$\mu, \text{мм}^{-1}$	1,937
Поглощение $T_{\text{min}}/T_{\text{max}}$	0,303 / 1,000
Учет поглощения	Аналитический (Гаусс)
$F(000)$	569
Размер кристалла, мм	0,455 × 0,257 × 0,182
Дифрактометр / Излучение Монохроматор / тип сканирования	Rigaku XtaLab, MM003, P200K / MoK α , $\lambda = 0,71073 \text{ Å}$ / MicroMax-003 / ω -сканирование
Диапазон θ , град.	3,304–30,500
Диапазон индексов	$-17 \leq h \leq 17, -12 \leq k \leq 12, -14 \leq l \leq 14$
Число измеренных рефлексов	12678
Число независимых рефлексов	1564
R_{int}	0,0249
$GOOF$	1,094
Число уточняемых параметров	82
R -факторы по $I > 2\sigma(I)$	$R_1 = 0,0185,$ $wR_2 = 0,0465$
R -факторы по всем рефлексам	$R_1 = 0,0189,$ $wR_2 = 0,0467$
Остаточная электронная плотность (min/max), $e, \text{Å}^{-3}$	-0,708/0,643

Таблица 2

Основные длины связей и валентные углы в комплексе 1

Связь	$d, \text{Å}$	Угол	$\omega, \text{град.}$
Ag(1)–N(2)	2,1470(13)	N(1 ¹)Ag(1)N(1)	67,99(6)
Ag(1)–C(2)	2,1470(13)	C(2 ¹)Ag(1)N(1)	92,71(5)
Ag(1)–C(2 ¹)	2,1470(13)	N(2)Ag(1)N(1)	92,71(5)
Ag(1)–N(1 ¹)	2,4769(14)	C(2)Ag(1)N(1)	92,71(5)
Ag(1)–N(1)	2,4769(14)	C(2)Ag(1)N(1 ¹)	125,25(5)
C(7)–N(1)	1,3449(17)	C(2 ¹)Ag(1)N(1)	125,25(5)
C(7)–C(6)	1,3959(18)	C(2)Ag(1)C(2 ¹)	135,75(7)
C(7)–C(7 ¹)	1,485(2)	C(7)N(1)Ag(1)	116,08(9)
C(3)–N(1)	1,3411(19)	C(3)N(1)C(7)	117,75(13)
C(3)–C(4)	1,388(2)	C(3)N(1)Ag(1)	121,92(11)
C(2)–C(2 ²)	1,158(3)	N(1)C(3)C(4)	123,62(15)

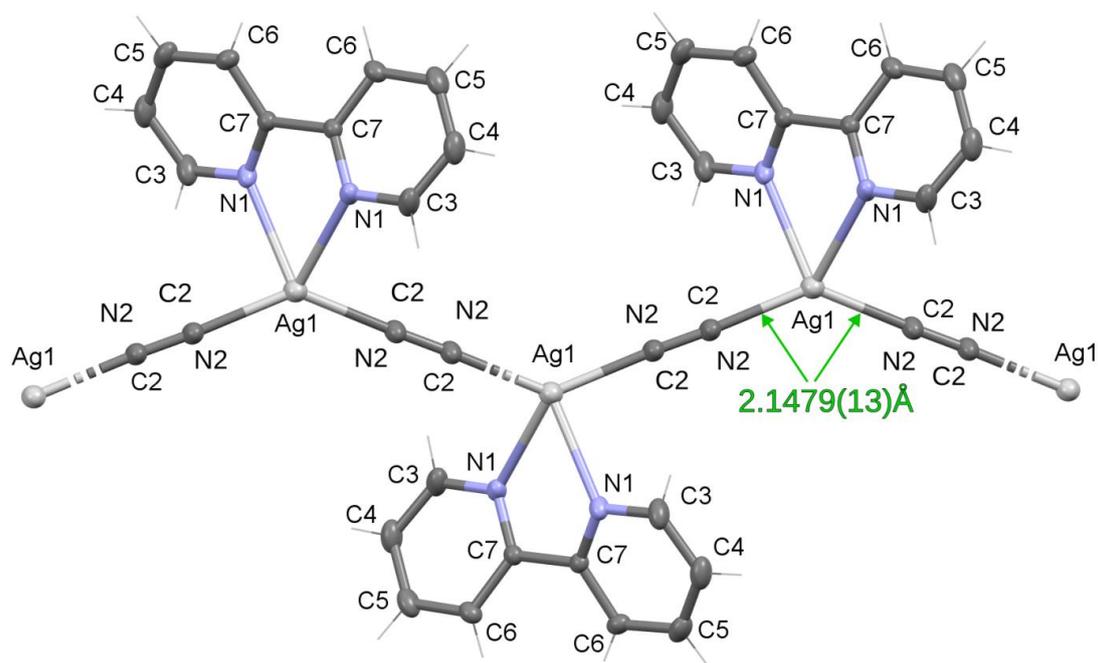
Преобразования симметрии: ¹-x+1, y, -z+3/2; ²-x+1, -y, -z+1

Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов в комплексе **1** депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC 2474052 (**1**); deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

Обсуждение результатов

Известно, что продуктом реакции 2,2'-бипиридила с цианидом серебра являлся аддукт 1:1, строение которого было установлено в работе [22] с достаточно высокой точностью ($R = 2,7\%$). Нами этот же комплекс получен из 2,2'-бипиридила и дицианоаргентата калия в водно-спиртовом растворе с выходом 44 %. Структура комплекса **1** (см. рисунок), который представляет собой одноцепочечный полимер с четырехкоординированными атомами серебра и линейными цианидными мостиками, была уточнена нами до $R_1 = 1,85\%$.

В ИК-спектре комплекса **1** присутствуют интенсивные полосы поглощения при 1589 см^{-1} и 1431 см^{-1} , соответствующие валентным колебаниям связей бипиридилного лиганда, а также при 760 см^{-1} , что соответствует внеплоскостным деформационным колебаниям связей С–Н. Полосы, характеризующие валентные колебания С–Н, наблюдаются в интервале $3086\text{--}3009\text{ см}^{-1}$. Полоса поглощения при 2129 см^{-1} соответствует колебаниям $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ [26, 27].



Строение комплекса **1** (атомы водорода не показаны)

По данным РСА в асимметричном фрагменте одномерного полимера, в котором последовательные атомы серебра связаны между собой цианидными группами, не удалось уверенно определить соответствующие концы цианидных групп, в которых атомы углерода и азота разупорядочены по парам позиций с заселённостью 0,36(3) и 0,64(3) соответственно. Об этом свидетельствуют и одинаковые расстояния между концевыми атомами и атомами серебра. Расстояния $\text{C}\equiv\text{N}$ [1,1580(17) Å] совместимы с нормальной длиной связей $\text{C}\equiv\text{N}$ [1,089(9)–1,126(3) Å] [28]. Атомы серебра имеют искажённую тетраэдрическую координацию с углами $(\text{C}/\text{N}_{\text{CN}})\text{Ag}(\text{C}/\text{N}_{\text{CN}})$ и $\text{N}_{\text{bipy}}\text{AgN}_{\text{bipy}}$, равными $92,71(5)$ и $67,99(6)^\circ$ соответственно. Плоскости ароматических колец в каждом бипиридиновом лиганде не параллельны и повернуты относительно друг друга на $31,5^\circ$. Расстояния $\text{Ag}(1)\text{--N}(1)$ составляют $2,4769(14)$ Å, что превышает сумму ковалентных радиусов атомов серебра и азота ($2,16$ Å [29]), однако существенно меньше суммы их ван-дер-ваальсовых радиусов ($3,27$ Å [30]). Длины связей $\text{Ag}(1)\text{--C}(2)$ и $\text{Ag}(1)\text{--N}(2)$ равны между собой [$2,1470(13)$ Å] и сравнимы с суммами ковалентных радиусов атомов-партнёров ($\text{Ag}\text{--C}_{\text{sp}}$ $2,14$ Å; $\text{Ag}\text{--N}$ $2,16$ Å [29]). Координационно-полимерные цепочки, соседствующие вдоль кристаллографической оси b , контактируют ароматическими кольцами бипиридиновых лигандов через $\pi\text{--}\pi$ -стэкинговые взаимодействия ($3,39$ Å и $3,63$ Å между плоскостями и центрами *bipy*-колец соответственно).

Выводы

Взаимодействием 2,2'-бипиридила с дицианоаргентатом калия в водно-спиртовом растворе получен аддукт 1:1, строение которого доказано методами ИК-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа. Аддукт **1** представляет собой одноцепочечный полимер с четырёхкоординированными атомами серебра, линейно соединёнными разупорядоченными цианидными мостиками.

Список источников

1. Шарутин В.В., Сенчуринов В.С. Именные реакции в химии элементоорганических соединений. Челябинск: Изд-во ЮУрГУ, 2011. 427 с.
2. Ainscough E.W., Bowmaker G.A., Brodie A.M. et al. // Polyhedron. 2011. V. 30, No. 4. P. 638. DOI: 10.1016/j.poly.2010.11.031
3. Helgesson G., Jagner S. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1993. P. 1069. DOI: 10.1039/DT9930001069
4. Qiao Y.Z., Fu W.Z., Yue J.M. et al. // CrystEngComm. 2012. V. 14, No. 9. P. 3241. DOI: 10.1039/C2CE06687D
5. Bowmaker G.A., Clark G.R., Rogers D.A. et al. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1984. P. 37. DOI: 10.1039/DT9840000037
6. Bowmaker G.A., Camus A., Skelton B.W. et al. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1990. P. 727. DOI: 10.1039/DT9900000727
7. Paulsson H., Berggrund M., Fischer A. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2003. V. 2003, No. 12. P. 2352. DOI: 10.1002/ejic.200200667
8. Helgesson G., Jagner S. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1988. P. 2117. DOI: 10.1039/DT9880002117
9. Helgesson G., Jagner S. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1990. P. 2413. DOI: 10.1039/DT9900002413
10. Helgesson G., Jagner S. // Inorg. Chem. 1991. V. 30. № 11. P. 2574.
11. Chen S.C., Hsueh H.H., Chen C.H. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2009. V. 362, No. 9. P. 3343. DOI: 10.1016/j.ica.2009.03.014
12. Estienne J. // Acta Cryst. 1986. C42. P. 1512. DOI: 10.1107/S0108270186091655
13. Bowmaker G.A., Effendy, Skelton B.W. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2005. V. 358, No. 14. P. 4307. DOI: 10.1016/j.ica.2005.04.007
14. Helgesson G., Josefsson M., Jagner S. // Acta Cryst. 1988. C44. P. 1729. DOI: 10.1107/S0108270188006742
15. Liu X. // Acta Cryst. 2007. E63. P. m2619. DOI: 10.1107/S1600536807046880
16. Peters K., von Schnering H. G., Ott W., Seidenspinner H.-M. // Acta Cryst. 1984. C40. P. 789. DOI: 10.1107/S0108270184005734
17. Jagner S., Olson S., Stomberg R. // Acta Chem. Scand., Ser. A. 1986. V. 40. P. 230. DOI: 10.3891/acta.chem.scand.40a-0230
18. Kildea J.D., Skelton B.W., White A.H. // Aust. J. Chem. 1986. V. 39, No. 1. P. 171. DOI: 10.1071/CH9860171
19. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Попкова М.А. и др. // Журн. неорган. химии. 2019. Т. 64, № 12. С. 1304. DOI: 10.1134/S0044457X19120158
20. Шарутин В.В., Попкова М.А. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2019. Т. 11, № 2. С. 5. DOI: 10.14529/chem190201
21. Шарутин В.В., Попкова М.А. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2019. Т. 11, № 2. С. 5. DOI: 10.14529/chem190201
22. Bowmaker G.A., Effendy, Junk P.C. et al. // Z. Naturforsch., B: Chem. Sci. 2004. Bd. 59. S. 1277. DOI: 10.1515/znb-2004-11-1246
23. Liu X, Guo G.-C., Fu M.-L. et al. // Inorg. Chem. 2006. V. 45. P. 3679. DOI: 10.1021/ic0601539
24. Sheldrick G.M. // Acta Cryst. Sect. A. 2015. V. 71. P. 3. DOI: 10.1107/S2053273314026370
25. Hübschle C.B., Sheldrick G.M., Dittrich B. ShelXle: a Qt graphical user interface for SHELXL // J. Appl. Cryst. 2011. V. 44. P. 1281. DOI:10.1107/S0021889811043202
26. Тарасевич Б.Н. ИК-спектры основных классов органических соединений. М.: МГУ, 2012. 54 с.
27. Asapdour S., Aramesh-Boroujeni Z., Jahani S. // RSC Adv. 2020. V. 10, No. 53. P. 31979. DOI: 10.1039/D0RA05280A

28. Cambridge Crystallographic Database. Release 2022. Cambridge. deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>

29. *Cordero B., Gómez V., Platero-Prats A.E. et al.* // Dalton Trans. 2008. V. 21. P. 2832. DOI: 10.1039/B801115J

30. *Mantina M., Chamberlin A.C., Valero R. et al.* // J. Phys. Chem. A. 2009. V. 113, No. 19. P. 5806. DOI: 10.1021/jp811155623

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

Шевченко Дмитрий Павлович – аспирант, Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: Shepherd56@gmail.com

Сомов Николай Викторович – доктор физико-математических наук, профессор кафедры кристаллографии и экспериментальной физики, Нижегородский государственный университет, Нижний Новгород, Россия. E-mail: somov@phys.unn.ru

Кудряшов Михаил Викторович – аспирант, инженер 2-й категории кафедры кристаллографии и экспериментальной физики, Нижегородский государственный университет, Нижний Новгород, Россия. E-mail: m.v.kudryashov@phys.unn

Статья поступила в редакцию 15 августа 2025 г.

The article was submitted 15 August 2025.

Органическая химия Organic chemistry

Научная статья
УДК 547.245
DOI: 10.14529/chem250406

ПЕРЕЭТЕРИФИКАЦИЯ 3-АМИНОПРОПИЛТРИЭТОКСИСИЛАНА ТРИФЕНИЛСИЛАНОЛОМ

В.В. Семенов

*Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН,
Нижний Новгород, Россия*

Аннотация. Показано, что трифенилсиланол способен заместить одну или две этоксигруппы в 3-аминопропилтриэтоксисилане. 3-Аминопропил(трифенилсилокси)(диэтоксисилан) $(\text{Ph}_3\text{SiO})(\text{EtO})_2\text{Si}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}_2$ и 3-аминопропилбис(трифенилсилокси)(этоксисилан) $(\text{Ph}_3\text{SiO})_2(\text{EtO})\text{Si}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}_2$ получены с выходами 56 и 27%. 3-Аминопропил(трифенилсилокси)(диэтоксисилан) не подвергается гидролизу водой в диоксане. Добавление катализатора Bu_4NF приводит к образованию 3-аминопропил(трифенилсилокси)(дигидрокси)силана $(\text{Ph}_3\text{SiO})(\text{HO})_2\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ и продукта его конденсации до полимера $\text{HO}[(\text{Ph}_3\text{SiO})\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)\text{O}]_n\text{H}$. Соединения охарактеризованы методами элементного анализа, ИК и ЯМР спектроскопии.

Ключевые слова: 3-аминопропилтриэтоксисилан, трифенилсиланол, реакции замещения.

Благодарности. Исследования выполнены в рамках госзадания (Тема № 45.4 «Химия функциональных материалов», рег. № 0094-2016-0012) с использованием оборудования центра коллективного пользования «Аналитический центр ИМХ РАН» в Институте металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН при поддержке гранта «Обеспечение развития материально-технической инфраструктуры центров коллективного пользования научным оборудованием» (Уникальный идентификатор RF---2296.61321X0017, номер соглашения 075-15-2021-670).

Для цитирования: Семенов В.В. Переэтерификация 3-аминопропилтриэтоксисилана трифенилсиланолом // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2025. Т. 17, № 4. С. 50–53. DOI: 10.14529/chem250406

Original article
DOI: 10.14529/chem250406

TRANSESTERIFICATION OF 3-AMINOPROPYLTRIETHOXYSIANE WITH TRIPHENYLSILANOL

V.V. Semenov

*G.A. Razuvaev Institute of Organometallic Chemistry of the Russian Academy of Sciences,
Nizhny Novgorod, Russia*

Abstract. It has been shown that triphenylsilanol is capable of replacing one or two ethoxy groups in 3-aminopropyltriethoxysilane. 3-Aminopropyl(triphenylsiloxy)(diethoxy)silane $(\text{Ph}_3\text{SiO})(\text{EtO})_2\text{Si}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}_2$ and 3-aminopropylbis(triphenylsiloxy)(ethoxy)silane $(\text{Ph}_3\text{SiO})_2(\text{EtO})\text{Si}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}_2$ have been obtained, yielding 56% and 27%. 3-Aminopropyl(triphenylsiloxy)(diethoxy)silane is not subject to hydrolysis by water in dioxane. Addition of the Bu_4NF catalyst results in formation of 3-aminopropyl(triphenylsiloxy)(dihydroxy)silane $(\text{Ph}_3\text{SiO})(\text{HO})_2\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ and its condensation product to polymeric $\text{HO}[(\text{Ph}_3\text{SiO})\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)\text{O}]_n\text{H}$. The compounds are characterized by elemental analysis, IR and NMR spectroscopy.

Keywords: 3-aminopropyltriethoxysilane, triphenylsilanol, substitution reactions

© Семенов В.В., 2025.

Acknowledgments. The studies were carried out in the context of the state assignment (Topic No. 45.4 “Chemistry of Functional Materials”, reg. No. 0094-2016-0012) using the equipment of the shared-use center “Analytical Center of the IMC RAS” at the G.A. Razuvaev Institute of Organometallic Chemistry of the Russian Academy of Sciences with the support of the grant “Ensuring the Development of the Material and Technical Infrastructure of Centers for Shared Use of Scientific Equipment” (Unique identifier RF----2296.61321X0017, Agreement Number 075-15-2021-670)

For citation: Semenov V.V. Transesterification of 3-aminopropyltriethoxysilane with triphenylsilanol. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chem.* 2025;17(4):50–53. (In Russ.) DOI: 10.14529/chem250406

Введение

3-Аминопропилтриэтоксисилан (АПТЭС) представляет собой один из наиболее важных и доступных мономеров для золь-гель процессов [1–5]. Многие приложения требуют негидролизующихся мономеров. Так, с целью допирования органических и силиконовых полимеров флуоресцирующими ингредиентами в работе [6] были получены координационные соединения европия(III) и эрбия(III), содержащие в лиганде *трис*(триметилсилокси)силильную группу. Синтез лиганда производили взаимодействием ацетилацетона с 3-аминопропил*трис*(триметилсилокси)силаном $(\text{Me}_3\text{SiO})_3\text{Si}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}_2$. Получающаяся смесь изомеров 4-(3'-*трис*(триметилсилокси)силпропилимин)пент-2-ен-2-ола $(\text{Me}_3\text{SiO})_3\text{Si}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{N}=\text{C}(\text{Me})\text{CH}=\text{C}(\text{Me})\text{OH}$ (90 %) и 4-(3'-*трис*(триметилсилокси)силпропиламин)пент-3-ен-2-ола $(\text{Me}_3\text{SiO})_3\text{Si}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}-\text{C}(\text{Me})=\text{CH}-\text{C}(\text{O})\text{Me}$ (10 %) взаимодействовала с безводными изопропилатами $\text{Eu}(\text{OPr}^i)_3$ и $\text{Er}(\text{OPr}^i)_3$, давая *трис*[4-(3'-*трис*(триметилсилокси)силпропилимин)пент-2-ен-2-оляты] европия(III) и эрбия(III), которые представляли собой устойчивые на воздухе перегоняющиеся в вакууме прозрачные жидкости, обладающие растворимостью в полимеризующихся под действием света полиорганосилоксановых каучуках и олигоэфируретанакрилатах. Переэтерификация АПТЭС триметилсиланолом изучалась ранее в работе [7]. В настоящем исследовании представлены сведения о переэтерификации АПТЭС трифенилсиланолом. В отличие от триметилсиланолятных трифенилсиланолятные производные кремнийорганического амина способны эффективно поглощать в УФ области спектра и передавать полученную световую энергию на лиганд и люминесцирующий катион редкоземельного металла.

Экспериментальная часть

ИК-спектры соединений в виде жидкой пленки между пластинами KBr , CaF_2 регистрировали на ИК-Фурье спектрометре ФСМ 1201. Спектры ЯМР ^1H в растворе CDCl_3 регистрировали на приборе Bruker Avance DPX-200 (200 МГц) при 25 °С, внутренний стандарт Me_4Si .

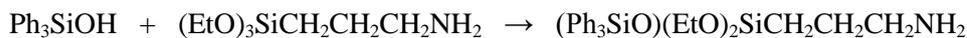
3-Аминопропил(трифенилсилокси)(диэтоксисилан (I). Раствор 2,73 г ($9,88 \cdot 10^{-3}$ моль) Ph_3SiOH и 2,86 г ($1,29 \cdot 10^{-2}$ моль) АПТЭС в 25 мл толуола нагревали при кипении 20 ч, толуол отгоняли при атмосферном давлении, избыточный АПТЭС – в вакууме. В остатке получили вязкую жидкость, из которой через 12 ч выпало 0,24 г кристаллов гексафенилдиэтоксисилана. Остаток разбавили гексаном, отфильтровали, фильтрат упарили и перегнали в условиях молекулярной дистилляции. Получили 2,34 г ($5,52 \cdot 10^{-3}$ моль, 56 %) соединения I в виде бесцветной вязкой жидкости, n_D^{20} 1,4980. Найдено, %: С 66,42; Н 7,69; Si 12,05. $\text{C}_{25}\text{H}_{33}\text{NO}_3\text{Si}_2$. Вычислено, %: С 66,47; Н 7,36; Si 12,44. ИК-спектр, cm^{-1} : 3380 сл N-H), 3070, 3065, 3020 (C-H фенил), 2980, 2930, 2895 (C-H алкил), 1965, 1900, 1830, 1600, 1830, 1600, 1490, 1440, 1395, 1300, 1190, 1165, 1130, 1080, 1030, 1000, 965, 870, 800, 750, 720, 520. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 0,52; 0,56; 0,57; 0,60 (кв., 2H, $\text{CH}_2\text{-Si}$); 0,96 (с., 2H, NH_2); 1,08; 1,11; 1,15 (т., 6H, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{O}$); 1,35; 1,40; 1,42; 1,44; 1,47 (п., 2H, CH_2); 2,48; 2,51; 2,55 (т., 2H, CH_2N); 3,67; 3,70; 3,74; 3,77 (кв., 2H, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O}$); 7,26–7,65 (м., 15H, C_6H_5).

3-Аминопропилбис(трифенилсилокси)(этоксисилан (II) получали аналогично. Выход 27 %. Найдено, %: С 72,10; Н 6,37; Si 11,92. $\text{C}_{41}\text{H}_{43}\text{NO}_3\text{Si}_3$. Вычислено, %: С 72,20; Н 6,36; Si 12,35. ИК-спектр, cm^{-1} : 3370, 3290 (NH), 3070, 3065, 3020 (CH фенил), 2980, 2930, 2890 (CH алкил), 1965, 1890, 1835, 1600 (Ph), 1500, 1440 (SiPh), 1395, 1200, 1160 (SiOEt), 1140 (SiPh), 1090 (SiOSi), 1010, 970 (SiOEt) 870, 800, 750 (SiOEt), 730, 540. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 0,57 (м., 2H, CH_2Si); 0,88 (м., 2H, NH_2); 1,00; 1,15; 1,23 (т., 3H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$); 1,43 (м., 2H, CH_2); 2,34; 2,50; 2,67 (т., 2H, CH_2N); 3,61; 3,76; 3,78; 3,89 (кв., 2H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$); 7,37; 7,65 (м., 30H, C_6H_5).

Гидролиз 3-аминопропил(трифенилсилокси)(диэтоксисилана (I)). Соединение I 1,45 г ($3,42 \cdot 10^{-3}$ моль) растворили в 20 мл диоксана, добавили 0,50 г ($2,78 \cdot 10^{-2}$ моль) H_2O . Через 5 суток диоксан и воду удалили в вакууме. Получили прозрачную бесцветную жидкость, ИК-спектр которой оказался полностью идентичным спектру исходного соединения I. Соединение снова растворили в 20 мл диоксана, добавили 0,50 г H_2O и 0,01 г Bu_4NF . Через 1 ч из раствора начал выпадать белый осадок. Через 4 суток раствор сдантировали с осадка и упарили в вакууме. Получили 0,98 г полимера IV в виде белой смолы, которая при последующем вакуумировании превратилась в твердое вещество, плотно прилипшее к стенкам колбы и нерастворимое в эфире, хлороформе, ацетонитриле, плохо растворимое в бензоле и толуоле. ИК-спектр, cm^{-1} : 3380, 3290 (NH), 3130, 3065, 3030, 3010 (CH фенил), 1665, 1590, 1510, 1445 (SiPh), 1125, 1100 (SiPh), 1050 (SiOSi), 1000, 750, 725 (SiPh), 710, 525, 475, 440. Осадок промыли эфиром, высушили в вакууме, получили 0,14 г ($3,5 \cdot 10^{-4}$ моль, 10 %) 3-аминопропил(трифенилсилокси)(дигидрокси)силана $(Ph_3SiO)(HO)_2SiCH_2CH_2CH_2NH_2$ (III). ИК-спектр, cm^{-1} : 3740 (OH), 3370, 3300 (NH), 3270 (с., ушир., SiOH), 3075, 3065, 3020 (CH, фенил), 1660, 1600, 1435 (SiPh), 1310, 1265, 1230, 1190, 1130 (SiPh), 1035 (SiO), 935, 765, 725 (SiPh), 465. Найдено, %: C 63,51; H 6,20; Si 14,81. $C_{41}H_{43}NO_3Si_3$. Вычислено, %: C 63,76; H 6,37; Si 14,20.

Обсуждение результатов

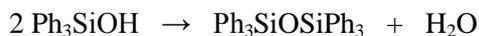
Реакция АПТЭС с небольшим избытком трифенилсиланола в кипящем толуоле привела к образованию 3-аминопропил(трифенилсилокси)бис(триэтоксисилана с выходом 56 %. Длительным нагреванием раствора в толуоле (20 ч) 3 молей трифенилсиланола с 1 молем АПТЭС удалось заместить только 2 диэтоксигруппы у атома кремния. И в том, и в другом случае наблюдалась побочная реакция конденсации трифенилсиланола до гексафенилдисилоксана, который выделялся в виде белого кристаллического осадка из реакционной смеси после удаления толуола.



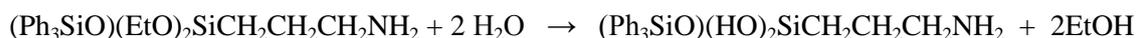
I



II



Соединение I представляло собой бесцветную прозрачную жидкость, соединение II по внешнему виду напоминало вазелин. Они были очищены от примесей молекулярной дистилляцией. Оба соединения устойчивы на воздухе. Диэтоксипроизводное I не подвергалось гидролизу избытком воды в растворе диоксана. Добавление в качестве катализатора фтористого тетрабутиламмония привело к образованию 3-аминопропил(трифенилсилокси)(дигидрокси)силана (III) и продукта его конденсации до полимера (IV).



I

III



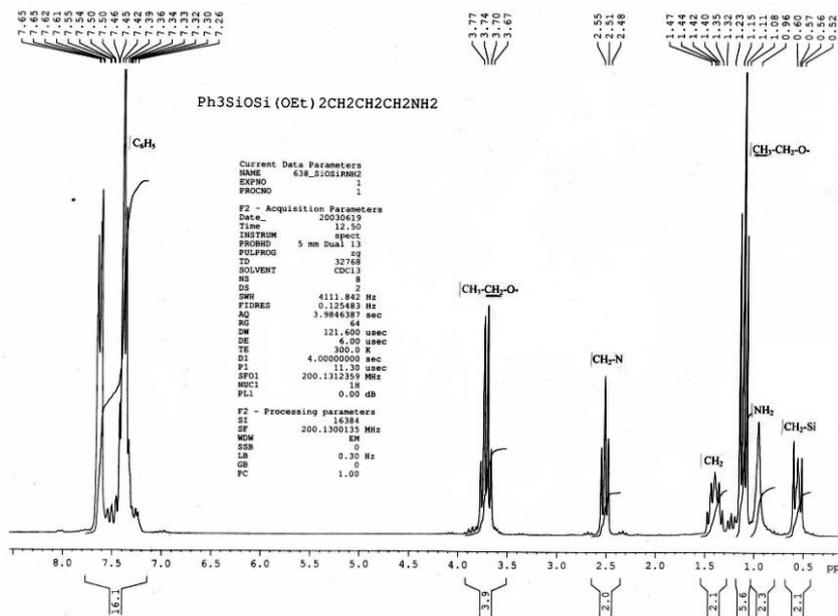
III

IV

В ИК-спектрах соединений I–IV присутствовали две малоинтенсивные полосы поглощения аминной группы в области 3300 см^{-1} , серия полос, относящихся к колебаниям связи C–H фенильного радикала $3070\text{--}3020\text{ см}^{-1}$. Полосы 1440 и 1130 см^{-1} характеризовали фрагмент SiPh. Группа EtO- представлена 4 полосами $1160, 965, 800$ и 470 см^{-1} , силоксановая связь – интенсивной полосой $1080\text{--}1030\text{ см}^{-1}$. Увеличение количества фенильных групп при переходе от соединения I к соединению II наглядно проявилось в возрастании интенсивности полос поглощения связей C–H фенильных групп. В спектре силандиола III присутствовала широкая интенсивная полоса поглощения с центром при 3270 см^{-1} , принадлежащая валентным колебаниям связи O–H в гидроксильных группах у атома кремния. Гидроксильные группы связаны водородными связями. Острая полоса поглощения свободных OH групп при 3740 см^{-1} имела малую интенсивность. Аминная группировка проявилась в виде двух пиков 3370 и 3300 см^{-1} , наложенных на широкую полосу связей O–H. В полимере IV содержание гидроксильных группировок во много раз меньше, поэтому соответствующая полоса поглощения имела малую интенсивность.

В спектре ПМР соединения **I** (см. рисунок) резонансы протонов группы CH_2 , располагающейся у атома кремния, представлены квадруплетом 0,52; 0,56; 0,57; 0,60 м. д, протоны аминной группы – синглетом 0,96 м. д. Интенсивный триплет 1,08; 1,11; 1,15 м.д. соответствует шести протонам этоксизаместителя $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O-}$. Располагающийся справа в более слабом поле пентет 1,35; 1,40; 1,42; 1,44; 1,47 м.д. принадлежит срединной метиленовой группе 3-аминопропильного фрагмента.

$\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2$. Триплет 2,48; 2,51; 2,55 м.д. соответствует группировке CH_2N , а квадруплет 3,67; 3,70; 3,74; 3,77 м.д. метиленовой группе у атома кислорода этоксизаместителя $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O}$). Интенсивный мультиплет 7,26–7,65 м.д. характеризует 15 протонов 3 фенильных заместителей.



Спектр ¹H-ЯМР 3-аминопропил(трифенилсилокси)(диэтоксисилана
(Ph₃SiO)(EtO)₂Si-CH₂CH₂CH₂-NH₂ (**I**))

Таким образом, в результате проведенных исследований показана возможность замещения этокси групп в 3-аминопропилтриэтоксисилане на один или два объемистых трифенилсилокси заместителя. Монозамещенное производное стабилизировано и не гидролизуетсся водой в растворе диоксана без добавления катализатора. Несмотря на большую молекулярную массу дизамещенное производное не проявляет склонности к кристаллизации.

Список источников

1. Hench L.L., West J.K. // Chem. Rev. 1990. V. 90. P. 33. DOI: 10.1021/cr00099a003.
2. Corriu R.J.P., Leclercg D. // Angew. Chem. Int. Ed. 1996. V. 35. P. 1420. DOI: 10.1002/anie.199614201.
3. Khimich N.N. Glass Phys. Chem. 2004. V. 30. P. 430. DOI: 10.1023/B:GPAC.0000045925.84139.eb.
4. Zolotareva N.V., Semenov V.V. // Rus. Chem. Rev. 2013. V. 82. P. 964. DOI: 10.1070/RC2013v082n10ABEH004364.
5. Семенов В.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2021. Т. 13, № 4. С. 19. DOI: 10.14529/chem210402.
6. Semenov V.V., Zolotareva N.V., Petrov B.I., Efimova Yu.A., Domrachev G.A. // Rus. J. Coord. Chem. 2008. V. 34. P. 783. DOI: 10.1134/S107032840810014X.
7. Ковязин В.А., Копылов В.М. // Журн. общей химии. 1992. Т. 62. С. 842.

Семёнов Владимир Викторович – доктор химических наук, ведущий научный сотрудник, Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, Нижний Новгород, Россия.

Статья поступила в редакцию 17 января 2025 г.

The article was submitted 17 January 2025.

ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ ГИДРОХЛОРИДА 2-ФЕНИЛХИНАЗОЛИН-4(3H)-ОНА МЕТОДОМ РСА

Э.В. Носова^{1,2}, В.С. Гавико^{1,3}, А.В. Рыбакова⁴, А.П. Криночкин^{1,2✉},
Ю.В. Пермязова¹, А.А. Юртаева¹, А.С. Маркина¹, А.С. Алексеева¹,
Н.В. Словеснова^{1,5}, Т.А. Поспелова¹, Д.С. Копчук^{1,2}, Г.В. Зырянов^{1,2}

¹ Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия

² Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН,
Екатеринбург, Россия

³ Институт физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН, Екатеринбург, Россия

⁴ Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия

⁵ Уральский государственный медицинский университет Минздрава РФ,
Екатеринбург, Россия

✉ a.p.krinochkin@urfu.ru

Аннотация. В рамках работы изучена структура гидрохлорида 2-фенилхиназолин-4(3H)-она методом РСА, в т. ч. в сравнении с таковой для соответствующей нейтральной молекулы. При этом обнаружена более сложная упаковка молекул в кристалле в случае гидрохлорида. Результаты рентгеноструктурного анализа зарегистрированы в Кембриджской базе структурных данных под номером CCDC 2448813. Для описываемого гидрохлорида следует отметить межмолекулярные водородные связи, реализующиеся в псевдослое: C(8)-H...Cl(1), C(8)-H...O(1), N(1) H...Cl(1). Кроме того, между фенильными заместителями соседних молекул наблюдается π стэкинг. Слоистая структура стабилизируется за счет слабых нецентрированных взаимодействий электронно-дефицитного атома углерода хиназолинового цикла, связанного с двумя электроноакцепторными атомами азота, и анионом хлора (C(2)...Cl 3,40(9) Å). Подобные нековалентные взаимодействия между электронно-дефицитными ароматическими системами и анионами согласно имеющимся в литературе теоретическим и экспериментальным научным исследованиям энергетически выгодны и получают значительное признание ввиду того, что играют важную роль для многих ключевых химических и биологических процессов.

Ключевые слова: хиназолин-4(3H)-он, гидрохлорид, РСА

Благодарности. Работа проведена с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Спектроскопия и анализ органических соединений» Института органического синтеза УрО РАН, а также оборудования Центра коллективного пользования «Испытательный центр нанотехнологий и перспективных материалов» Института физики металлов УрО РАН. Спектральные данные получены в Лаборатории комплексных исследований и экспертизы органических материалов Центра коллективного пользования уникальным оборудованием Уральского федерального университета, <https://ckp.urfu.ru>.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема № 124020500044-4). <http://www.minobrnauki.gov.ru>

Для цитирования: Изучение структуры гидрохлорида 2-фенилхиназолин-4(3h)-она методом РСА / Э.В. Носова, В.С. Гавико, А.В. Рыбакова и др. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2025. Т. 17, № 4. С. 54–61. DOI: 10.14529/chem250407

STUDY OF THE STRUCTURE OF 2-PHENYLQUINAZOLIN-4(3*H*)-ONE HYDROCHLORIDE BY X-RAY DIFFRACTION ANALYSIS

E.V. Nosova^{1,2}, V.S. Gaviko^{1,3}, A.V. Rybakova⁴, A.P. Krinochkin^{1,2}✉,
Yu.V. Permyakova¹, A.A. Yurtaeva¹, A.S. Markina¹, A.S. Alekseeva¹,
N.V. Slovesnova^{1,5}, T.A. Pospelova¹, D.S. Kopchuk^{1,2}, G.V. Zyryanov^{1,2}

¹ Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia

² I.Ya. Postovsky Institute of Organic Synthesis of UB of the RAS, Yekaterinburg, Russia

³ M.N. Mikheev Institute of Metal Physics of UB of the RAS, Yekaterinburg, Russia

⁴ South Ural State University, Chelyabinsk, Russia

⁵ Ural State Medical University, Yekaterinburg, Russia

✉ a.p.krinochkin@urfu.ru

Abstract. The structure of 2-phenylquinazolin-4(3*H*)-one hydrochloride was investigated in the study context using X-ray crystallography, including the comparison to the structure of the corresponding neutral molecule. At that, more complex packing of molecules in the crystal was observed in the case of hydrochloride. The results of X-ray crystallography analysis were registered in the Cambridge Structural Data Base under the number CCDC 2448813. For the described hydrochloride, intermolecular hydrogen bonds should be noted, realized in the pseudo-layer: C(8)-H...Cl(1), C(8)-H...O(1), N(1) H...Cl(1). In addition, the π stacking was observed between the phenyl substituents of adjacent molecules. The layered structure was stabilized by weak non-centered interactions between the electron-deficient carbon atom of the quinazolinone cycle, bonded to two electron-acceptor nitrogen atoms, and the chloride anion (C(2)...Cl⁻ 3.40(9) Å). According to theoretical and experimental studies in the literature, such non-covalent interactions between electron-deficient aromatic systems and anions are energetically favorable and have received significant recognition due to their importance in many chemical and biological key processes.

Keywords: *quinazolin-4(3H)-one, hydrochloride, X-ray analysis*

Acknowledgments. The work was carried out using the equipment of the Center for Collective Use “Spectroscopy and Analysis of Organic Compounds” The Institute of Organic Synthesis of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, as well as the equipment of the Center for Collective Use “Testing Center for Nanotechnology and Advanced Materials” of the Institute of Metal Physics of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences. Spectral data were obtained in the Laboratory of Complex Research and Expertise of Organic Materials of the Center for Collective Use of Unique Equipment of the Ural Federal University, <https://ckp.urfu.ru>.

The work was supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (research No. 124020500044-4).

For citation: Nosova E.V., Gaviko V.S., Rybakova A.V., Krinochkin A.P., Permyakova Yu.V., Yurtaeva A.A., Markina A.S., Alekseeva A.S., Slovesnova N.V., Pospelova T.A., Kopchuk D.S., Zyryanov G.V. Study of the structure of 2-phenylquinazolin-4(3*H*)-one hydrochloride by X-ray diffraction analysis. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chem.* 2025;17(4):54–61. (In Russ.) DOI: 10.14529/chem250407

Введение

2-Арилхиназолин-4(3*H*)-оны представляют собой важные реагенты для синтеза на их основе биологически активных производных и флуорофоров хиनाзолинового ряда [1–3]. В последние годы большое внимание уделяется разработке синтетических подходов к 4-замещенным либо [с]-аннелированным хиназолинам, основанных на модификации 2-арилхиназолин-4(3*H*)-онов [4–6]. Имеется значительный интерес и к самим 2-арилпроизводным хиназолин-4-онов, поскольку в их ряду выявлены ингибиторы различных ферментов [7–9].

В связи с этим структурные особенности 2-фенилхиназолин-4-она и его солевых производных заслуживают внимания синтетиков, изучающих пути создания новых гетероциклических соединений бензодиазинового ряда. В данной работе нами изучена структура гидрохлорида 2-фенилхиназолин-4(3*H*)-она методом РСА, в т.ч. в сравнении с таковой для соответствующей нейтральной молекулы.

Экспериментальная часть

Спектр ЯМР ^1H записаны на спектрометре Bruker Avance-400 (400 МГц, внутренний стандарт – SiMe_4). Масс-спектр (тип ионизации – электроспрей) записан на приборе Agilent 6545 Q-TOF LC-MS фирмы «Agilent Technologies» (США). Элементный анализ выполнен на CHN анализаторе PE 2400 II фирмы Perkin Elmer (США). Все используемые реагенты коммерчески доступны.

Гидрохлорид 2-фенилхиназолин-4(3H)-она (2). К хиназолинону **1** (296 мг, 1,33 ммоль) добавляли POCl_3 (1,74 мл, 18,65 ммоль). Реакционную массу кипятили 2 ч на установке с хлоркальциевой трубкой, после чего охлаждали и выливали в лёд. Смесь интенсивно перемешивали, сформировавшийся осадок отфильтровывали и сушили. Выход 70%. Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, $\text{DMSO}-d_6$, м. д., J/Гц): 7,56–7,62 (м, 3H); 7,63–7,67 (м, 1H); 7,84–7,92 (м, 2H); 8,15–8,20 (м, 3H). MS ESI: m/z (I , %): 223,09 (100) $[\text{M}-\text{Cl}]^+$. Найдено, %: С 65,12; Н 4,43; N 10,72. Вычислено, %: С 65,00; Н 4,29; N 10,89.

Рентгеноструктурный анализ (РСА) проведен на автоматическом четырехкружном дифрактометре Rigaku XtaLAB Synergy с CCD-детектором HyPix-6000HE и источником рентгеновского излучения PhotonJet по стандартной процедуре (MoK_α -излучение, графитовый монохроматор, ω -сканирование с шагом 1°) при $T = 295(2)$ К. Была применена эмпирическая поправка на поглощение. Данные измеренных отражений проиндексированы, интегрированы и масштабированы с использованием пакета программ CrysAlisPro [10]. Структуры расшифрованы методом внутренней фазировки по программе SHELXT [11] и уточнены методом наименьших квадратов по F^2 с использованием программы SHELXL [12]. Расшифровка и уточнение структуры проведены в программной оболочке Olex2 [13]. Неводородные атомы уточнены в анизотропном приближении. Атомы водорода при атомах кислорода выявлены из разностных рядов Фурье. Все остальные атомы водорода помещены в вычисленные положения в соответствии со стереохимическими критериями и уточнены по «схеме наездника». Результаты рентгеноструктурного анализа зарегистрированы в Кембриджской базе структурных данных под номером CCDC 2448813. Эти данные находятся в свободном доступе и могут быть запрошены по адресу www.ccdc.cam.ac.uk. Основные кристаллографические данные и результаты уточнения структуры гидрохлорида 2-фенилхиназолин-4(3H)-она приведены в табл. 1, избранные длины связей и валентные углы показаны в табл. 2.

Таблица 1

Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структуры гидрохлорида 2-фенилхиназолин-4(3H)-она

Параметр	Значение	Параметр	Значение
Формула	$\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{ClN}_2\text{O}$	ρ (выч.), $\text{г}/\text{см}^3$	1,451
M	258,70	μ , мм^{-1}	0,310
Сингония	monoclinic	$F(000)$	536,0
Пр. группа	$P2_1/c$	Размер кристалла (мм)	$0,357 \times 0,167 \times 0,072$
a , Å	12,1983(2)	Область сбора данных по 2θ , град.	$6,112\text{--}59,158$
b , Å	7,96110(10)	Интервалы индексов отражений	$-16 \leq h \leq 16$; $-10 \leq k \leq 11$; $-16 \leq l \leq 16$
c , Å	12,3156(3)	Измерено отражений	48410
α , град.	90	Независимых отражений	3121 [$R_{\text{int}} = 0,0539$, $R_{\text{sigma}} = 0,0255$]
β , град.	98,174(2)	Переменных уточнения	167
γ , град.	90	$GOOF$	1,020
V , Å ³	1183,84(4)	R -факторы по $F^2 > 2\sigma(F^2)$	$R_1 = 0,0370$; $wR_2 = 0,1075$
Z	4	R -факторы по всем отражениям	$R_1 = 0,0523$; $wR_2 = 0,1159$
		Остаточная электронная плотность (min/max), $e/\text{Å}^3$	0,24/–0,20

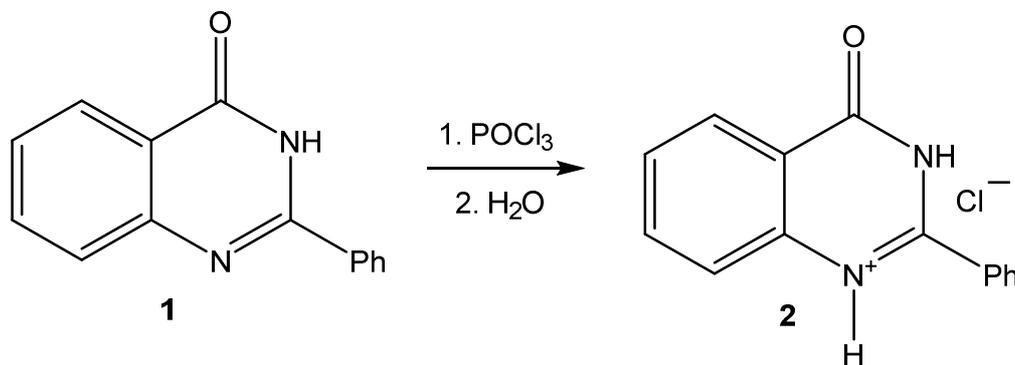
Таблица 2

Длины связей и валентные углы в структурах 1 и 2

Связь	<i>d</i> , Å	Угол	ω , град
O1–C1	1,2165(16)	C2–N2–C3	122,13(11)
N2–C3	1,3971(16)	C2–N1–C1	124,98(11)
N2–C2	1,3171(16)	C4–C3–N2	119,08(11)
N1–C2	1,3381(16)	C8–C3–N2	119,83(11)
N1–C1	1,4029(16)	C8–C3–C4	121,06(12)
C3–C4	1,3955(17)	C3–C4–C1	119,68(12)
C3–C8	1,3938(18)	C3–C4–C5	119,16(12)
C4–C1	1,4577(18)	C5–C4–C1	121,16(11)
C4–C5	1,3974(19)	N2–C2–N1	119,83(12)
C2–C9	1,4698(18)	N2–C2–C9	119,99(11)
C9–C14	1,387(2)	N1–C2–C9	120,13(11)
C9–C10	1,394(2)	O1–C1–N1	120,34(12)
C8–C7	1,3791(19)	O1–C1–C4	125,42(12)
C5–C6	1,369(2)	N1–C1–C4	114,24(10)
C14–C13	1,384(2)	C14–C9–C2	119,69(12)
C10–C11	1,386(2)	C14–C9–C10	120,68(14)
C7–C6	1,388(2)	C10–C9–C2	119,61(13)
C13–C12	1,384(3)	C7–C8–C3	118,26(12)
C11–C12	1,377(3)	C6–C5–C4	119,85(13)

Обсуждение результатов

Одно из первых упоминаний о синтезе 2-фенилхиназолин-4(3*H*)-она (**1**) встречается в работе [14], структура данного соединения методом РСА была подтверждена другими авторами [15]. Супрамолекулярная структура полученного нами согласно схеме гидрохлорида 2-фенилхиназолин-4(3*H*)-она (**2**) ранее не была описана в литературе. Кроме того, представляет интерес рассмотреть её в сравнении с самоорганизацией молекул в кристалле 2-фенилхиназолин-4(3*H*)-она. С этой целью мы проанализировали имеющиеся в Кембриджской Структурной Базе Данных (Cambridge Structural Database <http://www.ccdc.cam.ac.uk>) рентгеноструктурные данные фенилхиназолинона (CCDC 2123836 [15]).



Схема

Как в случае нейтральной молекулы фенилхиназолинона **1**, так и в случае его гидрохлорида **2** все атомы, включая атом кислорода карбонильной группы, конденсированной бициклической системы хиназолинона лежат в одной плоскости. При этом угол поворота фенильного заместителя относительно плоскости гетероцикла в рассматриваемых структурах незначительно отличается и составляет 35,8(8)^o для соединения **1** и 38,1(7)^o для соединения **2**. Кватернизация по атому

азота N-1 характеризуется образованием более длинной связи N(2)-H (0,89(6) Å), чем связь N(1)-H (0,86(0) Å для соединений **1** и **2**) в 3-м положении гетероцикла.

В кристалле гидрохлорида **2** расстояние N(2)-H...Cl(1) составляет 2,24(7) Å (рис. 1), при этом ионная пара стабилизирована слабой водородной связью C(8)-H...Cl(1) ($d_{\text{H...Cl}}$ составляет 2,82(3) Å, $d_{\text{C(8)...Cl(1)}}$ равно 3,57(3) Å, $\angle \text{C(8)HCl(1)}$ 138,5°).

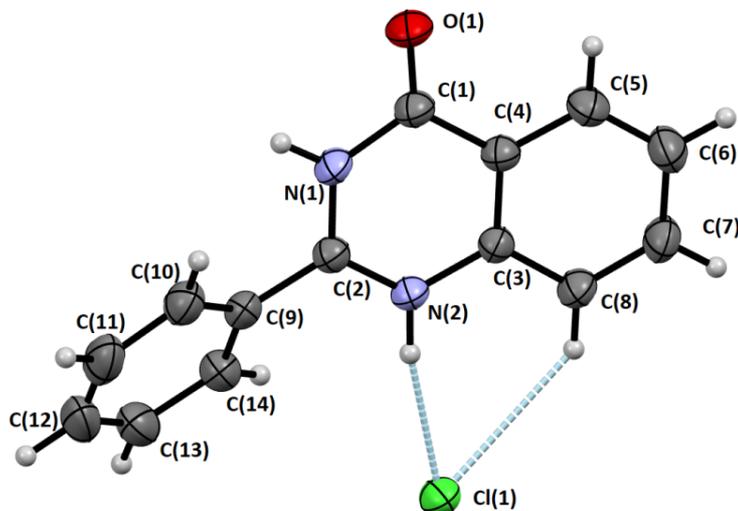


Рис. 1. Данные РСА гидрохлорида **2** в тепловых эллипсоидах 50% вероятности и принятая в структурном эксперименте нумерация атомов (пунктирными линиями показаны водородные связи в кристалле)

Молекулы соединения **2** за счет системы водородных связей (табл. 3) формируют бесконечные цепи, ориентированные вдоль кристаллографической оси b , которые посредством π -стэкинга между фенильными заместителями укладываются в псевдослой (рис. 2). При этом π -стэкинг характеризуется расстояниями C(11)...C(11) 3,24(1) Å и C(12)...C(13) 3,28(9) Å, что значительно меньше суммы ванн-дер-ваальсовых радиусов атомов углерода [16]. Расстояния между центроидами ароматических систем составляет 4,69(9) (для π -стэкинга с расстоянием C(12)...C(13)) и 5,16(8) Å (для π -стэкинга с расстоянием C(11)...C(11)), угол между нормалью к плоскости и плоскостью цикла составляет 36 и 35° соответственно.

Таблица 3
Геометрические параметры водородных связей для структуры **2**

D-H...A	dD-H	dH...A, Å	dD...A, Å	$\angle \text{DHA}, ^\circ$
C(8)-H...O(1)	0,93(0)	2,58(8)	3,22(6)	126,3(0)
N(1)-H...Cl(1)	0,86(0)	2,37(5)	3,20(7)	163,1(3)

Слоистая структура в кристалле **2** создаётся посредством коротких контактов между электронно-дефицитным ароматическим атомом углерода, связанным с двумя электроноакцепторными атомами азота, и анионом хлора: расстояние C(2)...Cl⁻ составляет 3,40(9) Å (рис. 3) при сумме радиусов Ван-дер-Ваальса соответствующих атомов 3,45 Å. Известно [17], что контакт считается взаимодействием, если расстояние между галогеном и его партнером составляет от 2,2 Å до расстояния контакта Ван-дер-Ваальса. Расстояние от аниона Cl⁻ до центра пиримидинового цикла равно 3,62(0) Å и характеризует данный контакт как нецентрированное слабое взаимодействие (расстояние до 4 Å используется как мера возможного взаимодействия галогенида с ароматическим кольцом [18]). В работах [18–20] представлены данные по распознаванию галогенид-анион... π взаимодействий, т. е. нековалентных сил между электронно-дефицитными ароматическими системами и анионами. Согласно приведенным данным такие взаимодействия энергетически выгодны и получают высокое признание, потому что их ключевая роль отмечена для многих значимых химических и биологических процессов.

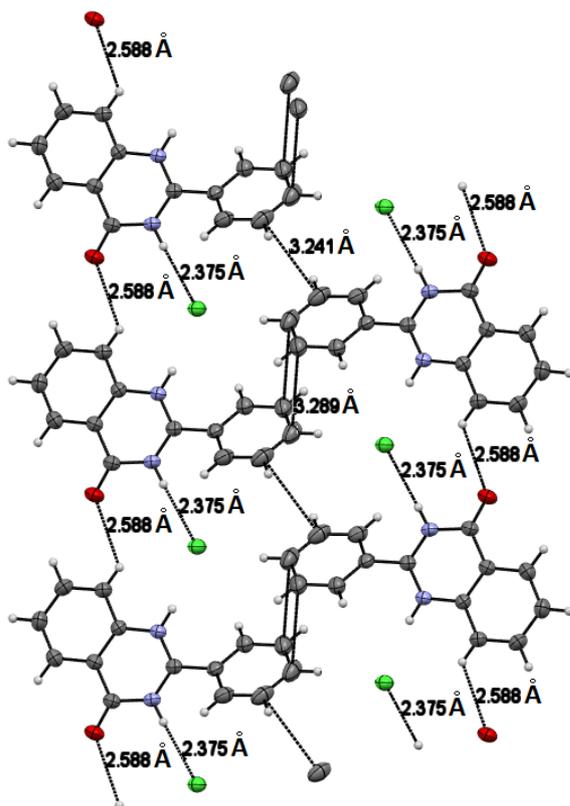


Рис. 2. Система межмолекулярных водородных связей в кристалле 2 (проекция вдоль оси *c*)

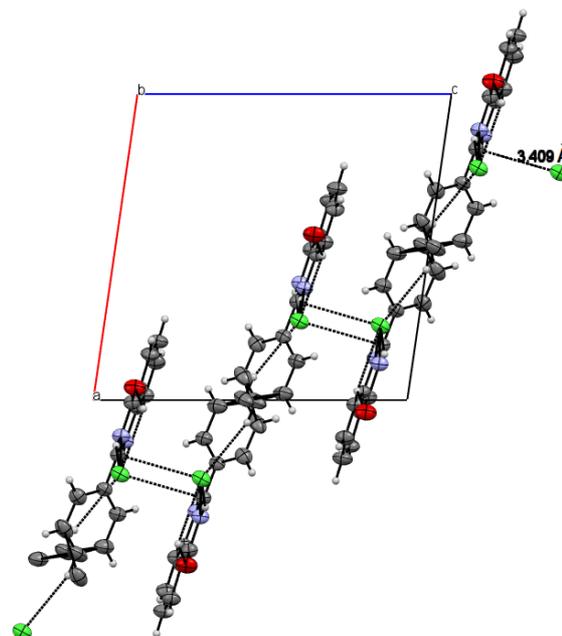


Рис. 3. Слоистая структура в кристалле 2 (проекция вдоль оси *b*)

В свою очередь для кристалла нейтрального соединения **1** наблюдается более простая упаковка молекул, вызванная их ассоциацией в димеры посредством межмолекулярных водородных связей N(1)-H...O(1) (1,99(8) Å) в двухточечном гетеросинтоне (рис. 4). Каждая из молекул димера участвует в образовании слабых взаимодействий C(10)_{Ph}-H...O(1) (2,66(7) Å), формируя стопки вдоль оси *a* (рис. 5).

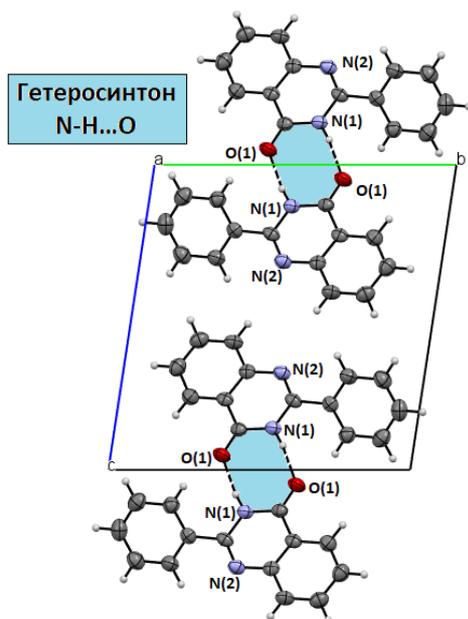


Рис. 4. Двухточечный гетеросинтон N-H...O в кристалле 1 (проекция вдоль оси *a*)

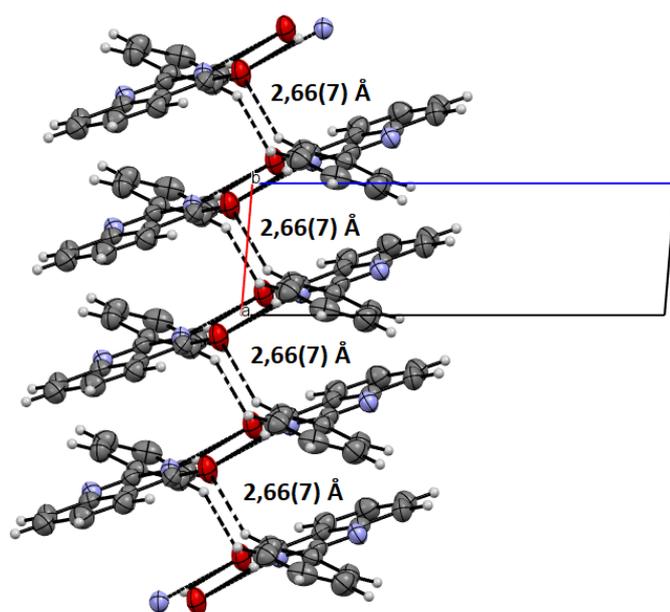


Рис. 5. Образование слабых взаимодействий C_{Ph}-H...O в кристалле 1 (проекция вдоль оси *b*)

Заклучение

Таким образом, геометрия нейтральной молекулы фенилхиназолинона **1** схожа с геометрией его гидрохлорида **2**. Что касается самоорганизации молекул в кристаллах, то в отличие от кристалла **1** для молекул кристалла **2** характерна более сложная упаковка. При этом наиболее значимыми контактами, реализующимися между молекулами соединения **2** в псевдослое, является система водородных связей C(8)-H...Cl(1), C(8)-H...O(1), N(1)-H...Cl(1), а также π -стэкинг между фенильными заместителями. Между слоями молекулы самоорганизованы за счет слабых нецентрированных взаимодействий электронно-дефицитного атома углерода хиназолинонового цикла, связанного с двумя электроноакцепторными атомами азота, и анионом хлора (C(2)...Cl 3,40(9) Å). Подобные взаимодействия, как показывают многие описанные в литературе теоретические и экспериментальные научные исследования, энергетически выгодны и получают значительное признание ввиду того, что играют важную роль для многих ключевых химических и биологических процессов.

Список источников

1. Palanki M.S.S., Erdman P.E., Ren M., et al. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 2003. V. 13, Iss. 22. P. 4077. DOI: 10.1016/j.bmcl.2003.08.047
2. Mphahlele M.J., Paumo H.K., El-Nahas A.M., et al. *Molecules.* 2014. V. 19, Iss. 1. P. 795. DOI: 10.3390/molecules19010795
3. Moshkina T.N., Kopotilova A.E., Ivan'kina M.A., et al. *Molecules.* 2024. V. 29, Iss. 11. P. 2497. DOI: 10.3390/molecules29112497
4. Nosova E.V., Butorin I.I., Likhacheva M.D., et al. *Chimica Techno Acta.* 2023. V. 10, Iss. 2. Art. 202310211. DOI: 10.15826/chimtech.2023.10.2.11
5. Moshkina T.N., Ivan'kina M.A., Starnovskaya E.S., et al. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 2025, V. 466. Art. 116390. DOI: 10.1016/j.jphotochem.2025.116390
6. Kopotilova A.E., Moshkina T.N., Nosova E.V., et al. *Molecules.* 2023. V. 28, Iss. 4. Art. 1937. DOI: 10.3390/molecules28041937
7. Nathubhai A., Haikarainen T., Hayward P.C., et al. *Eur. J. Med. Chem.* 2016. V. 118. P. 316. DOI: 10.1016/j.ejmech.2016.04.041
8. Buchstaller H.-P., Anlauf U., Dorsch D., et al. *J. Med. Chem.* 2019. V. 62, Iss. 17. P. 7897. DOI: 10.1021/acs.jmedchem.9b00656.
9. Kurogi Y., Inoue Y., Tsutsumi K., et al. *J. Med. Chem.* 1996. V. 39, Iss. 7. P. 1433. DOI: 10.1021/jm9506938.
10. CrysAlisPro, version 1.171.39.38a, Data Collection, Reduction and Correction Program, Rigaku Oxford Diffraction, 2017.
11. Sheldrick G.M. *Acta Crystallogr. A.* 2015. V. A71. P. 3. DOI: 10.1107/S2053273314026370
12. Sheldrick G.M. *Acta Crystallogr. C.* 2015, V. C71. P. 3. DOI: 10.1107/S2053229614024218
13. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J., et al. *J. Appl. Cryst.* 2009. V. 42, Iss. 2. P. 339. DOI: 10.1107/S0021889808042726
14. Holm A., Christophersen C., Ottersen T., et al. *Acta Chem. Scand.* 1977. V. 31. P. 687. DOI: 10.3891/acta.chem.scand.31b-0687
15. Weiping W., Shuaixin F., Xuan W., et al. *J. Org. Chem.* 2023. V. 88, Iss. 4. P. 1945. DOI: 10.1021/acs.joc.2c01934
16. Mantina M., Chamberlin A.C., Valero R., et al. *J. Ph. Chem. A.* 2009. V. 113, No. 19. P. 5806. DOI: 10.1021/jp8111556
17. Vallejos M.J., Auffinger P., Ho P.S. *Int. Tabl. Cryst.* 2012. V. F, Ch. 23.6, P. 821. DOI: 10.1107/97809553602060000895
18. Berryman O.B., Johnson D.W. *Chem. Commun.* 2009. V. 22. P. 3143. DOI: 10.1039/b823236a
19. Schottel B.L., Chifotides H.T., Dunbar K.R. *Chem. Soc. Rev.* 2008. V. 37, Iss. 1. P. 68. DOI: 10.1039/b614208g
20. Frontera A., Saczewski F., Gdaniec M., et al. *Chem. Eur. J.* 2005. V. 11, Iss. 22. P. 6560. DOI: 10.1002/chem.200500783

Носова Эмилия Владимировна – доктор химических наук, профессор кафедры органической и биомолекулярной химии, Химико-технологический институт, Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия; старший научный сотрудник лаборатории гетероциклических соединений, Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН, Екатеринбург, Россия. E-mail: emilia.nosova@urfu.ru.

Гавико Василий Семёнович – кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник отдела магнетизма и магнитных наноматериалов ИЕНиМ, Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия; руководитель отдела рентгеноструктурного анализа, Институт физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН, Екатеринбург, Россия. E-mail: gaviko@imp.uran.ru.

Рыбакова Анастасия Владимировна – кандидат химических наук, доцент, доцент кафедры теоретической и прикладной химии, Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: rybakovaav@susu.ru.

Криночкин Алексей Петрович – кандидат химических наук, научный сотрудник лаборатории перспективных материалов, зеленых методов и биотехнологий, Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия; младший научный сотрудник Лаборатории органических материалов, Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН, Екатеринбург, Россия. E-mail: a.p.krinochkin@urfu.ru.

Пермякова Юлия Владимировна – инженер-исследователь кафедры органической и биомолекулярной химии, Химико-технологический институт, Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия. E-mail: permiakova.iulia@urfu.ru.

Юртаева Алина Андреевна – лаборант-исследователь лаборатории перспективных материалов, зеленых методов и биотехнологий НОиИЦ ХФТ ХТИ, Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия. E-mail: yurtaeva2004@gmail.com.

Маркина Александра Сергеевна – лаборант-исследователь лаборатории перспективных материалов, зеленых методов и биотехнологий НОиИЦ ХФТ ХТИ, Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия. E-mail: alexandra475747@gmail.com.

Алексеева Анастасия Сергеевна – лаборант-исследователь лаборатории перспективных материалов, зеленых методов и биотехнологий НОиИЦ ХФТ ХТИ, Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия. E-mail: aas10804@gmail.com.

Словеснова Наталья Валерьевна – ассистент кафедры фармации, Уральский государственный медицинский университет Минздрава РФ, Екатеринбург, Россия; младший научный сотрудник кафедры органической и биомолекулярной химии, Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия. E-mail: saarge@mail.ru

Поспелова Татьяна Александровна – кандидат химических наук, ведущий специалист кафедры технологии органического синтеза ХТИ, Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия. E-mail: t.a.pospelova@urfu.ru.

Копчук Дмитрий Сергеевич – доктор химических наук, старший научный сотрудник лаборатории координационных соединений, Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН, Екатеринбург, Россия; ведущий научный сотрудник Лаборатории перспективных материалов, зеленых методов и биотехнологий, Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия. E-mail: dкорчuk@mail.ru.

Зырянов Григорий Васильевич – доктор химических наук, профессор РАН, ведущий научный сотрудник лаборатории координационных соединений, Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН, Екатеринбург, Россия; профессор кафедры органической и биомолекулярной химии ХТИ, Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия. E-mail: g.v.zyrianov@urfu.ru.

*Статья поступила в редакцию 17 июля 2025 г.
The article was submitted 17 July 2025.*

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОПТИМАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА НОВЫХ ГИДРАЗОНОПРОПИЛПРОИЗВОДНЫХ 6-МЕТИЛУРАЦИЛА, СОДЕРЖАЩЕГО ТИЕТАНОВЫЙ ЦИКЛ

А.С. Мельников[✉], С.А. Мещерякова, Д.А. Мунасипова
Башкирский государственный медицинский университет
Министерства здравоохранения Российской Федерации, Уфа, Россия
[✉]melnikus@yandex.ru

Аннотация. Природные азотистые основания являются ключевыми компонентами нуклеиновых кислот, определяя их структуру и функции. Значимость данных соединений формирует четкий спектр исследований способов создания аналогов, способных имитировать или модулировать их биологическую активность. Одним из перспективных направлений является синтез гидразонов, органических соединений, характеризующихся наличием функциональной группы C=N-NH-R. Целью нашего исследования было выявить наиболее оптимальные условия синтеза гидразонопропилпроизводных тиетанил-6-метилурацила. В работе использовали коммерчески доступные реактивы. Гидразонопропилпроизводные получали реакцией *N*¹-оксопропил-*N*³-тиетанил-6-метилурацила с производными гидразин гидрата в различных условиях. Условия реакции фиксировали стандартизированными приборами. Идентификация продуктов проводилась с помощью ЯМР ¹H и ¹³C спектроскопии. В результате анализа подобраны оптимальные условия синтеза гидразонопропилпроизводных, отвечающие показателям воспроизводимости и наибольшего выхода продукта. Выявленные условия синтеза, позволили увеличить выход целевых гидразонопропилпроизводных в пределах 60–70 %. Кроме того, методом оценки площади под кривой зависимости концентрации вещества в плазме крови от времени определены пределы биодоступности полученных веществ, позволяющих выявить дальнейшие направления исследований данных органических веществ в качестве перспективных биологически активных молекул. Заметим, что модификация азотистых оснований представляет собой мощный инструмент в арсенале современной органической химии. Практическая значимость этой области исследований обусловлена ее широким применением в различных направлениях, от разработки новых лекарственных препаратов до создания функциональных материалов. Таким образом, модификация азотистых оснований представляет собой перспективное направление в химической науке, обладающее огромным потенциалом для развития новых технологий в фармации, медицине, биологии и иных областях научного знания.

Ключевые слова: органический синтез, 6-метилурацил, условия синтеза, тиетаны, гидразоны, растворимость

Для цитирования: Мельников А.С., Мещерякова С.А., Мунасипова Д.А. Определение оптимальных условий синтеза новых гидразонопропилпроизводных 6-метилурацила, содержащего тиетановый цикл // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2025. Т. 17, № 4. С. 62–70. DOI: 10.14529/chem250408

DETERMINATION OF OPTIMAL CONDITIONS FOR SYNTHESIS OF NEW HYDRAZONOPROPYL DERIVATIVES OF 6-METHYLURACIL CONTAINING A THIETANE CYCLE

A.S. Melnikov[✉], S.A. Meshcheryakova, D.A. Munasipova
Bashkir State Medical University, Ufa, Russia
[✉] melnikus@yandex.ru

Abstract. Natural nitrogenous bases are key components of nucleic acids, determining their structure and functions. The importance of these compounds forms a clear range of studies on methods for creating their analogs capable of imitating or modulating their biological activity. One of the promising areas is the synthesis of hydrazones, organic compounds characterized by the presence of the C=N-NH-R functional group. The aim of our research was to identify the most optimal conditions for synthesis of hydrazonopropyl derivatives of thietanyl-6-methyluracil. Commercially available reagents were used in the study. Hydrazonopropyl derivatives were obtained by the reaction of *N*¹-oxopropyl-*N*³-thietanyl-6-methyluracil with hydrazine hydrate derivatives under various conditions. The reaction conditions were recorded using standardized devices. The products were identified by NMR ¹H and ¹³C spectroscopy. As a result of the analysis, optimal conditions for synthesis of hydrazonopropyl derivatives were selected, corresponding to the indicators of reproducibility and the highest product yield. The identified synthesis conditions allowed increasing the yield of the target hydrazonopropyl derivatives within 60–70%. In addition, the method of assessing the area under the curve of the concentration dependence of a substance in blood plasma on time was used to determine the limits of bioavailability of the obtained substances, which made it possible to identify further directions for research on these organic substances as promising biologically active molecules. The modification of nitrogenous bases is a powerful tool in the arsenal of modern organic chemistry. The practical significance of this area of research is due to its wide application in various areas, from development of new drugs to creation of functional materials. Thus, the modification of nitrogenous bases is a promising area in chemical science, which has enormous potential for development of new technologies in pharmacy, medicine, biology, and other areas of scientific knowledge.

Keywords: organic synthesis, 6-methyluracil, synthesis conditions, thietanes, hydrazones, solubility

For citation: Melnikov A.S., Meshcheryakova S.A., Munasipova D.A. Determination of optimal conditions for synthesis of new hydrazonopropyl derivatives of 6-methyluracil containing a thietane cycle. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chem.* 2025;17(4):62–70. (In Russ.) DOI: 10.14529/chem250408

Введение

Одним из перспективных направлений органической химии является синтез гидразонов природных органических соединений, характеризующихся наличием функциональной группы C=N-NH-R [1, 2].

Гидразоны обладают целым рядом свойств, включая сравнительную простоту синтеза, вариативность заместителей и способность к таутомерным превращениям. Эти особенности делают их идеальными кандидатами для разработки новых лекарственных средств и материалов с определенными свойствами [3–5].

Синтез гидразонов, как правило, осуществляется путем конденсации гидразина или его производных с альдегидами или кетонами [6, 7]. Варьируя природу карбонильного соединения и заместителей в гидразине, можно целенаправленно модифицировать электронные и стерические характеристики получаемых гидразонов [8, 9]. Этот подход позволяет создавать ряды соединений, структурно близких к природным соединениям, но отличающихся по своим физико-химическим и биологическим свойствам [10, 11].

Кроме того, химическая модификация природных соединений несет в себе перспективу дальнейшего развития современной органической химии, открывая широкие горизонты для синтеза сложных молекул с заданными свойствами [12, 13]. Этот подход базируется на использовании уже существующих *structurae fundamentales*, полученных из природных источников, что позволяет существенно сократить количество стадий синтеза и, как следствие, повысить его эффективность [14, 15].

Целью нашего исследования было выявление оптимальных и стратегически выгодных условий синтеза гидразанопроизводных, полученных реакцией конденсации оксопропилпроизводных предварительно тиетанилированного урацила.

Стоит отметить, что химические модификации урацила нашли свое применение, как запатентованные лекарственные препараты [16, 17], так и биологически активные вещества проявляющие множество биологических эффектов [18–20].

Таким образом, выявление оптимальных условий синтеза гидразонов на основе урацила, позволяющих получать химически чистые вещества с высоким выходом продукта, является актуальной проблемой современной химической науки в области органического синтеза и способствует расширению знаний в области химической модификации органических молекул природного происхождения.

Экспериментальная часть

В качестве исходных структур для получения гидразанопропилпроизводных тиетанил-6-метилурацила использовали 6-метилурацил 97 % (ООО «Кемикал Лайн», Россия), предварительно тиетанилированный в положении N^3 - и ацилированный в положении N^1 - согласно разработанным нами ранее методикам [21, 22], и гидразины различной структуры: а) алифатические: гидразин гидрат 100 % (гидразин, 64 %) (Acros Organics, Бельгия), семикарбазид (Clearsynth, Индия); б) ароматические: фенилгидразин ч (Merck & Co. Inc, США), 2,4-динитрофенилгидразин ч (Pharmaffiliates Analytics & Synthetics, Индия); в) гетероциклические: изониазид (HiMedia Laboratories Private Limited, Индия). Растворитель исходных соединений для проведения реакции конденсации определяли согласно ГОСТ 33034-2014 [23] и ОФС.1.2.1.0005.15 [24] в пробирках Флоринского (МиниМед, Россия).

Растворители были выбраны, исходя из стандартного элюотропного ряда и принципа полярности: а) неполярные: гексан х.ч. (АО ЭКОС-1, Россия), толуол х.ч. (АО ЭКОС-1, Россия); б) полярные апротонные: ацетон ч.д.а. (АО ЭКОС-1, Россия), ацетонитрил ч.д.а. (Merck & Co. Inc, США), диметилсульфоксид (ГК «ВитаХим», Россия); в) полярные протонные: этанол 95 % (АО ЭКОС-1, Россия), дистиллированная вода.

Эффективность условий синтеза гидразанопропилпроизводных тиетанилированного 6-метилурацила оценивали путем регистрации температуры протекания процесса лабораторным термометром ртутным ТЛ-4 (АО «Термоприбор», Россия) при стандартных условиях, выявления оптимальных мольных соотношений исходных веществ, расчета выхода продукта (h, %), определения времени протекания процесса, подбора оптимального растворителя и катализатора.

Полноту протекания процесса контролировали с помощью метода тонкослойной хроматографии (ТСХ) на хроматографических пластинках Sorbfil ПТСХ-П-А-УФ (Sorbfil, Россия). Структуру синтезированного продукта подтверждали методом ядерного магнитного резонанса (ЯМР) ^{13}C и ^1H . Спектры регистрировали на импульсном спектрометре Bruker Avance III 500 (Bruker Elemental GmbH, Германия) с рабочей частотой 500 МГц, при постоянной температуре образца 298 К, растворитель DMSO- d_6 .

Для синтезированных гидразанопропилпроизводных дополнительно определяли общую растворимость в полярных и неполярных растворителях согласно ГОСТ 33034-2014 [23] и ОФС.1.2.1.0005.15 [24], дополнительно определяли биодоступность методом ROC-анализа (расчет площади под кривой (AUC) зависимости концентрации вещества в плазме крови от времени). ROC-анализ осуществляли на платформе DATAtab (DATAtab e.U. Graz, Австрия). В качестве модельной системы плазмы крови использовали физиологический раствор объемом 200 мл (Solopharm, Россия). Концентрацию определяли титрованием по механизму реакции Кинжера – Вольфа [25, 26].

Статистическую обработку результатов проводили с использованием лицензионной программы StatTech v. 4.7.2 (ООО «Статтех», Россия). Критерии Краскела-Уоллиса и Данна с поправкой Холма (p) использовали для оценки достоверности и репрезентативности характеристик. Для средних показателей дополнительно рассчитывались границы 95 % доверительного интервала (95 % CI) по методу Клоппера – Пирсона, с использованием онлайн-сервиса Learnabout Electronics (Eric Coates MA BSc, Соединённое Королевство). Статистически значимыми считались различия при $p < 0,05$ [27].

Результаты и обсуждение

Исследование растворимости исходных реагентов: 6-метил-1-(2-оксопропил)-3-(тиетан-3-ил)урацил (*A*), гидразин гидрат 100 % (гидразин, 64 %) (*B*), семикарбазид (*C*), фенолгидразин (*D*), 2,4-динитрофенилгидразин (*E*), изониазид (*F*) – позволило выбрать оптимальную среду для проведения реакции конденсации. Результаты анализа растворимости представлены в табл. 1.

Таблица 1

Анализ растворимости исходных соединений для реакции
синтеза гидразонопропилпроизводных 6-метилурацила

Исходные реагенты	Растворители						
	неполярные		полярные				
			апротонные			протонные	
	I	II	III	IV	V	VI	VII
<i>A</i>	–	±	+	±	+	±	–
<i>B</i>	±	±	+	+	+	+	+
<i>C</i>	–	±	+	±	+	+	±
<i>D</i>	–	±	+	+	+	±	–
<i>F</i>	–	±	±	+	+	±	–

Примечание. I – гексан х.ч.; II – толуол х.ч.; III – ацетон ч.д.а.; IV – ацетонитрил ч.д.а.; V – диметилсульфоксид; VI – этанол 95 %; VII – вода дистиллированная. Используемые типы растворимости: «+» – легко растворим; «–» – практически нерастворим; «±» – умеренно растворим (согласно ОФС.1.2.1.0005.15 [24]).

Анализ полученных показателей растворимости (табл. 1) выявил, что наиболее универсальными средами для дальнейшей химической модификации оксопропилпроизводных тиетанилированного 6-метилурацила с получением гидразоновых систем являются ацетон (III) и диметилсульфоксид (V). Заметим, что полученные данные четко демонстрируют, что полярные апротонные растворители являются более эффективными по сравнению с остальными.

Далее проведен корреляционный анализ зависимости между температурным показателем, мольными соотношениями и выходом продукта. Температурные показатели оценивали при стандартных условиях для двух выявленных растворителей (56 °С – ацетон; 189 °С – диметилсульфоксид). Мольные соотношения рассматривали в двух вариациях (1:1 и 1:1,5) по изменению количества исходного гидразина, согласно анализу литературных данных по реакциям конденсации [28, 29] и предварительно рассчитав неэффективность двойного увеличения какого-либо из реагентов. Результаты анализа представлены на рис. 1.

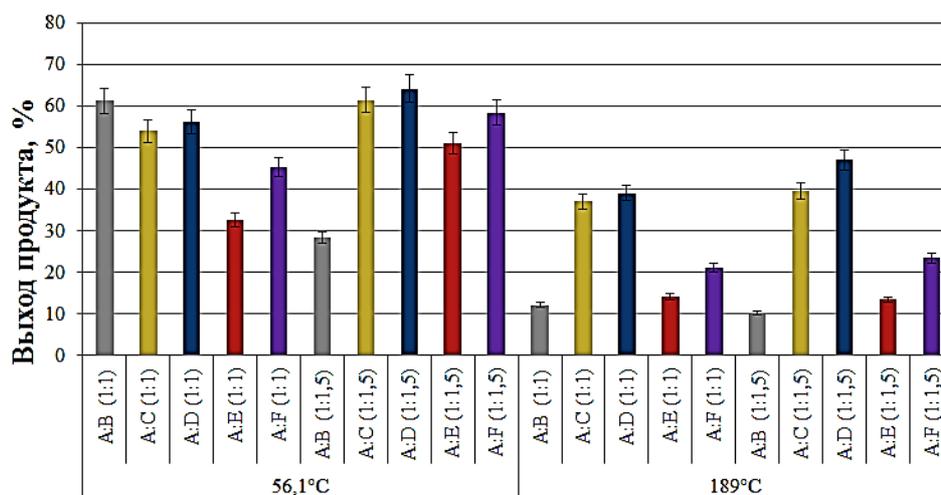


Рис. 1. Данные зависимости выхода продукта целевых гидразонопропилпроизводных тиетанилированного 6-метилурацила от температуры и мольных соотношений исходных реагентов. Все значения статистически достоверны и значимы ($p < 0,05$). Вертикальные планки указывают (95 % CI)

Анализ зависимости выхода продуктов от температуры и мольных соотношений реагентов показал, что реакция гидразин гидрата (*B*) с 6-метил-1-(2-оксопропил)-3-(тиетан-3-ил)урацилом (*A*) наиболее эффективно протекает ($h = 61,32\%$ [58,79–63,85]) в среде ацетона при температуре 56 °С в мольном соотношении 1:1. Остальные гидразины также показали высокий выход продукта (*C* – 61,49 % [58,96–64,02]; *D* – 64,25 % [61,72–66,78]; *E* – 51,14 % [48,61–53,67]; *F* – 58,49 % [55,96–61,02]) в среде ацетона при аналогичной температуре, но в мольном соотношении 1:1,5.

Оптимальное время синтеза исследуемых гидразинопропилпроизводных устанавливали с помощью ТСХ. Каждые 15 мин осуществляли анализ реакционной смеси для каждой реакции. Таким образом, время синтеза (с сохранением выявленных мольных соотношений и температурного показателя) составило от 150 до 210 мин в зависимости от структуры гидразинового компонента (с переходом от алифатических к ароматическим и гетероциклическим структурам время синтеза увеличивается).

Определение наиболее эффективного катализатора процесса конденсации оксопропилпроизводных 6-метилурацила с гидразинами представлено в табл. 2.

Таблица 2

Анализ выхода продукта реакции синтеза гидразинопропилпроизводных 6-метилурацила в зависимости от типа жидкого катализирующего агента (объем катализатора 1 мл)

Катализирующий агент	Средний выход продукта, % [95 % CI]				
	Подобранные условия				
	<i>A</i> : <i>B</i> 1:1 T = 56,1 °C; t = 150 мин	<i>A</i> : <i>C</i> 1:1,5 T = 56,1 °C; t = 180 мин	<i>A</i> : <i>D</i> 1:1,5 T = 56,1 °C; t = 210 мин	<i>A</i> : <i>E</i> 1:1,5 T = 56,1 °C; t = 195 мин	<i>A</i> : <i>F</i> 1:1,5 T = 56,1 °C; t = 150 мин
HCOOH (конц.)	34,46* [#] [31,75–37,17]	47,38* [#] [45,07–49,69]	23,99* [#] [21,61–26,37]	31,91* [#] [29,48–34,34]	26,25* [#] [23,82–28,68]
CH ₃ COOH (конц.)	64,35* [#] [62,09–66,61]	62,81* [#] [60,55–65,07]	65,12* [#] [62,86–67,38]	54,20* [#] [51,89–56,61]	61,24* [#] [57,46–65,02]
HCl (конц.)	46,12* [#] [43,41–48,83]	26,74* [#] [24,36–29,12]	10,41* [#] [8,00–12,82]	16,55* [#] [14,12–18,98]	29,27* [#] [26,81–31,73]
H ₂ SO ₄ (конц.)	11,02* [#] [8,71–13,33]	51,38* [#] [49,00–53,76]	45,13* [#] [42,72–47,54]	51,03* [#] [48,60–53,46]	59,14* [#] [57,46–65,02]

Примечание. * – вертикальные значения статистически достоверны ($p < 0,05$); # – горизонтальные значения статистически достоверны ($p_1 < 0,05$); T – температура; t – время. CH₃COOH (конц.) – уксусная кислота 96 % pure (NeoFroxx GmbH, Германия); HCOOH (конц.) – муравьиная кислота, 99 % (Acros Organics, Бельгия), HCl (конц.) – соляная кислота дымящая 37 %, для молекулярной биологии (NeoFroxx GmbH, Германия), H₂SO₄ (конц.) – серная кислота 95–97 %, ч. д. а. (NeoFroxx GmbH, Германия).

Анализ данных по определению катализатора (см. табл. 2) четко показал, что наиболее эффективным каталитическим агентом является ледяная уксусная кислота (уксусная кислота 96 % pure). Однако стоит отметить, что увеличение полярности гидразинов увеличивает выход продукта при использовании серной кислоты (серная кислота 95–97 %, ч. д. а). Так для вещества *B* выход продукта составляет 11,02 % [8,71–13,33], тогда как для карбонилсодержащих алифатических, ароматических и гетероциклических гидразинов выход в среднем составил 54,88 % [53,40–56,36].

Таким образом, на основе анализа основных показателей реакции конденсации оксопропилпроизводных 6-метилурацила с гидразинами различной природы можно получить четкие схемы химической модификации соединений на базе урацила с получением значительного количества гидразинопроизводных (рис. 2).

Таким образом, в результате исследования был синтезирован новый ряд гидразинопропилпроизводных тиетанил-6-метилурацила. Заметим, что в спектрах ЯМР ¹H регистрировались характерные уширенные синглеты -NH группы (исключение соединение *G*) кроме характерных сигналов пиримидиновой и тиетановой системы, синглеты метильных групп, что подтверждает формирование гидразиновой системы (соединение *H* – 10,07 м. д.; соединение *I* – 10,81 м. д.; соединение *J* – 10,11 м. д.; соединение *K* – 12,01 м. д.). Для соединения *H* дополнительно регистрировался синглет -NH₂ группы в семикарбазоновом фрагменте (7,15 м. д.). Также на спектрах ЯМР

^{13}C ($^1\text{H DEPT-135}$) для всех соединений (включая соединение *G*) регистрировались дополнительные пики $-\text{C}=\text{N}$ связи (154,9 м. д. [151,62–158,18]) и наблюдалось исчезновение пика связи $-\text{C}=\text{O}$ в исходной оксопропильной системе (202,8 м. д.).

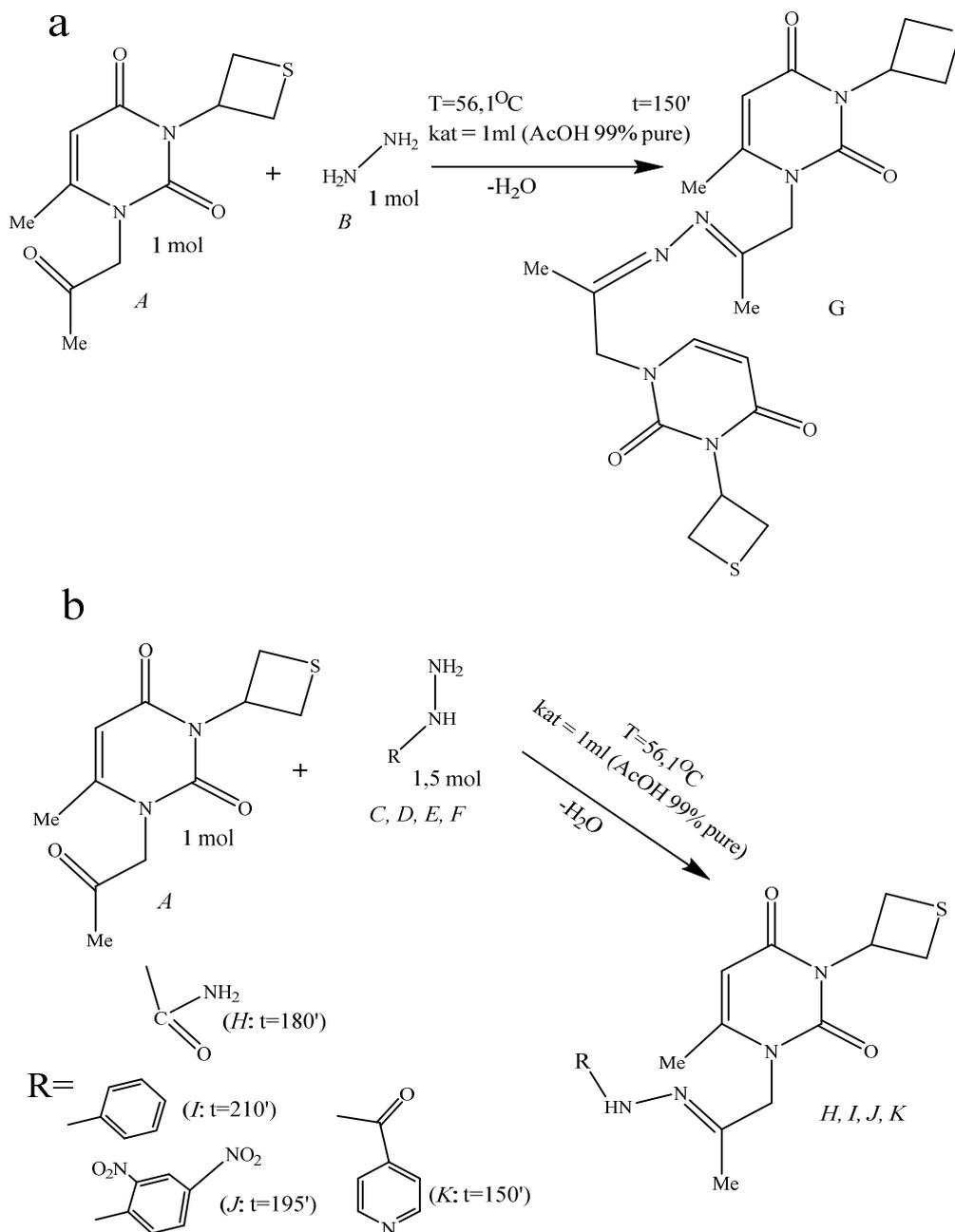


Рис. 2. Схемы синтеза гидразонопроизводных 6-метил-1-(2-оксопропил)-3-(тиетан-3-ил)урацила (а – синтез с гидразин гидратом (*B*), б – синтез с семикарбазидом (*C*), фенилгидразином (*D*), 2,4-динитрофенилгидразином (*E*), изониазидом (*F*))

Анализ *in silico* на платформе Way2Drag для синтезированных гидразонопропилпроизводных показал, что данные соединения могут проявлять биологическую активность с вероятностью до 80–90 %. Исходя из этого, нами, дополнительно, определена биодоступность данного ряда соединений. Данные ROC-анализа биодоступности представлены на рис. 3 (ROC-анализ проводили с учетом данных титрования всех соединений каждые 3 мин в течение 15 мин).

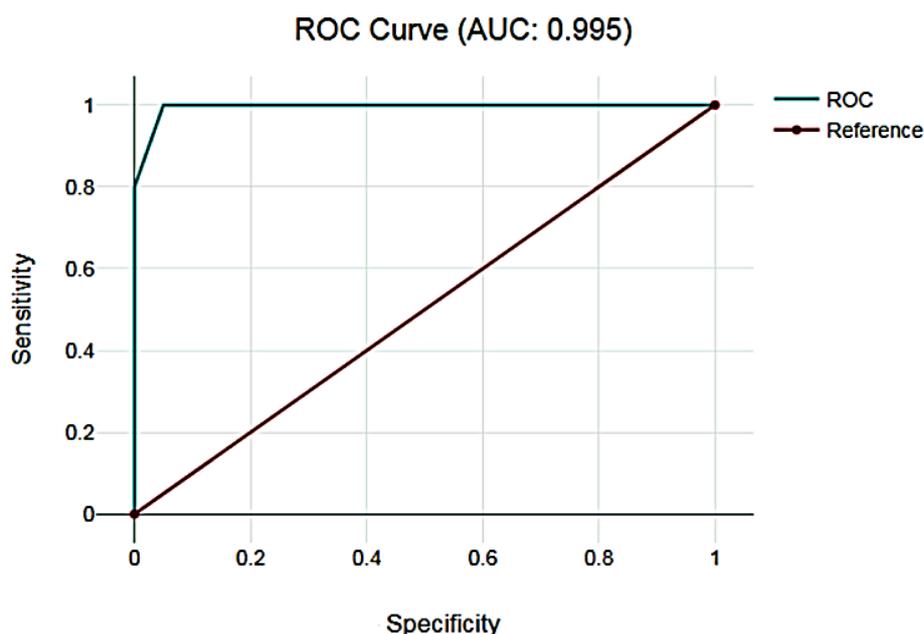


Рис. 3. ROC-кривая корреляции изменения концентрации действующего вещества во времени. ROC – показывает ROC-кривую; Reference – линия тренда; Sensitivity – чувствительность; Specificity – специфичность; AUC – демонстрирует значение площади под кривой

Из данных рис. 3 можно четко утверждать, что в течение 15 мин концентрация всех исследуемых веществ в модельной системе плазмы крови значительно возрастает, что подтверждает высокую биодоступность данных соединений. Выявленная закономерность открывает широкие перспективы исследования данных соединений как парентеральных препаратов. Однако стоит отметить, что полученные гидразонопропилпроизводные практически нерастворимы в воде, которая является базовой составляющей всех компонентов внутренней среды организма, что в свою очередь определяет спектр научных исследований направленных на поиск наименее токсичного растворителя данных соединений и дальнейшего изучения биологических эффектов, проявляемых данными веществами.

Заключение

В ходе исследования нами впервые синтезирован ряд новых гидразонопропилпроизводных тиетанилированного 6-метилурацила, имеющих высокую биодоступность и обладающих, с высокой долей вероятности, определенным спектром биологических эффектов.

В заключении отметим, что практическая значимость подобной области исследований обусловлена ее широким применением в различных направлениях, от разработки новых лекарственных препаратов до создания функциональных материалов. Модифицированные азотистые основания находят применение для создания самособирающихся структур и наноматериалов. Кроме того, могут использоваться в качестве «строительных блоков» для сборки сложных молекулярных архитектур с заданными свойствами, а условия синтеза играют решающую роль, определяя успех и эффективность каждой реакции.

Список источников

1. *Popiolek L.* // Biomed Pharmacother. 2023. No. 163. P. 114853. DOI: 10.1016/j.biopha.2023.114853.
2. *Demir Y., Tokali F.S., Kalay E. et al.* // Mol Divers. 2023. V. 27, No. 4. P. 1713. DOI: 10.1007/s11030-022-10526-1.
3. *Maeda K., Hisaka A., Ito K. et al.* // Drug Metab Pharmacokinet. 2021. No. 41. P. 100414. DOI: 10.1016/j.dmpk.2021.100414.
4. *Marchenkova L.A., Safdari A., Uspenskaya E.V.* // RUDN Journal of Medicine. 2024. V. 28, No. 4. P. 537. DOI: 10.22363/2313-0245-2024-28-4-537-547.

5. Нестеренко В.Г., Болгарин Р.Н., Рудой Б.А. и др. // Разработка и регистрация лекарственных средств. 2021. Т. 10, № 3. С. 55. DOI: 10.33380/2305-2066-2021-10-3-55-69.
6. Еришов А.Ю., Мартыненко А.А., Лагода И.В. и др. // Журнал общей химии. 2022. Т. 92, № 5. С. 788. DOI: 10.31857/S0044460X22050146.
7. Беляева Э.Р., Мясоедова Ю.В., Ишмуратова Н.М. и др. // Биоорганическая химия. 2022. Т. 48, № 6. С. 648. DOI: 10.31857/S0132342322060082.
8. Chen G., Zhu L., Xia Y. et al. // Comb Chem High Throughput Screen. 2022. V. 25, No. 6. P. 1031. DOI: 10.2174/1386207324666210324145627.
9. Епишина, М. А., Куликов А.С., Феритат Л.Л. // Журнал общей химии. 2023. Т. 93, № 11. С. 1643. DOI: 10.31857/S0044460X2311001X.
10. Nakobyan R.M., Kharatyan L.A., Hayotsyan S.S. et al. // ChemChemTech. 2024. V. 67, No. 7. P. 28. DOI: 10.6060/ivkkt.20246707.7068.
11. Yang G.Y., Dai J.M., Li Z.J. et al. // Arch Pharm Res. 2022. V. 45, No. 8. P. 572. DOI: 10.1007/s12272-022-01399-x.
12. Чарушин В.Н., Вербицкий Е.В., Чупахин О.Н. и др. // Успехи химии. 2024. Т. 93, № 7. С. RCR5125. DOI: 10.59761/RCR5125.
13. Melfi F., Carradori S., Angeli A. et al. // Expert Opin Drug Discov. 2023. V. 18, No. 8. P.851. DOI: 10.1080/17460441.2023.2226860.
14. Антипин И.С., Алфимов М.В., Арсланов В.В. и др. // Успехи химии. 2021. Т. 90, № 8. С. 895. DOI: 10.1070/RCR5011?locatt=label:RUSSIAN.
15. Möller G., Temml V., Cala Peralta A. et al. // Metabolites. 2022. V. 12, No. 2. P. 99. DOI: 10.3390/metabo12020099.
16. Wainberg Z.A., Bekaii-Saab T., Boland P.M. et al. // Eur J Cancer. 2021. No. 151. P. 14. DOI: 10.1016/j.ejca.2021.03.028.
17. García-Alfonso P., Muñoz Martín A.J., Ortega Morán L. et al. // Ther Adv Med Oncol. 2021. No. 13. P. 17588359211009001. DOI: 10.1177/17588359211009001.
18. Мельников А.С., Мещерякова С.А., Самородов А.В. // Медицинский вестник Башкортостана. 2024. Т. 19, № 3 (111). С. 43. EDN: LQTEQH.
19. Мельников А.С., Мещерякова С.А., Виноградова Ю.И. и др. // Медико-фармацевтический журнал Пульс. 2024. Т. 26, № 2. С. 104. DOI: 10.26787/nydha-2686-6838-2024-26-2-104-109.
20. Шумадалова А.В., Мещерякова С.А., Катаев В.А. и др. // Медицинский вестник Башкортостана. 2023. Т. 18, № 6(108). С. 45. EDN: PZNAXB.
21. Катаев В.А., Мещерякова С.А., Лазарев В.В. и др. // Журнал органической химии. 2013. Т. 49, № 5. С. 760. EDN: PZEqWR.
22. Мельников, А.С., Мещерякова С.А., Никушина М.С. // Проблемы внедрения инновационных научных решений: сборник статей международной научной конференции. 2023. С. 18. EDN: IXOXMS.
23. ГОСТ 33034-2014. Методы испытаний химической продукции, представляющей опасность для окружающей среды. Растворимость в воде. URL: <https://internet-law.ru/gosts/gost/58568> (дата обращения: 29.04.2025).
24. Государственная фармакопея Российской Федерации XIV. 1.2.1. Методы физического и физико-химического анализа. ОФС.1.2.1.0005.15. URL: <https://pharmacopoeia.regmed.ru/pharmacopoeia/izdanie-14/1-2/1-2-1/rastvorimost/> (дата обращения 29.04.2025).
25. Kishner N // J. Russ. Phys. Chem. 1911. V. 43. P. 582.
26. Wolff L. // Justus Liebig's Annalen der Chemie. 1912. No. 394. P. 86. DOI: 10.1002/jlac.19123940107.
27. Харькова О.А., Гржибовский А.М. // Экология человека. 2014. № 4. С. 60. EDN: SBKRJJ.
28. Кобелевская В.А., Зинченко С.В., Попов А.В. // Журнал органической химии. 2023. Т. 59, № 6. С. 772. DOI: 10.31857/S0514749223060058.
29. Агарков А.С., Коноров Г.В., Нефедова А.А. и др. // Бутлеровские сообщения. 2021. Т. 68, № 10. С. 122. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/21-68-10-122.

Мельников Александр Сергеевич – кандидат фармацевтических наук, доцент кафедры общей химии, Башкирский государственный медицинский университет Министерства здравоохранения Российской Федерации, Уфа, Россия. E-mail: melnikus@yandex.ru

Мещерякова Светлана Алексеевна – доктор фармацевтических наук, профессор, заведующий кафедрой общей химии, Башкирский государственный медицинский университет Министерства здравоохранения Российской Федерации, Уфа, Россия. E-mail: chemistry@bashgmu.ru

Мунасипова Диана Айдаровна – кандидат химических наук, доцент кафедры общей химии, Башкирский государственный медицинский университет Министерства здравоохранения Российской Федерации, Уфа, Россия. E-mail: chemistry@bashgmu.ru

Статья поступила в редакцию 13 мая 2025 г.

The article was submitted 13 May 2025.

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

**В.К. Киндоп¹, А.В. Беспалов¹, В.В. Доценко^{1✉}, А.К. Смирнова¹,
В.В. Шраменко¹, В.В. Шарутин²**

¹ Кубанский государственный университет, Краснодар, Россия

² Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия

✉ victor_dotsenko_@mail.ru

Аннотация. Фенацилбромид взаимодействует с тиоцианатом калия в ацетоне с образованием фенацилтиоцианата (**1**), строение которого детально изучено методом рентгеноструктурного анализа (РСА). РСА проводили на дифрактометре D8 Quest фирмы Bruker (MoK α -излучение, $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$, графитовый монохроматор) при 293,15 К. Данные РСА: [(**1**) C₉H₇NOS, $M = 177,22$; моноклинная сингония, пр. гр. $P2_1/c$; размер кристалла $0,59 \times 0,29 \times 0,18 \text{ мм}$; 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 : $7,6\text{--}41,2^\circ$; $-10 \leq h \leq 10$, $-5 \leq k \leq 5$, $-14 \leq l \leq 15$; 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-оксоиндолин-3-илиден)-2-фенилэтан-1-тиолат триэтиламония (**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. Kindop¹, A.V. Bepalov¹, V.V. Dotsenko^{1✉}, A.K. Smirnova¹,
V.V. Shramenko¹, V.V. Sharutin²**

¹ Kuban State University, Krasnodar, Russia

² South Ural State University, Chelyabinsk, Russia

✉ 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 α radiation, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, graphite monochromator) at 293.15 K. The X-ray diffraction data: [(**1**) C₉H₇NOS, $M = 177.22$; monoclinic system, space group $P2_1/c$;

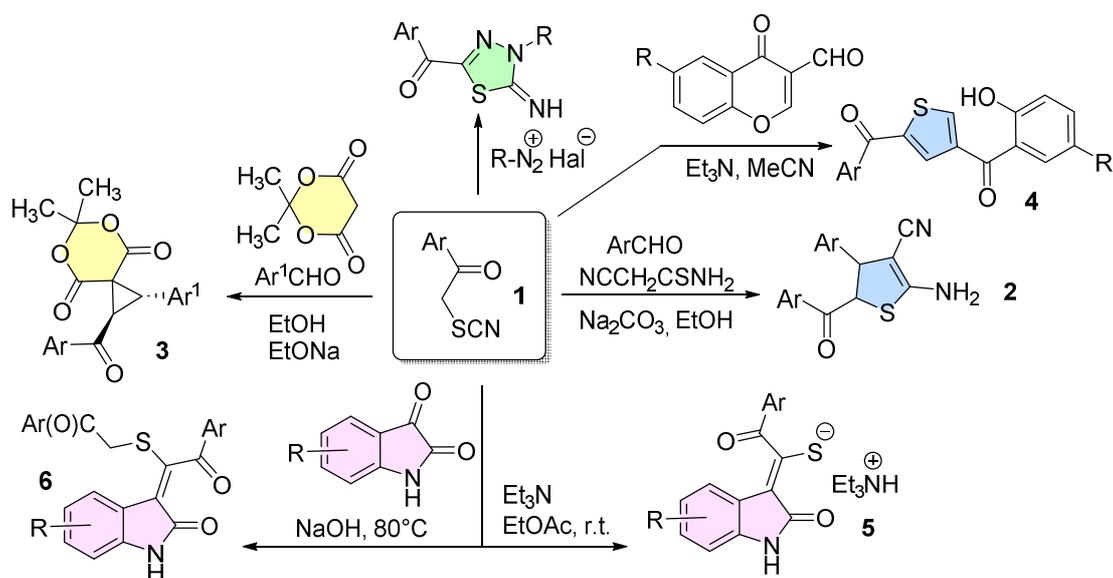
crystal size $0.59 \times 0.29 \times 0.18$ mm; cell parameters: $a = 10.922(19)$ Å, $b = 5.600(8)$ Å, $c = 15.18(2)$ Å; $\beta = 105.62(5)^\circ$, $V = 894(2)$ Å³, $Z = 4$; $\rho_{\text{calc}} = 1.316$ g/cm³; $\mu = 0.310$ mm⁻¹; $F(000) = 368.0$; collection area for 2θ : $7.6\text{--}41.2^\circ$; $-10 \leq h \leq 10$, $-5 \leq k \leq 5$, $-14 \leq l \leq 15$; total reflections 5869; independent reflections 909 ($R_{\text{int}} = 0.0593$); $GOOF = 1.047$; R -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 triethylaminum 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., Bepalov 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

α -Роданокетоны (α -тиоцианатокетоны) обладают несколькими активными реакционными центрами, что делает эти соединения привлекательными агентами для тонкого органического синтеза [1,2]. Чаще всего роданокетонные соединения используются как электрофильные субстраты, которые под действием малонитрила, аминов, гидразинов, восстановителей и проч. превращаются в производные тиазола или 1,3-оксатиолана (например, [3–6]). Намного менее изучено применение α -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-формилхромоном недавно были получены 2,4-ди(ароил)тиофены **4** [13], а в реакции с изатином получены 1-(2-оксоиндолин-3-илиден)-2-ароилэтанттиолаты **5** [14] либо родственные им сульфиды **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) α -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 °С. Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, ДМСО- d_6 , δ , м.д., $J/\text{Гц}$): 5,12 с (2H, CH_2); 7,55–7,58 м (2H, H Ph); 7,69–7,73 м (1H, H Ph); 8,01 д.д (2H, $^3J = 8,3$ Гц, $^4J = 1,2$ Гц, H Ph). Спектр ЯМР ^{13}C DEPTQ (101 МГц, ДМСО- d_6 , δ , м. д.): 41,8 (CH_2), 112,9 ($\text{SC}\equiv\text{N}$), 128,6* (C^3H C^5H Ph), 129,0* (C^2H C^6H Ph), 134,28 (C^1 Ph), 134,31* (C^4H Ph), 192,3 ($\text{C}=\text{O}$). *Сигналы в противофазе. ИК спектр, ν , см^{-1} : 2156 ($\text{S}-\text{C}\equiv\text{N}$); 1672 ($\text{C}=\text{O}$); 1575 (Ar). $\text{C}_9\text{H}_7\text{NOS}$. Вычислено, %: С 61,00, Н 3,98, N 7,90. Найдено, %: С 60,82; Н 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) α -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 °С. 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 ^1H (ДМСО- d_6 , δ , м.д., $J/\text{Гц}$): 1,13 (т, 9 H, 3 NCH_2CH_3 , $^3J = 7,1$); 3,03 (кв, 6 H, 3 NCH_2CH_3 , $^3J = 7,1$); 6,68 (д, 1 H, H Ar, $^3J = 7,1$); 6,80–6,84 (м, 1 H, H-Ar); 6,91–6,94 (м, 1 H, H-Ar); 7,34–7,44 (м, 3 H, 3 H-Ar); 7,78 (д, 2 H, H^2 H^6 Ph, $^3J = 7,2$); 8,74 (д, 1 H, H Ar, $^3J = 7,1$); 9,56 (уш.с, 1 H, NH). Спектр ЯМР ^{13}C DEPTQ (ДМСО- d_6 , δ , м.д., $J/\text{Гц}$): 8,8* (3 NCH_2CH_3); 45,7 (3 NCH_2CH_3); 107,4* (C^7H индол); 116,8 ($=\text{C}-\text{S}$); 119,4* (C^5H индол); 120,4* (C^6H индол); 123,2* (C^4H индол); 127,1 (C^{3a} индол); 127,7* (C^3H C^5H Ph); 129,1* (C^2H C^6H Ph); 131,2* (C^4H Ph); 136,8 (C^{7a} индол); 139,0 (C^1 Ph); 166,5 ($\text{C}=\text{O}$ индол); 184,0 (C^3 индол); 192,8 ($\text{C}=\text{O}$). *Сигнал в противофазе.

ИК-спектры соединений записывали на ИК-спектрометре Bruker Vertex 70 в режиме НПВО в области 4000–400 см^{-1} .

Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C регистрировали на приборе Bruker Avance III HD 400MHz (400,17 и 100,63 МГц соответственно) в растворе ДМСО- d_6 . 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 ($\lambda_{\text{макс}} = 254$ 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 (MoK α -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 ($U_{\text{изо}}(\text{H}) = 1,2U_{\text{экви}}(\text{C})$). 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 ₉ H ₇ NOS
<i>M</i>	177,22
Сингония	Моноклиная
Пространственная группа	<i>P</i> 2 ₁ / <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 ³	894(2)
<i>Z</i>	4
ρ _{выч.} , г/см ³	1,316
μ, мм ⁻¹	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
Число независимых рефлексов	909
<i>R</i> _{int}	0,0593
GOOF	1,047
Число параметров	109
<i>R</i> -факторы по <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	<i>R</i> ₁ = 0,0391, <i>wR</i> ₂ = 0,0737
<i>R</i> -факторы по всем рефлексам	<i>R</i> ₁ = 0,0657, <i>wR</i> ₂ = 0,0833
Остаточная электронная плотность (max/min), e/Å ³	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 фенацил тиоцианата **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-дихлорфеноксиуксусной кислоты (2,4-Д) в концентрации 10^{-3} % в расчёте получения 40–60 % ингибирования роста гипокотиле. После гербицидного воздействия проростки промывают водой и помещали в раствор испытываемого на тиолате **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 °С. Температура растворов и промывной воды 28 °С. 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 гипокотиле 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

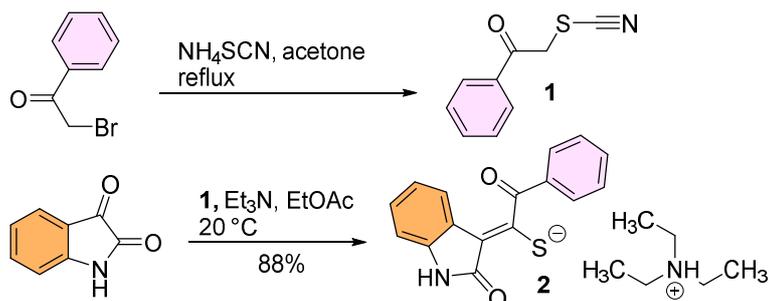
Антидотная активность 2-оксо-1-(2-оксоиндолин-3-илиден)-2-фенилэтан-1-тиолата триэтиламмония (**2**) к гербициду 2,4-Д на проростках подсолнечника сорта Мастер

Препарат	Концентрация, %	Длина гипокотиле		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 2	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]. Препаративно наиболее удобным представляется подход, основанный на нуклеофильном замещении атома галогена на тиоцианатную группу в реакции α -галогенкетон 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 метиле, горячих спиртах, ДМСО, ДМФА, этилацетате, нерастворимых в воде и петролейном эфире. Общий вид молекулы **1** (данные РСА) представлен на рис. 1.

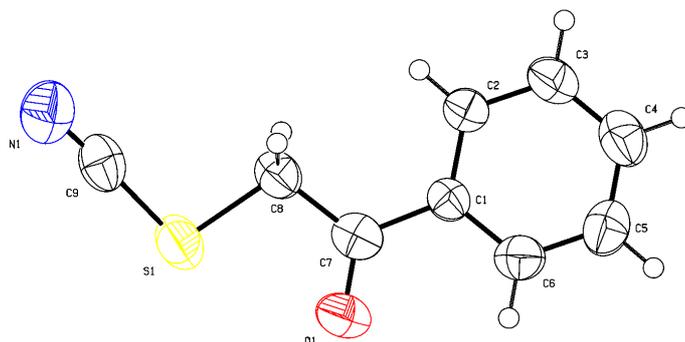


Рис. 1. Общий вид молекулы **1**

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

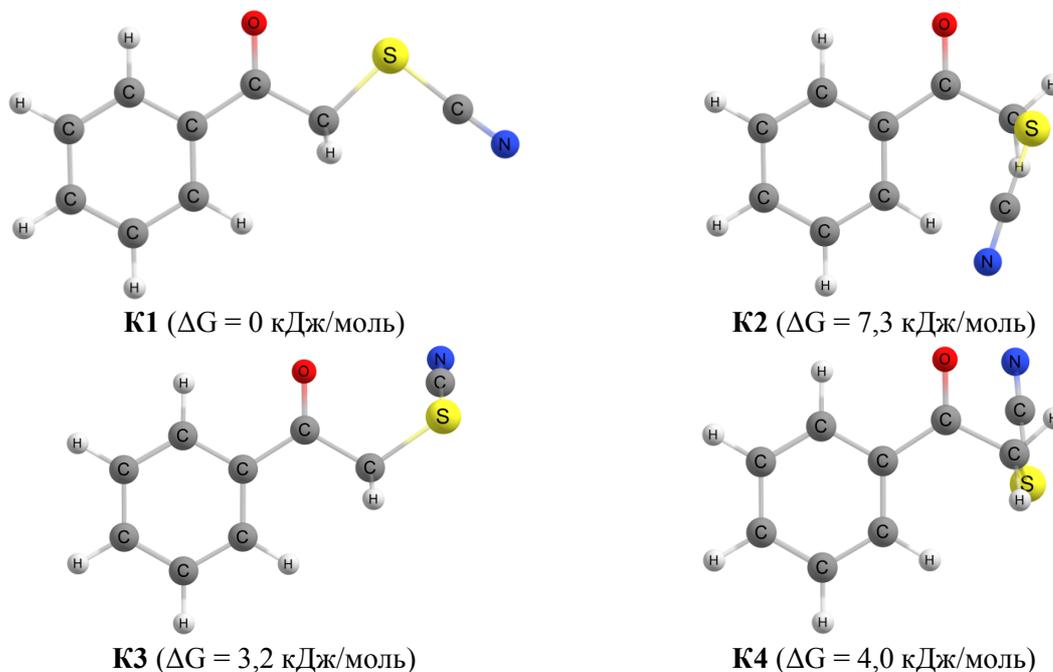


Рис. 2. Оптимизированные молекулярные структуры наиболее устойчивых конформеров фенацилтиоцианата (**1**). Расчет на уровне B3LYP-D4/def2-TZVP с использованием модели CPCM для учета влияния растворителя (ацетон)

По данным расчетов, наиболее устойчивым в среде ацетона является конформер **К1**, 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 **К1**, **К3** и **К4** 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 (МАРЕ) 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, см ⁻¹	Расчетные полосы поглощения, см ⁻¹		Отнесение
	без коэффициента	с коэффициентом*	
3057	3207	3102	ν C-H _{Ar}
3038	3191	3087	
2985	3112	3010	ν _{as} CH ₂
2939	3063	2963	ν _s CH ₂
2156	2260	2186	ν C≡N
1672	1740	1683	ν C=O
1593	1643	1589	ν C=C _{Ar}
1578	1623	1570	
1448	1487	1438	
1379	1446	1399	
1325	1345	1301	скелетные
1296	1314	1271	ω CH ₂
1200	1218	1178	δ _{пл.} C-H _{Ar}
1136	1149	1111	τ CH ₂
997	1012	979	скелетные
885	909	879	ρ CH ₂
756	770	745	δ _{внепл.} C-H _{Ar}
687	702	679	νC-S
629	645	624	скелетные
557	576	557	δCO
415	444	429	δSCN
МАРЕ, %	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 антидотную активность в отношении гербицида 2,4-Д. Известно, что гербицид 2,4-Д (2,4-дихлорфеноксиуксусная 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 антидоты гербицидов (herbicide safeners). После обнаружения Отто Хоффманом в начале 1960-х антидотного эффекта некоторых соединений в отношении гербицида барбан [31] и по текущий момент (обзорные работы см. [32–34]) антидоты гербицидов широко используются в агрохимической практике.

Нами была изучена антидотная 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 антидотный 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 антитоксической активности 2-оксо-1-(2-оксоиндолин-3-илиден)-2-фенилэтан-1-тиолат триэтиламмония **2** суммированы в табл. 3.

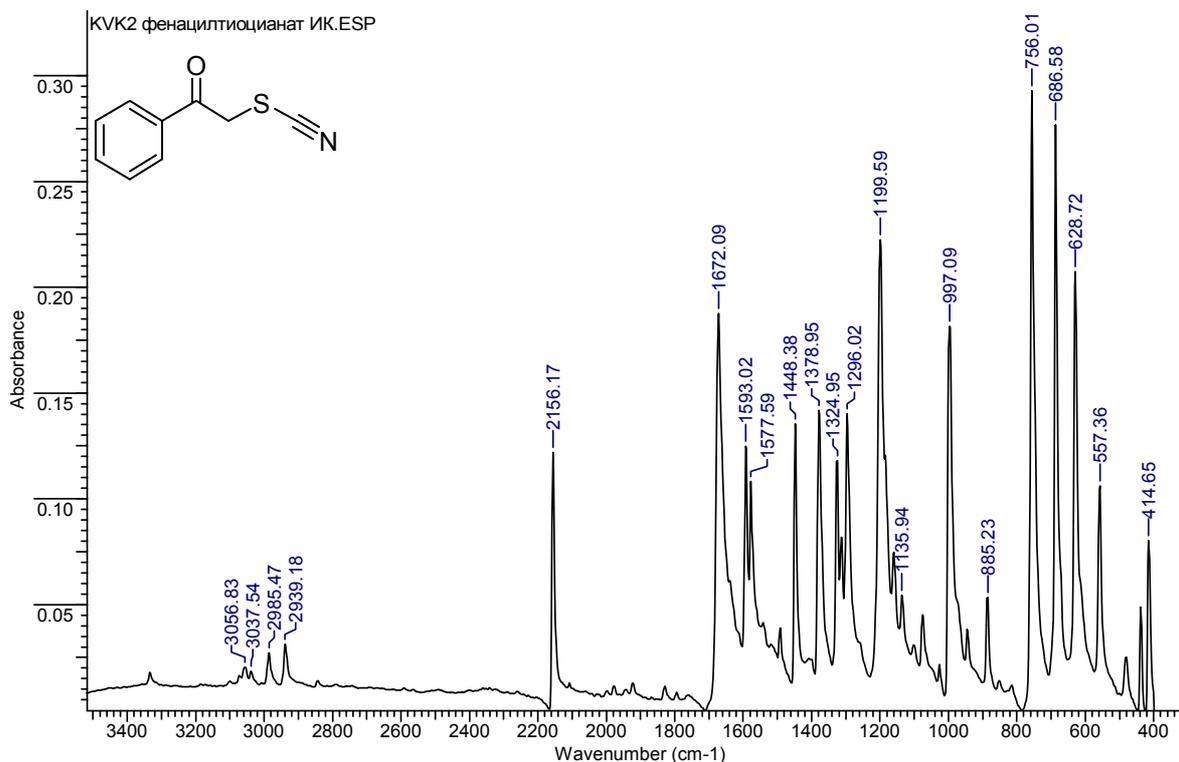


Рис. 3. Экспериментальный ИК-спектр фенацилтиоцианата **1**

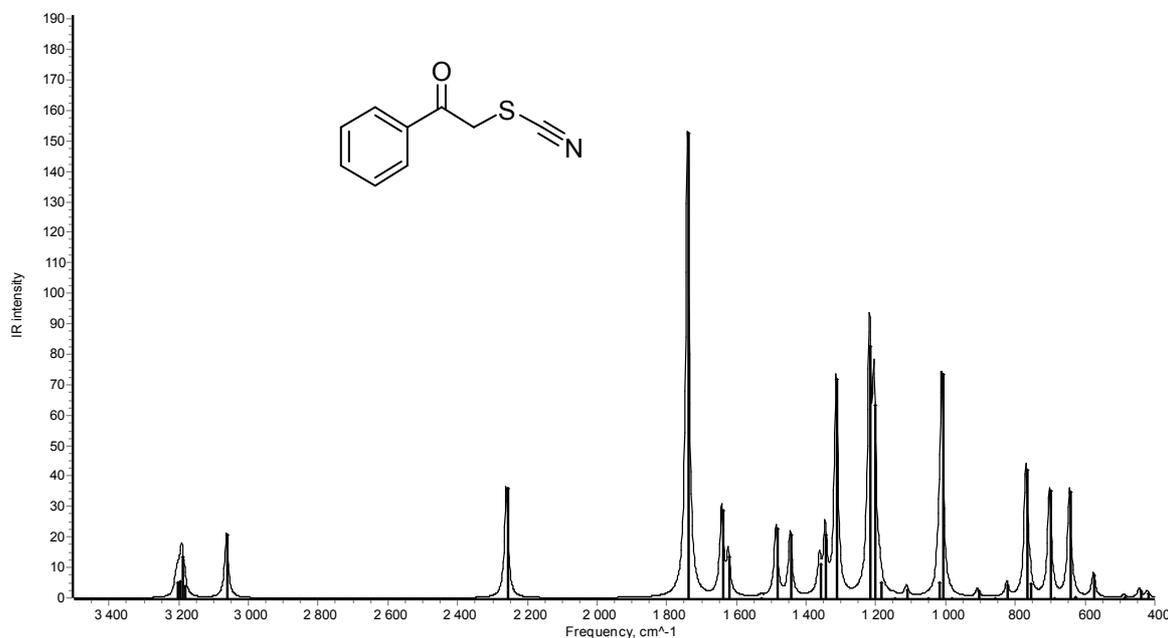


Рис. 4. Рассчитанный на уровне B3LYP-D4/def2-TZVP ИК-спектр фенацилтиоцианата **1**

Выводы

Квантово-химическими методами и РСА детально исследовано строение фенацилтиоцианата (**1**), полученного реакцией фенацилбромид с тиоцианатом калия в ацетоне. Данные квантово-химического расчета оптимальной конформации фенацилтиоцианата коррелируют с данными РСА, 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., Bepalov A.V., Vashurin A.S., Aksenov N.A., Aksenova 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.

РЕАКЦИИ ГЕКСАМЕТИЛЕНТЕТРАМИНА (УРОТРОПИНА) С ЭТИЛЕНДИАМИНТЕТРАУКСУСНОЙ КИСЛОТОЙ. МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА ТРИГИДРАТА ДИАММОНИЙ ЭТИЛЕНДИАМИНТЕТРААЦЕТАТА $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{L}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$

**В.В. Семенов¹, Б.И. Петров¹✉, Т.С. Почекутова¹, Н.М. Лазарев¹,
Н.В. Золотарёва¹, Р.В. Румянцев¹, Е.Н. Разов²**

¹ Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук, Нижний Новгород, Россия

² Институт проблем машиностроения Российской академии наук – филиал Федерального государственного бюджетного научного учреждения «Федеральный исследовательский центр Институт прикладной физики РАН», Нижний Новгород, Россия

✉ bip@iomc.ras.ru

Аннотация. Взаимодействие этилендиаминтетрауксусной кислоты (H_4L , ЭДТА) с гексаметилентетрамином $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$ (ГМТА) в водной среде приводит к образованию моногидрата гексаметилентетраминий этилендиаминтетраацетата $[(\text{CH}_2)_6\text{N}_4\text{H}]^+(\text{H}_3\text{L})^-\cdot\text{H}_2\text{O}$ (**1**) и тригидрата диаммонийэтилендиаминтетраацетата $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{L}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**2**). Диаммонийная соль получается в реакции 2 молей водного раствора аммиака, образующегося в результате диссоциации ГМТА в водно-метаноловой среде до формальдегида и аммиака и реакцией последнего с ЭДТА с выходом после перекристаллизации 32 %. Реакция в соотношении $\text{NH}_3 : \text{H}_4\text{L}$ в соотношении 4 : 1 не приводит к образованию чистых продуктов тетра- или триаммонийных солей $(\text{NH}_4)_n\text{H}_{4-n}\text{L}\cdot m\text{H}_2\text{O}$ ($n = 3, 4$). Смесь представляет собой триаммонийную соль с непрореагировавшей кислотой. Однако, перекристаллизация из водного метанола дает чистый образец диаммонийной соли $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{L}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Строение синтезированных комплексов исследовано методами ИК-спектроскопии и элементного анализа. Строение комплекса **2** доказано методом РСА. Анализ показал, что дианион этилендиаминтетраацетата в **2** представляет собой цвиттер-ион, в котором атомы водорода расположены на атомах азота, а все четыре карбоксильные группы депротонированны. Выявлены общие закономерности по взаимодействию четырёхосновных кислот ЭДТА и ОЭДФ с ГМТА и водным аммиаком и показана аналогия протекания этих реакций. Установлено, что диаммонийные соли могут быть синтезированы напрямую из кислот и водных растворов аммиака.

Ключевые слова: гексаметилентетрамин, этилендиаминтетрауксусная кислота и ее диаммонийная соль, молекулярная структура

Благодарности. Исследования выполнены в рамках госзадания (Тема № FFSE-2023-0005 «Органические, элементоорганические и координационные соединения – компоненты материалов для современных наукоемких технологий», рег. № 123031000051-4) с использованием оборудования центра коллективного пользования «Аналитический центр ИМХ РАН» в Институте металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН при поддержке гранта Министерства образования и науки РФ «Обеспечение развития материально-технической инфраструктуры центров коллективного пользования научным оборудованием». При выполнении работы использовались приборы Центра коллективного пользования ННГУ Научно-образовательного центра «Физика твердотельных наноструктур». Эксперименты с использованием сканирующей электронной микроскопии выполнены в рамках государственного задания ИПФ РАН на проведение фундаментальных научных исследований на 2024–2026 гг. (FFUF-2024-0031, № НИОКТР 1023032800130-3-2.3.2).

Для цитирования: Реакции гексаметилентетрамина (уротропина) с этилендиаминтетрауксусной кислотой. Молекулярная структура тригидрата диаммоний этилендиаминтетраацетата $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{L}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ / В.В. Семенов, Б.И. Петров, Т.С. Почекутова и др. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2025. Т. 17, № 4. С. 81–94. DOI: 10.14529/chem250410

REACTIONS OF HEXAMETHYLENETETRAMINE (UROTROPINE) WITH ETHYLENEDIAMINETETRAACETIC ACID. MOLECULAR STRUCTURE OF DIAMMONIUM ETHYLENEDIAMINETETRAACETATE TRIHYDRATE $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{L}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$

V.V. Semenov¹, B.I. Petrov^{1✉}, T.S. Pochekutova¹, N.M. Lazarev¹,
N.V. Zolotareva¹, R.V. Rumyantsev¹, E.N. Razov²

¹ G.A. Razuvaev Institute of Organometallic Chemistry of the RAS, Nizhny Novgorod, Russia

² Institute of Mechanical Engineering Problems of the Russian Academy of Sciences – branch of the Federal State Budgetary Scientific Institution “Federal Research Center Institute of Applied Physics RAS”, Nizhny Novgorod, Russia

✉ bip@iomc.ras.ru

Abstract. The interaction of ethylenediaminetetraacetic acid (H_4L , EDTA) with hexamethylenetetramine $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$ (HMTA) in aqueous medium leads to formation of hexamethylenetetraminium ethylenediaminetetraacetate monohydrate $[(\text{CH}_2)_6\text{N}_4\text{H}]^+(\text{H}_3\text{L})\cdot\text{H}_2\text{O}$ (**1**) and diammonium ethylenediaminetetraacetate trihydrate $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{L}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**2**). The diammonium salt is obtained by reaction of 2 moles of aqueous ammonia solution formed by dissociation of HMTA in aqueous methanol medium to formaldehyde and ammonia and reaction of the latter with EDTA, yielding 32% after recrystallization. The reaction with the ratio $\text{NH}_3 : \text{H}_4\text{L}$ equaling 4 : 1 does not lead to formation of pure products of tetra- or triammonium salts $(\text{NH}_4)_n\text{H}_{4-n}\text{L}\cdot m\text{H}_2\text{O}$ ($n = 3,4$). The mixture is a triammonium salt with an unreacted acid. However, recrystallization from aqueous methanol gives a pure sample of the diammonium salt $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{L}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$. The structure of the synthesized complexes was investigated by IR spectroscopy and elemental analysis. The structure of complex **2** was proved by the X-ray method. The analysis has shown that the dianion of ethylenediaminetetraacetate in **2** is a zwitterion in which hydrogen atoms are located on nitrogen atoms and all four carboxyl groups are deprotonated. General regularities concerning the interaction of quadruplebutyric acids EDTA and OEDP with HMTA and aqueous ammonia have been revealed, and the analogy of the course of these reactions has been shown. It is established that the diammonium salts can be synthesized directly from acids and aqueous ammonia solutions.

Keywords: hexamethylenetetramine, ethylenediaminetetraacetic acid and its diammonium salt, molecular structure

Acknowledgments. The research was carried out under the state assignment (Theme No. FFSE-2023-0005 “Organic, Organoelement and Coordination Compounds – Components of Materials for Modern Science-Intensive Technologies”, reg. No. 123031000051-4) using the equipment of the collective use center “Analytical Center of the Institute of Organometallic Chemistry of the Russian Academy of Sciences” at the G.A. Razuvaev Institute of Organometallic Chemistry of the Russian Academy of Sciences with the support of the grant of the Ministry of Education and Science of the Russian Federation “Ensuring the development of material and technical infrastructure of centers of collective use of scientific equipment”. The instruments of the UNN Center for Collective Use of the Scientific and Educational Center “Physics of Solid-State Nanostructures” were used in this work. Experiments using scanning electron microscopy were performed within the framework of the state assignment of IAP RAS for fundamental scientific research for 2024-2026 (FFUF-2024-0031, No. NIOCTR 1023032800130-3-2.3.2).

For citation: Semenov V.V., Petrov B.I., Pochekutova T.S., Lazarev N.M., Zolotareva N.V., Rumyantsev R.V., Razov E.N. Reactions of hexamethylenetetramine (urotropine) with ethylenediaminetetraacetic acid. Molecular structure of diammonium ethylenediaminetetraacetate trihydrate $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{L}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chem.* 2025;17(4):81–94. (In Russ.) DOI: 10.14529/chem250410

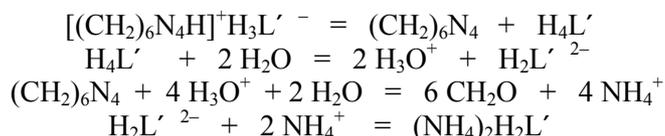
Введение

Известно, что этилендиаминтетрауксусная кислота (ЭДТА) – это органическое соединение, содержащая в своём составе как четыре карбоксильные, так и две аминогруппы. Являясь широко известным комплексом, способным образовывать хелатные соединения металлов, данная ки-

слота в первую очередь используется в промышленности для удаления металлов. К примеру, следует выделить следующие отрасли: текстильная [1], кожевенная [2–5], бумажная [6–8], лакокрасочная [9]. Кроме этого данную кислоту используют при производстве металлов [10], а также при нефтедобыче [11, 12], очистке почвы от тяжёлых металлов [13] и в газовой промышленности (ингибиторы и промоторы гидратообразования) [14–17].

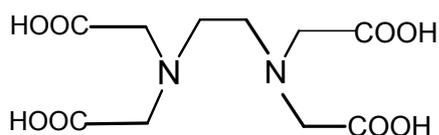
Другим направлением использования ЭДТА является медицина. Применение кислоты связано с лечением отравлений тяжёлыми металлами [18, 19]. ЭДТА имеет антимикробную [20] и антикоагулятивную активности [21]. ЭДТА также играет важную роль в стоматологии [22] и фармацевтике [23]. Этилендиаминтетрауксусная кислота используется в сельском хозяйстве. Кроме упомянутой выше фиторемедиации (очистки сточных вод, грунтов с использованием зелёных растений) ЭДТА является известным веществом для питания растений и повышения плодородия почв [24]. Существуют два основных способа подкормки растений: внесение в почву и внекорневая подкормка. Второй способ дополнительного питания растения является преимущественным, так как отсутствует риск вымывание питательных веществ из почвы, нет угнетения почвенной микрофлоры из-за побочной реакции ЭДТА или Трилона Б с находящимися в почве тяжёлым металлами и, последнее, осуществляется более быстрый отклик растения на внесенное через листья удобрения. Как правило, в качестве подкормки чаще используют динатриевую соль этилендиаминтетрауксусной кислоты (Трилон Б), которая лучше растворяется в воде, чем исходная кислота. Данная соль реагирует с нерастворимыми солями металлов и переводит их в растворимую форму, необходимую для усвоения растениями [25]. Кроме этого, добавляют различные соединения (к примеру, органические амины), которые играют роль промоторов растворимости.

В работе [26] показана возможность применения гексаметилентетрамина (ГМТА, уротропина) в качестве промотора увеличения водорастворимости (1-гидроксиэтилиден)дифосфонатов металлов $M(H_2L) \cdot 2H_2O$ (где М = марганец(II), кобальт(II) и цинк(II)). Растворимость комплексов биометаллов связана с использованием их в качестве микроудобрений, увеличивающих рост растений. ГМТА реагировал с ОЭДФ в среде метанола с образованием дигидрата гексаметилентетраминий (1-гидроксиэтилиден)дифосфоната $[(CH_2)_6N_4H]^+H_3L'^{2-} \cdot 2H_2O$. При нагревании в смеси метанола и воды соединение диссоциировало на кислоту и основание, а гексаметилентетрамин взаимодействовал с водой, давая аммиак и формальдегид, в результате кислота и аммиак генерировали диаммонийную соль (1-гидроксиэтилиден)дифосфоновой кислоты $(NH_4)_2H_2L'$:

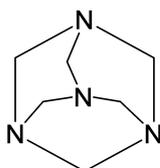


Кроме того, ранее нами были получены и охарактеризованы девять новых комплексов ЭДТА с аминами (моноэтаноламином, три(гидроксиметил)метанамином, диэтиламином, третбутиламином, триэтаноламином, гексаметилен-1,6-диамином, 2,2'-(этилендиокси)ди(этиламином), триэтилендиамин(диазабицикло-2,2,2-октаном) и тетраметилэтилендиамином) [27].

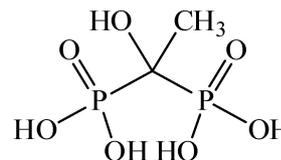
Целью настоящего исследования является изучение реакций $(CH_2)_6N_4$ (ГМТА) с этилендиаминтетрауксусной кислотой (H_4L , ЭДТА), имеющей также как и ОЭДФ четыре кислотные группы:



Этилендиаминтетрауксусная
кислота H_4L (ЭДТА)



Гексаметилентетрамин
 $(CH_2)_6N_4$ (ГМТА)



(1-Гидроксиэтилиден)
дифосфоновая кислота
 H_4L' (ОЭДФ)

В результате такое взаимодействие может привести к образованию новых индивидуальных комплексов или полимерных соединений. Кроме того, взаимодействие с протонными кислотами наряду с образованием аминиевых солей может сопровождаться разложением до аммиака и формальдегида. В водном растворе аммиак будет конкурировать с ГМТА и давать аммонийные производные $(\text{NH}_4)_n\text{H}_{4-n}\text{L}$.

Экспериментальная часть

Реакция ЭДТА с ГМТА. К суспензии 3,00 г ($1,03 \cdot 10^{-2}$ моль) ЭДТА в 30 мл H_2O приливали раствор 1,45 г ($1,03 \cdot 10^{-2}$ моль) ГМТА в 20 мл H_2O , смесь нагревали до 50°C . Через 20 мин суспензия ЭДТА растворилась. Прозрачный раствор упарили до объема 10 мл, добавили 15 мл метанола, нагрели до кипения. Из прозрачного водно-метанольного раствора при $-8 \dots -10^\circ\text{C}$ выпал осадок. Смесь фильтровали, осадок промывали метанолом, сушили в вакууме. Получили 1,50 г ($3,94 \cdot 10^{-3}$ моль, 38%) кристаллов тригидрата диаммоний этилендиаминтетраацетата $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{L} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**2**). ИК-спектр, v/cm^{-1} : 3187, 2153, 1840 пл, 1629, 1459, 1444, 1399, 1379, 1352, 1325, 1230, 1203, 1093, 1078, 1060, 976, 956, 914, 860, 801, 720, 684, 634, 571, 497. Найдено, %: С 31,17; Н 7,39; N 14,64. $\text{C}_{10}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{O}_{11}$. Вычислено, %: С 31,58, Н 7,42, N 14,73. Фильтрат упарили, остаток в виде светло-желтой мягкой массы нагрели в вакууме до 110°C . Получили 2,63 г ($5,84 \cdot 10^{-3}$ моль, 57 % гидрата гексаметилентетрааминий этилендиаминтетраацетата $[(\text{CH}_2)_6\text{N}_4\text{H}]^+\text{H}_3\text{L}^-\text{H}_2\text{O}$ (**1**) в виде застывшей белой пены, легко размалывающейся до белого порошка. ИК-спектр, v/cm^{-1} : 3175, 1918, 1665 пл, 1623, 1462, 1379, 1358, 1316, 1262, 1250, 1221, 1149, 1084, 1042, 1015, 991, 958, 905, 851, 824, 789, 717, 696, 649, 503. Найдено, %: С 42,63; Н 7,11; N 18,46. $\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{N}_6\text{O}_9$. Вычислено, %: С 42,65, Н 6,72, N 18,66.

ИК-спектры поглощения регистрировали на ИК Фурье-спектрометре ФСМ 1201 в спектральном диапазоне от 400 до 4000 cm^{-1} с разрешением 4 cm^{-1} ; число сканов 32. Образцы готовили в виде суспензии в вазелиновом масле и помещали между окнами из бромистого калия.

Элементный анализ выполнен на автоматическом элементном анализаторе Vario EL cube (Elementar Analysensysteme GmbH) в конфигурации CHNS, газ-носитель – гелий марки 6.0.

Электронная микроскопия – на сканирующем электронном микроскопе Tescan VEGA II. Микрорельеф исследовали при увеличениях от $500\times$ до $50000\times$. Съемку проводили при ускоряющем напряжении 20 кВ и рабочем расстоянии 2–8 мм, использовали детекторы вторичных электронов (SE) и обратно рассеянных электронов (BSE).

Рентгенофазовый анализ (РФА) проведён на рентгеновском дифрактометре Shimadzu XRD-7000.

Термогравиметрический анализ (ТГА) выполнен на приборе синхронного термического анализа TGA/DSC 3+ METTLER TOLEDO, скорость нагрева составляла 5 град./мин, скорость подачи азота – 20 мл/мин.

Рентгеноструктурный анализ монокристалла тригидрата диаммонийэтилендиаминтетраацетата $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{L} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**2**) проводили на автоматическом дифрактометре Rigaku OD Xcalibur (графитовый монохроматор, MoK_α -излучение, ω -сканирование, $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$) при температуре 100(2) К. Измерение и интегрирование экспериментальных наборов интенсивностей, а также учет поглощения проведены с использованием программного пакета CrysAlisPro [28]. Структура решена «dual-space» методом с использованием программы SHELXT [29]. Все неводородные атомы уточнены полноматричным МНК по F_{hkl}^2 в анизотропном приближении с помощью программного пакета SHELXTL [30]. Атомы водорода, за исключением атомов водорода воды и аммонийных катионов, а также атомов Н(1) и Н(2), помещены в геометрически рассчитанные положения и уточнены с использованием модели наездника ($U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1,2U_{\text{eq}}(\text{C})$). В свою очередь все остальные атомы водорода локализованы объективно из разностного Фурье-синтеза и уточнены в изотропном приближении. Две из трёх молекул воды разупорядочены по двум положениям с соотношением 0,82:0,18. Для уточнения разупорядоченных атомов кислорода использовалась инструкция EADP, Кроме того, геометрия атомов водорода на разупорядоченных молекулах воды фиксировалась с использованием инструкции DFIX. Соединение $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{L} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ кристаллизуется в виде бесцветных пластинок. Для РСА был выбран кристалл с размерами $0,33 \times 0,29 \times 0,09$ мм. Кристаллографические параметры и детали уточнения структуры **2** приведены в табл. 1. Структура задепонирована в КБСД (№ 2384278; <http://ccdc.cam.ac.uk/structures/>).

Таблица 1
Кристаллографические параметры и детали уточнения структуры 2

Параметр	Значение
Брутто-формула	$C_{10}H_{28}N_4O_{11}$
M	380,36
Сингония	Моноклинная
Пространственная группа	$P2_1/c$
$a, \text{Å}$	8,3593(5)
$b, \text{Å}$	28,3782(15)
$c, \text{Å}$	7,8036(6)
β , град.	109,514(7)
$V, \text{Å}^3$	1744,9(2)
Z	4
$d_{\text{calc}}, \text{г} \cdot \text{см}^{-3}$	1,448
μ , мм^{-1}	0,130
θ , град.	$2,585 < \theta < 25,026$
Число рефлексов	
измеренных	18570
независимых	3071
$c I > 2\sigma I$	2263
R_{int}	0,0540
Число уточняемых параметров	305
$S(F^2)$	1,042
$R_1 (I > 2\sigma(I))$	0,0424
wR_2 (по всем отражениям)	0,1113
Остаточная электронная плотность ($\Delta\rho_{\text{min}}/\Delta\rho_{\text{max}}$), $e \cdot \text{Å}^{-3}$	0,352/-0,292

Термическое разложение гидрата гексаметилентетраминий этилендиаминтетраацетата $[(\text{CH}_2)_6\text{N}_4\text{H}]^+\text{H}_3\text{L}^-\cdot\text{H}_2\text{O}$ (**1**). Нагревали в вакууме в трубке Шленка 0,90 г соединения **4** до температуры 255 °С. Желтый порошок при 220 °С поменял окраску на коричневую, при 250 °С потемнел, при 255 °С расплавился. Получили 0,65 г темно-коричневого остатка, быстро растворяющегося без остатка в воде, потери массы составили 28 % от первоначального веса. ИК-спектр, ν , см^{-1} : 3700–2300 ш, 1718 пл, 1677, 1632, 1313, 1215, 1149, 1093, 973, 902, 720, 702, 634. В охлаждаемом жидким азотом отрезке скопилось 0,09 г прозрачной желтоватой жидкости, ИК-спектр, ν , см^{-1} : 3700–3000 ш, 2955, 2928, 2886, 2147, 1665, 1390, 1236, 1072, 1048, 1009, 812, 684, 613, 512; ГХ-МС: 11 летучих органических соединений, среди них идентифицированы N-метилформамид, 1,2,2-триэтилпиперидин, уротропин.

Обсуждение результатов

Реакция с ЭДТА протекала только в водной среде. ГМТА хорошо растворялся в хлороформе и в метаноле, в то время как ЭДТА плохо растворяется в воде и ещё хуже в MeOH. Попытки проведения реакции в среде MeOH и CHCl_3 показали, что взаимодействия в этих растворителях не происходило. При соотношении компонентов 1:1 из реакционной смеси были выделены моногидрат гексаметилентетраминий этилендиаминтетраацетат $[(\text{CH}_2)_6\text{N}_4\text{H}]^+(\text{H}_3\text{L})^-\cdot\text{H}_2\text{O}$ (**1**) и тригидрат диаммонийэтилендиаминтетраацетат $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{L}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**2**). Соединение (**1**) умеренно растворялось в метаноле, плохо в ацетоне, ацетонитриле и хлороформе. При высыхании каплей растворов в этих растворителях на подложке формировались аналогичные сетчатые фигуры, составленные из микрокристаллов. На рис. 1а представлена микрофотография осадка, высаженного из раствора соединения **1** в ацетоне. Диаммонийная соль **2** кристаллизовалась из пересыщенного раствора в $\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}$ в виде тригидрата $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{L}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и была получена с выходом 32 %. СЭМ-изображение диаммонийной соли (рис. 1б) показывает, что соединение выпадает из раствора в виде крупных (до 0,50 мм) объемных кристаллов, на поверхности которых кристаллизуются мелкие поликристаллические частицы.

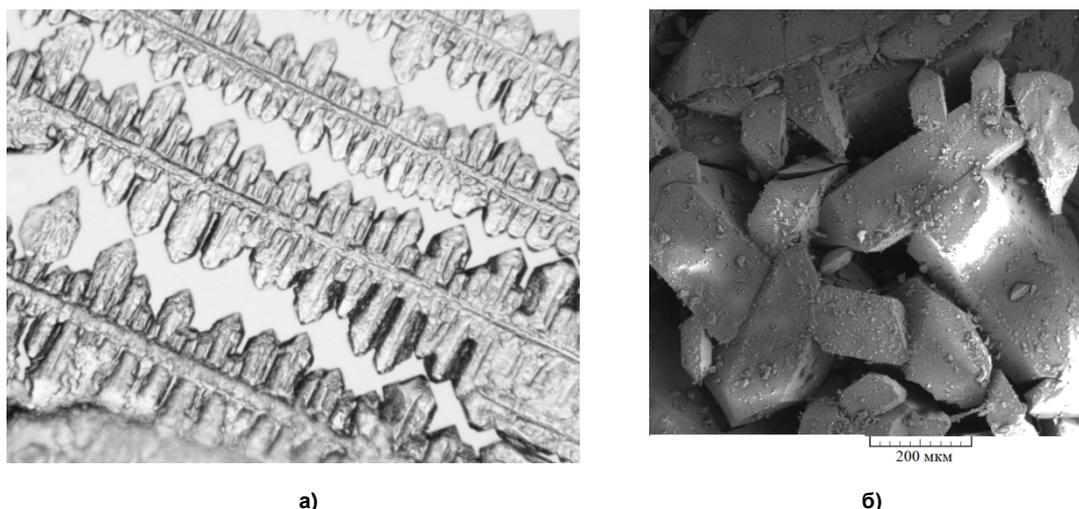


Рис. 1. Оптическое (а, увеличение $\times 100$) и СЭМ (б) изображение кристаллов моногидрата гексаметилентетраминий этилендиаминтетраацетата $[(\text{CH}_2)_6\text{N}_4\text{H}]^+(\text{H}_3\text{L})^- \cdot \text{H}_2\text{O}$ (а) и тригидрата диаммоний этилендиаминтетраацетата $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{L} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (б)

Порошковые рентгенограммы (рис. 2) свидетельствуют о том, что соединения **1** и **2** существуют в различных кристаллографических формах. Небольшая примесь аморфной фазы возможно присутствует в **1**. Мелкие частицы на крупных кристаллах представляют собой микрокристаллы соединения **2**.

На рис. 3 представлена молекулярная структура тригидрата диаммонийэтилендиаминтетраацетата $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{L} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**2**). Монокристалльный рентгеноструктурный анализ (SC-XRD) показал, что дианион этилендиаминтетраацетата в **2** представляет собой цвиттер-ион, в котором атомы водорода расположены на атомах азота, а все четыре карбоксильные группы депротонированы.

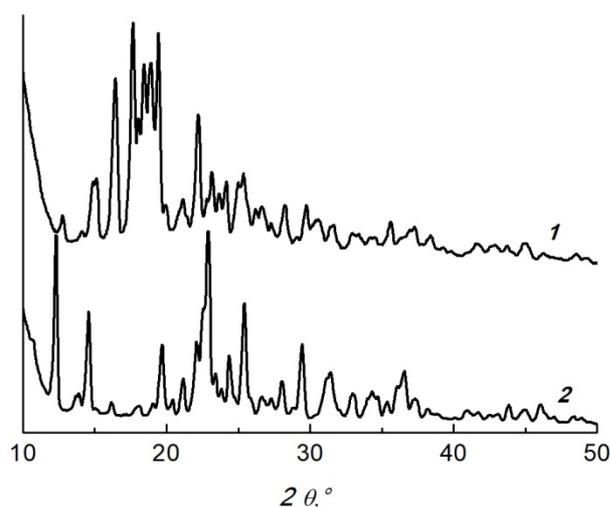


Рис. 2. Порошковые дифрактограммы моногидрата гексаметилентетраминий этилендиаминтетраацетата $[(\text{CH}_2)_6\text{N}_4\text{H}]^+\text{H}_3\text{L}^- \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**1**) и тригидрата диаммонийэтилендиаминтетраацетата $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{L} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**2**)

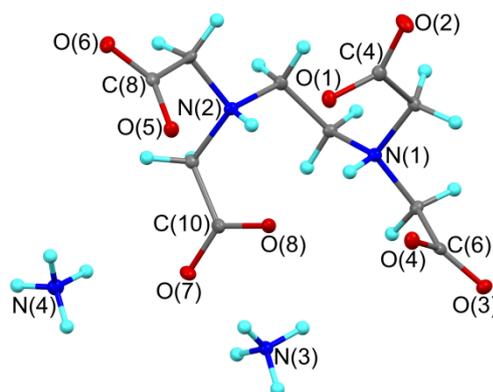


Рис. 3. Молекулярная структура тригидрата диаммонийэтилендиаминтетраацетата $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{L} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**2**). Молекулы воды не приведены для наглядности

Все расстояния C–O во всех четырёх карбоксильных группах в значительной степени выровнены между собой и варьируются в диапазоне 1,244(3)–1,262(3) Å (табл. 2). Ранее подобная геометрия дианиона этилендиаминтетраацетата наблюдалась в комплексах с двухвалентными металлами [31–32].

Таблица 2

Длины связей (Å) и углы (град) в структуре 2

Связь	Длина, Å	Угол	ω, град
O(1)-C(4)	1,247(3)	O(1)-C(4)-O(2)	126,4(2)
O(2)-C(4)	1,258(3)	O(3)-C(6)-O(4)	127,2(2)
O(3)-C(6)	1,256(3)	O(5)-C(8)-O(6)	126,8(2)
O(4)-C(6)	1,244(3)	O(7)-C(10)-O(8)	127,2(2)
O(5)-C(8)	1,251(3)	Σ∠@N(1)	657(2)
O(6)-C(8)	1,248(3)	Σ∠@N(2)	656(2)
O(7)-C(10)	1,246(3)		
O(8)-C(10)	1,262(3)		

Катионы аммония образуют короткие водородные связи с атомами кислорода карбоксильных групп и, вместе с молекулами воды, формируют в кристалле 2 3D-сеть водородных O-H...O и N-H...O связей (табл. 3).

Таблица 3

Геометрические характеристики, соответствующие N-H...O и O-H...O водородным связям в кристалле 2

D-H...O	D-H, Å	H...O, Å	D...O, Å	∠DHO, град
N(1)-H(1)...O(8)	0,90(2)	2,04(2)	2,799(2)	141(2)
N(2)-H(2)...O(1)	0,84(3)	2,11(3)	2,788(2)	137(2)
N(2)-H(2)...O(8)	0,84(3)	2,15(3)	2,641(2)	117(2)
N(3)-H(3)...O(4) \$1*	1,00(3)	1,79(3)	2,760(3)	163(2)
N(3)-H(4)...O(8) \$2	0,97(3)	1,81(3)	2,771(3)	174(2)
N(3)-H(5)...O(5) \$3	0,92(3)	2,04(3)	2,929(3)	161(2)
N(3)-H(5)...O(6) \$3	0,92(3)	2,47(3)	3,187(3)	134(2)
N(3)-H(6)...O(7)	0,86(3)	1,98(3)	2,836(3)	171(2)
N(4)-H(7)...O(1) \$1	0,91(3)	2,05(3)	2,814(3)	141(2)
N(4)-H(8)...O(5) \$1	0,88(3)	2,17(3)	2,951(3)	147(3)
N(4)-H(9)...O(3) \$2	0,91(3)	1,98(3)	2,878(3)	167(2)
N(4)-H(10)...O(3) \$4	0,95(3)	1,90(4)	2,850(3)	172(3)
O(1S)-H(1S1)...O(2) \$4	1,00(4)	1,68(4)	2,675(2)	173(3)
O(1S)-H(1S2)...O(6)	0,76(3)	2,11(4)	2,864(3)	169(4)
O(2S)-H(2S1)...O(3S) \$5	0,959(5)	2,10(3)	2,685(5)	118(2)
O(2S)-H(2S2)...O(2)	0,962(5)	1,767(10)	2,711(3)	166(3)
O(3S)-H(3S1)...O(1S) \$5	0,958(5)	1,791(9)	2,741(3)	171(3)
O(3S)-H(3S2)...O(2S)	0,961(5)	1,76(2)	2,644(4)	152(4)
O(2Q)-H(2Q1)...O(2)	0,958(5)	2,45(15)	2,941(13)	112(11)
O(3Q)-H(3Q1)...O(1S)	0,958(5)	2,49(10)	3,071(13)	119(8)

* – Операции симметрии, используемые для генерации эквивалентных атомов:

\$1 x, y, z-1;

\$2 -x+2, -y, -z+1;

\$3 x+1, y, z;

\$4 x-1, y, z-1;

\$5 x, -y+1/2, z+1/2.

Интересно отметить, что кристалл 2 имеет слоистую структуру. В нём последовательно чередуются слои дианионов, катионов, дианионов и нейтральных молекул растворителя (рис. 4). При этом все четыре карбоксильные группы этилендиаминтетраацетата принимают участие в водородных связях с катионным слоем.

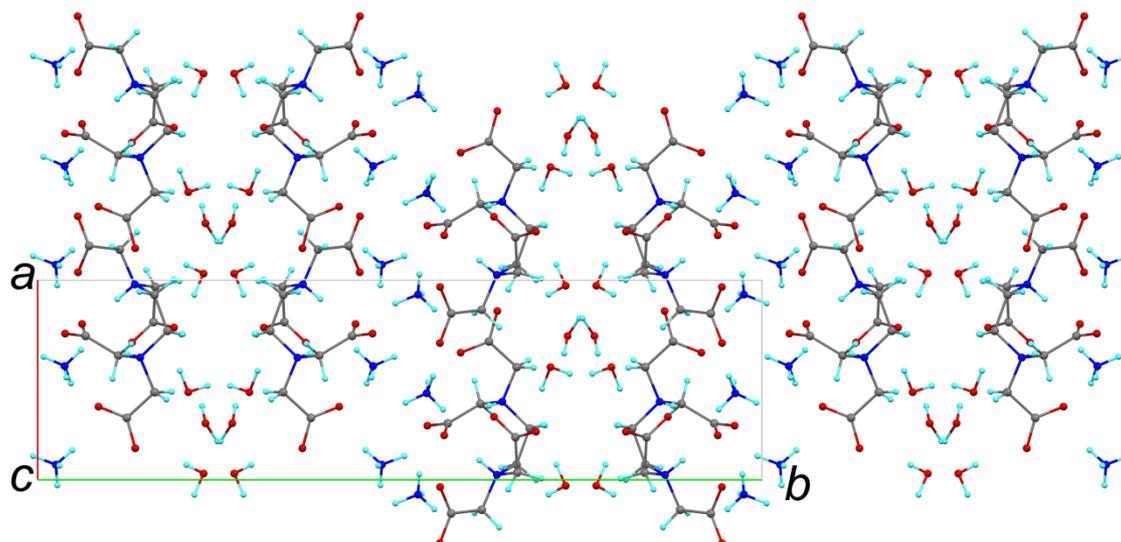


Рис. 4. Фрагмент кристаллической упаковки $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{L}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (2)

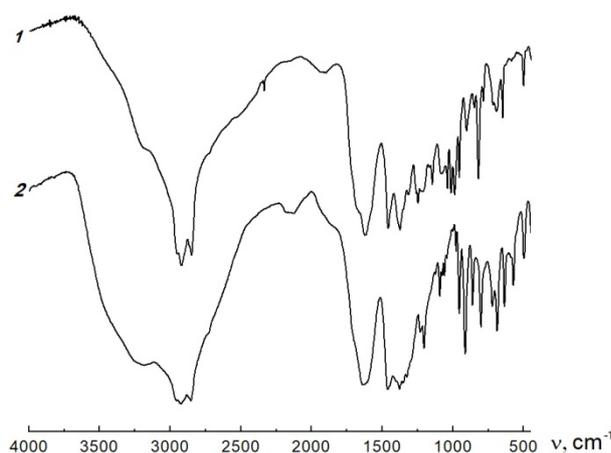


Рис. 5. ИК-спектры моногидрата гексаметилентетраминий этилендиаминтетраацетата $[(\text{CH}_2)_6\text{N}_4\text{H}]^+\text{H}_3\text{L}^-\cdot\text{H}_2\text{O}$ (1) и тригидрата диаммонийэтилендиаминтетраацетата $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{L}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (2)

На рис. 5 представлены ИК-спектры соединений **1** и **2**. В характеристичной области спектра от 3700 до 1500 cm^{-1} следует отметить следующие различия:

– в спектре соединения **2** высокое содержание связей N-H (восемь) в четвертичных аммонийных группах и связей O-H (шесть) в молекулах кристаллизационной воды вызвало интенсивное поглощение в области $3700\text{--}2500\text{ cm}^{-1}$;

– деформационные колебания связей N-H и валентные колебания связей C=O представлены неразделенной очень интенсивной полосой с центром при 1629 cm^{-1} ;

– в соединении **1** только одна связь N-H в аминиевой группировке и две связи O-H в молекуле кристаллизационной воды обеспечили намного менее интенсивное поглощение в области $3700\text{--}2500\text{ cm}^{-1}$;

– деформационные колебания связей N-H и валентные колебания связей C=O представлены плохо разделенной интенсивной полосой с максимумом при 1623 cm^{-1} (C=O) и плечом при 1665 cm^{-1} (N-H).

Образование диаммонийной соли свидетельствовало о диссоциации ГМТА в водно-метанольной среде до формальдегида и аммиака. Последний взаимодействовал с ЭДТА с образованием $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{L}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**2**). Происходящие при этом реакции аналогичны представленным на схеме 1 (L' следует заменить на L).

При термической обработке в отсутствие H_2O генерирование одновременно двух газообразных продуктов (формальдегида и аммиака) не представляется возможным. Однако выделение NH_3 вполне может происходить. Изучение термических свойств соединения **1** методом ТГА (рис. 6) показало существенную разницу в его поведении при нагревании в инертной атмосфере по сравнению с аналогичным производным ГМТА с ОЭДФ [26]. Нагревание навески 1,5–2,0 мг комплекса на основе ОЭДФ $[(CH_2)_6N_4H]^+H_3L^- \cdot 2H_2O$ до 170–200 °С приводило к расширению объема во время этого процесса с выделением газа, тогда как термическое разложение **1** протекало спокойно. При нагревании производного ЭДТА в вакууме не наблюдалось расширение объема и образования пены, как это происходило в случае аналогичного производного ОЭДФ.

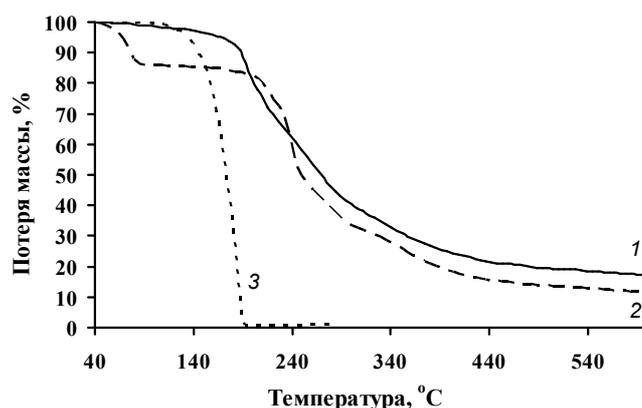


Рис. 6. Термогравиметрический анализ соединений **1** (1), **2** (2) и ГМТА (3)

Эксперимент по изучению термостабильности соединений **1** и **2** был проведен в температурном интервале 40–600 °С. На рис. 6 представлены соответствующие кривые потери массы при нагревании в инертной атмосфере, а также сведения о термическом поведении уротропина. Авторы статьи [33] предположили, что уротропин начинает сублимироваться при температуре 110 °С, что хорошо согласуется с нашими данными, полученными для уротропина в индивидуальном состоянии. Однако, если для соединения уротропина с п-нитрофенолом [33] при этой температуре наблюдается потеря массы (связанная с уротропином), то для изученного в этой работе комплекса **1** уменьшение массы не наблюдается до 180 °С, что связано с лучшей термической стабильностью. Соединение **1**, содержащее уротропин и ЭДТА начинает интенсивно терять свою массу при 180 °С. Оно практически полностью переходит в газовую фазу. Окончательная потеря массы при 600 °С составляет ~ 83 %. Согласно литературным данным [34] основными конечными летучими продуктами термораспада уротропина являются аммоний, формальдегид и углекислый газ. Кроме того, в работе [35] отмечено, что одним из продуктов разложения уротропина может быть гидразин. Аналогично конечными продуктами пиролиза ЭДТА могут являться метан, этан, этилен, пропилен и азот в виде аминов [36].

В отличие от **1**, характер экспериментальной кривой для соединения **2** говорит о том, что вещество теряет массу с частичным разложением. На первой стадии при 60–100 °С происходит потеря молекул воды. Безводная соль теряет молекулы аммиака в интервале температур 200–250 °С. Затем ЭДТА подвергается постепенному и полному разложению от 250 до 600 °С, поскольку, согласно работам [37, 38], свободная кислота термически стабильна до 240 °С. Авторами статьи [36] предположено, что при повышении температуры кислота теряет четыре –COOH группы. Затем при 260 °С образуются CO, формальдегид и ацетальдегид. При 600 °С вещество **2** теряет до 89 % своей массы. Конечные продукты разложения аналогичны **1** соединению. Подобный характер термического разложения вещества **2** опубликован в статье [39], где приводится анализ ТГА для амониевой соли циклогександиаминтетрауксусной кислоты.

Ожидалось, что образование и кристаллизация диаммонийной соли в смешанном растворителе вода-метанол даст возможность ее получения напрямую из аммиака и ЭДТА. Сведения о получении и свойствах солей лития, натрия и калия достаточно многочисленны. Динатриевая соль $Na_2H_2L \cdot 2H_2O$ получена с целью исследования ее термических свойств в диапазоне темпера-

тур 80–645°C [40], в [41] представлены ИК-спектры тетранатриевой соли Na_4L . В [42] исследованы колебательные спектры полного ряда калиевых солей $\text{K}_n\text{H}_{4-n}\text{L}$ ($n = 1-4$) в том числе дейтерозамещенных $\text{K}_n\text{D}_{4-n}\text{L}$ ($n = 1-4$). Рентгеноструктурные исследования выполнены для соединений лития [43], натрия [44], калия [45, 46] и рубидия [47]. Известно координационное соединение $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{NaL}] \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$, в котором аммиак входит в состав катиона [48]. Отметим, что в данном комплексе молекула ЭДТА непосредственно связана с катионом натрия, который координирует шесть донорных атомов ЭДТА (четыре атома кислорода и два атома азота) и нейтральную молекулу воды. В свою очередь, катион $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ взаимодействует с ЭДТА только за счёт водородных связей. При проведении реакции ЭДТА с гидразингидратом в аммиачной среде был получен комплекс $(\text{N}_2\text{H}_5)\text{H}_3\text{L} \cdot 2\text{NH}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, содержащий молекулу аммиака, не связанную с молекулой кислоты [39, 49]. В этих же работах сообщалось о синтезе и строении дигидрата аммоний циклогександиаминтетрауксусной кислоты $(\text{NH}_4)\text{H}_3\text{L}' \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. В работе представлены люминесцентные свойства серии комплексов лития, натрия, калия и аммония $\text{Na}_2\text{L} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Na_4L , Li_2L , K_2L , $(\text{NH}_4)_2\text{L}$ [50]. Их структурные данные не приведены.

Осложнения, которые могут встретиться в экспериментах по синтезу $(\text{NH}_4)_n\text{H}_{4-n}\text{L}$ из H_4L и NH_4OH , становятся понятными при сравнении свойств водных растворов NaOH , KOH с водными растворами аммиака. При синтезе $\text{Na}_n\text{H}_{4-n}\text{L}$ и $\text{K}_n\text{H}_{4-n}\text{L}$ точная стехиометрия реакции щелочи и кислоты может быть вполне задана и выдержана на всем протяжении процесса выделения целевого соединения в чистом виде. Кислота и щелочь не могут быть потеряны из-за их малой летучести. В отличие от этого в аналогичном процессе с аммиаком его концентрация может существенным образом измениться при упаривании водного раствора, вследствие чего будет получена смесь аммонийной соли с пониженным значением n в $(\text{NH}_4)_n\text{H}_{4-n}\text{L}$ и непрореагировавшей ЭДТА. Для выяснения возможности получения ди- и тетрааммонийных солей к водной суспензии ЭДТА были добавлены 2 и 4 моля аммиака, полученные прозрачные растворы упарены, твердые продукты высушены на воздухе и перекристаллизованы из H_2O - MeOH в условиях, аналогичных выделению $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{L}$ из реакционной смеси ГМТА с ЭДТА. Выделенные продукты были проанализированы методами элементного анализа, ИК-спектроскопии. Полученные результаты представлены в табл. 4 и на рис. 7.

Из результатов элементного анализ следовало, что продукт реакции, проведенной при соотношении $\text{NH}_3 : \text{H}_4\text{L} = 2 : 1$, сразу после синтеза и после перекристаллизации из H_2O - MeOH соответствовал формуле $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{L} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. В отличие от этого продукт реакции, проведенной при соотношении реагентов $\text{NH}_3 : \text{H}_4\text{L} = 4 : 1$, заданной формуле $(\text{NH}_4)_4\text{L}$ не соответствовал. Наблюдалось пониженное содержание азота, 16,95 против 23,33 %, что явно указывало на потерю аммиака при синтезе. Несоответствие несколько сглаживалось, но не исчезало при расчете для формулы $(\text{NH}_4)_3\text{HL}$. Добавление в расчетную формулу одной или нескольких молекул кристаллизационной воды не изменяло ситуацию. Наилучшее соответствие экспериментально определённого состава наблюдалось с расчетной формулой $(\text{NH}_4)_3\text{HL} \cdot \text{H}_4\text{L}$.

Таблица 4

Результаты элементного анализа (%) продуктов реакции аммиака с ЭДТА в молярных соотношениях 2:1 и 4:1 до перекристаллизации из H_2O - MeOH

Соотношение $\text{NH}_3:\text{H}_4\text{L}$	С	Н	Н	Соотношение $\text{NH}_3:\text{H}_4\text{L}$	С	Н	Н
2:1, найдено	31,04	7,29	14,10	4:1, найдено	36,42	7,22	16,95
$(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{L} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, вычислено	31,58	7,42	14,73	$(\text{NH}_4)_4\text{L}$, вычислено	33,32	7,83	23,33
$(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{L} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (2), найдено	31,17	7,48	14,64	$(\text{NH}_4)_3\text{HL}$, вычислено	34,38	7,34	20,40
				$(\text{NH}_4)_3\text{HL} \cdot \text{H}_4\text{L}$, вычислено	37,80	6,52	15,43

Данные рентгенофазового анализа свидетельствовали о том, что полученная соль формировалась в одной и той же кристаллографической модификации вне зависимости от использованного растворителя. На рис. 7 представлены дифрактограммы продукта, выделенного непосредственно при синтезе из воды (кривая 1), а также после перекристаллизации его из смеси раствори-

телей H₂O-МеОН (кривая 2), Дифрактограмма продукта реакции, проведенной при соотношении реагентов NH₃ : H₄L = 4 : 1 и измеренная сразу после синтеза, кардинальным образом отличалась от дифрактограмм, представленных на рис. 7, кривые 1,2, Однако перекристаллизация этого продукта из смеси H₂O – МеОН (соотношение 1:1), привела к тригидрату диаммонийэтилендиаминтетраацетата (NH₄)₂H₂L·3H₂O, о чем свидетельствовала соответствующая дифрактограмма (см. рис. 7, кривая 3).

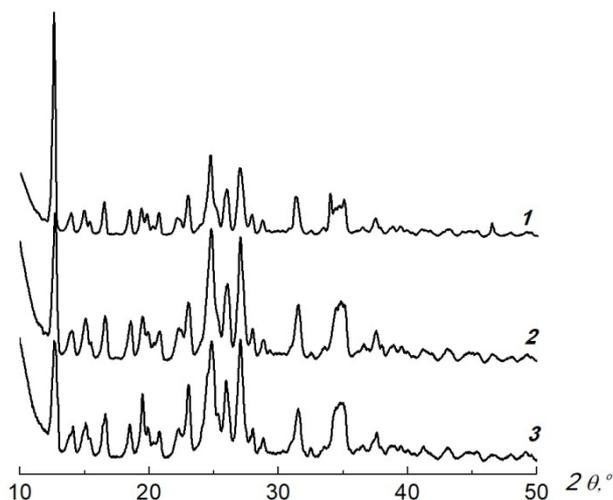
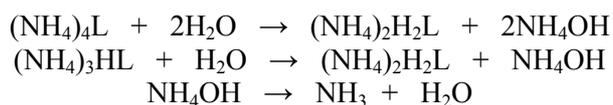


Рис. 7. РФА продуктов реакции аммиака с ЭДТА:
1 – NH₃ : H₄L = 2 : 1, сразу после синтеза, (NH₄)₂H₂L·3H₂O,
2 – NH₃ : H₄L = 2 : 1 после перекристаллизации из H₂O-МеОН, (NH₄)₂H₂L·3H₂O,
3 – NH₃ : H₄L = 4 : 1 после перекристаллизации из H₂O-МеОН, (NH₄)₂H₂L·3H₂O

Отсутствие протекания реакции с образованием тетрааммонийной соли и неустойчивость продукта реакции с тремя эквивалентами аммония, вероятно, объясняется термодинамической устойчивостью структуры (NH₄)₂H₂L·3H₂O и летучестью аммиака. В присутствии воды вероятно протекание реакций с его потерей.



Ранее мы показали [26], что ГМТА взаимодействовал с (1-гидроксиэтилиден)дифосфоновой кислотой в метиловом спирте с образованием дигидрата гексаметилентетраминий (1-гидроксиэтилиден)дифосфоната [(CH₂)₆N₄H]⁺H₃L⁻·2H₂O – продукта, аналогичного моногидрату гексаметилентетраминий этилендиаминтетраацетата [(CH₂)₆N₄H]⁺(H₃L)⁻·H₂O (1). Перекристаллизация из водного метанола привела к образованию диаммоний (1-гидроксиэтилиден)дифосфоната (NH₄)₂H₂L⁻ – продукту, аналогичному тригидрату диаммоний этилендиаминтетраацетата (NH₄)₂H₂L·3H₂O (2). Кислотно-основные свойства четырехосновных кислот ЭДТА и ОЭДФ вполне соизмеримы: ЭДТА, рK_a¹⁻⁴ = 1,99, 2,67, 6,16, 10,26; ОЭДФ, рK_a¹⁻⁴ = 1,70; 2,47; 7,28; 10,29 [51]. Большое подобие протекающих реакций с данными кислотами побудило к попытке синтеза диаммонийной соли из аммиака и ОЭДФ. В качестве метода идентификации полученных продуктов использовался рентгеновский фазовый анализ. Были выделены продукты из реакций NH₃ : H₄L⁻ = 2 : 1 и NH₃ : H₄L⁻ = 4 : 1, которые затем были перекристаллизованы из водного метанола. На рис. 8 представлены соответствующие рентгенограммы, из которых следует, что продукты реакций аммиака с ОЭДФ, произведенные в соотношениях 2:1 и 4:1, кристаллизуются в разных кристаллографических модификациях. Однако перекристаллизация продукта реакции 1:4 из водного метанола приводит к соединению, идентичному продукту реакции, проведенной в соотношении 2:1, т. е. к (NH₄)₂H₂L⁻.

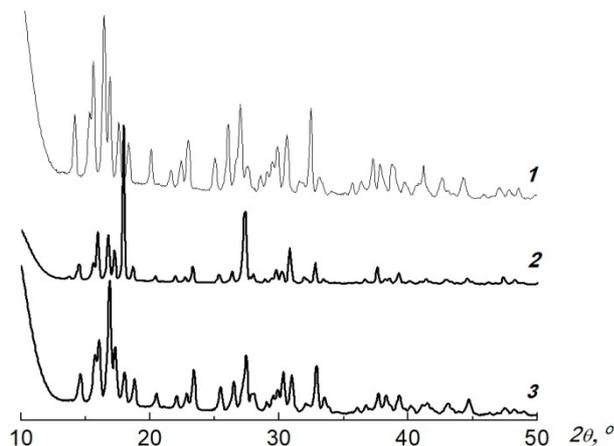


Рис. 8. РФА продуктов реакции аммиака с ОЭДФ:
1 – $\text{NH}_3 : \text{H}_4\text{L}' = 2 : 1$, сразу после синтеза, $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{L}$,
2 – $\text{NH}_3 : \text{H}_4\text{L}' = 4 : 1$ сразу после синтеза,
3 – $\text{NH}_3 : \text{H}_4\text{L} = 4 : 1$ после перекристаллизации из H_2O - MeOH , $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{L}'$

Полученные данные находятся в хорошем соответствии с результатами аналогичных экспериментов, произведенных с ЭДТА и аммиаком.

Заключение

Таким образом, в результате проведенных экспериментов по взаимодействию четырехосновных кислот ЭДТА и ОЭДФ с ГМТА и водным раствором аммиака показана высокая аналогия в протекании этих реакций. В реакциях с ГМТА и в том, и в другом случае наблюдается образование ожидаемых гексаметилентетрааминиевых солей $[(\text{CH}_2)_6\text{N}_4\text{H}]^+(\text{H}_3\text{L})\cdot\text{H}_2\text{O}$ и $[(\text{CH}_2)_6\text{N}_4\text{H}]^+\text{H}_3\text{L}'\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Наряду с этим получают диаммонийные соли $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{L}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{L}'$, что свидетельствует о генерировании в кислой среде аммиака из ГМТА. Диаммонийные соли могут быть синтезированы напрямую из кислот и водных растворов аммиака.

Список источников

1. Losonczi A., Cziszar E., Szakacz G. // Text. Res. J. 2005. V. 75, No. 5. P. 411. DOI: 10.1177/0040517505053812.
2. Chowdhury M.J., Uddin T., Razzaq A. et al. // JALCA. 2018. V. 113, No. 7. P. 212.
3. Yusuf M.A., Agustina L. // IOP Conference Series: EES. 2023. V. 1253. P. 012025. DOI: 10.1088/1755-1315/1253/1/012025.
4. Popiolski A.S., Demaman Oro C.E., Steffens J. et al. // J. Environ. Chem. Eng. 2022. V. 10, No. 1. P. 107081. DOI:10.1016/j.jece.2021.107081.
5. Davies R.T., Pendle T.D. // Rubber Chem. Technol. 1993. V. 66, No. 4. P. 578. DOI: 10.5254/1.3538330.
6. Warren Edmunds C., Hamilton C., Kim K. et al. // Biomass and Bioenergy. 2017. V. 96. P. 12. DOI: 10.1016/j.biombioe.2016.11.001.
7. Mohamad N.A.N., Jai J. // Heliyon. 2022. V. 8, No. 3. P. e09114. DOI: 10.1016/j.heliyon.2022.e09114.
8. Bicu I., Mustata F. // Carbohydr. Polym. 2013. V. 98, No. 1. P. 341. DOI: 10.1016/j.carbpol.2013.06.009.
9. Liu L., Wang J. // Fer. 2023. V. 618, No. 9–10. P. 1693. DOI: 10.1080/00150193.2024.2320554.
10. Goel S., Pant K.K., Nigam K.D.P. // J. Hazard. Mater. 2009. V. 171, No. 1–3. P. 253. DOI: 10.1016/j.hazmat.2009.05.131.
11. Mahmoud M., Attia M., Al-Hashim H. // J. Pet. Sci. Eng. 2017. V. 152. P. 275. DOI: 10.1016/j.petrol.2017.03.019.
12. Mahmoud A.A., Al-Hashim H. // J. Pet. Sci. Eng. 2018. V. 161. P. 625. DOI: 10.1016/j.petrol.2017.11.046.

13. Башкин В.Н., Галиулин Р.Г., Галиулина Р.А. // Защита Окружающей Среды в Нефтегазовом комплексе. 2009. № 4. С. 17.
14. Badoga S., Dalai A.K., Adjaye J. et al. // Ind. Eng. Chem. Res. 2014. V. 53, No. 6. P. 2137. DOI: 10.1021/ie400695m.
15. Gainullin S.E., Farhadian A., Kazakova P.Y. et al. // Energy & Fuels. 2023. V. 37, No. 4. P. 3208. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.2c03923.
16. Farhadian A., Varfolomeev M., Abdelhay Z. et al. // Ind. Eng. Chem. Res. 2019. V. 58, No. 19. P. 7752. DOI: 10.1021/acs.iecr.9b00803.
17. Pavlyev R.S., Gainullin S.E., Semenov M.E. et al. // Energy & Fuels. 2022. V. 36, No. 1. P. 290. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.1c03381.
18. Lamas G.S., Hussein S.J. // Complement. Ther. Clin. Pract. 2006. V. 12, No. 3. P. 213. DOI: 10.1016/j.ctcp.2006.04.002.
19. Ferrero M.E. // Biomed Res. Int. 2016. No. 11. P. 1. DOI: 10.1155/2016/8274504.
20. Finnegan S., Percival S.L. // Adv. Wound Care. 2015. V. 5, No. 7. P. 415. DOI: 10.1089/wound.2014.0577.
21. Banfi G., Salvagno G.L., Lippi G. // Clin. Chem. Lab. Med. 2007. V. 45, No. 5. P. 565. DOI: 10.1515/CCLM.2007.110.
22. De-Deus G., Paciornik S., Mauricio M.H.P. // Int. Endod. J. 2006. V. 39, No. 5. P. 401. DOI: 10.1111/j.1365-2591.2006.01094.x.
23. Song Y., Huang Z., Song Y. et al. // Int. J. Nanomed. 2014. V. 9. P. 3611. DOI: 10.2147/IJN.S64602.
24. Bloem E., Haneklaus S., Haensch R. et al. // Sci. Total. Environ. 2017. V. 577. P. 166. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2016.10.153.
25. Автухович И.Е., Постников Д.А. // Агрехимический вестник. 2014. № 1. С. 23.
26. Семёнов В.В., Золотарёва Н.В., Петров Б.И. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2025. Т. 74, № 1. С. 125.
27. Семёнов В.В., Золотарёва Н.В., Новикова О.В. и др. // Кристаллография. 2023. Т. 68, № 2. С. 234. DOI: 10.31857/S0023476123020145.
28. Rigaku Oxford Diffraction, CrysAlisPro software system, version 1,171,43,105a, Rigaku Corporation, Wroclaw, Poland. 2024.
29. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. Sect. A: Found. Adv. 2015. V. 71, No. 3. P. 8. DOI: 10.1107/S2053273314026370.
30. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. Sect. C: Struct. Chem. 2015. V. 71, No. 3. P. 8. DOI: 10.1107/S2053229614024218.
31. Ma H., Niu D. // Xuzhou Shifan Daxue Xuebao, Ziran Kexueban. 2003. V. 21. P. 29.
32. O'Donnell Julian M., Day V.W., Hoard J.L. // Inorg. Chem. 1973. V. 12. No. 8. P. 1754. DOI: 10.1021/ic50126a010.
33. Durgadevi R., Steephen A., Arumanayagam T. // J Mater Sci: Mater Electron. 2020. V. 31. P. 18683. DOI: 10.1007/s10854-020-04410-7.
34. Zalewicz M., Trzesowska A. // J. of Thermal Analysis and Calorimetry. 2004. V. 78, No. 2. P. 525. DOI: 10.1023/b:jtan.0000046116.43443.36.
35. Guo Y.C., Luan S.R., Chen Y.R. et al. // J. Therm. Anal. Cal. 2002. V. 68. P. 1025. DOI: 10.1023/a:1016163111068.
36. Gargallo Esteban M.F., Puerta Vizcaino M.C., Gonzalez-Vilchez F. // Thermochim. Acta. 1983. V. 62, No. 2. P. 257. DOI: 10.1016/0040-6031(83)85045-X.
37. Wendlandt W.W. // Anal. Chem. 1960. V. 32, No. 7. P. 848. DOI: 10.1021/ac60163a604.
38. Duval K. // Analytica Chimica Acta. 1957. V. 16. P. 454. DOI: 10.1016/S0003-2670(00)89982-1.
39. Sonia C., Sivasankar B.N. // Synthesis and reactivity in inorganic, metal-organic and nano-metal chemistry. 2014. V. 44. P. 1119. DOI: 10.1080/15533174.2013.799195.
40. Дятлова Н.М., Бихман Б.И., Бельская Л.Б. // Теплоэнергетика. 1966. С. 56.
41. Chapman D. // J. Chem. Soc. 1955. 1786.
42. Спицин В.И., Мартыненко Л.И. Координационная химия редкоземельных элементов. М.: Изд. МГУ, 1979. 254 с.

43. Cheng P.C., Lin W.C., Tseng F.S. et al. // Dalton Trans. 2013. V. 42, No. 8. P. 2765, DOI: 10.1039/c2dt32424e.
44. Font-Bardia M., Solans X., Font-Altaba M. // Acta Cryst, Sect. C: Crystal Struct, Commun. 1993. V. C49. P. 1452. DOI: 10.1107/S0108270193001350.
45. Cotrait M. // C.R. Acad. Scii. 1969. V. 268. P. 1848.
46. Krawczyk M.K., Lis T. // Acta Cryst. C: Cryst. Struct. Comm. 2011. V. C67. P. m266. DOI: 10.1107/S010827011102244X.
47. Cotrait M. // Acta Cryst. 1970. V. B26. P. 1152. DOI: 10.1107/S05677408700003758.
48. Schlemper E.O. // J. Cryst. Mol. Struct. 1977. V. 7. P.81. DOI: 10.1007/BF01369834.
49. Sivasankar B.N., Sonia C. // World J. Pharm. Res. 2015. V. 5. P. 796.
50. Zheng H., Wang Y., Cao P. et al. // Chem. Commun. 2021. V. 57, No. 29. P. 3575. DOI: 10.1039/D1CC00207D.
51. Мусин Д.Р., Рубанов А.В., Девятов Ф.В. // Ученые записки Казанского университета. 2011. Т. 153, № 3. С. 40.

Семёнов Владимир Викторович – доктор химических наук, ведущий научный сотрудник, Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук, Нижний Новгород, Россия.

Петров Борис Иванович – доктор химических наук, ведущий научный сотрудник, Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук, Нижний Новгород, Россия. E-mail: bip@iomc.ras.ru.

Почекутова Татьяна Семёновна – научный сотрудник, Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук, Нижний Новгород, Россия. E-mail: ts poch@iomc.ras.ru.

Лазарев Николай Михайлович – кандидат химических наук, научный сотрудник, Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук, Нижний Новгород, Россия. E-mail: nikolai-lazarev@mail.ru.

Золотарёва Наталья Вадимовна – кандидат химических наук, научный сотрудник, Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук, Нижний Новгород, Россия. E-mail: natkamel@yandex.ru.

Румянцев Роман Валерьевич – кандидат химических наук, научный сотрудник, Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук, Нижний Новгород, Россия. E-mail: romanrum@iomc.ras.ru.

Разов Евгений Николаевич – старший научный сотрудник, Институт проблем машиностроения РАН – филиал Федерального государственного бюджетного научного учреждения «Федеральный исследовательский центр Институт прикладной физики РАН», Нижний Новгород, Россия. E-mail: razov_e@mail.ru.

*Статья поступила в редакцию 11 июня 2025 г.
The article was submitted 11 June 2025.*

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ N'-АЦЕТИЛ-N-(2,4-ДИНИТРОФЕНИЛ)ГИДРАЗИНА

А.В. Рыбакова^{1✉}, Д.С. Копчук^{2,3}, В.С. Гавико^{2,4}, М.А. Еремеева¹,
А.А. Юртаева², Н.В. Словеснова^{2,5}, Т.А. Поспелова²

¹ Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия

² Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия

³ Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН,
Екатеринбург, Россия

⁴ Институт физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН, Екатеринбург, Россия

⁵ Уральский государственный медицинский университет Минздрава РФ,
Екатеринбург, Россия

✉ rybakovaav@susu.ru

Аннотация. N'-ацетил-N-(2,4-динитрофенил)гидразин **2** получен нами действием на 2,4-динитрофенилгидразин ледяной уксусной кислоты при нагревании в отсутствие катализаторов (например, концентрированной серной кислоты, предложенной в литературе) и в качестве основного продукта реакции, а не минорного, как известно в литературе. Различными физико-химическими методами (ИК-, ЯМР ¹H, ¹³C, хромато-масс-спектрометрия и РСА) было подробно изучено его строение в сравнении с имеющимися в литературе сведениями. Данные спектров ИК-, ЯМР ¹H и ¹³C хорошо согласуются с уже известными данными, результаты хромато-масс-спектрометрии дополнены предложенной схемой фрагментации. Супрамолекулярная структура соединения **2** впервые изучена в сравнении с аналогичными ему соединениями, а именно с данными РСА гидрата N'-ацетил-N-(2,4-динитрофенил)гидразина **2·H₂O**, N'-(2,4-динитрофенил)формилгидразида **3**, N'-(2,4-динитрофенил)бензогидразида **4** и N'-(2,4-динитрофенил)-2-фторбензогидразида **5**. Для всех пяти соединений молекулярная конформация определяется внутримолекулярной водородной связью N-H...O, являющейся более сильной в случае соединения **2** и его гидрата (dN-H...O 1,95 Å) по сравнению с гидрамидами **3–5** (dN-H...O в диапазоне 2,01(7)–2,02(9) Å). Формирование упаковки молекул во всех кристаллах обусловлено межмолекулярными водородными связями типа N-H...O. Для указанной в заголовке структуры **2** также отмечено, что она является одним из немногочисленных примеров соединений с межмолекулярными ONO...NO₂, NO₂...л взаимодействиями в кристалле.

Ключевые слова: 2,4-динитрофенилгидразин, ацилирование, N'-ацетил-N-(2,4-динитрофенил)гидразин, рентгеноструктурный анализ

Для цитирования: Синтез и исследование структуры N'-ацетил-N-(2,4-динитрофенил)гидразина / А.В. Рыбакова, Д.С. Копчук, В.С. Гавико и др. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2025. Т. 17, № 4. С. 95–104. DOI: 10.14529/chem250411

SYNTHESIS AND STRUCTURAL STUDY OF N'-ACETYL-N-(2,4-DINITROPHENYL)HYDRAZINE

A.V. Rybakova^{✉1}, D.S. Kopchuk^{2,3}, V.S. Gaviko^{2,4}, M.A. Eremeeva¹, A.A. Yurtaeva²,
N.V. Slovesnova^{2,5}, T.A. Pospelova²

¹ South Ural State University, Chelyabinsk, Russia

² Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia

³ I.Ya. Postovsky Institute of Organic Synthesis of UB of the RAS, Yekaterinburg, Russia

⁴ M.N. Mikheev Institute of Metal Physics of UB of the RAS, Yekaterinburg, Russia

⁵ Ural State Medical University, Yekaterinburg, Russia

✉ rybakovaav@susu.ru

Abstract. N'-acetyl-N-(2,4-dinitrophenyl)hydrazine **2** was obtained by the action of glacial acetic acid on 2,4-dinitrophenylhydrazine upon heating without catalysts (for example, concentrated sulfuric acid, suggested previously) and as the main reaction product, not the minor one, as was known in the literature. Its structure was studied in detail by various physicochemical methods (IR, ¹H, ¹³C NMR, gas chromatography–mass spectrometry and X-ray structural analysis) in comparison with the information available in the literature. The IR, ¹H, and ¹³C NMR spectra are in good agreement with the published data, the gas chromatography–mass spectrometry results are supplemented by the proposed fragmentation scheme. The supra-molecular structure of compound **2** was studied for the first time in comparison with similar compounds, namely, with the X-ray analysis data of N'-acetyl-N-(2,4-dinitrophenyl)hydrazine hydrate **2·H₂O**, N'-(2,4-dinitrophenyl)formylhydrazide **3**, N'-(2,4-dinitrophenyl)benzohydrazide **4**, and N'-(2,4-dinitrophenyl)-2-fluorobenzohydrazide **5**. For all five compounds, the molecular conformation is determined by the intramolecular N–H...O hydrogen bond, which is stronger in the case of compound **2** and its hydrate (dN–H...O 1.95 Å) compared to hydrazides **3–5** (dN–H...O in the range of 2.01(7)–2.02(9) Å). Formation of molecular packing in all crystals is due to intermolecular hydrogen bonds of the N H...O type. For structure **2**, indicated in the title, it has also been noted that it is one of the few examples of compounds with intermolecular ONO...NO₂, NO₂...π interactions in a crystal.

Keywords: 2,4-dinitrophenylhydrazine, acylation, N'-acetyl-N-(2,4-dinitrophenyl)hydrazine, X-ray structural analysis

For citation: Rybakova A.V., Kopchuk D.S., Gaviko V.S., Eremeeva M.A., Yurtaeva A.A., Slovesnova N.V., Pospelova T.A. Synthesis and structural study of N'-acetyl-N-(2,4-dinitrophenyl)hydrazine. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chem.* 2025;17(4):95–104. (In Russ.) DOI: 10.14529/chem250411

Введение

Химия гидразонов в последнее время вызывает значительный интерес в связи с их биологической активностью. Гидразоны демонстрируют универсальную координационную способность, что позволяет образовывать стабильные комплексы с такими металлами, как медь, серебро и золото. В обзорной статье [1] представлена универсальность и эффективность соединений на основе гидразонового фрагмента и их комплексов с металлами, о которых сообщалось за последние пять лет. При этом подчеркивается их потенциал в качестве диагностических и терапевтических агентов следующего поколения. Из-за разнообразного фармакологического потенциала гидразонов и простоты синтеза эти соединения стали предметом существенных исследований, отраженных в ряде обзорных статей. Например, известно, что медные комплексы на основе лигандов, в качестве которых выступают различные гидразоны – основания Шиффа, показывают противораковые свойства [2]. В литературе, опубликованной за последние несколько лет (2013–2023), описана антипролиферативная активность и механизмы действия подобных комплексов с другими ионами металлов, включая Ru, Pt, Pd, V, другие d-блоки, лантаноиды, а также ионы Ga и Sn [3]. Кроме того, широкий ряд гидразид-гидразонов проявляет сильную антибактериальную, антимикобактериальную и противогрибковую активности [4]. В обзоре 2023 г. [5] проведена оценка соединений, содержащих

фрагменты гидразид-гидразона и тиadiaзола, обладающих антимикобактериальным эффектом, и представлены механизмы действия имеющихся в настоящее время противотуберкулезных препаратов, включая агенты и молекулы, недавно одобренные в клинических испытаниях.

Помимо уже описанных полезных свойств гидразоны также используются в качестве прекурсоров для эффективного синтеза различных конденсированных гетероциклов в органической химии. Например, новые серии замещенных тиазолов и тиadiaзолов были получены, исходя из N'-(3,4-дигидронафталин-1(2H)-илиден)гидразинкарботиогидразида путем взаимодействия с различными типами гидразоноилхлоридов [6].

В аналитической химии гидразоны могут быть применены как высокоселективные поглоители металлов. С использованием модификации гидразида получен новый потенциальный адсорбент для разделения и удаления ионов тяжелых металлов, который имеет большой потенциал в практической очистке загрязнений воды [7].

Основным объектом нашего исследования является N'-ацетил-N-(2,4-динитрофенил)гидразин. Данные о его синтезе реакцией ацилирования 2,4-динитрофенилгидразина почти двукратным избытком уксусного ангидрида в этаноле при кипячении в течение 1-ого часа были опубликованы в 1982 г. [8]. Немного позже были опубликованы данные о синтезе других N'-алканоил-N-(2,4-динитрофенил)гидразинов [9].

В работе [10] описан синтез N'-ацетил-N-(2,4-динитрофенил)гидразина путем реакции 2,4-динитрофенилгидразина с уксусным ангидридом в соотношении 2:1 при комнатной температуре без растворителя, что позволило увеличить выход с 64 % [8] до 82 %.

Гидрат N'-ацетил-N-(2,4-динитрофенил)гидразина был получен при перемешивании водного раствора, содержащего 2,4-динитрофенилгидразин и уксусную кислоту, при 333 К в течение 30 мин [11].

Ацилирование 2,4-динитрофенилгидразина с целью получения N'-ацетил-N-(2,4-динитрофенил)гидразина можно осуществить действием ацилхлорида в системе $\text{NEt}_3 / \text{Et}_2\text{O}$ при 0°C, либо при кипячении в системе пиридин-этилацетат [12]. Полученный N'-ацетил-N-(2,4-динитрофенил)гидразин был подвержен реакции с PCl_5 в диэтиловом эфире при комнатной температуре в течение 16 ч, что привело к замещению карбонильного атома кислорода на хлор и дегидрогалогенированию с образованием 2-(хлор(метил)метил)-1-(2,4-динитрофенил)гидразина.

В исследовании [13] было обнаружено, что карбоновые кислоты (в том числе уксусная кислота) реагируют с 2,4-динитрофенилгидразином в присутствии серной кислоты с образованием соответствующих производных гидразида. Авторами было также отмечено, что образующиеся соединения термически стабильны и демонстрируют возможность применения картриджей, содержащих силикагель и 2,4-динитрофенилгидразин, в одновременном обнаружении карбоновых кислот и альдегидов в воздухе.

Интересно отметить, что при взаимодействии 3-ацетил-4-гидрокси-6-метил-2H-пиран-2-она с 2,4-динитрофенилгидразином в уксусной кислоте образуются два соединения, которые представляют собой (E)-3-(1-(2-(2,4-динитрофенил)гидразоно)этил)-6-метил-2-оксо-2H-пиран-4-илацетат и исследуемый нами N'-ацетил-N-(2,4-динитрофенил)гидразин в качестве минорного продукта [14].

Было обнаружено [15], что ацетат цинка, безопасный и недорогой реагент, сам по себе может действовать как селективный N-ацетилирующий агент в отсутствие растворителя при микроволновом облучении в закрытом сосуде. При таком подходе к синтезу конечные продукты образуются с умеренными выходами, в том числе N'-ацетил-N-(2,4-динитрофенил)гидразин получен с выходом 95 % [15]. Одновременно другими авторами [16] предложено использование каталитического количества не только ацетата цинка, но и ацетатов других металлов (натрия, кальция, магния, марганца, меди), а также их оксидов, в уксусной кислоте в качестве высокоэффективной ацетилирующей системы для хемоселективного N-ацетилирования первичных и вторичных аминов с отличными выходами в условиях кипячения. При этом растворитель не требуется, а отмеченные особенности этого метода включают мягкие условия реакции, использование безвредных реагентов, отличные выходы, удобную обработку и повторное использование катализатора. Следует отметить, что наибольший выход (99 %) для синтеза N'-ацетил-N-(2,4-динитрофенил)гидразина получен в присутствии ацетата магния.

Среди химических свойств N'-ацетил-N-(2,4-динитрофенил)гидразина следует отметить описанный в литературе синтез азосоединений [17] и дальнейшее ацетилирование N'-ацетил-N-(2,4-динитрофенил)гидразина с образованием N,N'-диацетил-N-(2,4-динитрофенил)гидразина [18].

Целью настоящей работы является синтез и изучение N'-ацетил-N-(2,4-динитрофенил)гидразина различными физико-химическими методами, включая PCA, в сравнении с имеющимися в литературе сведениями о его рентгеноструктурных данных и о структуре аналогичных динитрофенилгидразонов.

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР записывали на спектрометрах Bruker DRX-400 (рабочая частота 400 (^1H) МГц) и AVANCE-500 (рабочая частота 500 (^1H) и 126 (^{13}C) МГц) в DMSO-d_6 , внутренний стандарт – ТМС (для ядер ^1H) и сигнал растворителя (для ядер ^{13}C , 39,5 м. д.).

Температуру плавления измеряли с помощью прибора для определения температуры плавления ПТП (М) ($V \sim 220 \text{ В}$, $W = 500 \text{ ВА}$).

ИК-спектр записывали на ИК-спектрометре Shimadzu IRAffinity-1S в таблетках KBr в области 4000–400 см^{-1} .

Рентгеноструктурный анализ (PCA) проведен на автоматическом четырехкружном дифрактометре Rigaku XtaLAB Synergy с CCD-детектором HyPix-6000HE и источником рентгеновского излучения PhotonJet по стандартной процедуре (MoK_α -излучение, графитовый монохроматор, ω -сканирование с шагом 1°) при $T = 295(2) \text{ К}$. Была применена эмпирическая поправка на поглощение. Данные измеренных отражений проиндексированы, интегрированы и масштабированы с использованием пакета программ CrysAlisPro [19]. Структуры расшифрованы методом внутренней фазировки по программе SHELXT [20] и уточнены методом наименьших квадратов по F^2 с использованием программы SHELXL [21]. Расшифровка и уточнение структуры проведены в программной оболочке Olex2 [22]. Неводородные атомы уточнены в анизотропном приближении. Атомы водорода при атомах кислорода выявлены из разностных рядов Фурье. Все остальные атомы водорода помещены в вычисленные положения в соответствии со стереохимическими критериями и уточнены по «схеме наездника». Результаты рентгеноструктурного анализа зарегистрированы в Кембриджской базе структурных данных под номером CCDC 2445219. Эти данные находятся в свободном доступе и могут быть запрошены по адресу www.ccdc.cam.ac.uk.

Основные кристаллографические данные и результаты уточнения структуры N'-ацетил-N-(2,4-динитрофенил)гидразина приведены в табл. 1.

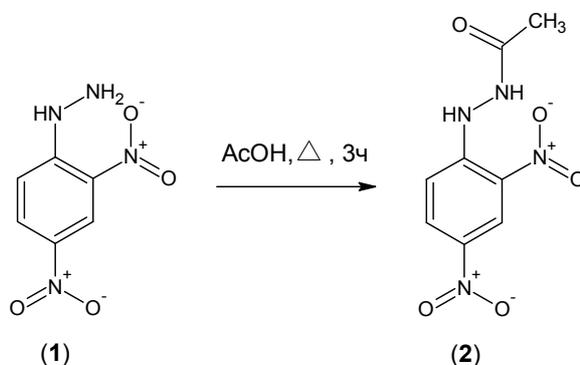
Таблица 1
Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структуры
N'-ацетил-N-(2,4-динитрофенил)гидразина

Параметр	Значение	Параметр	Значение
Формула	$\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_5$	ρ (выч.), г/см^3	1,554
M	240,177	μ , мм^{-1}	0,132
Сингония	orthorhombic	$F(000)$	496,3
Пр. группа	$P2_12_12_1$	Размер кристалла (мм)	$0,42 \times 0,1 \times 0,06$
a , Å	4,8464(1)	Область сбора данных по 2θ , град.	5,62–59,02
b , Å	10,8110(3)	Интервалы индексов отражений	$-6 \leq h \leq 6$, $-14 \leq k \leq 14$, $-26 \leq l \leq 26$
c , Å	19,5933(6)	Измерено отражений	45086
α , град.	90	Независимых отражений	2685 [$R_{int} = 0,0935$, $R_{sigma} = 0,0454$]
β , град.	90	Переменных уточнения	163
γ , град.	90	$GOOF$	1,047
V , Å ³	1026,58(5)	R -факторы по $F^2 > 2\sigma(F^2)$	$R_1 = 0,0464$, $wR_2 = 0,1051$
Z	4	R -факторы по всем отражениям	$R_1 = 0,1062$, $wR_2 = 0,1329$
		Остаточная электронная плотность (min/max), $e/\text{Å}^3$	0,25/–0,23

Синтез N'-ацетил-N-(2,4-динитрофенил)гидразина (2). Смесь 0,396 г (1,7 ммоль) 2,4-динитрофенилгидразина в 60 мл уксусной кислоты кипятили 3,5 часа. Спустя сутки из реакционной смеси испаряют растворитель, остаток перекристаллизовали из этанола. Выход желтых игольчатых кристаллов составил 0,253 г, $T_{пл} = 195-197\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Лит. $196-198\text{ }^{\circ}\text{C}$ [14], 471 К [10]). ИК-спектр: 424, 447, 466, 478, 501, 574, 594, 615, 644, 657, 667, 682, 725, 742, 790, 833, 912, 927, 1004, 1033, 1060, 1120, 1147, 1174, 1238, 1273, 1300, 1338, 1361, 1377, 1388, 1419, 1439, 1456, 1490, 1508 ($\nu_{as}\text{NO}_2$), 1521, 1543, 1558 ($\nu_{as}\text{NO}_2$), 1579, 1620, 1637, 1653 (C=O), 1683, 3120 (NH), 3344 (NH) (Лит. 3338 (NH), 3182 (NH), 1661 (C=O) [14]). ЯМР ^1H (DMSO- d_6 , 500 МГц): δ (м.д.) 2,00 (с, 3H, CH₃); 7,23 (д, $J=9,6$, 1H, CH); 8,31 (дд, $J=2,6$, $J=9,6$, 1H, CH); 8,86 (д, $J=2,6$, 1H, CH); 10,06 (с, 1H, NH); 10,42 (с, 1H, NH). ЯМР ^{13}C (DMSO- d_6 , 125 МГц): δ (м.д.): 21,09 (CH₃); 115,92 (C-6); 123,66 (C-3); 130,03 (C-5); 130,53 (C-1); 137,08 (C-2); 149,02 (C-4); 169,39 (C=O).

Обсуждение результатов

В настоящей работе нами предложен простой способ ацилирования 2,4-динитрофенилгидразина (1) уксусной кислотой при нагревании. При этом N'-ацетил-N-(2,4-динитрофенил)гидразин (2) получен без использования серной кислоты в качестве катализатора, как описывалось ранее [13], и с выходом 53 %:



Об аналогичных условиях синтеза соединения 2 было отмечено в работе [14], однако в ней соединение было побочным минорным продуктом (выход 35 %).

N'-Ацетил-N-(2,4-динитрофенил)гидразин 2 исследован нами методами ИК-, ЯМР ^1H , ^{13}C , хромато-масс-спектрометрии и РСА. В ИК-спектре соединения 2 наблюдаются полосы колебаний нитрогрупп при 1508 и 1558 cm^{-1} . В литературе [23] на основе анализа данных колебательных частот нитрогрупп в несимметричных замещенных динитробензолах показано, что в более высокочастотной составляющей антисимметричных колебаниях принимают участие атомы нитрогруппы, находящейся в *орто*-положении к заместителю, а в низкочастотной – атомы нитрогруппы, находящейся в *пара*-положении. Кроме того, можно отметить присутствие полосы колебаний карбонильной группы при 1653 cm^{-1} и NH при 3120 и 3344 cm^{-1} .

В масс-спектре соединения 2 (рис. 1) пик молекулярного иона соответствует значению его молекулярной массы (m/z 240) и не является максимально интенсивным, что, по-видимому, связано с образованием стабильного катион-радикала 2,4-динитрофенилгидразина (m/z 198) при отщеплении CH_2CO от молекулярного иона. Подобная фрагментация является характерной для N'-ацетилфенилгидразинов [24]. Дальнейшая фрагментация катион-радикала 2,4-динитрофенилгидразина протекает согласно описанному в литературе механизму [25] с миграцией двух атомов H из гидразиновой группы в *о*-нитрогруппу, а последующая потеря воды приводит к образованию фрагментного иона с m/z 180, который далее диссоциирует посредством последовательных потерь N_2 и NO. Образование пика с m/z 79 может быть связано с последовательным отщеплением радикалов NO_2 , NH_2 , NO и молекулы HCN:

Данные ЯМР ^1H и ^{13}C согласуются с представленными в литературе данными [14]. В спектре ЯМР ^1H N'-ацетил-N-(2,4-динитрофенил)гидразина 2 в сильном поле при 2,00 м.д. наблюдается синглет протонов метильной группы, ароматические протоны резонируют в области 7,23–8,86 м.д. В слабом поле при 10,06 и 10,42 м.д. имеются сигналы протонов гидразинового фрагмента. Спектр ЯМР ^{13}C характеризуется соответствующим строению соединения 2 набором сигналов

углеродных атомов, из которых метильный углерод является самым сильнополюсным (δ 21,09 м.д.), а углерод карбонильной группы C=O – самым слабополюсным (δ 169,39).

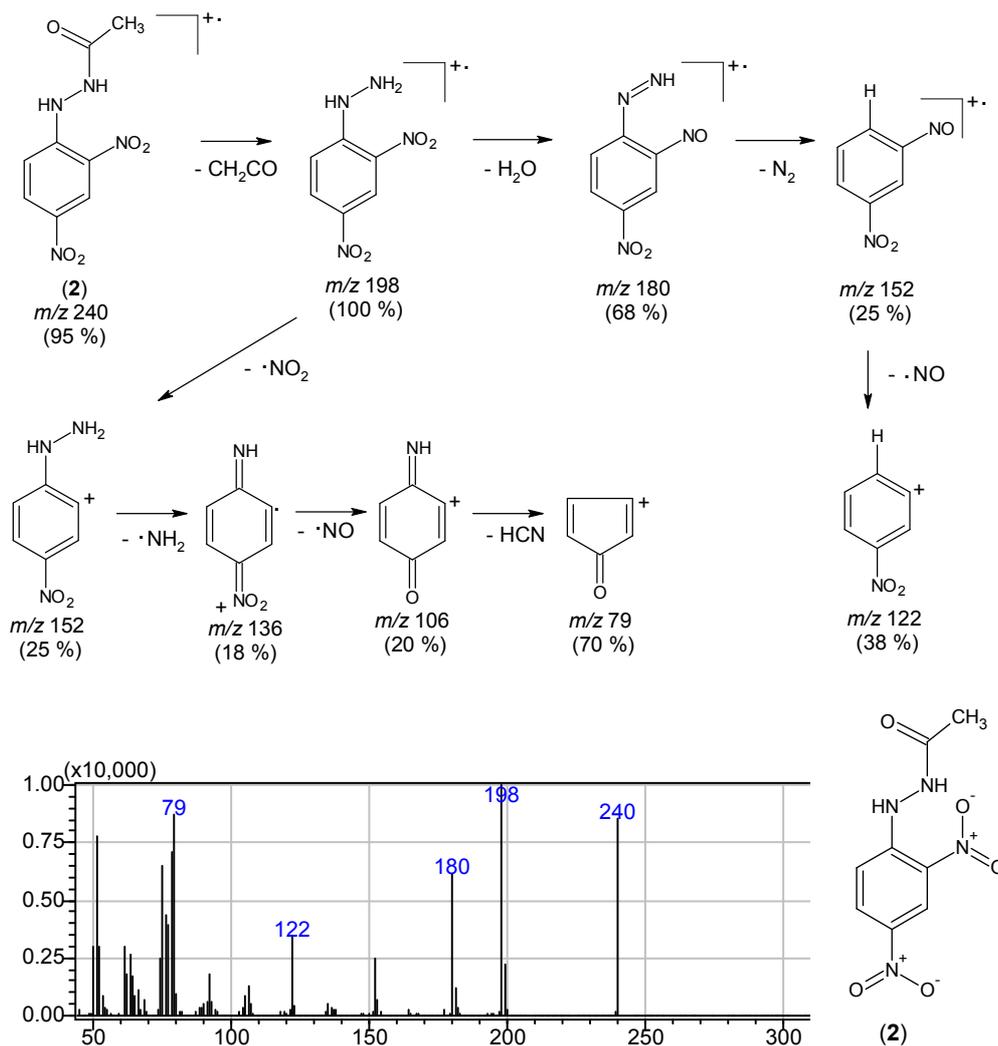


Рис. 1. Масс-спектр N'-ацетил-N-(2,4-динитрофенил)гидразина **2**

Структура N'-ацетил-N-(2,4-динитрофенил)гидразина ранее уже была исследована методом РСА [10]. Авторами отмечено, что большинство длин связей и углов аналогичны таковым в родственных молекулах и что более сильное скручивание *орто*-нитрогруппы по отношению к группе гидразона (на 10,0(2)°) возникает из-за внутримолекулярной водородной связи. В нашем случае данный угол составляет 9,84°, а длина внутримолекулярной водородной связи 1,95 Å (2,001 Å [10]) (рис. 2).

Каждая молекула также образует межмолекулярную водородную связь N(3)-H...O(5)=C (2,03(8) Å), что приводит к образованию стопок молекул вдоль оси *a*. Авторы [10] отмечают и более слабые взаимодействия, связывающие стопки в трехмерную сеть, C-H...O-N с участием нитрогрупп и метильных/арильных атомов водорода. Следует отметить, что для упомянутых слабых контактов ONO...NO₂ (O1...N1i = 2,944(2) Å) не обозначена их роль в формировании паркетно-стопочной («елочной») упаковки (рис. 3, CCDC 2218907). Природа таких ONO...NO₂ взаимодействий между нитробензольными фрагментами была изучена в работе [26], причём наиболее благоприятный межплоскостной угол взаимодействующих нитро-групп получается, когда обе NO₂-группы параллельны друг другу и расположены вокруг центра инверсии, то есть параллельная форма вычисляется как более стабильная, чем перпендикулярная. Однако, что интересно, расстояние N...O немного короче в перпендикулярной геометрии, которая, к слову, и наблюдается в кристалле соединения **2** (см. рис. 3), по сравнению с параллельной геометрией.

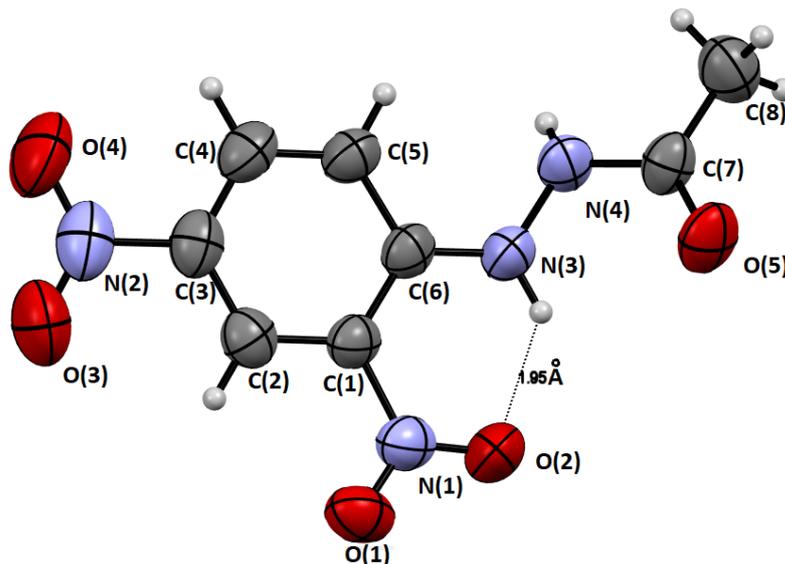


Рис. 2. Данные РСА соединения 2 и принятая в структурном эксперименте нумерация атомов (пунктирными линиями показана внутримолекулярная водородная связь). Эллипсоиды смещения нарисованы на уровне вероятности 50 %, а атомы Н – в виде небольших сфер произвольного размера

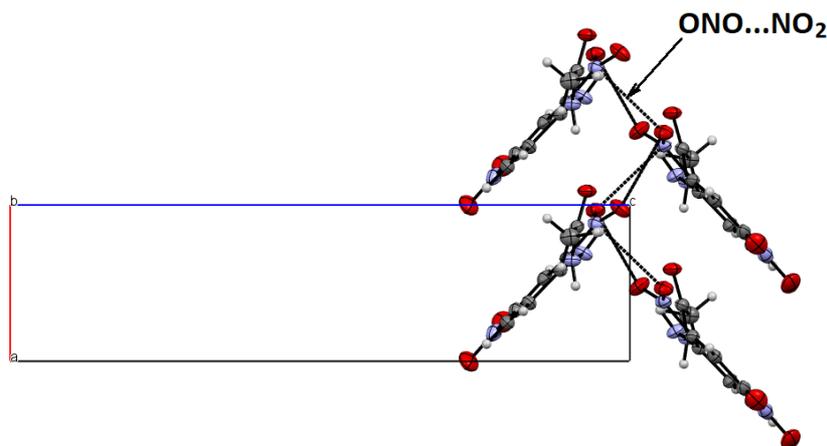


Рис. 3. Паркетно-стопочная («елочная») упаковка молекул по данным кристалла CCDC 2218907

Кроме того, как для полученных нами кристаллографических данных, так и для известных в литературе примеров [10] стопки молекул поддерживаются межмолекулярными $\text{NO}_2 \dots \pi$ -взаимодействиями с участием нитро-групп в *орто*-положении и электронодефицитного динитробензольного цикла. При этом расстояние $\text{ONO}(1) \dots \text{C}(3)_{\text{Ar}}$ составляет $3,20(9) \text{ \AA}$ (рис. 4) ($3,13(3) \text{ \AA}$ [10]), что меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов соответствующих атомов [27], расстояние от атома кислорода O(1) до центра ароматической системы динитробензола составляет $3,54(8) \text{ \AA}$ ($3,49(5) \text{ \AA}$ [10]). Теоретический анализ (расчет DFT) для кристалла бис(малеонитрилдитиолато)никелата(III) 1-(4'-нитробензил)пиразиния ($d\text{ONO} \dots \text{C}_{\text{Ar}}$ $3,17(3) \text{ \AA}$, расстояние от атома кислорода O до центра ароматической системы пиразина составляет $3,32(5) \text{ \AA}$, CCDC 707088) показал, что такие межмолекулярные взаимодействия можно отнести к кулоновскому взаимодействию [28]. Если взаимодействия $\text{O} \dots \pi$ (поделенная пара $\dots \pi$) наблюдались, например, в электронодефицитном триазиновом кольце и атоме O фрагментов воды, эфира или карбонила [28], то примеры взаимодействия $\text{NO}_2 \dots \pi$ действительно редки.

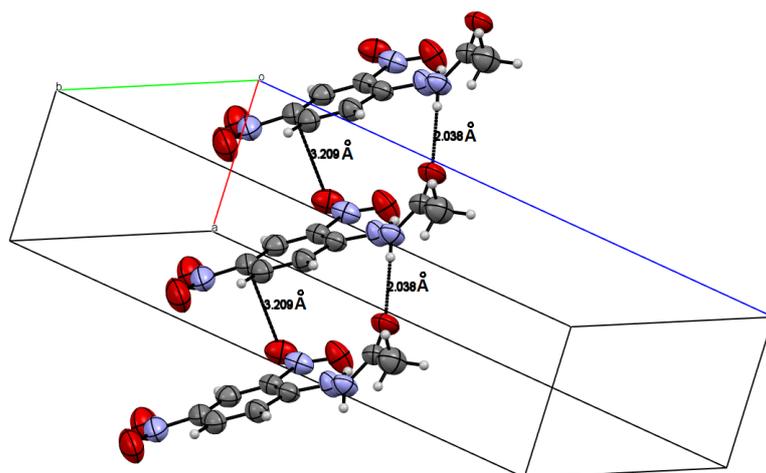


Рис. 4. Участие $\text{NO}_2\cdots\pi$ -взаимодействий (3,20(9) Å) и контактов $\text{N}(3)\text{-H}\cdots\text{O}(5)=\text{C}$ (2,03(8) Å) в образовании стопок вдоль оси *a*

В Кембриджской Структурной Базе Данных (Cambridge Structural Database <http://www.ccdc.cam.ac.uk>) нами были найдены структуры, близкие по строению соединению **2**: гидрат N' -ацетил- N -(2,4-динитрофенил)гидразина ($2\cdot\text{H}_2\text{O}$, CCDC 961991 [11]), N' -(2,4-динитрофенил)формилгидразид (**3**, CCDC 2063756 [29]), N' -(2,4-динитрофенил)бензогидразид (**4**, CCDC 896359 [30]), N' -(2,4-динитрофенил)-2-фторбензогидразид (**5**, CCDC 942588 [31]). Анализ выбранных структур показал, что внутримолекулярная водородная связь $\text{N-H}\cdots\text{O}$ присутствует во всех гидразидах **3–5**, однако по сравнению с соединением **2** и его гидратом $2\cdot\text{H}_2\text{O}$ ($\text{dN-H}\cdots\text{O}$ 1,95(4) Å не отличается от аналогичного расстояния в молекуле **2**) она слабее и характеризуется большим расстоянием $\text{dN-H}\cdots\text{O}$ (в диапазоне 2,01(7)–2,02(9) Å). Следует отметить, что стабилизация структуры фторбензогидразида **5** также обусловлена дополнительной внутримолекулярной связью $\text{N-H}\cdots\text{F}$ ($\text{dN}\cdots\text{F}$ 2,10 Å). Упаковка молекул во всех описываемых соединениях **2–5** обусловлена межмолекулярными водородными связями типа $\text{N-H}\cdots\text{O}=\text{C}$, которые в случае соединений **4** и **5** связывают молекулы в зигзагообразные цепи, вытянутые вдоль оси *a* и *b* соответственно, а в случае соединений **2** и **3** – в стопки вдоль оси *a* и *b* соответственно. В случае гидрата $2\cdot\text{H}_2\text{O}$ упаковка молекул в кристалле является более сложной за счёт участия молекулы воды в формировании множественных межмолекулярных водородных связей типа $\text{O-H}\cdots\text{O}$ и $\text{N-H}\cdots\text{O}$. При этом молекула воды окружена тремя органическими группами посредством этих связей, что приводит к образованию трехмерной сети. Также интересно, что межмолекулярных $\text{ONO}\cdots\text{NO}_2$, $\text{NO}_2\cdots\pi$ взаимодействий в структурах гидрата $2\cdot\text{H}_2\text{O}$ и гидразидов **3–5** нами не обнаружено.

Заключение

Таким образом, N' -ацетил- N -(2,4-динитрофенил)гидразин **2** получен нами действием на 2,4-динитрофенилгидразин ледяной уксусной кислоты при нагревании в отсутствие катализаторов. Различными физико-химическими методами (ИК-, ЯМР ^1H , ^{13}C , хромато-масс-спектрометрия и РСА) детально изучено его строение в сравнении с имеющимися в литературе сведениями. Описаны особенности супрамолекулярной структуры соединения **2** и аналогичных ему структур: гидрат N' -ацетил- N -(2,4-динитрофенил)гидразина ($2\cdot\text{H}_2\text{O}$), N' -(2,4-динитрофенил)формилгидразид (**3**), N' -(2,4-динитрофенил)бензогидразид (**4**), N' -(2,4-динитрофенил)-2-фторбензогидразид (**5**). При этом общей концепцией в стабилизации молекул является образование внутримолекулярной водородной связи $\text{N-H}\cdots\text{O}$. Формирование упаковки молекул во всех кристаллах обусловлено межмолекулярными водородными связями типа $\text{N-H}\cdots\text{O}$. Для структуры **2** также отмечено, что она является одним из немногочисленных примеров соединений с межмолекулярными $\text{ONO}\cdots\text{NO}_2$, $\text{NO}_2\cdots\pi$ взаимодействиями в кристалле.

Список источников

1. Dessie A.T., Mamo G., Fikre E., Taju S., Tsegaye B.A., Tesfay G.A., Ibrahim N.A. RSC Adv. 2025. V. 15, No. 8. P. 6191. DOI: 10.1039/D4RA07794F
2. Roghayeh F., Arash A., Asadollah A. et al. Basic & Clinical Cancer Research. 2021. V. 13, iss. 2. P. 143. DOI: 10.18502/bccr.v13i2.10029
3. Ribeiro N. and Correia I. Front. Chem. Biol. 2024. V. 3. P. 1398873. DOI: 10.3389/fchbi.2024.1398873
4. Popiolek Ł. International Journal of Molecular Sciences. 2021. V. 22, No. 17. P. 9389. DOI: 10.3390/ijms22179389
5. Teneva Y., Simeonova R., Valcheva V., Angelova V.T. Pharmaceuticals. 2023. V. 16. P. 484. DOI: 10.3390/ph16040484
6. El-Hag F.A.A., Gomha S.M., & Farghaly T.A. Journal of Heterocyclic Chemistry. 2016. V. 54, No. 2. P. 1172. DOI:10.1002/jhet.2688
7. Shi T., Xie Zh., Zhu Zh., Shi W., Liu Y., Liu M. Carbohydrate Polymers. 2022. V. 276. P. 118797. DOI: 10.1016/j.carbpol.2021.118797
8. Hearn M.J., Defurio L., Hurst W., Koss C., Lichthman M. et al. Organic Preparations and Procedures International. 1982. V. 14, No. 6. P. 406. DOI: 10.1080/00304948209354943
9. Hearn M.J., Magee D.J., Alhart R., Gleva M. et al. Journal of Chemical and Engineering Data. 1985. V. 30, No. 1. P. 129
10. Zia-ur-Rehman M., Elsegood M.R.J., Mahmud Sh. and Siddiqui H.L. Acta Cryst. 2008. E64, o1441. DOI: 10.1107/S1600536808019685
11. Essid M., Marouani H., Al-Deyab S.S. and Rzaigui M. Acta Cryst. 2013. E69, o1249. DOI: 10.1107/S1600536813018916
12. Wyrębek P. and Ostrowski S. Bull. Chem. Soc. Jpn. 2012. V. 85, No. 10. P. 1167. DOI: 10.1246/bcsj.20110408
13. S. Uchiyama E., Matsushima S., Aoyagi M. Anal. Chem. 2004. V. 76. P. 5849. DOI: 10.1021/ac0493471
14. Eslam A.G., Hanafi H.Z., Mona E.I., Masaya S., and Wafaa S.H. Evaluation Chemistry Select. 2020. V. 5. P. 14917. DOI: 10.1002/slet.202004014
15. Brahmachari G., Laskar S. & Sarkar S. Indian Journal of Chemistry. 2010. V. 49B. P. 1274. DOI: 10.1002/chin.201103066
16. Brahmachari G., Laskar S. and Sarkar S. Journal Of Chemical Research. 2010. P. 288. DOI: 10.3184/030823410X12746305905926
17. Dimroth K., Tuencher W. Synthesis. 1977. V. 5. P. 339. DOI: 10.1055/s-1977-24391
18. Butler R.N., & King W.B. Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions. 1975. V. 1, No. 1. P. 61. DOI:10.1039/p19750000061
19. CrysAlisPro, version 1.171.39.38a, Data Collection, Reduction and Correction Program, Rigaku Oxford Diff raction, 2017.
20. Sheldrick G.M. Acta Crystallogr. A. 2015. V. A71. P. 3. DOI: 10.1107/S2053273314026370.
21. Sheldrick G.M. Acta Cryst., 2008, A64, 112; DOI: 10.1107/S2053229614024218.
22. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J., et al. J. Appl. Cryst. 2009. V. 42, Is. 2. P. 339. DOI: 10.1107/S0021889808042726.
23. Швыркова Н.С., Бегунов Р.С., Бродский И.И., Орлов В.Ю. Башкирский химический журнал. 2006. Т. 13, № 4. С.8.
24. Wolkoff P., Hammeru S. Organic Mass Spectrometry. 1976. V. 11. P. 375. DOI: 10.1002/oms.1210110407
25. Benoit F., & Holmes J.L. Canadian Journal Of Chemistry. 1969. V. 47. 1969. P. 3611. DOI: 10.1139/v69-597
26. Ragima V.P.V., Vibha K.G., Pattath. D.P., Binoy K.S. Cryst. Growth Des. 2023. V. 23.,No. 1. P. 442. DOI: 10.1021/acs.cgd.2c01109
27. Mantina M., Chamberlin A. C., Valero R., Cramer C. J., Truhlar D.G. J. Phys. Chem. A. 2009. V. 113. P. 5806. DOI: 10.1021/jp8111556
28. Tian Z.-F., Duan H.-B., Zhou H., Ren X.-M., Zhang H., & Meng Q.-J. Inorganic Chemistry Communications. 2009. V. 12, No. 2. P. 148. DOI: 10.1016/j.inoche.2008.11.031

29. *Belaj F., Vidovic C., Mösch-Zanetti N.C.* Experimental Crystal Structure Determination. 2021. DOI: 10.5517/ccdc.csd.cc278hst

30. *Saeed A., Arshad I., Florke U.* Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online. 2012. V. 68. o2418. DOI: 10.1107/S1600536812030619

31. *Saeed A., Arshad I., Florke U.* CCDC 942588: Experimental Crystal Structure Determination. 2014. DOI: 10.5517/cc10mv2k

Рыбакова Анастасия Владимировна – кандидат химических наук, доцент, доцент кафедры теоретической и прикладной химии, Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: rybakovaav@susu.ru

Копчук Дмитрий Сергеевич – доктор химических наук, старший научный сотрудник Лаборатории координационных соединений, Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН, Екатеринбург, Россия; младший научный сотрудник кафедры органической и биомолекулярной химии ХТИ, Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия. E-mail: dkorchuk@mail.ru

Гавико Василий Семёнович – кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник отдела магнетизма и магнитных наноматериалов ИЕНиМ, Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия; руководитель отдела рентгеноструктурного анализа, Институт физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН, Екатеринбург, Россия. E-mail: gaviko@imp.uran.ru.

Еремеева Маргарита Александровна – студент 4-го курса бакалавриата по направлению 04.03.01 Химия, кафедра теоретической и прикладной химии, Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: gorshchitsa@gmail.com.

Юртаева Алина Андреевна – лаборант-исследователь лаборатории перспективных материалов, зеленых методов и биотехнологий НОиИЦ ХФТ ХТИ, Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия. E-mail: yurtaeva2004@gmail.com.

Словеснова Наталья Валерьевна – ассистент кафедры фармации, Уральский государственный медицинский университет Минздрава РФ, Екатеринбург, Россия; младший научный сотрудник кафедры органической и биомолекулярной химии, Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия. E-mail: saarge@mail.ru

Поспелова Татьяна Александровна – кандидат химических наук, ведущий специалист кафедры технологии органического синтеза ХТИ, Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия. E-mail: t.a.pospelova@urfu.ru.

Статья поступила в редакцию 2 августа 2025 г.

The article was submitted 2 August 2025.

**СОЗРЕВАНИЕ ОСТВАЛЬДА КАК МЕХАНИЗМ ИЕРАРХИЧЕСКОЙ
СТРУКТУРНОЙ ЭВОЛЮЦИИ ФОСФАТА ТИТАНА**

**А.Д. Абрамян¹✉, Д.А. Манько¹, В.П. Захарченкова¹,
О.И. Большаков^{1,2}, В.В. Авдин¹**

¹ Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия

² Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук,
Москва, Россия

✉ abramianad@susu.ru

Аннотация. Контроль роста нано- и микроструктур оксидных материалов металлов становится все более актуальным, поскольку позволяет тонко регулировать их функциональные свойства. Поэтому в области материаловедения активно разрабатывается множество методов направленного синтеза субстратов с развитой морфологией, высокой степенью кристалличности и значительной удельной поверхностью. Несмотря на значительные успехи в этой области, необходимо отметить отсутствие единого методологического подхода и, как следствие, целостного представления о структурообразовании сложных и иерархически-структурированных материалов.

Фосфаты титана (TiP) – обширная группа материалов, состоящих из распространенных элементов, которые представляют собой универсальную платформу для создания материалов с регулируемой морфологией и элементным составом. Благодаря простоте синтеза и модификации на их основе получены различные сорбенты, катализаторы, электроды для накопителей энергии и полимерные добавки. Формирование иерархических структур на основе фосфатов титана, существенно превосходящих по сложности регулярные микро- и наноструктурированные, позволило получить субстраты со значительным приростом функциональности. Несмотря на перспективность исследований в этом направлении, вопросам управления механизмом формирования иерархической структуры TiP в научной литературе уделено мало внимания.

В данной работе проведён анализ влияния основных термодинамических параметров гидротермальной обработки на формирование микросферического фосфата титана. Установлено, что размер микросфер TiP изменяется в соответствии с механизмом остwaldовского созревания при полном сохранении иерархической структуры. Наблюдаемые отклонения от этого механизма при высоких концентрациях фосфорной кислоты объяснены с учётом активной роли фосфат-анионов в росте микросфер. Также рассмотрены особенности изменения морфологии составляющих микросферы структурных элементов в более жёстких условиях длительной гидротермальной обработки.

Ключевые слова: фосфат титана, иерархическая структура, остwaldовское созревание, фосфорная кислота, электронная микроскопия

Благодарности. Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 24-13-20018), <https://rscf.ru/project/24-13-20018/>

Для цитирования: Созревание Оствальда как механизм иерархической структурной эволюции фосфата титана / А.Д. Абрамян, Д.А. Манько, В.П. Захарченкова и др. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2025. Т. 17, № 4. С. 105–115. DOI: 10.14529/chem250412

OSTWALD RIPENING AS A MECHANISM OF HIERARCHICAL STRUCTURAL EVOLUTION OF TITANIUM PHOSPHATE

A.D. Abramian¹✉, D.A. Man'ko¹, V.P. Zakharchenkova¹,
O.I. Bol'shakov^{1,2}, V.V. Avdin¹

¹ South Ural State University, Chelyabinsk, Russia

² N.D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

✉ abramianad@susu.ru

Abstract. Control over nano- and microstructure of metal oxide materials is increasingly important, as it allows for fine-tuning their functionality. Therefore, material science provided a plethora of template and template-free methods to synthesize substrates with developed morphology, high crystallinity, and large specific surface. Despite significant advances in this field, there is no unified methodology and hence general consideration about mechanisms of sophisticated and hierarchically structured materials. Titanium phosphates (TiP), a wide group of materials composed of abundant elements, are a versatile platform for development of materials with customizable morphology and elemental composition. Ease of their synthesis and modification provided multiple sorbents, catalysts, energy capacitor electrodes, and polymer additives. Elaboration of hierarchical structures in titanium phosphates beyond the regular and uniform nanocrystalline units produced substrates with a significant surplus in functionality. Although further studies in this direction seem promising, too little attention was focused on control features of TiP hierarchical structure.

Here, the analysis of general thermodynamic parameters of hydrothermal synthesis of microspherical titanium phosphate has been carried out. The TiP microspheres change in size according to the Ostwald ripening mechanism with conservation of the hierarchical structure. The deviations from this mechanism, observed at high concentrations of phosphoric acid, are explained in relation to an active role of phosphate anions in the microsphere growth. Besides, the features of structural elements constituting the microspheres have been considered at more severe conditions of prolonged hydrothermal treatment.

Keywords: titanium phosphate, hierarchical structure, Ostwald ripening, phosphoric acid, electron microscopy

Acknowledgments. This work was financially supported by the Russian Science Foundation (grant no. 24-13-20018), <https://rscf.ru/en/project/24-13-20018/>.

For citation: Abramian A.D., Man'ko D.A., Zakharchenkova V.P., Bol'shakov O.I., Avdin V.V. Ostwald ripening as a mechanism of hierarchical structural evolution of titanium phosphate. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chem.* 2025;17(4):105–115. (In Russ.) DOI: 10.14529/chem250412

Введение

Современные функциональные материалы на основе оксидов металлов являются базой для разработки промышленно значимых процессов и передовых технологий: от гетерогенного катализа и сорбентов до высокочувствительных сенсоров и транзисторов. Фосфаты титана (TiP) привлекают внимание исследователей из-за их высокой биосовместимости, термической стабильности. Перспективным представляется их применение в различных областях, таких как фотокатализ, системы накопления энергии и биомедицинские технологии [1–10]. Мезопористые TiP с контролируемой морфологией (от волокнистых до гексагональных структур) могут использоваться в фотокаталитических процессах расщепления воды, где микроструктура материала напрямую влияет на эффективность выделения водорода [6, 7, 9–12].

Универсальность свойств фосфатов титана обусловлена их способностью образовывать слоистые (α , β , γ -фазы) и волокнистые (π , ρ -фазы) наноструктуры. В течение последних 40 лет слоистые структуры использовали преимущественно в качестве катализаторов, ионообменных материалов и электродов для Li- и Na-аккумуляторов, в то время как волокнистые системы успешно применялись в качестве протон-проводящих материалов, супергидрофобных поверхностей и катодов для кальций-ионных батарей [13].

В настоящее время особое внимание уделяется разработке иерархически структурированных материалов, демонстрирующих различную структурную организацию в различных размерных

масштабах. Сложная морфология таких продуктов обычно характеризуется высокой удельной поверхностью, мультимодальной пористостью и пространственной анизотропией свойств, что приводит к получению материалов с улучшенными механическими, полупроводниковыми, каталитическими и сорбционными характеристиками. Особый интерес представляют недавно обнаруженные иерархические структуры на основе TiP. Все они были синтезированы в гидротермальных условиях. Так продемонстрирована возможность контроля морфологии TiP через соотношение реагентов ($\text{TiO}_2\text{:H}_2\text{O}_2\text{:H}_3\text{PO}_4$). Выдвинута гипотеза, что тип морфологических особенностей определяется энергетическими характеристиками процесса [14]. Варьируя условия гидротермальной обработки фосфорной кислотой, удалось получить тонкие плёнки фосфата титана с микроструктурой, напоминающей цветы, на поверхности никель-титанового сплава [15]. Использование глицерина в качестве низкомолекулярного темплата при гидротермальной обработке тетраоксида титана фосфорной кислотой позволило получить микросферический фосфат титана с иерархической структурой для использования в косметике [16]. Ещё одним примером иерархически структурированных TiP, полученных с контролем микроструктуры стали микросферы, которые использованы в качестве фотоанода для сенсibilизированных красителем солнечных элементов [17].

Многочисленные примеры иерархических структур на основе TiP показали, что морфологическая изменчивость открывает возможности для тонкой настройки функциональных характеристик. Для более глубокого понимания механизмов, лежащих в основе формирования иерархической структуры, нами проведён скрининг параметров их гидротермального синтеза. Следует отметить, что не существует единой методологии изучения механизма роста и эволюции сложных сферических и цветкообразных структур. Поэтому, помимо температуры, времени и начального соотношения реагентов, в работе исследована роль среды и координирующей молекулы металла. В результате установлена связь между параметрами синтеза и морфологическими особенностями образующихся структур TiP.

Экспериментальная часть

Реагенты

DL-миндальная кислота (100 %, Bingospa), NH_3 (25 %, NevaReaktiv), H_2O_2 (40%, BiokhimReagent), титановый порошок (99 %, 400 mesh, СМР Rosatom), H_3PO_4 (NevaReaktiv) использованы без предварительной очистки.

Аналитические инструменты и методы

Элементный анализ и морфология поверхности образцов изучены с помощью электронного микроскопа Jeol JSM 7001F. Фазовый состав и структура образцов определены на порошковом дифрактометре Rigaku Ultima IV. Дифрактограммы записаны в диапазоне углов 2θ от 5° до 90° со скоростью съёмки $5^\circ/\text{мин}$. В исследовании использовано излучение медной трубки CuK α при ускоряющем напряжении 40 кВ. Элементный состав образцов проанализирован с помощью ICP-OES Perkin Elmer ORAS OPTIMA 7300 DV для определения содержания титана и фосфора в по спектральным линиям 336,121 нм (Ti) и 213,617 нм (P). Калибровочные кривые для нижних элементов показали линейную зависимость с коэффициентом корреляции $R^2 = 0,9999$. Перед анализом твердые пробы растворяли в 5 мл 35%-ного раствора пероксида водорода (H_2O_2) при постепенном нагревании от 100 до 180 °С. После растворения к образцам добавляли по 5 мл концентрированной серной кислоты. Полученный раствор упаривали при нагревании до появления густых паров H_2SO_4 . После охлаждения остаток растворяли дистиллированной водой и доводили до метки в мерной колбе вместимостью 50 мл.

Синтез титанового комплекса с миндальной кислотой

Согласно ранее опубликованному методу [18], 0,41 г (8,5 ммоль) титановой пудры, 40 мл раствора H_2O_2 (40 масс. %) и 5 мл раствора NH_3 (25 масс. %) смешивали в колбе Эрленмейера объёмом 100 мл. Реакционную смесь перемешивали до полного растворения титановой пудры (1–1,5 ч), поддерживая температуру смеси в диапазоне от 5 до 10 °С. Светло-желтый раствор пероксокомплекса титана фильтровали, после чего добавляли раствор DL-миндальной кислоты (17 ммоль, 2,5 г) растворенной в 2–3 мл дистиллированной воды. После добавления кислоты температуру в реакционной смеси поддерживали в диапазоне 15–20 °С ещё 2–3 ч. Комплекс титана выделяли выпариванием воды на ротационном испарителе при пониженном давлении и температуре 30–40 °С.

Получение фосфата титана гидротермальным методом

Водорастворимый комплекс титана с DL-миндальной кислотой (1,66 ммоль), растворённый в 5 мл воды, помещали в автоклав объёмом 50 мл с тефлоновой вставкой, после чего к раствору добавляли рассчитанное количество фосфорной кислоты. Полученный раствор разбавляли водой до 20 мл, герметично закрывали автоклав и нагревали при температуре от 120 до 180 °С. Первичное мольное соотношение титанового комплекса и фосфорной кислоты в автоклаве обозначали как начальное соотношение Ti:P и варьировали от 1:8 до 1:4. Для предотвращения постепенного охлаждения автоклава, по завершении выдержки, очень быстро охлаждали в ледяной бане. Полученный белый твёрдый осадок выделяли центрифугированием.

Результаты и обсуждение

Ранее в нами показана возможность использования стабильных водорастворимых комплексов титана с органическими кислотами для получения фосфатов титана. Эти комплексы являются стабильной и безопасной альтернативой высокореакционным и токсичным прекурсорам оксида титана, таким как хлорид, оксисульфат и алкоголяты. При реакции с фосфорной кислотой (ФК) в гидротермальных условиях они образуют однородные микроstructures с уникальной морфологией [19, 20]. Для изучения влияния условий их получения на морфологию выбрана наиболее простая из полученных микроstructures – микросферическая. Показано, что полученные микросферы правильной формы имеют узкое распределение по размерам и представляют собой агрегаты хорошо дифференцированных микроchешуек. Иерархически структурированные микросферы, образующиеся с использованием пероксокомплекса титана с миндальной кислотой, не являются новыми и ранее были получены с использованием различных прекурсоров оксида титана [14, 15, 17]. Иерархическая структура и физико-химические свойства этих материалов подробно описаны ранее. По составу они представляют собой гидратированные гидрофосфаты титана, которые при прокаливании кристаллизуются в смесь пирофосфата титана (TiP_2O_7) [21, 22] и оксида фосфата титана ($(\text{TiO})_2\text{P}_2\text{O}_7$) [23]. Учитывая высокую значимость фосфатов титана с иерархической структурой, поставлена цель детального изучения эволюции их роста. Варьируя основные параметры гидротермального синтеза: время, температуру и соотношение компонентов реакции установили основные пути эволюции микросфер TiP.

Показано, что с течением времени продукты реакции, полученные в стандартных гидротермальных условиях, развиваются через три типа морфологии: аморфный осадок без структурных особенностей (Тип I), микросферы (Тип II) и микростержни (Тип III) (рис. 1а–в).

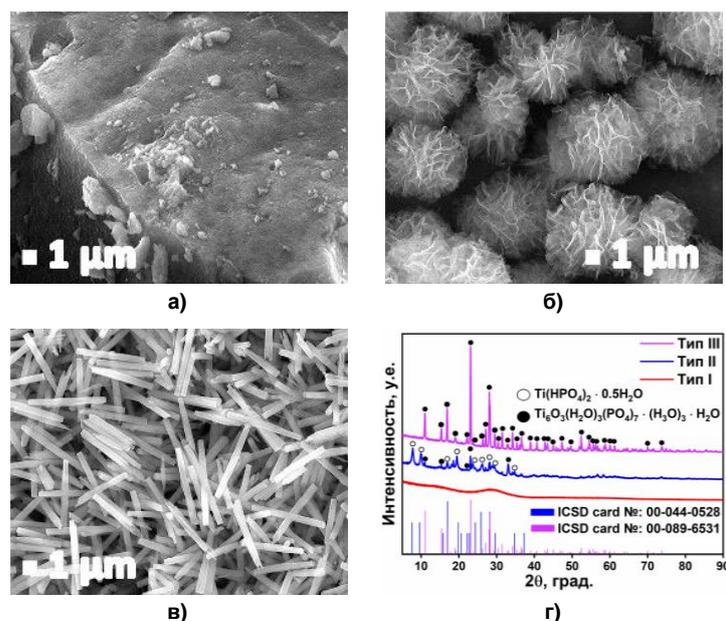


Рис. 1. Основные типы морфологии TiP: (а) Тип I (аморфный) время обработки 1 ч, (б) Тип II (микросферы) время обработки 12 ч, (в) Тип III (микростержни) время обработки 72 ч, (г) рентгенофазовый анализ типов I–III (эволюция показана для 180 °С и начального соотношения Ti:P 1:8)

Тип I представляет собой аморфный фосфат титана, который выпадает в осадок при коротком времени обработки (< 1 ч), когда мольный избыток ФК к титану меньше 4. При более низком содержании ФК продукт (осадок) не образуется (рис. 1а). Тип II образуется в широком диапазоне концентраций ФК и температур, давая однородные сферы с узким распределением по размерам (рис. 1б). Тип III представляют собой вытянутые микростержни, которые образуются в результате длительной гидротермальной обработки (≥ 48 ч). Более длительное время обработки обеспечивает трансформацию микросфер в термодинамически стабильные и менее сложные микростержни (рис. 1в). Необходимо отметить, что в диапазоне 2–4 ч наблюдались продукты в виде смеси частиц I и II типов, а в диапазоне 24–48 ч – смесь частиц II и III типов, но никогда – в виде смеси частиц I и III типов.

Эволюция морфологии фосфата титана отражает переход из аморфного состояния через микросферы в стабильную кристаллическую форму в виде микростержней. Это очевидно из данных порошковой рентгеновской дифрактометрии (рис. 1г), которая показывает увеличение кристалличности с течением времени. Рентгенофазовые исследования показали, что состав иерархических структур в значительной степени зависит от времени реакции. Тип II состоит в основном из $\text{Ti}(\text{HPO}_4)_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ (карта ICSD №: 00-044-0528 – гидрат гидрофосфата титана). Более длительное время синтеза переводит большую часть вещества в фазу $\text{Ti}_6\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})_3(\text{PO}_4)_7 \cdot (\text{H}_3\text{O})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (карта ICSD 00-089-6531 – гидрат оксида гидрофосфата титана) [21–24].

Микрофотографии образцов, полученных в течение первых двух часов синтеза TiP в относительно мягких условиях, выявили постепенную трансформацию морфологии типа I в тип II: сферы растут с развитой иерархической структурой с самого начала. Аморфная масса фосфата титана, наблюдаемая на первых снимках (рис. 2), по-видимому, представляет собой осажденный золь наночастиц, из которого в течение первых двух часов формируются микросферы. При более высокой температуре и большем содержании ФК рост сфер происходит быстрее, что не позволяет зафиксировать этапы трансформации золя в сферы. При меньшем содержании ФК осадок не образуется. Движущая сила формирования иерархии из аморфного геля остаётся неясной.

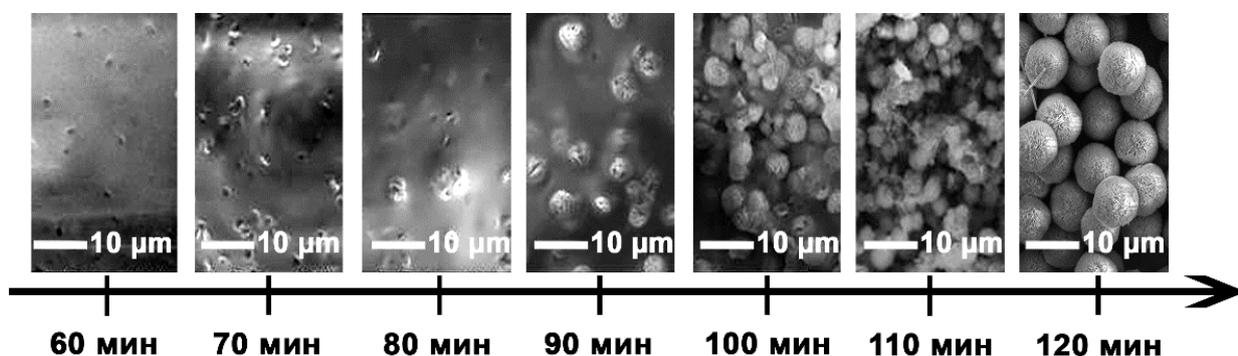


Рис. 2. Формирование микросфер TiP в течение первых 2 ч при 120 °С и начальном соотношении Ti:P 1:6

На рис. 3а–г показана динамика роста микросфер в течение первых 24 ч при температуре 140 °С и начальном соотношении Ti:P 1:5. Исходя из общей идеи роста микрочастиц как процесса, направленного на снижение общей поверхностной энергии, рост микросфер сопровождается растворением более мелких сфер с образованием более крупных, в соответствии с механизмом растворения и переосаждения по Оствальду. Этот аргумент подтверждается стабильным выходом осадка независимо от времени синтеза (рис. 3д). Вторым аргументом в пользу механизма растворения/переосаждения является геометрическая симметрия микрочастиц, которая обеспечивается равномерным внешним градиентом компонентов фосфата титана.

Другим важным наблюдением является отсутствие сфер размером <3 мкм во всех экспериментах при продолжительности обработки более 2 ч. Это свидетельствует о высокой скорости их растворения: в исследуемых условиях при достижении минимального размера они растворяются мгновенно. Это наблюдение свидетельствует об активном обмене ионами в растворе во всем исследованном диапазоне времени обработки (рис. 3а–г).

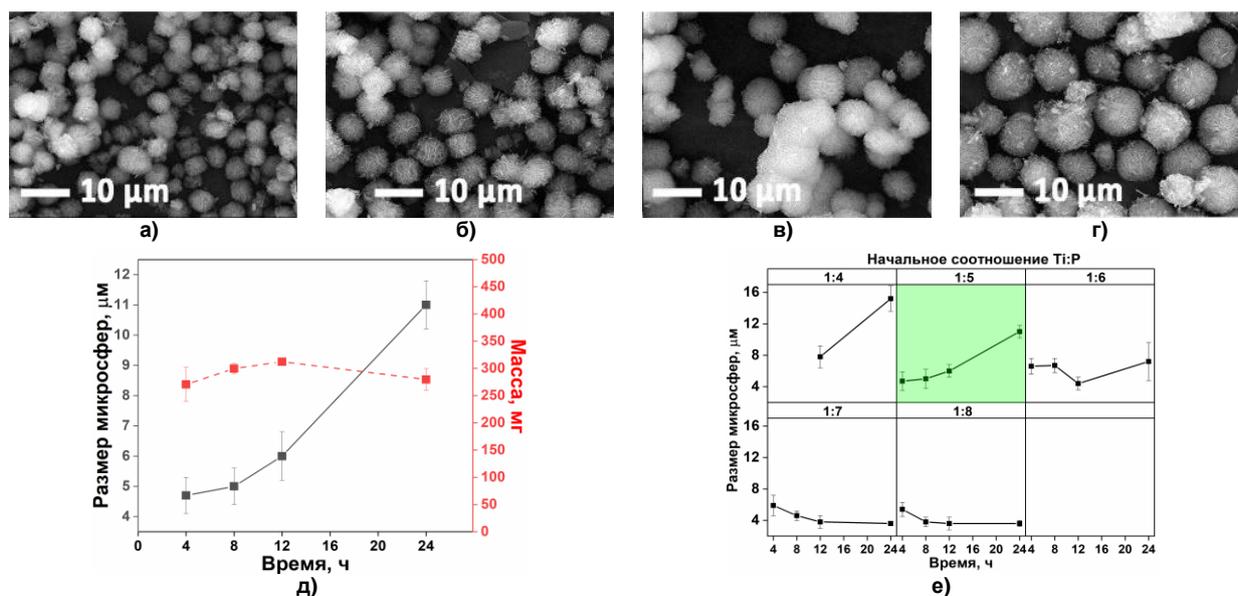


Рис. 3. (а–г) СЭМ-изображения микросфер TiP, синтезированных в течение 4, 8, 12 и 24 ч, соответственно, (д) размеры и масса продукта (начальное соотношение Ti:P 1:5, 140 °С, (е) размер микросфер в зависимости от времени синтеза при различных начальных соотношениях Ti:P и температуре синтеза 140 °С

Влияние ФК на изменение размера микросфер представлено графиками на рис. 3е. При исходном соотношении Ti:P в смеси выше 1:3 микросферы не формировались. При исходном соотношении Ti:P от 1:4 до 1:6 наблюдается прямая зависимость размера микросфер от времени, в соответствии с классической концепцией роста кристаллов, обсуждавшийся выше. При более высоких концентрациях ФК гидротермальный процесс приводит к образованию сфер меньшего размера. По-видимому, высокая концентрация фосфатов с одной стороны способствует увеличению числа центров роста сфер, с другой – препятствует растворению фосфатной фазы для созревания более крупных микросфер.

Постепенное снижение среднего размера микросфер – с 6 до 4 мкм – с течением времени при высоком содержании ФК (исходное соотношение Ti:P < 1:6) требует отдельного объяснения. Вероятнее всего, в процессе растворения и пересадения движущей силой процесса является снижение общей поверхностной энергии. Это может быть достигнуто за счёт существенной примитивизации морфологии: вместо множества составляющих чешуек образуются редкие, крупные и изолированные чешуйки с соответствующим уменьшением общей площади поверхности (рис. 4а–б). Таким образом, длительная выдержка микрочастиц TiP при высокой концентрации фосфатов в растворе приводит к упрощению иерархической структуры.

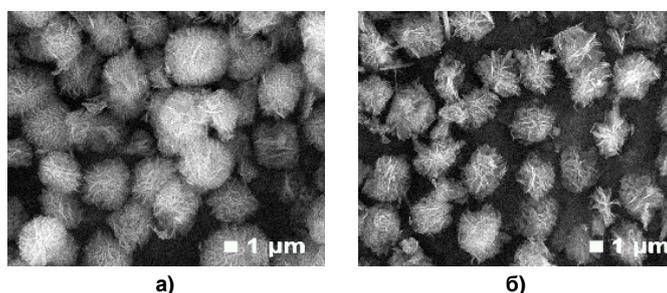


Рис. 4. СЭМ-изображения микросфер TiP, полученных при начальном соотношении Ti:P 1:8 и температуре синтеза 140 °С в течение: (а) 4 ч, (б) 24 ч

Исследование влияния температуры на размер микросфер выявило положительную ковариацию, демонстрирующую увеличение скорости оствальдовского созревания при нагревании (рис. 5а–г). Однако по мере увеличения содержания ФК (начальное соотношение Ti:P < 1:6) зависимость размера микросфер TiP от температуры имеет максимум при температуре 160 °С (начальное соотношение Ti:P 1:7). Два фактора могли уменьшить размер микросфер при большем

содержании ФК. Во-первых, более высокая концентрация ФК увеличивала количество центров роста, что приводило к меньшему размеру сфер (рис. 5д). Во-вторых, высокая концентрация ФК при высокой температуре блокирует растворение фосфата титана и созревания по Оствальду, соответственно.

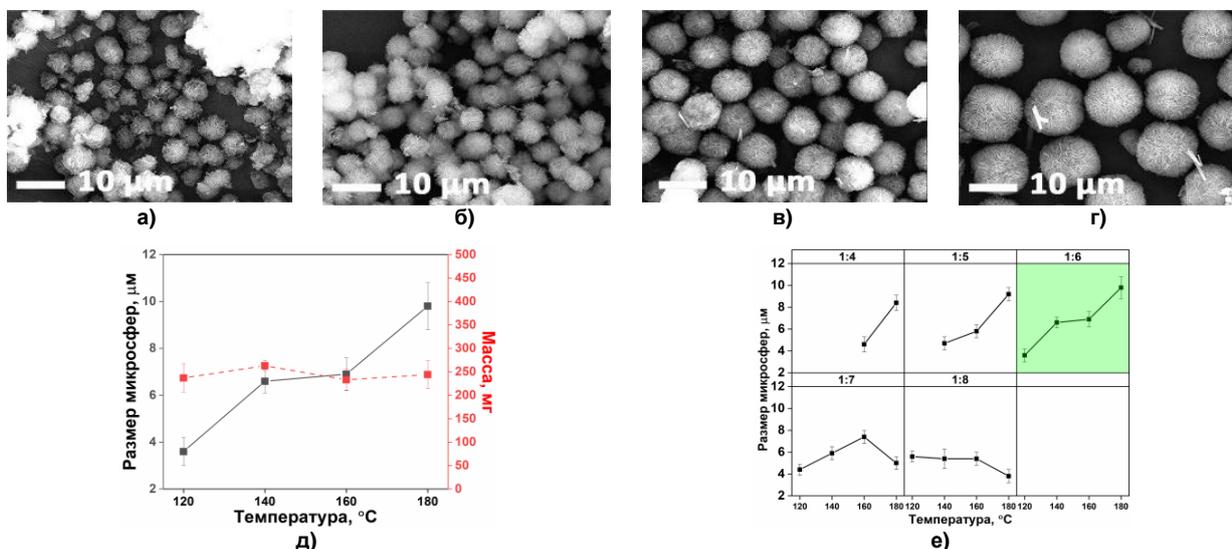


Рис. 5. (а–г) СЭМ-изображения микросфер TiP, синтезированных при различных температурах (120–180) °С, (д) средний размер и выход продукта (начальное соотношение Ti:P 1:6, 4 ч); (е) зависимость размера микросфер TiP от температуры при различных начальных соотношениях Ti:P (4 ч)

Подавление роста микросфер фосфат-анионами подтверждено отдельным исследованием, которое показало увеличение размера сфер с уменьшением содержания ФК. С ростом начального соотношения Ti:P от 1:8 до 1:4 средний размер сфер увеличивался от ~4 мкм до ~15 мкм. (рис. 6а–д). Малое время гидротермальной обработки – 4 и 8 ч – нарушает эту тенденцию при исходном соотношении Ti:P 1:6. В этой точке наблюдается излом графика и уменьшение размера микросфер. Небольшой размер микросфер в этих условиях можно объяснить меньшим содержанием фосфат-анионов. Таким образом, оптимум на первых двух графиках (рис. 6ж) отражает баланс двух противоречивых тенденций: увеличение содержания ФК в реакционной смеси способствует увеличению размера микросфер, но при этом подавляет растворение фазы TiP (рис. 6е). Предыдущее наблюдение увеличения размера микросфер во времени при меньшем содержании ФК (рис. 3е) поддерживает первую предполагаемую тенденцию.

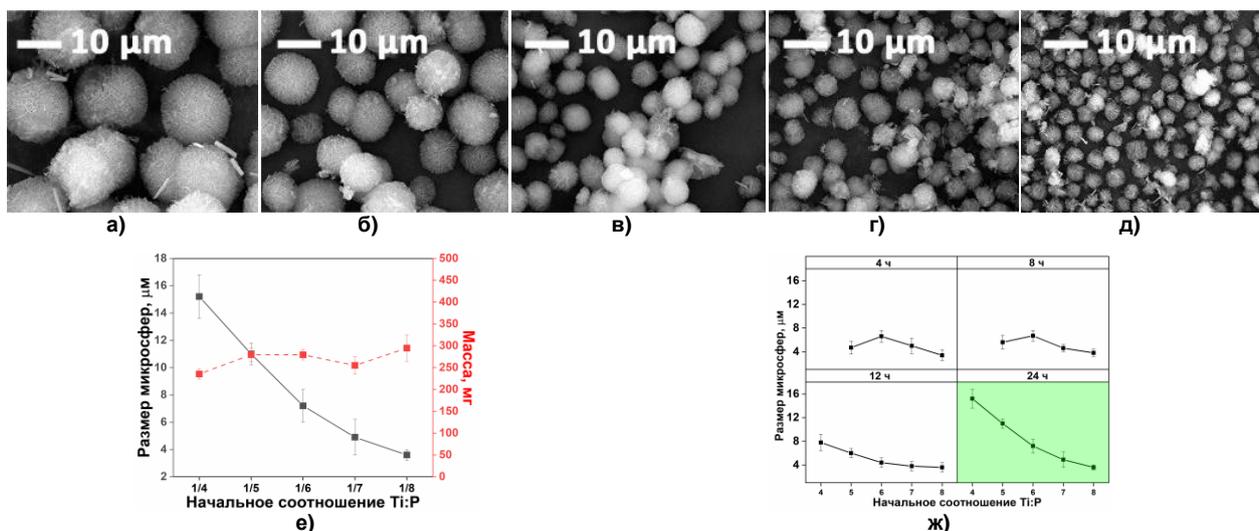


Рис. 6. (а–д) СЭМ-изображения частиц, синтезированных при различных начальных соотношениях Ti:P (1:4–1:8), (е) распределения по размерам и выход продукта (24 ч., 140 °С), (ж) зависимость размера микрочастиц от начального соотношения Ti:P при различной продолжительности синтеза (140 °С)

Таким образом, рост микросфер хорошо объясняется механизмом, аналогичным остальдовскому созреванию, скорость которого при низких и средних концентрациях ФК напрямую зависит от температуры и времени. При более высокой концентрации ФК (исходное соотношение $Ti:P > 1:6$) наблюдается отклонение от первичного механизма. Высокая концентрация ФК увеличивает количество центров роста сфер, скорость образования которых превышает скорость роста сфер. Высокая концентрация фосфат-анионов также подавляет растворение, стабилизируя метастабильные сферы при меньшем размере. Длительная обработка в таких условиях упрощает иерархическую структуру и снижает удельную поверхность. На рис. 7 представлены пути эволюции микросфер в исследованных условиях.

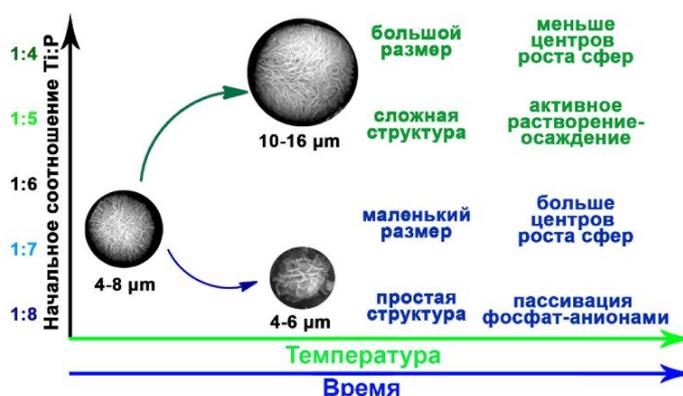


Рис. 7. Общая схема эволюции микросфер TiP в гидротермальных условиях

Исследована роль координирующей атом титана D/L-миндальной кислоты (рацемат) в получении микросфер. Эксперименты с пероксокомплексом Ti, не стабилизированными миндальной кислотой, привели к образованию аморфных осадков без каких-либо морфологических особенностей при всех описанных выше условиях. Это послужило доказательством активной роли органической кислоты в структурообразовании микросфер (рис. 8). Для проверки данной гипотезы предварительно синтезированные микросферы гидротермально обработали без миндальной кислоты при 140 °C и 4-х кратном избытке ФК в течение 24 ч. По завершении эксперимента сферы не выросли в размерах, как ожидалось исходя из ранних наблюдений, представленных на рис. 3. Вместо этого они претерпели значительное ухудшение структуры с укрупнением составляющих их чешуек. Данный эксперимент доказал ключевую роль миндальной кислоты в формировании иерархической структуры: без неё растворение и переосаждение преобладают над формированием иерархической структуры, что приводит к увеличению чешуек за счёт растворения более мелких.

Механизм роста иерархической структуры выходит за рамки нашего исследования. Тем не менее, следует отметить, что предыдущие сообщения об иерархических структурах, синтезированных с использованием молекулярных темплатов, объясняют рост стабилизацией определённых граней нанокристаллов [25]. Этот подход не объясняет полученные структуры, поскольку они демонстрируют более одного уровня организации, выходящего за рамки уровня нанокристаллов.

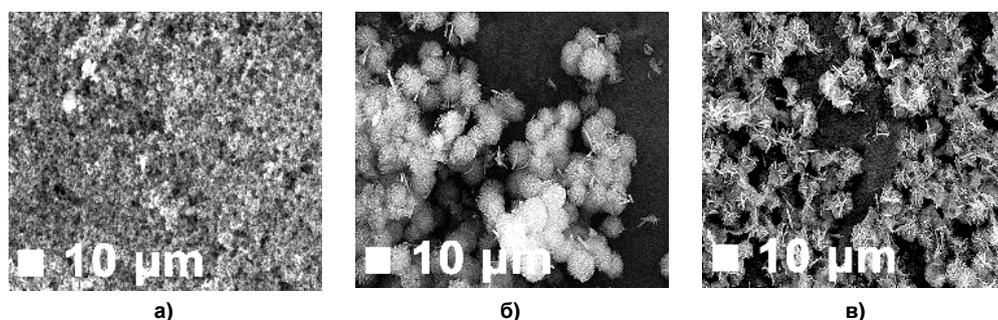


Рис. 8. СЭМ-изображения: (а) TiP, полученный из пероксокомплекса титана, не стабилизированного миндальной кислотой, (б) предварительно сформированные микросферы, полученные после 4 ч синтеза при 140 °C и начальном соотношении $Ti:P$ 1:4, (в) трансформация предварительно сформированных микросфер после 24 ч обработки при 140 °C с четырехкратным избытком ФК в отсутствие миндальной кислоты

Для определения роли ионов водорода в росте микросфер проведен эксперимент с оксидом дейтерия для определения изотопного эффекта. Поскольку основным источником кислых протонов в реакции служил ФК, его варьируемые количества вводили в реакционную смесь в ходе гидротермального синтеза с использованием оксида дейтерия вместо воды. Изотопный эффект отображается в изменении размера сфер. Более тяжелые и медленные ядра дейтерия снижают скорость диссоциации ФК [26] и, как следствие, скорость образования фосфата титана. Это отражается в общем уменьшении среднего размера микросфер (рис. 9). В то же время, при начальном соотношении Ti:P 1:7–1:8 полная сходимость изотопных графиков свидетельствует о том, что при высокой концентрации ФК активности фосфатных анионов равны в обеих средах.

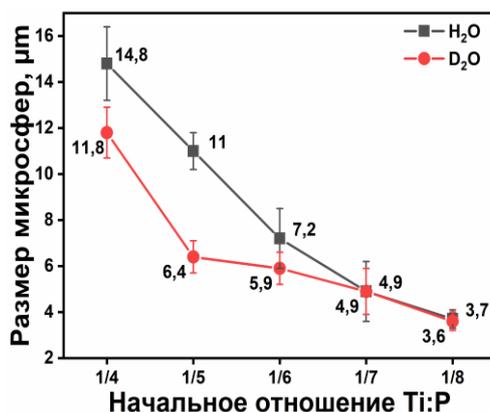


Рис. 9. Зависимость размера микросфер от начального соотношения Ti:P в протонной (чёрная кривая) и дейтерированной (красная кривая) воде (140 °С, 24 ч)

Как указывалось ранее, более длительное время обработки, независимо от исходного соотношения Ti:P, приводит к морфологически упрощенным структурам вытянутых микрокристаллов (рис. 10а, б). Морфологическое сходство структур, полученных после более длительного времени обработки, свидетельствует о термодинамической стабильности микрокристаллов. Это означает, что микросферы представляют собой лишь промежуточную фазу, претерпевающую превращение в условиях постоянного обмена с раствором, содержащим титанатные и фосфатные соединения. В пользу такого обмена свидетельствует стабильность выхода образцов TiP, полученных при всех исследованных условиях (см. таблицу).

Исследования методом рентгеновского анализа показали, что микрокристаллические структуры, полученные через 48 ч, состоят из двух фаз: $\text{Ti}(\text{HPO}_4)_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ti}_6\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})_3(\text{PO}_4)_7 \cdot (\text{H}_3\text{O})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [21–24]. Дифрактометрические профили на рис. 10в выглядят как промежуточная форма соответствующих профилей, зарегистрированных для образцов TiP типа II и типа III (рис. 1). В отличие от микросфер, эти два образца полностью утратили свою иерархическую структуру и перешли в простую и примитивную кристаллическую форму, в соответствии с общей тенденцией к снижению поверхностной энергии.

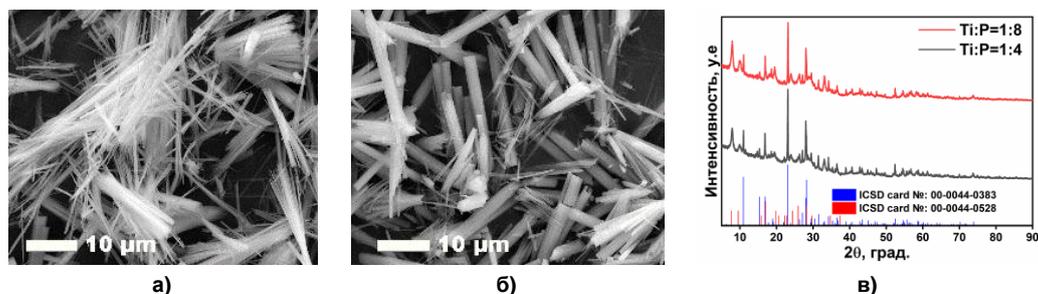


Рис. 10. СЭМ-изображения стержней TiP, полученных в результате длительной (48 ч) гидротермальной обработки реакционных смесей при 180 °С с начальным соотношением Ti:P (а) 1:4 и (б) 1:8; (в) рентгенофазовый анализ образцов морфологии типа III, полученных при начальных соотношениях 1:4 и 1:8

Выход продукта и элементный состав соединений TiP, полученных при различных условиях синтеза

№	T, °C	Время, ч	Начальное соотношение Ti:P	Масса, мг	Соотношение Ti:P в осадке
1	140	24	1:4	262	0,86
2	140	24	1:5	304	0,88
3	140	24	1:6	262	0,85
4	140	24	1:7	260	0,88
5	140	24	1:8	281	0,85
6	140	4	1:5	294	0,89
7	140	6	1:5	300	0,89
8	140	12	1:5	312	0,88
2	140	24	1:5	280	0,90
9	120	4	1:6	261	0,86
10	140	4	1:6	262	0,86
11	160	4	1:6	233	0,85
12	180	4	1:6	284	0,88
Тип I	120	4	1:5	105	0,85
Тип II	140	24	1:5	280	0,86
Тип III	120	72	1:4	258	0,86

Заключение

Контроль основных термодинамических параметров гидротермального синтеза сферической иерархической структуры фосфата титана позволил тонко регулировать размер в широком диапазоне, сохраняя при этом элементный состав и выход продукта. Рост микросфер хорошо объясняется растворением и переосаждением по Оствальду, в котором фосфорная кислота выступает в качестве основного медиатора процесса. Более высокое содержание фосфорной кислоты увеличивает количество центров роста микросфер и блокирует растворение более мелких. Таким образом, высокая концентрация ФК и высокая температура приводят к уменьшению размера микросфер. При более длительном времени обработки в таких условиях микросферы теряют свою сложную иерархию и упрощаются по морфологии, что связано с тенденцией к минимизации поверхностной энергии. Механизм растворения-переосаждения отдельно подтвержден экспериментом с предварительно сформированными микросферами, которые уменьшались в размере и упрощались по морфологии после обработки фосфорной кислотой в отсутствие миндальной кислоты. Подтверждена роль D/L-миндальной кислоты (рацемат) как молекулы-темплата иерархической микроструктуры. Это первый пример адаптации ранее разработанной концепции роста кристаллических структур к иерархическим. Авторы не обнаружили существенных противоречий в эксперименте и рекомендуют его для дальнейшего изучения эволюции иерархических структур.

Список источников

1. Huo Q., Feng J., Schüth F. et al. // Chem. Mater. 1997. V. 9. P. 14. DOI: 10.1021/CM960464P.
2. Wang L., Velu S., Tomura S. et al. // J. Mater. Sci. 2002. V. 37. P. 801. DOI: 10.1023/A:1013800200472.
3. Wang L.Z., Shi J.L., Tang F.Q. et al. // J. Mater. Chem. 1999. V. 9. P. 643. DOI: 10.1039/A900179D.
4. Liu K., Fu H., Shi K. et al. // J. Phys. Chem. B. 2005. V. 109. P. 18719. DOI: 10.1021/JP054546P.
5. Djojoputro H., Zhou X.F., Qiao S.Z. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2006. V. 128. P. 6320. DOI: 10.1021/ja0607537.
6. Bhaumik A. // Proc. Indian Acad. Sci. Chem. Sci. 2002. V. 114. P. 371. DOI: 10.1007/BF02703834.
7. Sahu B.B., Parida K. // J. Colloid Interface Sci. 2002. V. 248. P. 221. DOI: 10.1006/jcis.2001.7818.
8. Yu J., Hai Y., Jaroniec M. // J. Colloid Interface Sci. 2011. V. 357. P. 223. DOI: 10.1016/j.jcis.2011.01.101.

9. Kapoor M.P., Inagaki S., Yoshida H. // J. Phys. Chem. B. 2005. V. 109. P. 9231. DOI: 10.1021/jp045012b.
10. Zhao Y., Zhu G., Jiao X. et al. // J. Mater. Chem. 2000. V. 10. P. 463. DOI: 10.1039/A904837E.
11. Guo S.Y., Han S., Chi B. et al. // Int. J. Hydrogen Energy. 2014. V. 39. P. 2446. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2013.12.007.
12. Yu J.C., Zhang L., Zheng Z. et al. // Chem. Mater. 2003. V. 15. P. 2280. DOI: 10.1021/cm0340781.
13. Amghouz Z., Garcia J.R., Adawy A. // Eng. 2022. V. 3, No. 1. P. 161. DOI: 10.3390/eng3010013.
14. Cai B., Jiang N., Tan P. et al. // RSC Adv. 2019. V. 9. P. 41311. DOI: 10.1039/C9RA08168B.
15. Chang N., Kang J., Wang F. et al. // Anal. Chim. Acta. 2022. V. 1208. P. 339808. DOI: 10.1016/j.aca.2022.339808.
16. Onoda H., Yamaguchi T. // Int. J. Cosmet. Sci. 2013. V. 35, No. 2. P. 196. DOI: 10.1111/ics.12026.
17. Xiao J., Li P., Wen X. // Nanotechnology. 2018. V. 29, No. 17. P. 175603. DOI: 10.1088/1361-6528/aaaf81.
18. Heintz N.S., Vorobiev D.V., Korina E.A. et al. // Bull. South Ural State Univ. Ser. Chem. 2021. V. 13. P. 79. DOI: 10.14529/chem210208.
19. Mikhailov M.S., Knyazeva E.A., Abramyan A.A. et al. // Bull. South Ural State Univ. Ser. Chem. 2023. V. 15. P. 100. DOI: 10.14529/chem230209.
20. Peng J., Feng L.N., Ren Z.J. et al. // Small. 2011. V. 7, No. 20. P. 2921. DOI: 10.1002/sml.201101210.
21. Cai B., Jiang N., Tan P. et al. // RSC Adv. 2019. V. 9. P. 41311. DOI: 10.1039/C9RA08168B.
22. Wang X., Yang X., Cai J. et al. // J. Mater. Chem. A. 2014. V. 2, No. 19. P. 6718. DOI: 10.1039/c4ta00246f.
23. Abramian A., Korina E., Korona D., et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2025. V. 70, No. 2. P. 190. DOI: 10.1134/S0036023624603210.
24. Serre C., Férey G. // Comptes Rendus l'Academie Des Sci. Ser. IIc Chem. 1999. V. 2, No. 2. P. 85. DOI: 10.1016/S1387-1609(99)80006-1.
25. Reghunath S., Pinheiro D., KR S.D. // Appl. Surf. Sci. Adv. 2021. V. 3. P. 100063. DOI: 10.1016/j.apsadv.2021.100063.
26. Paabo M., Bates R.G. // J. Phys. Chem. 1970. V. 74, No. 4. P. 706. DOI: 10.1021/j100699a004.

Абрамян Антон Дмитриевич – аспирант, лаборант-исследователь кафедры «Экология и химическая технология», Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: abramianad@susu.ru

Манько Данил Андреевич – бакалавр, кафедра «Экология и химическая технология», Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: et2233mda57@susu.ru

Захарченкова Валерия Петровна – магистр, кафедра «Экология и химическая технология», Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: et2344zvp33@susu.ru

Большаков Олег Игоревич – доктор химических наук, старший научный сотрудник научно-образовательного центра «Нанотехнологии», Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия; Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук, Москва, Россия. E-mail: bolshakovoi@susu.ru

Авдин Вячеслав Викторович – доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой «Экология и химическая технология», Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: avdinvv@susu.ru

Статья поступила в редакцию 8 августа 2025 г.

The article was submitted 8 August 2025.

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ АНИОН-РАДИКАЛА НИТРОСОЕДИНЕНИЯ ПРИ ФОТОХИМИЧЕСКОМ ВОССТАНОВЛЕНИИ

В.В. Левин[✉], С.В. Зеленцов, Д.В. Овсянников

*Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет
им. Н.И. Лобачевского, г. Нижний Новгород, Россия*

[✉]levin.biochem@bk.ru

Аннотация. Анион-радикалы нитробензола и 4-нитрометилбензоата изучены современными методами квантовой химии: ВР, МР2, HF (вычисления проводились в квантово-химической программе Orca 5.0.4). Изучены и проанализированы отечественные и зарубежные работы по тематике исследования, определены возможные механизмы реакций анион-радикала нитросоединения в различных условиях. Были вычислены геометрические параметры равновесной молекулы нитросоединения и её анион-радикала, установлено соответствие полученных данных с уже известными ранее. Моделировались реакционные схемы с нейтральными молекулами, такими, как диметилсульфид. Установлено, что в ходе реакции анион-радикал нитросоединения приводит к замедлению протекания реакции фотохимического восстановления, процесс отрыва атома водорода от субстрата не происходит. Рассмотрен перенос заряда с молекулы анион-радикала на диметилсульфид в реальном времени, в результате которого происходит перенос отрицательного заряда на молекулу диметилсульфида и переход анион-радикала нитросоединения в исходное состояние. Проанализировано поведение анион-радикала нитросоединения в реакциях с катионами – протонодонорными молекулами. Подробное изучение механизма возникновения и реакционной способности анион-радикалов нитросоединений позволит наиболее полно изучить реакции фотохимического восстановления нитросоединений.

Ключевые слова: нитросоединение, анион-радикал, фотохимическая реакция, фотохимическое восстановление, возбуждённое состояние, синглетное состояние, триплетное состояние

Для цитирования: Левин В.В., Зеленцов С.В., Овсянников Д.В. Реакционная способность анион-радикала нитросоединения при фотохимическом восстановлении // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2025. Т. 17, № 4. С. 116–126. DOI: 10.14529/chem250413

Original article
DOI: 10.14529/chem250413

REACTIVITY OF RADICAL ANIONS OF NITRO COMPOUNDS DURING PHOTOCHEMICAL REDUCTION

V.V. Levin[✉], S.V. Zelentsov, D.V. Ovsyannikov

Lobachevsky State University of Nizhny Novgorod, Nizhny Novgorod, Russia

[✉]levin.biochem@bk.ru

Abstract. It is a well-known fact that photochemical reduction reactions of nitro compounds are used in many fields of science and industry. However, there are factors that inhibit or nullify the total reaction process. Such a role is attributed to radical anions. The radical anions of nitrobenzene and 4-nitromethylbenzoate were considered. These molecules were studied by modern methods of quantum chemistry: BP, MP2, HF, calculations were carried out in quantum chemical program Orca 5.0.4. Russian and foreign works on the subject of research were studied and analysed, possible mechanisms of radical anion reactions of nitro compounds under different conditions were suggested. Geometrical parameters of the equilibrium molecule of a nitro compound and its radical anion were calculated, the correlation of the obtained data with the previously known ones was established. Reaction schemes with neutral molecules such as dimethyl sulfide were modelled. It was found that during the reaction the radical anion of a nitro compound led to slowing down of the photochemical reduction reaction, the process of hydrogen atom

detachment from the substrate did not occur. The charge transfer from the radical anion to the dimethyl sulfide molecule in real time was considered. It has been found that the negative charge transfer to the dimethyl sulfide molecule and transition of the radical anion of a nitro compound to the initial state really occurs. The behaviour of the radical anion of a nitro compound in reactions with cations – proton-donor molecules – has been analysed. The practical role of the radical anions is enormous; a detailed study of the mechanism of its occurrence and reactivity makes it possible to study the mechanisms of photochemical reduction of nitro compounds fully.

Keywords: nitro compound, radical anion, photochemical reaction, photochemical reduction, excited state, singlet state, triplet state

For citation: Levin V.V., Zelentsov S.V., Ovsyannikov D.V. Reactivity of radical anions of nitro compounds during photochemical reduction. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chem.* 2025;17(4):116–126. (In Russ.) DOI: 10.14529/chem250413

Введение

Реакции фотовосстановления нитросоединений привлекают большое внимание учёных всего мира последние несколько лет. Хорошо известно, что нитросоединения загрязняют сточные воды и задача их нейтрализации должна быть решена таким образом, чтобы не было необходимости создавать промышленные предприятия или модифицировать уже существующие. Одним из предложений по нейтрализации нитросоединений заключается в их фотохимическом восстановлении до аминов. Реакция фотовосстановления изучается давно, но из-за большого количества продуктов невозможно установить её механизм [1].

Исследователи из разных стран [2, 3] предлагали различные механизмы реакции взаимодействия света с нитрогруппой. Одним из наиболее сложных вопросов является роль анион-радикала в этом процессе. Его существование косвенно установлено методами ЭПР- и ИК-спектроскопии. Известно, что фотовосстановление протекает и в неполярных растворителях, таких как гексан [4]. Образование анион-радикалов в таком случае протекать не должно, а механизм реакции должен быть радикальным. Прояснить роль анион-радикала в механизме реакции может помочь квантовая химия и фотохимия.

Молекулы в возбуждённых состояниях могут вступать в различные окислительно-восстановительные реакции, включающие несколько процессов: перенос электрона от окисляемой частицы к окислителю, перенос атома водорода к окислителю, присоединение кислорода к электронно-возбуждённой частице и т. д. [5]. Хорошим примером является фотохимическое восстановление нитробензола в изопропиловом спирте [6]. Данная молекула обладает высоким окислительным потенциалом и очень быстро восстанавливается до N-фенилгидроксиламина. Поэтому его не удаётся выделить в качестве промежуточного продукта восстановления, хотя данные электрохимического восстановления однозначно указывают на его образование. Дальнейшее восстановление нитрозосоединения до N-арилгидроксиламина включает две аналогичные стадии одноэлектронного восстановления до анион-радикала и далее – до дианиона нитрозосоединения, который при протонировании превращается в N-арилгидроксиламин [7]. В результате последующих темновых реакций окисления и конденсации с образующимся нитробензолом конечным продуктом является азоксибензол. Квантовые выходы данных реакций относительно низкие и составляют 0,001–0,2. Причиной служит конкуренция фотофизической дезактивации возбуждённого состояния молекул [8].

На примере фотохимического восстановления нитробензола был установлен общий механизм восстановления нитросоединений в присутствии протонодонорных молекул: возбуждение нитросоединения, интеркомбинационная конверсия, отрыв атома водорода от изопропилового спирта, последующая рекомбинация радикалов.

Совершенно иная картина наблюдается при фотохимическом восстановлении нитросоединений в присутствии аминов. Имеются данные, что фотовосстановление нитросоединений в присутствии аминов, в частности, диэтил- или триэтиламина протекает легче [9]. В работах Гёрнера [10] приведены экспериментальные данные, полученные при помощи УФ- и ИК-спектроскопии, а также метода ЭПР. Автор утверждает, что реакция протекает в две стадии, анион-радикал нитросоединения образуется и участвует в данной реакции. Было отмечено особое влияние кислорода в синглетном состоянии на течение реакции [11]. Таким образом, отмечается

совершенно иной механизм фотовосстановления нитросоединений, в ходе которого образуется анион-радикал нитросоединения, как интермедиат, не приводящий к образованию целевого продукта. Данная молекула образуется в результате переноса электрона с донора на нитросоединение. Амин является отличным донором электронов и при отрыве электрона образуется катион-радикал, несущий положительный заряд [12].

Однако, ускорение реакции в присутствии ароматического амина нельзя связать только с электронным переходом. Известно [13], что атом водорода, присоединённый к α -атому углерода, во вторичных и третичных аминах очень подвижен, и отрывается нитросоединением в триплетном состоянии. Это приводит к тому, что помимо переноса электронной плотности наблюдается перенос атома водорода [14].

Особого внимания заслуживает роль анион-радикалов в реакции фотохимического восстановления нитросоединений [15]. Одной из сложностей исследования анион-радикалов является малое время их жизни, порядка 10^{-12} – 10^{-10} с. Их трудно зафиксировать и ещё труднее наблюдать. Другой проблемой является то, что высокореакционные участники обычно вступают не в одну реакцию, а несколько.

В связи с этим целью работы являлось изучение роли анион-радикалов в ходе реакции фотохимического восстановления нитросоединений. Были поставлены следующие задачи: во-первых, расчёт структуры нейтральной молекулы 4-нитрометилбензоата и его анион-радикала; во-вторых, моделирование реакционных схем анион-радикалов ароматических нитросоединений с нейтральными молекулами и донорами протонов и, в-третьих, рассмотрение процесса переноса в реальном времени от анион-радикала к молекуле субстрата.

Экспериментальная часть

В работе применяются методы квантовой химии. Для моделирования структурных и энергетических параметров используется метод функционала плотности (DFT).

В качестве обменно-корректирующего функционала применялся BP-86. В качестве базисного набора был выбран базис Карлсруэ def2-SVP. Он является сферическим, обладает достаточным количеством поправок [16].

Так же проводилось моделирование эволюции электронной плотности в реальном времени с помощью программы NWChem.

Для работы использовалась квантово-химическая программа Orca версии 5.0.3. Программа распространяется на бесплатной основе (проприетарная лицензия). Визуализатором служила программа Avogadro. Она является свободным программным обеспечением.

Вычисления проводились на суперкомпьютере «Лобачевский».

Эволюция электронной плотности моделировалась в реальном времени методом функционала плотности. Для этого применялась программа NWChem версии 7.0.2. Она является свободным программным обеспечением. В качестве функционала был выбран B3LYP с базисным набором cc-pVDZ. Моделирование проводилось на промежутке 600 фс, шаг по времени выбран 0,1 фс. Эволюция электронной плотности моделировалась следующим образом: оптимизировался комплекс нитросоединения с молекулой субстрата. Далее формировались файлы с информацией об электронной плотности отдельных молекул. Молекула субстрата являлась синглетной, а анион-радикала дублетной с зарядом -1 . Далее создавался файл общей электронной плотности и из исходной конфигурации решалось дифференциальное уравнение методом Магнуса. В выходном файле печатался заряд молекул на каждом шаге. В результате можно построить ломаную линию, соответствующую изменению заряда на одной из молекул с течением времени.

Моделирование в реальном времени не учитывает изменения структуры молекулы, но можно считать, что его не происходит, так как перенос электрона происходит за времена, существенно короче, чем частоты колебания атомов вдоль химических связей.

Обсуждение результатов

В ходе работы моделировались комплексы анион-радикалов нитросоединений, таких, как нитробензол и 4-нитрометилбензоат с диметилсульфидом, димети- и триметиламином как молекулами субстратов. В качестве основных характеристик комплексов рассматривались заряды на атомах, вычисленные по Малликену, длины связей и величины валентных углов.

Моделирование анион-радикала нитросоединения. Вначале провели моделирование нейтральной молекулы 4-нитрометилбензоата и её анион-радикала. Геометрические параметры изучались с использованием современных квантово-химических методов: HF, MP2, BP86.

Равновесная структура нейтральной молекулы 4-нитрометилбензоата представлена на рис. 1.

Значение геометрических параметров и маллиkenовские заряды на атомах в нейтральной молекуле 4-нитрометилбензоата представлены в табл. 1 и 2.

Таблица 1
Расчётные значения геометрических параметров нейтральной молекулы 4-нитрометилбензоата

Параметр	Метод		
	BP86	HF	MP2
B ($N_{18} - O_{19}$), Å	1,232	1,212	1,227
B ($N_{18} - O_{20}$), Å	1,232	1,212	1,227
B ($C_{11} - N_{18}$), Å	1,491	1,467	1,476
A ($O_{19} - N_{18} - O_{20}$), °	125,3	125,1	125,2

Данные табл. 1 указывают на то, что геометрические параметры нейтральной молекулы 4-нитрометилбензоата, предсказанные различными методами квантовой химии согласуются между собой. Данные об экспериментальном исследовании структуры 4-нитрометилбензоата отсутствуют, но в литературе имеются данные для нитрометана и ряда других нитроалканов [17]. Для этих молекул сходятся теоретические и экспериментальные данные. Различие по длинам связей не превышает 0,01 Å, по углам – 1°. Следовательно, можно утверждать, что и для данной молекулы расчётные данные будут находиться в согласии с реальными.

Таблица 2
Маллиkenовские заряды на атомах в нейтральной молекуле 4-нитрометилбензоата

Атом	Метод		
	BP86	HF	MP2
N_{18}	0,1876	0,3691	0,3195
O_{19}	-0,2079	-0,3457	-0,3280
O_{20}	-0,2066	-0,3441	-0,3668
C_{11}	0,1685	0,1123	0,1038

Данные по зарядам на атомах в молекуле 4-нитрометилбензоата, полученные в рамках различных вычислительных методов также согласуются друг с другом. Видно, что в молекуле 4-нитрометилбензоата отрицательный заряд в основном локализован на атомах кислорода O_{19} и O_{20} . Наибольший положительный заряд по данным расчётных методов локализован на атоме азота нитрогруппы N_{18} . На атоме углерода C_{11} тоже имеется положительный заряд, но он невелик.

Следующим шагом стало моделирование анион-радикала 4-нитрометилбензоата. Структура данной молекулы представлена на рис. 2.

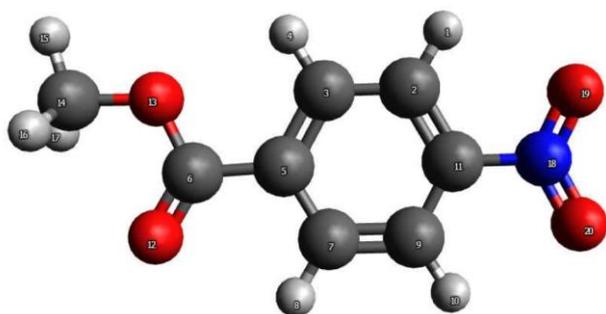


Рис. 1. Равновесная структура 4-нитрометилбензоата

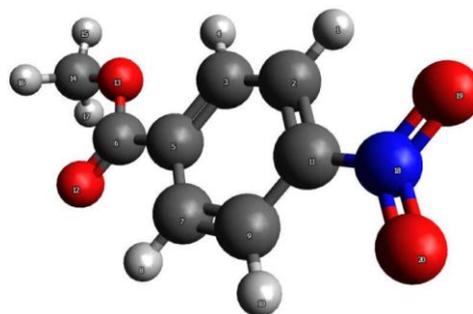


Рис. 2. Структура анион-радикала 4-нитрометилбензоата

Присоединение электрона к нейтральной молекуле приводит к образованию анион-радикала 4-нитрометилбензоата. Равновесная структура, геометрические параметры, маллиkenовские заряды и спиновая плотность на атомах в молекуле представлены в табл. 3 и 4.

Расчётные значения геометрических параметров анион-радикала 4-нитрометилбензоата

Параметр	Метод		
	BP86	HF	MP2
B ($N_{18} - O_{19}$), Å	1,268	1,253	1,261
B ($N_{18} - O_{20}$), Å	1,268	1,254	1,261
B ($C_{11} - N_{18}$), Å	1,422	1,363	1,409
A ($O_{19} - N_{18} - O_{20}$), °	122,6	122,0	122,3

Данные табл. 3 показывают, что присоединение электрона к нейтральной молекуле с последующим образованием анион-радикала 4-нитрометилбензоата приводит к уменьшению длины связи $C_{11} - N_{18}$ и угла $O_{19} - N_{18} - O_{20}$ в среднем на 0,087 Å и 3 ° соответственно. Было обнаружено увеличение связей $N_{18} - O_{19}$ и $N_{18} - O_{20}$ в среднем на 0,553 Å и 0,564 Å соответственно. Геометрические параметры других связей и углов не изменяются. Из данных табл. 3 можно сделать вывод о том, что расчётные данные, полученные разными методами, хорошо соотносятся друг с другом.

Таблица 4

Малликовские заряды и спиновая плотность на атомах в анион-радикале 4-нитрометилбензоата

Атом	Метод		
	BP86	HF	MP2
N_{18}	0,1708	0,2859	0,3365
O_{19}	-0,3549	-0,5813	-0,6012
O_{20}	-0,3535	-0,5791	-0,6004
C_{11}	0,1287	0,0870	0,1010

Анализ результатов по малликовским зарядам (табл. 4) на атомах показывает, что в анион-радикале 4-нитрометилбензоата локализация зарядов на атомах происходит в основном также, как в нейтральной молекуле, однако, отрицательные заряды, преимущественно локализованные на атомах кислорода O_{19} и O_{20} уменьшаются в среднем на 0,147 и 0,233 соответственно, а положительный заряд, локализованный на атоме азота нитрогруппы N_{18} уменьшается в среднем на 0,1 по сравнению со значениями зарядов на атомах в случае нейтральной молекулы 4-нитрометилбензоата.

Моделирование реакционных схем анион-радикала 4-нитрометилбензоата с нейтральными молекулами. На рис. 3 изображён комплекс нитробензола с диметилсульфидом. Диметилсульфид ориентируется атомом водорода к атому кислорода нитрогруппы. Одним из возможных маршрутов реакции фотохимического восстановления является перенос водорода от субстрата к нитрогруппе [18]. Однако вычисления энергии связи кислород-водород полученного комплекса говорит о том, что этот механизм невозможен энергетически. Предположительно, в этом комплексе происходит перенос электрона от анион-радикала к субстрату. Таким образом, анион-радикал возвращается в исходное нитросоединение. Реакция фотовосстановления не протекает, продукт не образуется.

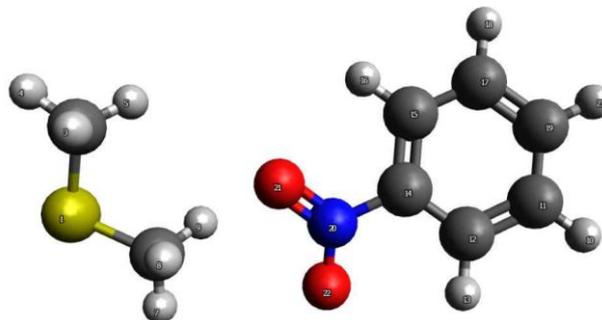


Рис. 3. Реакционная схема нитробензола и диметилсульфида

Рис. 4 и 5 представляют собой реакционные системы 4-нитрометилбензоата с диметил- и триметиламином.

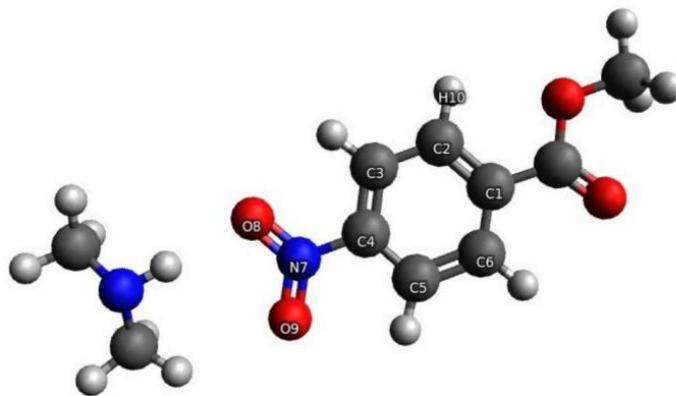


Рис. 4. Реакционная система 4-нитрометилбензоата с диметиламином

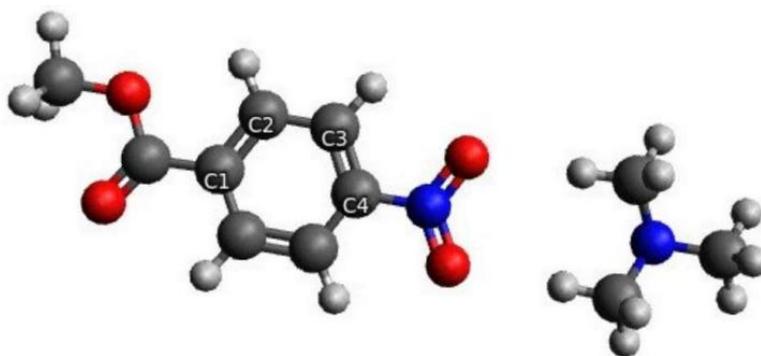


Рис. 5. Реакционная система 4-нитрометилбензоата с триметиламином

Были рассчитаны заряды на атомах в молекулах нитробензола и 4-нитрометилбензоата. Данные сведены в табл. 5 и 6.

Маллиkenовские заряды в реакционной системе с 4-нитрометилбензоатом

Таблица 5

Заряды, а.е.				
R	N ₇	O ₈	O ₉	X
SMe ₂	0,1676	-0,3149	-0,3270	-0,1713
NHMe ₂	0,1518	-0,3282	-0,3325	-0,2781
NMe ₃	0,1579	-0,3293	-0,3386	-0,3470
X = S, N				

Маллиkenовские заряды в реакционной системе с нитробензолом

Таблица 6

Заряды, а.е.				
R	N ₇	O ₈	O ₉	X
SMe ₂	0,1700	-0,3575	-0,3684	-0,2105
NHMe ₂	0,1579	-0,3293	-0,3389	-0,3470
NMe ₃	0,1824	-0,3583	-0,3702	-0,2884
X = S, N				

Также были проведены расчёты и оптимизация геометрических структур субстратов в реакционной схеме. Результаты представлены в табл. 7. Полученные расчётные данные хорошо иллюстрируют протекающий процесс. Видно, что отрицательные заряды на атомах кислорода увеличиваются в положительную сторону по сравнению с найденными выше до значений, соответствующих нейтральной молекуле реагента.

Расчётные параметры геометрической структуры субстратов в различных реакционных схемах
(длины связей в Å, углы в градусах)

Система	B (NO)	B (NO ⁺)	B (CH)	B (OH)	A (ONO ⁻)
PhNO ₂ + SMe ₂	1,264	1,258	1,188	2,656	123,5
4-НМБ + SMe ₂	1,239	1,239	1,093	1,923	124,5
4-НМБ + NHMe ₂	1,251	1,260	1,036*	2,025	123
4-НМБ + NMe ₃	1,254	1,255	1,110*	2,340	123

Под * понимается длина связи N – H

Положительные заряды, локализованные на атомах серы и азота субстратов, напротив, уменьшаются в отрицательную сторону. Хорошо характеризует протекающий процесс сведения о длинах связей в молекуле субстратов. Видно, что в молекуле анион-радикала нитросоединения длины связей не изменяются, связь, возникающая между кислородом нитрогруппы и атомом водорода субстрата согласно информации о длине, является водородной [19].

Согласно этим данным, можно предположить, что анион-радикал 4-нитрометилбензоата переходит в основное состояние, триpletное же состояние «гасится». В следствие этого процесса, квантовый выход реакции фотовосстановления сводится к нулю [20].

Моделирование реакционных схем анион-радикала нитросоединения с катионами. Были смоделированы реакции взаимодействия анион-радикала 4-нитрометилбензоата с катионами гидроксония и аммония. Выдвинуто предположение, что в данном случае анион-радикал нитросоединения будет вести себя как типичный радикал, т. е. отрывать атом водорода от молекул субстрата, превращая их в нейтральные молекулы. Дальнейшее превращение полученного продукта описывается классическими случаями восстановления нитросоединения [21].

На рис. 6, 7 указаны реакционные схемы 4-нитрометилбензоата с катионом гидроксония и аммония.

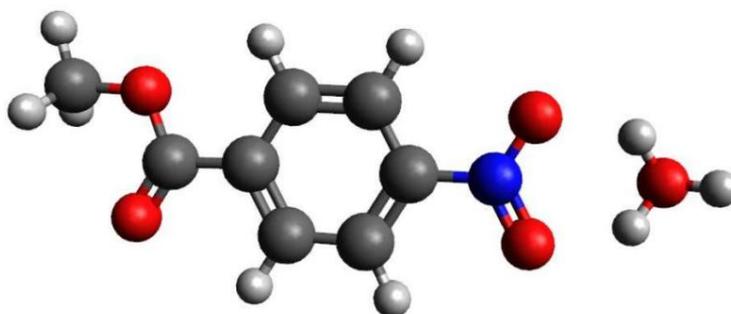


Рис. 6. Реакционная схема 4-нитрометилбензоата с катионом гидроксония

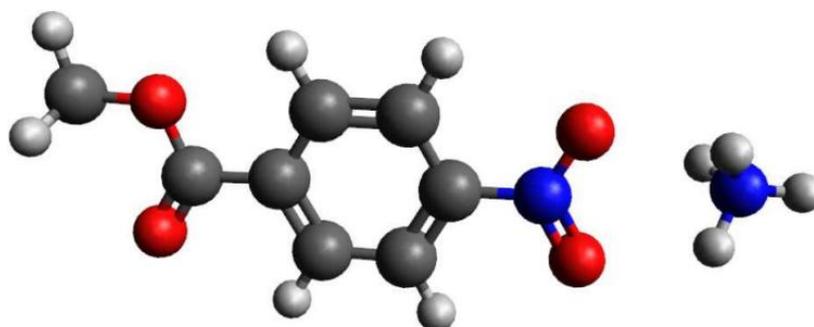


Рис. 7. Реакционная схема 4-нитрометилбензоата с катионом аммония

В результате моделирование реакции было выявлено, что анион-радикал 4-нитрометилбензоата отрывает атом водорода от катионов гидроксония и аммония. Это прекрасно характеризует его по свойствам как частицу с одним неспаренным электроном – т. е. свободного радикала [22]. Результаты взаимодействия представлены на рис. 8, 9.

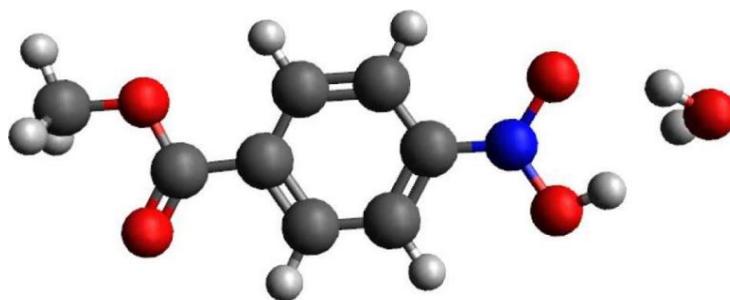


Рис. 8. Результат взаимодействия 4-нитрометилбензоата с катионом гидроксония

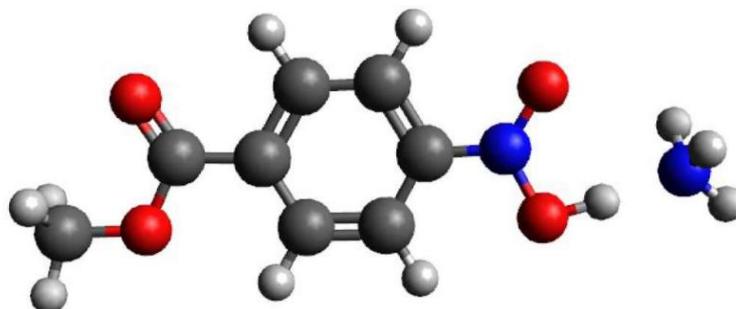


Рис. 9. Результат взаимодействия 4-нитрометилбензоата с катионом аммония

В ходе кантово-химических расчётов были рассчитаны длины связей между атомами кислорода и атомом азота нитрогруппы, между атомом кислорода нитрогруппы и атомом водорода, оторванным от катиона, угол в нитрогруппе. Также особое внимание уделялось распределению зарядов и спиновой плотности на соответствующих атомах. Результаты представлены в табл. 8–10.

Таблица 8
Геометрические параметры 4-нитрометилбензоата в результате реакции с катионами гидроксония и аммония (длины связей в Å, углы в градусах)

Параметр	Значение
H_3O^+	
В (O – H)	0,975
В (N – O)	1,385
В (N – O [•])	1,38
А (O [•] – N – O)	113,1
NH_4^+	
В (O – H)	0,972
В (N – O)	1,383
В (N – O [•])	1,379
А (O [•] – N – O)	112,6

Таблица 9
Малликеновские заряды в реакционной системе 4-нитрометилбензоата с катионами

Катион	N	O	O [•]	X
H_3O^+	0,1410	-0,3501	-0,1972	0,1975
NH_4^+	0,1491	-0,3032	-0,3380	-0,5943
X = H, N				

Таблица 10
Распределение спиновой плотности в реакционной системе 4-нитрометилбензоата с катионами

Катион	N	O	O [•]	X
H_3O^+	0,3860	0,3455	0,0705	-0,0007
NH_4^+	0,2913	0,3091	0,0966	-0,0003
X = H, N				

Из квантово-химических расчётов следует, что в результате отрыва атома водорода от молекулы катиона длины связей N–O и N–O' увеличиваются приблизительно на 0,1 Å, угол O'–N–O уменьшается на 10 градусов. Длины связей O'–H равны 0,975 и 0,972 Å, что говорит о протекании реакции. Об этом же также свидетельствуют данные о распределении зарядов и спиновой плотности. Заряд на атоме кислорода, присоединяющим атом водорода, увеличивается на 0,1408 по сравнению с другим атомом кислорода нитрогруппы, что связано с присоединением атома водорода, имеющего положительный заряд [23].

Исследование переноса заряда в реальном времени. Чтобы исследовать перенос заряда в реальном времени, был выполнен расчёт эволюции электронной плотности на атомах молекул субстрата. На рис. 10 и 11 изображено изменение заряда во времени.

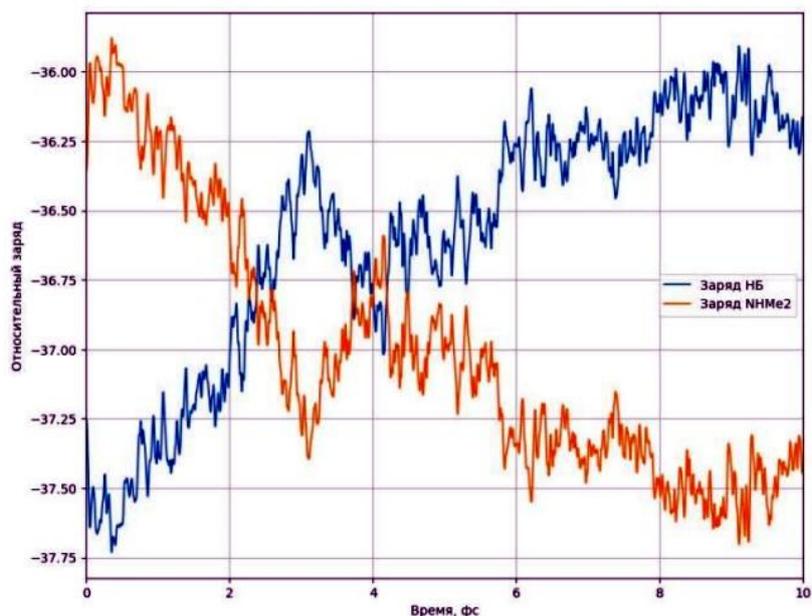


Рис. 10. Перенос заряда с молекулы нитробензола на диметиламин

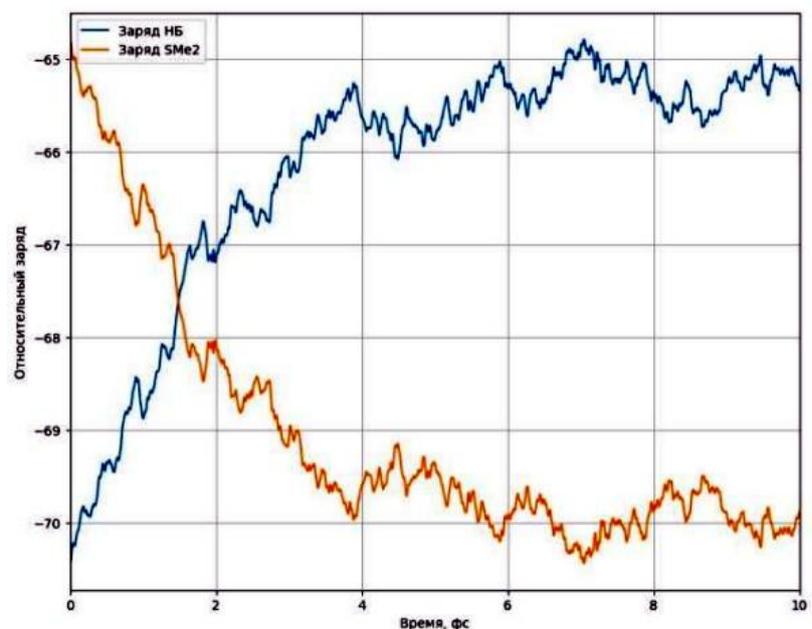


Рис. 11. Перенос заряда с молекулы нитробензола на диметилсульфид

Оно было получено время-разрешённым V3LYP/сс-pVDZ. Синяя линия соответствует суммарному относительному заряду на нитробензоле. Для удобства восприятия к зарядам на диметилсульфиде и диметиламинe были прибавлены константы, чтобы графики находились на одном уровне. Поэтому ось зарядов отражает лишь качественный характер изменения. Из графика видно, что заряд на молекулах одновременно изменяется на одни и те же значения. Заряд нитробензола растёт, а диметилсульфида уменьшается. Это может говорить о том, что происходит процесс переноса заряда с одной молекулы на другую. Перенос происходит достаточно быстро – не более 10 фемтосекунд [24].

Заключение

Рассчитаны структуры нейтральной молекулы 4-нитрометилбензоата и его анион-радикала квантово-химическими методами. Проанализированы геометрические параметры данных молекул и сделаны выводы о том, что они находятся в хорошем соответствии с табличными данными. Смоделированы реакционные схемы анион-радикала нитробензола и 4-нитрометилбензоата с диметилсульфидом, диметил- и триметиламином, катионом аммония и гидроксония. В случае взаимодействия с нейтральной молекулой, анион-радикал нитросоединения приводит к замедлению протекания реакции фотохимического восстановления, процесс отрыва атома водорода от субстрата не происходит. В случае взаимодействия с протонодонорными молекулами происходит отрыв атома водорода от молекулы субстрата и присоединение его к атому кислорода нитрогруппы, что подтверждается распределением зарядов на атомах реагирующих молекул. Анион-радикал нитросоединения в данном случае выступает как типичный радикал. Также был рассмотрен перенос заряда с молекулы анион-радикала нитросоединения на молекулу диметилсульфида в реальном времени. Обнаружено, что действительно происходит перенос отрицательного заряда на молекулу диметилсульфида и переход анион-радикала нитросоединения в исходный нитробензол.

Список источников

1. Уэйн Р. Основы и применения фотохимии. М.: Мир, 1991. 304 с.
2. Rehorek D. // Journal of Photochemistry. 1986. V. 35, No. 2. P. 251 . DOI: 10.1016/0047-2670(86)85034-1
3. Trotter W. // J. Am. Chem. Soc. 1968. V. 90, No. 25. P. 7044. DOI: 10.1021/JA01027A028
4. Зеленцов С. В. Введение в фотохимию. Нижний Новгород: Изд-во ННГУ, 2006. 183 с.
5. Mai S., Gonsalez L. // Angew. Chem. 2020. No. 39. P. 16832. DOI: 10.1002/ANIE.201916381
6. Фойер Г. Фотохимия нитро- и нитрозосоединений. М.: Мир. 1972.
7. Назаров А.М., Чайникова Е.М., Крутин П.В. и др. // Изв. АН. Сер. Хим. 2000. № 9. С. 1504.
8. Симдянов И.В., Кузнецов М.В., Зеленцов С.В. // ХВЭ. 2005. Т. 39, № 5. С. 309. DOI: 10.1007/s10733-005-0061-y
9. Goerner H. // J. Photochem. Photobiol., A. 2008. V. 195, No. 2/3. P. 235. DOI: 10.1016/j.jphotochem.2007.10.007
10. Goerner H. // J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2. 2002. V. 0, No. 10. P. 1778. DOI: 10.1039/B202889C
11. Görner H., Döpp D. // J. Photochem. Photobiol., A. 2003. V. 159, No. 3. P. 219. DOI: 10.1016/S1010-6030(03)00187-4
12. Döpp D. // Top. Curr. Chem. 2006. P. 49. DOI: 10.1007/BFb0050594
13. Döpp D., Müller D. // Recl. Trav. Chim. Pays-Bas. 1979. V. 98, No. 5. P. 297. DOI: 10.1002/recl.19790980510
14. Harder T. et al. // J. Am. Chem. Soc. 1999. V. 121, No. 28. P. 6580. DOI: 10.1021/ja9803660
15. Cu A., Testa A.C. // J. Am. Chem. Soc. 1974. V. 96, No. 6. P. 1963. DOI: 10.1021/ja00813a067
16. Jornet-Somoza J., Lebedeva I. // J. Chem. Theory Comput. 2019. V. 15, No. 6. P. 3743. DOI: 10.1021/acs.jctc.9b00209
17. Fomichev D. A., Ovsyannikov D. V., Zelentsov S. V. // High Energy Chem. 2020. V. 54. P. 254. DOI: 10.1134/S0018143920040050
18. Овсянников Д.В., Зеленцов С.В. // Журн. физ. химии. 2020. Т 94, №8. С. 1202. DOI: 10.31857/S0044453720080221

19. *Зеленцов С.В.* Фотохимические реакции органических соединений. Нижний Новгород: Изд-во ННГУ, 2007. 188 с.
20. *Previtali C.M.* // J. Photochem. 1985. V. 31. No. 2–3. P. 233. DOI: 10.1016/0047-2670(85)85091-7
21. *Симдянов И.В., Кузнецов М.В., Зеленцов С.В.* // ХВЭ. 2005. Т. 39, №5. С. 309. DOI: 10.1007/s10733-005-0061-y
22. *Varma C.* // J. Photochem. 1984. V. 24, No. 2. P. 133. DOI: 10.1016/0047-2670(84)80059-3
23. *Goerner H.* // J. Photochem. Photobiol., A. 2008. V. 195, No. 2/3. P. 235. DOI: 10.1016/j.jphotochem.2007.10.007
24. *Görner H., Döpp D.* // J. Photochem. Photobiol., A. 2003. V. 159, No. 3. P. 219. DOI: 10.1016/S1010-6030(03)00187-4

Левин Владислав Вадимович – аспирант, химический факультет, Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия. E-mail: levin.biochem@bk.ru

Зеленцов Сергей Васильевич – доктор химических наук, профессор кафедры физической химии, химический факультет, Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия. E-mail: zelentsov@chem.unn.ru

Овсянников Дмитрий Вадимович – кандидат химических наук, доцент кафедры физической химии, химический факультет, Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия. E-mail: ovsyannikov@chem.unn.ru

Статья поступила в редакцию 5 июня 2025 г.
The article was submitted 5 June 2025.

IRON ENRICHED DOMESTIC GLASSY CARBON COMPOSITE AS POWERFUL TOOL FOR THE PHENOL SENSING

**D.A. Zherebtsov¹✉, D.S. Tolstoguzov¹, S.V. Shtin¹, K.R. Smolyakova¹,
K.V. Matveev¹, D.M. Stankovic²**

¹ South Ural State University, Chelyabinsk, Russia

² University of Belgrade, Belgrade, Serbia

✉ zherebtsov_da@yahoo.com

Abstract. The paper describes a new method for obtaining glassy carbon nanocomposite materials containing metals. New method for composite electrode production offers excellent mechanical and galvanic contact of active nanoparticles and glassy carbon matrix. Both glassy carbon, iron and magnetite nanoparticles were formed simultaneously upon calcination of phenol-formaldehyde resin and iron carboxylate solution in N,N-dimethylformamide. According to transmission electron microscopy, scanning electron microscopy and powder x-ray diffractometry, iron forms particles of 10 ... 30 nm in size, uniformly distributed in the glassy carbon matrix and the main phases of iron are Fe and Fe₃O₄. The electrochemical behavior of the material in the presence of phenol was examined in detail and a square wave voltammetry method was developed for the detection of phenol, which enabled precise and accurate detection in the concentration range from 3 to 150 µm. During the work, conditions for the most accurate determination of phenol in aqueous solutions were found. The detection limit and the limit of quantitative determination of phenol in aqueous solutions on selected electrodes were determined. Finally, the method was successfully applied to control the concentration of phenol in the water of the Miass River, where it showed very little influence of pollutants and sensitivity to phenol.

Keywords: glassy carbon composite, Fe₃O₄ nanoparticles, square wave voltammetry, phenol detection

For citation: Zherebtsov D.A., Tolstoguzov D.S., Shtin S.V., Smolyakova K.R., Matveev K.V., Stankovic D.M. Iron enriched domestic glassy carbon composite as powerful tool for the phenol sensing. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chem.* 2025;17(4):127–137. DOI: 10.14529/chem250414

Научная статья
УДК 544 + 546 + 54.05
DOI: 10.14529/chem250414

ОБОГАЩЕННЫЙ ЖЕЛЕЗОМ СТЕКЛОУГЛЕРОДНЫЙ КОМПОЗИТ КАК МОЩНЫЙ ИНСТРУМЕНТ ДЛЯ ДАТЧИКОВ ФЕНОЛА

**Д.А. Жеребцов¹✉, Д.С. Толстогузов¹, С.В. Штин¹, К.Р. Смолякова¹,
К.В. Матвеев¹, Д.М. Станкович²**

¹ Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия

² Белградский университет, Белград, Сербия

✉ zherebtsov_da@yahoo.com

Аннотация. В статье описывается новый метод получения стеклоуглеродных нанокomпозитных материалов, содержащих металлы. Новый метод получения композитных электродов обеспечивает отличный механический и гальванический контакт активных наночастиц и стеклоуглеродной матрицы. При прокаливании фенолформальдегидной смолы и раствора карбоксилата железа в N,N-диметилформамиде одновременно образуются наночастицы стеклоуглерода, железа и магнетита. По данным просвечивающей электронной микроскопии, сканирующей электронной микроскопии и порошковой рентгеновской дифрактометрии, железо образует частицы размером 10...30 нм, равномерно распределенные в стеклоуглеродной матрице, а основными фазами железа являются Fe и Fe₃O₄. Детально исследовано электрохимическое поведение материала в присутствии фенола и раз-

работан метод квадратно-волновой вольтамперометрии для определения фенола, что позволило проводить точное и надежное детектирование в диапазоне концентраций от 3 до 150 мкм. В ходе работы найдены условия для наиболее точного определения фенола в водных растворах. Определены предел обнаружения и предел количественного определения фенола в водных растворах на выбранных электродах. Метод успешно применён для контроля концентрации фенола в воде реки Миасс, где он показал крайне малое влияние загрязняющих веществ и чувствительность к фенолу.

Ключевые слова: стеклоуглеродный композит, наночастицы Fe_3O_4 , квадратно-волновая вольтамперометрия, обнаружение фенола

Для цитирования: Iron enriched domestic glassy carbon composite as powerful tool for the phenol sensing / Zherebtsov D.A., Tolstoguzov D.S., Shtin S.V. et al. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2025. Т. 17, № 4. С. 127–137. DOI: 10.14529/chem250414

Introduction

Due to the increase in the anthropogenic load on the environment, every year rises an accumulation and concentration of pollutants in the water sources, in living organisms themselves [1–3], in plants [1, 3–5] and, as a result, in food [1–5]. The tightening of regulatory requirements for the quality of the environment, food and the standard of living of people requires the development of new methods and materials for the determination in liquid media (for example, water, blood, urine, wine) [6–8] of the residual content of harmful and hazardous organic compounds, for example such as antibacterial, antifungal and antiviral agents [3, 9]. Thus, phenolic compounds are part of the disinfectants widely used in the context of the COVID-19 pandemic. Therefore, the analytical determination of phenols and their derivatives is of great interest in the field of environmental protection, preservation of human health, and sustainable development of future generations.

In determining the content of organic compounds electrochemistry is a powerful and versatile tool, which is able to detect low analyte concentrations [3]. One of the main advantages of electrochemical methods is the direct analysis of the complex mixtures without the tedious and time-consuming steps of sample preparation. Electrochemical methods based on the use of improved electrodes [10, 11] make it possible to determine trace amounts of organic substances in various media with a high degree of accuracy and minimal cost. Voltammetric sensing of phenolic compounds after HPLC column increases sensitivity by orders of magnitude comparing to standard UV sensing [5]. Electroanalytical methods are well suited for the determination of phenolic compounds in industrial, environmental [11–15], or food samples [5, 8].

Carbon paste electrodes for the analysis of phenolic solutions, excludes additional processing of electrodes between studies, for example, laborious polishing [7]. The carbon paste electrode for phenols sensing may contain a single-walled carbon nanotube composite [15], multi-walled carbon nanotubes modified with cobalt phthalocyanine [16], natural calcium phosphate [17], modified glassy carbon with single-walled carbon nanotubes [18], glassy carbon electrode coated with a graphene/polymer film [19]. Recent review presents technologies for manufacturing electrochemical sensors for detection of phenolic compounds using carbon nanomaterials such as graphene and its derivatives, carbon nanotubes, carbon nitride, carbon dots, carbon nanofibers, carbon nanospheres, and mesoporous carbon [20].

The sensitivity and selectivity of the sensors may be improved by adding metal oxides to the carbon filler. Iron oxides are known as one of the very electrochemically active species. Magnetite nanoparticles were added into carbon paste electrode to be used as electrochemical sensor for sinapic acid, syringic acid and rutin [8]. Determination of these phenolic compounds in real red and white wine samples showed superior sensitivity, selectivity, reproducibility, stability, and low cost compared to magnetite-free screen-printed gold electrodes. The nanocomposite Fe_2O_3 /reduced graphene oxide was fabricated for the electrochemical detection of acetaminophen [21]. A highly sensitive amperometric glucose biosensor was developed using maghemite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) nanoparticles ~20 nm in size [22]. Review [23] describes iron oxide nanoparticles usage in electrochemical nanobiosensors, including immuno-, enzymatic, DNA-, and aptamer types.

Phenol was also detected using electrodes modified with other metals. Platinum nanoparticles deposited on graphite-like carbon nitride [24], platinum electrode with poly(3-methylthiophene) film [25], bismuth nanoparticles and tyrosinase [26], reduced graphene oxide (rGO) with zinc oxide [27]. The ternary oxide (Sr, Ni, Zn)O was used for detection of hydroquinone [28].

Resuming, the catalytic effect of metal oxides on the detection of phenolic substances is a fast-growing topic, and obtaining an electrode material with a wide detection range and a low sensitivity limit is still an urgent task. The mixing of catalytic nanoparticles and the glassy carbon powder in the paste electrode results in a point contact between the particles and to a significant galvanic resistance between them. In this work, we propose a new method for the synthesis of glassy carbon composites containing iron oxide, and validated the sensitivity and dynamic range of the electrochemical determination of phenol in water.

Materials and methods

Preparation of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ composites. All chemicals were of analytical grade and were used as supplied from Vekton (Sankt-Peterburg, Russia) without further purification. Synthesis of iron-carbon nanocomposite was carried out by the original method. As a source of iron, its organic salts were used. Anthranilic, phthalic or benzoic acids in a little excess were added to 10% NaOH to form solutions of its sodium salts. These solutions were mixed with an equivalent amount of 10% FeCl_3 solution. The precipitated iron salts were filtered off, washed and dried in air. Novolac phenol-formaldehyde resin was used as a source of glassy carbon. N,N-dimethylformamide has been used as a common solvent for iron salts and phenolic resin. As a reference sample, pure glassy carbon was prepared according to the same scheme, without any iron salts. The labeling of the obtained composites corresponds to the iron carboxylate used for the synthesis: Anthr, Phthal, and Benz, respectively, for iron anthranilate, phthalate, and benzoate, as well as GC for the glassy carbon material.

To the 3 g of phenol-formaldehyde resin the proper amount of Fe carboxylate was added, so that 5% metal per 95% carbon to be obtained in the Phthal and Benz composites, and 0.5% metal per 99.5% carbon in the Anthr composite (Fig. 1). To these mixtures 7 ml of N,N-dimethylformamide was added as a common solvent. After that, the flasks were closed and kept for 2 days at 100°C . After cooling, the flasks with the obtained polymer gels were placed in a stainless steel container filled with charcoal, preventing oxidation of samples. The container was heated to 600°C for 24 hours, then from 600 to 900°C for 2 hours.

The resulting composite nanomaterials were studied by powder X-ray diffraction, transmission and scanning electron microscopy, and X-ray fluorescence spectroscopy. The metal content in the composite was refined by the combustion method. Additionally, the value of benzene vapor absorption on the ground composite was determined.

Carbon composites were grinded and passed through a $50\ \mu\text{m}$ sieve, after which a paste for the electrode was prepared using vacuum oil with 80:10 powder to oil ratio. The homogeneous paste was pressed into a 3 mm bore diameter polypropylene tube electrode.

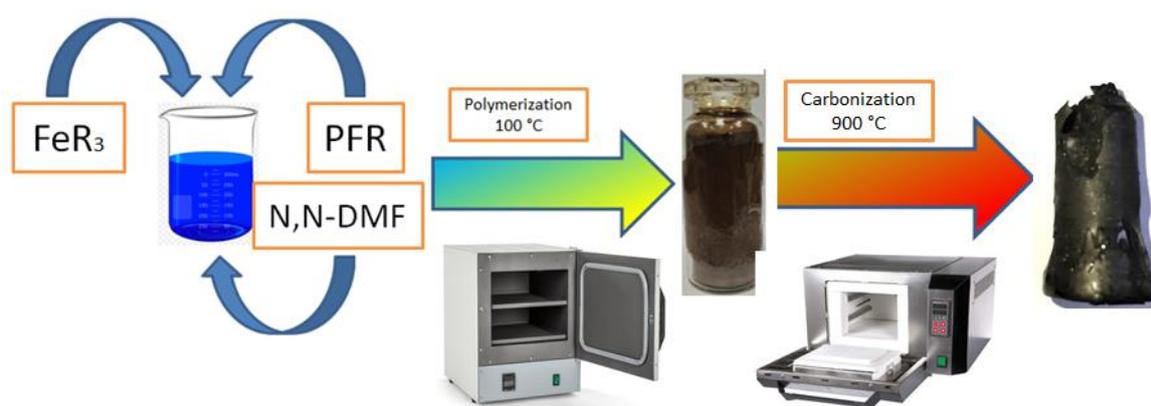


Fig. 1. Scheme for the synthesis of carbon composite materials

Chemicals and Apparatus. All chemicals were of analytical grade and were used as supplied without any further purification. Boric acid, acetic acid, phosphoric acid, sodium hydroxide, potassium chloride (KCl), potassium ferricyanide ($\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$), potassium ferrocyanide ($\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$) and phenol were supplied by Vekton (Sankt-Peterburg, Russia).

For the electrochemical study, a VoltMetrika R-150X potentiostat-galvanostat (Russia) and a Corr-test CS2350 bipotentiostat-bigalvanostat (China) were used. In the three-electrode cell the glassy carbon cup was used as a counter electrode and the reference was a silver chloride electrode.

To evaluate the catalytic properties of the composites, cyclic voltammetry was performed in an aqueous solution with 0.1 M KCl, 0.005 M $K_3[Fe(CN)_6]$, 0.005 M $K_4[Fe(CN)_6]$. The study took place in the potential range from -0.3 to $+0.6$ V at a scanning rate of 10 to 150 mV/s. The same solution was used for EIS measurements using potential of 0 V and frequency range from 0.01 to 10^5 Ω at amplitude 20 mV.

After working with a solution of $Fe^{+2/+3}$, the influence of pH on phenol oxidation in buffer solutions with pH from 2 to 12 was studied. Experiments were carried out on the same electrodes (1 mM phenol, potential range $-0.1 \dots +1.5$ V, scan rate 50 mV/s). Supporting electrolytes (Britton-Robinson buffers) were prepared with a mixture of acids (0.04 M CH_3COOH , 0.04 M H_3PO_4 , 0.04 M H_3BO_3). The solution 1 M NaOH was used to adopt desired pH.

Then, at the optimal pH, a series of CVs were carried out with an increase in the phenol concentration from 1 μ M to 1 mM. Prior each new cycle, the surface of the paste electrode was cleaned by cutting off a 0.1 mm thick layer of paste.

Next, a series of voltammograms was made on a bipotentiostat-bigalvanostat using square wave (SW) and differential pulse (DP) voltammetry methods with increasing phenol concentration from 0.1 μ M to 1 mM. The operating characteristics of the methods were optimized: for SW – wave frequency 40 Hz, wave amplitude 50 mV, scanning speed 50 mV/s, for DP – wave amplitude 80 mV and wave time 40 ms, total pulse time 200 ms, scanning speed 50 mV/s.

Results and discussion

Morphology and structure of the Materials. According to scanning electron microscopy, it can be concluded that particles of crystalline phases form agglomerates ranging in size from 20 to 200 nm (Fig. 2). Transmission electron microscopy reveals iron containing particles of 10 ... 30 nm in size, and often these particles are surrounded by a multilayer “blanket” of graphite, 5 ... 10 nm thick. Benzene vapor adsorption was measured at partial pressure 0.7 P_0 of saturated benzene vapor above grinded composites. Per 100 g of Anthr, Phthal and Benz composites it was absorbed 7.2, 15.9 and 14.1 g of benzene. These values are proportional to microporosity and surface area of the material.

X-ray phase analysis allows to conclude that all three composites contain graphite, magnetite Fe_3O_4 and cementite Fe_3C (Fig. 3). The sizes of crystalline particles determined from reflection broadening are in the range of 2 ... 20 nm (Table 1). The Rietveld analysis of diffraction patterns made it possible to estimate the ratio of these phases, and combustion at 700 $^{\circ}C$ – the total content of iron (Table 2).

The sizes of crystalline particles

Table 1

Composite	Size according to powder X-ray diffraction (nm)	Particle size according to TEM/SEM data (nm)
Anthr	Graphite: 3	20 ... 30 / 30 ... 200
	Fe_3O_4 : 20	
	Fe_3C : 15	
	Fe: 4	
Phthal	Graphite: 4	20 ... 30 / 30 ... 60
	Fe_3O_4 : 12	
	Fe_3C : 2	
	Fe: 5	
Benz	Graphite: 4	10 ... 25 / 20 ... 30
	Fe_3O_4 : 6	
	Fe_3C : 2	
	Fe: 8	

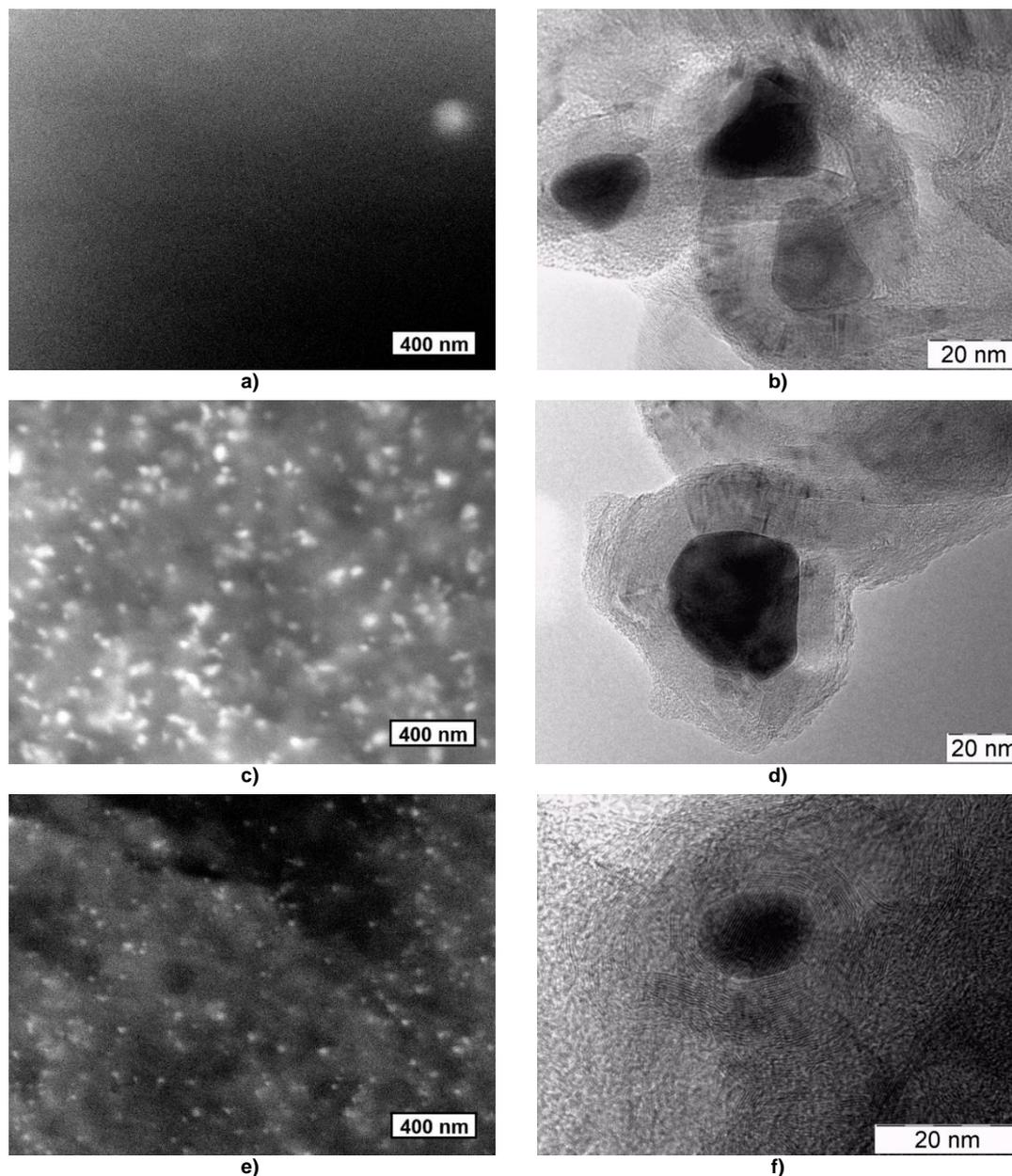


Fig. 2. Morphology of Anthr (a, b), Phthal (c, d), Benz (e, f) composites according to scanning (a, c, e) and transmission (b, d, f) electron microscopy

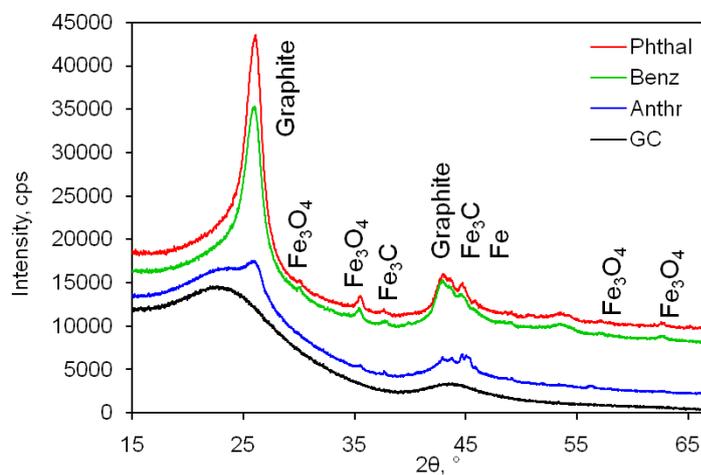


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of composites. Reflections are labeled by corresponding phase

Table 2

Composition of samples

Composite	Phase composition (wt. %)	Total Fe content (wt. %)
GC	GC: ~100	0
Anthr	Graphite: ~10	0.40
	Fe ₃ O ₄ : 0.03	
	Fe ₃ C: 0.07	
	Fe: 0.30	
	GC: ~90	
Phthal	Graphite: ~85	5.3
	Fe ₃ O ₄ : 0.66	
	Fe ₃ C: 0.04	
	Fe: 4.6	
	GC: ~10	
Benz	Graphite: ~85	5.7
	Fe ₃ O ₄ : 0.59	
	Fe ₃ C: 0.01	
	Fe: 5.1	
	GC: ~10	

Electrochemical Characterization of the Electrodes. EIS and CV measurements were utilized in the analysis of electrochemical properties of the prepared materials within the field of electroanalytical chemistry. The examination of the samples using the $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ redox probe revealed that the Phthal composite exhibited the lowest resistance (Fig. 4a). The R_{ct} value for the Phthal electrode was calculated to be around 300 Ω , while the other electrodes displayed higher values: bare GC electrode 510 Ω , Anthr electrode 900 Ω , and Benz modified electrode 1200 Ω . Similarly, cyclic voltammetry provided comparable results.

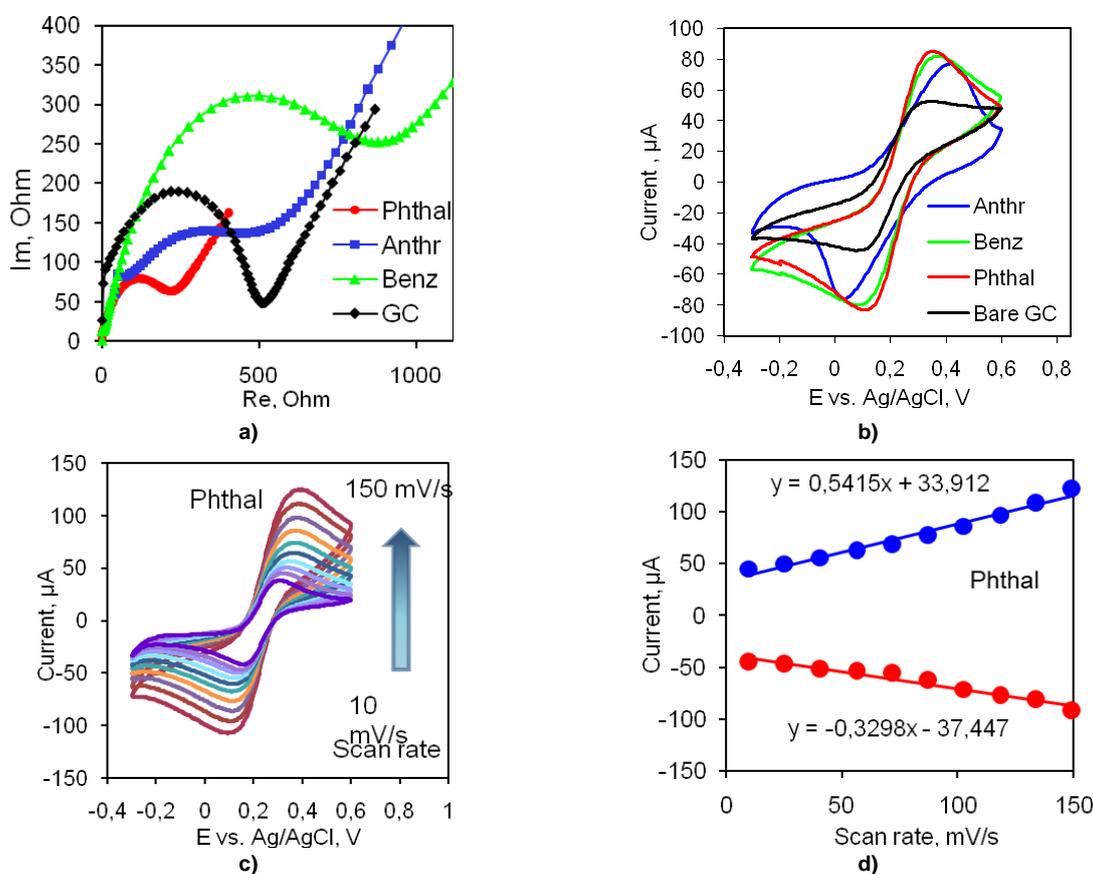


Fig. 4. 0.1 M KCl, 0.005 M $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, 0.005 M $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ solution: Nyquist plots (a), CV at 50 mV/s (b), CV at 10-150 mV/s for Phthal (c) and dependence of peak current on scanning rate for Phthal (d)

The highest currents for reduction and oxidation peaks were observed with the same electrode. The Benz electrode exhibited a similar current response, while the Anthr and bare GC electrodes demonstrated lower currents (Fig. 4b). Additionally, the Phthal electrode displayed the smallest peak-to-peak separation, indicating excellent diffusion capabilities and low resistance at the electrode-testing solution interface. Considering these findings, we recommend further analysis using the Phthal electrode. To further investigate the electrocatalytic properties of this electrode, we examined the effect of scanning speed on the catalytic response in the same solution. The results are summarized in Figs. 4c and 4d. Increasing the scanning speed from 10 to 150 mV/s resulted in a linear increase in the peak currents for both redox processes. This linearity is demonstrated by the corresponding linear equations given in Figure 4d. The linear relationship between peak currents and scanning rates suggests that the processes at the electrode surface are adsorption-controlled. This assumption is further supported by a slight, yet noticeable, shift in the peak potentials – oxidation towards more positive values and reduction towards more negative values, indicating adsorption-controlled reactions.

Optimization of Experimental Parameters. Phenol oxidation using all three prepared electrodes showed oxidation peaks at around 1 V Fig. 5a. Comparing current values the highest current was obtained using Phthal modified electrode. It is worth mentioning that current differences were not significantly big, and that other two electrodes showed around 15 ... 20 % lower currents. In addition, background current for Phthal electrode was lowest promising best analytical parameters after optimization.

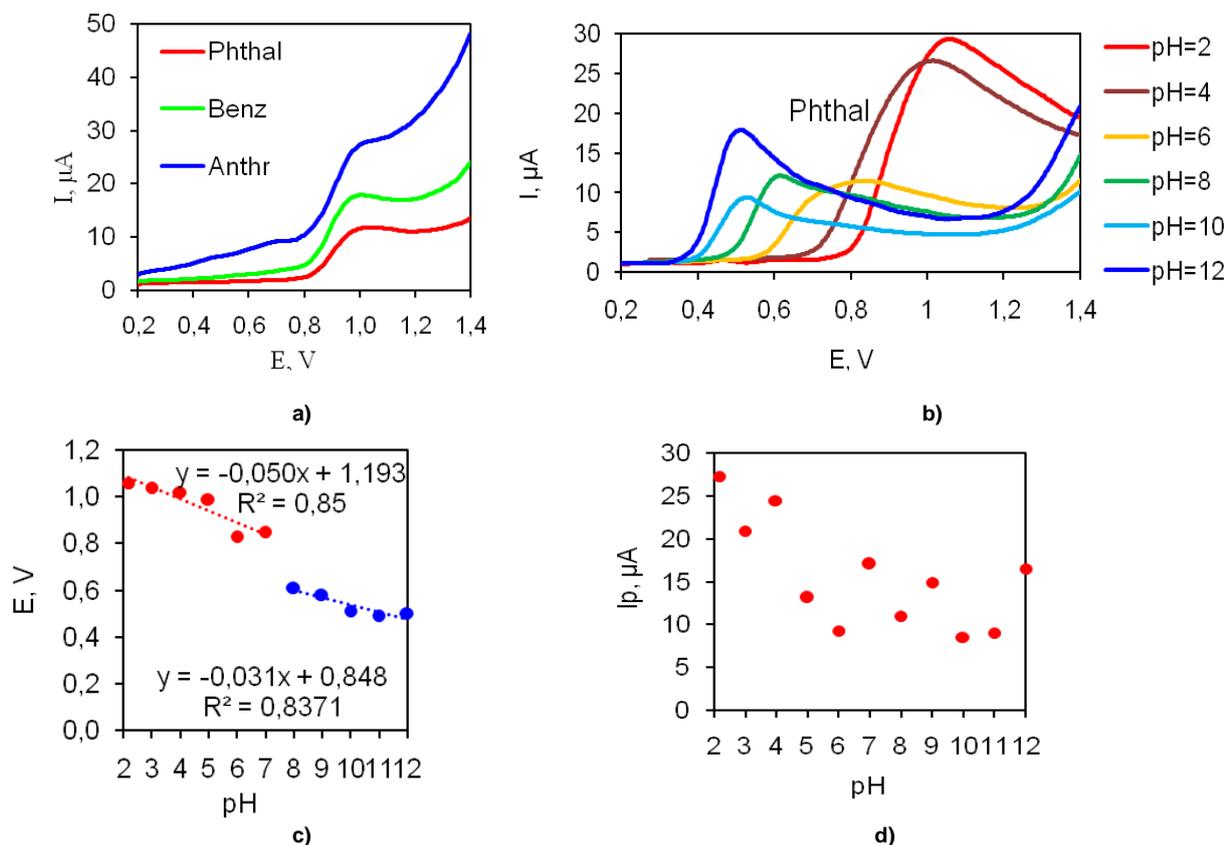


Fig. 5. Phenol oxidation: peaks on three electrodes (a), phenol CV on Phthal electrode in buffer solutions, $C=1$ mM (b), dependence of the peak potential on pH on Phthal electrode (c), dependence of current in relation to pH on Phthal electrode (d)

In accordance with this study and with electrochemical characterization of the electrodes, Phthal modified electrode was used for all further investigations. The synthesized composite was used for phenol detection. Firstly, to determine the conditions under which the obtained composites exhibit the greatest sensitivity, a CV was carried out in buffer solutions with pH from 2 to 12 (Fig. 5b ... d). Considering the phenol oxidation peak current over whole tested range, the pH = 2 was found to provide most

pronounced, well defined and shaped peak (Fig. 5b). Thus, this pH was selected for all further studies. Fig. 5c illustrates the dependence of the peak potential on pH. In acidic environments from pH 2 to pH 7, we can observe a linear relationship expressed by the inserted equation. The slope of this curve is 50 mV, which is close to the value of 59 mV for processes involving equal numbers of protons and electrons. This behavior is expected for analytes with phenolic groups where 2 protons and 2 electrons are involved in an electrochemical oxidation reaction with a quinone structure as the end product of the reaction. The dependence of current in relation to pH, shown in Figure 5d, indicates that the highest current was achieved at pH 2, so this pH was used for all further research and development of the detection method.

Development of analytical procedure. SW voltammetry is of great importance in electrochemical analysis as it allows for quick and sensitive detection of redox reactions. It enables the measurement of low concentrations of analytes and provides valuable information about their electrochemical behavior. Because of this, we selected SWV to develop an electroanalytical method for the detection of phenol using our developed method. Fig. 6a shows the voltammograms obtained by successively adding a standard solution of phenol in the range of concentrations from 3 to 150 μM , while Fig. 6b depicts the linear dependence of the peak current intensity depending on the concentration. As can be seen, the linear curve is divided into two parts and the first part is in the concentration range from 3 to 40 μM while the second is in the concentration range from 40 to 150 μM . This behavior and the existence of 2 slopes through the linearity range can be related to the adsorption of the analyte on the electrode surface. At lower concentrations, the contribution of adsorption is smaller and there is a more significant participation of the diffusion process, while at higher concentrations the electrode reaction is controlled exclusively by adsorption. Limit of detection (LOD) and limit of quantification (LOQ) were determined based on formulas, respectively. The values of LOD = 1.9 μM and LOQ = 4.9 μM were obtained. The reproducibility, repeatability and stability of the sensors were also investigated. By recording 5 voltammograms for a concentration of 30 μM phenol using the same electrode, under optimized conditions a difference in current was obtained which was 4.5%. At the same time, this concentration was tested with 5 different electrodes. In this study, the difference in current initiation was 4.1%. The response of this phenol concentration was monitored with the same sensor for a month, and measurements were taken every other day. Current differences during this study were up to 5%. All these values show that the developed sensor shows a stable response over time as well as decisive parameters of the reproducible method, so based on these results it can be concluded that the precision and accuracy of the method are at a satisfactory level and that it can be used for application in real samples.

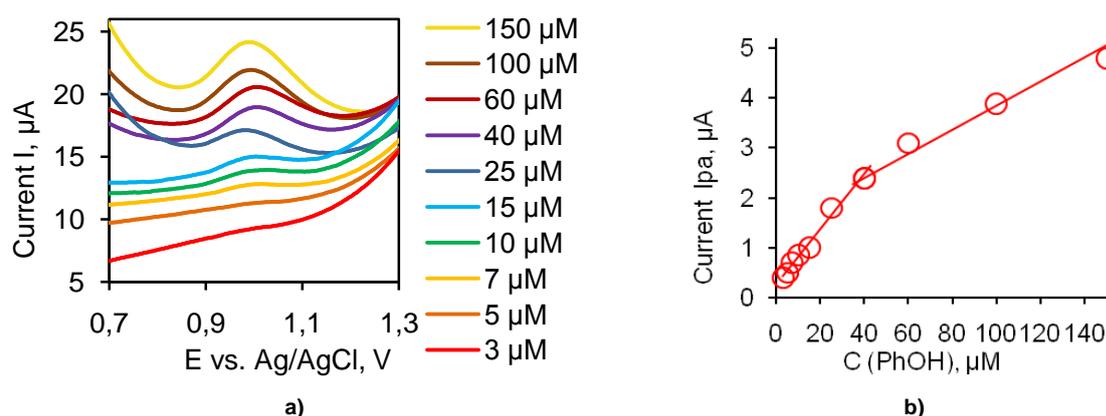


Fig. 6. SWV curves of phenol oxidation (a) and peak current versus concentration at SWV (b). Equations refer to diffusion part of dependence

Interferences Studies. Investigation of the effect of interfering ions was done using common cations and anions found in water. This was done in accordance with the idea to investigate the use of the proposed sensor for the detection of phenol in surface water. The tested cations and anions (Na, K, Mg, Ca, Cu, Co, Cl, NO_3 , SO_4) showed no significant change in the peak current for 40 μM phenol, since the change was less than 10% of the initial value. All tested ions were at a concentration 10 times higher

than the analyte. Based on this, we can conclude that the proposed method is sufficiently selective and that there is a possibility of its use for monitoring the concentration of phenol in water.

Application of the method in natural water. The practical use of the method was tested in surface water obtained from the Miass River in the city of Chelyabinsk. Since the initial tests showed that there is no detectable concentration of phenol in this water, we tried to spike the sample with different concentrations of phenol covering the entire linear range as in the case of the development of the detection method. It is important to note that the basic electrolyte was prepared using 10 ml of BRBS buffer and 40 ml of river water. Fig. 7 shows the linear curve of SWV voltammogram current dependence on phenol concentration. As can be seen, the appearance of this curve is identical to the case of method development, so it can be concluded that there is no significant matrix effect of natural waters on the determination of phenol using our sensor. Slightly lower values of the current can be attributed to the conductivity (due to dilution), while the only influence of the matrix can be seen in a slightly higher value of the background current, but this is an expected effect.

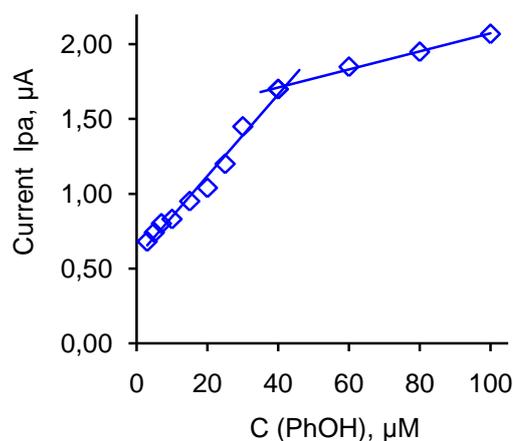


Fig. 7. Calibration curve obtained in Miass river water

Conclusions

Nanocomposites of glassy carbon matrix with Fe_3O_4 , Fe_3C , and Fe nanoparticles have been successfully prepared by “one pot” route. Introduction of iron salts into phenolic resin solution made it possible to obtain after calcination a reliable mechanical and galvanic contact of nanoparticles with a glassy carbon matrix.

The resulting composite with content of about 5 wt. % iron are sensitive for phenol oxidation with a linear range of 3 ... 150 μM . This approach enables the domestic production of all components of electrochemical sensors, which can be significant for the development of a sustainable, environmentally friendly analytical method.

References

1. Deisinger P. J. // Journal of Toxicology and Environmental Health Part A. 1996. V. 47 (1). P. 31. DOI: 10.1080/009841096161915
2. Taysse L. et al. // Toxicology. 1995. V. 98 (1–3). P. 207.
3. Mainali K., Gagaa M.H., Mood S.H. // Scientific Journal Biology & Life Sciences. 2022. No. 2 (4). P. 1. DOI: 10.33552/SJBLS.2022.02.000543
4. Wrigley C., Corke H., Walker C.E. Encyclopedia of Grain Science, Elsevier/Academic Press: Amsterdam, Netherlands, 2004. 1700 p.
5. Dobes J. et al. // Int. J. Electrochem. Sci. 2013. V. 8. P. 4520. DOI: 10.1016/s1452-3981(23)14619-0
6. O'Grodnick J. S., et al. // Journal of chromatographic science. 1983. V. 21 (7). P. 289. DOI: 10.1093/chromsci/21.7.289
7. Jandik P., Pohl C. A., Chang J. // LC GC North America. 2009. V. 27. P. 19.
8. Pwavodi P.C., Ozyurt V.H., Asir S., Ozsoz M. // Micromachines. 2021. V. 12. P. 312. DOI: 10.3390/mi12030312

9. Meazza G., Dayan F. E., Wedge D. E. // Journal of agricultural and food chemistry. 2003. V. 51 (13). P. 3824. DOI: 10.1021/jf0343229
10. Tang W., et al. // Talanta. 2014. V. 127. P. 262. DOI:10.1016/j.talanta.2014.03.069
11. Sakthinathan S., Palanisamy S., Chen S., Wu P., Yao L., Lou B. // Int. J. Electrochem. Sci. 2015. V. 10. P. 3319. DOI: 10.1016/S1452-3981(23)06542-2
12. Electroanalytical method for determination of phenols. Patent №: US 9,182,367 B2 (USA). 2015. <https://patentimages.storage.googleapis.com/94/93/27/cfbfb4d833be7b/US9182367.pdf>
13. Kolliopoulos A.V., Kampouris D.K., Banks C.E. // Analyst. 2015. V. 140 (9). P. 3244. DOI: 10.1039/c4an02374a
14. Bebeselea A., Manea F., Burtica G., Nagy L., Nagy G. // Talanta. 2010. V. 80(3). P. 1068. DOI: 10.1016/j.talanta.2009.07.036
15. Negash N., Alemu H., Tessema M. // International Scholarly Research Notices. 2015. DOI: 10.1155/2015/459246
16. Cesarino I., Moraes F.C., Ferreira T. C.R., Lanza M. R.V., Machado S. A.S. // Journal of Electroanalytical Chemistry. 2012. No. 672. P. 34. DOI: 10.1016/j.jelechem.2012.03.006
17. El Ouafy T., Chtaini A., Oulfajrite H., Najih R. // ACAIJ. 2015. No. 15(7). P. 264.
18. Negash N., Alemu H., Tessema M. // American Journal of Analytical Chemistry. 2014. V. 5 (3). P. 188. DOI: 10.1155/2014/926213
19. Chen K., Zhang Z., Liang Y., Liu W. // Sensors. 2013. V. 13(5). P. 6204. DOI: 10.3390/s130506204
20. Fu S., Zhu Y., Zhang Y., Zhang M., Zhang Y., Qiao L., Yin N., Song K., Liu M., Wang D. // Microchemical Journal. 2021. No. 171. P. 1. DOI: 10.1016/j.microc.2021.106776
21. Palakollu V.N., Chiwunze T.E., Liu C., Karpoormath R. // Arabian Journal of Chemistry. 2020. V. 13 (2). P. 4350. DOI: 10.1016/j.arabjc.2019.08.001
22. Nor N.M., Razak K.A., Lockman Z. // Electrochimica Acta. 2017. V. 248. P. 160. DOI: 10.1016/j.electacta.2017.07.097
23. Hasanzadeh M., Shadjou N., Guardia M. // Trends in Analytical Chemistry. 2015. V. 72. P. 1. DOI: 10.1016/j.trac.2015.03.016
24. Song B.B., Zhen Y.F., Yin H.Y., Song X.C. // Journal of Nanoscience and Nanotechnology. 2019. V. 19 (7). P. 4020. DOI: 10.1166/jnn.2019.16297
25. Kavanoz M., Bük U., Ülker E. // Hittite Journal of Science and Engineering. 2016. V. 3 (1). P. 35. DOI: 10.17350/HJSE19030000030
26. Mayorga-Martinez C.C., Cadevall M., Guix M., Ros J., Merkoci A. // Biosensors and Bioelectronics. 2013. V. 40 (1). P. 57. DOI: 10.1016/j.bios.2012.06.010
27. Sha R., Puttapati S.K., Srikanth V.V., Badhulika S. // Journal of Electroanalytical Chemistry. 2017. V. 785. P. 26. DOI: 10.1016/j.jelechem.2016.12.001
28. Ahmed J., Rahman M.M., Siddiquey I.A., Asiri A.M., Hasnat M.A. // Sensors and Actuators B: Chemical. 2018. V. 256. P. 383. DOI: 10.1016/j.snb.2017.10.076
29. Bao L., Xiong R., Wei G. // Electrochimica Acta. 2010. V. 55 (12). P. 4030. DOI: 10.1016/j.electacta.2010.02.052
30. Tahar N.B., Savall A. // Electrochimica Acta. 2009. V. 54 (21). P. 4809. DOI: 10.1016/j.electacta.2009.03.086

Dmitry A. Zhrebtsov – Doctor of Chemical Sciences, Senior Researcher at the Department of Materials Science and Physical Chemistry of Materials, Senior Researcher at the Laboratory of Environmental Problems and Post-Industrial Agglomeration, South Ural State University, Chelyabinsk, Russia. E-mail: zhrebtsov_da@yahoo.com

Dmitry S. Tolstoguzov – Postgraduate Student, Engineer in the Department of Ecology and Chemical Engineering, Junior Researcher in the Laboratory of Environmental Problems and Post-Industrial Agglomeration, South Ural State University, Chelyabinsk, Russia. E-mail: tolstoguzov.dim@yandex.ru

Svetlana V. Shtin – Candidate of Chemical Sciences, Researcher in the Laboratory of Environmental Problems and Post-Industrial Agglomeration, Associate Professor in the Department of Materials Science and Physical Chemistry of Materials, South Ural State University, Chelyabinsk, Russia. E-mail: shtinsv@susu.ru

Ksenia R. Smolyakova – Candidate of Chemical Sciences Doctor of Sciences, Associate Professor, Department of Ecology and Chemical Engineering, South Ural State University, Chelyabinsk, Russia. E-mail: ka_satka@inbox.ru

Konstantin V. Matveev – Research Assistant, Laboratory of Environmental Problems and Post-Industrial Agglomeration, Student, Department of Ecology and Chemical Engineering, South Ural State University, Chelyabinsk, Russia. E-mail: konstmatv2003@gmail.ru

Dalibor M. Stankovic – PhD, Professor (Associate) at Faculty of Chemistry, University of Belgrade, Belgrade, Serbia. E-mail: dalibors@chem.bg.ac.rs

Жеребцов Дмитрий Анатольевич – доктор химических наук, старший научный сотрудник кафедры материаловедения и физико-химии материалов, старший научный сотрудник лаборатории экологических проблем и постиндустриальной агломерации, Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: zherebtsov_da@yahoo.com

Толстогузов Дмитрий Сергеевич – аспирант, инженер кафедры экологии и химической технологии, младший научный сотрудник лаборатории экологических проблем и постиндустриальной агломерации, Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: tolstoguzov.dim@yandex.ru

Штин Светлана Валентиновна – кандидат химических наук, научный сотрудник лаборатории экологических проблем и постиндустриальной агломерации, доцент кафедры материаловедения и физико-химии материалов, Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: shtinsv@susu.ru

Смолякова Ксения Романовна – кандидат химических наук, доцент кафедры «Экология и химическая технология», Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: ka_satka@inbox.ru

Матвеев Константин Витальевич – лаборант-исследователь лаборатории экологических проблем и постиндустриальной агломерации, студент кафедры экологии и химической технологии, Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: konstmatv2003@gmail.ru

Станкович Далибор Миодраг – доктор философии, профессор (доцент) химического факультета, Белградский университет, Белград, Сербия. E-mail: dalibors@chem.bg.ac.rs

Статья поступила в редакцию 10 июня 2025 г.

The article was submitted 10 June 2025.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФУРАЛТОДОНА ГИДРОХЛОРИДА ИЕРАРХИЧЕСКИ СТРУКТУРИРОВАННЫМ ФОСФАТОМ ТИТАНА

А.Д. Абрамян¹✉, Д.А. Манько¹, О.И. Большаков^{1,2}, В.В. Авдин¹

¹ Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия

² Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук,
Москва, Россия

✉ abramianad@susu.ru

Аннотация. В данной работе представлен синтез и исследование электрохимических свойств микросферического фосфата титана (TiP) сложного состава и иерархической структуры. Материал представляет собой микросферы фосфата титана. Он был применен в качестве высокоэффективной электроактивной добавки к угольной пасте для создания модифицированного электрода. Ключевым результатом является демонстрация превосходных электрохимических характеристик микросферического образца TiP 1/6 со средним размером ~8 мкм. Данный образец показал минимальное сопротивление переносу заряда ($R_{ct} = 12$ Ом) и максимальный ток отклика ($I = 1,37$ мА) по сравнению с микросферами иных размеров. Это превосходство объясняется достижением оптимального баланса между двумя критически важными параметрами: составом поверхности, обеспечивающим низкое сопротивление переносу заряда, и структурой агрегированных микрочешуек, способствующей эффективной диффузии реагентов к активным центрам. Более мелкодисперсные сферы (~4 мкм), хотя и обладают минимальным диффузионным барьером ($R_{ct} = 41$ Ом), уступают по сопротивлению переноса заряда. Крупные микросферы (~15 мкм, $R_{ct} = 15$ Ом) имеют оптимальный состав поверхности, но их размер ограничивает диффузию. Сенсор на основе TiP 1/6 продемонстрировал выдающиеся аналитические параметры, включая низкий предел обнаружения широко применяемого антибиотика, широкий линейный рабочий диапазон и высокую селективность. Успешное тестирование сенсора на реальных образцах подтверждает его практическую применимость. Полученные результаты свидетельствуют о высоком потенциале синтезированного иерархического микросферического фосфата титана TiP 1/6 для разработки высокочувствительных и селективных электрохимических сенсоров, перспективных как для исследовательских задач, так и для коммерческого применения.

Ключевые слова: фуралтодон гидрохлорид, электрохимическое определение, иерархически структурированный фосфат титана

Благодарности. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 24-13-20018), <https://rscf.ru/en/project/24-13-20018/>.

Для цитирования: Электрохимическое определение фуралтодона гидрохлорида иерархически структурированным фосфатом титана / А.Д. Абрамян, Д.А. Манько, О.И. Большаков, В.В. Авдин // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2025. Т. 17, № 4. С. 138–148. DOI: 10.14529/chem250415

Original article
DOI: 10.14529/chem250415

ELECTROCHEMICAL DETERMINATION OF FURALTADONE HYDROCHLORIDE BY HIERARCHICALLY STRUCTURED TITANIUM PHOSPHATE

A.D. Abramian¹✉, D.A. Man'ko¹, O.I. Bol'shakov^{1,2}, V.V. Avdin¹

¹ South Ural State University, Chelyabinsk, Russia

² N.D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

✉ abramianad@susu.ru

Abstract. This work presents the synthesis and investigation of electrochemical properties of microspherical titanium phosphate (TiP) with complex composition and hierarchical structure. The material com-

prises centrally aggregated micro-sized flakes, employed as a highly efficient electroactive modifier in carbon paste electrodes. The key finding is the superior electrochemical performance of the TiP 1/6 sample (average microsphere size: $\sim 8 \mu\text{m}$), which exhibited the lowest charge transfer resistance ($R_{ct} = 12 \Omega$) and highest response current ($I = 1.37 \text{ mA}$) among all tested microspheres. This enhancement is attributed to an optimal balance between two critical parameters: (i) surface composition ensuring low charge-transfer resistance, and (ii) hierarchical structure of aggregated micro-scales, facilitating efficient reagent diffusion to active sites. Smaller microspheres ($\sim 4 \mu\text{m}$, $R_{ct} = 41 \Omega$) demonstrated minimal diffusion barriers, while larger ones ($\sim 15 \mu\text{m}$, $R_{ct} = 15 \Omega$) displayed favorable surface composition, making TiP 1/6 sample optimized with both characteristics. The TiP 1/6-based sensor has delivered exceptional analytical performance, including a low detection limit of a widespread antibiotic, wide linear working range, and high selectivity. Successful real-sample analysis confirms its practical utility. These results highlight the significant potential of hierarchical TiP 1/6 microspheres for developing highly sensitive and selective electrochemical sensors, suitable for both research and commercial applications.

Keywords: furaltadone hydrochloride, electrochemical determination, hierarchically structured titanium phosphate

Acknowledgments. The work was supported by the Russian scientific foundation (grant No. 24-13-20018), <https://rscf.ru/en/project/24-13-20018/>.

For citation: Abramian A.D., Man'ko D.A., Bol'shakov O.I., Avdin V.V. Electrochemical determination of furaltadone hydrochloride by hierarchically structured titanium phosphate. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chem.* 2025;17(4):138–148. (In Russ.) DOI: 10.14529/chem250415

Введение

Фуралтодон (ФТД) – антипротозойное антисептическое средство, относится к классу нитрофуранов [1, 2]. Он обладает антимикробным действием широкого спектра, благодаря свойствам 5-нитрофуранового кольца, используется, как кормовая добавка для стимуляции роста, а также для лечения протозойных и бактериальных инфекций [3]. Загрязнение пищевых продуктов ФТД приводит к его трансформации в химические соединения: 3-амино-5-морфолиноэтил-2-оксазолон (АМОЗ), семикарбазид или 1-аминогидантоин. Метаболизм этих соединений крайне вреден для здоровья человека [4].

ФТД производится и используется в нескольких странах благодаря своей эффективности и низкой стоимости. Однако необходимость определения количества ФТД в пищевых продуктах на рынке крайне важна, поскольку его остатки в пище или воде обладают канцерогенными свойствами и вызывают заболевания у людей [5]. Традиционные методы анализа ФТД, такие как высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ), жидкостная хроматография-масс-спектрометрия (ЖХ-МС) и иммуноферментный анализ (ИФА), обладают существенными недостатками. Для определения ФТД при помощи этих методов анализа требуется: дорогостоящее оборудование, сложная пробоподготовка, высокая квалификация специалистов и значительные временные затраты. В связи с этим особый интерес представляют электрохимические методы анализа, сочетающие в себе: высокую чувствительность, скорость анализа, доступность и низкую стоимость [6, 7].

Электрохимические методы обладают рядом преимуществ: экономичность, стабильность, высокая чувствительность к анализам, простота в использовании и универсальность. Поэтому электрохимические методы исследования обрели популярность в фармацевтической и экологической сферах [8]. Ключевым компонентом электрохимической аналитической системы является электроактивная добавка, которая при наложении потенциала способна селективно и эффективно преобразовывать анализируемое вещество на поверхности с отъемом электрона (анодное окисление) или с передачей электрона (катодное восстановление). Основные требования к таким материалам включают химическую стабильность, кристалличность, разветвленную поверхность и наличие электроактивных центров участвующих в редокс-процессах.

В последнее время особый интерес вызывают так называемые иерархически структурированные материалы, которые демонстрируют более одного уровня структурной организации. Данные материалы в отличие от регулярно-структурированных демонстрируют более высокую удельную площадь поверхности и мультимодальную пористость и, часто анизотропию свойств: электропроводящих, сорбционных и механических. Более того, строго организованные или повторяющиеся мотивы в иерархически структурированных материалах способствуют улучшению передачи электронов в продольном направлении [9, 10].

Диоксид титана с иерархической структурой может быть адаптирован для создания нового электрохимически активного материала. Чтобы проверить эту гипотезу, мы провели гидротермальную обработку прекурсоров оксида титана в присутствии различных анионов с целью анионного темплатирования, ранее успешно примененного в синтезе иерархически структурированных материалов [11, 12]. В результате были получены новые иерархические структуры, на основе фосфата титана, демонстрирующие широкую вариативность морфологии. Ранее в нашей группе была показана принципиальная возможность использования иерархически структурированного фосфата титана для электрохимического определения сульфотриона [13]. Мы решили более подробно исследовать влияние размеров иерархически структурированных микросфер фосфата титана на их электроактивность.

С целью разработки высокоэффективных сенсоров для мониторинга ФТД, исследование было направлено на создание электрохимически активных материалов на основе фосфата титана (TiP). Решаемые задачи включали: (1) контроль морфологии формируемых материалов, (2) изучение связи их морфологии синтезируемого с электрохимическими свойствами, и (3) их апробацию в виде электроактивной добавки в составе угольно-пастового электрода (УПЭ) в электрохимическом определении ФТД.

Экспериментальная часть

Реагенты

DL-миндальная кислота (100 %, Bingospa), $K_3[Fe(CN)_6]$ (НеваРеактив), $K_4[Fe(CN)_6]$ (НеваРеактив), KCl (НеваРеактив), NH_4OH (25 %, НеваРеактив), H_2O_2 (40 %, БиохимРеагент), порошок титана ПТМ-1, H_3PO_4 (98 %, Вектон), угольный порошок ($< 45 \mu m$) (Sigma Aldrich), парафиновое масло, (Sigma Aldrich), использовались без предварительной очистки.

Элементный анализ и морфология поверхности образцов изучались с помощью электронного микроскопа Jeol JSM 7001F.

Фазовый состав и структура образцов изучались на порошковом дифрактометре Rigaku Optima IV. Съемка проводилась в диапазоне углов 2θ от 5° до 90° со скоростью съемки $5^\circ/\text{мин}$. В исследовании использовалось излучение медной трубки $CuK\alpha$ ($\lambda = 1,541 \text{ \AA}$) при ускоряющем напряжении 40 кВ.

Регистрацию ИК-спектров пропускания проводили на ИК-Фурье-спектрометре Shimadzu IRAffinity S1 в диапазоне от 400 до 4000 cm^{-1} с разрешением 4 cm^{-1} и числом повторений 40.

Элементный состав образцов анализировали методом оптико-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-ОЭС) с использованием спектрометра Perkin Elmer ORAS OPTIMA 7300 DV для определения концентрации титана и фосфора с использованием спектральных линий 336,121 нм (Ti) и 213,617 нм (P). Калибровочные кривые для элементов показали большую линейность ($R^2 = 0,9999$). Перед анализом твердые образцы растворяли в 5 мл 35 % перекиси водорода (H_2O_2) при постепенном нагревании от 100 до $180^\circ C$, избегая бурного кипения. После полного растворения добавляли 5 мл концентрированной серной кислоты (H_2SO_4) и нагревали смесь при 150 – $250^\circ C$ до обесцвечивания. Затем температуру повышали до $350^\circ C$ и раствор выпаривали до появления густых паров H_2SO_4 . После охлаждения остаток растворяли и доводили объем до метки в мерной колбе емкостью 50 мл.

Электрохимические исследования проводились на бипотенциостате CH Instruments (CHInstruments, Остин, Техас, США), модель 760 b. Программное обеспечение для вольтамперометрии CHI (версия 2.03, CHInstruments). Использовалась трехэлектродная ячейка (общий объем 10 мл), где в качестве рабочего электрода использовался немодифицированный или модифицированный УПЭ, Ag/AgCl в качестве электрода сравнения и платиновая проволока в качестве вспомогательного электрода. Для характеристики электрода в качестве тестового раствора использовалась 5 ммоль/л смесь $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]$ (1:1) в 0,1 М KCl. В качестве фонового раствора использовался универсальный буферный раствор Бриттона-Робинсона (БР). Электрохимическая импедансная спектроскопия (ЭИС) регистрировалась в диапазоне частот от 10 мГц до 10 кГц. Циклическая вольтамперометрия (ЦВА) регистрировалась в диапазоне потенциалов от $-0,5$ В до 1,0 В со скоростью развертки 50 мВ/с. Для разработки аналитических процедур использовалась квадратно-волновая вольтамперометрия [31].

Немодифицированный угольно-пастовый электрод (УПЭ) готовили путем смешивания 80 % по весу углеродного порошка и 20 % парафинового масла в растворе. Через 30 мин смешивания образовывалась однородная углеродная паста (УП). Модифицированные электроды готовили путем добавления определенного количества синтезированных материалов к немодифицированной углеродной пасте. Проценты были рассчитаны как часть только графитового порошка, в то время как процент масла всегда был постоянным и составлял 20 %. После гомогенизации смеси тефлоновый корпус был заполнен углеродной пастой, а поверхность электрода была очищена бумагой и использовалась без дополнительной очистки [31,32].

Раствор искусственной мочи для исследования реальных образцов был приготовлен из смеси мочевины 8 г/л, NaCl 7,5 г/л, KCl 4,5 г/л и Na₃PO₄ 4,5 г/л.

Синтез Ti-комплекса с DL-миндальной кислотой

Согласно ранее опубликованной методике [14]. 0,41 г (8,5 ммоль) порошка титана диспергировали в 5 мл NH₄OH (25 %), затем добавляли 40 мл перекиси водорода (37 %) для растворения металла, контролируя температуру смеси в диапазоне 5–10 °С. Полученный светло-желтый раствор пероксокомплекса затем смешивали с раствором DL-миндальной кислоты (2,6 г, 17 ммоль) в 5 мл воды. Полученный водный раствор затем выпаривали при пониженном давлении на ротонном испарителе при 30–40 °С, получая титановый комплекс в виде светло-желтого порошка.

Синтез микроструктурированного фосфата титана гидротермальным методом

Раствор комплекса титана с миндальной кислотой (0,69 г, 1,66 ммоль) в 20 мл воды помещали в тефлоновый вкладыш автоклава, затем добавляли фосфорную кислоту (98 %) в количестве, соответствующем исходному мольному соотношению элементов Ti:P, который варьировался от 1/8 до 1/4. Приготовленные водные растворы герметично закрывали в автоклаве из нержавеющей стали и нагревали. Полученные осадки декантировали и промывали дистиллированной водой с последующим центрифугированием. Наконец, осадки сушили в вакууме при 90 °С в течение ночи. В табл. 1 приведены данные получения, состава, размера и шифры образцов, полученных при различных условиях.

Таблица 1

Характеристики полученных образцов

№	T, °C	Время, ч	Начальное соотношение Ti:P	Выход, мг	Соотношение элементов Ti:P в осадке	Шифр	Размер микро-сфер, мкм
1	140	24	1/4	262	0,86	TiP 1/4	15,2±1,6
2	140	24	1/5	304	0,88	TiP 1/5	11,0±0,8
3	140	24	1/6	262	0,85	TiP 1/6	7,2±1,2
4	140	24	1/7	260	0,88	TiP 1/7	4,9±1,3
5	140	24	1/8	281	0,85	TiP 1/8	3,6±0,4
Тип I	120	4	1/5	105	0,85	–	–
Тип II	140	24	1/5	280	0,86	–	–
Тип III	120	72	1/4	258	0,86	–	–

Обсуждение результатов

Продукты гидротермального синтеза фосфата титана как потенциального электрокатализатора демонстрируют три типа морфологии в зависимости от продолжительности времени синтеза, температуры и исходного соотношения реагентов: водорастворимого комплекса и фосфорной кислоты. При малом времени выдержки, относительно низком содержании фосфорной кислоты и низкой температуре формируется аморфный осадок (тип I). СЭМ-микрофотография продукта TiP не показала отчетливых структурных особенностей и представляет собой изображение набора бесформенных агрегатов (рис. 1а). Рентгенограмма продукта показывает аморфное гало, без видимых рефлексов (рис. 1б). Важно отметить, что при более низких концентрациях фосфорной кислоты (ФК) осадка не образуется.

Микросферический фосфат титана (тип II), который формируется в широком диапазоне параметров, и при строгом контроле условий приобретают правильную форму с узким распределением по размерам. Их структура представляет собой сферически упорядоченные агрегаты микрочешуек. Продолжительный синтез (≥ 48 ч) приводит к рекристаллизации микросфер в термодинамически стабильные гексагональные стержни тип III.

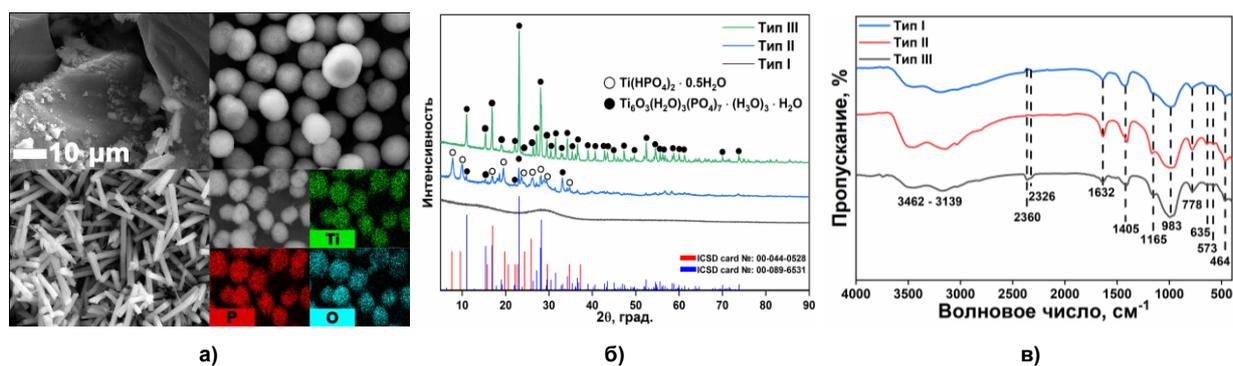


Рис. 1. а) СЭМ-изображения различных типов мифологий фосфата титана: тип I (без морфологии), тип II (микросферы), тип III (микростержни) и EDS-анализ микросфер; б) рентгенофазовый анализ различных типов фосфатов титана; в) ИК-спектры различных типов мифологий фосфата титана тип I–III

EDS-анализ образца тип II подтверждает равномерное распределение элементов Ti, P и O (рис. 1а). Рентгенофазовый анализ (рис. 1б) выявил эволюцию состава от аморфного TiP (4 ч) через двухфазную систему $Ti(HPO_4)_2 \cdot 0.5H_2O/Ti_6O_3(H_2O)_3(PO_4)_7 \cdot (H_2O)_3 \cdot H_2O$ (12 ч) до монокристаллической фазы $Ti_6O_3(H_2O)_3(PO_4)_7 \cdot (H_2O)_3 \cdot H_2O$ (≥ 48 ч) (рис. 1а) [15–17]. Очевидно также нарастание степени кристалличности фосфата титана при более длительном времени гидротермального синтеза.

Анализируя ИК-спектры на рис. 1в, можно сказать следующее: наличие широкой полосы поглощения в районе $3462\text{--}3139\text{ см}^{-1}$ указывает на валентные колебания связей O–H в гидроксильных группах (–Ti–OH, –P–OH) и/или молекулах адсорбированной воды [18–20]. Различия в форме и интенсивности этой полосы между типами говорят о разной степени гидратации или количестве поверхностных OH-групп. Полосы при $\sim 1165\text{ см}^{-1}$ (валентные колебания P–O в P–O–P или связи P=O) и особенно интенсивный пик при $\sim 983\text{ см}^{-1}$ (характерное валентное колебание связи P=O в фосфатных группах) однозначно подтверждают доминирующее присутствие фосфатных анионов (PO_4^{3-} или их конденсированных форм). Полосы в области $635\text{--}464\text{ см}^{-1}$ (валентные колебания Ti–O–Ti в оксидной сетке TiO_6 и/или Ti–O–P связей, а также деформационные колебания O–P–O) характерны для структур, содержащих титан-кислородные октаэдры, связанные с фосфатными тетраэдрами [21–23].

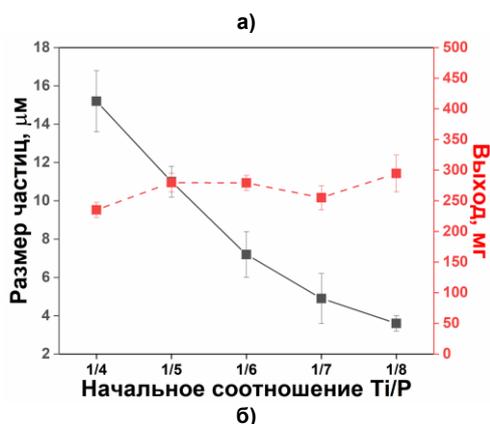
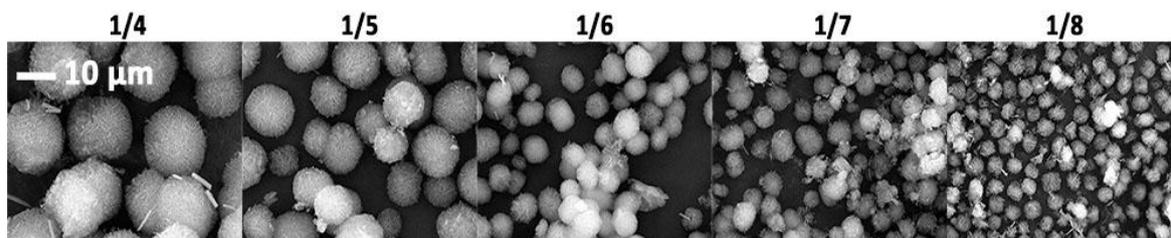


Рис. 2. а) СЭМ-микрофотографии образцов TiP, синтезированных при различных начальных соотношениях Ti:P, б) соответствующий средний размер и выход TiP образцов (24 ч, 140 °С)

Исследования показали выраженную зависимость размера микросферических частиц от концентрации фосфорной кислоты (ФК) (рис. 2а, б). При изменении начального соотношения Ti:P от 1/8 до 1/4 наблюдалось значительное увеличение их среднего размера с ~3–4 мкм до ~15 мкм (рис. 2б). Данный эффект объясняется тем, что более высокие концентрации ФК приводят к увеличению числа центров кристаллизации, что способствует образованию более мелких микросфер. С другой стороны, высокие концентрации фосфат-анионов препятствуют механизму перерастворения-осаждения, блокируя рост микросфер по механизму Оствальдовского созревания.

Электрокаталитические свойства материалов

Электрохимическое исследование материалов с различной морфологией (типы I–III) методами циклической вольт-амперометрии (ЦВА) и электрохимической импедансной спектроскопии (ЭИС) в системе $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ показало, что микросферические структуры (тип II) демонстрируют наилучшие характеристики: минимальное сопротивление переносу заряда ($R_{ct} = 17 \text{ Ом}$ против 21 Ом для типа I) (рис. 3б) и повышенную эффективность, обусловленную их иерархической чешуйчатой структурой (рис. 3а). Подобная структура, во-первых, создаёт предпосылки для более высокой площади поверхности, а, во-вторых, разветвлённая структура пор улучшает массоперенос. Это в совокупности делает микросферические микросферы (тип II) перспективными кандидатами для электрохимического анализа.

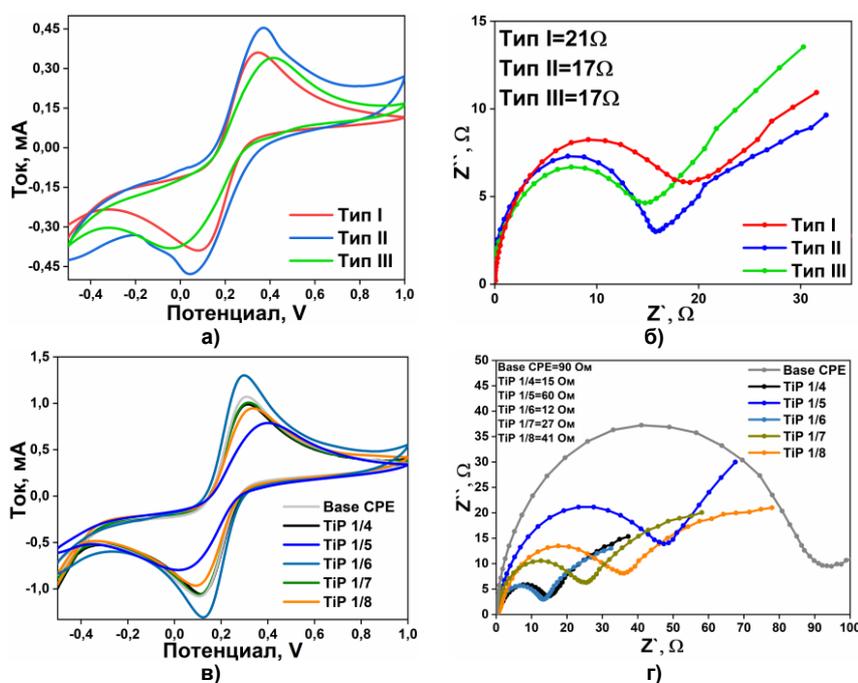


Рис. 3. а) ЦВА окислительно-восстановительной пары $\text{Fe}^{2+/3+}$ для УПЭ модифицированных TiP образцами с морфологиями типов I–III; б) ЭИС для УПЭ модифицированных TiP образцами с морфологиями типов I–III; в) ЦВА окислительно-восстановительной пары $\text{Fe}^{2+/3+}$ для УПЭ модифицированных TiP 1/8–1/4; г) ЭИС для УПЭ модифицированных TiP 1/8–1/4

Электрохимическое исследование микросфер с размером микросфер от 4 до 15 мкм (табл. 1, № 1–5) методами ЦВА и ЭИС в системе $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$, представленное на рис. 3в, г, выявило нетривиальную зависимость функциональных характеристик от размера сферических частиц. Микросферы с наибольшим средним размером демонстрируют наименьшее сопротивление переносу заряда. Скорее всего, высокоразвитая структура упорядоченных чешуек обеспечивает состав поверхности с лучшей адгезией ионов. Для мелких микросфер (~4 мкм) характерны редкие и изолированные чешуйки, с меньшей площадью контакта с электролитом.

Вместе с тем, развитая система пор в больших микросферах неизбежно повышает диффузионный барьер для ионов, в отличие от микросфер малого размера. Таким образом, оптимальная комбинация диффузионного и поверхностного факторов в микросферах TiP 1/6 предопределило

оптимальный ток для микросфер, находящихся посередине размерного диапазона. Данный компромисс между поверхностной доступностью и иерархической сложностью делает материалы со средним размером микросфер наиболее перспективными для практического применения в электрохимических сенсорах.

Для оптимизации количества модификатора в угольной пасте мы использовали дополнительные измерения ЭИС в паре $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ для УПЭ с различным содержанием ТiР 1/6: 5, 10, 15, 20 и 25 %. Из результатов, представленных на рис. 4а–в, электрод УПЭ с 20 % ТiР 1/6 показал наименьшее значение $R_{ct} = 5 \text{ Ом}$, что означает, что это количество является наиболее подходящим для приготовления УПЭ модифицированного ТiР 1/6.

Электрод с оптимальным содержанием электроактивной добавки был испытан при различных скоростях развертки (от 10 до 200 мВ/с) в растворе $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ (рис. 4г). Увеличение логарифма скорости сканирования сопровождается линейным увеличением значений логарифма токов окисления в окислительно-восстановительной системе, с коэффициентом линейной регрессии $\approx 0,5$ (рис. 4д). Это характерное поведение процессов с диффузионным контролем, что является дополнительным подтверждением ранее высказанной гипотезы о влиянии на процесс разветвленной иерархии пор. Диффузионный контроль процесса подтверждается линейной зависимостью катодного тока от квадратного корня скорости сканирования (рис. 4е). Таким образом, образец фосфата титана с морфологией II типа, полученного при исходном соотношении Тi:Р равном 1/6, был выбран для применения в электрохимической сенсорике и дальнейшего анализа реальных образцов.

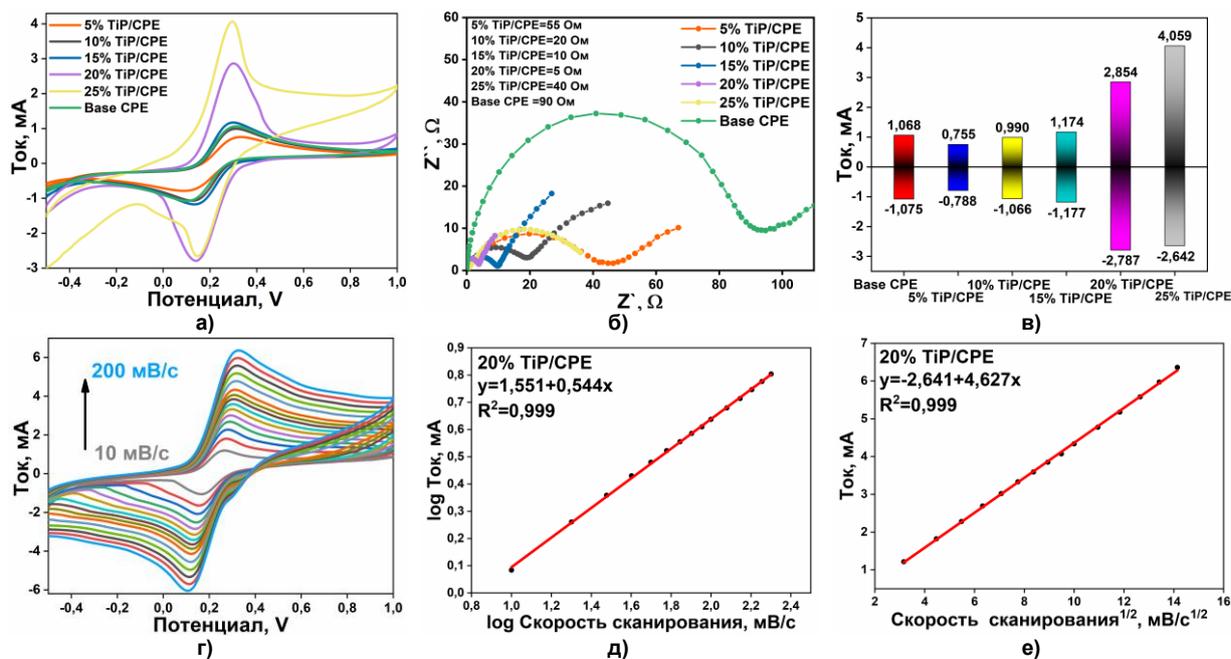


Рис. 4. а) ЦВА-кривые в окислительно-восстановительной паре $\text{Fe}^{2+/3+}$ для УПЭ с различным содержанием ТiР 1/6: 5, 10, 15, 20 и 25 %; б) спектры ЭИС для УПЭ с различным содержанием ТiР 1/6 (5, 7, 10 и 15 %); в) токи окисления-восстановления для УПЭ с различным содержания ТiР 1/6; г) ЦВА в окислительно-восстановительной паре $\text{Fe}^{2+/3+}$ для УПЭ с 20 % ТiР 1/6 при различных скоростях сканирования (10–200 мВ/с); д) зависимость $\log(I_a)$ от $\log(v)$ для УПЭ с 20 % ТiР 1/6; е) зависимость I_a от I_a для УПЭ с 20 % ТiР 1/6 от $v^{1/2}$

Для оценки электроаналитических свойств синтезированных материалов проведено исследование их активности в отношении восстановления ФТД методом циклической вольтамперометрии. На рис. 5а представлены вольтамперограммы электродов 20 % ТiР/УПЭ в 1 ммоль/л растворе ФТД (БР, рН = 2) при скорости сканирования 50 мВ/с и 20 % содержания катализатора. Электрод демонстрируют четко выраженный пик восстановления при $-0,2 \text{ В}$, отсутствующий при обратном сканировании, что свидетельствует о необратимом характере электрохимического процесса.

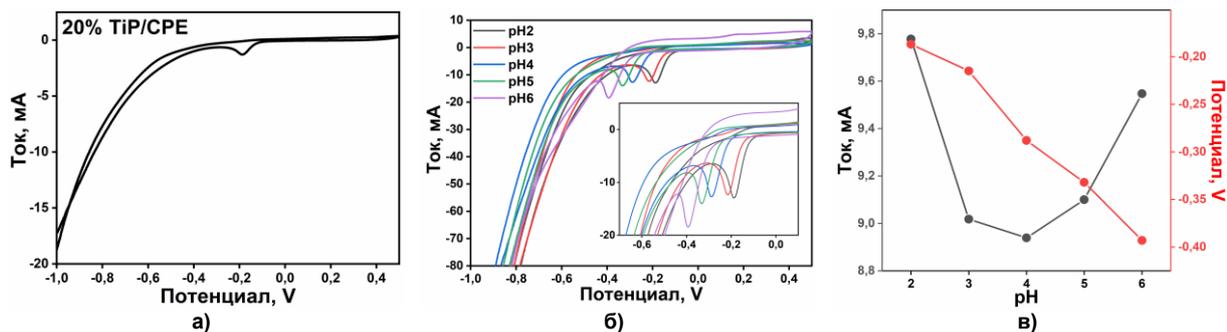


Рис. 5 а) Электрохимический профиль 1 ммоль/л ФТД для 20 % TiP/УПЭ при скорости сканирования 50 мВ/с, поддерживающий электролит БР pH=2; б) ЦВА при 50 мВ/с для 1 ммоль/л ФТД при 20 % TiP/УПЭ в диапазоне 2-6; в) зависимость I и E от pH

Для оптимизации условий электрохимического определения ФТД методом ЦВА исследовали влияние pH (2–6) в 1 ммоль/л растворе аналита при скорости сканирования 50 мВ/с. Результаты представлены на рис. 5б, в. Наблюдалось уменьшение тока восстановления при повышении pH от 2 до 4 с одновременным смещением потенциала в менее положительную область. Максимальный отклик получен при pH = 2, тогда как при pH < 2 наблюдалось снижение сигнала и деградация аналитического пика. Данное значение определяется специфическими электрохимическими свойствами нитрофурановых производных, определенными ранее, согласно которым нитрогруппа претерпевает анодное восстановление с активным участием протонов среды [24].

Для разработки электроаналитической методики определения ФТД проведено сравнительное исследование импульсных методов: дифференциальной импульсной вольтамперометрии (ДИВА) и квадратно-волновой вольтамперометрии (КВВА). Из опробованных методов только КВВА продемонстрировало восстановление аналита на 20 % TiP/УПЭ в БР при pH=2 (рис. 6а, б), что обусловило его выбор для дальнейших исследований.

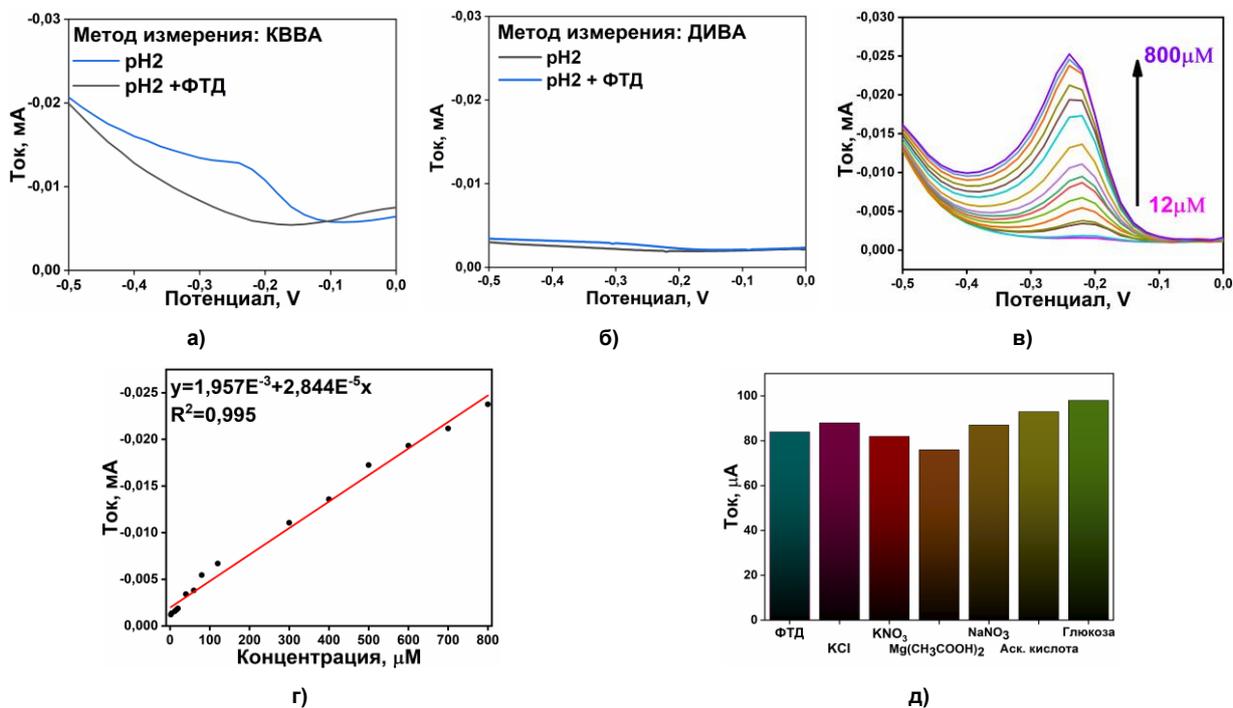


Рис. 6 а) Значения силы тока для 20 % TiP/УПЭ с использованием КВВА и б) ДИВА в 1 ммоль/л ФТД, БР pH = 2; в) вольтамперограммы КВВА, полученные для различных концентраций ФТД в оптимизированных экспериментальных условиях; г) калибровочный график ФТД; д) значения отклика 20 % TiP/УПЭ в 1 ммоль/л ФТД с учетом и без учета мешающих агентов

Последовательно были оптимизированы амплитуда импульса (в диапазоне от 10 до 100 мВ), частота (в диапазоне от 10 до 100 Гц) и приращение потенциала (в диапазоне от 2 до 16 мВ). Во время оптимизации одного параметра другие оставались постоянными. В результате, мы получили следующие оптимальные значения: амплитуда импульса – 10 мВ, приращение импульса – 10 мВ и частота – 10 Гц, которые были использованы для разработки электроаналитического метода.

Исследование электрохимического отклика электрода 20 % TiP/УПЭ на различные концентрации ФТД методом КВВА в оптимизированных условиях выявило линейную зависимость тока восстановления от концентрации: $I(\mu\text{A}) = 1,975E^{-3} + 2,844E^{-5} \times C(\text{мкМ})$ ($R^2=0,99$) (рис. 6в, г). Параметры калибровочной кривой δ – стандартное отклонение и b – угловой коэффициент, были использованы для расчета нижнего предела обнаружения (НПО, $3\delta/b$), и предела количественного определения (ПКО, $10\delta/b$). Рассчитанные НПО 0,035 мкМ и ПКО 0,105 мкМ, сопоставимы с аналитическими характеристиками ранее опубликованных электрохимических методов определения ФТД [25, 26].

Селективность разработанного сенсора 20 % TiP/УПЭ была тщательно исследована путем тестирования потенциальных мешающих агентов, включая распространенные ионы и органические соединения (рис. 6д). Результаты демонстрируют отличную избирательность датчика: все протестированные вещества (включая обычные ионы) не оказывают значительного влияния. Полученные данные подтверждают, что разработанный электрохимический сенсор обладает достаточной селективностью для практического применения в мониторинге ФТД в водных системах.

Проверка воспроизводимости для трех последовательных измерений для концентрации 60 мкМ показала стандартное отклонение (СО) = 7,7 % (рис. 7а), а исследования стабильности в течение недели (1 день, 3 день и 7 день) для 60 мкМ раствора подтвердили сохранение отклика электрода (СО = 10,1 %) (рис. 7б). Полученные результаты свидетельствуют о надежности разработанного метода для количественного определения ФТД, что обусловлено оптимальной структурой материала и его электрокаталитическими свойствами.

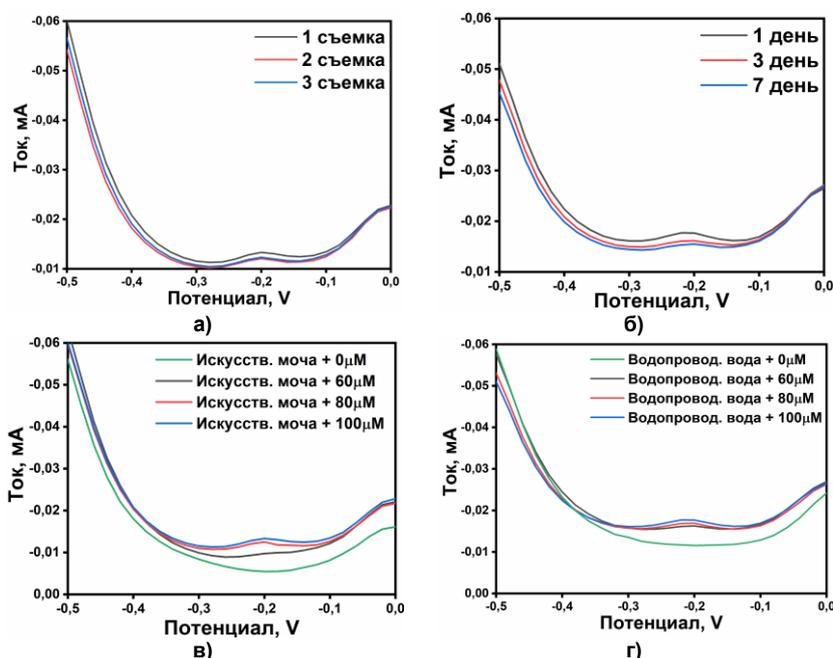


Рис. 7. а) Исследования повторяемости; б) исследования стабильности; обнаружения и степени извлечения ФТД в пробах в) искусственной мочи и г) водопроводной воды

Практическая применимость была проверена с использованием датчика на основе 20 % TiP/УПЭ для определения концентрации ФТД. Было выбрано два типа проб: водопроводная вода и раствор искусственной мочи. Образцы были проанализированы в соответствии с разработанной нами методикой электрохимического анализа. Образцы разбавлялись буфером БР при $\text{pH} = 2$ в соотношении 1:1 и тестировались напрямую. Важнейшей характеристикой аналитического метода является также степень извлечения, которая для исследуемого электрода проводи-

лась добавлением стандартного раствора ФТД до концентраций 60, 80 и 100 мкМ. Полученные вольтамперограммы приведены на рис. 7в, г, а результаты измерения реальных образцов приведены в табл. 2. Степени извлечения реальных образцов были сопоставимы с добавленным количеством ФТД, при этом результаты колебались от 97 до 109 %, и эти результаты доказывают, что предлагаемый датчик может успешно применяться для мониторинга ФТД.

Таблица 2

Результаты определения ФТД и исследования степени его извлечения в образцах
в режиме реального времени

Реальный образец	60 мкМ	Степень извлечения, %	80 мкМ	Степень извлечения, %	100 мкМ	Степень извлечения, %
Калибровочная кривая	-0,0074	–	-0,0132	–	-0,0144	–
Водопроводная вода	-0,0075	101	-0,0136	103	-0,0140	97
Искусственная моча	-0,0076	103	-0,0131	99	-0,0157	109

Заключение

В этой работе был синтезирован микросферический фосфат титана сложного состава и иерархической структуры, представляющий собой центрически агрегированные микрочешуйки. Данный материал служит превосходной электроактивной добавкой для электрода из угольной пасты. Наилучшие электрохимические характеристики продемонстрировал образец TiP 1/6 со средним размером микросфер (~8 мкм), обладающий минимальным сопротивлением переносу заряда ($R_{ct} = 12$ Ом) и максимальным током окисления ($I = 1,37$ мА) в растворе $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$. Этот результат объясняется оптимальным сочетанием состава поверхности, обеспечивающим низкое сопротивление переносу заряда и эффективную диффузию реагентов к поверхности. Для мелкодисперсных микросфер (~4 мкм, $R_{ct} = 41$ Ом), характерны редкие чешуйки малого размера, в то время как для крупных микросфер (~15 мкм, $R_{ct} = 15$ Ом), характерна разветвленная структура чешуек. Малые размеры снижают контакт поверхности с электролитом, а развитая иерархическая структура больших микросфер увеличивает диффузионный барьер аналита к поверхности. Средний размер TiP 1/6 достигает баланса между этими двумя тенденциями, обеспечивая максимальный ток и минимальное сопротивление переносу заряда. Это делает его наиболее перспективным материалом для разработки высокочувствительных электрохимических сенсоров. Был предложен аналитический метод определения фуралтодона с превосходными аналитическими параметрами: НПО = 0,035 мкМ, линейным рабочим диапазоном 12–800 мкМ и высокой селективностью. Измерения реальных образцов показали, что этот материал обладает большим потенциалом применения как электрохимический сенсор в исследовательских, так и в коммерческих целях.

Список источников

1. Vass M., Hruska K., Franek M. // Vet. Med. 2008. V. 53. P. 469. DOI: 10.17221/1979-VETMED.
2. Vasu D., Keyan A.K., Sakthinathan S. et al. // Electrocatalysis. 2022. V. 13. P. 348. DOI: 10.1007/s12678-022-00715-9.
3. Verdon E., Couedor P., Sanders P. // Anal. Chim. Acta. 2007. V. 586. P. 336. DOI: 10.1016/j.aca.2007.01.024.
4. Vasu D., Karthi Keyan A., Sakthinathan S. et al. // Sci. Rep. 2022. V. 12. P. 886. DOI: 10.1038/s41598-022-04890-z.
5. Xu Z.L., Shen Y.D., Sun Y.M. et al. // Talanta. 2013. V. 103. P. 306. DOI: 10.1016/j.talanta.2012.10.059.
6. Nouri S.M.M., Khadem A.R., Hosseini S.A. et al. // Environ. Sci. Pollut. Res. 2022. V. 29. P. 2965. DOI: 10.1007/s11356-021-15685-6.
7. Pekdemir F., Koçak İ., Şengül A. // Electrocatalysis. 2022. V. 13. P. 126. DOI: 10.1007/s12678-022-00706-w.

8. *Mariappan K., Chen T.W., Chen S.M. et al.* // *Int. J. Electrochem. Sci.* 2022. V. 17. P. 220644. DOI: 10.20964/2022.06.21.
9. *Wang L., Yan Z., Qiao S. et al.* // *J. Colloid Interface Sci.* 2007. V. 316. P. 954. DOI: 10.1016/j.jcis.2007.08.047.
10. *Guo S.Y., Han S.* // *J. Power Sources.* 2014. V. 267. P. 9. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2014.05.011.
11. *Abramian A., Korina E., Korona D. et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2025. DOI: 10.1134/S0036023624603210.
12. *Mikhailov, Knyazeva, Abramyan et al.* // *Bull. South Ural State Univ. Ser. "Chemistry".* 2023. V. 15. P. 100. DOI: 10.14529/CHEM230209.
13. *Korina E., Abramyan A., Bol'shakov O. et al.* // *Sensors.* 2023. V. 23. P. 933. DOI: 10.3390/s23020933.
14. *Heintz N., Vorobiev D., Korina E. et al.* // *Bull. South Ural State Univ. Ser. "Chemistry".* 2021. V. 13. P. 79. DOI: 10.14529/CHEM210208.
15. *Cai B., Jiang N., Tan P. et al.* // *RSC Adv.* 2019. V. 9. P. 41311. DOI: 10.1039/C9RA08168B.
16. *Wang X., Yang X., Cai J. et al.* // *J. Mater. Chem. A.* 2014. V. 2. P. 6718. DOI: 10.1039/C4TA00246F.
17. *Serre C., Férey G.* // *Comptes Rendus l'Académie des Sci. Ser. IIC Chem.* 1999. V. 2. P. 85. DOI: 10.1016/S1387-1609(99)80006-1.
18. *Kalaimani N., Ramya K., Arathi R., Ramachandra Raja C.* // *Rasayan J. Chem.* 2018. V. 11. P. 1263. DOI: 10.31788/RJC.2018.1134019.
19. *Badawi H.M., Förner W.* // *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 2011. V. 78. P. 1162. DOI: 10.1016/j.saa.2010.12.070.
20. *Pan C., Yuan S., Zhang W.* // *Appl. Catal. A Gen.* 2006. V. 312. P. 186. DOI: 10.1016/j.apcata.2006.06.047.
21. *Bao C., Guo Y., Song L. et al.* // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2011. V. 50. P. 11109. DOI: 10.1021/ie200700t.
22. *Güler H., Kurtuluş F.* // *Mater. Chem. Phys.* 2006. V. 99. P. 394. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2005.11.011.
23. *Maslova M.V., Rusanova D., Naydenov V. et al.* // *J. Solid State Chem.* 2008. V. 181. P. 3357. DOI: 10.1016/j.jssc.2008.09.007.
24. *Morales A., Richter P., Toral M.I.* // *Analyst.* 1987. V. 112. P. 965. DOI: 10.1039/AN9871200965.
25. *Chen T.W., Priya T.S., Chen S.M. et al.* // *Process Saf. Environ. Prot.* 2023. V. 174. P. 368. DOI: 10.1016/j.psep.2023.04.019.
26. *Sakthi Priya T., Chen T.W., Chen S.M. et al.* // *Inorg. Chem.* 2023. V. 62. P. 1437. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.2c03512.

Абрамян Антон Дмитриевич – аспирант, лаборант-исследователь кафедры «Экология и химическая технология», Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: abramianad@susu.ru

Манько Данил Андреевич – бакалавр, кафедра «Экология и химическая технология», Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: et2233mda57@susu.ru

Большаков Олег Игоревич – доктор химических наук, старший научный сотрудник научно-образовательного центра «Нанотехнологии», Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия; Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук, Москва, Россия. E-mail: bolshakovoi@susu.ru

Авдин Вячеслав Викторович – доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой «Экология и химическая технология», Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: avdinvv@susu.ru

Статья поступила в редакцию 10 июня 2025 г.

The article was submitted 10 June 2025.

ВЛИЯНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ЭФИРОВ ДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ НА ИХ ПЛАСТИФИЦИРУЮЩУЮ СПОСОБНОСТЬ

И.Н. Вихарева[✉], П.А. Кручинина, И.Т. Шарапова, Д.В. Николаев, К.В. Матвеев
Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия
[✉] vikharevain@susu.ru

Аннотация. Поливинилхлорид относится к наиболее широко используемой группе термопластов. Большая часть рынка изделий на основе ПВХ принадлежит пластифицированным композициям. Пластификаторы являются наиболее используемыми добавками в пластмассовой промышленности, более 90 % пластификаторов используется в ПВХ. Среди них фталаты благодаря хорошей совместимости с ПВХ и обеспечению комплекса важных технологических показателей занимают лидирующие позиции. Однако оценка их токсического действия послужила фактором, стимулирующим ограничение использования пластификатора ДОФ. Среди альтернативных пластификаторов известны эфиры дикарбоновых кислот, обеспечивающие пониженную токсичность и высокую морозостойкость получаемым композициям. В связи с этим получены эфиры дикарбоновых кислот и оксиэтилированных спиртов. Исследована их совместимость с поливинилхлоридом. Проведена оценка пластифицирующего действия полученных эфиров. Изучены термомеханические характеристики ПВХ композиций с содержанием разработанных пластификаторов, определена температура стеклования, выделены области стеклообразного и высокоэластичного состояния пластикаторов. Показано, что химическое строение используемого дикарбоксилата в качестве пластификатора определяет важные технологические и эксплуатационные характеристики получаемых ПВХ пластикаторов.

Ключевые слова: адипинат; глутарат; морозостойкость; оксиэтилированный спирт; пластификатор; поливинилхлорид; полимер; сложный эфир; совместимость; технологичность; эффективность.

Благодарности. Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (распоряжение Правительства Российской Федерации FENU-2024-0005).

Для цитирования: Влияние физико-химических характеристик эфиров дикарбоновых кислот на их пластифицирующую способность / И.Н. Вихарева, П.А. Кручинина, И.Т. Шарапова и др. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2025. Т. 17, № 4. С. 149–159. DOI: 10.14529/chem250416

Original article
DOI: 10.14529/chem250416

THE EFFECT OF THE PHYSICO-CHEMICAL CHARACTERISTICS OF DICARBOXYLIC ACID ESTERS ON THEIR PLASTICIZING ABILITY

I.N. Vikhareva[✉], P.A. Kruchinina, I.T. Sharapova, D.V. Nikolaev, K.V. Matveev
South Ural State University, Chelyabinsk, Russia
[✉] vikharevain@susu.ru

Abstract. Polyvinyl chloride (PVC) belongs to the most widely used group of thermoplastic materials. The market for PVC-based products is especially rich in plasticized compositions. Plasticizers are the most widespread additives in polymer industry, more than 90% of plasticizers are used in PVC. Among them, phthalates occupy the leading position, due to their good compatibility with PVC and provision of a complex of important technological indicators. However, the assessment of their toxic effect has served as a factor stimulating the restriction of the DOP plasticizer application. Among alternative plasticizers, esters of dicarboxylic acids are known to ensure reduced toxicity and high frost resistance in the resulting

compositions. Thereupon, esters of dicarboxylic acids and oxyethylated alcohols have been obtained. Their compatibility with PVC has been investigated. The plasticizing effect of the obtained esters has been evaluated. The thermomechanical characteristics of PVC compositions containing the developed plasticizers have been studied, the glass transition temperature has been determined, and the areas of glassy and highly elastic states of the plastics have been identified. It is shown that the chemical structure of the dicarboxylate used as a plasticizer determines important technological and operational characteristics of the obtained PVC plastics.

Keywords: adipate; glutarate; frost resistance; ethoxylated alcohol; plasticizer; polyvinyl chloride; polymer; ester; compatibility; manufacturability; efficiency.

Acknowledgements. The work was carried out with the financial support of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (Order of the Government of the Russian Federation DVGU-2024-0005).

For citation: Vikhareva I.N., Kruchinina P.A., Sharapova I.T., Nikolaev D.V., Matveev K.V. The effect of the physico-chemical characteristics of dicarboxylic acid esters on their plasticizing ability. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chem.* 2025;17(4):149–159. (In Russ.) DOI: 10.14529/chem250416

Введение

ПВХ является одним из наиболее распространенных полимеров, используемых для широкого спектра применений, в основном из-за его относительно низкой стоимости и высокой универсальности [1–3]. Чистый ПВХ представляет собой жесткий полимер при комнатной температуре с низкой термической стабильностью. Тем не менее, его свойства успешно модифицируют введением в композиции необходимых добавок.

Пластификаторы относятся к числу наиболее важных добавок для придания полимеру комплекса технологических и эксплуатационных характеристик [4–5]. В поливинилхлоридных пластиках их содержание варьируется в зависимости от назначения композиции от 10 до 200 %. Одним из основных требований к добавкам ПВХ является отсутствие миграции из полимера и постоянство свойств в течение всего периода эксплуатации материала [6]. Основными факторами, влияющими на миграцию пластификаторов, являются:

- тип полимера, его молекулярная масса и совместимость с пластификатором;
- тип и концентрация пластификатора, его молекулярная масса, структура и полярность.

Из-за большого числа факторов теоретическое прогнозирование степени миграции пластификатора в прилегающую среду является очень сложным, и эксперименты практически неизбежны.

В последние десятилетия пластификаторы являются одними из самых спорных добавок к ПВХ, поскольку не существует абсолютно немигрирующего пластификатора [7–12]. Фталатные пластификаторы составляют до 85 % от общего числа пластификаторов на рынке [13]. Применение наиболее распространенного диоктилфталата постепенно ограничивается из-за потенциальных угроз здоровью человека и окружающей среде [14–16]. По этой причине были разработаны меры регулирования и контроля использования фталатных пластификаторов [17–19]. Все большее распространение получают более безопасные аналоги: эфиры адипиновой, себаценовой, лимонной, терефталевой, тримеллитовой кислот, фосфатные, циклогександикарбоновые эфиры и альтернативы на биологической основе. Однако некоторые из них имеют ограниченную совместимость с ПВХ, не обеспечивают комплекса свойств или являются более дорогими.

Среди известных промышленных альтернатив широкое применение получили эфиры дикарбоновых кислот, например, диоктиладипинат, диоктилсебаценоат, которые помимо пониженного неблагоприятного воздействия на живой организм обеспечивают превосходные низкотемпературные характеристики получаемым материалам [20].

Спектр применения дикарбоновых кислот достаточно обширный. Мировой рынок адипиновой кислоты оценивается примерно в 6,3 млрд долларов в год. Поэтому с целью устойчивого развития ведутся исследования по разработке биологических методов синтеза кислоты для замены нефтехимического сырья [21–23]. Некоторые другие члены гомологического ряда в настоящее время успешно получают в промышленных масштабах из растительного сырья.

Вышеизложенное определяет необходимость исследований по получению новых сложных эфиров дикарбоновых кислот и исследованию их свойств с целью практического применения

в качестве пластификаторов с оптимальным сочетанием технологических, эксплуатационных и санитарно-гигиенических характеристик.

Экспериментальная часть

Материалы

В качестве матрицы использовали промышленные образцы суспензионного поливинилхлорида, поставляемый АО «Башкирская содовая компания Каустик» (Стерлитамак, Россия). Он характеризуется константой Фикентчера в интервале 58–70. Пластификатор диоктилфталат (ДОФ), поставляемый АО «Камтэкс-Химпром» (Пермь, Россия). Его основные характеристики: кислотное число (мг КОН/г) $\leq 0,07$, число омыления (мг КОН/г) ≤ 289 , массовая доля летучих веществ (% , не более) 0,1, температура вспышки ($^{\circ}\text{C}$) ≥ 205 . Стабилизатор трехосновной сульфат свинца (ТОСС) был произведен Ваerlocher GmbH (Ingolstadt, Germany). Внешний вид – порошок, содержание свинца (%) – 89 ± 2 , pH – 7,0–7,5, зольность (%) – минимум 95. Стабилизатор кальций стеариновокислый (CaSt) был произведен в компании «ХИМСТАБ» (Мытищи, Россия). Основные характеристики: кислотное число (мг КОН/г) – не более 2, содержание кальция (%) – в пределах 6,4–7,5, содержание оксида кальция (%) – в пределах 9,0–10,5. Глутаровая кислота (ТУ 6-09-4712-79) – бесцветные кристаллы или белое твердое вещество без запаха. Массовая доля основного вещества (% , не менее) 99,0; температура плавления 96°C . Адипиновая кислота (ГОСТ 10558-80) – белое кристаллическое соединение. Массовая доля основного вещества (% , не менее) 99,8; температура плавления $152,3^{\circ}\text{C}$. Бутоксизтанол – бесцветная прозрачная жидкость. Массовая доля основного вещества (% , не менее) 99,5; плотность при 20°C ($\text{г}/\text{см}^3$, в пределах) 0,900–0,904; массовая доля воды (% , не более) 0,1; массовая доля кислот (в пересчёте на уксусную кислоту, % , не более) 0,005; температура кипения при 760 мм рт. ст. ($^{\circ}\text{C}$, в пределах) 169–172. Феноксизтанол – бесцветная прозрачная жидкость. Массовая доля основного вещества (% , не менее) 99,5; плотность – 1,105–1,110 $\text{г}/\text{см}^3$ (20°C); температура плавления -2°C ; температура кипения 247°C .

Методы синтеза

Синтез сложных эфиров дикарбоновых кислот и оксиэтилированных спиртов. В круглодонный химический реактор, снабженный обратным холодильником с ловушкой Дина – Старка, термометром и магнитной мешалкой, загружают расчетное количество дикарбоновой кислоты, спирта и катализатора. Реакцию ведут при температуре кипения реакционной массы до выделения расчетного количества воды в насадке Дина – Старка. По окончании реакции сосуд с реакционной смесью охлаждают. Выделение целевого эфира проводят в зависимости от агрегатного состояния полученного пластификатора. При получении жидких продуктов этерификат отмывают поочередно 5%-ным раствором щелочи, водой и насыщенным раствором хлорида натрия. Сушат свежепрокаленным сульфатом натрия. При получении твердых целевых эфиров в колбу с реакционной смесью добавляют определенное количество этанола и декантируют. Осадок высушивают.

Подготовка образцов

Для изготовления опытных образцов с содержанием разработанных пластификаторов все компоненты композиции перемешивали в лабораторном двухстадийном смесителе ТГНК 5 в течение 60 мин. Для испытаний образцы ПВХ композиций готовили в виде жестких и пластифицированных пленок. ПВХ пленки получали на двухвалковых вальцах SCAMEX при температурном интервале $165\text{--}175^{\circ}\text{C}$ в течение 5–10 мин в зависимости от состава композиции. Отпрессованных образцы получали из вальцованных ПВХ пленок, обрабатывая их на гидравлическом прессе.

Методы анализа

Кислотное и эфирное числа пластификаторов определяли согласно ГОСТ 8728–88 путем титрования спиртового раствора испытуемого продукта раствором гидроксида калия в присутствии фенолфталеина.

Показатель преломления (n) сложных эфиров определяли по ГОСТ 18995.2–73 на рефрактометре ИРФ-22.

Плотность сложных эфиров определяли по ГОСТ 18329–2014 с использованием денсиметра общего назначения.

Массовую долю летучих веществ определяли по ГОСТ 8728–88 с целью оценки степени испарения компонентов вещества.

ИК-спектры синтезированных продуктов анализировали методом FTIR спектроскопии (таблетки KBr), которые готовили по стандартной процедуре. Спектры поглощения регистрировали в диапазоне 450–3700 см⁻¹ с использованием Фурье-спектрометра FTIR-8400S (Shimadzu) при комнатной температуре. Разрешение – 4 см⁻¹, количество сканирований 20.

Метод динамического механического анализа (ДМА) использовали для оценки влияния пластификаторов на молекулярную подвижность и температурные переходы пластифицированного ПВХ. Анализ проводили на приборе NETZSCH DMA-242 в режиме растяжения, в интервале температур от минус 80 до плюс 100 °С, при частоте 1 Гц в атмосфере азота, подаваемого со скоростью 100 мл/мин. При этом проводили измерения изменения комплексного модуля упругости на постоянной частоте при повышении температуры полимерного образца. Чувствительность метода к молекулярным движениям позволяет при фиксированной частоте в широком интервале температур определять температурные переходы полимерного образца.

Результаты и обсуждение

Этерификацией дикарбоновых кислот оксиэтилированными спиртами получены: дибутоксиэтиладипинат (ДБЭА), дифеноксиэтиладипинат (ДФЭА), дибутоксиэтилглутарат (ДБЭГ), дифеноксиэтилглутарат (ДФЭГ). Выход диэфиров превышает 85%. На продолжительность синтеза заметное влияние оказывает присутствие бензольного кольца в структуре феноксиэтанола, что связано со стерическими затруднениями при вступлении в реакцию. В результате время синтеза феноксипроизводных увеличивается.

Характеристики полученных сложных эфиров приведены в табл. 1.

Таблица 1

Основные характеристики дикарбоксилатов

Наименование показателя	ДБЭА	ДФЭА	ДБЭГ	ДФЭГ
Кислотное число, мг КОН/г	0,15	0,2	0,23	0,25
Эфирное число, мг КОН/г	321	289	307	291
Молекулярная масса, вычислено	346	386	332	402
Температура плавления, °С	–	96,7	–	–
Массовая доля летучих веществ, %, не более	0,7	0,5	0,3	0,2
Выход, %	87,5	86,9	87,0	85,0
Время реакции, мин	150	180	125	169
Максимальная температура реакции, °С	130	150	118	125

Полученные дикарбоксилаты характеризуются низкими значениями кислотного числа и массовой доли летучих веществ, что является критически важными показателями в производстве материалов на основе ПВХ, а также связано с обеспечением необходимого уровня характеристик и срока эксплуатации готовых изделий. Полученные дибутоксипроизводные кислот представляют собой маслянистые жидкости желтоватого оттенка, дифеноксипроизводные кислот – высоковязкие пастообразные вещества с низкой температурой плавления. Строение полученных диэфиров подтверждено ИК-спектрами. На спектрах отсутствуют характеристические полосы поглощения валентных колебаний карбонильной группы в алифатических карбоновых кислотах в области 1685–1687 см⁻¹, а также в области 1740–1650 см⁻¹, указывающие на группы С=О в карбоновых кислотах. На ИК-спектрах эфиров присутствуют полосы поглощения валентных колебаний карбонильной группы в сложных эфирах – 1737 см⁻¹, а также полоса поглощения 1173 см⁻¹, относящаяся к колебаниям эфирной группы С–О–С, две интенсивные полосы 1330 см⁻¹ и 1050 см⁻¹ ассиметричных колебаний СО связей. Присутствие ароматического фрагмента в структуре эфиров подтверждается полосами поглощения для С=C связи 1625 см⁻¹ и группы С–Н в области 1250 см⁻¹.

Полученные сложные эфиры были исследованы для возможного использования в качестве пластификаторов ПВХ.

Хорошо функционирующий пластификатор должен обеспечивать баланс между совместимостью, эффективностью, отсутствием миграции и, соответственно, долговечностью использования изделий [24]. Поэтому пригодность соединения для использования в качестве пластификатора определяется следующими свойствами: экологичностью, отсутствием запаха, совместимостью,

малой летучестью, пластифицирующим действием при пониженных температурах, отсутствием выпотевания и экстракции в контактирующие среды [25].

Для практического применения пластификатора ключевым фактором является высокая совместимость его с полимером. В целом, на совместимость пластификатора с полимером оказывает влияние строение пластификатора и относительное содержание полярных групп в его структуре [26]. На молекулярном уровне сегменты ПВХ контактируют посредством сильных полярных взаимодействий между группами C-Cl. Сложноэфирные пластификаторы характеризуются двойственной структурой: в молекуле присутствуют полярные эфирные группы и неполярные алкильные фрагменты. Пластификаторы блокируют полярные взаимодействия между сегментами цепи полимера, облегчая их перемещение, а также взаимодействуют с полярными группами полимера, удерживая пластификатор в полимерной матрице и обеспечивая определенный уровень физико-механических свойств.

Пластификатор посредством миграции или испарения постепенно выделяется из композитного материала. Скорость миграции пластификатора из материала удваивается при повышении температуры на 7 °С [27]. Миграция пластификатора из места с большей концентрацией к месту с меньшей концентрацией определяется природой полимера [28]. Чем меньше взаимодействие пластификатора с ПВХ, чем ниже предел совместимости пластификатора с ПВХ, тем выше величина миграции. При концентрации пластификатора в материале до 10 % пластификатор полностью сольватирован полимером, что приводит к снижению отрыва молекул пластификатора от полимера. Увеличение содержания пластификатора повышает число непрочных связей в системе полимер–пластификатор и способствует возрастанию миграции [29]. Так при содержании пластификатора в ПВХ композиции от 15 до 35 % наблюдается почти линейная зависимость количества миграции от количества пластификатора.

Определение параметров совместимости пластификатора с полимером позволяет направленно регулировать его структуру и эксплуатационные свойства получаемого материала, чтобы предотвратить высокую летучесть, вероятность миграции на поверхность изделий и, соответственно, снижение эксплуатационных характеристик.

В качестве предварительной теоретической оценки пластифицирующего действия вещества по отношению к ПВХ служит расчет параметров растворимости Хансена (HSP – Hansen Solubility Parameters) [30–31]. Рассчитанные значения параметров растворимости, общей растворимости R_A и числа RED для всех полученных диэфиров приведены в табл. 2.

Таблица 2
Параметры растворимости, общей растворимости R_A и числа RED для диэфиров кислот

Соединение	δ_d , (МДж/м ³) ^{1/2}	δ_p , (МДж/м ³) ^{1/2}	δ_h , (МДж/м ³) ^{1/2}	δ , (МДж/м ³) ^{1/2}	R_A	RED
ДБЭА	15,29	8,06	4,80	17,94	7,07	0,850
ДФЭА	18,99	9,02	5,49	21,73	1,34	0,296
ДБЭГ	15,20	8,30	4,90	17,96	7,65	0,930
ДФЭГ	19,08	9,31	5,66	21,97	2,43	0,300

Число RED меньше 1,0 указывает на высокое сродство пластификатора и полимера, а с дальнейшим увеличением происходит снижение совместимости. Рассчитанные значения для отдельных параметров растворимости для дибутоксидилглютарата, дибутоксидиладипината составляют 15,2 и 15,29 соответственно, что несколько ниже предела $\delta_d = 15,4$ для ПВХ. Однако в целом, для всех полученных соединений число RED меньше 1, что предполагает их хорошую совместимость с ПВХ.

Практическим способом оценки совместимости соединения с ПВХ служит определение критической температуры растворения полимера.

Известно, что при переработке пластифицированного ПВХ хорошая технологичность осуществляется при температурах, превышающих на 20–80 °С его критическую температуру растворения в данном пластификаторе. При значениях критической температуры растворения в пределах 90–135 °С, пластификатор является хорошо совместимым и пригодным для получения изделий при нормальном давлении и нагревании при 160 °С. Если критическая температура растворения полимера в пластификаторе находится в пределах 136–160 °С, пластификатор обладает меньшей

растворяющей способностью и применяется обычно в виде смеси с первичными пластификаторами [32]. Для сравнительной оценки совместимости синтезированных соединений с эталонным пластификатором диоктилфталат использовали параметр А, который рассчитывали по формуле

$$A = T_{\text{ДОФ}}/T_{\text{кр}} \cdot 100 \%,$$

где $T_{\text{ДОФ}}$ – критическая температура растворения ПВХ в ДОФ; $T_{\text{кр}}$ – критическая температура растворения ПВХ в исследуемом соединении.

Полученные результаты представлены в табл. 3.

Таблица 3
Параметры совместимости диэфиров с ПВХ

Соединение	$T_{\text{кр}}, ^\circ\text{C}$	Параметр А, %
ДБЭГ	148	81,0
ДФЭГ	138	87,0
ДБЭА	138	87,0
ДФЭА	134	89,6

Полученные значения критической температуры растворения и параметра А хорошо согласуются с рассчитанными выше параметрами растворимости Хансена.

Дибутоксиэфиры глутаровой и адипиновой кислот имеют большую критическую температуру растворения ПВХ по сравнению с феноксипроизводными, что свидетельствует о лучшей совместимости с данным полимером. При этом дифеноксиэтиладипинат ($T_{\text{кр}} = 134 ^\circ\text{C}$) теоретически может применяться в качестве совмещаемых первичных пластификаторов для эластичных материалов и изделий из ПВХ.

Другой важной характеристикой пластификатора является температура стеклования пластифицированного ПВХ, свидетельствующая о сохранении эластичности полимерного материала при низких температурах [33]. Для определения влияния синтезированных эфиров на свойства ПВХ-пластикатов были получены композиции, масс. ч.: ПВХ – 100, ТОСС – 2, стеарат кальция – 1,5, дифенилолпропан – 0,25, пластификатор – 40. В качестве объектов сравнения использовали широко применяемые пластификаторы диоктилфталат и диоктиладипинат. Методом ДМА определяли влияние синтезированных эфиров на молекулярную подвижность и температурные переходы пластифицированных композиций (рис. 1–4, табл. 4).

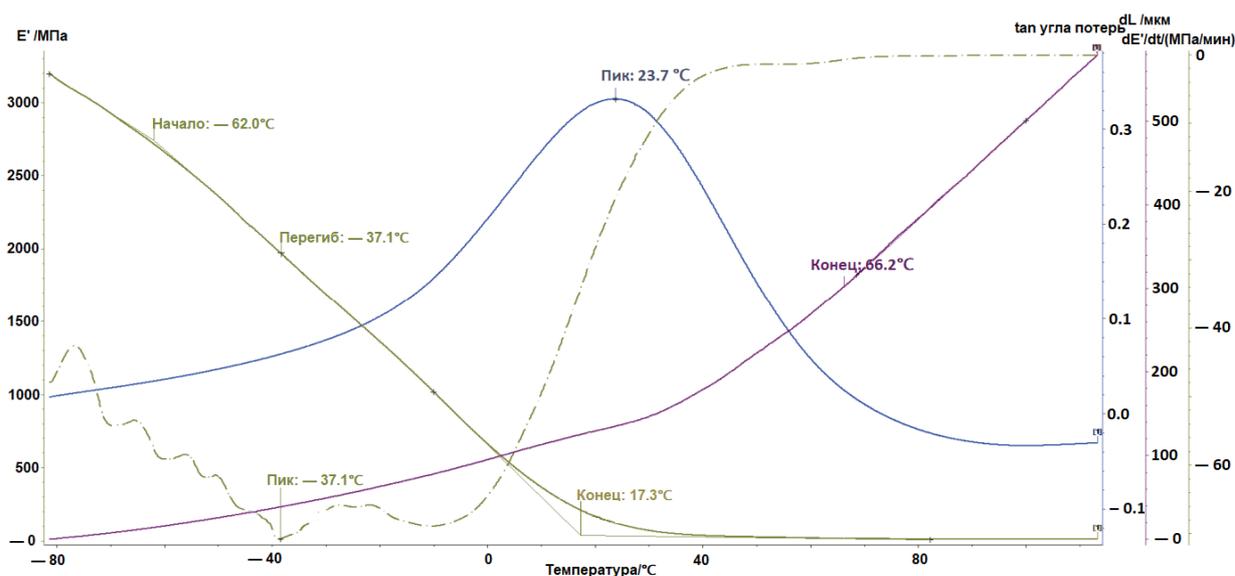


Рис. 1. Термограмма ДМА для ПВХ, пластифицированного ДБЭГ

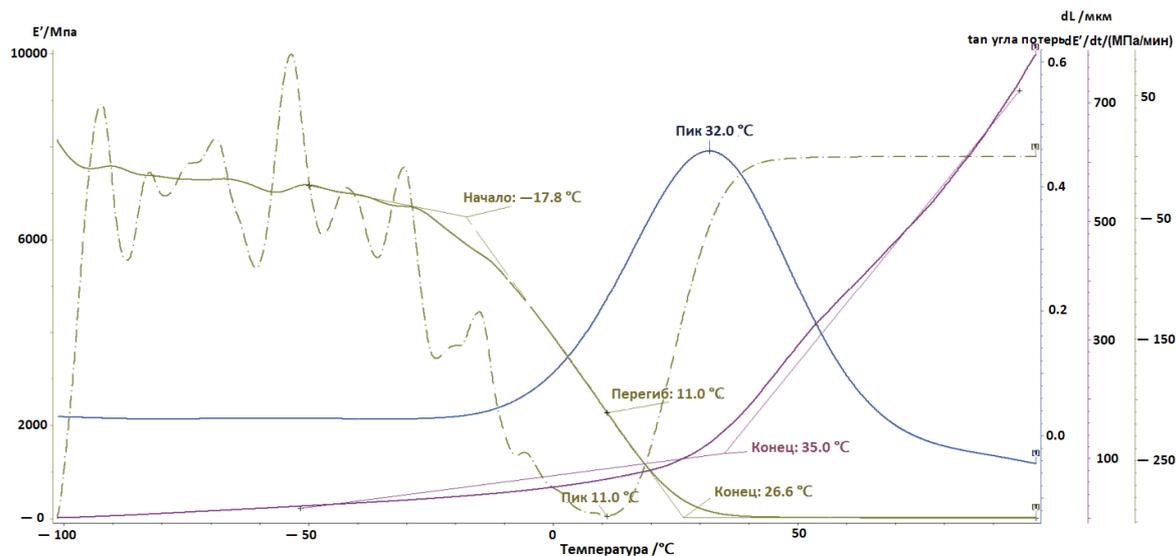


Рис. 2. Термограмма ДМА для ПВХ, пластифицированного ДЭГ

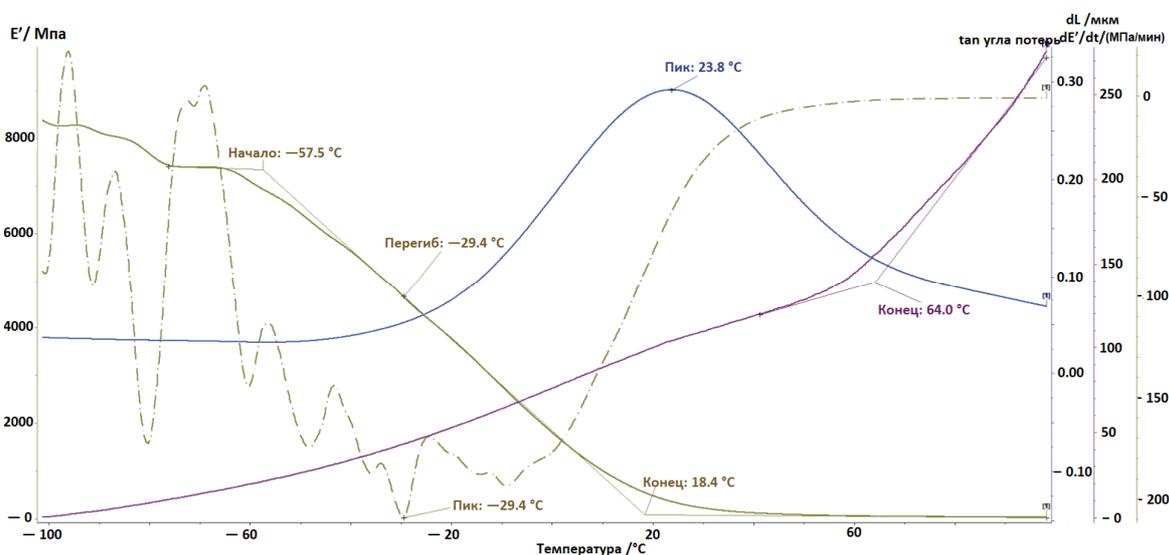


Рис. 3. Термограмма ДМА для ПВХ, пластифицированного ДЭЗА

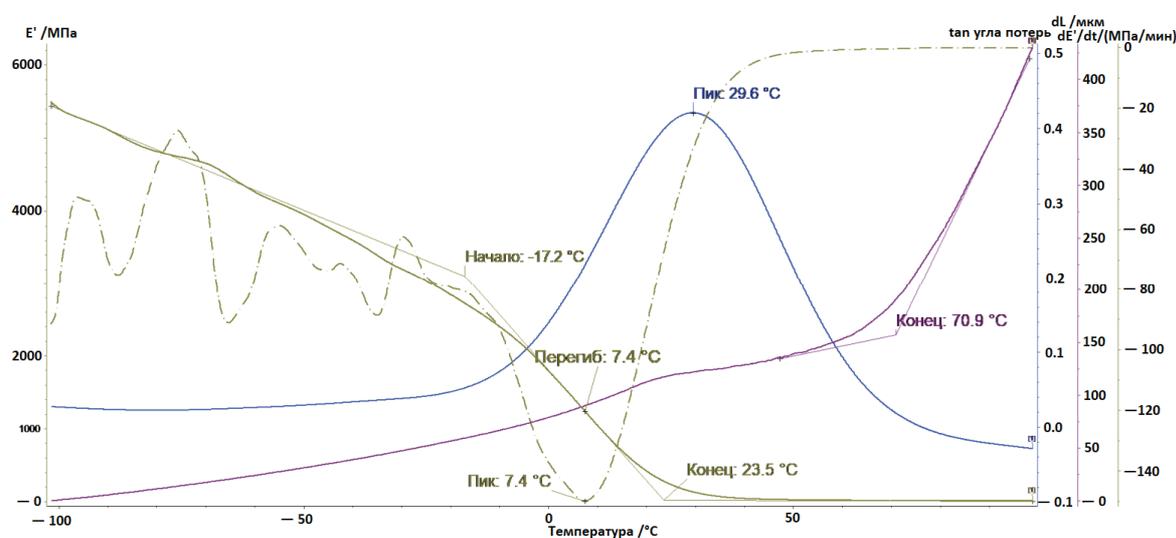


Рис. 4. Термограмма ДМА для ПВХ, пластифицированного ДЭФА

На всех полученных термограммах присутствуют единичные переходы тангенса угла механических потерь $\text{tg}\delta$, что свидетельствует об однородности полученной системы и отсутствии второй несовместимой фазы. Значительное влияние на температурные переходы ПВХ пластиката оказывает строение пластификатора (табл. 4). Переход полимера из стеклообразного состояния в высокоэластическое является основным релаксационным процессом, проявляющимся в главной релаксационной области (α -релаксация). Между этими двумя состояниями существует условная граница – температура стеклования. При этой температуре происходит резкое снижение подвижности сегментов полимерных молекул. Тангенс угла механических потерь $\text{tg}\alpha$ между напряжением и деформацией является мерой энергии, рассеиваемой системой при приложенных нагрузках, и представляет собой отношение модуля потерь к модулю упругости, измеренных при деформациях растяжения [29].

Таблица 4
Термоаналитические характеристики пластифицированных композиций ПВХ, полученные методом ДМА

Пластификатор	E, МПа	T _н , °С	T _{ст} , °С	T _к , °С	T _{tgδ} max, °С	T _к – T _н
ДОФ	5800	-29,0	-26,2	23,2	30,0	52,6
ДОА	3350	-76,4	-47,7	3,2	24,0	79,6
ДБЭГ	3200	-62,0	-37,1	17,3	23,7	79,3
ДФЭГ	800	-17,1	11,0	26,6	32,0	43,7
ДБЭА	8400	-57,5	-29,4	18,4	23,8	75,9
ДФЭА	5950	-17,2	7,4	23,2	29,6	40,4

T_н – температура начала перехода из стеклообразного состояния в высокоэластическое; T_{ст} – температура стеклования; T_к – температура конца перехода из стеклообразного состояния в высокоэластическое; T_к – T_н – интервал температур, соответствующий области α -релаксации; E – модуль упругости.

Исследование термомеханических характеристик ПВХ пластификатов показало, что для образцов, содержащих ДФЭГ, ДФЭА, переход в область высокоэластического состояния наблюдается при температурах стеклования, равных 11 и 7,4 °С соответственно. Для ПВХ, пластифицированного ДБЭГ, ДБЭА, температуры стеклования заметно ниже и составляет минус 37,1 °С и минус 29,4 °С соответственно. Данные показатели превосходят значение температуры стеклования для пластиката с промышленным пластификатором ДОФ.

Нагрев полимерного материала вызывает его размягчение и снижает показатель динамического модуля упругости E'. Подобные изменения механических свойств от температуры связаны с термическим переходом полимера из стеклообразного состояния в высокоэластическое. Структура синтезированных эфиров оказывает непосредственное влияние на модуль упругости пластифицированных ПВХ образцов в начале динамомеханических испытаний: для дибутоксипроизводных значения модуля выше, чем для дифеноксифированных и порядок их соизмерим с показателями модуля упругости ПВХ пластификатов с содержанием ДОФ или ДОА. Температурные интервалы перехода из стеклообразного состояния в высокоэластическое до его окончания T_к – T_н для ПВХ композиций, пластифицированных ДБЭГ и промышленным ДОА, практически равны: 79,3 и 79,6 °С соответственно. Для композиции с содержанием ДБЭА данный интервал перехода немного уступает по величине и составляет 75,9 °С, что заметно больше, чем для промышленного пластификатора ДОФ – 52,6 °С. Аналогичные показатели для ПВХ композиций, пластифицированных феноксипроизводными, незначительно уступают: 43,7 °С для ДФЭГ и 40,4 °С для ДФЭА. Тем не менее, прослеживается закономерность влияния присутствия бензольного кольца в структуре диэфиров на снижение модуля упругости.

Химическое строение полимерных цепей и их взаимное расположение определяют физические свойства полимеров. В частности, температуру стеклования изменяют путем внесения в полимерную матрицу при переработке пластификаторов и смещение температуры стеклования в область более низких температур принято называть пластификацией. Пластификаторы действуют посредством разрушения вторичных связей, удерживающих полимерные цепи вместе, и образования относительно более слабых связей полимер–пластификатор и, таким образом, придают подвижность полимерной цепи и/или ее сегментам.

Введение пластификатора в полимерную матрицу важно с практической и теоретической точки зрения. Депрессия температуры стеклования полимера при введении пластификатора позволяет расширить температурную область его высокоэластического состояния, повысить его морозостойкость

и, как следствие, снижение вязкости полимерных расплавов позволяет значительно облегчить их переработку. Особенно важное значение имеет снижение температуры стеклования и температуры текучести в процессе переработки полимеров, у которых данные характеристики близки или даже выше температуры их разложения. Депрессия температуры $T_{ст}$, обусловленная введением пластификатора, является одним из критериев оценки эффективности его пластифицирующего действия.

Межмолекулярные взаимодействия являются функциями межатомных расстояний между молекулами, а длина алкильной цепи, строение молекулы пластификатора оказывает значительное влияние на эффективность действия пластификатора [34]. Полученные феноксипроизводные обладают лучшей совместимостью с ПВХ в сравнении с бутоксипроизводными: ароматические группы в структуре эфира приводят к увеличению их растворяющей способности и снижению критической температуры растворения полимера в этих соединениях. Однако громоздкие молекулы феноксипроизводных с двумя бензольными фрагментами затрудняют сегментальную подвижность макромолекул полимера, особенно при низких температурах. Так, температура стеклования ПВХ пластика с содержанием ДФЭГ, обладающего наименьшей молекулярной массой, наиболее высокая – полимер стеклуется при 11 °С. Для большей молекулы ДФЭА и с увеличением длины алкильной цепи между сложноэфирными фрагментами температура стеклования переходит в область отрицательных температур. Бутоксипроизводные линейной структуры снижают температуру стеклования ПВХ пластика до температуры ниже минус 37 °С, что несколько выше, чем обеспечивает промышленный ДОА, но значительно ниже, чем позволяет достичь промышленный ДОФ. Таким образом, замена бензольного кольца в структуре эфира на алкильную группу улучшает общую подвижность молекулы, что оказывает влияние на температурные переходы ПВХ пластика.

Основным назначением пластификаторов является получение эластичных полимерных материалов. Эффективность действия пластификатора можно оценить по влиянию его на твердость ПВХ пластика, измеренную при температуре (23 ± 2) °С. Количественной оценкой эффективности служит «фактор замещения» – количество пластификатора, необходимое для достижения твердости ПВХ пластика, равной твердости пластика при использовании ДОФ [35]. Фактор замещения рассчитывают по формуле

$$\text{Фактор замещения} = \frac{\text{Количество пластификатора, масс. ч.}}{\text{Количество ДОФ, масс. ч.}}$$

Для оценки эффективности пластифицирующего действия полученных эфиров исследована зависимость содержания пластификатора на твердость ПВХ пластика в широком диапазоне дозировок, определено количество пластификатора, необходимое для достижения пластиком твердости по Шору шкала А 70 усл. ед., и рассчитаны факторы замещения пластификаторов по отношению к ДОФ (табл. 5).

Таблица 5
Эффективность пластифицирующего действия
синтезированных пластификаторов

Пластификатор	Фактор замещения
ДБЭГ	0,84
ДФЭГ	1,22
ДБЭА	0,91
ДФЭА	1,19

На основании полученных результатов можно утверждать, что структура исследуемых эфиров оказывает существенное влияние на эффективность пластифицирующего действия. Для достижения твердости ПВХ пластика, равной 70 усл. ед., диоктилфталата требуется 68 масс. ч. на 100 масс. ч. ПВХ, в то время как для обеспечения такой же твердости необходимо 83 масс. ч. ДФЭГ. Факторы замещения показывают, что феноксипроизводные менее эффективны, чем бутоксипроизводные. Так, в сравнении с ДОФ для достижения равной твердости пластика необходимо использование ДФЭГ больше на 22 %, ДФЭА – на 19 %.

Бутоксипроизводные характеризуются большей эффективностью пластифицирующего действия в сравнении с ДОФ и обеспечивают достижение аналогичной твердости при их меньшей дозировке: твердость 70 усл. ед. достигается при содержании ДБЭГ, равном 57 масс. ч. По эффективности пластифицирующего действия исследуемые пластификаторы можно расположить в следующий ряд:



Заключение

Этерификацией двухосновных карбоновых кислот оксиэтилированными спиртами получены сложные эфиры с выходом более 85 %. Физико-химические характеристики полученных соединений подтверждают возможность испытаний их в качестве потенциальных пластификаторов ПВХ с целью обеспечения необходимого уровня показателей и срока эксплуатации готовых изделий. Определение важных технологических и эксплуатационных параметров эфиров и пластификаторов с их содержанием показало, что все диэфиры обладают высокими параметрами совместимости с ПВХ и необходимым уровнем критической температуры растворения ПВХ, что обеспечивает их низкую миграцию из ПВХ пластификаторов, а также хорошую технологичность при переработке. Однако феноксиэфиры обладают лучшей растворяющей способностью по отношению к поливинилхлориду в сравнении с бутоксиэфирами исследуемых кислот. Результаты с высокой степенью корреляции подтверждены экспериментальными значениями критической температуры растворения и расчетными параметрами растворимости Хансена.

Исследование термомеханических характеристик ПВХ пластификаторов показало, что расширение области высокоэластичного состояния для образцов с содержанием эфиров алифатических спиртов практически идентично промышленному аналогу ДОА и гораздо превышает эталонный пластификатор ДОФ. В случае эфиров ароматических спиртов область высокоэластичного состояния соизмерима с последним, однако температуры стеклования образцов выше нуля. Таким образом, алифатическая структура эфира значительно улучшает эффективность его пластифицирующего действия и технологичность в процессе переработки, расширяя температурную область высокоэластического состояния, повышая морозостойкость композиций и снижая вязкость полимерных расплавов. По эффективности пластифицирующего действия исследуемые пластификаторы располагаются в ряд: ДФЭГ < ДФЭА < ДОФ < ДБЭА < ДБЭГ.

Список источников

1. PVC applications // PVC – A Circular Material for the Future. URL: <https://pvc.org> (дата обращения: 01.07.2022).
2. PE-PLASTICS-THE-FACTS_FINAL_DIGITAL-1.pdf // Plastics Europe. Plastics the Facts, An Analysis of European Plastics Production, Demand and Waste Data; Plastics Europe: Brussels, Belgium, 2022. URL: <https://plasticseurope.org/knowledge-hub/plastics-the-facts-2022/> (дата обращения: 01.10.2023).
3. Mazitova A.K., Aminova G.K., Vikhareva I.N. // *Polymers*. 2021. V. 13. P. 1761. DOI: 10.3390/polym13111761
4. Vikhareva I.N., Aminova G.K., Mazitova A.K. // *Molecules*. 2021. V. 26(16). P. 4833. DOI: 10.3390/molecules26164833
5. Vikhareva I.N., Aminova G.K., Mazitova A.K. // *ChemEngineering*. 2021. V. 5. P. 85. DOI: 10.3390/chemengineering5040085
6. Vikhareva I.N., Aminova G.K., Mazitova A.K. // *Polymers*. 2022. V. 14(9). P. 1888. DOI: 10.3390/polym14091888
7. Castle L., Mercer A.J., Startin J.R. et al. // *Food Addit. Contam.* 1988. V. 5 (1). P. 9. DOI: 10.1080/02652038809373657
8. Aurela B., Kulmala H., Söderhjelm L. // *Food Addit. Contam.* 1999. V. 16 (12). P. 571. DOI: 10.1080/026520399283713
9. Petersen J.H., Breindahl T. // *Food Addit. Contam.* 1998. V. 15(5). P. 600. DOI: 10.1080/02652039809374687
10. Kim J.H., Kim S.H., Lee C.H. et al. // *Bull. Korean Chem. Soc.* 2003. V. 24 (3). P. 345. DOI: 10.5012/bkcs.2003.24.3.345
11. Messadi D., Taverdet J.L., Vergnaud J.M. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 1983. V. 22. P. 142. DOI: 10.1021/i300009a032
12. Fiala F., Steiner I., Kubesch K. // *Deut. Lebensm-Rundsch.* 2000. V. 96 (2). P. 51.
13. Godwin A.D. // *Plasticizers*. In *Appl. Plast. Eng. Handb.* 2nd ed. 2017. P. 533. DOI: 10.1016/B978-0-323-39040-8/00025-0
14. Mondal T., Mondal S., Ghosh S.K. et al. // *Environmental Research*. 2022. V. 214 P. 114059. DOI: 10.1016/j.envres.2022.114059

15. Gholaminejad A., Mehdizadeh G., Dolatimehr A, et al. // Iran. Environmental Research. 2024. V. 248. P. 118234. DOI: 10.1016/j.envres.2024.118234
16. Luo Q., Liu Z.H., Yin H. et al. // Science of the Total Environment. 2020. V. 704. P. 135369. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2019.135369
17. Kim S., Kim Y., Moon H.B. // Sci. Total Environ. 2021 V. 765. P. 142751. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.142751
18. Ventrice P., Ventrice D., Russo E. et al. // Environ. Toxicol. Pharmacol. 2013. V. 36 (1). P. 88. DOI: 10.1016/j.etap.2013.03.014
19. US EPA. Appendix A to 40 CFR, Part 423–126 Priority Pollutants. 2014. P. 653.
20. Мазитова А.К., Аминова Г.К., Вихарева И.Н. // Socar Proceedings. 2022. V. 3. P. 114. DOI: 10.5510/OGP20220300716
21. Niu W., Draths K.M., Frost J.W. // Biotechnol. Prog. 2002. V. 18. P. 201. DOI: 10.1021/bp010179x
22. Kircher M. // Biotechnol. J. 2006. V. 1. P. 787. DOI: 10.1002/biot.200600087
23. She H.M.X., Brown X., Zhang B.K. et al. // Chemsuschem. 2011. V. 4. P. 1071. DOI: 10.1002/cssc.201100020
24. Кербер М.Л., Виноградов В.Л., Головкин Г.С, Горбаткина О.А., Крыжановский В.К., Курперман А.М, Симонов-Емельянов И.Д., Халулин В.И., Бунаков В.А. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология. СПб.: Профессия, 2008. 506 с.
25. Matthews G. PVC: production, properties and uses, volume 587. Institute of Materials London, 1996. 379 p.
26. Козлов Н.А., Митрофанов А.Д. Физика полимеров. Владимир: Владим. гос. ун-т, 2001. 345 с.
27. Гроссман Ф. Руководство по разработке композиций на основе ПВХ. М.: Научные основы и технологии, 2009. 550 с.
28. Барштейн Р.С., Кириллович В.И., Носовский Ю.Е. Пластификаторы для полимеров. М.: Химия, 1982. 196 с.
29. Daniels P.H. // J. Vinyl. Addit. Technol. 2009. V.15, No. 4. P. 219. DOI: 10.1002/vnl.20211
30. Hansen C.M., Beerbower A. Solubility parameters, in Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Supplement Volume, 2nd ed., Standen A., Ed.; Interscience: New York, 1971. P. 889–910.
31. Hansen C.M. Hansen solubility parameter. A User's Handbook. Boca Raton: CRC Press Taylor & Francis Group. 2007. 520 p.
32. Семчиков Ю.Д. Высокмолекулярные соединения. М.: Издательский центр «Академия», 2003. 368 с.
33. Daniels P.H., Cabrera A. // J. Vinyl. Addit. Technol. 2015. V.21, No. 1. P. 7. DOI: 10.1002/vnl.21355
34. Howick C. // Plast. Rub. Compos. Process Appl. 1995. No. 23(1). P. 53.
35. Бараишков О.Г., Барштейн Р.С. // Пластические массы. 1983. № 10. С. 11.

Вихарева Ирина Николаевна – кандидат химических наук, заместитель директора НОЦ «Нанотехнологии», Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: vikharevain@susu.ru

Кручинина Полина Александровна – магистрант, Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: kruchininap01@gmail.com

Шарапова Ирина Тагировна – бакалавр кафедры «Экология и химическая технология», Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: itsevervess@gmail.com

Николаев Дмитрий Валерьянович – бакалавр кафедры «Экология и химическая технология», Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: Dimanik.kolaev@yandex.ru

Матвеев Константин Витальевич – бакалавр кафедры «Экология и химическая технология», Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: konstmatv2003@gmail.com

*Статья поступила в редакцию 27 мая 2025 г.
The article was submitted 27 May 2025.*

ОСОБЕННОСТИ ДЕТОНАЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ АК4-СТЕКЛО

**В.А. Хижняк[✉], А.С. Дмитриева, Д.А. Жеребцов, А.Г. Рязанов,
Д.А. Винник, К.Ю. Пашкеев, М.Н. Самодурова**
Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия
[✉] Vitkhizh@gmail.com

Аннотация. Исследование направлено на изучение возможности нанесения детонационным способом термобарьерных покрытий (ТБП), которые представляют собой композиты с различным содержанием алюминия АК4 и силикатного стекла. Показан высокий потенциал использования данных композитов в качестве ТБП, для применения в условиях механических и термических нагрузок в двигателях внутреннего сгорания. Образцы наносились с помощью газовой пушки с диаметром ствола 20 мм. Для исследования покрытий применялись сканирующая электронная микроскопия, энергодисперсионный рентгеновский спектральный анализ, рентгеновская порошковая дифракция и измерение твердости. Исходя из полученных данных, наиболее перспективными характеристиками обладают образцы, которые представляют собой композиты стекла и алюминия, имеющие высокую плотность и гладкую поверхность, в частности композит 25 % АК4 с 75 % стекла (43 % заполнение ствола). Данный состав имеет высокое содержание стекла, толщину полученного слоя 1,34 мм и гладкую плотную поверхность. Этими свойствами данный состав выгодно отличается от покрытий из чистого стекла или из чистого АК4. Очевидно, что два компонента (металл и стекло) действуют синергетически, снижая образование настылей, возможно, за счет повышения температуры жидких капель. Можно полагать, что более широкий по длинам волн спектр излучения стекла в случае смеси металл + стекло приводит к более эффективному нагреванию металла по сравнению с напылением чистого АК4. При использовании чистого стекла покрытие является слишком неоднородным, хрупким, трещиноватым и шероховатым из-за формирования волокнистых стеклянных хлопьев в полете. С точки зрения коэффициента полезного действия пушки (усвоение порошка до 30 %) наилучшие результаты показали образцы чистых АК4 и АК6 и чистого стекла. Их композиты также дают приемлемое усвоение (не менее 15 %). Пористость композитов незначительно выше пористости чистых компонентов. Данные композиты имеют высокий потенциал применения в качестве термобарьерных покрытий для двигателей внутреннего сгорания, за счет доступности компонентов и демонстрируемых характеристик, а также возможности нанесения в промышленных масштабах.

Ключевые слова: термобарьерные покрытия, композиты, морфология, фазовый состав, твердость

Для цитирования: Особенности детонационных покрытий АК4-стекло / В.А. Хижняк, А.С. Дмитриева, Д.А. Жеребцов и др. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2025. Т. 17, № 4. С. 160–172. DOI: 10.14529/chem250417

Original article
DOI: 10.14529/chem250417

FEATURES OF DETONATION COATINGS AK4-GLASS

**V.A. Hizhnyak[✉], A.S. Dmitrieva, D.A. Zherebtsov, A.G. Riazanov,
D.A. Vinnik, K.Yu. Pashkeev, M.N. Samodurova**
South Ural State University, Chelyabinsk, Russia
[✉] Vitkhizh@gmail.com

Abstract. The study is aimed at investigating the possibility of applying thermal barrier coatings (TBC), namely the composites with different contents of aluminum alloy AK4 and silicate glass, by the detonation method. High potential for using these composites as TBCs is shown for use under mechanical and

thermal loads in combustion engines. The samples were applied using a gas gun with a barrel diameter of 20 mm. Scanning electron microscopy, energy-dispersive X-ray spectral analysis, X-ray powder diffraction and hardness measurement were used to study the coatings. Based on the data obtained, the most promising characteristics are possessed by samples that are composites of glass and aluminum with high density and a smooth surface, in particular, a composite of 25% AK4 with 75% glass (43% barrel filling). This composition has a high glass content, the thickness of the resulting layer is 1.34 mm and a smooth dense surface. These properties make this composition compare favorably with coatings made of pure glass or pure AK4. It is obvious that the two components (metal and glass) act synergistically, reducing the formation of scale, probably due to the increase in the temperature of liquid droplets. It can be assumed that the wider wavelength spectrum of glass radiation in the case of a metal + glass mixture leads to more efficient heating of the metal compared to spraying of pure AK4. When using pure glass, the coating is too non-uniform, brittle, cracked and rough due to the formation of fibrous glass flakes in flight. In terms of gun efficiency (powder absorption up to 30%), the best results were shown by samples of pure AK4 and AK6 and pure glass. The composites also provide acceptable powder absorption (at least 15%). The porosity of the composites is slightly higher than the porosity of the pure components. These composites have a high potential for use as thermal barrier coatings for combustion engines, due to the availability of components and demonstrated characteristics, as well as the possibility of application on an industrial scale.

Keywords: thermal barrier coatings, composites, morphology, phase composition, hardness

For citation: Hizhnyak V.A., Dmitrieva A.S., Zharebtsov D.A., Riazanov A.G., Vinnik D.A., Pashkeev K.Yu., Samodurova M.N. Features of detonation coatings AK4-glass. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chem.* 2025;17(4):160–172 (In Russ.) DOI: 10.14529/chem250417

Введение

Термобарьерные покрытия (ТБП) играют ключевую роль в обеспечении высокой термостойкости и долговечности деталей двигателей, работающих в условиях экстремальных температур. Их основное назначение – снижение теплового потока к подложке (детали) и, как результат, повышение КПД двигателя, либо уменьшение потребности в охлаждении деталей. В связи с этим разработка и совершенствование технологий нанесения таких покрытий остаются актуальной задачей современного материаловедения [1].

Наиболее распространёнными методами нанесения ТБП являются:

- плазменное напыление – позволяет обрабатывать широкий спектр материалов, но получаемые покрытия отличаются высокой пористостью, наличием микротрещин и слабым сцеплением с основой [2, 3];
- высокоскоростное воздушно-топливное напыление – обеспечивает высокую плотность и адгезию, однако не подходит для нанесения керамических покрытий [4];
- электронно-лучевое напыление – формирует однородные и чистые покрытия, но требует дорогостоящего вакуумного оборудования и неэффективно при обработке деталей сложной формы [5];

Для изготовления ТБП чаще всего используются керамические материалы, такие как YSZ (кубический ZrO_2 , стабилизированный Y_2O_3), который обладает низкой теплопроводностью и хорошей термостойкостью, однако его эффективность резко снижается при температурах выше 1200 °C из-за фазовых превращений и увеличения теплопроводности. Альтернативные материалы, такие как $La_2Zr_2O_7$ и $Gd_2Zr_2O_7$, имеют более высокую термическую стабильность, но уступают YSZ по уровню технологичности и механической прочности. Металлические бонд-слои, как правило, выполняются из сплавов NiCrAlY или MCrAlY, которые обеспечивают хорошее сцепление с керамическим верхним слоем, но склонны к окислению и теряют прочность при длительной эксплуатации в условиях высоких температур.

Выбор материала и технологии его нанесения всегда связан с необходимостью компромисса между термической стойкостью, механической прочностью, химической инертностью и экономической целесообразностью.

Перспективным решением для преодоления перечисленных проблем при защите деталей из алюминиевых сплавов могут стать композиты, состоящие из алюминия и стекла, нанесенные методом детонационного напыления.

Детонационное напыление – это высокоскоростной газотермический метод, при котором частицы ускоряются до высоких скоростей (500–1000 м/с) за счёт энергии детонации топливно-

воздушной смеси [6]. По сравнению с другими методами напыления он обеспечивает получение покрытий с минимальной пористостью и высокой прочностью сцепления с подложкой, что положительно влияет на их износостойкость и долговечность.

Благодаря кратковременному контакту частиц с высокотемпературной средой, минимизируется их окисление и термическое разложение. Это особенно важно при нанесении керамических и термочувствительных материалов, которые могут разрушаться при использовании плазменного напыления.

Метод отличается универсальностью: позволяет наносить металлы, карбиды, керамику и композиты. В отличие от HVOF и электронно-лучевого напыления, детонационное напыление не имеет существенных ограничений по составу исходных материалов.

Использование композита из алюминия и стекла позволит получить низкое значение теплопроводности за счет содержания стекла и хорошую трещиностойкость и адгезию к подложке за счет алюминия, который выступает в роли связующего компонента.

Целью настоящей работы является изучение морфологии, элементного и фазового состава композитных ТБП и их механических свойств методами сканирующей электронной микроскопии, энергодисперсионного рентгеновского спектрального анализа, рентгеновской порошковой дифракции и измерения твердости. Полученные данные позволят оценить потенциал этих композитов в качестве альтернативы традиционным материалам.

Описание эксперимента и обсуждение результатов

Эксперименты по созданию термобарьерных покрытий с помощью детонационного напыления были проведены по традиционной методике. На подложки из дюралюминия размером 76×31×2,75 мм наносили ТБП, различающиеся по соотношению компонентов АК4:стекло. Масса подложки составляла от 17,60 до 17,77 грамм.

Порошок металла представляет собой сферические частицы диаметром 20–50 мкм для АК4 и 40–80 мкм для АК6. Предварительно порошок АК4 травил 10%-ным раствором серной кислоты. Как показали предварительные эксперименты, данная операция необходима для повышения степени черноты поверхности, что оказалось критическим для плавления алюминия. Без травления в кислоте АК4 не достигал плавления в процессе нанесения, хотя корунд с размером зерна 34 мкм в тех же условиях полностью расплавлялся (температура плавления корунда 2050 °С, а АК4 650 °С).

Порошок стекла представляет собой частицы произвольной формы размером менее 40 мкм, полученные помолом посудного и оконного стекла. Состав металлов и средний состав стекла приведен в табл. 1, 2. Условия нанесения ТБП представлены в табл. 3. Объем дозатора порции порошка был выбран максимальным и составлял около 50 микролитров.

Маркировка образцов имеет вид «АК4-Стекло50(36)», где отражены один или два компонента и доля второго компонента в массовых %, а в скобках – степень заполнения ствола горючей смесью. Образец АК4-Стекло75(43) отличается от образца АК4-Стекло75(36) только тем, что заполнение ствола горючей смесью было несколько выше, чем в случае других композитов и чистого АК6(36). В трех экспериментах (АК6(36), АК4-Стекло50(36) и АК4-Стекло75(36)) заполнение ствола поддерживалось на уровне 36 %, что достаточно низкое значение. То, что даже при 36 % удается получать достаточно плотные композиты, показывает наличие возможности при необходимости увеличить температуру и скорость потока. Соотношение O_2/C_2H_2 в газовой смеси и число выстрелов поддерживались на одном уровне за редким исключением.

Таблица 1

Усредненный состав стекла, масс. %

	O	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Cr	Fe	Cu
Стекло	45,87	10,72	2,28	1,97	31,68	0,44	6,03	0,14	0,35	0,51

Таблица 2

Состав сплавов по ГОСТ 4784–97, масс. %

	Fe	Si	Mn	Ni	Ti	Al	Cu	Mg	Zn
АК4	0,8–1,3	0,5–1,2	до 0,2	0,8–1,3	до 0,1	91,2–94,6	1,9–2,5	1,4–1,8	до 0,3
АК6	до 0,7	0,7–1,2	0,4–0,8	до 0,1	до 0,1	93,3–96,7	1,8–2,6	0,4–0,8	до 0,3

Таблица 3

Условия нанесения ТБП

Состав	Сплав	Содержание сплава, %	Заполнение ствола, %	Соотношение O_2/C_2H_2	Число выстрелов
АК6(36)	АК6	100	36	2,04	200
АК4(51), две стороны (разные режимы)	АК4	100	51/50	2,519/2,040	200+200
АК4-Стекло50(36)	АК4	50	36	2,04	200
АК4-Стекло75(43)	АК4	25	43	2,04	200
АК4-Стекло75(36)	АК4	25	36	2,04	200
Стекло(78)	–	0	78	2,04	50
Стекло(67)	–	0	67	2,04	50

Предварительно поверхность подвергалась пескоструйной обработке для очистки от загрязнений. Кроме того, высокая шероховатость улучшает связь покрытия с основой.

Детонационное напыление проводилось на установке «CCDS 2000» (г. Новосибирск). Диаметр ствола пушки – 20 мм, его длина – 1200 мм. Параметры заполнения (36–78 %) и соотношение O_2/C_2H_2 (более 2) выбраны с целью повышения температуры продуктов сгорания и полноты сгорания ацетиленов, что важно для исключения образования сажи [7]. В бункер загружали 10 г смеси, в результате на мишени образовался слой массой от 1,4863 до 3,0363 г после 200 выстрелов. Масса, рассчитанная как прирост за один выстрел, составила 7,432–15,182 мг (табл. 4). Для стекла применялось ограничение в 50 выстрелов, так как слой растрескивался и откалывался при большем числе выстрелов. При этом прирост массы стекла за выстрел все равно высокий: 12,102–12,386 мг. Усвоение порошка в среднем составило 15–30 % из-за разлета части порошка по камере. Толщина напыленного слоя составила от 0,42 до 1,34 мм (см. табл. 4).

Форма напыленного покрытия обычно выпуклая: толщина в центре в 1,5–2 раза больше, чем в 20 мм от центра. Поэтому измерения проводили во всех случаях в центре образцов (в наиболее толстом месте покрытия) для определения максимальной толщины. На периферии многих образцов выявлены дефекты типа «настыли», связанные со снижением температуры продуктов сгорания в периферии потока и присутствием поэтому части порошка в твердом виде. Эти дефекты нежелательны: они снижают прочность покрытия, а при эксплуатации могут откалываться и попадать на трущиеся поверхности двигателя [8, 9].

Открытую пористость ТБП определяли гравиметрическим методом: погружение в спирт (95 %) заполняет открытые поры и трещины (см. табл. 4). Найденная открытая пористость составила 1–2 %, что может считаться приемлемым для эксплуатации. Шероховатость (количество настылей) оценивали по шкале от 0 до 10 баллов: 0 – отсутствие настылей на расстоянии 30 мм от центра; 10 – наличие настылей в области центра (см. табл. 4).

Таблица 4

Свойства покрытий

Состав	Толщина покрытия в центре, мм	Масса покрытия, г	Количество настылей, балл (0-10)	Прибавка массы за один выстрел, мг	Прибавка массы покрытия при пропитке в спирте, %	Диаметр отпечатка шарика по Бринеллю, мм
АК6(36)	1,04	3,0363	7	15,182	1,20	1,806
АК4(51)	1,56	4,6749	7-10	11,687	1,55	1,705
АК4-Стекло50(36)	1,11	1,8915	1	9,458	1,36	1,618
АК4-Стекло75(43)	1,34	1,7208	0	8,604	1,95	1,532
АК4-Стекло75(36)	1,04	1,4863	0	7,432	1,44	1,517
Стекло(78)	0,62	0,6051	7	12,102	0,98	–
Стекло(67)	0,42	0,6193	8	12,386	0,94	–

Твердость измеряли методом Бринелля шариком диаметром 10 мм при нагрузке 250 кгс как среднее по измерениям в трех точках вблизи центра, однако точность снижена из-за сложного рельефа и малой толщины покрытия. Образцы с чистым стеклом не испытывали из-за хрупкости покрытия и его разрушения при испытании. Очевидно, что увеличение содержания стекла повышает твердость композита: образцы с большим количеством стекла имеют меньший диаметр отпечатка (рис. 1).

Исходя из полученных данных, наиболее перспективными характеристиками обладают образцы, которые представляют собой композиты стекла и алюминия, имеющие наиболее гладкую поверхность, а среди них – образец АК4-Стекло75(43), имеющий не только высокое содержание стекла, но и большую толщину слоя (см. табл. 4).

Очевидно, что два компонента (металл и стекло) действуют синергетически, снижая образование настывлей, возможно, за счет повышения температуры капель в потоке. Действительно, визуально цвет пламени и его интенсивность намного выше в случае напыления стекла. Для АК4, АК6 или корунда пламя средней яркости и белое, а в случае стекла – ярко оранжевое за счет свечения паров натрия. Можно полагать, что более широкий спектр излучения в случае смеси металл + стекло приводит к более эффективному его нагреванию по сравнению с напылением чистого металла. Однако при использовании чистого стекла покрытие вновь становится пористым, трещиноватым и шероховатым из-за формирования волокнистых стеклянных хлопьев в полете.

С точки зрения коэффициента полезного действия пушки (усвоение порошка) наилучшие результаты показали образцы с чистыми АК4(51) и АК6(36) (рис. 2). Но в целом все композиты имеют приемлемое усвоение.

Пористость – параметр, влияющий на прочность ТБП, который важно контролировать и поддерживать на низком уровне. Величину пористости определяли по привесу массы при пропитке 95%-ным этанолом, в процентах по отношению к массе покрытия (рис. 3). Пористость композитов немного выше пористости чистых компонентов, но отклонения невелики.

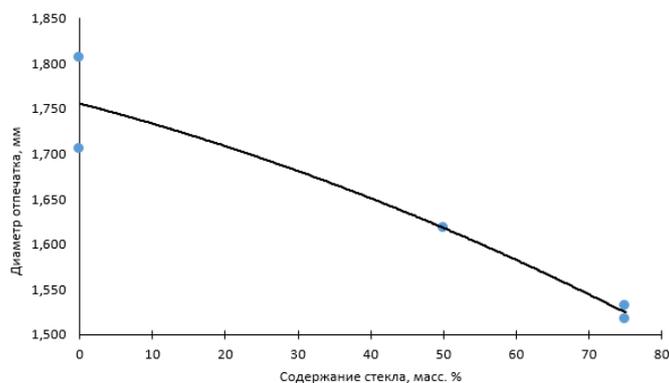


Рис. 1. Зависимость диаметра отпечатка шара диаметром 10 мм при нагрузке 250 кгс от содержания стекла

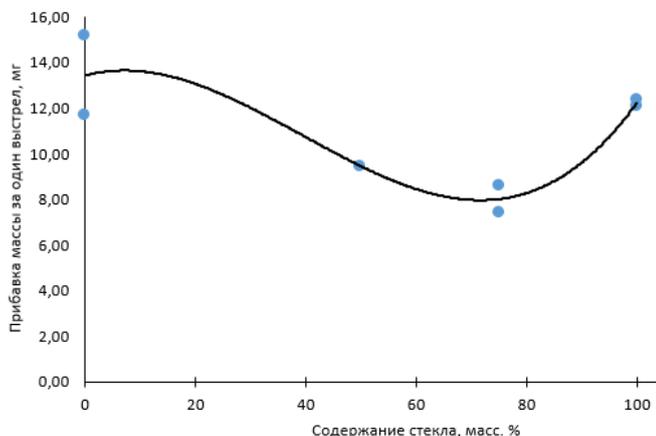


Рис. 2. Зависимость прибавки массы ТБП за один выстрел от содержания стекла

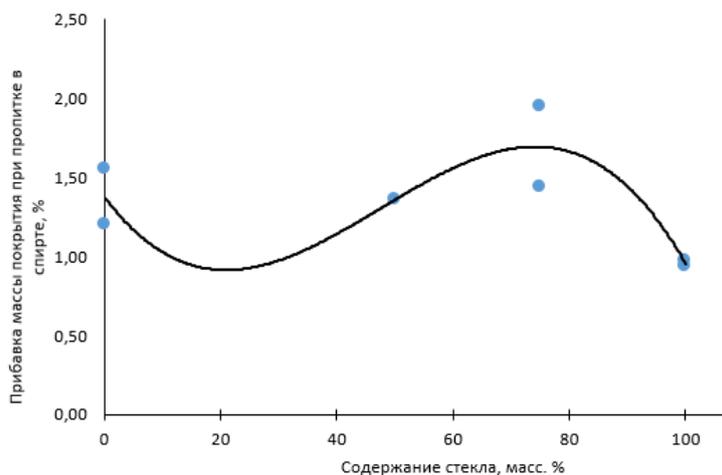


Рис. 3. Зависимость прибавки массы ТБП при его пропитке спиртом от содержания стекла

Состав и морфология ТБП

Для составов, содержащих алюминий, проводили рентгенофазовый анализ. Составы, содержащие стекло, не представляли интереса из-за отсутствия дальнего порядка атомов в стекле. Вместо этого стекло дает широкое гало.

В дифрактограммах композитов можно однозначно различить только фазу алюминия (рис. 4), при этом дифрактограммы разных образцов незначительно различаются между собой. Размер области когерентного рассеяния алюминия в композитах по данным полнопрофильного анализа составил 40–213 нм. Все сплавы имеют близкие значения параметра ячейки: 4,046–4,055 Å. Полуширина рефлексов покрытий существенно увеличена по сравнению с исходным порошком или металлом основы (рис. 5). Это является следствием шероховатой (неровной) поверхности, а также закаленного состояния ТБП, которое приводит к неоднородности по составу и к высокой концентрации дефектов.

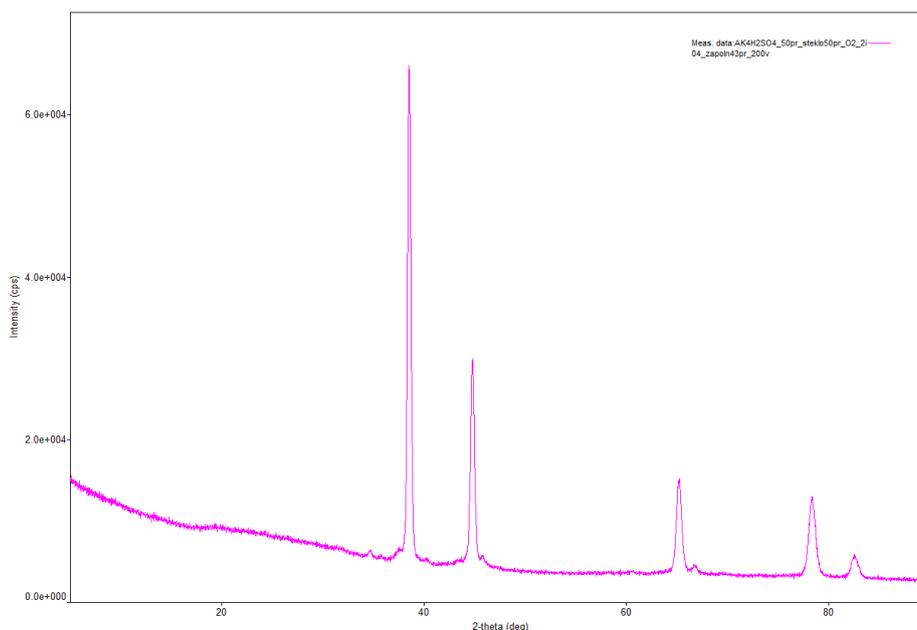


Рис. 4. Дифрактограмма ТБП АК4-Стекло50(36)

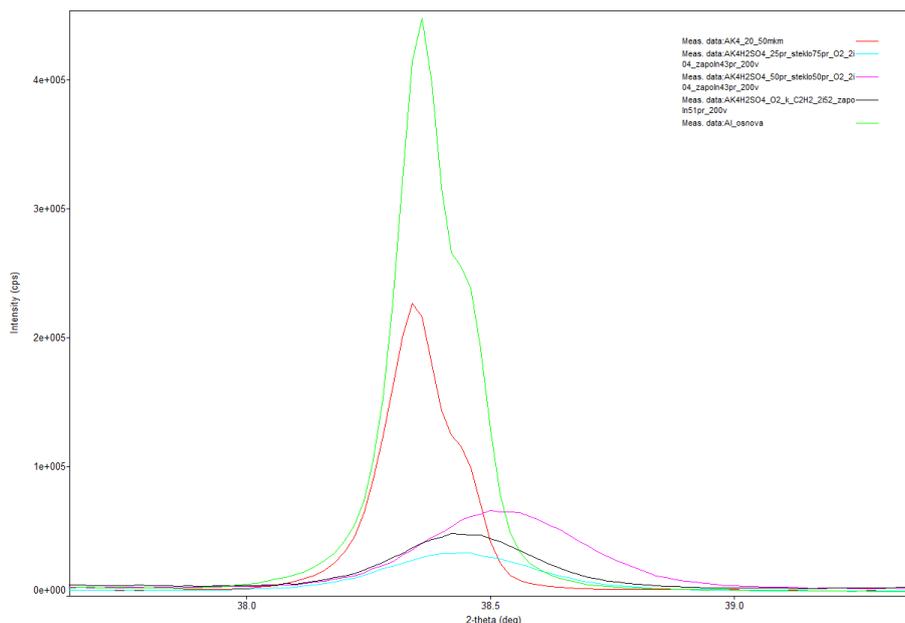


Рис. 5. Дифрактограммы вблизи главного рефлекса алюминия

Далее представлена морфология поверхности по данным СЭМ и оптического микроскопа, а также карты распределения элементов на поверхности.

Образец АК6(36)

На рис. 6 представлена поверхность нанесенного покрытия и карты распределения по ней элементов, на которых можно видеть однородное поле металла и небольшие капли оксида. Капли металлического расплава при столкновении с подложкой разбивались и образовывали небольшие области, которые очень быстро остывали и формировали слои, также можно увидеть поры. Многие такие поры, по-видимому, запечатаны попавшим поверх них расплавом. Такая закрытая пористость увеличивает тепловое сопротивление покрытия за счет получившихся карманов.

Из данных EDS картирования распределения элементов можно сделать вывод о составе поверхности, он представлен в табл. 5. Основную часть составляет алюминий, также присутствуют примеси, характерные для данного сплава (см. табл. 2).

Таблица 5

Состав поверхности образца АК6(36), масс. %

Al	Si	Mn	Fe	Cu	Сумма
93,52	1,56	0,74	0,45	3,73	100,00

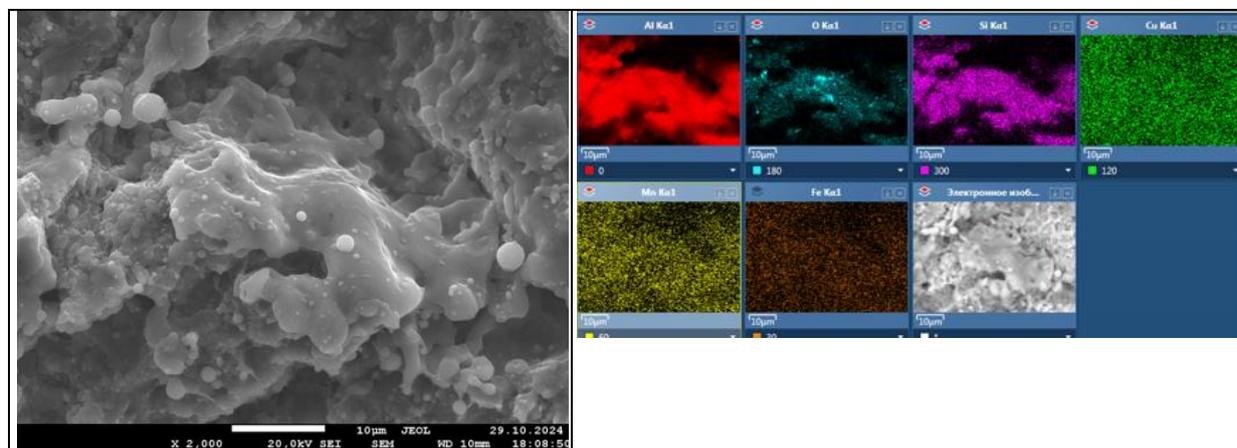


Рис. 6. Морфология поверхности и карты распределения элементов покрытия АК6(36)

Образец АК4(51)

На поверхности образца АК4(51) можно увидеть, что частицы ТБП несколько мельче, чем для АК6(36) (рис. 7). Следует отметить, что, в отличие от АК6, порошок сплава АК4 без дополнительной обработки не расплавлялся в струе продуктов сгорания.

На рис. 8 представлена периферия на удалении 15 мм от центра на которой можно отметить настыли, видно разницу высоты основного слоя и данного дефекта, по основанию которого началось растрескивание. Хрупкое разрушение показывает, что для более прочных композитов в дальнейших экспериментах следует использовать более пластичные деформируемые алюминиевые сплавы, а еще лучше – чистый алюминий.

Из данных картирования можно сделать вывод о составе поверхности (табл. 6). Основу составляет алюминий, а количество примесей находится в пределах нормы (см. табл. 2).

Состав поверхности образца АК4(51), масс. %

Таблица 6

Mg	Al	Si	Cl	Ti	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Сумма
0,24	89,75	0,31	0,05	0,20	0,06	0,05	2,25	2,37	4,67	100,00

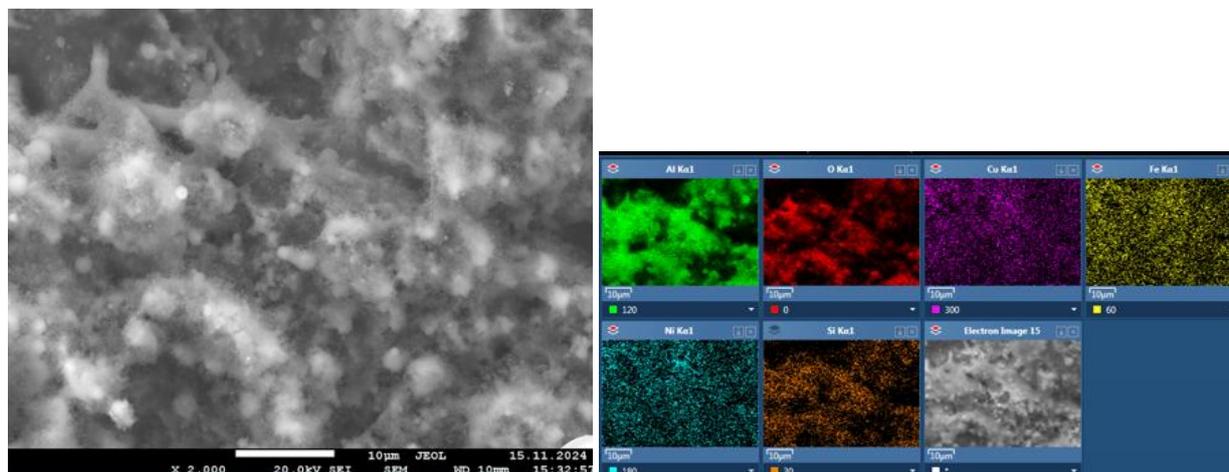


Рис. 7. Морфология поверхности и карты распределения элементов покрытия АК4(51)

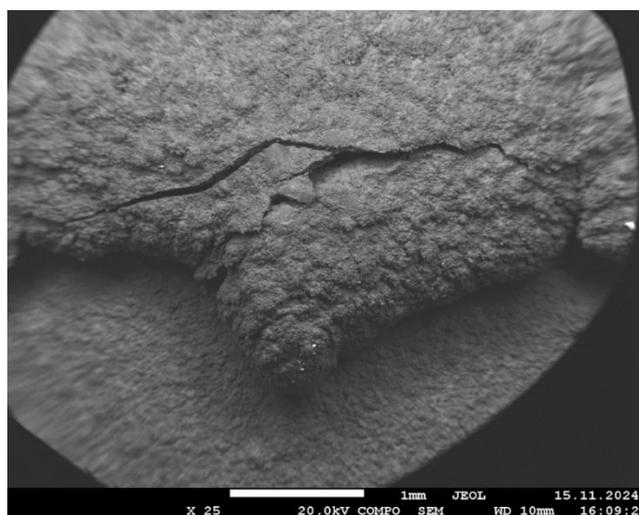


Рис. 8. Настыль с трещиной на поверхности образца АК4(51)

Образец АК4-Стекло50(36)

Образец композита АК4-Стекло50(36) (рис. 9) отличается от образцов, покрытых чистым алюминием, меньшим количеством пор и более гладкой поверхностью. Из данных картирования элементов можно сделать вывод о среднем составе поверхности (табл. 7).

Таблица 7

Средний состав поверхности образца АК4-Стекло50(36), масс. %

O	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Ti	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Сумма
27,93	3,91	0,91	38,10	18,95	0,35	3,97	0,22	0,09	0,06	3,02	0,58	1,67	100,00

Наличие стекла в смеси порошков отразилось на среднем составе ТБП, сравнительно высокое содержание кальция, кремния, натрия демонстрируют доминирование областей стекла. Примесь железа, находящаяся в стекольном бое, различима на картах в отдельных каплях (рис. 9).

Визуальные признаки в процессе нанесения покрытия, такие как интенсивность пламени и его цвет, подтверждают более эффективное нагревание частиц АК4 в случае одновременного присутствия в газовой струе частиц стекла. Как результат – гладкая поверхность без настылей, что важно для нанесения подобных покрытий на большие площади.

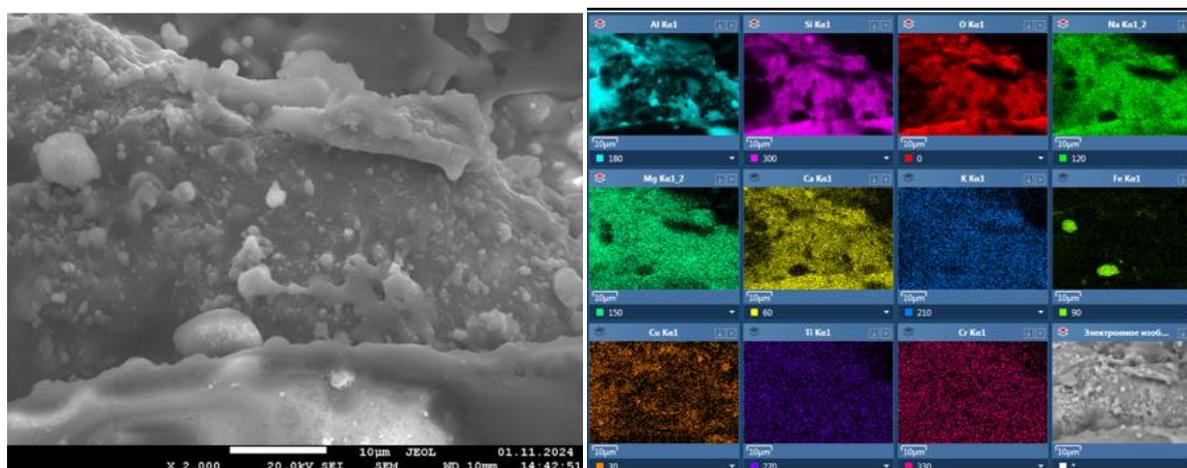


Рис. 9. Морфология поверхности и карты распределения элементов покрытия АК4-Стекло50(36)

Образец АК4-Стекло75(43)

Данный образец наряду с образцом АК4-Стекло75(36) (рис. 10) относится к двум композитам с наибольшим содержанием стекла. Морфология поверхности более гладкая, чем у предыдущих образцов из-за увеличения областей капель стекла. За счет высокого содержания стекла ожидается наиболее низкая теплопроводность данного композита, ниже которой может быть только хрупкое стекло. Алюминий выступает связующим компонентом, который улучшает адгезию к подложке и повышает пластичность. Выяснилось, что по сравнению с чистым стеклом введение в шихту всего лишь 25 % металла подавляет образование в струе хлопьев из стеклянных нитей. Из данных картирования по элементам можно сделать вывод о составе поверхности (табл. 8). Повышенное количество кислорода, кремния, кальция и натрия соответствует увеличению содержания стекла в композите. Распределение этих элементов на поверхности так же позволяет выявить области стекла на композите. Алюминий занимает незначительную долю поверхности [10].

Таблица 8

Состав поверхности образца АК4-Стекло75(43), масс. %

O	Na	Mg	Al	Si	Cl	K	Ca	Ti	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu
36,02	5,88	1,39	21,15	25,15	0,17	0,45	6,03	0,26	0,15	0,01	1,86	0,39	1,08

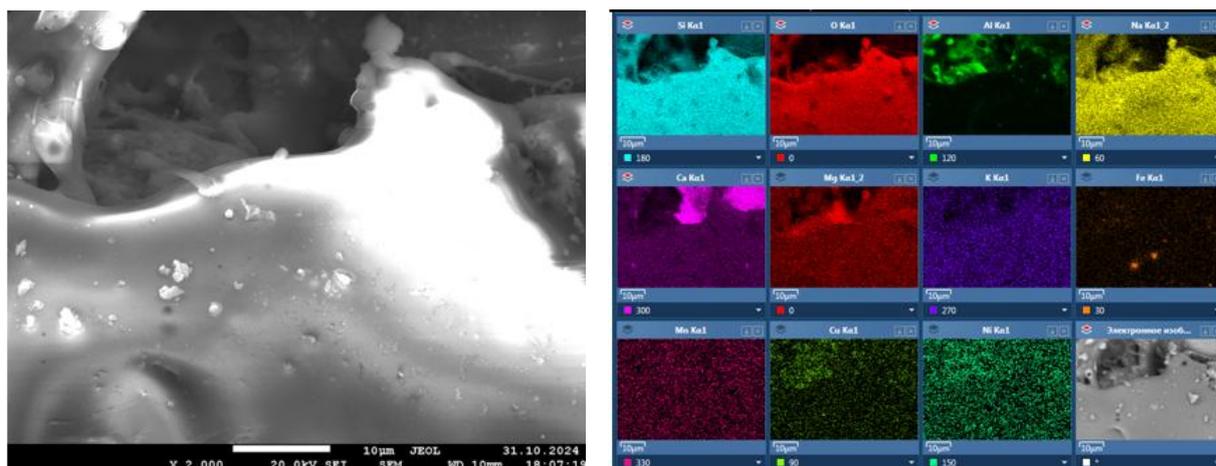


Рис. 10. Морфология поверхности и карты распределения элементов покрытия АК4-Стекло75(43)

Образец АК4-Стекло75(36)

Этот образец отличается от предыдущего только заполнением ствола (рис. 11). Поверхность подобна поверхности образца АК4-Стекло75(43), из-за одинакового соотношения компонентов в смеси. Из данных картирования по элементам рассчитан состав поверхности (табл. 9). Стекло так же занимает основную часть поверхности.

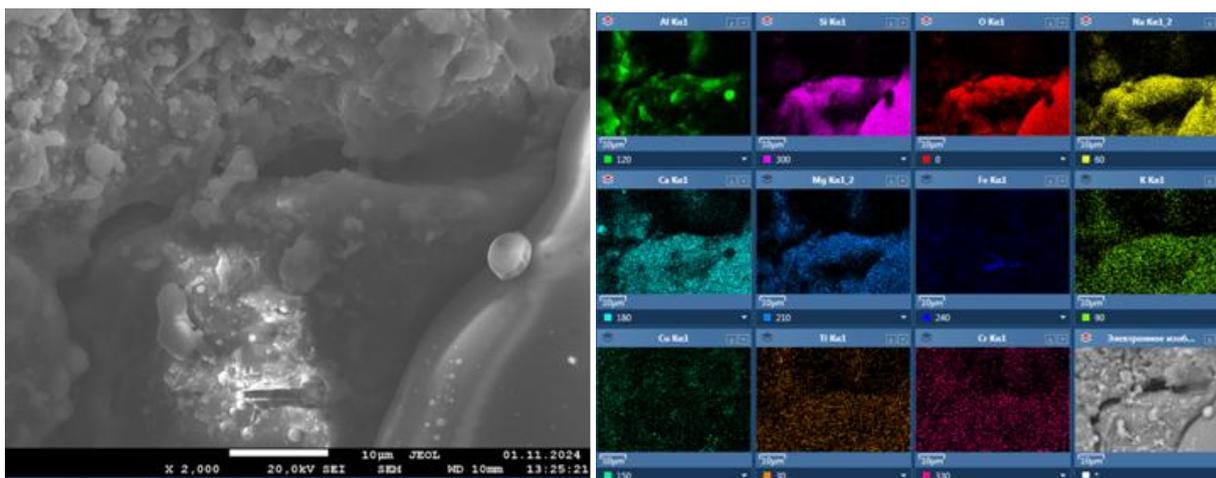


Рис. 11. Морфология поверхности и карты распределения элементов покрытия АК4-Стекло75(36)

Таблица 9

Состав поверхности образца АК4-Стекло75(36), масс. %

O	Na	Mg	Al	Si	Cl	K
33,79	5,40	1,20	26,94	23,19	0,18	0,39

Образцы Стекло(67) и Стекло(78)

Образцы, на которые наносилось покрытие из чистого стекла, исследовались не на электронном, а на оптическом микроскопе, что дало информацию о цвете покрытия (рис. 12). На фотографиях длина большей стороны снимка составляет 3 мм. На изображениях видна блестящая оплавленная поверхность, большое количество закрытых пор и темные включения размером до 0,2 мм, вероятно, от случайных примесей в порошке стекла.

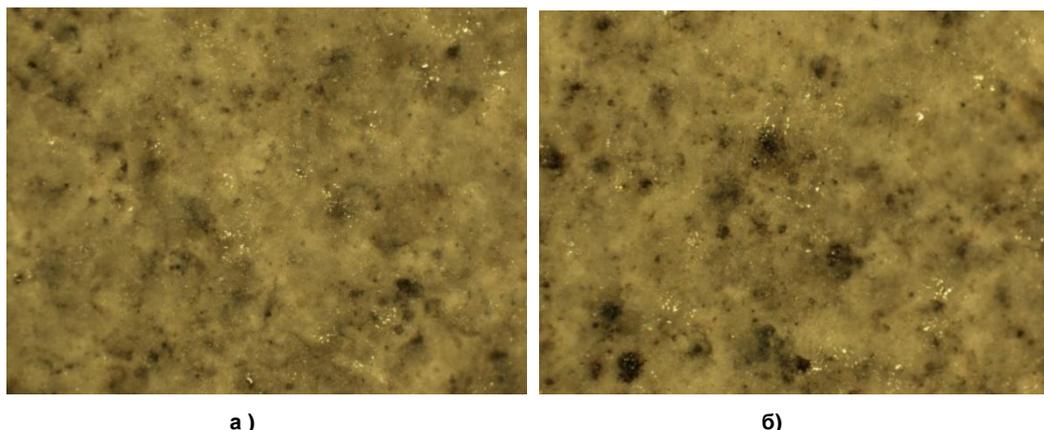


Рис. 12. Фотографии поверхности образца: (а) Стекло(78) и (б) Стекло(67)

Выяснилось, что после вылета из ствола детонационной установки капли стекла «разматываются» сверхзвуковой струей на тончайшие нити, объединяющиеся в хлопья «снега», которые разлетаются по камере. На рис. 13 показаны микроизображения стеклянных нитей в таких хлопьях. Кроме того, нанесение толстых слоев оказалось проблематичным, поскольку при увеличении толщины слой легче откалывается под ударами струи из пушки.

Картирование хлопьев показало, что в порошке присутствуют два или даже три различных по составу сорта стекла, различных по содержанию алюминия, кальция и железа. Средний состав стеклянных нитей приведен в табл. 10.

Таблица 10

Средний состав стеклянных нитей, масс. %

O	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Cr	Fe	Cu	Сумма
45,8	10,7	2,28	1,97	31,68	0,44	6,03	0,14	0,35	0,51	100,00

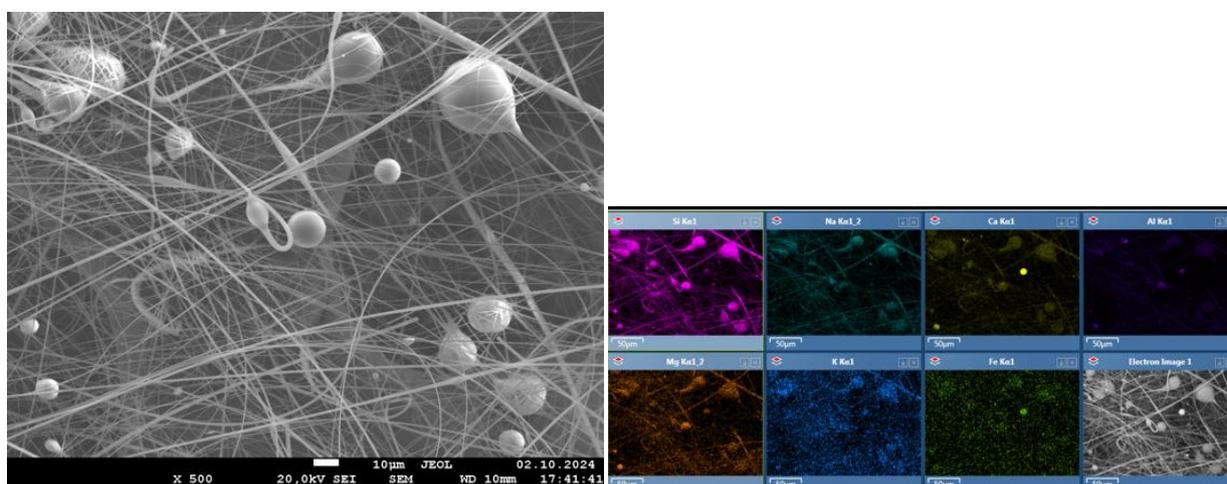


Рис.13. Морфология поверхности и карты распределения элементов в стеклянных нитях

Заключение

На основе анализа полученных данных можно сформулировать следующие выводы:

1. Композиты, содержащие стекло и алюминий, перспективны для практического применения в качестве термобарьерных покрытий благодаря высокой плотности и хорошим механическим свойствам, что соответствует современным тенденциям в разработке ТБП [11, 12]. Лучшим является образец АК4-Стекло75(43), отличающийся как высоким содержанием стекла, так и гладкой поверхностью.

2. Наличие частиц стекла в газовой струе, содержащей частицы металла, повышает эффективность нагрева металла за счёт расширенного спектра излучения газовой струи, что приводит к резкому снижению образования настылей и к более гладкой поверхности покрытия [13].

3. Открытая пористость покрытий находится в пределах 1–2 %, что допустимо для их применения в подобных условиях [14, 15].

4. Рентгенофазовый анализ выявил области когерентного рассеяния алюминия в композитах размером 40–213 нм, что может быть связано с закалённым состоянием сплава и наличием в нем дефектов [16].

5. Наиболее перспективным для дальнейших термобарьерных покрытий следует считать интервал 60–80 % стекла и, соответственно, 40–20 % металла. В качестве металла следует использовать чистый алюминий, что позволит повысить пластичность композита и соответствует исследованиям в области материалов для двигателей [17, 18]. Данные композиты имеют высокий потенциал для применения в двигателях внутреннего сгорания [19, 20], в том числе благодаря эффекту «температурного качания» (temperature swing) [21, 22], для реализации которого требуются покрытия с низкой теплоемкостью и теплопроводностью. Разработанный метод детонационного напыления является перспективной альтернативой традиционным способам нанесения, таким как плазменное и HVOF-напыление [23, 24], а получаемые покрытия конкурентоспособны с известными системами [25].

Список литературы

1. Волков А.А., Калинин Н.И. // *Материалы и технологии*. 2016. № 3. С. 45.
2. Davis J.R. *Handbook of Thermal Spray Technology*. ASM International, 2004. 589 p.
3. Schulz U., Peters M., Levin L.A., et al. // *Materials Science and Engineering A*. 2003. V. 362, Iss. 1–2. P. 96. DOI: 10.1016/S0921-5093(03)00499-5.
4. Pawlowski L. *The Science and Engineering of Thermal Spray Coatings*. 2nd ed. Wiley, 2008. 472 p. DOI: 10.1002/9780470753072.
5. Vaßen R., Cao X., Tietz F., et al. // *Journal of the European Ceramic Society*. 2008. V. 28, Iss. 8. P. 1653. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2007.12.004.
6. Тюрин Ю.Н., Колесниченко О.В., Полещук М.А. Кумулятивно-детонационное устройство для газотермического напыления покрытий // Тр. 9-й Международ. конф. «Пленки и покрытия-2009». С. 44.
7. MAHLE GmbH, editor. *Pistons and Engine Testing*. 2nd ed. Stuttgart: Springer Vieweg, 2016. DOI: 10.1007/978-3-658-09941-1.
8. Строганов Г.Б., Ротенберг В.А. *Сплавы алюминия с кремнием*. М.: Металлургия, 1977. 272 с.
9. Тарасенко Л.В., Унчинова М.В. *Материалы для поршневых двигателей: учеб. пособие*. М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2013. 103 с.
10. Ekström M., Thibblin A., Tjernberg A., Blomqvist C., Jonsson S. // *Surface and Coatings Technology*. 2015. V. 272. P. 198. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2015.04.007.
11. Schulz U., Leyens C., Fritscher K., Peters M. et al. // *Aerospace Science and Technology*. 2003. V. 7, Iss. 1. P. 73. DOI: 10.1016/S1270-9638(02)00003-2.
12. Mahade S., Curry N., Björklund S., Markocsan N. et al. // *Surface and Coatings Technology*. 2017. V. 318. P. 208. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2016.12.062.
13. Pierce D., Haynes A., Hughes J., Graves R. et al. // *Progress in Materials Science*. 2018. DOI 10.1016/j.pmatsci.2018.10.003.
14. Guanghua Y., Xinmin H., Yanqing W., Xingguo Q. et al. // *Metal Science and Heat Treatment*. 2010. V. 52, Iss. 7–8. P. 393. DOI: 10.1007/s11041-010-9288-4.
15. Гольдштейн М.И., Грачев С.В., Векслер Ю.Г. *Специальные стали*. М.: МИСИС, 1999. 408 с.
16. Maurizi M., Hrdina D. *New MAHLE Steel Piston and Pin Coating System for Reduced TCO of CV Engines* // In book: *Heavy-Duty-, On- und Off-Highway-Motoren*. 2016. DOI: 10.1007/978-3-658-19012-5_10.
17. Ye C., Suslov S., Kim B.J., Stach E.A., Cheng G.J. // *Acta Materialia*. 2011. V. 59, Iss. 3. P. 1014. DOI: 10.1016/j.actamat.2010.10.027.

18. *Ribeiro C., Lu O., Egerer T.* Piston made using additive manufacturing techniques. Patent WO2014165734 A1, 2014.
19. *Barbieri S.G., Giacomini M., Mangeruga V., Mantovani S.* // SAE Technical Paper Series. 2018. DOI: 10.4271/2018-01-1385.
20. *Wong V.W., Bauer W., Kamo R., Bryzik W., Reid M.* // Assessment of Thin Thermal Barrier Coatings for I.C. Engines. SAE Technical Paper 950980, 1995.
21. *Kosaka H., Wakisaka Y., Nomura Y., Hotta Y. et al.* // SAE International Journal of Engines. 2013. V. 6, Iss. 1. P. 142. DOI: 10.4271/2013-01-0274.
22. *Wakisaka Y., Inayoshi M., Fukui K., Kosaka H., Hotta Y., Kawaguchi A., et al.* // SAE International Journal of Engines. 2016. V. 9, Iss. 1. P. 2016-01-0555. DOI: 10.4271/2016-01-0555.
23. *Медников А.Ф., Медведев К.С., Качалин Г.В., Тхабисимов А.Б., Качалина Е.В.* // Глобальная энергия. 2023. Т. 29, № 4. С. 132.
24. *Mahank T.A., Singh J., Kulkarni A.K.* // Materials and Manufacturing Processes. 1998. V. 13, Iss. 6. P. 829. DOI: 10.1080/10426919808935300.
25. *Baiamonte L., Marra F., Gazzola S., Giovanetto P., Bartuli C., Valente T., Pulci G.* // Surface and Coatings Technology. 2016. V. 295. P. 78. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2015.10.074.

Хижняк Виталий Андреевич – аспирант кафедры материаловедения и физико-химии материалов, Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: vitkhzh@gmail.com

Дмитриева Анастасия Сергеевна – студент кафедры материаловедения и физико-химии материалов, Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: gainfoolish@gmail.com

Жеребцов Дмитрий Анатольевич – доктор химических наук, старший научный сотрудник кафедры материаловедения и физико-химии материалов, старший научный сотрудник лаборатории экологических проблем и постиндустриальной агломерации, Южно-Уральский государственный университет, Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: zherebtsov_da@yahoo.com

Рязанов Андрей Геннадьевич – кандидат технических наук, старший преподаватель кафедры «Материаловедение и физико-химия материалов», Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: riazanovag@susu.ru

Винник Денис Александрович – доктор химических наук, директор НИИ перспективных материалов и технологии ресурсосбережения, Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: vinnikda@susu.ru

Пашкеев Кирилл Юльевич – кандидат технических наук, доцент кафедры «Информационно-измерительная техника», Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: pashkeevki@susu.ru

Самодурова Мария Николаевна – доктор технических наук, доцент, заведующий кафедрой «Информационно-измерительная техника», Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: samodurovamn@susu.ru

Поступила в редакцию 18 июня 2025 г.

The article was submitted 18 June 2025.

ГЕТЕРОГЕННЫЙ КАТАЛИЗ ЭТЕРИФИКАЦИИ АДПИНОВОЙ КИСЛОТЫ ФОСФАТОМ ТИТАНА, АКТИВИРОВАННЫМ SOCl_2

М.Е. Ханов¹, А.Д. Абрамян¹✉, Н.М. Тарасова¹, Д.А. Манько¹, О.И. Большаков^{1,2}

¹ Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия

² Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук,
Москва, Россия

✉ abramianad@susu.ru

Аннотация. Современные тенденции в разработке экологичных полимерных материалов, в частности биоразлагаемых и биосовместимых полимеров, стимулируют активные поиски пластификаторов, обладающих аналогичным комплексом свойств. В качестве перспективной альтернативы токсичным фталатным пластификаторам, доминирующим на рынке, выступают диалкиловые эфиры алифатических дикарбоновых кислот, такие как производные адипиновой и себаценовой кислот. Их ключевые преимущества — биоразлагаемость, низкая миграционная способность и минимальная экотоксичность. Однако существенным технологическим барьером остается их синтез, который до сих пор преимущественно основан на применении гомогенных минеральных кислот в качестве катализаторов этерификации. Это сопряжено с фундаментальными недостатками: высокой коррозионной активностью, необходимостью нейтрализации и промывки, образованием больших объемов токсичных солей и сточных вод, что прямо противоречит принципам «зеленой» химии и устойчивого развития. Гетерогенные катализаторы рассматриваются как стратегически важное решение, позволяющее минимизировать негативное воздействие на окружающую среду за счет возможности регенерации и организации поточных процессов. В отличие от гомогенных систем, они содержат стабильные кислотные центры Бренстеда или Льюиса, закрепленные на развитой поверхности термостойкой неорганической подложки. Несмотря на значительный прогресс в повышении их активности и селективности, ключевым технологическим ограничением для широкого внедрения остается сравнительно низкая кинетика этерификации длинноцепочечных субстратов. В данной работе предложен метод бескислотной активации фосфата титана с помощью тионилхлорида. Этот подход позволяет трансформировать инертные поверхностные гидроксильные группы в высокоактивные хлоридные центры Льюиса. Показано, что каталитическая активность в реакции этерификации коррелирует с остаточным содержанием поверхностных -ОН групп на поверхности, которые в ходе активации конвертируются в хлориды, существенно усиливая кислотные свойства материала. Интересно, что наиболее активными как до, так и после обработки оказались аморфные образцы TiP, лишенные выраженной кристаллической структуры и морфологических особенностей, что, вероятно, связано с большей удельной поверхностью.

Ключевые слова: этерификация, адипиновая кислота, гетерогенный катализатор, фосфат титана

Благодарности. Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (распоряжение Правительства Российской Федерации FENU-2024-0005).

Для цитирования: Гетерогенный катализ этерификации адипиновой кислоты фосфатом титана, активированным SOCl_2 / М.Е. Ханов, А.Д. Абрамян, Н.М. Тарасова и др. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2025. Т. 17, № 4. С. 173–188. DOI: 10.14529/chem250418

HETEROGENEOUS CATALYSIS OF ADIPIC ACID ESTERIFICATION BY TITANIUM PHOSPHATE ACTIVATED WITH SOCl_2

M.E. Khanov¹, A.D. Abramian¹✉, N.M. Tarasova¹, D.A. Man'ko¹, O.I. Bol'shakov^{1,2}

¹ South Ural State University, Chelyabinsk, Russia

² N.D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

✉ abramianad@susu.ru

Abstract. Current trends in the development of environmentally friendly polymer materials, in particular biodegradable and biocompatible polymers, naturally stimulate active research for plasticizers with a similar set of properties. Dialkyl esters of aliphatic dicarboxylic acids, such as derivatives of adipic acid and sebacic acid, act as a promising alternative to toxic phthalate plasticizers that dominate the market. Their key advantages are biodegradability, low migration capacity, and minimal ecotoxicity. However, their synthesis remains a significant technological barrier, as it is still mainly based on the use of homogeneous mineral acids in the role of esterification catalysts. This is associated with fundamental disadvantages: high corrosive activity, the need for neutralization and flushing, as well as formation of large volumes of toxic salts and wastewater, which directly contradicts the principles of "green" chemistry and sustainable development. Heterogeneous catalysts are considered as a strategically important solution that minimizes the negative impact on the environment due to possibilities of regeneration and organization of flow processes. Unlike homogeneous systems, they contain stable Bronsted or Lewis acid centers fixed on the developed surface of a heat-resistant inorganic substrate. Despite significant progress in increasing their activity and selectivity, the key technological limitation for widespread adoption remains the relatively low kinetics of esterification of long-chain substrates. In this paper, a method of acid-free activation of titanium phosphate using thionyl chloride is proposed. This approach makes it possible to transform inert surface hydroxyl groups into highly active Lewis chloride centers. It is shown that catalytic activity in the esterification reaction correlates with the residual content of the -OH groups on the surface, which are converted into chlorides during activation, significantly enhancing acidic properties of the material. Interestingly, amorphous TiP samples, devoid of pronounced crystalline structure and morphological features, are the most active both before and after treatment, which is probably due to the higher specific surface area.

Keywords: esterification, adipic acid, heterogeneous catalyst, titanium phosphate

Acknowledgments. The work was carried out with the support of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (Governmental Assignment of the Russian Federation FENU-2024-0005).

For citation: Khanov M.E., Abramian A.D., Tarasova N.M., Man'ko D.A., Bol'shakov O.I. Heterogeneous catalysis of adipic acid esterification by titanium phosphate activated with SOCl_2 . *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chem.* 2025;17(4):173–188 (In Russ.) DOI: 10.14529/chem250418

Введение

Пластификаторы представляют собой добавки к полимерным материалам, модифицирующие их основные свойства: пластичность и вязкость. Эти соединения выполняют функцию молекулярных разбавителей, внедряясь в структуру полимера и ослабляя межмолекулярные взаимодействия между цепями, что приводит к снижению жесткости и увеличению пластичности и эластичности. Годовой объем производства пластификаторов оценивается в несколько миллионов тонн. Наиболее совместимыми с полимерами считаются сложные эфиры дикарбоновых кислот, содержащие длинные алкильные цепи.

Наиболее распространенными и доступными пластификаторами являются эфиры фталевой кислоты, на долю которых приходится свыше 85 % мирового рынка [1, 2]. Однако применение фталатов связано с повышенными рисками для здоровья человека [3, 4], поскольку они легко мигрируют из полимерных композитов. Данный факт обуславливает необходимость ужесточения контроля и сокращения их использования [5–7].

Перспективной альтернативой считаются экологически безопасные пластификаторы нового поколения – диэфиры адипиновой, себаценовой и янтарной кислот с длинными алифатическими

цепями [8–11]. К их преимуществам относятся биоразлагаемость, термическая стабильность, а также сниженная склонность к миграции из полимерной матрицы [12].

Получение диалкиладипатов и диалкилсебацинатов обычно включает реакцию этерификации адипиновой или себаценовой кислот спиртами $\text{C}_4\text{--C}_8$ в кислой среде. Процесс проводят при повышенных температуре и давлении для смещения равновесия в сторону образования эфира. Традиционно используемый катализатор – серная кислота – требует дополнительных стадий промывки продукта щелочными растворами и больших объемов воды [8]. В связи с этим разработка эффективных, экономичных и экологически безопасных катализаторов остается актуальной научно-технологической задачей.

Постепенное присоединение длинных алкильных остатков к дикарбоновым кислотам кинетически затруднено [13–15]. Для компенсации низкой скорости реакции используют избыток спирта и высокие температуры [16–18]. Дополнительную проблему представляет высокая вязкость высших спиртов, кислот и их смесей. Для ее снижения и улучшения кинетики этерификации в систему вводят растворители. Современное производство пластификаторов основано на применении сильных минеральных кислот и их производных [19–22]. Однако такая технология требует использования коррозионно-стойких реакторов и стадий нейтрализации, сопровождающихся образованием опасных отходов [23]. Данный устаревший подход увеличивает капитальные и эксплуатационные затраты, делая процесс дорогостоящим и экологически неблагоприятным.

Эффективной альтернативой минеральным кислотам в катализе этерификации являются кислоты Льюиса. В частности, успешно применяются соли металлов, их гидраты и комплексы, а также алкоксиды переходных металлов [24–26], позволяющие проводить реакцию в менее жестких условиях без использования и выделения агрессивных веществ. Однако основные недостатки металлосодержащих катализаторов – остаточное содержание металлов в реакционной смеси и высокая стоимость.

В этом контексте гетерогенные катализаторы представляют более перспективную альтернативу, доказавшую свою эффективность в промышленных процессах [23, 27]. Они позволяют проводить многократные циклы реакции без потери каталитической активности, а также адаптировать процесс к поточным технологиям. Кислотные гетерогенные катализаторы этерификации получают введением кислотных центров на поверхность подложки. Кислотные центры Бренстеда могут быть закреплены на поверхности носителя методом хемосорбции или ковалентного связывания, тогда как центры Льюиса создаются путем допирования ионами металлов [28–30].

Индивидуальные оксиды редко используются в катализе, выполняя преимущественно роль пористых носителей для сульфатов [31], алкилсульфонатов, гетерополиоксидов [32] и ионов металлов [33]. Более эффективными считаются смешанные оксиды, поскольку их неоднородная структура создает дополнительные дефекты кристаллической решетки, выступающие кислотными центрами или участками адсорбции. Для повышения каталитической активности смешанные оксиды подвергают модификации: импрегнации сильными кислотами, допированию ионами металлов, нанесению наночастиц, введению функциональных групп.

Фосфат титана – широко изученный материал, нашедший применение как сорбент, фотокатализатор, гетерогенный катализатор и протонный проводник [34–37]. Наличие в составе фосфатных групп создает предпосылки формирования Бренстедовских кислотных центров, необходимых для проведения реакции этерификации. Вместе с тем силы этих кислотных центров недостаточно для кинетически затрудненной этерификации адипиновой кислоты. Для решения этой проблемы нами предложена модификация поверхности фосфата титана путем введения Льюисовских центров кислотности реакцией с тионилхлоридом (SOCl_2) – известного дегидратирующего [38] и хлорирующего агента [39]. Данный подход позволил получить поверхностно-хлорированные титановые центры, значительно повысив каталитическую активность в синтезе октилового эфира адипиновой кислоты – перспективного заменителя фталатных пластификаторов.

Экспериментальная часть

Реагенты

Аммиак (NH_4OH , 32%-ный водный раствор), тионилхлорид (SOCl_2) и перекись водорода (H_2O_2 , 60 %) были приобретены в АО «ВЕКТОН» (Санкт-Петербург, Россия). Миндальная кислота (100 %, Bingospa), H_3PO_4 (НеваРеактив) были использованы без предварительной очистки. Порошок титана (Ti), метилстеарат и диоктиладипинат были приобретены Sigma-Aldrich, Merck KGaA (Драмштадт, Германия). Адипиновая кислота была приобретена в Radici Group (Зельбиц-Хохфранкен, Бавария, Германия). Бутанол, хлороформ, изо-бутанол, октанол, 1-гексанол, изо-октанол, 2-бутоксизтанол были приобретены в ООО «Реарус» (Москва, Россия). П-толуолсульфокислота была приобретена в Компонент-Реагент (Москва, Россия).

Методы

Морфологию и элементный состав полученных образцов анализировали с помощью энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС) на сканирующем электронном микроскопе с полевой эмиссией JEOL JSM 7001F (JEOL, Япония), оснащенный энергодисперсионным спектрометром Oxford INCA Xmax 80. Ускоряющее напряжение электронной пушки было установлено на уровне 20 кВ, что является оптимальным для анализа ЭДС.

Кристаллические фазы синтезированных материалов определяли методом рентгенографии. Рентгенограммы регистрировали с помощью дифрактометра Rigaku Ultima IV (Rigaku Corporation, Япония) с использованием излучения $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,541 \text{ \AA}$) при ускоряющем напряжении 40 кВ. Сканирование проводилось в диапазоне от 5 до 90 $2\theta^\circ$ со скоростью 5 $2\theta^\circ/\text{мин}$.

Определение удельной поверхности и пористости проводились методом низкотемпературной адсорбции азота на приборе ASAP Micromeritics 2020. Навеска образца составляла 100 мг. Стадии измерения предшествовала стадия дегазации, проводимая при температуре 200 $^\circ\text{C}$ в течение 2 часов. Определение удельной поверхности осуществлялось на основе метода многослойной адсорбции БЭТ при изменении относительного давления N_2 (P/P_0). Объем мезопор и распределение их по размерам рассчитан на основании модели Барретта-Джойнера-Халенды (БДХ/БЭТ).

Количественный и качественный анализ продуктов реакции проводили с помощью газового хромато-масс-спектрометра Shimadzu GCMS-QP2010 Ultra, оснащенного колонкой GsBP-1MS, работающей при ионизации 70 эВ в режиме сбора данных FASST (Fast automated Scan/SIM mode).

Потерю массы и тепловые эффекты оценивали с помощью синхронного термического анализатора NETZSCH STA 449 F3 Jupiter (NETZSCH, Германия), позволяющего проводить одновременную дифференциальную сканирующую калориметрию (DSC) и термогравиметрический анализ (TGA).

Элементный состав образцов был проанализирован с помощью оптико-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (ОЭС-ИСП) на приборе Perkin Elmer ORAS OPTIMA 7300 DV для определения содержания титана и фосфора. Определение содержания титана (Ti) и фосфора (P) проводили по спектральным линиям 336,121 нм (Ti) и 213,617 нм (P). Калибровочные кривые для элементов показали значительную линейность ($R^2 = 0,9999$). Перед анализом твердые образцы растворяли в 5 мл 35%-ной перекиси водорода (H_2O_2) с постепенным нагреванием от 100 до 180 $^\circ\text{C}$, избегая сильного кипячения. После полного растворения добавляли 5 мл концентрированной серной кислоты (H_2SO_4) и нагревали смесь при температуре 150–250 $^\circ\text{C}$ до обесцвечивания. Затем температуру увеличивали до 350 $^\circ\text{C}$ и раствор выпаривали до появления густых паров H_2SO_4 . После охлаждения остаток растворяли и доводили до метки в мерной колбе объемом 50 мл.

Синтез Ti-комплекса с DL-миндальной кислотой. Согласно ранее опубликованной методике [40] 0,41 г (8,5 ммоль) порошка титана диспергировали в 5 мл NH_4OH (25 %), затем добавляли 40 мл перекиси водорода (37 %) для растворения металла, контролируя температуру смеси в диапазоне 5–10 $^\circ\text{C}$. Полученный светло-желтый раствор пероксокомплекса смешивали с раствором DL-миндальной кислоты (2,6 г, 17 ммоль) в 5 мл воды. Полученный водный раствор выпаривали при пониженном давлении на ротормном испарителе при 30–40 $^\circ\text{C}$, получая титановый комплекс в виде светло-желтого порошка.

Синтез микроструктурированного фосфата титана гидротермальным методом. Раствор комплекса титана с миндальной кислотой (0,69 г, 1,66 ммоль) в 20 мл воды помещали в тефлоно-

Потенциметрическое определение конверсии адипиновой кислоты

Реакционная смесь была количественно перенесена в мерную пробирку и доведена до 5 мл метанолом. Катализатор отделяли центрифугированием, после чего отбирали аликвоту в 1 мл, которую разбавляли до 30 мл и титровали потенциметрически с помощью раствора КОН (0,1 моль/л) в изопропиловом спирте в присутствии рН-электрода для неводных сред. Степень конверсии адипиновой кислоты рассчитывали по формуле

$$ACD, \% = \frac{2-n \times 10^3}{2} \times 100 \%,$$

где 2 – исходное количество карбоксильных групп (ммоль),

$$n \times 10^3, \text{ ммоль} = 5 \times C(\text{KOH}) \times f \times V(\text{KOH})_{\text{экв}},$$

где 5 – объем пробы (мл), $C(\text{KOH})$ – концентрация титранта (моль/л), $V(\text{KOH})_{\text{экв}}$ – объем раствора КОН в точке эквивалентности (мл), $f = 0,769$ – поправочный коэффициент, определенный при титровании 0,1 моль/л водного раствора гидрофталата калия.

Обсуждение результатов

Описание катализаторов

Продукты гидротермального синтеза фосфата титана, как потенциального катализатора реакции этерификации, демонстрируют три типа морфологии в зависимости от продолжительности времени синтеза, температуры и исходного соотношения реагентов: водорастворимого комплекса и фосфорной кислоты. При малом времени выдержки, относительно низком содержании фосфорной кислоты и низкой температуре формируется аморфный осадок (TiP). СЭМ-микрофотография продукта TiP не показала отчетливых структурных особенностей и представляет собой изображение набора бесформенных агрегатов (рис. 1а). Рентгенограмма продукта показывает аморфное гало, без видимых рефлексов. Важно отметить, что при более низких концентрациях фосфорной кислоты (ФК) осадка не образуется.

Микросферы фосфата титана представлены двумя типоразмерами частиц (рис. 1а), которые формируются в широком диапазоне параметров, и при строгом контроле условий, приобретают правильную форму с узким распределением по размерам. Их структура представляет собой сферически упорядоченные агрегаты микрочешуек. Продолжительный синтез (≥ 48 ч) приводит к рекристаллизации микросфер в термодинамически стабильные микростержни TiP_R (рис. 1а). ЭДС-анализ подтверждает равномерное распределение элементов Ti, P и O (рис. 1б). Рентгенофазовый анализ выявил эволюцию состава от аморфного TiP (4 ч) через двухфазную систему $\text{Ti}(\text{HPO}_4)_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O} / \text{Ti}_6\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})_3(\text{PO}_4)_7 \cdot (\text{H}_3\text{O})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (12 ч) до монокристаллической фазы $\text{Ti}_6\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})_3(\text{PO}_4)_7 \cdot (\text{H}_3\text{O})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (≥ 48 ч) (рис. 1в). Очевидно, увеличение степени кристалличности образцов по мере увеличения времени гидротермальной обработки.

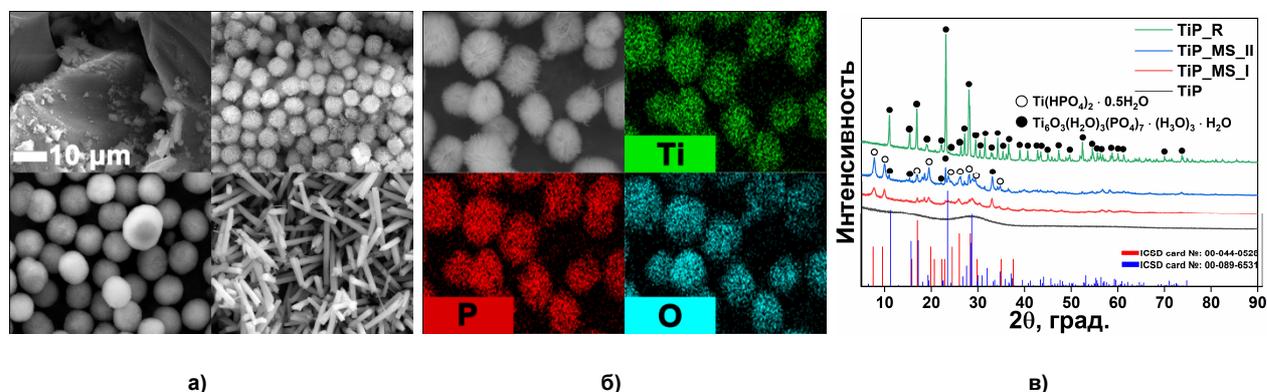


Рис. 1. SEM-изображения TiP, микросфер TiP_MS_I, TiP_MS_II и микростержней TiP_R (а); элементное картирование микросферических частиц TiP (б); рентгенофазовый анализ для всех исследованных типов морфологии TiP (в)

Изотермы адсорбции-десорбции азота образцов фосфата титана (рис. 2 а–г), относятся к I типу по классификации IUPAC. Исследуемые образцы характеризуется развитой микропористой структурой. Значения удельной поверхности ($S_{уд}$), рассчитанные методом БЭТ, демонстрируют значительный разброс: $S_{уд} = 62,98 \text{ м}^2/\text{г}$ для TiP, для TiP_MS_I $S_{уд} = 40,34 \text{ м}^2/\text{г}$, $S_{уд} = 34,32 \text{ м}^2/\text{г}$ для TiP_MS_II и TiP_R с $S_{уд} = 26,71 \text{ м}^2/\text{г}$. Такой широкий диапазон значений $S_{уд}$, указывает на сложную структурные измерения по мере изменения морфологии. Вместе с тем, нельзя не заметить характерное равномерное уменьшение удельной площади поверхности при переходе от аморфного состояния (TiP) в высококристаллическое (TiP_R). Относительно высокие значения удельной площади поверхности полученных образцов фосфата титана создают предпосылки для формирования на их основе гетерогенных катализаторов.

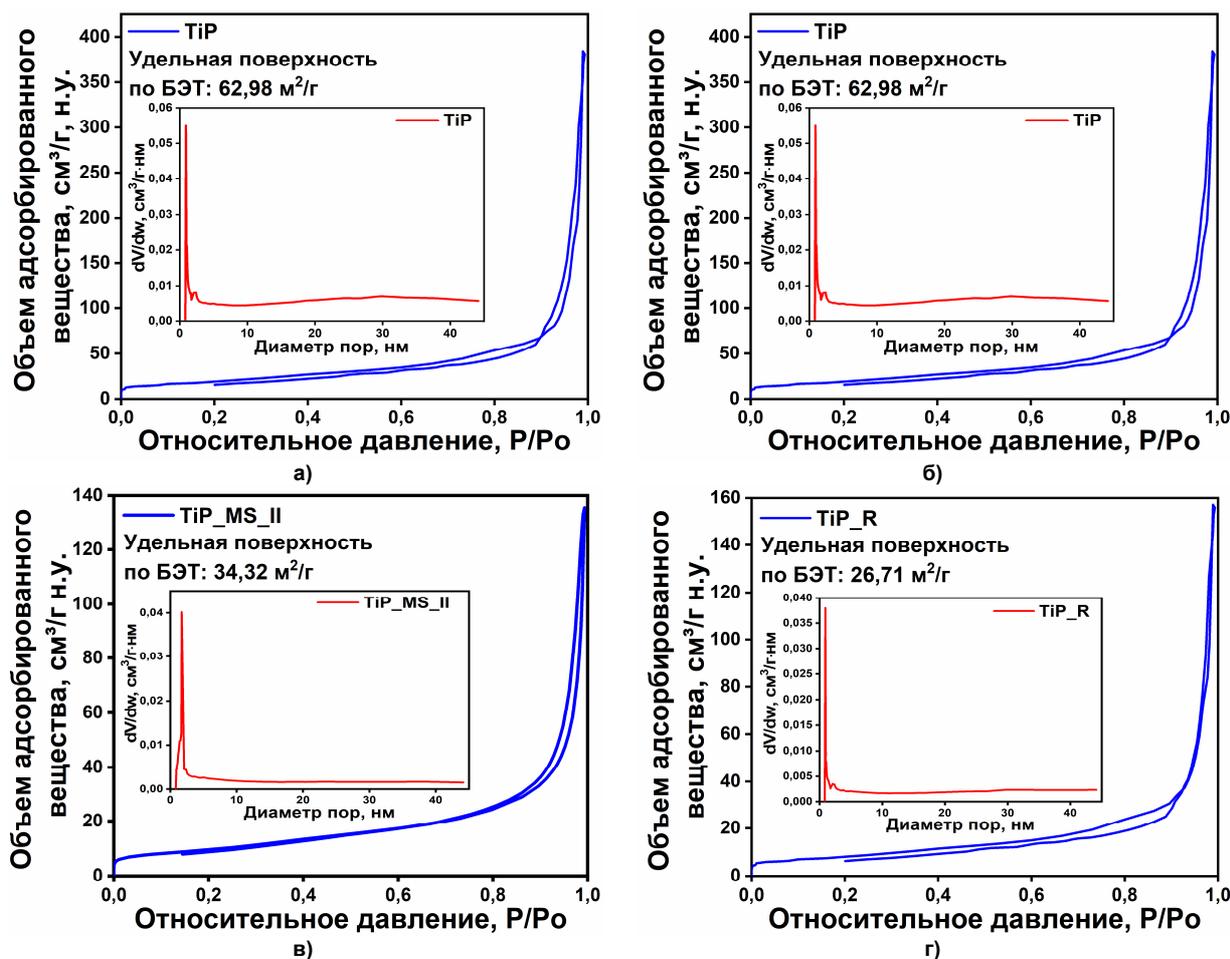


Рис. 2. Кривые изотерм адсорбции-десорбции азота для TiP (а), микросфер TiP_MS_I (б), TiP_MS_II (в) и микропорошки TiP_R (г)

Порошкообразные твердые образцы фосфата титана были проанализированы методом ТГА (рис. 3). Для всех четырех типов образцов характерны следующие термические эффекты. На первом этапе (30–200 °С) высвобождаются молекулы физически и химически адсорбированной воды, при котором потеря массы составляет $\approx 6\text{--}10\%$. На некоторых термограммах можно дифференцировать эндотермические пики, соответствующие потере обоих типов связанной воды. Стоит заметить, что потери воды обратно-пропорциональны степени кристалличности. Кроме того, данный этап не сопровождается существенными изменениями кристаллической решетки, что подтверждается данными порошковой дифрактометрии, из которых видно, что профиль дифрактограмм образцов до и после прокаливании при 200 °С не изменился (рис. 4).

Второй этап прокаливании (200–525 °С) подразумевает последовательное высвобождение молекул воды за счет конденсации гидрофосфатных групп (структурных групп $\text{PO}_3\text{-OH}$) в фосфаты или конденсация гидроксильных групп соседних атомов титана или титана-фосфора с фор-

мированием мостиковых кислородных связей. Потеря массы на данном этапе составляет $\approx 9\%$ [41–43]. К тому же на всех термограммах явно виден экзотермический пик кристаллизации фосфата титана, в узком диапазоне $760\text{--}780\text{ }^\circ\text{C}$, ранее описанный нашей группой [44].

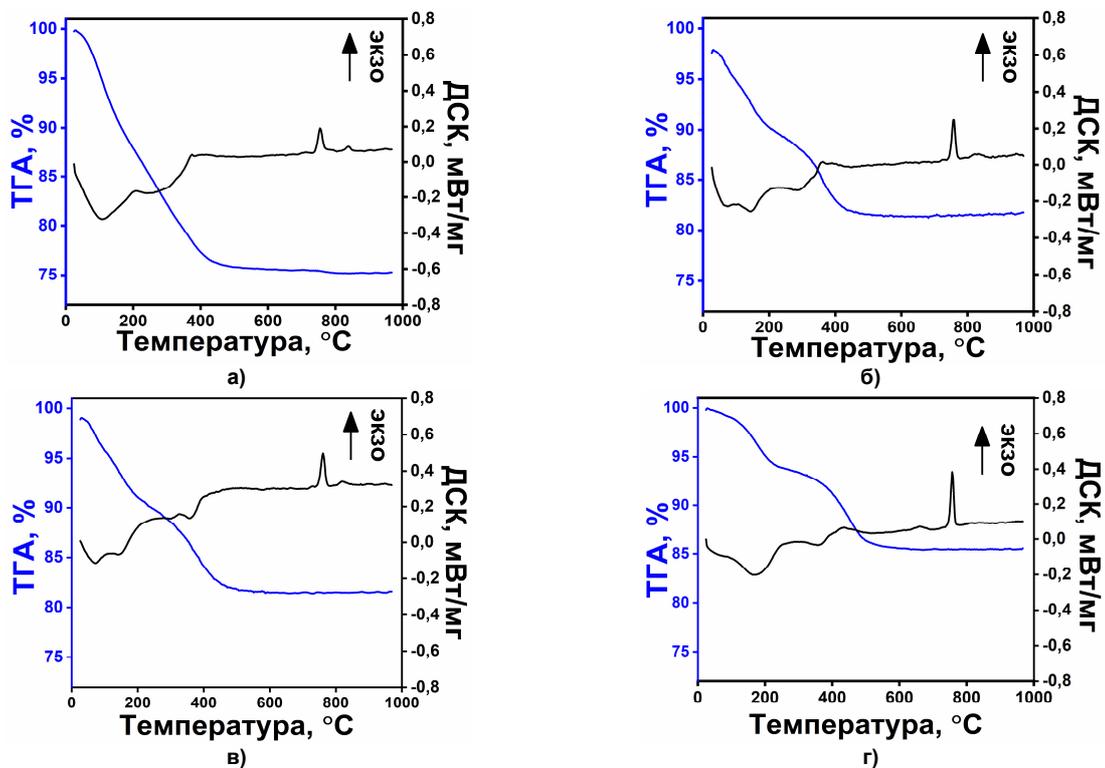


Рис. 3. Термоаналитические кривые ТГА-ДСК для TiP (а), микросфер TiP_MS_I (б), TiP_MS_II (в) и микростержней TiP_R (г)

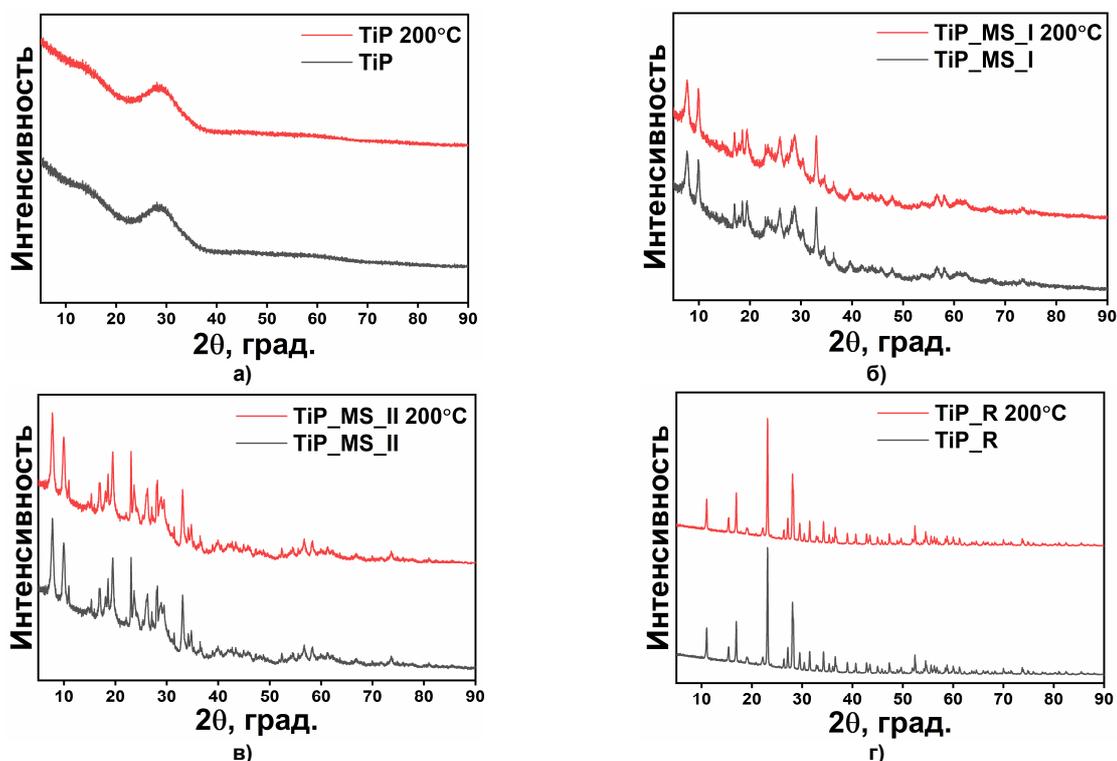


Рис. 4. Данные порошковой диффрактометрии до и после прокаливания при $200\text{ }^\circ\text{C}$ для TiP (а), микросфер TiP_MS_I (б), TiP_MS_II (в) и микростержней TiP_R (г)

Этерификация адипиновой кислоты

Структура фосфата титана представлена разупорядоченными и частично гидратированными тетраэдрическими фосфатными и октаэдрическими титанатными фрагментами в соотношении примерно 7 к 6, согласно данным порошковой дифрактометрии и данным ИСП-ОЭС. Очевидно, что наличие фосфатных групп в структуре фосфата титана создает предпосылки к наличию на поверхности материала гидро- и дигидрофосфатных групп, как потенциальных кислотных центров, что делает фосфат титана перспективным катализатором для этерификации. Опираясь на рост востребованности экологически безопасных пластификаторов, диоктиладипинат был выбран в качестве целевого продукта катализа этерификации.

Для определения каталитических свойств материалов на основе фосфата титана был выбран ряд образцов с различной морфологией. Содержащаяся в образцах вода негативно влияет на равновесие реакции этерификации, что требует предварительного нагревания для её удаления. Было проведено сопоставление температуры предварительной обработки. Температуры были выбраны с учетом данных термоанализа исходя из этапности потерь физисорбированной/хемосорбированной и кристаллогидратной/хемосорбированной воды (см. рис. 3). Первичные эксперименты по этерификации проводились по стандартной методике, приведенной в разделе **Методы**. Рассматривая полученные данные становится очевидным, что кислотной силы поверхностных гидро- и дигидрофосфатных групп, рассматриваемых в качестве потенциальных кислотных центров, оказывается недостаточно, для полной конверсии адипиновой кислоты в соответствующий эфир (табл. 2). Прокаливание при 500 °С всего ряда фосфатов титана незначительно увеличило выход этерификации. Данный опыт показывает, что Бренстедовская кислотность гидрофосфатных групп не является решающей в катализе процесса, следственно каталитическая активность определяется скорее Льюисовской кислотностью.

Таблица 2
Выход реакции этерификации с использованием в качестве катализатора прокаленных образцов с различной морфологией

Образцы	Температура прокаливания, °С	
	200	500
TiP	31,5	29,5
TiP_MS1	29,3	30,4
TiP_MS2	20,0	32,4
TiP_R	21,3	26,2

Нами был применен подход активации поверхности с помощью тионила хлористого. Этот реагент давно известен благодаря своим дегидратирующей [38] и хлорирующей способностям [39]. Он также активно используется как реагент превращающий оксидные и оксигидроксидные соединения металлов в соответствующие хлориды. Мы предполагаем, что обработка хлористым тионилем приводит к замещению экспонируемых титанатными и фосфатными фрагментами гидроксильных групп в соответствующие хлориды через известный механизм замещения SN_2 с образованием хлорсульфитных интермедиатов [45] (схема 2). Получаемые таким образом хлорированные фрагменты поверхности могут представлять собой высокорекреационные и каталитически активные центры.

Можно предположить, что хлорированный фрагмент тетракоординированного титана **A** будет обладать выраженной Льюисовской кислотностью. Во-первых, тетракоординированный титан обладает свободной d-орбиталью для взаимодействия с неподеленной парой электронов основания, во-вторых, замещение гидроксильной функции, как сильного основания на хлорид, как более слабое основание существенно усиливает кислотность металла. Мы можем предположить наличие также и дихлор- и трихлор-производных тетракоординированного титана на поверхности, тем более, что аналогичные частицы уже были постулированы при описании гетерогенного катализатора на основе комплекса полистирола и тетрахлорида титана [46]. Гексакоординированные хлорированные фрагменты титана Льюисовской кислотностью не обладают, поскольку все орбитали титана в них заполнены. Вместе с тем, они могут легко диссоциировать с образованием хлорид аниона и пентакоординированного атома титана – потенциального кислотного центра (схема 2) [47].

слороды, окружающие титан, образуют стабильную водородную связь со спиртом. Такое пространственное расположение способствует образованию тетракоординированного sp^3 -гибризованного промежуточного продукта **C** и его протонированной формы **D**, которые легко образуют стабильную эфирную группу целевого сложного эфира.

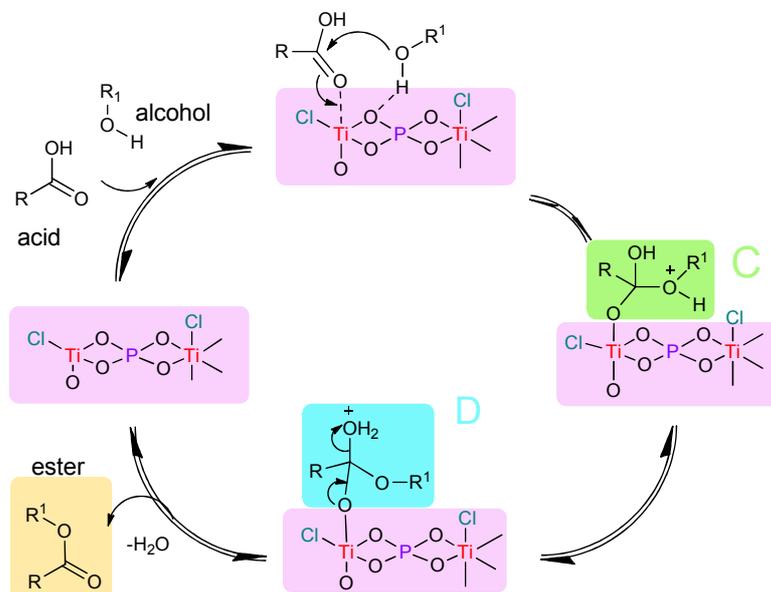


Схема 4. Катализ реакции этерификации хлорированным титаном на поверхности фосфата титана

Таким образом, наивысшую каталитическую способность проявил образец TiP, представляющий собой аморфный смешанный оксид титана-фосфора, прокаленный при $200\text{ }^\circ\text{C}$ и обработанный тионилхлоридом. Двукратная разница активности обработанного и необработанного материала стимулировала дальнейшее изучение влияния обработки тионилхлоридом для достижения максимальной активности материала. Было изучено влияние концентрации тионилхлорида, времени и нагревания при обработке на каталитическую активность фосфата титана (рис. 5).

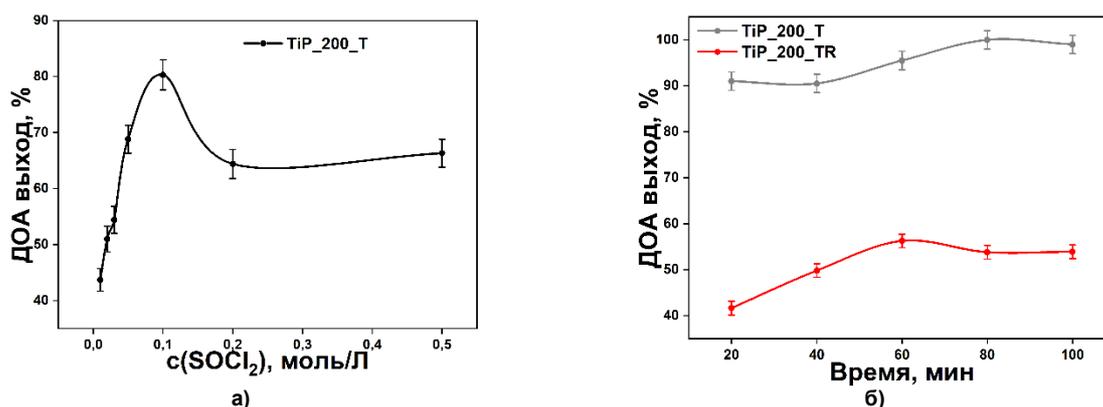


Рис. 5. Графики оптимизации условий обработки тионилхлоридом: а) концентрации тионилхлорида при комнатной температуре, б) времени обработки при комнатной температуре TiP_200_T и нагревании при $60\text{ }^\circ\text{C}$ TiP_200_TR

Лучшие результаты этерификации были достигнуты при применении раствора SOCl_2 с концентрацией $0,1$ моль/л. Как видно из графика, дальнейшее увеличение концентрации тионилхлорида приводит к снижению выхода реакции. Зависимость от времени обработки показывает оптимальную точку на 60 минутах. Однако, при сопоставлении катализаторов после обработки при комнатной температуре и нагревании, наблюдается существенное снижение эффективности материала, обработанного при нагревании, что, как и снижение эффективности при высоких концентрациях тионилхлорида, может быть объяснено вымыванием титана с поверхности катализа-

тора в виде $TiCl_4$. Тем более, что аналогичный пример вымывания был опубликован ранее [48]. Факт снижения активности при вымывании металла потенциально указывает на его ключевую роль в катализе этерификации [49]. Потенциометрическое титрование раствором азотнокислого серебра образца, тионилированного по оптимизированной методике, показало удельное содержание хлоридов в количестве 0,34 ммоль на грамм катализатора.

Оценка влияния обработки $SOCl_2$ потребовала дополнительного исследования путем оценки кислотных свойств оптимального катализатора. Общее количество кислотных центров было оценено методом потенциометрического титрования *n*-бутиламином в ацетонитриле. Начальный потенциал кривой титрования при потенциометрическом титровании характеризует кислотную силу титруемого материала, а выход кривой титрования на плато указывает на заполнение всех кислотных участков основанием, независимо от их типа и концентрации [50–52]. Оказалось, кислотность материала обработанного тионилхлоридом существенно выше (327,3 мВ), чем у необработанного материала (282,9 мВ).

Вместе с тем, общее количество кислотных центров при обработке тионилхлоридом убывает: 1,41 против 1,83 мг-экв/г. Скорее всего, при обработке материала $SOCl_2$, происходит конверсия дигидрофосфатных фрагментов в соответствующие дихлорпроизводные фосфора с соответствующим превращением двух центров Бренстедовской кислотности в один центр Льюисовской кислотности. Кратное превышение кислотных центров над общим содержанием хлоридов на поверхности указывает на преобладание более слабых по силе кислотных центров в виде остаточных гидрофосфатных фрагментов, протонов, связанных с мостиковым кислородом или поверхностных пентакоординированных атомов титана [47].

Наилучший образец TiP_200_T был использован для дополнительной оптимизации условий проведения реакции этерификации (рис. 6). Найденные условия включали 15 масс. % катализатора (относительно кислоты), трехкратный избыток октанол, 4 часа проведения реакции при 100 °С.

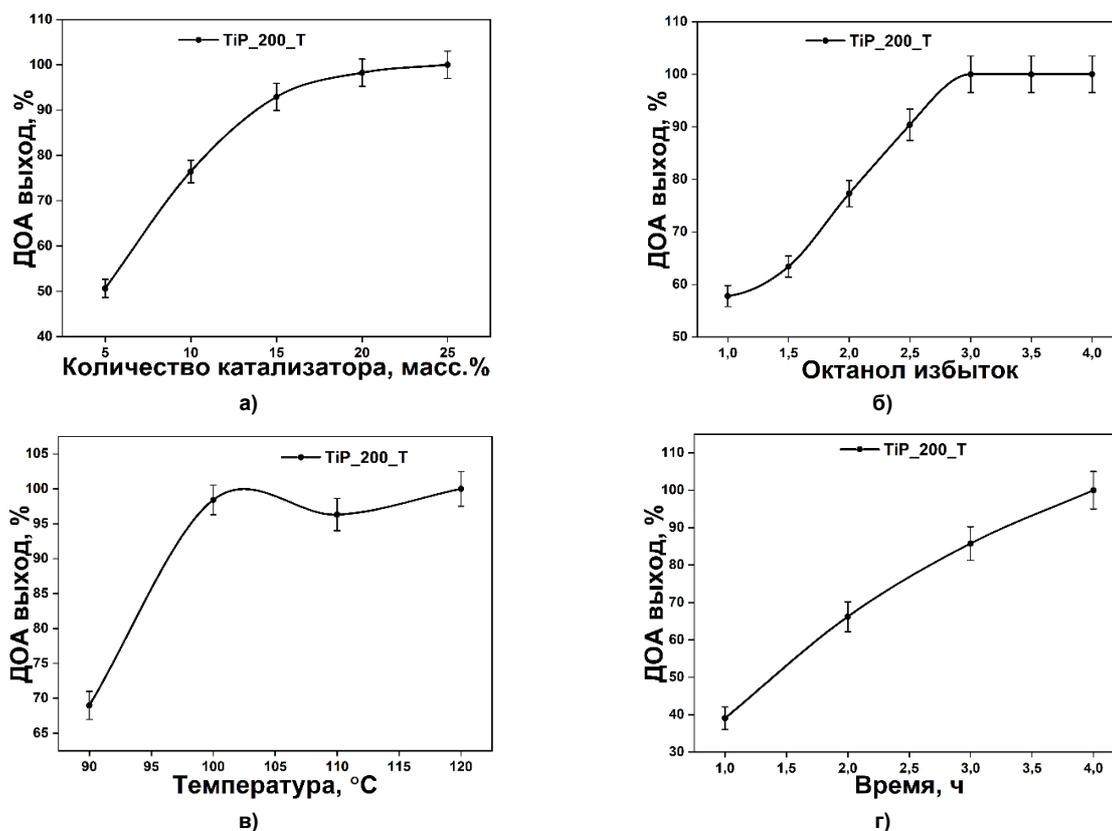


Рис. 6. Графики оптимизации этерификации: а) избыток катализатора (1 ммоль адипиновой кислоты и 4 ммоль октанол, 4 часа); б) избыток октанол (21,9 мг катализатора, 1 ммоль адипиновой кислоты, 4 часа); в) температура проведения реакции (21,9 мг катализатора, 1 ммоль адипиновой кислоты, 6 ммоль октанол, 4 часа); г) время проведения реакции (21,9 мг катализатора, 1 ммоль адипиновой кислоты, 6 ммоль октанол)

Также был проведен эксперимент по сопоставлению каталитической силы полученного фосфата титана с гетерогенными катализаторами, ранее описанными в литературе [31, 53–57]. Результаты, приведенные на рис. 7 наглядно показывают превосходство TiP_{200}T над большинством систем за исключением катионообменной смолы Dowex. Однако сравнение на более глубоком уровне показывает, что применение катионообменной смолы в синтезе пластификаторов является неудачным решением ввиду низкой термостабильности и высокой стоимости производства в сравнении с фосфатом титана.

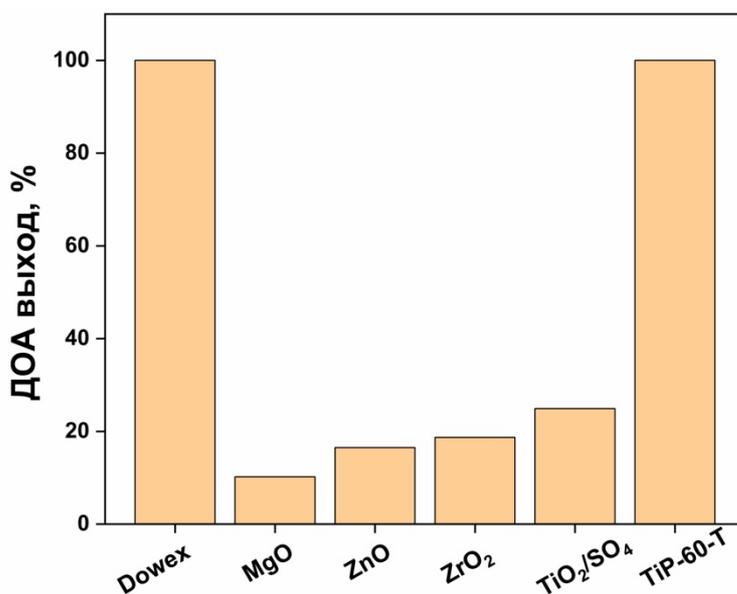


Рис. 7. Сравнение TiP_{200}T с различными каталитическими системами в оптимизированных условиях

Далее, для подтверждения эффективности разработанного материала для синтеза различных диэфиров адипиновой кислоты был расширен ряд спиртов. Степень конверсии этерификации оценивали с помощью потенциометрического титрования аликвоты реакционной смеси 0,1 моль/л раствором КОН (табл. 4). Мы можем сделать вывод, что в случае с бутанолом и изобутанолом степень конверсии карбоксильных COOH -групп была достигнута на высоком уровне – до 89 %. Реакция со спиртами с более длинной цепью (гексанол-1 и бутоксиэтанол) приводит к снижению степени конверсии (58 и 53 % соответственно). В случае изооктанола в реакции не образовывался диэфир, согласно данным ГХ-МС. Адипиновая кислота превращалась в моноэфир с конверсией в 31,8 %.

Таблица 4
Конверсия адипиновой кислоты в этерификации с различными спиртами
в присутствии катализатора TiP_{200}T в оптимизированных условиях

	Спирты	V (КОН)экв, мл	n, ммоль COOH	Конв. кисл., %
1	Гексанол-1	2,264	0,0008	58,0
2	Изооктанол	3,678	0,0014	31,8
3	Бутоксиэтанол	2,493	0,0009	53,8
4	Бутанол-1	1,3287	0,0005	75,4
5	Изо-бутанол	0,5905	0,0002	89,0

Закключение

Кинетически затрудненный процесс этерификации адипиновой кислоты октанолом решается в промышленности применением сильных кислот при повышенной температуре, что осложнено как производственными издержками, так и экологическими проблемами, связанными с утилиза-

цией кислотных отходов. Поиск гетерогенных катализаторов с выраженными кислотными свойствами рассматривается как перспективное решение. В данной работе были опробованы различные типы фосфата титана, полученные гидротермальной обработкой водорастворимого комплекса титана в присутствии фосфорной кислоты. Полученные образцы при сходстве химического состава отличались морфологическими и кристаллохимическими свойствами, которые оказали существенное влияние на катализ этерификации. Неожиданно аморфный образец оказался наилучшим как после термообработки, так и после обработки тионилхлоридом. Вероятно, это связано с существенно более высокой, по сравнению с морфологически-структурированными образцами, удельной поверхностью. Сравнение температур термообработки показало, что наличие гидроксильных групп на поверхности фосфата титана необходимо для катализируемой Бренстедовскими кислотными центрами этерификации. Также гидроксильные группы играют важную роль при тионилировании поверхности фосфата титана, так как они увеличивают вероятность замещения на хлорид-анионы и, как следствие, формирование потенциальных Льюисовских центров кислотности. Оптимизация условий тионилирования фосфата титана и ступенчатая оптимизация условий этерификации позволили получить каталитический материал, по свойствам, не уступающим ранее опубликованным кислотным катализаторам. Оптимизированная методика этерификации адипиновой кислоты с использованием разработанного катализатора была убедительно расширена на ряд иных спиртов.

Список источников

1. Wan X., Zhang Y., Li Z. et al. // Chem. Eng. J. 2025. V. 504, P. 158255. DOI: 10.1016/j.cej.2024.158255.
2. Godwin A.D. // Appl. Plast. Eng. Handb. (Second Ed.). 2017. P. 533. DOI: 10.1016/B978-0-323-39040-8.00025-0.
3. Sree C.G., Buddolla V., Kim Y.J. // Comp. Biochem. Physiol. C. Toxicol. Pharmacol. 2023. V. 263, P. 109498. DOI: 10.1016/j.cbpc.2022.109498.
4. Qadeer A., Kirsten K.L., Ajmal Z. et al. // Environ. Sci. Technol. 2022. V. 56, No. 3. P. 1482. DOI: 10.1021/acs.est.1c08365.
5. Kim S., Kim Y., Moon H.B. et al. // Sci. Total Environ. 2021. V. 765, P. 142751. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.142751.
6. Ventrice P., Ventrice D., Russo E. et al. // Environ. Toxicol. Pharmacol. 2013. V. 36, No. 1. P. 88. DOI: 10.1016/j.etap.2013.03.014.
7. EPA NE. Appendix A to 40 CFR, Part 423–126 Priority Pollutants.
8. Elsiwi B.M., Garcia-Valdez O., Erythropel H.C. et al. // ACS Sustain. Chem. Eng. 2020. V. 8, No. 33, P. 12409. DOI: 10.1021/acssuschemeng.0c02859.
9. Stuart A., McCallum M.M., Fan D. et al. // Polym. Bull. 2010. V. 65, No. 6, P. 589. DOI: 10.1007/s00289-010-0271-4.
10. Stuart A., Lecaptain D.J., Lee C.Y. et al. // Eur. Polym. J. 2013. V. 49, No. 9, P. 2785. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2013.06.023.
11. Vikhareva I.N., Aminova G.K., Mazitova A.K. // Molecules. 2021. V. 26, No. 16, P. 4833. DOI: 10.3390/molecules26164833.
12. Ledniowska K., Barteczko N., Fryczkowska B. et al. // Polymers. 2022. V. 14, No. 7, P. 1295. DOI: 10.3390/polym14071295.
13. Zhou Y., Ma R., Li H. et al. // Biocatal. Biotransformation. 2024. V. 42, No. 6, P. 713. DOI: 10.1080/10242422.2024.2336628.
14. Vahteristo K., Maury S., Laari A. et al. // Ind. Eng. Chem. Res. 2009. V. 48, No. 13, P. 6237. DOI: 10.1021/ie801920m.
15. Preparation method for cold-resistant plasticizer dioctyl sebacate. 2015.
16. Lee A., Kim B., Park C. et al. // Enzyme Microb. Technol. 2019. V. 131, P. 109340. DOI: 10.1016/j.enzmictec.2019.04.014.
17. Corrêa I.N., Silva S.S., Queiroz D.S. et al. // J. Mol. Catal. B Enzym. 2016. V. 133, P. S166. DOI: 10.1016/j.molcatb.2016.12.011.
18. Narayan R.C., Madras G. // Ind. Eng. Chem. Res. 2017. V. 56, No. 10, P. 2641. DOI: 10.1021/acs.iecr.6b04769.

19. Zhang Z., Wang X., Li Y. et al. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2022. V. 61, No. 35, P. 12931. DOI: 10.1021/acs.iecr.2c02137.
20. Xie C., Li H., Li L. et al. // *J. Hazard. Mater.* 2008. V. 151, No. 2. P. 847. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2007.11.113.
21. Vikhareva I.N., Kruchinina P., Manojlović D. // *Polymers.* 2024. V. 16, No. 23, P. 3372. DOI: 10.3390/polym16233372.
22. Barteczko N., Ledniowska K., Fryczkowska B. et al. // *Materials.* 2021. V. 14, No. 20, P. 6219. DOI: 10.3390/ma14206219.
23. Khan Z., Ahmad M., Ali S. et al. // *J. Ind. Eng. Chem.* 2021. V. 103. P. 1. DOI: 10.1016/j.jiec.2021.07.018.
24. Chen L., Xu J., Xue W. et al. // *Korean J. Chem. Eng.* 2018. V. 35, No. 1. P. 82. DOI: 10.1007/s11814-017-0276-x.
25. Kato Y., Hasumi K., Uchimoto Y. et al. // *Solid State Ionics.* 2004. V. 172, No. 1, P. 63. DOI: 10.1016/j.ssi.2004.03.012.
26. Hou X., Qi Y., Qiao X. et al. // *Korean J. Chem. Eng.* 2007. V. 24, No. 2, P. 311. DOI: 10.1007/s11814-007-5052-x.
27. Sirsam R., Hansora D., Usmani G.A. // *J. Inst. Eng. Ser. E.* 2016. V. 97, No. 2, P. 167. DOI: 10.1007/s40034-016-0078-4.
28. Barbosa S.L., Dabdoub M.J., Hurtado G.R. et al. // *Appl. Catal. A Gen.* 2006. V. 313, No. 2, P. 146. DOI: 10.1016/j.apcata.2006.07.015.
29. Kato C.N., Ogasawara T., Kondo A. et al. // *Catal. Commun.* 2017. V. 96. P. 41. DOI: 10.1016/j.catcom.2017.03.025.
30. Reddy C.R., Iyengar P., Nagendrappa G. et al. // *Catal. Letters.* 2005. V. 101, No. 1, P. 87. DOI: 10.1007/s10562-004-3754-9.
31. Al-Qaysi K., Nayebzadeh H., Saghatoleslami N. // *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* 2020. V. 30, No. 10, P. 3999. DOI: 10.1007/s10904-020-01545-2.
32. Rajabi F., Wilhelm C., Thiel W.R. // *Green Chem.* 2020. V. 22, No. 14, P. 4438. DOI: 10.1039/D0GC01354D.
33. Narkhede N., Singh S., Patel A. // *Green Chem.* 2015. V. 17, No. 1, P. 89. DOI: 10.1039/C4GC01743A.
34. Onoda H., Fujikado S., Toyama T. // *J. Adv. Ceram.* 2014. V. 3, No. 2, P. 132. DOI: 10.1007/S40145-014-0103-3.
35. Hogarth W.H.J., Muir S.S., Whittaker A.K. et al. // *Solid State Ionics.* 2007. V. 177, No. 39–40. P. 3389. DOI: 10.1016/j.ssi.2006.10.015.
36. Paul M., Pal N., Rana B.S. et al. // *Catal. Commun.* 2009. V. 10, No. 15, P. 2041. DOI: 10.1016/j.catcom.2009.07.027.
37. Lin L., Wang H., Jiang W. et al. // *Open J. Inorg. Chem.* 2013. V. 3, No. 1, P. 14. DOI: 10.4236/ojic.2013.31003.
38. Freeman J.H., Smith M.L. // *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1958. V. 7, P. 224.
39. North H.B., Hageman A.M. // *J. Am. Chem. Soc.* 1913. V. 35, No. 4, P. 352. DOI: 10.1021/ja02193a006.
40. Heintz N.S., Vorobiev D.V., Korina E.A. et al. // *Bull. South Ural State Univ. Ser. Chem.* 2021. V. 13, No. 2, P. 79. DOI: 10.14529/chem210208.
41. Wang X., Li Y., Zhang Z. et al. // *J. Mater. Chem. A.* 2014. V. 2, No. 19, P. 6718. DOI: 10.1039/C4TA00246F.
42. Ortíz-Oliveros H.B., Flores-Espinosa R.M., Ordoñez-Regil E. et al. // *Chem. Eng. J.* 2014. V. 236, P. 398. DOI: 10.1016/j.cej.2013.09.103.
43. Kandil A.T., Abdel-Aal E.A., Rahman E.A.A. et al. // *Nat. Sci.* 2017. V. 15, No. 10. P. 57. DOI: 10.7537/marsnsj151017.08.
44. Abramian A., Ivanov A., Petrov B. et al. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2025. DOI: 10.1134/S0036023624603210.
45. Ouellette R.J., Rawn J.D. // *Organic Chemistry (Second Edition).* 2018. P. 463. DOI: 10.1016/B978-0-12-812838-1.50016-5.

46. *Ran R., Fu D., Shen J. et al.* // J. Polym. Sci. A Polym. Chem. 1993. V. 31, P. 2915. DOI: 10.1002/pola.1993.080311205.
47. *Menetrey M., Markovits A., Minot C.* // Surf. Sci. 2003. V. 524, No. 1, P. 49. DOI: 10.1016/S0039-6028(02)02464-0.
48. *Sharma V., Kumar A., Singh B. et al.* // Appl. Surf. Sci. 2021. V. 540. P. 148309. DOI: 10.1016/j.apsusc.2020.148309.
49. *Wolzak L.A., van der Vlugt J.I., van den Berg K.J. et al.* // ChemCatChem. 2020. V. 12, No. 20, P. 5229. DOI: 10.1002/cctc.202000931.
50. *Yan J., Wang Z., E Y. et al.* // RSC Adv. 2019. V. 9, No. 15, P. 8404. DOI: 10.1039/C8RA10659B.
51. *Rafiee E., Joshaghani M., Eavani S. et al.* // Green Chem. 2008. V. 10, No. 9. P. 982. DOI: 10.1039/B803249A.
52. *Rafiee E., Mirnezami F.* // J. Mol. Struct. 2017. V. 1130. P. 296. DOI: 10.1016/j.molstruc.2016.10.049.
53. *Gallego-Villada L.A., Alarcón E.A., Sathicq Á.G. et al.* // React. Kinet. Mech. Catal. 2024. V. 137, No. 4. P. 2081. DOI: 10.1007/s11144-024-02657-3.
54. *Ali S., Merchant S.* // Ind. Eng. Chem. Res. 2009. V. 48. P. 2519. DOI: 10.1021/ie8006787.
55. *Chan K.-W., Tsai Y.-T., Lin H. et al.* // J. Taiwan Inst. Chem. Eng. 2010. V. 41, No. 4, P. 414. DOI: 10.1016/j.jtice.2009.12.001.
56. Пластифицирующая композиция полифункционального действия для хлорсодержащих полимеров и способ её получения: пат. RU2762325C1; заявл.ю 04.08.2020; опубл. 17.12.2021.
57. *Melchiorre M., Cucciolito M.E., Di Serio M. et al.* // ACS Sustain. Chem. Eng. 2021. V. 9, No. 17, P. 6001. DOI: 10.1021/acssuschemeng.1c01140.

Ханов Михаил Евгеньевич – аспирант, лаборант-исследователь кафедры «Экология и химическая технология», Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: khanovme@susu.ru

Абрамян Антон Дмитриевич – аспирант, лаборант-исследователь кафедры «Экология и химическая технология», Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: abramianad@susu.ru

Тарасова Наталья Михайловна – кандидат химических наук, старший научный сотрудник, НИЛ гетерогенных катализаторов этерификации дикарбоновых кислот для получения пластификаторов ПВХ, Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: tarasovanm@susu.ru

Манько Данил Андреевич – бакалавр, кафедра «Экология и химическая технология», Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: et2233mda57@susu.ru

Большаков Олег Игоревич – доктор химических наук, старший научный сотрудник научно-образовательного центра «Нанотехнологии», Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия; Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук, Москва, Россия. E-mail: bolshakovoi@susu.ru

*Статья поступила в редакцию 18 июня 2025 г.
The article was submitted 18 June 2025.*

Краткие сообщения Brief reports

Краткое сообщение
УДК 546.881.4+546.883+546.722+547.514.72
DOI: 10.14529/chem250419

БИС(ЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛ)ДИФЕРРОЦЕНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ВАНАДИЯ И ТАНТАЛА

В.В. Шарутин[✉]

Южно-Уральский университет, Челябинск, Россия

[✉] sharutin50@mail.ru

Аннотация. Взаимодействием дихлоридов ванадоцена и танталоцена с ферроцениллитием (молярное соотношение 1:2) в толуоле получены бис(циклопентадиенил)диферроценильные соединения ванадия $(C_5H_5)_2V[C_5H_4FeC_5H_5]_2$ (**1**) и тантала $(C_5H_5)_2Ta[C_5H_4FeC_5H_5]_2$ (**2**) с выходами 43 и 48 % соответственно. Черный порошок **1** (т. разл. 110 °С) и коричневые кристаллы **2** (т. разл. 138 °С), растворимые в ароматических углеводородах и полярных органических растворителях были идентифицированы методами ЭПР- ($q_i = 1,9946$, $A_i = 62,6$ для **1** и $q_i = 1,9860$, $A_i = 102,0$ для **2**), ИК-спектроскопии (480, 494, 830, 1002, 1118, 1410 cm^{-1} для **1** и 482, 496, 821, 1008, 1111, 1412 cm^{-1} для **2**) и элементным анализом. Термолиз комплексов при температуре 200 °С (3 ч) в стеклянной вакуумированной ампуле приводил к количественному образованию ферроцена и черных нелетучих пирофорных веществ, не содержащих первоначальную бисциклопентадиенильную структуру $[(C_5H_5)_2V$ и $(C_5H_5)_2Ta]$.

Ключевые слова: синтез, бис(циклопентадиенил)диферроценилванадий, бис(циклопентадиенил)диферроценилтантал, термолиз, ИК-, ЭПР-спектры

Благодарности. Благодарность Разуваеву Г.А. за помощь и совместную работу над материалами, описанными ранее в диссертации и представленными в настоящей статье.

Для цитирования: Шарутин В.В. Бис(циклопентадиенил)диферроценильные соединения ванадия и тантала // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2025. Т. 17, № 4. С. 189–192. DOI: 10.14529/chem250419

Brief report
DOI: 10.14529/chem250419

BIS(CYCLOPENTADIENYL)DIFERROCENYL COMPOUNDS OF VANADIUM AND TANTALUM

V.V. Sharutin[✉]

South Ural State University, Chelyabinsk, Russia

[✉] sharutin50@mail.ru

Abstract. In the reaction of vanadocene and tantalocene dichlorides with ferrocenyl lithium (molar ratio 1:2) in toluene, bis(cyclopentadienyl)diferrocenyl compounds of vanadium $(C_5H_5)_2V[C_5H_4FeC_5H_5]_2$ (**1**) and tantalum $(C_5H_5)_2Ta[C_5H_4FeC_5H_5]_2$ (**2**) were obtained, yielding 43% and 48%, respectively. Black powder **1** (diff. mp 110°C) and brown crystals **2** (diff. mp 138°C), soluble in aromatic hydrocarbons and polar organic solvents, were identified by EPR ($q_i = 1.9946$, $A_i = 62.6$ for **1** and $q_i = 1.9860$, $A_i = 102.0$ for **2**), IR spectroscopy (480, 494, 830, 1002, 1118, 1410 cm^{-1} for **1** and 482, 496, 821, 1008, 1111, 1412 cm^{-1} for **2**) and elemental analysis. Thermolysis of the complexes at 200°C (3 h) in a glass evacuated ampoule led to formation of ferrocene and black non-volatile pyrophoric substances that did not contain the original bis-cyclopentadienyl structure $[(C_5H_5)_2V$ and $(C_5H_5)_2Ta]$.

© Шарутин В.В., 2025.

Keywords: synthesis, *bis*(cyclopentadienyl)diferrocenylvanadium, *bis*(cyclopentadienyl)diferrocenyltantalum, thermolysis, IR, EPR spectra

Acknowledgments. Thanks to Razuvaev G.A. for assistance and collaboration on the materials described earlier in the dissertation and presented in this article.

For citation: Sharutin V.V. *Bis*(cyclopentadienyl)diferrocenyl compounds of vanadium and tantalum. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chem.* 2025;17(4):189–192. (In Russ.) DOI: 10.14529/chem250419

Введение

Методы получения и особенности строения ферроценильных соединений металлов описаны в литературе [1–15]. Отметим, что для переходных металлов IV и V групп известно весьма ограниченное число ферроценильных производных [16–20]. В настоящей работе опубликованы материалы, описанные ранее в диссертации [17].

Экспериментальная часть

Получение целевых соединений лития, ванадия и тантала проводили в атмосфере очищенного аргона или в вакууме. В работе использовали сухие, освобожденные от кислорода растворители. ИК-спектры соединений **1** и **2** записывали на ИК-спектрометре UR-20 в таблетках KBr. ЭПР-спектры на спектрометре РЭ 1301.

Синтез ферроцениллития [17]. К раствору 20 г (108 ммоль) ферроцена в растворе эфира и тетрагидрофурана (100 и 50 мл соответственно) прибавляли раствор *n*-бутиллития, полученного из 5,5 г (0,794 ммоль) лития, 35 мл (312 ммоль) хлористого бутила и 200 мл гексана. Полученную смесь кипятили с обратным холодильником 3 часа, затем отгоняли 120 мл растворителя и охлаждали до комнатной температуры. Выпавшие красно-оранжевые кристаллы фильтровали, промывали гексаном для полного удаления следов ферроцена и сушили в вакууме. Получили 6,0 г (29 %) ферроцениллития. Найдено, %: С 61,77; Н 4,50; Li 3,58. C₁₀H₉FeLi. Вычислено, %: С 62,57; Н 4,69; Li 3,62.

Синтез *bis*(циклопентадиенил)диферроценилванадия (**1**).

К охлажденной до –70 °С смеси 2,52 г (10 ммоль) дихлорида ванадоцена и 50 мл толуола прибавляли 3,84 г (20 ммоль) кристаллического ферроцениллития. После часового перемешивания температуру реакционной смеси повышали до комнатной и перемешивали еще 1 час, затем раствор фильтровали, остаток экстрагировали толуолом и концентрировали экстракт до объема 10 мл. По охлаждении реакционной смеси до –70 °С выпадали черные кристаллы **1** (2,3 г, 43 %) с т. разл. 110 °С. Найдено, %: С 65,11; Н 4,86; Fe 20,00. C₃₀H₂₈Fe₂V. Вычислено, %: С 65,33; Н 5,08; Fe 20,33. ИК-спектр, ν, см⁻¹: 480, 494, 830, 1002, 1118, 1410. ЭПР-спектр: q_i = 1,9946, A_i = 62,6 (толуол).

Синтез *bis*(циклопентадиенил)диферроценилтантала (2**).** Получали аналогично. Коричневые кристаллы **2** (21 %), т. разл. 138 °С. Найдено, %: С 52,08; Н 4,41; Fe 16,27. C₃₀H₂₈Fe₂Ta. Вычислено, %: С 52,86; Н 4,11; Fe 16,44. ИК-спектр, ν, см⁻¹: 482, 496, 821, 1008, 1111, 1412. ЭПР-спектр: q_i = 1,9860, A_i = 102,0 (толуол).

Обсуждение результатов

Лабильность сполна алкильных соединений переходных металлов IV–V групп и существование их термически устойчивых бисциклопентадиенильных производных, таких как (C₅H₅)₂MAlk₂ (M = Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta) позволили сделать предположение об их еще более стабильных диферроценилметаллоценильных соединениях, в которых пространственное экранирование центрального атома металла максимально и стабилизация системы высока. Такие соединения были получены нами из дихлоридов металлоценов и ферроцениллития [17–20], а *bis*(циклопентадиенил)диферроценилтитан был еще и структурно охарактеризован [17].



Подобные соединения ванадия и тантала также были синтезированы по указанной схеме.

Известно, что укорочение σ -связей Ti–C в бис(циклопентадиенил)диферроценилтитане [17], вызванное делокализацией электронной плотности с ферроценильных лигандов на электроноакцепторный атом титана, впервые предложенную при рассмотрении ИК- и УФ-спектров ферроценильных комплексов титана, циркония и гафния [17–19], предполагает подобную стабилизацию σ -связей M–C в аналогичных изоструктурных комплексах ванадия, ниобия [20], тантала и их термическую стабильность. Близкие по величине значения констант спин-спинового взаимодействия сигналов ЭПР для диметильного $\{(C_5H_5)_2VMe_2 (q_i = 1,9921, A_i = 62,8) [21]\}$ и диферроценильного $(C_5H_5)_2V[C_5H_4FeC_5H_5]_2$ производных свидетельствуют о весьма сходной степени делокализации электронной плотности неспаренного электрона на σ -связанных метильных и ферроценильных лигандах.

Высокая стабильность и летучесть бисциклопентадиенилдиферроценильных производных переходных металлов позволили вплотную подойти к вопросам их практического использования. Так, в работе [22] показано, что термическое разложение бис(циклопентадиенил)диферроценилтитана в вакууме приводит к образованию пленок металлического титана, которые обладают рядом ценных свойств [23]. Результаты электронографических исследований подтвердили существование поверхностного слоя титана, кристаллизующегося в гексагональной решетке с $a = 2,950$ и $c = 4,686$. Отсутствие карбидной фазы в пленках титана можно объяснить способностью ферроцена и его производных адсорбироваться на поверхности образующейся пленки, вытесняя при этом с поверхности подложки продукты термораспада, которые, реагируя с металлической пленкой, приводят к образованию карбидов.

Продолжением работы являлось исследование термолиза производных **1** и **2** с помощью дифференциально-термического анализа (ДТА). Диаграммы ДТА соединений содержали по одному экзотермическому пику, причем температурные интервалы разложения аналогичных ферроценильных производных мало отличались от наблюдаемых для комплексов **1** и **2**. Найдено, что основными продуктами их термораспада являлись ферроцен и нелетучие пирофорные вещества черного цвета, образование которых предполагает иную схему термолиза, чем для производного титана.

Выводы

Таким образом, взаимодействием дихлоридов ванадоцена и танталоцена с ферроцениллитием (мольное соотношение 1:2) в толуоле с выходами 43 и 48 % получены диферроценилванадоцен и диферроценилтанталоцен соответственно, строение которых доказано спектральными методами и элементным анализом. Термолиз комплексов **1** и **2** в вакуумированных стеклянных ампулах приводит к образованию ферроцена и нелетучих пирофорных веществ черного цвета.

Список источников

1. Несмеянов А.Н., Первалова Э.Г., Головня Р.В., Несмеянова О.А. // Докл. АН СССР. 1954. Т. 97. С. 459. EDN: UOCLMT
2. Несмеянов А.Н., Баукова Т.В., Грандберг К.И. // Изв. АН СССР, сер. хим. 1967. № 8, С. 1867. EDN: XGMWST
3. Nesmeyanov A.N., Anisimov K.N., Valueva E.P. // Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci. 1962. V. 11, No. 9. P. 1599.
4. Несмеянов А.Н., Толстая Т.П., Корольков В.В., Яркевич А.Н. // Докл. АН СССР. 1975. Т. 221, № 6. С. 1337. EDN: UCADEP
5. Несмеянов А.Н., Сазонова В.А., Сазонова Н.С. // Докл. АН СССР. 1967. Т. 176, № 3. С. 598. EDN: AXDBVR
6. Несмеянов А.Н., Леменовский Д.А., Первалова Э.Г. // Изв. АН СССР, сер. хим. 1975. № 7, С. 1667. EDN: ZZQJHN
7. Несмеянов А.Н., Первалова Э.Г., Хомик Л.И., Леонтьева Л.И. // Докл. АН СССР. 1973. Т. 209, № 4. С. 869. EDN: ZYQVDQ
8. Несмеянов А.Н., Первалова Э.Г., Леменовский Д.А. и др. // Изв. АН СССР, сер. хим. 1969. № 9, С. 2030. EDN: XCZCBN

9. Nesmeyanov A.N., Sazonova V.A., Sedova N.N. et al. // Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci. 1977. V. 26, No. 10, P. 2188.
10. Несмеянов А.Н., Сазонова В.А., Седова Н.Н. и др. // Докл. АН СССР. 1976. Т. 226. № 5. С. 1092. EDN: ZUCAVA
11. Несмеянов А.Н., Макарова Л.Г., Виноградова В.Н. // Изв. АН СССР, сер. хим. 1972. № 12, С. 2796. EDN: XGMWHB
12. Несмеянов А.Н., Толстая Т.П., Корольков В.В. // Докл. АН СССР. 1973. Т. 209, № 5. С. 1113. EDN: ZVDXRS
13. Несмеянов А.Н., Макарова Л.Г., Виноградова В.Н. // Изв. АН СССР, сер. хим. 1972. № 7, С. 1600. EDN: XDCVML
14. Nesmeyanov A.N., Vil'chevskaya V.D., Kochetkova N.S. et al. // Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci. 1963. V. 12, No. 11. P. 1892. DOI: 10.1007/BF00843820
15. Бокий Н.Г., Стручков Ю.Т., Корольков В.В., Толстая Т.П. // Коорд. химия. 1975. Т. 1, № 8. С. 1144.
16. Burger H., Kluess C. // J. Organometal. Chem. 1973. V. 56, No. 2. P. 269. DOI: 10.1016/S0022-328X(00)89975-1
17. Шарутин В.В. Ферроценильные и цимантренильные соединения металлов IV–V групп: дис. ... канд. хим. наук. Горький, 1982. 112 с.
18. Razuvaev G.A., Domrachev G.A., Sharutin V.V., Suvorova O.N. // J. Organomet. Chem. 1977. V. 141, No. 3. P. 313. DOI: 10.1016/S0022-328X(00)90854-4
19. Razuvaev G.A., Sharutin V.V. // Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry. 2015. V. 7, No. 4. P. 9. DOI: 10.14529/chem150401
20. Разуваев Г.А., Шарутин В.В., Домрачев Г.К., Суворова О.Н. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1978. № 9. С. 2177. EDN: ZXWKID
21. Razuvaev G.A., Latyaeva V.N., Vishinskaya L.I. et al. // J. Organomet. Chem. 1977. V. 129, No. 2. P. 169. DOI: 10.1016/S0022-328X(00)92487-2
22. Домрачев Г.А., Шарутин В.В., Хамылов В.К. и др. // II Всесоюзное совещание по металлоорганическим соединениям для получения металлических и окисных покрытий. Тезисы докладов. Горький. 1977. С. 42.
23. Шахно И.В., Шевцова З.Н., Федоров П.И., Коровин С.С. Химия и технология редких и рассеянных элементов. Ч. 2. М.: Высш. школа, 1976.

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 8 июля 2025 г.
The article was submitted 8 July 2025.*

ВОЗМОЖНОСТЬ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НИТРИЛОТРИМЕТИЛФОСФОНОВОЙ КИСЛОТЫ С ПЕНТАФЕНИЛСУРЬМОЙ

Е.С. Механошина✉

Южно-Уральский университет, Челябинск, Россия
✉ mexev@mail.ru

Аннотация. Пентафенилсурьма в растворе бензола не реагирует с нитрилотриметилфосфоновой кислотой. Ход реакции контролировали методом тонкослойной хроматографии, которую проводили в бензолно-гептановом растворе (1:3 объемн.), проявляя пластинку ТСХ парами иода. Нагревание (1 ч, 80 °С) реакционной смеси, содержащей в бензольном растворе пентафенилсурьму и нитрилотриметилфосфоновую кислоту, не приводило к исчезновению пятна исходной пентафенилсурьмы. После нагревания из реакционной смеси выделяли только исходные реагенты.

Ключевые слова: пентафенилсурьма, нитрилотриметилфосфоновая кислота, реакция

Для цитирования: Механошина Е.С. Возможность взаимодействия нитрилотриметилфосфоновой кислоты с пентафенилсурьмой // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2025. Т. 17, № 4. С. 193–195. DOI: 10.14529/chem250420

Brief report
DOI: 10.14529/chem250420

POSSIBILITY OF INTERACTION OF NITRILOTRIMETHYLPHOSPHONIC ACID WITH PENTAPHENYLANTIMONY

E.S. Mekhanoshina✉

South Ural State University, Chelyabinsk, Russia
✉ mexev@mail.ru

Abstract. Pentaphenylantimony in benzene solution does not react with nitrilotrimethylphosphonic acid. The reaction progress was monitored by thin-layer chromatography (TLC), which was carried out in a benzene-heptane solution (1:3 vol.), the TLC plate was developed in iodine vapor. Heating (1 h, 80°C) of the reaction mixture containing pentaphenylantimony and nitrilotrimethylphosphonic acid in a benzene solution did not lead to disappearance of the initial pentaphenylantimony spot. Moreover, after heating only the initial reagents were isolated from the reaction mixture.

Keywords: pentaphenylantimony, nitrilotrimethylphosphonic acid, reaction

For citation: Mekhanoshina E.S. Possibility of interaction of nitrilotrimethylphosphonic acid with pentaphenylantimony. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chem.* 2025;17(4):193–195. (In Russ.) DOI: 10.14529/chem250420

Введение

Известно, что пентафенилсурьма реагирует с различными органическими и неорганическими кислотами (HX) с отщеплением одного фенильного заместителя и образованием производного сурьмы общей формулы Ph_4SbX [1–3]. Такие реакции известны для галоидоводородных кислот [1, 2], карбоновых [1, 2, 4, 5] и сульфоновых кислот [6–9], фенолов [1, 2, 10–14], β -дикетонных [1, 2, 15, 16], оксимов [1, 2, 17–19] и спиртов [1, 2, 20]. В меньшей степени изучены реакции пентафенилсурьмы с полифункциональными кислотами [2, 21–25].

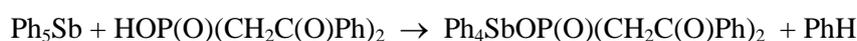
С целью продолжения изучения реакций дефенилирования пентафенилсурьмы полифункциональными кислотами изучено взаимодействие пентафенилсурьмы с нитрилотриметилфосфоновой кислотой в бензоле.

Экспериментальная часть

Синтез пентафенилсурьмы осуществляли по методике, описанной в работе [1]. В работе использовали нитрилотриметилфосфоновую кислоту производства фирмы Alfa Aesar. Тонкослойную хроматографию проводили в бензольно-гептановом растворе (1:3 объемн.), проявляя пластинку ТСХ парами иода.

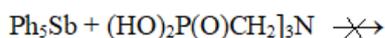
Обсуждение результатов

Известно, что реакции пентафенилсурьмы с различными неорганическими и органическими кислотами (HX) протекают с отщеплением, как правило, одного фенильного заместителя и образованием производных сурьмы общей формулы Ph_4SbX и бензола [1–3]. Полифункциональные кислоты реагируют с пентафенилсурьмой по аналогичной схеме. Так, например, продуктами реакции пентафенилсурьмы с дифенацилфосфиновой кислотой являются дифенацилфосфинат тетрафенилсурьмы и бензол [26].



Контролировать ход реакции удобно методом тонкослойной хроматографии, который позволяет определять в реакционной смеси даже следовые количества пентафенилсурьмы. Отметим, что исчезновение характерного для пентаарилсурьмы пятна в случае реакции пентафенилсурьмы с аренсульфоновыми кислотами наблюдалось через 2–5 минут после сливания исходных растворов реагентов в бензоле. Понижение кислотности кислоты способствовало увеличению времени реакции. В некоторых случаях требовалось дополнительное нагревание реакционной смеси, как, например, в случае некоторых оксимов, поэтому исследуя очередные реакции пентафенилсурьмы с другими органическими кислотами всегда добивались завершения процесса.

Однако нагревание (1 ч, 80°C) реакционной смеси, содержащей в бензольном растворе пентафенилсурьму и нитрилотриметилфосфоновую кислоту, не приводило к исчезновению пятна пентафенилсурьмы. Более того, после нагревания из реакционной смеси выделяли только исходные реагенты.



Отсутствие взаимодействия между исходными реагентами можно объяснить несколькими причинами, одной из которых являются стерические препятствия, вызванные большими объемами реагентов, а второй – присутствие в теле нитрилотриметилфосфоновой кислоты атома азота, способного фиксировать протон.

Выводы

Таким образом, пентафенилсурьма не реагирует в бензоле с нитрилотриметилфосфоновой кислотой даже при нагревании.

Список источников

1. Кочешков К.А., Сколдинов А.П., Землянский Н.Н. Методы элементоорганической химии. Сурьма, висмут. М.: Наука, 1976. 483 с.
2. Шарутин В.В., Поддельский А.И., Шарутина О.К. // Коорд. химия. 2020. Т. 46, № 10. С. 579. DOI: 10.31857/S0132344X20100011
3. Шарутин В.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2024. Т. 16, № 1. С. 5. DOI: 10.14529/chem240101
4. Шарутина О.К., Шарутин В.В., Сенчуринов В.С. и др. // Изв. РАН. Сер. хим. 1996. № 1. С. 194. EDN: XFLAUN
5. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Мельникова И.Г. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 1996. № 8. С. 2082. EDN: ZVVOAB

6. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Панова Л.П. и др. // Журн. общ. химии. 1997. Т. 67, Вып. 9. С. 1531. EDN: ZSWLYF
7. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Тарасова Т.А. и др. // Журн. общ. химии. 2000. Т. 70, № 8. С. 1311. EDN: ZTDZOY
8. Шарутин В.В., Егорова И.В., Пакурина А.П. и др. // Коорд. химия. 2007. Т. 33, № 3. С. 176. EDN: IADDTV
9. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Панова Л.П. и др. // Коорд. химия. 1997. Т. 23, № 7. С. 513. EDN: ZPNXGO
10. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Осипов П.Е. и др. // Журн. общ. химии. 1997. Т. 67, Вып. 6. С. 1035. EDN: ZSRPRQ
11. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Осипов П.Е. и др. // Журн. общ. химии. 1997. Т. 67, Вып. 9. С. 1528. EDN: ZSWLYF
12. Шарутин В. В., Шарутина О. К., Осипов П.Е. и др. // Журн. общ. химии. 2000. Т. 70, Вып. 6. С. 931. EDN: ZSMPRU
13. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Смирнова С.В. и др. // Журн. общ. химии. 2000. Т. 70, Вып. 6. С. 940. EDN: ZSMPRU
14. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Осипов П.Е. и др. // Коорд. химия. 2001. Т. 27, № 7. С. 518. EDN: ZLQECES
15. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Задачаина О.П. и др. // Журн. общ. химии. 2000. Т. 70, Вып. 5. С. 746. EDN: ZSWLUB
16. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Задачаина О.П. и др. // Журн. общ. химии. 2000. Т. 70, Вып. 10. С. 1672. EDN: LSAKZT
17. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Молокова О.В. и др. // Журн. общ. химии. 2000. Т. 70, № 12. С. 1990. EDN: BNCLQF
18. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Молокова О.В. и др. // Журн. общ. химии. 2001. Т. 71, № 8. С. 1317. EDN: ZSWLYX
19. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Молокова О.В. // Журн. неорганической химии. 2012. Т. 57, № 6. С. 902. EDN: OXXRXJ
20. Razuvaev G.A., Osanova N.A., Brilkina T.G. et al. // J. Organomet. Chem. 1975. V. 99, No. 1. P. 93. DOI: 10.1016/S0022-328X(00)86365-2
21. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Pakusina A.P. et al. // J. Organomet. Chem. 1997. V. 536, No. 1. P. 87. DOI: 10.1016/S0022-328X(96)06463-7
22. Шарутин В.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2023. Т. 15, № 1. С. 50. DOI: 10.14529/chem230105
23. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Зубарева В.В. и др. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2024. Т. 16, № 3. С. 97. DOI: 10.14529/chem240303
24. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Зубарева В.В. и др. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2024. Т. 16, № 4. С. 44. DOI: 10.14529/chem240402
25. Шарутин В.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2024. Т. 16, № 2. С. 68. DOI: 10.14529/chem240207
26. Шарутин В.В., Пакурина А.П., Смирнова С.А. и др. // Коорд. химия. 2004. Т. 30, № 6. С. 421. EDN: OWBOLR

Механошина Евгения Сергеевна – магистр кафедры теоретической и прикладной химии, Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: mexhev@mail.ru

*Статья поступила в редакцию 30 мая 2025 г.
The article was submitted 30 May 2025.*

ИНФОРМАЦИЯ ДЛЯ АВТОРОВ

Статья предоставляется в электронной и печатной форме на русском или английском языках в формате редактора MS Word версии 2000 или 2003 (*.doc или *.rtf). В текст включают все рисунки и таблицы. Файл рукописи должен содержать: УДК, название, инициалы и фамилии авторов, аннотацию на русском и английском языках (1800–2000 символов на каждом языке) и ключевые слова/словосочетания на русском и английском языках (не более 10 на каждом языке), сведения об авторах: фамилию, имя, отчество полностью, место работы полностью, должность, учёная степень и учёное звание (если есть), электронную почту всех авторов, текст рукописи. Структура статьи: **введение, экспериментальная часть** или **методика исследования, обсуждение результатов, заключение, список литературы**. Список литературы оформляется в соответствии с требованиями, указанными на сайте журнала «Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия «Химия» <https://vestnik.susu.ru/chemistry>. Для электронного ресурса указывается полный адрес источника, достаточный для поиска в интернете. **Рисунки** должны быть вставлены в файл документа MS Word. Фотографии должны иметь разрешение не менее 300 dpi и быть присланы в виде отдельных файлов, имя которых содержит фамилию первого автора и номер рисунка в статье. Электронная версия может быть передана на компакт-диске или по электронной почте. Печатная версия (с подписями **всех** соавторов), а также акт экспертизы о возможности опубликования, лицензионный договор, акт приёмки-передачи произведения и две формы согласия на обработку персональных данных автора публикаций в периодическом издании – обычной почтой или лично.

Параметры документа: **поля:** зеркальные, верхнее и нижнее – 23 мм, внутри – 22 мм, снаружи – 25 мм. **Межстрочный интервал** – одинарный. **Шрифты:** Times New Roman (для аннотации Arial), кегль 11 пт (для аннотации – 10 пт), абзацный отступ 0,7 см, без нумерации страниц. Рекомендуемый объём статьи (включая таблицы и рисунки) 5–10 страниц.

Адрес редакционной коллегии: 454080, Челябинск, проспект Ленина, 76, Южно-Уральский государственный университет, Химический факультет, корпус 1а, Рыбаковой А.В., e-mail: sharutin50@mail.ru; rybakovaav@susu.ru.

Полная версия правил подготовки рукописей находится на сайте журнала:
<http://vestnik.susu.ru/chemistry>.

Плата за публикацию не взимается.

СВЕДЕНИЯ ОБ ИЗДАНИИ

Журнал «Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия «Химия» основан в 2009 году.

Учредитель – Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Южно-Уральский государственный университет» (национальный исследовательский университет).

Главный редактор – В.В. Шарутин.

Свидетельство о регистрации ПИ № ФС 77-57404 выдано 24 марта 2014 г. Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций.

Решением Президиума Высшей аттестационной комиссии Министерства науки и высшего образования Российской Федерации журнал включен в «Перечень рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук» по следующим научным специальностям и соответствующим им отраслям науки: 1.4.1. Неорганическая химия (химические науки), 1.4.3. Органическая химия (химические науки), 1.4.4. Физическая химия (химические науки), 1.4.8. Химия элементоорганических соединений (химические науки).

Журнал включен в Реферативный журнал и Базы данных ВИНТИ. Сведения о журнале ежегодно публикуются в международной справочной системе по периодическим и продолжающимся изданиям «Ulrich's Periodicals Directory».

Подписной индекс 29414 в объединенном каталоге «Пресса России».

Периодичность выхода – 4 номера в год.

Адрес редакции: 454080, г. Челябинск, ул. С. Кривой, 79, Издательский центр ЮУрГУ, каб. 2.

Адрес издателя: 454080, г. Челябинск, проспект Ленина, 76.

ВЕСТНИК
ЮЖНО-УРАЛЬСКОГО
ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА
Серия «ХИМИЯ»
Том 17, № 4
2025

16+

Компьютерная верстка *В.Г. Харитоновой*

Издательский центр Южно-Уральского государственного университета

Подписано в печать 29.10.2025. Дата выхода в свет 10.11.2025. Формат 60×84 1/8. Печать цифровая.

Усл. печ. л. 23,25. Тираж 500 экз. Заказ 264/279. Цена свободная.

Отпечатано в типографии Издательского центра ЮУрГУ.
454080, г. Челябинск, проспект Ленина, 76.