



ISSN 2410-6593 (Print)
ISSN 2686-7575 (Online)

ТОНКИЕ ХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ

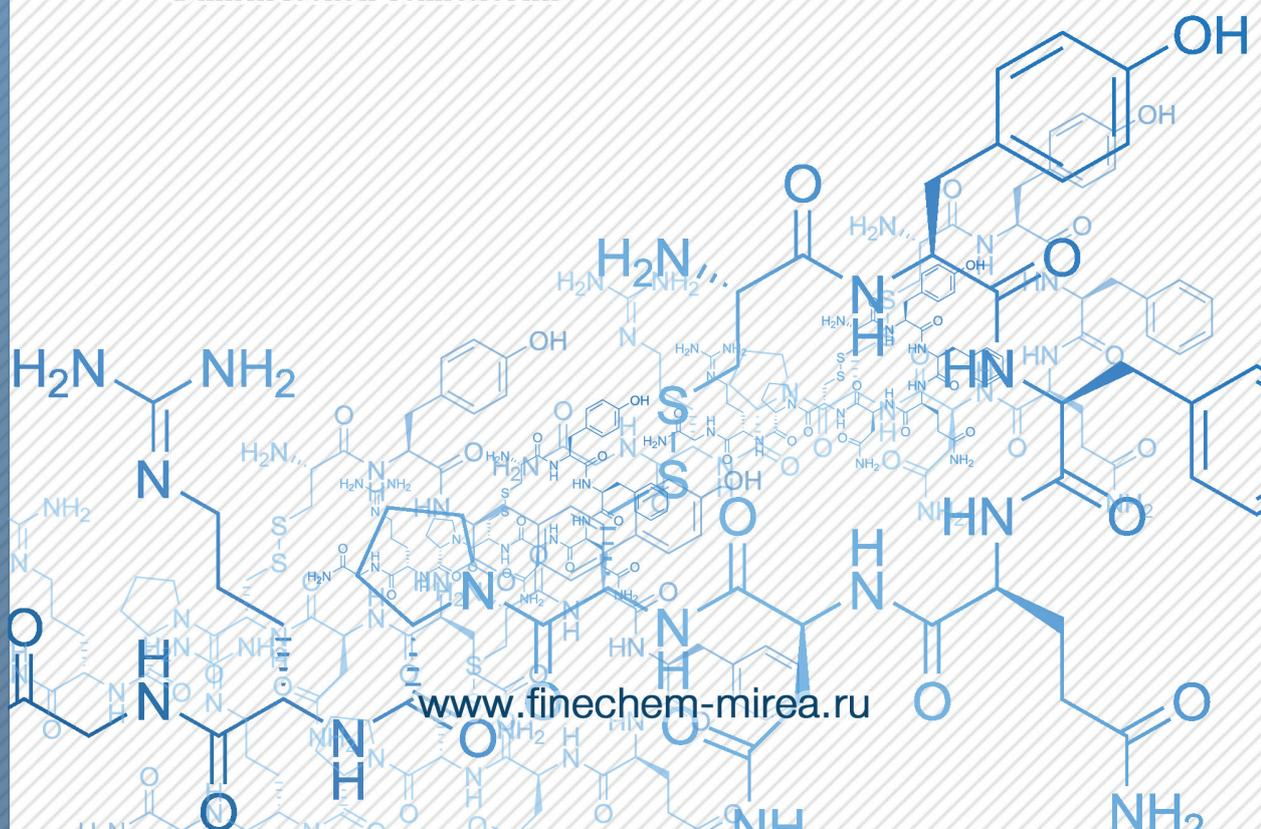
Fine Chemical Technologies

- | Теоретические основы химической технологии
- | Химия и технология органических веществ
- | Химия и технология лекарственных препаратов и биологически активных соединений
- | Биохимия и биотехнология
- | Синтез и переработка полимеров и композитов на их основе
- | Химия и технология неорганических материалов
- | Аналитические методы в химии и химической технологии
- | Математические методы и информационные системы в химической технологии

18(4)

2023

www.finechem-mirea.ru





ISSN 2410-6593 (Print)
ISSN 2686-7575 (Online)

ТОНКИЕ ХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ

Fine
Chemical
Technologies

- | Теоретические основы химической технологии
- | Химия и технология органических веществ
- | Химия и технология лекарственных препаратов и биологически активных соединений
- | Биохимия и биотехнология
- | Синтез и переработка полимеров и композитов на их основе
- | Химия и технология неорганических материалов
- | Аналитические методы в химии и химической технологии
- | Математические методы и информационные системы в химической технологии

Тонкие химические технологии =
Fine Chemical Technologies
Том 18, № 4, 2023

Tonkie Khimicheskie Tekhnologii =
Fine Chemical Technologies
Vol. 18, No. 4, 2023

<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2023-18-4>
www.finechem-mirea.ru

**Тонкие химические технологии =
Fine Chemical Technologies
2023, том 18, № 4**

Научно-технический рецензируемый журнал «Тонкие химические технологии» освещает современные достижения фундаментальных и прикладных исследований в области тонких химических технологий, включая теоретические основы химической технологии, химию и технологию лекарственных препаратов и биологически активных соединений, органических веществ и неорганических материалов, биохимию и биотехнологию, синтез и переработку полимеров и композитов на их основе, аналитические и математические методы и информационные системы в химии и химической технологии.

Учредитель и издатель

федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «МИРЭА – Российский технологический университет»
119454, РФ, Москва, пр-т Вернадского, д. 78.

Периодичность: один раз в два месяца.

Журнал основан в 2006 году. До 2015 года издавался под названием «Вестник МИТХТ» (ISSN 1819-1487).

Журнал входит в Перечень ведущих рецензируемых научных журналов ВАК РФ.

Индексируется:

SCOPUS, DOAJ, Chemical Abstracts,
РИНЦ (Science Index), RSCI,
Ulrich's International Periodicals Directory

Главный редактор:

Тимошенко Андрей Всеволодович – д.т.н., к.х.н., профессор, МИРЭА – Российский технологический университет, Москва, Российская Федерация. Scopus Author ID 56576076700, ResearcherID Y-8709-2018, <https://orcid.org/0000-0002-6511-7440>, timoshenko@mirea.ru

Заместитель главного редактора:

Фомичёв Валерий Вячеславович – д.х.н., профессор, МИРЭА – Российский технологический университет, Москва, Российская Федерация. Scopus Author ID 57196028937, <http://orcid.org/0000-0003-4840-0655>, fomichev@mirea.ru

Выпускающий редактор:

Дураков Сергей Алексеевич – к.х.н., доцент, МИРЭА – Российский технологический университет, Москва, Российская Федерация, Scopus Author ID 57194217518, ResearcherID AAS-6578-2020, <http://orcid.org/0000-0003-4842-3283>, durakov@mirea.ru

Редакция:

Зав. редакцией к.т.н. Г.Д. Середина
Научные редакторы д.х.н., проф. Т.М. Буслаева
д.х.н., проф. А.А. Ищенко
д.т.н., проф. В.Ф. Корнюшко
д.т.н., проф. А.В. Марков
д.х.н., проф. Ю.П. Мирошников
д.х.н., проф. В.А. Тверской
Компьютерная верстка Л.Г. Семерня
119571, Москва, пр. Вернадского, 86, оф. Л-119.
Тел.: +7 (499) 600-80-80 (#31288)
E-mail: seredina@mirea.ru

Регистрационный номер и дата принятия решения о регистрации СМИ: ПИ № ФС 77-74580 от 14.12.2018 г. СМИ зарегистрировано Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций (Роскомнадзор)

Индекс по Объединенному каталогу «Пресса России»: **36924**

**Tonkie Khimicheskie Tekhnologii =
Fine Chemical Technologies
2023, Vol. 18, No. 4**

The peer-reviewed scientific and technical journal Fine Chemical Technologies highlights the modern achievements of fundamental and applied research in the field of fine chemical technologies, including theoretical bases of chemical technology, chemistry and technology of medicinal compounds and biologically active substances, organic substances and inorganic materials, biochemistry and biotechnology, synthesis and processing of polymers and polymeric composites, analytical and mathematical methods and information systems in chemistry and chemical technology.

Founder and Publisher

Federal State Budget
Educational Institution of Higher Education
“MIREA – Russian Technological University”
78, Vernadskogo pr., Moscow, 119454, Russian Federation.
Publication frequency: bimonthly.
The journal was founded in 2006. The name was Vestnik MITHHT until 2015 (ISSN 1819-1487).

The journal is included into the List of peer-reviewed science press of the State Commission for Academic Degrees and Titles of the Russian Federation.

The journal is indexed:

SCOPUS, DOAJ, Chemical Abstracts, Science Index, RSCI,
Ulrich's International Periodicals Directory

Editor-in-Chief:

Andrey V. Timoshenko – Dr. Sci. (Eng.), Cand. Sci. (Chem.), Professor, MIREA – Russian Technological University, Moscow, Russian Federation. Scopus Author ID 56576076700, ResearcherID Y-8709-2018, <https://orcid.org/0000-0002-6511-7440>, timoshenko@mirea.ru

Deputy Editor-in-Chief:

Valery V. Fomichev – Dr. Sci. (Chem.), Professor, MIREA – Russian Technological University, Moscow, Russian Federation. Scopus Author ID 57196028937, <http://orcid.org/0000-0003-4840-0655>, fomichev@mirea.ru

Executive Editor:

Sergey A. Durakov – Cand. Sci. (Chem.), Associate Professor, MIREA – Russian Technological University, Moscow, Russian Federation, Scopus Author ID 57194217518, ResearcherID AAS-6578-2020, <http://orcid.org/0000-0003-4842-3283>, durakov@mirea.ru

Editorial staff:

Managing Editor Cand. Sci. (Eng.) Galina D. Seredina
Science editors Dr. Sci. (Chem.), Prof. Tatyana M. Buslaeva
Dr. Sci. (Chem.), Prof. Anatolii A. Ischenko
Dr. Sci. (Eng.), Prof. Valery F. Kornyushko
Dr. Sci. (Eng.), Prof. Anatolii V. Markov
Dr. Sci. (Chem.), Prof. Yuri P. Miroshnikov
Dr. Sci. (Chem.), Prof. Vladimir A. Tverskoy
Desktop publishing Larisa G. Semernya
86, Vernadskogo pr., Moscow, 119571, Russian Federation.
Phone: +7 (499) 600-80-80 (#31288)
E-mail: seredina@mirea.ru

The registration number ПИ № ФС 77-74580 was issued in December 14, 2018 by the Federal Service for Supervision of Communications, Information Technology, and Mass Media of Russia

The subscription index of *Pressa Rossii*: **36924**

Редакционная коллегия

Блохин Андрей Викторович – д.х.н., профессор Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь. Scopus Author ID 7101971167, ResearcherID AAF-8122-2019, <https://orcid.org/0000-0003-4778-5872>, blokhin@bsu.by.

Верёвкин Сергей Петрович – д.т.н., профессор Университета г. Росток, Росток, Германия. Scopus Author ID 7006607848, ResearcherID G-3243-2011, <https://orcid.org/0000-0002-0957-5594>, Sergey.verevkin@uni-rostock.de.

Жижин Константин Юрьевич – член-корр. Российской академии наук (РАН), д.х.н., профессор, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Российская Федерация. Scopus Author ID 6701495620, ResearcherID C-5681-2013, <http://orcid.org/0000-0002-4475-124X>, kyuzhizhin@igic.ras.ru.

Иванов Игорь Владимирович – д.х.н., профессор, МИРЭА – Российский технологический университет, Москва, Российская Федерация. Scopus Author ID 34770109800, ResearcherID I-5606-2016, <http://orcid.org/0000-0003-0543-2067>, ivanov_i@mirea.ru.

Кардона Карлос Ариэль – PhD, профессор Национального университета Колумбии, Манисалес, Колумбия. Scopus Author ID 7004278560, <http://orcid.org/0000-0002-0237-2313>, ccardonaal@unal.edu.co.

Койфман Оскар Иосифович – академик РАН, д.х.н., профессор, президент Ивановского государственного химико-технологического университета, Иваново, Российская Федерация. Scopus Author ID 6602070468, ResearcherID R-1020-2016, <http://orcid.org/0000-0002-1764-0819>, president@isuct.ru.

Крут'ко Эльвира Тихоновна – д.т.н., профессор Белорусского государственного технологического университета, Минск, Беларусь. Scopus Author ID 6602297257, ela_krutko@mail.ru.

Мирошников Анатолий Иванович – академик РАН, д.х.н., профессор, Институт биоорганической химии им. академиков М.М. Шемякина и Ю.А. Овчинникова РАН, член Президиума РАН, председатель Президиума Пушинского научного центра РАН, Москва, Российская Федерация. Scopus Author ID 7006592304, ResearcherID G-5017-2017, aiv@ibch.ru.

Музафаров Азиз Мансурович – академик РАН, д.х.н., профессор, Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Российская Федерация. Scopus Author ID 7004472780, ResearcherID G-1644-2011, <https://orcid.org/0000-0002-3050-3253>, aziz@ineos.ac.ru.

Editorial Board

Andrey V. Blokhin – Dr. Sci. (Chem.), Professor, Belarusian State University, Minsk, Belarus. Scopus Author ID 7101971167, ResearcherID AAF-8122-2019, <https://orcid.org/0000-0003-4778-5872>, blokhin@bsu.by.

Sergey P. Verevkin – Dr. Sci. (Eng.), Professor, University of Rostock, Rostock, Germany. Scopus Author ID 7006607848, ResearcherID G-3243-2011, <https://orcid.org/0000-0002-0957-5594>, Sergey.verevkin@uni-rostock.de.

Konstantin Yu. Zhizhin – Corresponding Member of the Russian Academy of Sciences (RAS), Dr. Sci. (Chem.), Professor, N.S. Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the RAS, Moscow, Russian Federation. Scopus Author ID 6701495620, ResearcherID C-5681-2013, <http://orcid.org/0000-0002-4475-124X>, kyuzhizhin@igic.ras.ru.

Igor V. Ivanov – Dr. Sci. (Chem.), Professor, MIREA – Russian Technological University, Moscow, Russian Federation. Scopus Author ID 34770109800, ResearcherID I-5606-2016, <http://orcid.org/0000-0003-0543-2067>, ivanov_i@mirea.ru.

Carlos A. Cardona – PhD (Eng.), Professor, National University of Columbia, Manizales, Colombia. Scopus Author ID 7004278560, <http://orcid.org/0000-0002-0237-2313>, ccardonaal@unal.edu.co.

Oskar I. Koifman – Academician at the RAS, Dr. Sci. (Chem.), Professor, President of the Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Ivanovo, Russian Federation. Scopus Author ID 6602070468, ResearcherID R-1020-2016, <http://orcid.org/0000-0002-1764-0819>, president@isuct.ru.

Elvira T. Krut'ko – Dr. Sci. (Eng.), Professor, Belarusian State Technological University, Minsk, Belarus. Scopus Author ID 6602297257, ela_krutko@mail.ru.

Anatolii I. Miroshnikov – Academician at the RAS, Dr. Sci. (Chem.), Professor, M.M. Shemyakin and Yu.A. Ovchinnikov Institute of Bioorganic Chemistry of the RAS, Member of the Presidium of the RAS, Chairman of the Presidium of the RAS Pushchino Research Center, Moscow, Russian Federation. Scopus Author ID 7006592304, ResearcherID G-5017-2017, aiv@ibch.ru.

Aziz M. Muzafarov – Academician at the RAS, Dr. Sci. (Chem.), Professor, A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of the RAS, Moscow, Russian Federation. Scopus Author ID 7004472780, ResearcherID G-1644-2011, <https://orcid.org/0000-0002-3050-3253>, aziz@ineos.ac.ru.

Новаков Иван Александрович – академик РАН, д.х.н., профессор, президент Волгоградского государственного технического университета, Волгоград, Российская Федерация.
Scopus Author ID 7003436556, ResearcherID I-4668-2015, <http://orcid.org/0000-0002-0980-6591>, president@vstu.ru.

Озерин Александр Никифорович – член-корр. РАН, д.х.н., профессор, Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН, Москва, Российская Федерация.
Scopus Author ID 7006188944, ResearcherID J-1866-2018, <https://orcid.org/0000-0001-7505-6090>, ozerin@ispm.ru.

Пакканен Тапани – PhD, профессор, Департамент химии, Университет Восточной Финляндии, Йоенсуу, Финляндия.
Scopus Author ID 7102310323, tapani.pakkanen@uef.fi.

Помбейро Армандо – академик Академии наук Лиссабона, PhD, профессор, президент Центра структурной химии Высшего технического института университета Лиссабона, Португалия.
Scopus Author ID 7006067269, ResearcherID I-5945-2012, <https://orcid.org/0000-0001-8323-888X>, pombeiro@ist.utl.pt.

Пышный Дмитрий Владимирович – член-корр. РАН, д.х.н., профессор, Институт химической биологии и фундаментальной медицины Сибирского отделения РАН, Новосибирск, Российская Федерация.
Scopus Author ID 7006677629, ResearcherID F-4729-2013, <https://orcid.org/0000-0002-2587-3719>, pyshnyi@niboch.nsc.ru.

Сигов Александр Сергеевич – академик РАН, д.ф.-м.н., профессор, президент МИРЭА – Российского технологического университета, Москва, Российская Федерация.
Scopus Author ID 35557510600, ResearcherID L-4103-2017, sigov@mirea.ru.

Тойкка Александр Матвеевич – д.х.н., профессор, Институт химии, Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Российская Федерация.
Scopus Author ID 6603464176, Researcher ID A-5698-2010, <http://orcid.org/0000-0002-1863-5528>, a.toikka@spbu.ru.

Трохимчук Анджей – д.х.н., профессор, Химический факультет Вроцлавского политехнического университета, Вроцлав, Польша.
Scopus Author ID 7003604847, andrzej.trochimczuk@pwr.edu.pl.

Тсivadze Аслан Юсупович – академик РАН, д.х.н., профессор, Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Российская Федерация.
Scopus Author ID 7004245066, ResearcherID G-7422-2014, tsiv@phyche.ac.ru.

Ivan A. Novakov – Academician at the RAS, Dr. Sci. (Chem.), Professor, President of the Volgograd State Technical University, Volgograd, Russian Federation.
Scopus Author ID 7003436556, ResearcherID I-4668-2015, <http://orcid.org/0000-0002-0980-6591>, president@vstu.ru.

Alexander N. Ozerin – Corresponding Member of the RAS, Dr. Sci. (Chem.), Professor, Enikolopov Institute of Synthetic Polymeric Materials of the RAS, Moscow, Russian Federation.
Scopus Author ID 7006188944, ResearcherID J-1866-2018, <https://orcid.org/0000-0001-7505-6090>, ozerin@ispm.ru.

Tapani A. Pakkanen – PhD, Professor, Department of Chemistry, University of Eastern Finland, Joensuu, Finland.
Scopus Author ID 7102310323, tapani.pakkanen@uef.fi.

Armando J.L. Pombeiro – Academician at the Academy of Sciences of Lisbon, PhD, Professor, President of the Center for Structural Chemistry of the Higher Technical Institute of the University of Lisbon, Lisbon, Portugal.
Scopus Author ID 7006067269, ResearcherID I-5945-2012, <https://orcid.org/0000-0001-8323-888X>, pombeiro@ist.utl.pt.

Dmitrii V. Pyshnyi – Corresponding Member of the RAS, Dr. Sci. (Chem.), Professor, Institute of Chemical Biology and Fundamental Medicine, Siberian Branch of the RAS, Novosibirsk, Russian Federation.
Scopus Author ID 7006677629, ResearcherID F-4729-2013, <https://orcid.org/0000-0002-2587-3719>, pyshnyi@niboch.nsc.ru.

Alexander S. Sigov – Academician at the RAS, Dr. Sci. (Phys. and Math.), Professor, President of MIREA – Russian Technological University, Moscow, Russian Federation.
Scopus Author ID 35557510600, ResearcherID L-4103-2017, sigov@mirea.ru.

Alexander M. Toikka – Dr. Sci. (Chem.), Professor, Institute of Chemistry, Saint Petersburg State University, St. Petersburg, Russian Federation.
Scopus Author ID 6603464176, ResearcherID A-5698-2010, <http://orcid.org/0000-0002-1863-5528>, a.toikka@spbu.ru.

Andrzej W. Trochimczuk – Dr. Sci. (Chem.), Professor, Faculty of Chemistry, Wrocław University of Science and Technology, Wrocław, Poland.
Scopus Author ID 7003604847, andrzej.trochimczuk@pwr.edu.pl.

Aslan Yu. Tsivadze – Academician at the RAS, Dr. Sci. (Chem.), Professor, A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of the RAS, Moscow, Russian Federation.
Scopus Author ID 7004245066, ResearcherID G-7422-2014, tsiv@phyche.ac.ru.

СОДЕРЖАНИЕ

CONTENTS

Страницы истории

Грашкина А.В., Флид В.Р.
Кафедра физической химии
Института тонких химических технологий
имени М.В. Ломоносова РТУ МИРЭА:
От истоков до наших дней **287**

Pages of History

Grashkina A.V., Flid V.R.
Department of Physical Chemistry
in M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical
Technologies at the RTU MIREA:
From the beginning to the present

**Теоретические основы
химической технологии**

Боженко К.В.
О некоторых этапах развития
квантовой химии в России
и на кафедре физической химии
им. Я.К. Сыркина ИТХТ
им. М.В. Ломоносова **298**

**Theoretical Bases
of Chemical Technology**

Bozhenko K.V.
Regarding certain stages of the development
of quantum chemistry in Russia: Experience from
the Ya.K. Syrkin Department of Physical Chemistry
of the M.V. Lomonosov Institute
of Fine Chemical Technologies

Федорова А.А., Лефедова О.В., Шлыков С.А.
Структура молекулы 2-нитро-2'-
гидрокси-5'-метилазобензола: Теоретическое
и спектральное исследование **315**

Fedorova A.A., Lefedova O.V., Shlykov S.A.
Structure of 2-nitro-2'-hydroxy-5'-
methylazobenzene: Theoretical
and spectroscopic study

**Химия и технология
органических веществ**

*Шмидт А.Ф., Курохтина А.А., Ларина Е.В.,
Лагода Н.А.*

Анализ фазовых траекторий реакций
в исследованиях эволюции функциониру-
ющих каталитических систем

328

**Chemistry and Technology
of Organic Substances**

*Schmidt A.F., Kurokhtina A.A., Larina E.V.,
Lagoda N.A.*

Analysis of phase trajectories
for studying the operational evolution
of catalytic systems

*Афинеевский А.В., Прозоров Д.А., Осадчая Т.Ю.,
Гордина Н.Е.*

Влияние адсорбционно-каталитической
деформации и частичной дезактивации
на определение абсолютной активности
катализатора жидкофазного гидрирования

341

*Afineevskii A.V., Prozorov D.A., Osadchaya T.Yu.,
Gordina N.E.*

Effect of adsorption-catalytic deformation
and partial deactivation on the determination
of the absolute activity of a liquid phase
hydrogenation catalyst

*Дураков С.А., Егиазарян К.Т., Шамсиев Р.С.,
Флид В.Р.*

Палладий-катализируемое аллилирование
норборнадиена: Экспериментальные
и квантово-химические исследования

355

*Durakov S.A., Egiazaryan K.T., Shamsiev R.S.,
Flid V.R.*

Palladium-catalyzed allylation
of norbornadiene: Experimental
and quantum chemical research

**Химия и технология лекарственных
препаратов и биологически
активных соединений**

*Мусин А.И., Борисова Ю.Г., Джумаев Ш.Ш.,
Хуснутдинова Н.С., Раскильдина Г.З.,
Султанова Р.М., Злотский С.С.*

Синтез и биологическая активность производных
5-ацетил- и 5-оксиалкил-1,3-диоксанов

381

**Chemistry and Technology
of Medicinal Compounds
and Biologically Active Substances**

*Musin A.I., Borisova Yu.G., Dzhumaev Sh.Sh.,
Khusnutdinova N.S., Raskil'dina G.Z.,
Sultanova R.M., Zlotskii S.S.*

Synthesis and biological activity of 5-acetyl-
and 5-hydroxyalkyl-1,3-dioxane derivatives

**Аналитические методы в химии
и химической технологии**

*Козлов А.А., Аксенов А.С., Дворецкий В.А.,
Флид В.Р.*

Химические сенсоры на основе фотонных
коллоидных кристаллов

392

**Analytical Methods in Chemistry
and Chemical Technology**

*Kozlov A.A., Aksenov A.S., Dvoretzky V.A.,
Flid V.R.*

Chemical sensors based on photonic
colloidal crystals

СТРАНИЦЫ ИСТОРИИ

PAGES OF HISTORY

ISSN 2410-6593 (Print), ISSN 2686-7575 (Online)

<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2023-18-4-287-297>



УДК 378.096

ОБЗОРНАЯ СТАТЬЯ

**Кафедра физической химии Института тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова РТУ МИРЭА:
От истоков до наших дней**

К 120-летию кафедры

А.В. Грашкина, В.Р. Флид✉

МИРЭА – Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова), Москва, 119571 Россия

✉ Автор для переписки, e-mail: vitaly-flid@yandex.ru

Аннотация

Цели. Рассмотрение предпосылок возникновения физико-химического направления на рубеже XIX–XX веков. Оценка вклада кафедры физической химии им. Я.К. Сыркина Института тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова в развитие основных направлений химической науки.

Результаты. Освещена историческая ретроспектива возникновения кафедры физической химии в начале XX века. Приведены основные направления ее функционирования на протяжении 120 лет.

Выводы. Кафедра внесла значительный вклад в формирование физико-химического мышления специалистов в различных направлениях химической науки и химических технологий. На протяжении всей своей педагогической и научной деятельности кафедра сохраняет и преумножает вектор развития, базирующийся на единстве теории и практики, заложенный ее основателями. Показана определяющая роль фундаментальных исследований при разработке новых технологий.

Ключевые слова: физическая химия, термодинамика, кинетика, катализ, теория строения молекул и природа химической связи, Н.Д. Зелинский, С.Г. Крапивин, Я.К. Сыркин

Для цитирования: Грашкина А.В., Флид В.Р. Кафедра физической химии Института тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова РТУ МИРЭА: От истоков до наших дней. *Тонкие химические технологии.* 2023;18(4):287–297. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2023-18-4-287-297>

REVIEW ARTICLE

Department of Physical Chemistry in M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies at the RTU MIREA: From the beginning to the present

To the 120th anniversary of the Department

Alexandra V. Grashkina, Vitaly R. Flid✉

MIREA – Russian Technological University (M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies), Moscow, 119571 Russia

✉Corresponding author, e-mail: vitaly-flid@yandex.ru

Abstract

Objectives. To review the prerequisites for the origin of physical chemistry at the turn of the 19th–20th centuries and to evaluate the contribution of the Department of Physical Chemistry at the M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies in the development of the main areas of chemical science.

Results. The study considers the historical retrospective of the appearance of the Department of Physical Chemistry at the beginning of the 20th century. The main areas of scientific activity over the past 120 years are shown.

Conclusions. The Department of Physical Chemistry has made a significant contribution to the formation of physical and chemical knowledge among specialists in wide areas of chemical science and chemical technology. The Department of Physical Chemistry through its pedagogical and scientific activities maintains and expands the areas development, based on the unity of theory and practice, established by its founders. The decisive role of fundamental research in the development of new technologies is also shown.

Keywords: physical chemistry, thermodynamics, kinetics, catalysis, molecular theory and nature of chemical bonds, N.D. Zelinsky, S.G. Krapivin, Ya.K. Syrkin

For citation: Grashkina A.V., Flid V.R. Department of Physical Chemistry in M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies at the RTU MIREA: From the beginning to the present. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2023;18(4):287–297 (Russ., Eng.). <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2023-18-4-287-297>

ВВЕДЕНИЕ

Возникновение лаборатории физической химии на базе Московских высших женских курсов (МВЖК) совпало по времени с глобальными тектоническими сдвигами, происходящими в мировой истории. Такие же глобальные изменения характерны и для развития науки, когда на рубеже конца XIX и начала XX веков возникали новые направления, обусловленные выдающимися достижениями в физике, химии, биологии и других естественных науках.

Физическая химия представляет собой передовую, непрерывно и интенсивно развивающуюся область химической науки, которая сегодня преподается как самостоятельная дисциплина на специализированных кафедрах во многих высших учебных заведениях России и мира. В 2023 г. исполняется 120 лет одной из старейших в России кафедр – кафедре физической химии Института тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова (ИТХТ) РТУ МИРЭА (ранее – Московский институт тонких химических технологий, МИТХТ).

С ЧЕГО ВСЕ НАЧИНАЛОСЬ. ПЕРВЫЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ЛАБОРАТОРИИ

Интересно, что становление физической химии как отрасли науки и как предмета преподавания шло параллельно на протяжении нескольких веков. Первый отдельный курс лекций по этой дисциплине в 1752–1753 гг. прочитал студентам Академического университета в Петербурге Михаил Васильевич Ломоносов, который был убежден, что химия и физика будут успешнее развиваться только в результате «взаимной помощи» [1–4].

Хотя М.В. Ломоносов считал физическую химию ведущим направлением развития химической науки, он не организовал ни отдельной кафедры, ни специальной лаборатории, где проводились бы систематические исследования в этой области. И это было вполне закономерным. Научная мысль Ломоносова намного опередила время: химия и физика XVIII века не располагали ни теоретическими, ни экспериментальными данными, на основе которых физическая химия могла бы развиваться самостоятельно [5].

Только спустя более чем 100 лет – во второй половине XIX века – началось обособление физической химии в отдельную научную область и учебную дисциплину. Формирование основных путей развития данной ветви химической науки в тот период и уточнение стоящих перед ней задач связано прежде всего с именами Вильгельма Фридриха Оствальда и Якоба Хендрика Вант-Гоффа, работавших в Германии.

В 1871 г. в Лейпцигском университете была организована первая в мире кафедра физической химии. Заведующим новой кафедрой стал физик Густав Генрих Видеман, занявший этот пост в том же году¹ [6]. Сооснователем кафедры и вторым ее заведующим (с 1887 г.) был В. Оствальд, прочитавший в Лейпцигском университете отдельный курс лекций по физической химии еще в 1885 г. [6–8]. В 1898 г. на базе Лейпцигского университета был открыт первый в Европе и мире самостоятельный институт физической и теоретической химии, и первым директором нового учреждения стал В. Оствальд [9].

Вторым центром развития физической химии был Берлинский университет, в котором специализированная кафедра открылась в 1878 г.²

¹ Universität Leipzig: Geschichte. URL: <https://www.chemie.uni-leipzig.de/en/faculty/history>. Дата обращения 25.02.2023. / Accessed February 25, 2023.

² Humboldt-Universität zu Berlin. Geschichte des Instituts für Chemie. URL: <https://www.chemie.hu-berlin.de/en/departement-en/geschichte>. Дата обращения: 25.02.2023. / Accessed February 25, 2023.

Особенно интенсивные исследования в области физической химии начались здесь с 1896 г., когда в университете стал работать Я. Вант-Гофф, получивший в 1901 г. первую Нобелевскую премию по химии за создание теории растворов [6].

Позднее, в начале XX века, кафедры и лаборатории физической химии стали появляться и в других странах Европы.

В России развитие физической химии шло опережающими темпами. Становление этой науки непосредственно связано с именем великого русского ученого-энциклопедиста М.В. Ломоносова, работавшего в Академическом университете – прародителе Санкт-Петербургского государственного университета. Но хотя история физической химии в этом учебном заведении фактически началась с момента его образования, специализированная кафедра в нем была создана только в 1914 г.³

Во второй половине XIX века преподавать физическую химию начали в целом ряде российских университетов, например, в Казанском и Московском, не организовывая, однако, отдельных кафедр и лабораторий [2, 10].

В Московском университете с 1886 г. курс лекций по физической химии на химическом отделении физико-математического факультета читал выдающийся русский физико-химик Иван Алексеевич Каблуков. С 1921 г. И.А. Каблуков заведовал новой лабораторией неорганической и физической химии. В 1925 г. лаборатория физической химии отделилась от лаборатории неорганической химии, и ею стал руководить профессор Евгений Иванович Шпитальский⁴. Самостоятельная кафедра физической химии была создана одновременно с образованием химического факультета Московского государственного университета в 1929 г. и, таким образом, этот год считается официальным годом рождения кафедры физической химии в МГУ [11, 12].

³ Из истории Института химии СПбГУ. Кафедра физической химии. URL: <https://chem.spbu.ru/phys/42-sectiondepartment/phischem/1971-istoriya-kafedry.html>. Обновлено 21 Мар. 2017 г. Дата обращения 25.02.2023. / From the history of the Institute of Chemistry of St. Petersburg State University. Department of Physical Chemistry. URL: <https://chem.spbu.ru/phys/42-sectiondepartment/phischem/1971-istoriya-kafedry.html>. Updated on March 21, 2017. Accessed February 25, 2023.

⁴ Пентин Ю.А. О кафедре физической химии (Химический факультет МГУ и его кафедры (история и современное состояние)). URL: [https://www.chem.msu.ru/rus/teaching/zorkii/12\(pentin\).html](https://www.chem.msu.ru/rus/teaching/zorkii/12(pentin).html). Дата обращения 14.04.2023. / Pentin Yu.A. About the Department of Physical Chemistry (Chemical Faculty of Moscow State University and its departments (history and current state)). URL: [https://www.chem.msu.ru/rus/teaching/zorkii/12\(pentin\).html](https://www.chem.msu.ru/rus/teaching/zorkii/12(pentin).html). Accessed April 14, 2023.

Одной из старейших в России самостоятельных кафедр физической химии можно считать кафедру в Санкт-Петербургском государственном электротехническом университете (СПбГЭТУ «ЛЭТИ»). В 1891 г. в Электротехническом институте императора Александра III профессором Александром Александровичем Кракау была создана кафедра химии, на которой кроме лекций по неорганической и аналитической химии читались специальные курсы электрохимии и физической химии. В 1906 г. в институте было организовано электрохимическое отделение, которое впоследствии стало электрохимическим факультетом, включавшим в себя, наряду с кафедрами неорганической химии, теоретической и прикладной электрохимии, отдельную кафедру физической химии⁵.

В этот же период физическая химия успешно развивалась и в Горном институте императрицы Екатерины II (ныне Санкт-Петербургский горный университет). Это учебное заведение было создано в 1773 г. [13], а с 1774 г. в нем были открыты химические классы и лаборатории, в которых проводили анализ минерального сырья. Самостоятельный курс физической химии и отдельная кафедра возникли в институте в 1908 г. Первым профессором по отделению физической химии в 1908–1919 гг. был один из основоположников коллоидной химии Петр Петрович фон Веймарн⁶.

У ИСТОКОВ КАФЕДРЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ МИТХТ. ПОЯВЛЕНИЕ ЛАБОРАТОРИИ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ НА МВЖК

Н.Д. Зелинский и С.Г. Крапивин

Свою историю ИТХТ им. М.В. Ломоносова РТУ МИРЭА ведет от МВЖК, организованных в 1900 г. Владимиром Ивановичем Герье [14–18],

⁵ Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина). История кафедры физической химии. URL: <https://etu.ru/ru/fakultety/ifio/sostav-instituta/kafedra-fizicheskoy-himii/istoriya-kafedry>. Дата обращения 14.04.2023. / V.I. Ulyanov (Lenin) St. Petersburg State Electrotechnical University LETI. History of the Department of Physical Chemistry. URL: <https://etu.ru/ru/fakultety/ifio/sostav-instituta/kafedra-fizicheskoy-himii/istoriya-kafedry>. Accessed April 14, 2023.

⁶ Санкт-Петербургский горный университет. История кафедры физической химии. URL: <https://spmi.ru/istoriya-kafedry-fizicheskoy-khimii>. Дата обращения: 14.04.2023. / St. Petersburg Mining University. History of the Department of Physical Chemistry. URL: <https://spmi.ru/istoriya-kafedry-fizicheskoy-khimii>. Accessed April 14, 2023.

на которых спустя несколько лет началось преподавание физической химии в формате отдельного учебного цикла. Таким образом, кафедру физической химии, ныне носящую имя Я.К. Сыркина, можно отнести к старейшим в России.

В этом разделе мы более подробно остановимся на малоизвестных архивных материалах, которые публикуются впервые.

На Физико-математическом факультете Курсов изучения химии было предусмотрено «Положением о МВЖК» 1900 г. Для организации лабораторий и проведения занятий были приглашены крупные ученые-химики того времени – Александр Николаевич Реформатский, чуть позднее – Николай Дмитриевич Зелинский, которые знакомили слушателей с основами общей, неорганической и органической химии. Однако очень скоро стало очевидным, что первоначально заложенного объема преподавания недостаточно для полноценного освещения всех проблем стремительно развивавшейся химической науки.

В 1903–1904 учебном году в расписание IV курса на математическом и естественном отделениях Физико-математического факультета МВЖК по инициативе будущего академика Н.Д. Зелинского (рис. 1) было включено изучение новой дисциплины – физической химии. Для преподавания этого предмета был приглашен Сергей Гаврилович Крапивин – приват-доцент Московского государственного университета (рис. 2).



Рис. 1. Николай Дмитриевич Зелинский⁷
(фотография начала 1900-х годов).

Fig. 1. N.D. Zelinsky
(photo from the beginning of 1900s).

⁷ Н.Д. Зелинский. URL: <https://permneft-portal.ru/upload/medialibrary/a58/a58de474fe619089f4e9ec3450405840.jpg>. Дата обращения: 14.04.2023. / N.D. Zelinsky. URL: <https://permneft-portal.ru/upload/medialibrary/a58/a58de474fe619089f4e9ec3450405840.jpg>. Accessed April 14, 2023.



Рис. 2. Сергей Гаврилович Крапивин⁸
(фотография 1925 г.).

Fig. 2. S.G. Krapivin
(photo of 1925).

Хотя в тот период МВЖК обеспечивали слушательницам получение образования практически университетского уровня, Курсы не имели статуса университета и, следовательно, соответствующей организационной структуры [16–18]. Преподавание естественнонаучных предметов велось на базе лабораторий, руководитель которой, как правило, читал лекции, вел практические занятия и занимался всесторонним обеспечением учебного процесса, то есть лаборатория по выполняемым ею функциям была аналогична кафедре университета.

Таким образом, как ИТХТ им. М.В. Ломоносова стал впоследствии преемником МВЖК [14, 15], так и кафедра физической химии им. Я.К. Сыркина стала преемницей созданной на этих Курсах лаборатории физической химии и количественного анализа, первым руководителем которой стал С.Г. Крапивин. Инициатором и идейным вдохновителем создания такой лаборатории был выдающийся ученый, уже в те годы имеющий мировое признание, Николай Дмитриевич Зелинский (1861–1953 гг.). В 1901 г. Н.Д. Зелинский организовал на МВЖК лабораторию органической химии, которую возглавлял до 1911 г. Однако его интересы затрагивали и другие стремительно развивающиеся научные и технические области, далеко выходящие за пределы традиционного органического синтеза. По сути, Н.Д. Зелинский

⁸ С.Г. Крапивин. URL: http://encyclopedia.tversu.ru/index.php?title=Крапивин,_Сергей_Гаврилович. Дата обращения 14.04.2023. / S.G. Krapivin. URL: http://encyclopedia.tversu.ru/index.php?title=Krapivin,_sergey_gavrilovich. Accessed April 14, 2023.

является одним из основоположников органического катализа, нефтехимии и адсорбции. Он предвидел и хорошо осознавал своевременность организации физико-химического направления в МВЖК и подготовки специалистов по этому направлению (рис. 3–5).

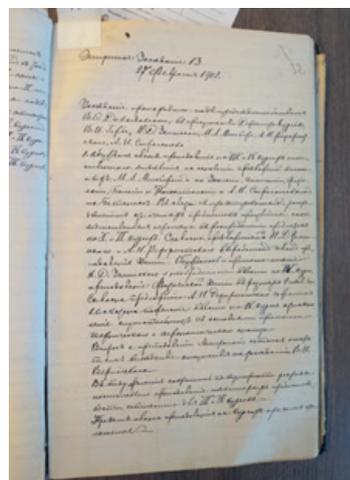


Рис. 3. Страница Протокола экстренного заседания преподавателей Физико-химического института МВЖК от 27.02.1902 с предложением Н.Д. Зелинского ввести на IV курсе Естественного отделения преподавание физической химии

ЦАГМ (Центральный архив города Москвы). Ф. 363. Оп. 1. Д. 6

Fig. 3. A page of the protocol of the February 27, 1902 emergency meeting of teachers of the Physico-Chemical Institute of the Moscow Higher Women's Courses (MHCW) with a proposal by N.D. Zelinsky to introduce the teaching of physical chemistry in the 4th year of the Natural Department. Central Archive of Moscow. F. 363. In. 1. N. 6.

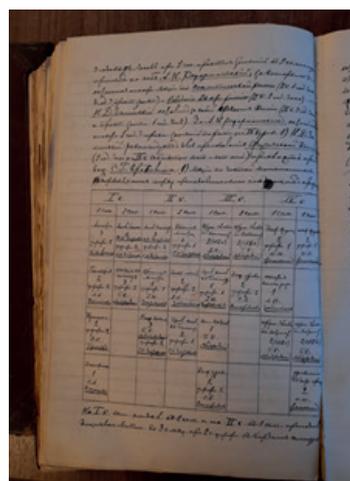


Рис. 4. Страница Протокола заседания от 15.04.1903, на котором Н.Д. Зелинский предлагает пригласить для преподавания физической химии С.Г. Крапивина

ЦАГМ (Центральный архив города Москвы). Ф. 363. Оп. 1. Д. 8

Fig. 4. A page of the protocol of the meeting 15.04.1903 at which N.D. Zelinsky proposes to invite S.G. Krapivin as a teacher of physical chemistry.

Central Archive of Moscow. F. 363. In. 1. N. 8.

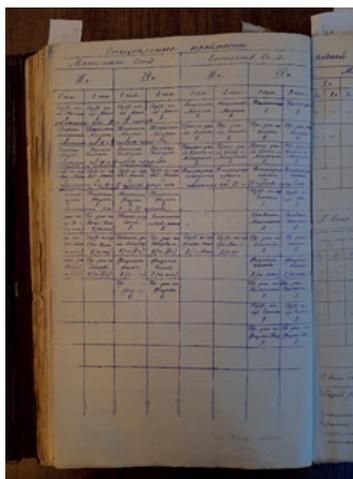


Рис. 5. Проект нового плана преподавания на Математическом и Естественном отделениях МВЖК (Объяснительная записка к проекту изменения плана преподавания, заседание 09.08.1903 Физико-математического факультета). Решение об открытии на IV курсе с 1903–1904 учебного года и введении на нем преподавания физической химии в числе специальных предметов на обоих отделениях (на 3 листах). ЦАГМ (Центральный архив города Москвы). Ф. 363. Оп. 1. Д. 8.

Fig. 5. Draft of a new teaching plan at the Mathematical and Natural Departments of the MHWC (Explanatory note to the draft change in the teaching plan, meeting of the Faculty of Physics and Mathematics on 08.09.1903). The decision to open in the 4th year and introduce the teaching of physical chemistry from the 1903–1904 academic year among the special subjects in both departments (on 3 sheets). Central Archive of Moscow. F. 363. In. 1. N. 8.

С.Г. Крапивин (1868–1927 гг.) был незаурядной личностью. В 1889 г. он с отличием окончил Новороссийский университет в г. Одессе. Еще будучи студентом, начал заниматься научными исследованиями в области физической химии под руководством Н.Д. Зелинского, который в те годы работал в Новороссийском университете приват-доцентом [19] (рис. 6).

Желая углубить свои теоретические знания и усовершенствовать практические навыки, Сергей Гаврилович в 1890–1892 гг. проходил стажировку в Германии в лабораториях Нернста, Оствальда и Вант-Гоффа. По возвращении в Россию Крапивин сдал магистерский экзамен, позволивший ему преподавать в университете, и в 1896 г. по приглашению Н.Д. Зелинского переехал в Москву. Здесь он работал лаборантом и приват-доцентом в лаборатории органической химии Московского университета [20].

В 1903 г. С.Г. Крапивин стал преподавать на МВЖК, получив при этом возможность организовать собственную лабораторию. Педагогическая

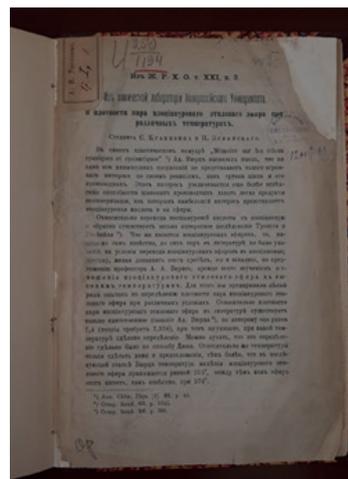


Рис. 6. Статья студента С.Г. Крапивина и Н.Д. Зелинского «О плотности пара изоцианурового этилового эфира при различных температурах», 1888. (Из Ж. Р. Х. О. т. XXI, в. 2. СПб. Тип. В. Демакова. 8 с.).

Fig. 6. Article written by the student S.G. Krapivin and N.D. Zelinsky “About the vapor density of isocyanuric ethyl ether at various temperatures,” 1888.

и научная деятельность С.Г. Крапивина в период его руководства Лабораторией физической химии и количественного анализа МВЖК была очень плодотворной. И это несмотря на большую административную нагрузку, связанную с закупкой необходимого оборудования и реактивов, подбором персонала, участием в работе Химической комиссии факультета. За 15 лет им был опубликован ряд фундаментальных и прикладных работ, учебных пособий, сделаны переводы зарубежных книг (рис. 7, 8).

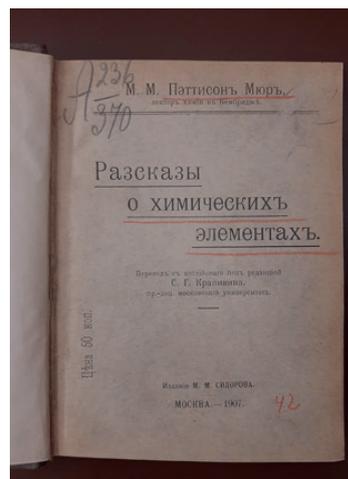


Рис. 7. Пэттисон-Мюр М.М. Рассказы о химических элементах (1907), перевод под ред. С.Г. Крапивина (с предисловием редактора – С.Г. Крапивина).

Fig. 7. Pattison Mur M.M. Stories of the Chemical Elements (1907), translation edited by S.G. Krapivin (with a foreword by the editor S.G. Krapivin).

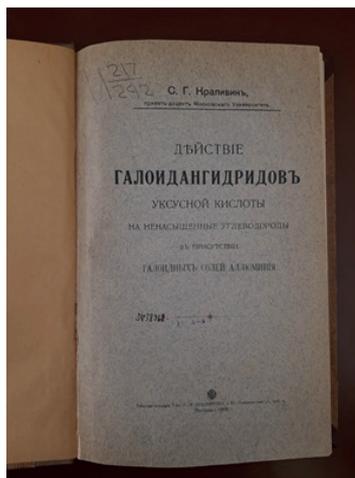


Рис. 8. Крапивин С.Г. Действие галоидангидридов уксусной кислоты на ненасыщенные углеводороды в присутствии галоидных солей алюминия, М., 1909 (титальный лист).

Fig. 8. Krapivin S.G. The action of acetic acid halides on unsaturated hydrocarbons in the presence of aluminum halide salts, Moscow, 1909 (page 1).

Научные интересы С.Г. Крапивина в этот период были связаны с изучением влияния нейтральных солей, присутствующих в растворах, на скорость химических реакций и определением электропроводности растворов солей в метаноле. Он также продолжал исследования в области органической химии, начатые в годы работы в МГУ: применил реакцию конденсации в присутствии хлористого алюминия к ненасыщенным углеводородам, получил ряд α,β -ненасыщенных кетонов (реакция Дарзана (Darzens)–Крапивина). К научным достижениям С.Г. Крапивина относится также разработка способа определения аммиака в сточных водах [20–22].

Необходимо особо отметить педагогический талант С.Г. Крапивина. Он уделял большое внимание вопросам методики преподавания химии и отчетливо понимал значимость экспериментальной работы обучающихся непосредственно в лаборатории. «Опыт показал, что теоретические основы, без которых немислимо правильное усвоение практических навыков, особенно хорошо усваиваются занимающимися, когда теоретические объяснения даются во время самой работы по поводу тех или иных недоразумений», – писал он [23]. Поэтому лабораторные практикумы были неотъемлемой частью изучения физической химии и количественного анализа уже в период его деятельности на МВЖК. Впоследствии чтение курсов и лекций для преподавателей химии в высших и средних учебных заведениях в разных городах России (Твери, Оренбурге, Самаре, Пензе, Смоленске и др.) сделали его известным педагогом-методистом и популяризатором науки [20–22].

После реорганизации МВЖК во 2-й Московский государственный университет в 1918 г. С.Г. Крапивин был назначен деканом химико-фармацевтического отделения Физико-математического факультета [20]. Не в последнюю очередь благодаря стараниям Сергея Гавриловича преподавание физической химии удалось сохранить на самостоятельной кафедре, несмотря на кардинальные изменения, которые претерпели МВЖК. Вплоть до 1924 г. С.Г. Крапивин успешно сочетал административную и научную работу, продолжая руководить созданной им лабораторией.

Рыцарь науки и истинный педагог, С.Г. Крапивин создал, развил и сохранил кафедру, пожалуй, в самые трудные периоды ее существования – во время студенческих волнений начала XX века, в Первую Мировую войну, Февральскую и Октябрьскую революции и в гражданскую войну. Колоссальные затраты физических и душевных сил не могли не отразиться на его здоровье. Сергей Гаврилович безвременно ушел из жизни, не дожив до 60 лет.

Дальнейшее развитие направления физической химии в ИТХТ продолжали другие крупные отечественные физико-химики [14], но традиции преподавания этой дисциплины, сочетающие глубокую фундаментальную подготовку студентов с освоением ими разнообразных практических навыков, заложенные теми, кто стоял у истоков кафедры, всегда бережно сохранялись.

КРАТКИЙ ОБЗОР ДЕЯТЕЛЬНОСТИ КАФЕДРЫ С 1925 Г. ПО НАСТОЯЩЕЕ ВРЕМЯ

Об этом периоде жизни кафедры известно намного больше, поэтому лишь кратко рассмотрим основные этапы ее развития.

С 1925 по 1931 гг. кафедру возглавлял проф. Я.И. Михайленко – специалист в области атомно-молекулярной спектроскопии [14]. К традиционным разделам курса физической химии – химической термодинамике, учении о растворах и химической кинетике – в те годы добавились разделы по атомно-молекулярной теории.

С 1931 по 1974 гг. кафедру возглавлял крупнейший ученый, выдающийся организатор науки и педагог Яков Кивович Сыркин, впоследствии академик Академии наук СССР (1964 г.), лауреат Сталинской премии [14, 24]. Он являлся одним из создателей наиболее актуальных направлений физической химии – теории строения молекул и учения о химической кинетике. Его фундаментальные работы в области природы химической связи, термодинамики и кинетики химических реакций в растворах в значительной степени определили пути развития многих последующих исследований

в теоретической химии. Велики заслуги Я.К. Сыркина в развитии современных методов квантово-химических расчетов электронных структур молекул, применения новых физических методов для более глубокого изучения химической связи. Он одним из первых развил идею применения комплексов переходных металлов в гомогенном катализе. Под его руководством (совместно с И.И. Моисеевым, впоследствии академиком Российской академии наук (1929–2021 гг.)) был впервые синтезирован и охарактеризован аллильный комплекс палладия – ключевой интермедиат или прекурсор многих каталитических процессов (1959 г.). В 1960–1962 гг. впервые осуществлена (совместно с И.И. Моисеевым и М.Н. Варгафтиком) серия классических экспериментов по гомогенно-каталитическому окислению этилена и пропилена в присутствии комплексов палладия. Фундаментальные исследования Я.К. Сыркина в области термодинамики и квантовой химии до сих пор являются актуальными в развитии координационной химии, электрохимии, молекулярной биологии и биохимии [14, 25–29].

В тот период (1957 г.) была создана проблемная лаборатория химической связи и строения молекул, что значительно увеличило возможности проведения научно-исследовательских работ. Появились штатные научные сотрудники, были сформированы научные группы, развивающие определенное научное направление. Расширились возможности аспирантуры, к научной работе широко привлекались студенты [27].

Большую научную работу Я.К. Сыркин блестяще сочетал с педагогической деятельностью. Его лекции постоянно обновлялись с учетом последних достижений науки. Созданный им курс физической химии заметно отличался от стандартного курса по этой дисциплине. В его основе лежал раздел «строение вещества и природа химической связи», далее были значительно пересмотрены разделы «химической кинетики» и «химической термодинамики» [28, 29]. Такая структура курса сохраняется и в настоящее время.

После смерти Я.К. Сыркина с 1974 по 1976 гг. обязанности заведующего кафедрой исполняла его ученица и ближайший соратник, прекрасный методист и педагог Мадлен Григорьевна Ширмазан, впоследствии ученый секретарь МИТХТ [28, 29].

С 1976 по 1983 гг. кафедрой руководил выдающийся физико-химик академик Виталий Иосифович Гольданский [14, 28, 29]. Круг его научных интересов был необычайно широк. Им предсказано явление двухпротонной радиоактивности, заложены основы химических применений месбауэровской спектроскопии, физической химии позитрона и позитрония, установлен температурный критерий области туннельных переходов. Велики его

заслуги в развитии теории низкотемпературной полимеризации формальдегида, конформационных переходов в белковых глобулах и других областях. В этот период значительно укрепились и расширились научные контакты кафедры как внутри страны, так и за рубежом.

С 1983 по 1988 гг. кафедрой заведовал проф. Георгий Адрианович Григорьев, специалист в области неравновесной термодинамики. На этот период пришлось переезд кафедры в новое здание на проспекте Вернадского. Организаторские и хозяйственные навыки Г.А. Григорьева позволили кафедре пройти этот сложный период практически без ущерба для научного и образовательного процесса, а также приобрести новое современное оборудование [14, 29].

В 1988 г. заведующим кафедрой становится чл.-корр. АН СССР, проф. Александр Анатольевич Овчинников, крупный специалист в области квантовой химии. Им была разработана теория строения больших молекул с системой сопряженных связей, позволяющая прогнозировать их физико-химические свойства. Значительный вклад А.А. Овчинников внес в физическую химию органических полупроводников, теорию окислительно-восстановительных реакций в полярных средах [14].

С 1991 по 2004 гг. кафедрой руководил проф. Андрей Павлович Белов, ученик И.И. Моисеева. Его научные интересы были связаны с химией и строением аллильных комплексов переходных металлов, механизмами гомогенно-каталитических реакций окисления ненасыщенных соединений, химией соединений фуранового ряда [14]. Несмотря на тяжелые экономические условия того периода, кафедре в основном удалось сохранить научный и педагогический потенциал. По инициативе А.П. Белова и при его активном участии было создано направление «Химия» для подготовки бакалавров, обучающихся на химических кафедрах естественно-научного профиля. В 1998 г. состоялся первый выпуск студентов бакалавриата, а в 2000 г. – защита первых магистерских диссертаций по программе магистратуры «Физическая химия». Кафедра впервые получила своих собственных выпускников! Большая часть из них является аспирантами и сотрудниками кафедры или институтов Российской академии наук. В этот период в короткие сроки кафедрой была проделана значительная методическая работа, организованы новые оригинальные курсы лекций и лабораторные практикумы.

С 2005 г. кафедрой руководит проф. Виталий Рафаилович Флид, развивающий традиции выдающейся научной школы ИТХТ в области физической химии и катализа. За последние годы на кафедре сформировался квалифицированный

педагогический и научный коллектив единомышленников. Сохраняются традиционные и формируются новые научные направления и группы под руководством докторов наук Р.С. Шамсиева, О.Н. Шишилова, С.М. Пестова, Н.А. Яштулова, В.Р. Флида. Это гомогенный металлокомплексный катализ и химия интермедиатов, синтез, строение и практическое применение аллильных комплексов переходных металлов, квантовая химия применительно к металлокомплексным и гетерогенным каталитическим системам, оптическая сенсорика и ЭПР-спектроскопия, гетерогенный катализ, каталитическая химия напряженных карбоциклических соединений, физико-химия жидких кристаллов, синтез, поверхностные свойства и практическое применение фотонных кристаллов, физическая химия топливных элементов и наноэлектрокатализ, физико-химические основы квалифицированной переработки биомассы, новые каркасные полимеры и мембраны для газоразделения, новые материалы для имплантатов в сердечно-сосудистой хирургии. Продолжаются работы в пограничных областях – фотохимии, «зеленой химии» и экологии, применении химических конвертеров солнечной энергии, водородной энергетике. Исследования проводятся небольшими научными группами (2–3 сотрудника или преподавателя, 1–2 аспиранта, 2–3 студента).

Преподавательский штат кафедры состоит из 22 человек (6 профессоров, докторов наук, 11 доцентов, кандидатов наук, и 3 старших преподавателей и 2 ассистентов). Научный штат варьируется от 5 до 20 человек в зависимости от реализуемых в данный момент работ по грантам, договорам и научно-техническим программам. Ежегодно в аспирантуре обучаются 8–12 человек и 1 сотрудник обучается в докторантуре. Во всех научных работах участвуют студенты-бакалавры и магистры. На кафедре сформирована и зарегистрирована

Научная школа по катализу. Кафедра является одним из инициаторов создания «Центра каталитических и массообменных процессов», оснащенного самым современным оборудованием. В Центре проводятся научные и технологические работы в рамках крупных проектов, имеющих важное народно-хозяйственное значение.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Обладая значительным кадровым, методическим и технологическим потенциалом, кафедра физической химии ИТХТ им. М.В. Ломоносова РТУ МИРЭА способна решать самые сложные задачи теории и практики. Комплексное сочетание экспериментальных, теоретических и методических подходов успешно реализуется при взаимодействии различных научных групп, объединенных решением общих проблем. Это предсказывали, к этому стремились в своей беззаветной преданности науке отцы-основатели кафедры физической химии – Н.Д. Зелинский, С.Г. Крапивин, Я.К. Сыркин.

Вклад авторов

А.В. Грашкина – анализ литературных источников и Интернет-ресурсов, работа с архивными материалами, написание текста обзора;

В.Р. Флид – концептуализация идеи обзора, научное редактирование материалов, критический пересмотр с внесением ценного интеллектуального содержания.

Authors' contributions

A.V. Grashkina – analysis of literary sources and Internet resources, investigation of archival materials, writing the text of the review;

V.R. Flid – conceptualization of the review, scientific editing of materials, critical revision with the addition of valuable intellectual content.

*Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.
The authors declare no conflicts of interest.*

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ломоносов М.В. *Полное собрание сочинений. Том второй. Труды по физике и химии 1747–1752 гг.* М., Л.: Изд-во Академии наук СССР; 1951. 733 с.
2. Герасимов Я.И., Древинг В.П., Еремин Е.Н. и др.; под ред. Я.И. Герасимова. *Курс физической химии: в 2-х т.* М.: Химия; 1969. Т. 1. 592 с.
3. Mananga E.S. Historical Developments in Physical Chemistry. *Phys. Chem. Ind. J.* 2017;12(3):115. URL: <https://www.tsijournals.com/articles/historical-developments-in-physical-chemistry-13459.html>

REFERENCES

1. Lomonosov M.V. *Polnoe sobranie sochinenii. Tom vtoroi. Trudy po fizike i khimii 1747–1752 gg. (Complete Set of Works. Volume II. Works on Physics and Chemistry 1747–1752).* Moscow, Leningrad: Publishing House of the Academy of Sciences of the USSR; 1951. 733 p. (in Russ.).
2. Gerasimov Ya.I., Dreving V.P., Eremin E.N., et al. *Kurs fizicheskoi khimii: v 2 t. (Course of Physical Chemistry: in 2 v.).* Gerasimov Ya.I. (Ed.). Moscow: Khimiya; 1969. V. 1. 592 p. (in Russ.).

4. Меншуткин Б.Н. *Жизнеописание Михаила Васильевича Ломоносова*. 3-е изд. с доп. П.Н. Беркова, С.И. Вавилова и Л.Б. Модзалевского. М., Л.: Изд-во Академии наук СССР; 1947. 295 с.
5. Соловьев Ю.И. *Очерки по истории физической химии*. М.: Наука; 1964. 343 с.
6. Laidler K.J. Chemical Kinetics and the Origins of Physical Chemistry. *Archive for History of Exact Sciences*. 1985;32(1):43–75. <https://doi.org/10.1007/BF00327865>
7. Jost W. The first 45 years of physical chemistry in Germany. *Annu. Rev. Phys. Chem.* 1966;17(1):1–15. <https://doi.org/10.1146/annurev.pc.17.100166.000245>
8. Messow U., Krause K., Einicke W.-D. Zur 100. Wiederkehr der Gründung des “Physikalischchemischen Instituts” und des “Laboratoriums für angewandte Chemie” an der Universität Leipzig. 1997. 49. P. 267–274.
9. Messow U., Krause K. *Physikalische Chemie in Leipzig* (in German). Leipzig: Leipziger Universitätsverlag; 1998. 192 p. ISBN 3-931922-86-3
10. Тагинцева А.А. Ф.М. Флавицкий – выдающийся химик, гордость Липецкой земли. В кн.: *Липчане – мыслители, деятели, воины и работники России: Материалы XIV региональной научной конференции, посвященной 100-летию образования областной библиотеки и государственного архива в г. Липецке (1918–2018)*. Липецк: Липецкий ГПУ; 2019. С. 8–12. <https://elibrary.ru/vrudda>
11. Зайцева (Баум) Е.А., Лунин В.В. Химическому факультету МГУ 85 лет. *Вестн. Моск. Ун-та. Серия 2. Химия*. 2014;55(5):251–258. URL: <http://www.chem.msu.ru/rus/vmgu/145/251.pdf>
12. Лунин В.В. К юбилею химического факультета Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова. *Журн. физ. химии*. 2019;93(10):1443–1444. <https://doi.org/10.1134/S0044453719100157>
13. Никиташина С.О. Горный институт императрицы Екатерины II как главный центр подготовки специалистов горного дела (1896–1917 гг.). *Вестник Томского государственного университета*. 2017;424:111–115. <https://doi.org/10.17223/15617793/424/15>
14. Плоткин С.С., Флид В.Р., Зенченко В.О. Музей истории кафедры физической химии МИТХТ. *Вестник МИТХТ. Серия: Социально-гуманитарные науки и экология*. 2015;2(4):36–42.
15. Вольнякова О.А., Юркина Л.В., Климошкина А.Ю. Московский институт тонкой химической технологии (к 115-летию со дня основания). *Вестник МИТХТ. Серия: Социально-гуманитарные науки и экология*. 2015;2(3):3–12.
16. Дубицкая Е.А. Преобразование Московских Высших Женских Курсов во Второй Московский Государственный Университет. *Педагогика и психология образования*. 2022;(1):21–36. <https://doi.org/10.31862/2500-297X-2022-1-21-36>
17. Трубина Л.А., Лазарева Е.Ю. Эпоха Герье. *Наука и школа*. 2017;(5):61–68.
18. Иванова Т.Н. У истоков высшего женского образования в России: организационная деятельность В.И. Герье в свидетельствах современников. *Вестник Челябинского государственного университета*. 2009;37(175, История. Вып. 36):169–176.
19. Нилов Е.И. *Зелинский. Жизнь замечательных людей. Серия биографий*. М.: Молодая гвардия; 1964. Вып. 395. 256 с.
20. Александров Д.К., Лерх П.И. Жизнь и научные труды проф. С.Г. Крапивина. *Известия Тверского педагогического института*; 1928;IV:138–144.
3. Mananga E.S. Historical Developments in Physical Chemistry. *Phys. Chem. Ind. J.* 2017;12(3):115. URL: <https://www.tsijournals.com/articles/historical-developments-in-physical-chemistry-13459.html>
4. Menshutkin B.N. *Zhizneopisanie Mikhaila Vasil'evicha Lomonosova (Biography of Mikhail Vasil'yevich Lomonosov)*. Berkov P.N., Vavilov S.I., Modzalevsky L.B. Additions. Moscow, Leningrad: Publishing House of the Academy of Sciences of the USSR; 1947. 295 p. (in Russ.).
5. Solov'ev Yu.I. *Ocherki po istorii fizicheskoi khimii (Essays on the History of Physical Chemistry)*. Moscow: Nauka; 1964. 343 p. (in Russ.).
6. Laidler K.J. Chemical Kinetics and the Origins of Physical Chemistry. *Archive for History of Exact Sciences*. 1985;32(1):43–75. <https://doi.org/10.1007/BF00327865>
7. Jost W. The first 45 years of physical chemistry in Germany. *Annu. Rev. Phys. Chem.* 1966;17(1):1–15. <https://doi.org/10.1146/annurev.pc.17.100166.000245>
8. Messow U., Krause K., Einicke W.-D. Zur 100. Wiederkehr der Gründung des “Physikalischchemischen Instituts” und des “Laboratoriums für angewandte Chemie” an der Universität Leipzig. 1997. 49. P. 267–274.
9. Messow U., Krause K. *Physikalische Chemie in Leipzig* (in German). Leipzig: Leipziger Universitätsverlag; 1998. 192 p. ISBN 3-931922-86-3
10. Tagintseva A.A. F.M. Flavitsky is famous chemist, the pride of the Lipetsk land. In: *Lipchans – Thinkers, Activists, Warriors and Workers of Russia: Materials of the 14th Regional Scientific Conference Dedicated to the 100th Anniversary of the Formation of the Regional Library and State Archive in Lipetsk (1918–2018)*. Lipetsk: Lipetsk GPU; 2019. P. 8–12 (in Russ.). <https://elibrary.ru/vrudda>
11. Zaitseva (Baum) E.A., Lunin V.V. Chemical Faculty of the Moscow State University Celebrates 85th Anniversary. *Vestn. Mosk. Un-ta. Ser. 2. Khimiya = Vestn. Mosk. un-ta. Ser. 2. Chemistry*. 2014;55(5):251–258 (in Russ.). URL: <http://www.chem.msu.ru/rus/vmgu/145/251.pdf>
12. Lunin V.V. To the anniversary of the Chemistry Faculty of the Lomonosov Moscow State University. *Zhurnal fizicheskoi khimii*. 2019;93(10):1443–1444 (in Russ.). <https://doi.org/10.1134/S0044453719100157>
13. Nikitashina S.O. The Mining Institute of Empress Catherine II as the main center of training specialists in mining (1896–1917). *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta = Tomsk State University Journal*. 2017;424:111–115 (in Russ.). <https://doi.org/10.17223/15617793/424/15>
14. Plotkin S.S., Flid V.R., Zenchenko V.O. Museum of the History of Physical Chemistry Department. *Vestnik MITHT. Seriya: Sotsial'no-gumanitarnye nauki i ekologiya = Vestnik MITHT. Series: Humanities, Social Sciences and Ecology*. 2015;2(4):36–42 (in Russ.).
15. Vol'nyakova O.A., Yurkina L.V., Klimochkina A.Yu. Moscow Institute of Fine Chemical Technology (To the 115th Anniversary of the Founding of MITHT). *Vestnik MITHT. Seriya: Sotsial'no-gumanitarnye nauki i ekologiya = Vestnik MITHT. Series: Humanities, Social Sciences and Ecology*. 2015;2(3):3–12 (in Russ.).
16. Dubitskaya E.A. Transformation of Moscow Higher Women's Courses to the Second Moscow State University. *Pedagogika i psikhologiya obrazovaniya = Pedagogy and Psychology of Education*. 2022;(1):21–36 (in Russ.). <https://doi.org/10.31862/2500-297X-2022-1-21-36>
17. Trubina L.A., Lazareva E.Yu. Guerrier Epoch. *Nauka i shkola = Science and School*. 2017;(5):61–68 (in Russ.).

21. *Биографический словарь деятелей естествознания и техники*: в 2 т. Т. 1. А-Л; отв. ред. А. А. Зворыкин. М.: Большая советская энциклопедия; 1958. 548 с.
22. *Профессора Московского университета, 1755–2004: биографический словарь*; ред. В.А. Садовничий. М.: Изд-во Московского университета; 2005. 1582 с.
23. Крапивин С.Г. *Количественный анализ*. М.-Л.: Государственное изд-во; 1925. 272 с.
24. Ганюшкина В.В., Таланова М.Н. *Сыркин Яков Кивович: библиографический указатель*. Под общ. ред. О.И. Койфмана. Иваново: Иван. гос. хим.-технол. ун-т. Информационный центр; 2014. 140 с. (Серия «Золотой фонд Химтеха»). ISBN: 978-5-9616-0500-6.
25. Сергеев Н.М. Дискуссия о резонансе. *Химия и жизнь*. 1987;9:66–71.
26. Сыркин Я.К., Дяткина М.Е. *Химическая связь и строение молекул*. М., Л.: Гос. научно-техн. изд. хим. лит. 1946. 588 с.
27. Шноль С.Э. *Герои и злодеи российской науки*. М.: Изд-во Крон-пресс; 1997. 464 с. ISBN: 5-232-00567-7.
28. Плоткин С.С., Флид В.Р. Яков Кивович Сыркин (к 120-летию со дня рождения). *Вестник МИТХТ. Серия: Социально-гуманитарные науки и экология*. 2014;1(4):3–9.
29. Плоткин С.С., Дорохов А.В., Флид В.Р. Яков Кивович Сыркин: к 125-летию со дня рождения. *Тонкие химические технологии*. 2019;14(6):48–55. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2019-14-6-48-55>
18. Ivanova T.N. At the Origins of Higher Women's Education in Russia: Organizational Activities of V.I. Ger'e in the Testimonies of Contemporaries. *Vestnik Chelyabinskogo gosudarstvennogo universiteta = Bulletin of Chelyabinsk State University*. 2009;37(175, History,36):169–176 (in Russ.).
19. Nilov E.I. *Zelinskii. Zhizn' zamechatel'nykh lyudei. Seriya biografii (Zelinsky. Life of Wonderful People. Series of Biographies)*. Moscow: Molodaya gvardiya; 1964. V. 395. 256 p. (in Russ.).
20. Aleksandrov D.K., Lerkh P.I. Life and scientific works of prof. S.G. Krapivina. *Izvestiya Tverskogo pedagogicheskogo instituta*; 1928;IV:138–144 (in Russ.).
21. Zvorykin A.A. (Ed.). *Biograficheskii slovar' deyatelei estestvoznaniya i tekhniki (Biographical Dictionary of Natural Science and Technology Figures)*. In 2 v. V. 1. A-L; Moscow: Bol'shaya sovetskaya entsiklopediya; 1958. 548 p. (in Russ.).
22. Sadovnichii V.A. (Ed.). *Professora Moskovskogo universiteta, 1755–2004: biograficheskii slovar' (Professors of Moscow University, 1755–2004: biographical dictionary)*. Moscow: Izd. Mosk. Univ.; 2005. 1582 p. (in Russ.).
23. Krapivin S.G. *Kolichestvennyi analiz (Quantitative Analysis)*. Moscow–Leningrad: Gosudarstvennoe izdatel'stvo; 1925. 272 p. (in Russ.).
24. Ganyushkina V.V., Talanova M.N. *Yakov Kivovich Syrkin: Bibliograficheskii ukazatel' (Yakov Kivovich Syrkin: Bibliographic Index)*. Koifman O.I. (Ed.). Ivanovo: Ivan. gos. khim.-tekhnol. un-t; 2014. 140 p. Seriya "Zolotoi fond Khimtekha" (Golden Fond of Chemtech Series) (in Russ.).
25. Sergeev N.M. Discussion about resonance. *Khimiya i zhizn' (Life and Chemistry)*. 1987;(9):66–71 (in Russ.).
26. Syrkin Y.K., Dyatkina M.E. *Khimicheskaya svyaz' i stroenie molekul (Chemical Bonds and Molecular Structure)*. Moscow: Gos. nauchno-tekhn. izd. khim. lit.; 1946. 588 p.
27. Shnol' S.E. *Geroi i zlodei rossiiskoi nauki (Heroes and Villains of Russian Science)*. Moscow: Kron-Press; 1997. 464 p. (in Russ.).
28. Plotkin S.S., Flid V.R. Yakov Kivovich Syrkin (To the 120th Anniversary of the Birth). *Vestnik MITHT. Seriya: Sotsial'no-gumanitarnye nauki i ekologiya = Vestnik MITHT. Series: Humanities, Social Sciences and Ecology*. 2014;1(4):3–9 (in Russ.).
29. Plotkin S.S., Dorokhov A.V., Flid V.R. Yakov Syrkin: To the 125th Anniversary of the Birthday. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2019;14(6):48–55. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2019-14-6-48-55>

Об авторах:

Грашкина Александра Витальевна, магистр кафедры физической химии им. Я.К. Сыркина Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86). E-mail: grass_975@mail.ru. <https://orcid.org/0009-0000-4957-4118>

Флид Виталий Рафаилович, д.х.н., профессор, заведующий кафедрой физической химии им. Я.К. Сыркина Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86). E-mail: vitaly-flid@yandex.ru. Scopus Author ID 6602997346, ResearcherID H-1781-2017, SPIN-код РИНЦ 8790-3380, <https://orcid.org/0000-0001-6559-5648>

About the authors:

Alexandra V. Grashkina, Master Student, Department of Physical Chemistry, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow, 119571, Russia). E-mail: grass_975@mail.ru. <https://orcid.org/0009-0000-4957-4118>

Vitaly R. Flid, Dr.Sci. (Chem.), Professor, Head of the Department of Physical Chemistry, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow, 119571, Russia). E-mail: vitaly-flid@yandex.ru. Scopus Author ID 6602997346, ResearcherID H-1781-2017, RSCI SPIN-code 8790-3380, <https://orcid.org/0000-0001-6559-5648>

Поступила: 07.06.2023; получена после доработки: 13.06.2023; принята к опубликованию: 10.08.2023.
The article was submitted: June 07, 2023; approved after reviewing: June 13, 2023; accepted for publication: August 10, 2023.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

THEORETICAL BASES OF CHEMICAL TECHNOLOGY

ISSN 2410-6593 (Print), ISSN 2686-7575 (Online)

<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2023-18-4-298-314>



УДК 539.194

ОБЗОРНАЯ СТАТЬЯ

О некоторых этапах развития квантовой химии в России и на кафедре физической химии им. Я.К. Сыркина ИТХТ им. М.В. Ломоносова

К.В. Боженко[✉]

Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии
Российской академии наук, Черноголовка, Московская область, 142432 Россия

[✉]Автор для переписки, e-mail: bogenko@icp.ac.ru

Аннотация

Цели. Проанализировать историю развития квантовой химии и программного обеспечения для квантово-химических расчетов в России и на кафедре физической химии им. Я.К. Сыркина Института тонких химических технологий (ИТХТ) им. М.В. Ломоносова РТУ МИРЭА.

Результаты. Представлен исторический очерк развития квантовой химии в ИТХТ на кафедре физической химии им. Я.К. Сыркина от самого академика Я.К. Сыркина до профессора В.Р. Флида. Обобщены данные работ с участием автора, проводимые им на кафедре физической химии им. Я.К. Сыркина в 80-е и в начале 90-х годов XX века. Рассмотрены квантово-химические модели для описания некоторых реакций внедрения в связь в сопоставлении с известными подходами Вудворда–Гоффмана и Фукуи. Изложены основы работ по дизайну бифункциональных соединений.

Выводы. Получено наглядное значение физического смысла константы обменного взаимодействия – она определяет изменение спиновой плотности на металлах, образующих комплексы рассмотренного типа, при переходе от изолированных катионов к ним же в составе комплексов. Даны рекомендации химикам-синтетикам по подбору компонент при проведении синтеза магнитных подрешеток бифункциональных материалов. Продемонстрирован высокий уровень научных исследований, выполняемых в ИТХТ на кафедре физической химии им. Я.К. Сыркина и их соответствие мировому уровню науки.

Ключевые слова: квантово-химические расчеты, молекулярные орбитали, реакции внедрения в связь, бифункциональные материалы

Для цитирования: Боженко К.В. О некоторых этапах развития квантовой химии в России и на кафедре физической химии им. Я.К. Сыркина ИТХТ им. М.В. Ломоносова. *Тонкие химические технологии*. 2023;18(4):298–314. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2023-18-4-298-314>

REVIEW ARTICLE

Regarding certain stages of the development of quantum chemistry in Russia: Experience from the Ya.K. Syrkin Department of Physical Chemistry of the M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies

Konstantin V. Bozhenko[✉]

Federal Research Center of Problems of Chemical Physics and Medicinal Chemistry, Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, Moscow Oblast, 142432 Russia

[✉] Corresponding author, e-mail: bogenko@icp.ac.ru

Abstract

Objectives. To analyze the history of the development of quantum chemistry and software for quantum chemical calculations in Russia at the Ya.K. Syrkin Department of Physical Chemistry of the M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies of RTU MIREA.

Results. This work presents a historical overview of the development of quantum chemistry at the Ya.K. Syrkin Department of Physical Chemistry from Academician Ya.K. Syrkin to Professor V.R. Flid. It provides a summary of the work with the participation of the author in 1980s–1990s. Quantum-chemical models used to describe some of the intercalation reactions in a bond are considered in comparison with the well-known Woodward–Hoffman and Fukui approaches. The work outlines fundamentals of studies on the design of bifunctional compounds.

Conclusions. The physical significance of the exchange interaction constant is given a visual meaning; it establishes the change in spin density on the metals forming complexes of the type in question when passing from isolated cations in the composition of the complexes. The work provides recommendations to synthetic chemists regarding the selection of components in the synthesis of magnetic sublattices of bifunctional materials. It also examines the high level of scientific research carried out at the Ya.K. Syrkin Department of Physical Chemistry and its relevance to the world science level.

Keywords: quantum chemical calculations, molecular orbitals, bond embedding reactions, bifunctional materials

For citation: Bozhenko K.V. Regarding certain stages of the development of quantum chemistry in Russia: Experience from the Ya.K. Syrkin Department of Physical Chemistry of the M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies. *Tonk. Khim. Tekhnol.* = *Fine Chem. Technol.* 2023;18(4):298–314 (Russ., Eng.). <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2023-18-4-298-314>

ВВЕДЕНИЕ

Развитие квантовой химии в России как самостоятельной ветви квантовой механики с момента ее возникновения и до настоящего времени неразрывно связано с кафедрой физической химии им. Я.К. Сыркина Института тонких химических технологий (ИТХТ) «МИРЭА – Российский технологический университет» (РТУ МИРЭА). Как справедливо считают многие исследователи, основоположниками квантовой химии в СССР являются академик Я.К. Сыркин и профессор М.Е. Дяткина. Именно метод молекулярных орбиталей (МО), который Яков Кивович и Мирра Ефимовна активно пропагандировали и развивали на заре становления квантовой химии [1], лег в основу всех ее современных расчетных методов [2–7]. В этом был, несомненно, дар научного предвидения, поскольку тогда еще не был предложен Рутааном [8] метод МО – линейной комбинации атомных орбиталей (АО) (МО ЛКАО), являющийся практической реализацией метода Хартри–Фока и позволивший чрезвычайно плодотворно решать уравнение Шредингера для различных многоэлектронных систем. В отличие от популярного в те годы метода Гайтлера–Лондона [9] здесь предполагалось, что каждый электрон в молекуле движется в некотором усредненном поле остальных электронов и ядер, то есть исчезало традиционное понятие направленных химических связей. Поэтому не удивительно, что первоначально многие исследователи весьма недружелюбно встретили этот метод, который Я.К. Сыркин и М.Е. Дяткина называли методом молекулярных орбит. Только спустя многие годы, когда в квантово-химические программы были включены локализованные орбитали, этот «недостаток» метода МО был устранен, и сегодня он занимает лидирующие позиции в подавляющем большинстве расчетов. Невозможно подробно описать в таком коротком рассказе о трудностях, выпавших на долю Я.К. Сыркина и М.Е. Дяткиной, но представители старшего поколения химиков и физиков хорошо знают об этом. Лично я рассматриваю эту борьбу за торжество истины, как научный подвиг. Так как характер этого обзора относится к области воспоминаний, скажу, что являюсь учеником учеников наших выдающихся учителей. Имею в виду верных последователей Я.К. Сыркина и М.Е. Дяткиной – моих учителей Олега Петровича Чаркина и Нину Михайловну Клименко. И хотелось бы привести один эпизод общения с Яковом Кивовичем, который навсегда останется в моей памяти. Весной 1972 г. Олег Петрович позвонил Якову Кивовичу с просьбой принять у меня вступительный экзамен в аспирантуру Академии наук СССР (АН СССР).

Яков Кивович спросил, когда это нужно и постарался максимально уточнить дату экзамена. Я вынужден был наугад назвать дату – 4 октября. Спустя полгода, 5 октября, я сдавал ему этот экзамен в старом здании Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова АН СССР. В этом проявилась не только забота крупного ученого обо мне – тогда совсем молодом человеке, но и четкость в делах, относящихся к работе. В результате я был зачислен в аспирантуру Института новых химических проблем АН СССР в лабораторию квантовой химии профессора О.П. Чаркина и после ее окончания в 1976 г. был принят на работу на кафедру физической химии Московского института тонких химических технологий (МИТХТ), которая сегодня носит имя академика Я.К. Сыркина. Сейчас дело основоположников квантовой химии в нашей стране успешно продолжает заведующий кафедрой профессор В.Р. Флид. На этой кафедре я работал в группе Н.М. Клименко до 1990 г. в течение четырнадцати лет. Не могу не сказать несколько слов об учебном процессе на кафедре в те годы. Несмотря на то, что я не был штатным преподавателем, а являлся научным сотрудником, по приказу ректора должен был прочесть курс, непосредственно связанный с квантовой химией – теорию групп симметрии в квантовой химии. Тогда было опубликовано учебное пособие Н.М. Клименко и Г.Н. Карцева – теория групп симметрии для квантово-химических расчетов. Изданное в МИТХТ, оно оказалось полезным для знакомства студентов с такими важнейшими понятиями, как элементы и операции симметрии, абстрактная теория групп, точечные группы симметрии, теория представлений групп, связь теории групп симметрии с квантовой механикой и приведенными по симметрии линейными комбинациями функций. Позже в Московском физико-техническом институте (2001–2003 гг.) и Московском государственном университете им. М.В. Ломоносова (2011–2021 гг.) я обнаружил, что в этих престижных вузах не было отдельно такого курса. И студентам приходилось самим или в рамках других курсов знакомиться с понятиями, без которых трудно представить такие разделы физики и химии, как спектроскопия и многие другие, где изучаются свойства отдельных квантовых систем. В этом проявился заложенный Я.К. Сыркиным и М.Е. Дяткиной фундаментальный подход к изучению квантовой химии.

Дальше я постараюсь поделиться воспоминаниями о результатах работы на кафедре и полученных мной позже в институтах Российской академии наук (РАН). Практически все мои работы (около 270) выполнены методами, в основе которых лежит использование МО. Отмечу, что в разное

время кафедрой руководили такие замечательные ученые, как академик В.И. Гольданский и член-корреспондент РАН А.А. Овчинников. О каждом из них у меня сохранились самые хорошие воспоминания. Сейчас, прежде рассмотрения конкретных научных результатов, хотел бы упомянуть о важном организационном аспекте, дискутировавшемся на рубеже семидесятых и восьмидесятых годов двадцатого столетия. В научных коллективах тогда решался принципиальный вопрос – писать ли самим квантово-химические программы или пользоваться зарубежными программными комплексами. На первый взгляд, надо самим браться за этот нелегкий труд, чтобы впоследствии не отстать от стран, где такие программы пишутся. Но для написания мощных программ надо объединить большие коллективы программистов, что и было тогда в странах, разрабатывавших GAMESS (General Atomic and Molecular Electronic Structure System)¹, GAUSSIAN², MOLPRO³ и некоторые другие программные комплексы. В СССР этого не было, и более эффективным оказался путь приобретения таких программ в рамках международного разделения труда. Очевидно, что этот путь является предпочтительным не только для российских ученых, но и для представителей других развитых стран, где такие программы не создаются. Большую роль в обеспечении наших ученых современными программными комплексами сыграл мой учитель профессор О.П. Чаркин, чем в значительной мере способствовал развитию квантовой химии в нашей стране. Олег Петрович воспитал также ряд известных квантовых химиков, среди которых выделяются профессор А.И. Болдырев и соавтор программы GAUSSIAN В.Г. Закжевский.

Перед тем, как переходить к конкретным научным результатам замечу, что принято считать, что квантовая химия решает следующие основные задачи:

- предсказание возможности существования различных молекулярных систем в виде устойчивой комбинации атомов;
- предсказание геометрической и электронной структуры таких систем;
- предсказание наиболее вероятных путей протекания химических реакций;
- осуществление компьютерного дизайна соединений с заданными свойствами.

Вместе с прогрессом в области вычислительной техники наиболее актуальными стали две последние задачи, недоступные на заре развития

квантовой химии. Поэтому далее в этом обзоре решение именно этих задач рассмотрено на нескольких примерах.

О НЕКОТОРЫХ РАБОТАХ НА КАФЕДРЕ И В ИНСТИТУТАХ РАН

В середине семидесятых годов в СССР только начинались расчеты поверхностей потенциальной энергии (ППЭ) химических реакций. В связи с развитием предложенной ранее профессором О.П. Чаркиным модели валентных состояний, описывающей закономерности энергий последовательного разрыва связей в изозарядных переменновалентных рядах, мы предложили модель для нахождения оптимальных путей сближения реагентов в реакциях типа (1) [10–12]:



Здесь нас интересовала не только термодинамическая стабильность продуктов таких реакций, но и наличие активационных барьеров вдоль оптимальных путей сближения реагентов. Модель, позволяющую найти такие пути, мы достаточно подробно изложили в работе [12]. Здесь мы рассмотрим только ее формулировку и кратко приведем достоинства по сравнению с другими известными моделями. Основные положения качественной модели для описания приближенного механизма реакций внедрения в связь состоят в следующем.

1. Если сближение реагентов MX_{k-2} и X_2 вдоль наикратчайшего в геометрическом отношении пути связано с пересечением термов⁴ и скачкообразным промотированием атома М, а эффективное донорно-акцепторное взаимодействие при этом невозможно, то барьеры велики при больших энергиях промотирования $E_v(\text{M})$ и малы, если $E_v(\text{M})$ малы. Если эффективное донорно-акцепторное взаимодействие разрешено без всяких затрат на $E_v(\text{M})$, то барьеры могут вообще отсутствовать.

2. Если наикратчайший путь запрещен, то из всевозможных остальных путей реакций минимальный активационный барьер будет отвечать тем углам атаки и взаимным ориентациям реагентов, где на протяжении всего пути реакции имеются наиболее благоприятные возможности для эффективного донорно-акцепторного взаимодействия реагентов без существенных затрат энергий $E_v(\text{M})$ на скачкообразное промотирование.

¹ <https://www.msg.chem.iastate.edu/gamess/>. Дата обращения 10.05.2023. / Accessed May 10, 2023.

² <https://gaussian.com/>. Дата обращения 10.05.2023. / Accessed May 10, 2023.

³ <https://www.molpro.net/>. Дата обращения 10.05.2023. / Accessed May 10, 2023.

⁴ Под пересечением термов здесь понимается пересечение потенциальных кривых, отвечающих разным спиновым мультиплетностям реакционной системы. / The intersection of terms here refers to the intersection of potential curves corresponding to different spin multiplicities of the reaction system.

Так можно полагать, что малые или нулевые активационные барьеры должны отвечать наикратчайшим путям реакций типа $M(^1D) + X_2 \rightarrow MX_2$ или $M(^1D) + Y \rightarrow MY$, где M – атомы типа O, C, S, Si и их более тяжелые аналоги в состоянии 1D , и $XM(^1\Delta) + X_2 \rightarrow MX_3$, где MX – молекулы типа NH и PH в состоянии $^1\Delta$, $X = H$, галоген, алкил и т.д., Y – атом или валентно-ненасыщенная молекула с замкнутой оболочкой типа $Be(^1S_0)$, $BH(X^1\Sigma)$, $CH_2(^1A_1)$, $CO(X^1\Sigma)$, $NH(^1A_1)$, $HNO(^1A_1)$ и т.д. Действительно, *ab initio* расчеты наикратчайших путей реакций $O(^1D) + H_2 \rightarrow H_2O(^1A_1)$ [13], $C(^1D) + H_2 \rightarrow CH_2(^1A_1)$ [14], $Be(^1S) + O(^1D) \rightarrow BeO(X^1\Sigma)$ [15] и др. показывают гладкий связывающий характер их потенциальных кривых. В соответствии с нашей моделью *ab initio* расчеты наикратчайших путей реакций $BH(X^1\Sigma) + H_2 \rightarrow BH_3$ [10], $CH_2(^1A_1) + H_2 \rightarrow CH_4$ [16], $CH_2(^1A_1) + CH_2(^1A_1) \rightarrow H_2CCH_2$ [17], $CH_2(^1A_1) + CO(X^1\Sigma) \rightarrow CH_2CO$ [18] и др. показывают наличие потенциальных барьеров с высотой в несколько десятков ккал. Качественные выводы модели должны сохраниться при переходе от симметричных молекул X_2 к несимметричным молекулам XX' . Действительно расчет *ab initio* ППЭ реакции $CO_2 + H_2O \rightarrow OC(OH)_2$ [19] показывает наличие высокого барьера (~53 ккал).

Для лучшего понимания сути нашей модели рассмотрим реакцию $CH_2(^1A_1) + H_2 \rightarrow CH_4$. Первоначально молекула водорода располагается так, что ось неподеленной электронной пары атома углерода ^{12}C параллельна оси молекулы водорода. По мере сближения реагентов, когда они минуют область, где должен быть высокий барьер, молекула водорода разворачивается так, что ее ось располагается перпендикулярно плоскости молекулы $CH_2(^1A_1)$ и без барьера соединяется с ней, образуя молекулу CH_4 . В процессе сближения реагентов происходит встречное плавное перетекание электронной плотности с неподеленной электронной пары атома углерода ^{12}C на вакантную $\sigma_u^0(H_2)$ орбиталь молекулы водорода и обратно с заполненной орбитали $\sigma_g^2(H_2)$ на вакантную $rp^0(C)$ орбиталь атома углерода. Это подтверждает справедливость нашей модели, согласно которой плавное перетекание электронной плотности не приводит к образованию высоких барьеров.

Вкратце рассмотрим сравнение нашей модели с другими известными модельными подходами. Наша модель вводит количественную характеристику оценки высоты барьера – энергию промотирования атома $M - E_v(M)$, которая может быть оценена из атомных спектров. Согласно модели, барьер должен быть большим при больших энергиях промотирования $E_v(M)$ и малым при малых $E_v(M)$. Кроме этого, правила Вудворда–Гоффмана [20],

например, не дают рекомендаций по поиску безбарьерных путей реакций, если наикратчайший путь запрещен. В рамках подхода Фукуи [21] и Пирсона [22] можно в принципе получить рекомендации по поиску путей реакций с минимальными барьерами, но в них полностью игнорируется механизм перераспределения электронной плотности в ходе реакции и не исследуется механизм внутримолекулярных взаимодействий, обуславливающих возникновение барьеров. Самым важным преимуществом нашей модели является возможность сравнения высот барьеров однотипных реакций по величине $E_v(M)$ изолированных атомов, не проводя расчетов их ППЭ. Еще точнее это можно сделать по величине энергий синглет-триплетных или дублет-квартетных возбуждений молекул MX_n , содержащих центральный атом M .

Несколько позже нами совместно с группой профессора О.Н. Темкина были изучены широко распространенные реакции нуклеофильного присоединения к несимметричным алкинам [23, 24]. Были рассмотрены вопросы, связанные с двумя актуальными проблемами, имеющими место в таких реакциях. А также проблемы активации кратной связи и региоселективности присоединения в случае несимметричных алкинов. Это особенно важно при проведении направленного синтеза. Как известно, имеют место реакции нуклеофильного присоединения, протекающие против правила Марковникова. С целью выяснения причин невыполнения правила Марковникова в ряде случаев нами были выполнены расчеты реакций нуклеофильного (Nu) присоединения гидрид-иона (H^-), фторид-иона (F^-), молекулы гидрида лития (LiH) и ионной пары Li^+/H^- к молекулам ацетилена и метилацетилена. Были исследованы влияние типа Nu на ход реакций присоединения, правомерность известного подхода Клопмана–Фукуи и правила «непересечения» Хадсона, влияние заместителя, электрофила и полярности растворителя на реакционную способность алкина. На основании расчетов интерпретированы экспериментальные данные по отсутствию реакций присоединения с жестким нуклеофилом F^- в полярных средах без электрофильного содействия и легкость протекания реакций с мягкими нуклеофилами H^- , BH_4^- , AlH_4^- и т.д. в таких средах. Выяснены причины невыполнения правила Марковникова в реакциях с H^- . Показана роль электрофила в управлении региоселективностью таких реакций.

Следует сказать также о наших работах совместно с группой профессора Е.А. Поленова. Среди прочих работ была исследована угловая зависимость констант изотропного сверхтонкого взаимодействия с ядрами атомов в β -положении π -радикалов [25]. На основании допущения о возможности выделения

из однократно заполненной граничной МО двух-орбитальных двухцентровых базисных фрагментов с коэффициентами смещения, не зависящими от конформации, была получена аналитическая форма данной угловой функции. На основе метода МО ЛКАО был предложен способ теоретического обоснования угловой зависимости спиновых заселенностей АО β -атомов в π -радикалах. Показано, что вид этой зависимости определяется локальной симметрией радикального центра и заместителя. Выделением в составе МО конформационно-независимых блоков, объединяющих АО β -атомов в π -системы, в работе приведен эффективный прием, позволяющий простым способом последовательно описать угловые зависимости констант изотропного сверхтонкого взаимодействия с β -атомами с учетом локальной симметрии заместителя. Кроме этого, было обнаружено, что при конформационном вращении довольно тонкие эффекты распределения спиновой плотности (СП) могут быть корректно описаны посредством полуэмпирических методов.

Наконец хотел бы остановиться на самом современном этапе развития квантовой химии – компьютерном дизайне соединений с заданными свойствами. Несколько лет назад по инициативе академика С.М. Алдошина нами начато исследование бифункциональных соединений, которые обладают одновременно фотохромными и магнитными свойствами. Бифункциональные материалы чрезвычайно важны при создании новых дисплеев, устройств хранения и преобразования информации и энергии, сенсоров и т.д. [26]. Они состоят из анионных слоев магнитной подрешетки, между которыми располагаются фотохромные катионы, например, спиропираны. При этом разработка новых гибридных кристаллических материалов, в которых объединены магнитная и фотохромная подрешетки, взаимно влияющие друг на друга, включает решение ряда проблем экспериментального характера. На сегодняшний день известны гибриды фотохромного диарилэтена и ферромагнитных слоистых соединений Co^{II} , Cu^{II} , но, как оказалось, открытая и закрытая формы диарилэтена образуют гибриды с разными магнитными свойствами. Однако при облучении гибридного соединения не происходит изомеризации фотохрома, и свойства магнитной подрешетки не меняются. В отличие от диарилэтен, представители другого класса фотохромов – катионы спиропиранов – действуют как фотопереклюатели магнитных свойств ряда гибридов на основе биметаллического оксалата Cr^{III} и Mn^{II} , дитио-оксалата Fe^{III} и Fe^{II} , тиофосфата Mn^{II} . Первый фотомангнитный гибрид был получен С. Бенардом (S. Bénard) в 2001 г., второй – в лаборатории

академика С.М. Алдошина в 2007 г., где в настоящее время проводятся исследования, направленные на получение кристаллов фотохромных гибридных материалов с оксалатной подрешеткой из других пар металлов (Cr и Ni , Fe и Mn , Cr и Co и др). Он получен на основе катионного спиропирана, содержащего четвертичный атом N^+ в пиридиновом цикле, вынесенном в боковую алифатическую цепочку. Его магнитная подрешетка состоит из комплексов, образованных оксалатом в качестве межметалльного мостика и парой Cr^{III} и Mn^{II} – $[\text{Cr}^{\text{III}}\text{Mn}^{\text{II}}(\text{ox})_3]$. Данное бифункциональное соединение является ферромагнетиком с температурой Кюри 5.1 К, значение $\mu_{\text{эфф.}}$ при высоких температурах (300 К) $\sim 7 \mu_{\text{Б}}^5$ хорошо согласуется с расчетным $7.07 \mu_{\text{Б}}$ ($g = 2$) для двух парамагнитных ионов Mn^{II} и Cr^{III} [26]. Таким образом, данные исследования являются пионерскими. На рис. 1 представлен фрагмент такого соединения.

Целью нашего исследования был поиск такой области таблицы Менделеева, в которой пары металлов могут обеспечить максимальное ферромагнитное обменное взаимодействие с тем, чтобы облегчить химикам-синтетикам подбор соответствующих компонент при таком синтезе, а также поиск таких лигандов, которые в сочетании

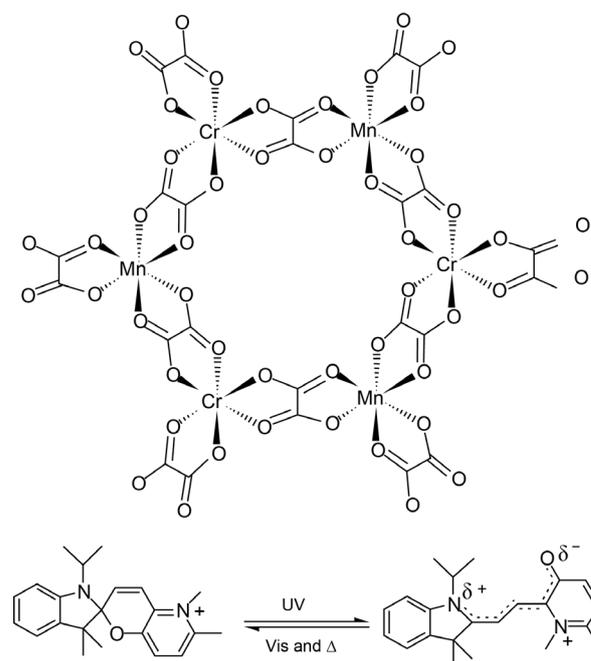


Рис. 1. Фрагмент бифункционального соединения – сверху. Внизу показано раскрытие и закрытие фотохромного элемента под действием излучения [26].
Fig. 1. Fragment of a bifunctional compound is at the top. The opening and closing of the photochromic element under the action of radiation is shown below [26].

⁵ $\mu_{\text{Б}}$ – магнетон Бора. / $\mu_{\text{Б}}$ – Bohr magneton.

с данными парами металлов приводят к максимальному ферромагнитному обменному взаимодействию. Однако первоочередной задачей было найти комплекс, корректно моделирующий обменные взаимодействия в магнитной подрешетке. Мы начали такой поиск с расчетов комплексов, содержащих оксалат в качестве лиганда и пару металлов Cr^{III}–Ni^{III} [27].

Расчеты всех комплексов выполнены по программе GAUSSIAN-03⁶ в приближении B3LYP/LANL2DZ⁷ с полной оптимизацией геометрической структуры каждого комплекса, находящегося в основном энергетическом состоянии с максимальной спиновой мультиплетностью. Для того, чтобы найти оптимальный по структуре и размеру комплекс, нами было рассчитано несколько различных комплексов, из которых корректно моделирующими биметаллические сетки оказались комплексы, изображенные на рис. 2.

Наиболее эффективным оказался комплекс с одной парой металлов и пятью оксалатными анионами, дающий при меньших затратах машинного времени практически такую же геометрическую и электронную структуру, как и комплекс значительно больших размеров в виде кольца. Он и был выбран нами для расчетов комплексов с другими парами металлов. Одновременно с этим было показано, что оптимизация геометрии в таких комплексах только девяти наиболее важных

структурных параметров приводит практически к тем же результатам, что и при полной оптимизации геометрии. Это позволяет сохранить симметрию, которой данные комплексы обладают в твердом теле, и одновременно уменьшить число оптимизируемых параметров (без такого подхода их число приближается к ста). Очевидно, этот подход позволяет при минимальных затратах человеческого и машинного времени рассчитать большое количество таких комплексов для разных пар металлов, что необходимо для нахождения наиболее эффективных из них с точки зрения ферромагнитных свойств. Предложенное нами упрощение является оптимальным для выбора структуры анионов биметаллических комплексов и позволяет достаточно корректно моделировать магнитную подрешетку.

Затем мы выполнили расчеты по поиску оптимальных лигандов (межметалльных мостиков), обеспечивающих максимальное ферромагнитное обменное взаимодействие. С этой целью нами были рассчитаны константа обменного взаимодействия (J) и СП в таких анионах для четырех наиболее популярных лигандов L (L = оксалат, оксамид, гидроксамат, дитиооксамид) и различных пар трех- и двухвалентных 3d-металлов [28].

Таким образом, мы рассчитали комплексы анионов, содержащих в качестве межметалльного мостика анионы оксалата, оксамида, дитиооксамида

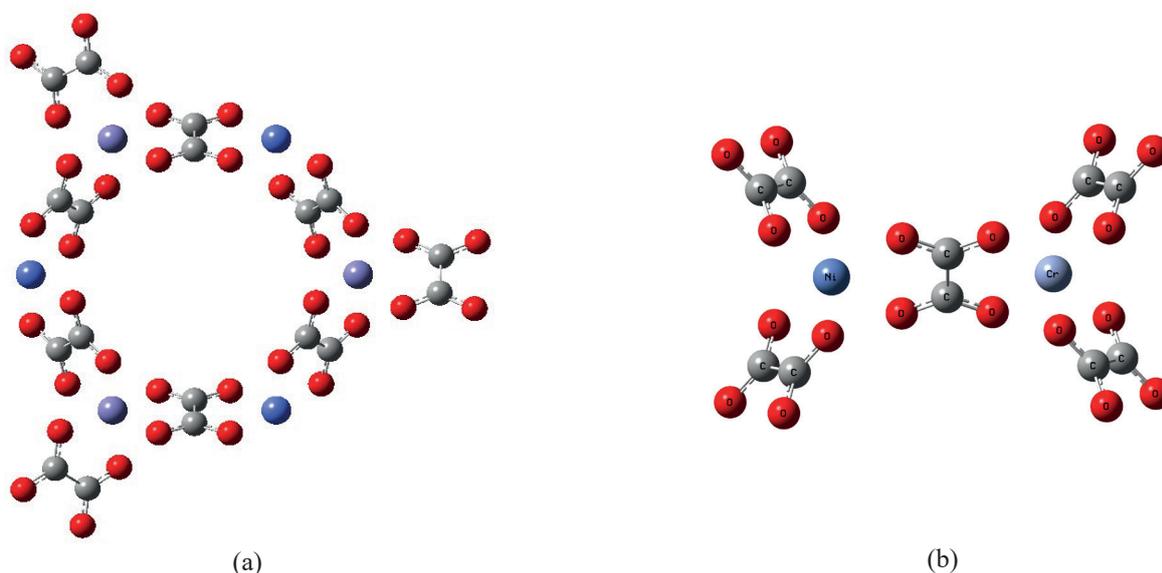


Рис. 2. Комплекс: (а) в виде кольца, (б) образованный одной парой двух- и трехвалентных атомов переходных металлов и пятью анионами оксалатных межметалльных мостиков.

Fig. 2. Complex: (a) in the form of a ring, (b) formed by one pair of di- and trivalent transition metal atoms and five anions of oxalate intermetal bridges.

⁶ License to Use Agreement: Gaussian, Inc. 340 Quinipiac Street, Building 40, Wallingford, CT 06492.

⁷ B3LYP/LANL2DZ – трехпараметрический функционал плотности Бекке–Ли–Янга–Парра с базовым набором 2 double- ζ Лос-Аламосской национальной лаборатории (LANL2DZ). / B3LYP/LANL2DZ is the 3-parametric Becke–Lie–Yang–Parr density functional with a Los Alamos National Laboratory 2 double- ζ (LANL2DZ) basic set.

и анион гидроксамовой кислоты для различных пар двух и трехвалентных атомов переходных металлов. Типы лигандов показаны на рис. 3, а примеры рассчитанных анионов комплексов изображены на рис. 4.

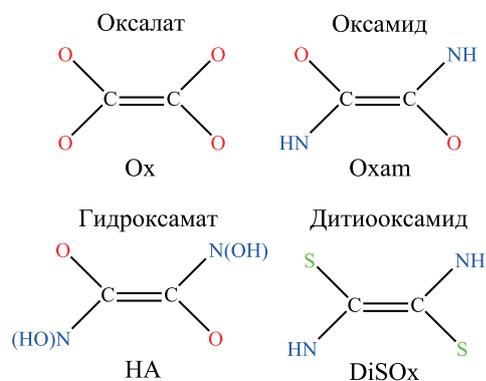


Рис. 3. Типы лигандов, входящих в состав рассчитанных биметаллических комплексов.

Fig. 3. Types of ligands included in the calculated bimetallic complexes.

Все расчеты выполнены в названном выше приближении с полной оптимизацией геометрии с максимальным для каждого аниона значением спиновой мультиплетности. Это комплексы типа $[M_1^{III}M_2^{II}(L)_5]$, где M_1 и M_2 – атомы переходных металлов, а $(L)_5$ означает пять анионов одного из вышеперечисленных лигандов. Затем по программе ORCA⁸ нами были рассчитаны значения константы обменного взаимодействия J . Эти расчеты, как показывает сравнение с литературными данными, дают не только правильный знак константы J , но и

практически точные их количественные значения. В этом отношении данная программа является оптимальной, так как позволяет получать значения констант обменного взаимодействия с точностью в несколько обратных сантиметров, тогда как, например, по программе GAUSSIAN-03 удается получать только правильный знак этих констант. Оценка величин констант обменного взаимодействия J выполнена в приближении B3LYP/TZV⁹, в котором реализован метод Broken Symmetry [29]. Он состоит в расчете полной энергии высокоспинового состояния (high spin, HS), последующей локализации орбиталей и расчете с ними низкоспинового состояния с нарушенной симметрией (broken symmetry, BS). Это позволяет точнее рассчитать энергию низкоспинового состояния посредством однодетерминантного DFT (density functional theory) подхода. В программе ORCA для вычисления констант J используются выражения, полученные из анализа спин-гамильтониана вида $\mathbf{H} = -2J \cdot \mathbf{S}_A \cdot \mathbf{S}_B$ (модель Гейзенберга–Дирака–Ван-Флека):

$$J(1) = -(E[\text{HS}] - E[\text{BS}] / S_{\text{max}}^2) [29-31],$$

$$J(2) = -(E[\text{HS}] - E[\text{BS}] / (S_{\text{max}}(S_{\text{max}} + 1))) [32],$$

$$J(3) = -(E[\text{HS}] - E[\text{BS}] / (\langle S^2 \rangle_{\text{HS}} - \langle S^2 \rangle_{\text{BS}})) [33].$$

С их помощью получают практически одинаковые значения константы J , различающиеся на 1–2 см⁻¹. Принято считать, что значения константы обменного взаимодействия, полученные по формуле $J(3) = -(E[\text{HS}] - E[\text{BS}] / (\langle S^2 \rangle_{\text{HS}} - \langle S^2 \rangle_{\text{BS}}))$, наиболее теоретически обоснованы, и поэтому были приняты за ее значения. Полученные высокоточные значения констант обменного взаимодействия

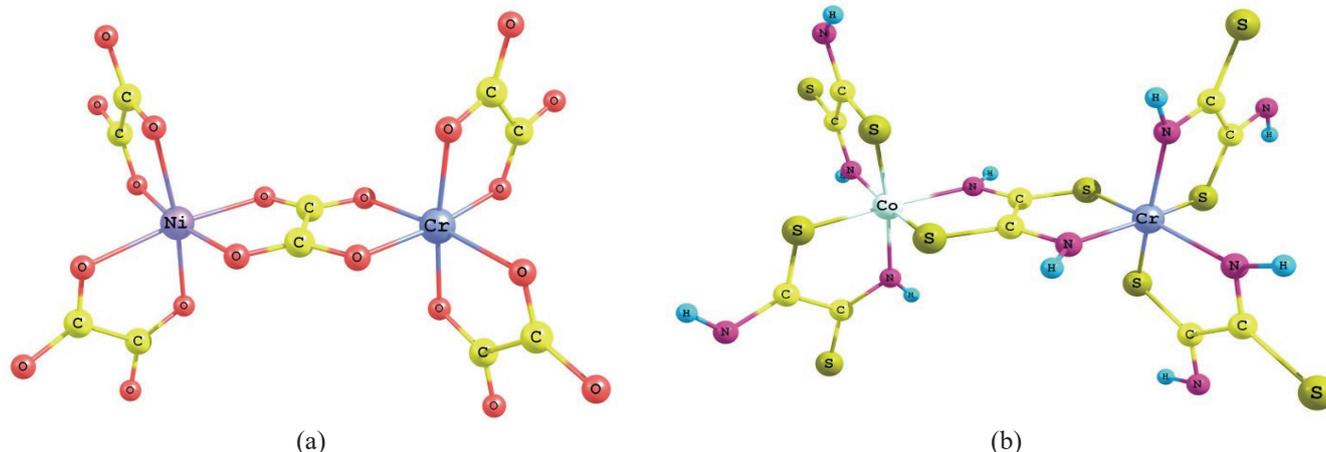


Рис. 4. Пример аниона биметаллического комплекса: (а) с оксалатом, (б) с дитиооксамидом.

Fig. 4. Anion of a bimetallic complex: (a) with oxalate, (b) with dithiooxamide.

⁸ Neese F. ORCA – An *ab initio*, DFT, and Semiempirical Program Package 2.8-01. Bonn: Universität Bonn; 2010. http://wild.life.nctu.edu.tw/~jsyu/OrcaManual_2_9.pdf. Дата обращения 10.08.2023. / Accessed August 10, 2023.

⁹ B3LYP/TVZ – трехпараметрический функционал плотности Бекке–Ли–Янга–Парра с базисным набором тройной дзета-валентности (TZV). / B3LYP/TVZ is the 3-parametric Becke–Lie–Yang–Parr density functional with a triple zeta valence (TZV) basis set.

позволяют нам судить не только о характере обменного взаимодействия (ферромагнитное или антиферромагнитное), но и о том, где оно является наиболее сильным. Это в свою очередь позволяет делать заключение о целесообразности использования данной пары металлов с данным лигандом (межметалльным мостиком) для синтеза магнитной подрешетки.

В табл. 1 приведены рассчитанные значения данных констант, а также зарядовые состояния

комплексов, собственные значения оператора S^2 для максимального значения спиновой мультиплетности $\langle S^2 \rangle_{HS}$ и состояния с нарушенной симметрией. Как видно из табл. 1, моноядерные комплексы, образованные трехвалентным хромом, двухвалентным никелем и трехвалентным железом для всех четырех типов лигандов имеют отрицательные значения констант обменного взаимодействия, что соответствует антиферромагнитному обменно-му взаимодействию в них. Для комплексов,

Таблица 1. Зарядовые состояния комплексов (Заряд), максимальное значение спина (S_{max}), собственные значения оператора S^2 для максимального значения спиновой мультиплетности ($\langle S^2 \rangle_{HS}$) и состояния с нарушенной спиновой симметрией ($\langle S^2 \rangle_{BS}$), константы обменного взаимодействия, рассчитанные нами (J_1, J_2, J_3) и найденные экспериментально (J_{exp}), (см⁻¹)

Table 1. Charge states of complexes (Charge), maximum value of spin (S_{max}), eigenvalues of the operator S^2 for the maximum value of high-spin ($\langle S^2 \rangle_{HS}$) and broken-symmetry ($\langle S^2 \rangle_{BS}$) states, exchange interaction constants calculated by us (J_1, J_2, J_3) and found experimentally (J_{exp}), (cm⁻¹)

$[L_2M_1^{III}LM_2^{II}L_2]^{n-}$	Заряд Charge	S_{max}	$\langle S^2 \rangle_{HS}$	$\langle S^2 \rangle_{BS}$	J_1	J_2	J_3	J_{exp}
$Ox_2Cr^{III}(Ox)Cr^{III}Ox_2$	-4	3	12.0411	3.0405	-4.01	-3.01	-4.01	-3.1[34]
$Ha_2Cr^{III}(Ha)Cr^{III}Ha_2$	-4	3	12.0888	3.0852	-3.40	-2.55	-3.40	-
$DiSOx_2Cr^{III}(DiSOx)Cr^{III}DiSOx_2$	-4	3	12.1188	3.1226	-10.16	-7.62	-10.17	-
$Oxam_2Cr^{III}(Oxam)Cr^{III}Oxam_2$	-4	3	12.0483	3.0479	-8.98	-6.73	-8.98	-
$Ox_2Cr^{III}(Ox)Ni^{II}Ox_2$	-5	5/2	8.7765	2.7752	7.99	5.7	8.32	3.5 [35]
$DiSOx_2Cr^{III}(DiSOx)Ni^{II}DiSOx_2$	-5	5/2	8.8201	2.8149	13.85	9.90	14.42	-
$Oxam_2Cr^{III}(Oxam)Ni^{II}Oxam_2$	-5	5/2	8.7771	2.7762	1.33	0.95	1.39	-
$HA_2Cr^{III}(HA)Ni^{II}HA_2$	-5	5/2	8.7783	2.7768	5.32	3.80	5.54	-
$Ox_2Ni^{III}(Ox)Ni^{II}Ox_2$	-6	2	6.0056	2.0028	-14.66	-9.77	-14.65	-22.8 [36]
$Ha_2Ni^{III}(Ha)Ni^{II}Ha_2$	-6	2	6.0092	2.0080	-8.06	-5.37	-8.05	-
$DiSOx_2Ni^{III}(DiSOx)Ni^{II}DiSOx_2$	-6	2	6.0084	2.0029	-24.64	-16.4	-24.6	-
$Oxam_2Ni^{III}(Oxam)Ni^{II}Oxam_2$	-6	2	6.0081	2.0079	-1.1	-0.73	-1.1	-
$Ox_2Fe^{III}(Ox)Fe^{III}Ox_2$	-4	5	30.0135	5.0067	-4.05	-3.37	-4.04	-3.4 [37]
$Ha_2Fe^{III}(Ha)Fe^{III}Ha_2$	-4	5	30.0208	5.0163	-1.66	-1.38	-1.66	-
$DiSOx_2Fe^{III}(DiSOx)Fe^{III}DiSOx_2$	-4	5	30.0268	5.0136	-6.35	-5.29	-6.35	-
$Oxam_2Fe^{III}(Oxam)Fe^{III}Oxam_2$	-4	5	30.0144	5.0058	-5.51	-4.59	-5.51	-
$DiSOx_2Cr^{III}(DiSOx)Co^{II}DiSOx_2$	-5	3	12.0726	3.0668	8.93	6.70	8.92	-
$Oxam_2Cr^{III}(Oxam)Co^{II}Oxam_2(I)$	-5	3	12.0328	3.0301	7.01	5.26	7.01	-
$Oxam_2Cr^{III}(Oxam)Co^{II}Oxam_2(II)$	-5	3	12.0290	3.0284	0.82	0.62	0.82	-
$HA_2Cr^{III}(HA)Co^{II}HA_2$	-5	3	12.0295	3.0278	3.13	2.35	3.13	-
$Ox_2Cr^{III}(Ox)Co^{II}Ox_2$	-5	3	12.0284	3.0269	5.09	3.82	5.09	1.8 [35]

образованных парой из трехвалентного хрома и двухвалентного никеля, максимальное значение J имеет место для комплексов с дитиооксамидом в качестве лиганда ($\sim 14 \text{ см}^{-1}$). Для комплексов, образованных парой из трехвалентного хрома и двухвалентного кобальта, максимальное значение J имеет место также для комплексов с дитиооксамидом в качестве лиганда ($\sim 9 \text{ см}^{-1}$). Причем для обеих пар металлов обменное взаимодействие носит ферромагнитный характер. Таким образом, сочетание пар $\text{Cr}^{\text{III}}\text{-Ni}^{\text{II}}$ и $\text{Cr}^{\text{III}}\text{-Co}^{\text{II}}$ с дитиооксамидом приводит к наиболее ярко выраженным ферромагнитным свойствам в исследованных нами комплексах.

Затем был проведен расширенный поиск компонент магнитной подрешетки, обеспечивающих в ней максимальное ферромагнитное обменное взаимодействие [38], который основан на предположении об увеличении константы обменного взаимодействия J между металлами, образующими такие комплексы, при переходе от 3d- к 4d-переходным металлам.

Это предположение основано на примере с комплексом, содержащем пару металлов $\text{Mo}^{\text{III}}\text{-Mo}^{\text{III}}$, для которого значение $J < 0$ оказалось больше по абсолютной величине, чем в комплексе, содержащем пару $\text{Cr}^{\text{III}}\text{-Cr}^{\text{III}}$ [39]. Это объяснялось большей диффузностью 4d-оболочки Mo, по сравнению с 3d-оболочкой Cr. Естественно было предположить, что и при $J > 0$ значения J будут увеличиваться для атомов других металлов при переходе от 3d- к 4d-металлам, а возможно и к 5d-металлам, что особенно интересно применительно к комплексам I, являющимся оптимальными для моделирования магнитной решетки, как упоминалось ранее. В связи с этим нами и были выполнены расчеты комплексов I для пар металлов, включающих $M_1 = \text{Cr}, \text{Mo}$; $M_2 = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Tc}, \text{Ru}, \text{Rh}, \text{Pd}$, с дитиооксамидом и оксалатом [38].

Кратко опишем методику наших расчетов в этой и последующих работах. Геометрическая структура комплексных анионов I рассчитывалась по программе GAUSSIAN-03 в приближении B3LYP/LANL2DZ с оптимизацией геометрических параметров комплекса для максимального значения спиновой мультиплетности, отвечающего их основному энергетическому состоянию. И затем с полученной геометрией в приближении B3LYP/TZV по программе ORCA рассчитывалась константа J и СП в данных комплексных анионах.

Обратим внимание читателя на то, что комплексы с Pd рассчитаны для его высокоспинового состояния. Считается [40], что Pd обычно находится в низкоспиновом состоянии и диамагнитен. Но было интересно моделировать его магнитные

свойства для высокоспинового состояния по аналогии со спиновыми состояниями других металлов этого ряда. И наш расчет комплекса $[\text{DiSOx}_2\text{Cr}^{\text{III}}\text{DiSOxPd}^{\text{II}}\text{DiSOx}_2]^{5-}$ для низкоспинового состояния Pd в том же приближении, что и для высокоспинового состояния, показал, что его полная энергия энергетически менее выгодна на 6.53 ккал/моль по сравнению с полной энергией такого же высокоспинового комплекса.

Ниже приведена табл. 2, полученная в [38]. Из нее следует, что в комплексах с дитиооксамидным и оксалатным анионом максимальные значения константы J имеют место в комплексе, содержащем пару металлов $\text{Cr}^{\text{III}}\text{-Pd}^{\text{II}}$. Причем для комплексов с дитиооксамидным и оксалатным анионами в качестве лигандов значения константы J уменьшаются в ряду $J(\text{Cr}^{\text{III}}\text{-Pd}^{\text{II}}) > J(\text{Cr}^{\text{III}}\text{-Rh}^{\text{II}}) > J(\text{Cr}^{\text{III}}\text{-Ru}^{\text{II}}) > J(\text{Cr}^{\text{III}}\text{-Tc}^{\text{II}})$. Таким образом, для 4d-металлов при последовательном переходе от Tc^{II} к Pd^{II} с одним и тем же трехвалентным атомом 3d-металла усиливаются ферромагнитные свойства комплексов I, а значит и свойства магнитной подрешетки, образованной этими комплексами. Из табл. 2 видно, что $J(\text{Cr}^{\text{III}}\text{-Pd}^{\text{II}}) \approx J(\text{Mo}^{\text{III}}\text{-Pd}^{\text{II}})$ в комплексах с дитиооксамидом, что свидетельствует о незначительном изменении константы J при замене трехвалентного атома 3d-металла на трехвалентный атом 4d-металла. Примерно такое же соотношение имеет место и с оксалатным лигандом. В [38] также показано, что замена двухвалентного атома 3d-металла на двухвалентный атом 4d-металла приводит к увеличению J . Таким образом, нами вместе с найденной закономерностью об увеличении константы J при переходе от Tc^{II} к Pd^{II} было подтверждено и уточнено предположение об увеличении константы J при переходе от атомов 3d-металлов к атомам 4d-металлов.

На основании данных результатов в [38] был сделан вывод о том, что, в магнитной подрешетке бифункциональных материалов следует ожидать увеличения ферромагнитного обменного взаимодействия при переходе от двухвалентных атомов 3d-металлов к двухвалентным атомам 4d-металлов.

Там же был выполнен анализ распределения СП на атомах металлов в рассматриваемых комплексах по сравнению с их изолированными катионами $M1^{3+}$ и $M2^{2+}$, а также изменения СП в зависимости от входящих в комплекс металлов M1 и M2 и лигандов L. Были введены такие понятия, как $\rho M1$ и $\rho M2$ – сумма СП на атомах координационной сферы трех- и двухвалентных металлов соответственно, а также $\Delta\rho[M1M2]$ – суммарное изменение СП на атомах M1 и M2 по сравнению с изолированными катионами $M1^{3+}$ и $M2^{2+}$. Показано, что имеет

Таблица 2. Значения константы обменного взаимодействия J (cm^{-1}), энергии комплекса в высокоспиновом (S_{max}) состоянии (E_{HS}) и состоянии с нарушенной симметрией (E_{BS}) (а.е.), рассчитанные по программе ORCA в приближении B3LYP/TZV, Ox – оксалат, DiSOx – дитиооксамид [38]

Table 2. Values of the exchange interaction constant J (cm^{-1}), energies of the complex in the high-spin (S_{max}) state (E_{HS}) and broken-symmetry state (E_{BS}) (a.u.), calculated using the ORCA program in the approximation B3LYP/TZV, Ox is oxalate, DiSOx is dithiooxamide [38]

$[\text{L}_2\text{M1}^{\text{III}}\text{LM2}^{\text{II}}\text{L}_2]^{5-}$	E_{HS}	E_{BS}	S_{max}	J
L = DiSOx				
Cr ^{III} -Ni ^{II}	-7469.309739	-7469.309344	5/2	14.42
Cr ^{III} -Pd ^{II}	-10901.226790	-10901.226312	5/2	17.46
Cr ^{III} -Co ^{II}	-7343.774151	-7343.773785	3	8.92
Cr ^{III} -Rh ^{II}	-10649.077525	-10649.076847	3	16.52
Cr ^{III} -Fe ^{II}	-7224.704428	-7224.704222	7/2	3.78
Cr ^{III} -Ru ^{II}	-10404.686713	-10404.686350	7/2	6.64
Cr ^{III} -Mn ^{II}	-7112.017316	-7112.017139	4	2.59
Cr ^{III} -Tc ^{II}	-10167.887799	-10167.887428	4	5.43
Mo ^{III} -Ni ^{II}	-10402.537096	-10402.536783	5/2	11.42
Mo ^{III} -Pd ^{II}	-13834.344788	-13834.344315	5/2	17.29
Mo ^{III} -Co ^{II}	-10276.884624	-10276.884348	3	6.75
L = Ox				
Cr ^{III} -Ni ^{II}	-4438.630797	-4438.630570	5/2	8.31
Cr ^{III} -Pd ^{II}	-7870.426056	-7870.425737	5/2	11.68
Cr ^{III} -Co ^{II}	-4313.084500	-4313.084500	3	5.09
Cr ^{III} -Rh ^{II}	-7618.362167	-7618.361861	3	7.47
Cr ^{III} -Fe ^{II}	-4194.030180	-4194.030027	7/2	2.80
Cr ^{III} -Ru ^{II}	-7373.977893	-7373.977694	7/2	3.64
Cr ^{III} -Mn ^{II}	-4081.347112	-4081.346974	4	2.01
Cr ^{III} -Tc ^{II}	-7137.188425	-7137.188211	4	3.13
Mo ^{III} -Ni ^{II}	-7371.736998	-7371.736806	5/2	7.04
Mo ^{III} -Pd ^{II}	-10803.531705	-10803.531433	5/2	9.97
Mo ^{III} -Co ^{II}	-7246.190992	-7246.190797	3	4.76

место четкая корреляция между ρM2 и $\Delta\rho[\text{M1M2}]$, а также между константой J и $\Delta\rho[\text{M1M2}]$ для обоих лигандов. Такая корреляция приведена на рис. 5 и 6.

Таким образом, был сделан вывод о том, что лиганд может рассматриваться в качестве проводника СП при ее перетекании от атома одного

металла к другому в процессе образования комплексов. Чем больше такое перетекание, тем больше константа обменного взаимодействия между ними и магнитные свойства становятся более ярко выраженными. Это обстоятельство проясняет физический смысл константы обменного взаимодействия.

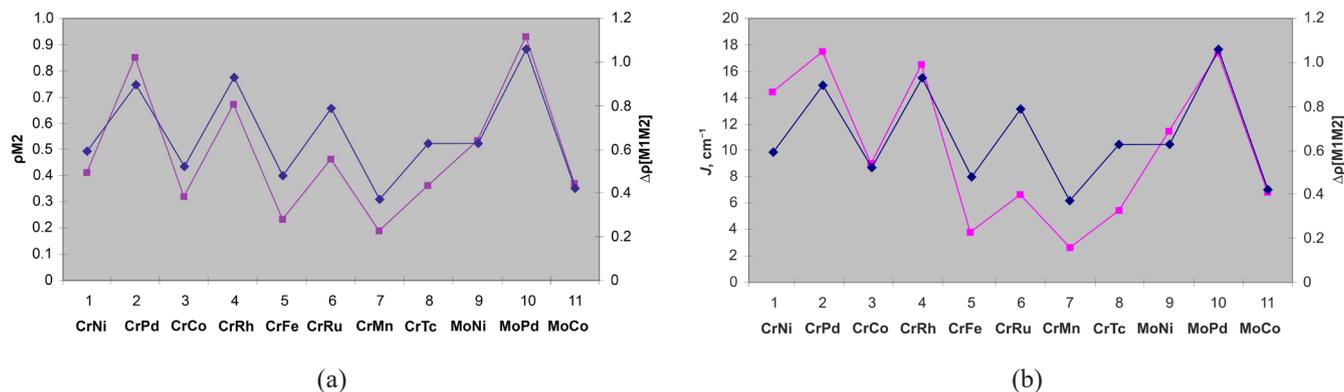


Рис. 5. Корреляции в комплексах I с дитиооксамидом L = DiSOx [38]: (a) ρ_{M2} (красная линия) и $\Delta\rho[M1M2]$ (голубая линия), (b) константы J (красная линия) и $\Delta\rho[M1M2]$ (голубая линия).

Fig. 5. Correlations in I complexes with dithioxamide L = DiSOx [38]: (a) ρ_{M2} (red line) and $\Delta\rho[M1M2]$ (blue line), (b) constants J (red line) and $\Delta\rho[M1M2]$ (blue line).

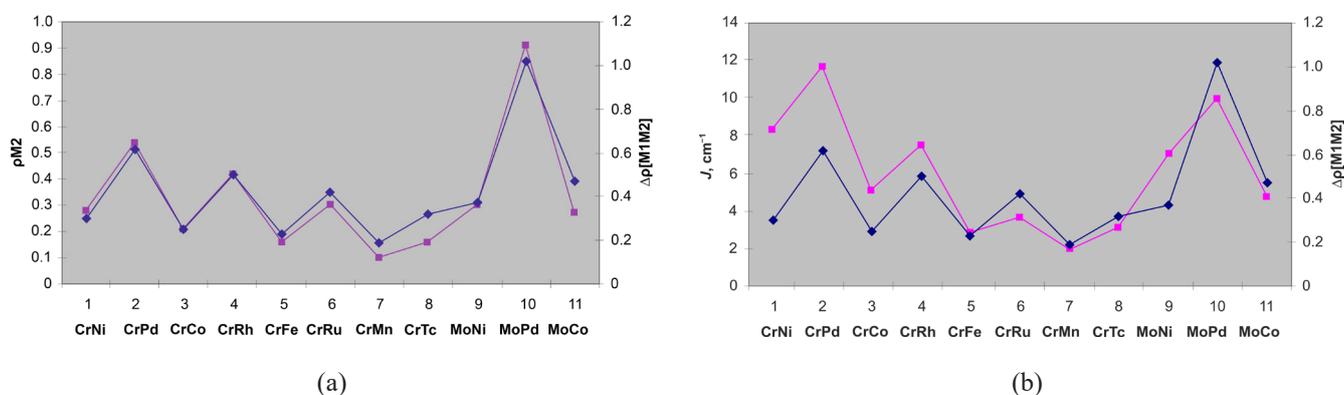


Рис. 6. Корреляции в комплексах I с оксалатом L = Ox [38]: (a) ρ_{M2} (красная линия) и $\Delta\rho[M1M2]$ (голубая линия), (b) константы J (красная линия) и $\Delta\rho[M1M2]$ (голубая линия).

Fig. 6. Correlations in I complexes with oxalate L = Ox [38]: (a) ρ_{M2} (red line) and $\Delta\rho[M1M2]$ (blue line), (b) constants J (red line) and $\Delta\rho[M1M2]$ (blue line).

В нашем недавнем исследовании был продолжен поиск пар металлов, обеспечивающих максимальное ферромагнитное обменное взаимодействие в комплексах, моделирующих магнитную подрешетку бифункциональных материалов [41]. Целью этой работы являлось дальнейшее расширение круга переходных металлов, которые обеспечивают максимальное значение J . Для этого мы провели расчеты комплексов типа I и пар металлов, содержащих M1 = Mo; M2 = Mn, Fe, Tc, Ru, Rh и Pd с дитиооксамидным лигандом, который наиболее эффективен в обеспечении максимального значения J , как показано выше. То есть в качестве трехвалентного металла теперь рассмотрели не Cr, а Mo. Расчеты выполнены в том же приближении, что в предыдущих работах. Прежней осталась и расчетная процедура. То есть геометрическая структура комплексных анионов I рассчитывалась по программе GAUSSIAN-03 в приближении B3LYP/LANL2DZ с оптимизацией геометрических параметров

комплекса для максимального значения спиновой мультиплетности, отвечающего их основному энергетическому состоянию. И затем с полученной геометрией в приближении B3LYP/TZV по программе ORCA рассчитывалась константа J и СП в данных комплексных анионах.

Рассчитанные в [41] значения константы обменного взаимодействия J (cm^{-1}), энергии комплексов в высокоспиновом состоянии (E_{HS}) и состоянии с нарушенной симметрией (E_{BS}) (а.е.), а также высокоспиновое состояние (S_{max}) приведены в Табл. 3.

Из табл. 3 видно, что максимальные значения J имеют место в комплексе с $\text{Mo}^{\text{III}}\text{-Pd}^{\text{II}}$. Кроме этого значение J увеличивается при переходе от Fe^{II} к Pd^{II} , то есть при движении вдоль периода слева направо, аналогично комплексам, рассмотренным в предыдущей работе. Таким образом, для 4d-металлов ферромагнитные свойства комплексов I увеличиваются при переходе от Fe^{II} к Pd^{II} без изменения трехвалентного атома 4d-металла.

Таблица 3. Рассчитанные значения константы обменного взаимодействия J (cm^{-1}), энергии комплексов в высокоспиновом состоянии (E_{HS}) и состоянии с нарушенной симметрией (E_{BS}) (а.у.) и высокоспиновое состояние (S_{max}) [41].

Table 3. Calculated values of the exchange interaction constant J (cm^{-1}), the energy of complexes in the HS state (E_{HS}) and the BS state (E_{BS}) (a.u.), and the HS state (S_{max}) [41]

$[\text{L}_2\text{M1}^{\text{III}}\text{LM2}^{\text{II}}\text{L}_2]^{5-}$	E_{HS}	E_{BS}	S_{max}	J
Mo ^{III} -Fe ^{II}	-10157.92816	-10157.92798	7/2	3.27
Mo ^{III} -Ru ^{II}	-13337.79223	-13337.79150	7/2	13.34
Mo ^{III} -Co ^{II}	-10276.88462	-10402.53678	3	6.75
Mo ^{III} -Rh ^{II}	-13582.18732	-13582.18685	3	11.32
Mo ^{III} -Ni ^{II}	-10402.53710	-10402.53678	5/2	11.42
Mo ^{III} -Pd ^{II}	-13834.34479	-13834.34432	5/2	17.29

В то же время значения J возрастают и при перемещении вдоль подгруппы сверху вниз. Можно сказать, что значения константы обменного взаимодействия увеличиваются при перемещении слева направо и сверху вниз по периодической таблице. Таким образом, мы определили область периодической таблицы Менделеева с максимальными значениями константы J . Этот вывод может быть полезен химикам-синтетикам для выбора компонент при синтезе магнитной подрешетки бифункциональных материалов.

Анализ распределения СП по Малликену на атомах металлов в комплексах по сравнению с изолированными катионами трех- и двух-

валентным катионом показал наличие корреляций, аналогичных тем, которые получены в предыдущей работе. Наблюдается корреляция между ρM2 и $\Delta\rho[\text{M1M2}]$, а также соответствие $\Delta\rho[\text{M1M2}]$ значению J (рис. 7).

Как следствие, сделан вывод, что и здесь лиганд играет роль проводника СП при ее перераспределении от одного атома металла к другому в результате образования комплекса. Чем больше такое перераспределение, тем больше константа обменного взаимодействия между атомами. Этот факт проясняет еще один аспект физического смысла константы обменного взаимодействия.

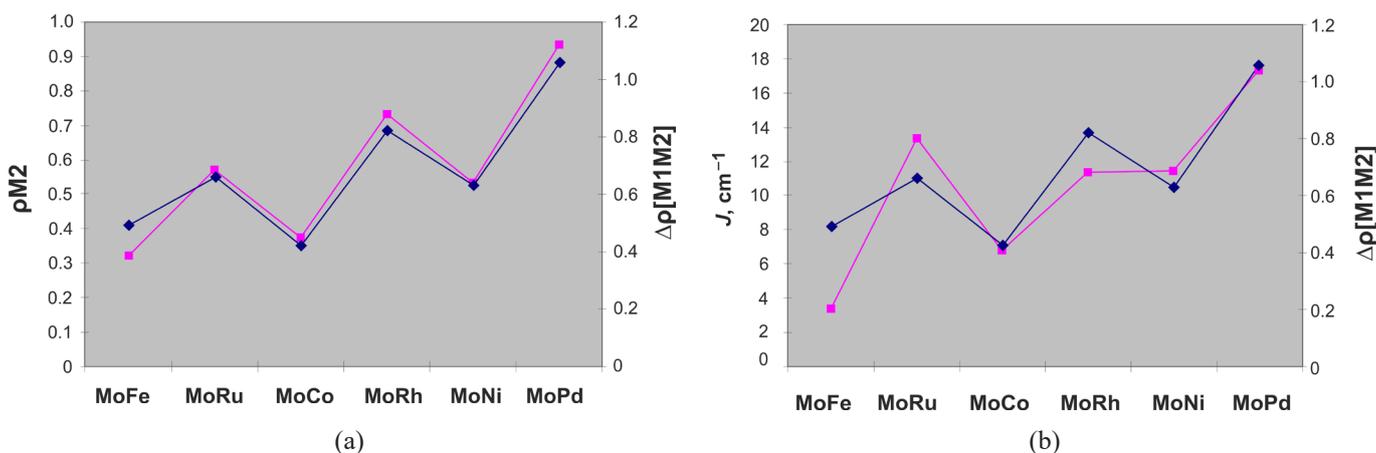


Рис. 7. Корреляция на атомах M1 и M2 в комплексах I по сравнению со SD на изолированных катионах – трехвалентном M1 и двухвалентном M2 [41]: (а) ρM2 (красная линия) с суммарным изменением SD $\Delta\rho[\text{M1M2}]$ (синяя линия), (б) константы J (красная линия) с суммарным изменением SD $\Delta\rho[\text{M1M2}]$ (синяя линия).

Fig. 7. Correlation on M1 and M2 atoms in I complexes compared with SD on isolated cations – trivalent M1 and divalent M2 [41]: (a) ρM2 (red line) with total change in SD $\Delta\rho[\text{M1M2}]$ (blue line), (b) constant J (red line) with total change SD $\Delta\rho[\text{M1M2}]$ (blue line).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в наших работах было получено наглядное значение физического смысла константы обменного взаимодействия – она определяет изменение СП на металлах, образующих комплексы рассмотренного типа, при переходе от изолированных катионов к ним же в составе комплексов. Даны рекомендации химикам-синтетикам по подбору компонент при проведении синтеза магнитных подрешеток бифункциональных материалов.

На протяжении всего периода развития квантовой химии, начиная с ее возникновения как самостоятельной ветви физической химии и квантовой механики до настоящего времени, исследования российских ученых находились в русле наиболее важных направлений науки, по своему уровню не уступали зарубежным исследованиям и продолжают и сейчас пользоваться популярностью. Об этом свидетельствуют печатные работы в ведущих научных изданиях, а также регулярные приглашения к участию в крупных международных форумах.

Благодарности

Автор выражает глубокую благодарность своим учителям – профессору О.П. Чаркину и ведущему научному сотруднику Н.М. Клименко за внимание ко мне в период становления в науке и в последующие годы, а также признательность моему непосредственному руководителю Вице-президенту Российской академии наук академику С.М. Алдошину за постоянный интерес к исследованиям и участие в них.

Acknowledgments

The author expresses deep gratitude to his teachers, Professor O.P. Charkin and Leading Researcher N.M. Klimenko, for their attention to me during the period of formation in science and in subsequent years and thanks my direct supervisor, Vice-President of the Russian Academy of Sciences, Academician S.M. Aldoshin, for his constant interest in research and participation in them.

Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов.

The author declares no conflicts of interest.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сыркин Я.К., Дяткина М.Е. *Химическая связь и строение молекул*. М.; Л.: Госхимиздат; 1946. 587 с.
2. Барановский В.И. *Квантовая механика и квантовая химия*. М.: Академия; 2008. 384 с.
3. Грибов Л.А., Муштакова С.П. *Квантовая химия*. М.: Гардарики; 1999. 390 с.
4. Степанов Н.Ф. *Квантовая механика и квантовая химия*. М.: Мир; 2001. 519 с.
5. Фудзинага С. *Метод молекулярных орбиталей*. М.: Мир; 1983. 461 с.
6. Szabo A., Ostlund N.S. *Modern Quantum Chemistry. Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*. United States: Dover publications, Inc.; 1996. 466 p.
7. Заградник Р., Полак Р. *Основы квантовой химии*: пер. с чеш. М.: Мир; 1979. 504 с.
8. Roothaan C.C.J. New developments in molecular orbital theory. *Rev. Mod. Phys.* 1951;23(2):69–89. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.23.69>
9. Коулсон Ч. *Валентность*: пер. с англ. М.: Мир; 1965. 428 с.
10. Боженко К.В., Болдырев А.И., Чаркин О.П. *Ab initio* расчеты приближенной потенциальной поверхности наикратчайшего пути реакции $\text{BH}+\text{H}_2 \rightarrow \text{BH}_3$. *Журн. неорг. химии*. 1978;XXIII:2883–2889.

REFERENCES

1. Syrkin Ya.K., Dyatkina M.E. *Khimicheskaya svyaz i stroenie molekul (Chemical Bonding and Structure of Molecules)*. Moscow, Leningrad: Goskhimizdat; 1946. 587 p. (in Russ.).
2. Baranovskii V.I. *Kvantovaya mekhanika i kvantovaya khimiya (Quantum Mechanics and Quantum Chemistry)*. Moscow: Akademiya; 2008. 384 p. (in Russ.).
3. Gribov L.A., Mushtakova S.P. *Kvantovaya khimiya (Quantum Chemistry)*. Moscow: Gardariki; 1999. 390 p. (in Russ.).
4. Stepanov N.F. *Kvantovaya mekhanika i kvantovaya khimiya (Quantum Mechanics and Quantum Chemistry)*. Moscow: Mir; 2001. 519 p. (in Russ.).
5. Fudzinaga S. *Metod molekulyarnykh orbitalei (Method of Molecular Orbitals)*. Moscow: Mir; 1983. 461 p. (in Russ.).
6. Szabo A., Ostlund N.S. *Modern Quantum Chemistry. Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*. United States: Dover publications, Inc.; 1996. 466 p.
7. Zagradsnik R., Polak R. *Osnovy kvantovoi khimii (Fundamentals of Quantum Chemistry)*: transl. from Czech. Moscow: Mir; 1979. 504 p. (in Russ.).
- [Zahradsnik R., Polak R. *Zaklady Kvantove Chemie*. Praha. 1976. 437 p. (in Czech.).]

11. Боженко К.В., Болдырев А.И., Чаркин О.П. Перераспределение электронной плотности в реакции $\text{BH} + \text{H}_2 \rightarrow \text{BH}_3$ по данным расчетов *ab initio*. *Журн. неорг. химии*. 1978;XXIII:2890–2897.
12. Чаркин О.П., Боженко К.В., Болдырев А.И. Перераспределение электронной плотности и безбарьерные пути некоторых реакций. *Журн. неорг. химии*. 1978;XXIV:588–593.
13. Gangi R.A., Bader R.F.W. Study of potential surfaces of the ground and first excited singlet states of H_2O . *J. Chem. Phys.* 1971;55(11):5369–5377. <https://doi.org/10.1063/1.1675681>
14. Blint R.J., Newton M.D. *Ab initio* potential energy surfaces for the reactions of atomic carbon with molecular hydrogen. *Chem. Phys. Lett.* 1975;32(1):178–183. [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(75\)85195-5](https://doi.org/10.1016/0009-2614(75)85195-5)
15. Schaefer H.F.III. Electron correlation in the lowest $^1\Sigma^+$ state of beryllium oxide. *J. Chem. Phys.* 1971;55(1):176–181. <https://doi.org/10.1063/1.1675505>
16. Bauschlicher C.W., Schaefer H.F.III, Bender C.F. The least-motion insertion reaction $\text{CH}_2 (^1A_1) + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4$. Theoretical study of a process forbidden by orbital symmetry. *J. Amer. Chem. Soc.* 1976;98(7):1653–1658. <https://doi.org/10.1021/ja00423a002>
17. Cremaschi P., Simonetta M. *Ab initio* calculations for the reactions $\text{CH}_2 + \text{H}_2$ and $\text{CH}_2 + \text{CH}_2$. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. Part 2*. 1974;70:1801–1809. <https://doi.org/10.1039/F29747001801>
18. Pendergast P., Fink W.H. All-electron nonempirical calculations of potential surfaces. III. Dissociation of ketene into CH_2 and CO . *J. Amer. Chem. Soc.* 1976;98:648–655.
19. Jonsson B., Karlstrom G., Wennerstrom H., et al. *Ab initio* molecular orbital calculations of the water-carbon dioxide system. Reaction pathway for reaction $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{CO}_3$. *J. Amer. Chem. Soc.* 1977;99(4):4628–4632. <https://doi.org/10.1021/ja00456a018>
20. Вудворд Р., Хоффман Р. *Сохранение орбитальной симметрии*: пер. с англ. М.: Мир; 1971. 207 с.
21. Fukui H. An MO – theoretical illumination for the principle of stereoselection. *Bull. Chem. Soc. Japan*. 1966;39(3):498–503. <https://doi.org/10.1246/bcsj.39.498>
22. Пирсон Р. *Правила симметрии в химических реакциях*: пер. с англ. М.: Мир; 1979. 582 с.
23. Клименко Н.М., Боженко К.В., Гескин В.М., Темкин О.Н. Анализ перераспределения электронной плотности в ходе реакций нуклеофильного присоединения H^- и F^- к молекулам ацетилена и метилацетилена по данным расчетов *ab initio*. *Известия АН. Сер. хим.* 1995;(12):2373–2377.
24. Klimentko N.M., Bozhenko K.V., Strunina E.V., Rykova E.A., Temkin O.N. *Ab initio* calculations of minimum-energy pathways of the nucleophilic addition of the H^- anion, LiH molecule and Li^+/H^- ion pair to acetylene and methyl acetylene. *J. Mol. Struct.: Theochem.* 1999;490(1–3):233–241.
25. Поленов Е.А., Клименко Н.М., Дуняшев Е.А., Боженко К.В., Грабовская Ж.Е. Обоснование угловой зависимости констант изотропного сверхтонкого взаимодействия с ядрами атомов в β -положении π -радикалов. *Журн. физ. химии*. 1986;60(8):1909–1913.
26. Алдошин С.М. На пути к фотопереключаемым магнитам. *Известия АН. Сер. хим.* 2008;(4):704–721.
27. Боженко К.В., Корчагин Д.В., Утеньшев А.Н., Санина Н.А., Алдошин С.М. Компьютерный поиск новых мостиковых лигандов в магнитных подрешетках бифункциональных материалов. *Системы управления и информационные технологии*. 2010;39(2):292–294.
8. Roothaan C.C.J. New developments in molecular orbital theory. *Rev. Mod. Phys.* 1951;23(2):69–89. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.23.69>
9. Koulson Ch. *Valentnost' (Valence)*: transl. from Engl. Moscow: Mir; 1965. 428 p. (in Russ.).
[Koulson C.A. *Valence*. NY: Oxford University Press; 1961. 428 p.]
10. Bozhenko K.V., Boldyrev A.I., Charkin O.P. *Ab initio* calculations of the approximate potential surface of the shortest reaction path $\text{BH} + \text{H}_2 \rightarrow \text{BH}_3$. *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii*. 1978;XXIII:2883–2889 (in Russ.).
11. Bozhenko K.V., Boldyrev A.I., Charkin O.P. Redistribution of electron density in the reaction $\text{BH} + \text{H}_2 \rightarrow \text{BH}_3$ according to calculations *ab initio*. *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii*. 1978;XXIII:2890–2897 (in Russ.).
12. Charkin O.P., Bozhenko K.V., Boldyrev A.I. Redistribution of electron density and barrier-free pathways of some reactions. *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii*. 1978;XXIV:588–593 (in Russ.).
13. Gangi R.A., Bader R.F.W. Study of potential surfaces of the ground and first excited singlet states of H_2O . *J. Chem. Phys.* 1971;55(11):5369–5377. <https://doi.org/10.1063/1.1675681>
14. Blint R.J., Newton M.D. *Ab initio* potential energy surfaces for the reactions of atomic carbon with molecular hydrogen. *Chem. Phys. Lett.* 1975;32(1):178–183. [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(75\)85195-5](https://doi.org/10.1016/0009-2614(75)85195-5)
15. Schaefer H.F.III. Electron correlation in the lowest $^1\Sigma^+$ state of beryllium oxide. *J. Chem. Phys.* 1971;55(1):176–181. <https://doi.org/10.1063/1.1675505>
16. Bauschlicher C.W., Schaefer H.F.III, Bender C.F. The least-motion insertion reaction $\text{CH}_2 (^1A_1) + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4$. Theoretical study of a process forbidden by orbital symmetry. *J. Amer. Chem. Soc.* 1976;98(7):1653–1658. <https://doi.org/10.1021/ja00423a002>
17. Cremaschi P., Simonetta M. *Ab initio* calculations for the reactions $\text{CH}_2 + \text{H}_2$ and $\text{CH}_2 + \text{CH}_2$. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. Part 2*. 1974;70:1801–1809. <https://doi.org/10.1039/F29747001801>
18. Pendergast P., Fink W.H. All-electron nonempirical calculations of potential surfaces. III. Dissociation of ketene into CH_2 and CO . *J. Amer. Chem. Soc.* 1976;98:648–655.
19. Jonsson B., Karlstrom G., Wennerstrom H., et al. *Ab initio* molecular orbital calculations of the water-carbon dioxide system. Reaction pathway for reaction $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{CO}_3$. *J. Amer. Chem. Soc.* 1977;99(4):4628–4632. <https://doi.org/10.1021/ja00456a018>
20. Woodward R., Hoffman R. *Сохранение орбитальной симметрии (Preservation of Orbital Symmetry)*: transl. from Engl. Moscow: Mir; 1971. 207 p. (in Russ.).
[Woodward R., Hoffman R. *The Conservation of Orbital Symmetry*. Weinheim.: Verlag Chemie; 1970. 192 p.]
21. Fukui H. An MO – theoretical illumination for the principle of stereoselection. *Bull. Chem. Soc. Japan*. 1966;39(3):498–503. <https://doi.org/10.1246/bcsj.39.498>
22. Pearson R. *Pravila simmetrii v khimicheskikh reaktsiyakh (Rules of Symmetry in Chemical Reactions)*: transl. from Engl. Moscow: Mir; 1979. 582 p. (in Russ.).
[Pearson R.G. *Symmetry Rules for Chemical Reactions*. New York: John Wiley; 1976. 548 p.]
23. Klimentko N.M., Bozhenko K.V., Geskin V.M., Temkin O.N. Analysis of electron density redistribution during nucleophilic addition reactions of H and F to acetylene and methylacetylene molecules according to *ab initio* calculations. *Izvestiya Akademii Nauk. Seriya Khimicheskaya*. 1995;(12):2373–2377 (in Russ.).

28. Корчагин Д.В., Утеньшев А.Н., Боженко К.В., Санина Н.А., Алдошин С.М. Квантово-химическое исследование обменных магнитных взаимодействий в комплексах переходных металлов с бидентатными мостиковыми лигандами. *Известия АН. Сер. хим.* 2011;(6):1016–1020.
29. Noodleman L. Valence bond description of antiferromagnetic coupling in transition metal dimers. *J. Chem. Phys.* 1981;74(10):5737–5743. <https://doi.org/10.1063/1.440939>
30. Ginsberg A.P. Magnetic exchange in transition metal complexes. 12. Calculation of cluster exchange coupling constants with the X.alpha.-scattered wave method. *J. Am. Chem. Soc.* 1980;102(1):111–117. <https://doi.org/10.1021/ja00521a020>
31. Noodleman L., Davidson E.R. Ligand spin polarization and antiferromagnetic coupling in transition metal dimers. *Chem. Phys.* 1986;109(1):131–143. [https://doi.org/10.1016/0301-0104\(86\)80192-6](https://doi.org/10.1016/0301-0104(86)80192-6)
32. Bencini A., Gatteschi D. X.alpha.-SW calculations of the electronic structure and magnetic properties of weakly coupled transition-metal clusters. The $[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]^{2-}$ dimers. *J. Am. Chem. Soc.* 1986;108(19):5763–5771. <https://doi.org/10.1021/ja00279a017>
33. Soda T., Kitagawa Y., Onishi T., et al. *Ab initio* computations of effective exchange integrals for H–H, H–He–H and Mn_2O_2 complex: comparison of broken-symmetry approaches. *Chem. Phys. Lett.* 2000;319(3–4):223–230. [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(00\)00166-4](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(00)00166-4)
34. Masters V.M., Sharrad C.A., Bernhardt P.V., Gahan L.R., Moubaraki B., Murrayb K.S. Synthesis, structure and magnetism of the oxalato-bridged chromium(III) complex $[\text{NBu}_4]_4[\text{Cr}_2(\text{ox})_3] \cdot 2\text{CHCl}_3$. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1998;(3):413–416. <https://doi.org/10.1039/A705265K>
35. Tamaki H., Zhong Z. J., Natsumoto N., Kida S., Koliikawa M., Achiwa N., Hashimoto Y., Okawa Y. Design of metal-complex magnets. Syntheses and magnetic properties of mixed-metal assemblies $\{\text{NBu}_4[\text{MCr}(\text{ox})_3]\}_x$ (NBu_4^+ = tetra(*n*-butyl) ammonium ion; ox^{2-} = oxalate ion; $\text{M} = \text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$). *J. Am. Chem. Soc.* 1992;114(18):6974–6979. <https://doi.org/10.1021/ja00044a004>
36. Roman P., Guzman-Mirallas C., Lague A., Beitia J.L., Cano J., Lloret F., Julve S., Alvarez M. Influence of the Peripheral Ligand Atoms on the Exchange Interaction in Oxalato-Bridged Nickel(II) Complexes: An Orbital Model. Crystal Structures and Magnetic Properties of $(\text{H}_3\text{dien})_2[\text{Ni}_2(\text{ox})_3] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ and $[\text{Ni}_2(\text{dien})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{ox})]\text{Cl}_2$. *Inorg. Chem.* 1996;35(13):3741–3751. <https://doi.org/10.1021/ic951081g>
37. Rashid S., Turner S.S., Day P., Light M.E., Hursthouse M.B. Molecular Charge-Transfer Salt of BEDT–TTF [Bis(ethylenedithio)tetrathiafulvalene] with the Oxalate-Bridged Dimeric Anion $[\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{4-}$. *Inorg. Chem.* 2000;39(11):2426–2428. <https://doi.org/10.1021/ic991409w>
38. Aldoshin S.M., Bozhenko K.V., Utenyshev A.N. Quantum-chemical modeling of exchange coupling in the magnetic sublattice of bifunctional compounds containing heterometallic complexes of 3d and 4d metals with oxalate and dithiooxamide ligands. *Struct. Chem.* 2017;28(4):965–974. <https://doi.org/10.1007/s11224-016-0900-0>
39. Desplanches C., Ruiz E., Alvarez. S. Exchange coupling in metal complexes of the second transition series: a theoretical exploration. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2003;2003(9):1756–1760. <https://doi.org/10.1002/ejic.200200457>
40. McKinnon S.D.J., Gilroy J.B., McDonald R., Patrick B.O., Hicks R.G. Magnetostructural studies of palladium (II) and platinum (II) complexes of verdazyl radicals. *J. Mater. Chem.* 2011;21(5):1523–1530. <https://doi.org/10.1039/C0JM02560G>
24. Klimenko N.M., Bozhenko K.V., Strunina E.V., Rykova E.A., Temkin O.N. *Ab initio* calculations of minimum-energy pathways of the nucleophilic addition of the H^- anion, LiH molecule and Li^+/H^- ion pair to acetylene and methyl acetylene. *J. Mol. Struct.: Theochem.* 1999;490(1–3):233–241.
25. Polenov E.A., Klimenko N.M., Dunyashev E.A., Bozhenko K.V., Grabovskaya Zh.E. Substantiation of the angular dependence of the constants of isotropic hyperfine interaction with atomic nuclei in the β -position of π -radicals. *Zhurnal Fizicheskoi Khimii.* 1986;60(8):1909–1913 (in Russ.).
26. Aldoshin S.M. Heading to photo-switchable magnets. *Russ. Chem. Bull.* 2008;57(4):718–735. <https://doi.org/10.1007/s11172-008-0112-x>
- [Original Russian Text: Aldoshin S.M. Heading to photo-switchable magnets. *Izvestiya Akademii Nauk. Seriya Khimicheskaya.* 2008;(4):704–721 (in Russ.).]
27. Bozhenko K.V., Korchagin D.V., Utenyshev A.N., Sanina N.A., Aldoshin S.M. Computer design of the bifunctional materials with new bridge ligands in magnetic sublattice. *Sistemy Upravleniya i Informatsionnye Tekhnologii.* 2010;39(2):292–294 (in Russ.).
28. Korchagin D.V., Utenyshev A.N., Bozhenko K.V., Sanina N.A., Aldoshin S.M. Magnetic exchange coupling in transition metal complexes with bidentate bridging ligands: a quantum chemical study. *Russ. Chem. Bull.* 2011;60(6):1040–1044. <https://doi.org/10.1007/s11172-011-0164-1>
- [Original Russian Text: Korchagin D.V., Utenyshev A.N., Bozhenko K.V., Sanina N.A., Aldoshin S.M. Magnetic exchange coupling in transition metal complexes with bidentate bridging ligands: a quantum chemical study. *Izvestiya Akademii Nauk. Seriya Khimicheskaya.* 2011;(6):1016–1020 (in Russ.).]
29. Noodleman L. Valence bond description of antiferromagnetic coupling in transition metal dimers. *J. Chem. Phys.* 1981;74(10):5737–5743. <https://doi.org/10.1063/1.440939>
30. Ginsberg A.P. Magnetic exchange in transition metal complexes. 12. Calculation of cluster exchange coupling constants with the X.alpha.-scattered wave method. *J. Am. Chem. Soc.* 1980;102(1):111–117. <https://doi.org/10.1021/ja00521a020>
31. Noodleman L., Davidson E.R. Ligand spin polarization and antiferromagnetic coupling in transition metal dimers. *Chem. Phys.* 1986;109(1):131–143. [https://doi.org/10.1016/0301-0104\(86\)80192-6](https://doi.org/10.1016/0301-0104(86)80192-6)
32. Bencini A., Gatteschi D. X.alpha.-SW calculations of the electronic structure and magnetic properties of weakly coupled transition-metal clusters. The $[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]^{2-}$ dimers. *J. Am. Chem. Soc.* 1986;108(19):5763–5771. <https://doi.org/10.1021/ja00279a017>
33. Soda T., Kitagawa Y., Onishi T., et al. *Ab initio* computations of effective exchange integrals for H–H, H–He–H and Mn_2O_2 complex: comparison of broken-symmetry approaches. *Chem. Phys. Lett.* 2000;319(3–4):223–230. [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(00\)00166-4](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(00)00166-4)
34. Masters V.M., Sharrad C.A., Bernhardt P.V., Gahan L.R., Moubaraki B., Murrayb K.S. Synthesis, structure and magnetism of the oxalato-bridged chromium(III) complex $[\text{NBu}_4]_4[\text{Cr}_2(\text{ox})_3] \cdot 2\text{CHCl}_3$. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1998;(3):413–416. <https://doi.org/10.1039/A705265K>
35. Tamaki H., Zhong Z. J., Natsumoto N., Kida S., Koliikawa M., Achiwa N., Hashimoto Y., Okawa Y. Design of metal-complex magnets. Syntheses and magnetic properties of mixed-metal assemblies $\{\text{NBu}_4[\text{MCr}(\text{ox})_3]\}_x$ (NBu_4^+ = tetra(*n*-butyl) ammonium ion; ox^{2-} = oxalate ion; $\text{M} = \text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$). *J. Am. Chem. Soc.* 1992;114(18):6974–6979. <https://doi.org/10.1021/ja00044a004>

41. Алдошин С.М., Боженко К.В., Утенышев А.Н. Теоретическое моделирование обменного взаимодействия Мо с 3d и 4d металлами в комплексах с дитиооксамидом. *Известия АН. Сер. хим.* 2022;(4):819–823.
36. Roman P., Guzman-Mirallas C., Lague A., Beitia J.I., Cano J., Lloret F., Julve S., Alvarez M. Influence of the Peripheral Ligand Atoms on the Exchange Interaction in Oxalato-Bridged Nickel(II) Complexes: An Orbital Model. Crystal Structures and Magnetic Properties of $(\text{H}_3\text{dien})_2[\text{Ni}_2(\text{ox})_2] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ and $[\text{Ni}_2(\text{dien})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{ox})]\text{Cl}_2$. *Inorg. Chem.* 1996;35(13):3741–3751. <https://doi.org/10.1021/ic951081g>
37. Rashid S., Turner S. S., Day P., Light M.E., Hursthouse M.B. Molecular Charge-Transfer Salt of BEDT–TTF [Bis(ethylenedithio)tetrathiafulvalene] with the Oxalate-Bridged Dimeric Anion $[\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_5]^{4-}$. *Inorg. Chem.* 2000;39(11):2426–2428. <https://doi.org/10.1021/ic991409w>
38. Aldoshin S.M., Bozhenko K.V., Utenyshev A.N. Quantum-chemical modeling of exchange coupling in the magnetic sublattice of bifunctional compounds containing heterometallic complexes of 3d and 4d metals with oxalate and dithiooxamide ligands. *Struct. Chem.* 2017;28(4):965–974. <https://doi.org/10.1007/s11224-016-0900-0>
39. Desplanches C., Ruiz E., Alvarez. S. Exchange coupling in metal complexes of the second transition series: a theoretical exploration. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2003;2003(9):1756–1760. <https://doi.org/10.1002/ejic.200200457>
40. McKinnon S.D.J., Gilroy J.B., McDonald R., Patrick B.O., Hicks R.G. Magnetostructural studies of palladium (II) and platinum (II) complexes of verdazyl radicals. *J. Mater. Chem.* 2011;21(5):1523–1530. <https://doi.org/10.1039/C0JM02560G>
41. Aldoshin S.M., Bozhenko K.V., Utenyshev A.N. Exchange interaction of Mo with 3d and 4d metals in complexes with dithiooxamide: a theoretical modeling. *Russ. Chem. Bull.* 2022;71(4):819–823. <https://doi.org/10.1007/s11172-022-3483-5>
- [Original Russian Text: Aldoshin S.M., Bozhenko K.V., Utenyshev A.N. Exchange interaction of Mo with 3d and 4d metals in complexes with dithiooxamide: a theoretical modeling. *Izvestiya Akademii Nauk. Seriya Khimicheskaya.* 2022;(4):819–823 (in Russ.).]

Об авторе:

Боженко Константин Викторович, д.х.н., профессор, ведущий научный сотрудник, ФГБУН Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии Российской академии наук (142432, Россия, Московская обл., г. Черноголовка, пр. академика Семёнова, д. 1). E-mail: bogenko@icp.ac.ru. Scopus Author ID 57211719875, ResearcherID D-5219-2019, SPIN-код РИНЦ 3355-4370, <http://orcid.org/0000-0002-5786-5297>

About the author:

Konstantin V. Bozhenko, Dr. Sci. (Chem.), Professor, Leading Researcher, Federal Research Center of Problems of Chemical Physics and Medical Chemistry, Russian Academy of Sciences (1, Akademika Semenova pr., Chernogolovka, Moscow oblast, 142432, Russia). E-mail: bogenko@icp.ac.ru. Scopus Author ID 57211719875, ResearcherID D-5219-2019, RSCI SPIN-code 3355-4370, <http://orcid.org/0000-0002-5786-5297>

Поступила: 16.03.2023; получена после доработки: 10.04.2023; принята к опубликованию: 11.08.2023.
The article was submitted: March 16, 2023; approved after reviewing: April 04, 2023; accepted for publication: August 11, 2023.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

THEORETICAL BASES OF CHEMICAL TECHNOLOGY

ISSN 2410-6593 (Print), ISSN 2686-7575 (Online)

<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2023-18-4-315-327>



УДК [544.15+544.431.2]:544.174

НАУЧНАЯ СТАТЬЯ

**Структура молекулы 2-нитро-2'-гидрокси-5'-метилазобензола:
Теоретическое и спектральное исследование**

А.А. Федорова, О.В. Лефедова, С.А. Шлыков

Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново,
153000 Россия

Автор для переписки, e-mail: shlykov@isuct.ru

Аннотация

Цели. 2-Гидроксинитроазобензолы – реагенты синтеза гетероароматических соединений, в молекулах которых аннелированы бензольный и азольный циклы, широко используются при производстве химических продуктов для различных областей промышленности. В частности, 2-2'-гидрокси-5'-метилфенилбензотриазол используется в качестве эффективного фотостабилизатора полистирола и полиэтилена. Перспективным методом его получения является жидкофазная каталитическая гидрогенизация 2-нитро-2'-гидрокси-5'-метилазобензола (2НАБ). Целью нашей работы стало установление структуры 2НАБ в растворах различного состава.

Методы. Теоретические расчеты проводились в рамках теории функционала плотности при температуре 298.15 К для газовой фазы на уровнях B3LYP/6-311++G(d, p) и M06-2X/6-311++G(d, p), для гексана, 2-пропанола, толуола на уровне B3LYP/6-311++G(d, p) с использованием континуальной модели сольватации. Экспериментальное изучение предполагаемого изомерного строения 2НАБ в различных растворителях, в том числе с добавками гидроксида натрия (NaOH) и уксусной кислоты (CH₃COOH), проведено с помощью инфракрасной (ИК) и ультрафиолетовой (УФ) спектроскопии.

Результаты. Определена наиболее вероятная структура изомеров 2НАБ для газовой фазы и ряда растворителей. Получены экспериментальные и теоретические ИК-, УФ-спектры исследуемых веществ. Рассчитаны термодинамические характеристики реакции внутримолекулярного переноса протона от –ОН к –N=N– группе в газовой фазе.

Выводы. Сравнение экспериментальных и расчетных результатов позволило сделать заключение, что наиболее вероятным для газовой фазы следует считать цис-изомер, а для изученных растворов транс-изомер 2НАБ с водородными связями, образующимися между водородом гидроксигруппы и β -атомом азота азогруппы. В изученных индивидуальных и бинарных растворителях прототропное равновесие смещено в сторону азоформы красителя, а внутримолекулярный перенос протона возможен только в водных растворах диэтиламина и диметилформамила с добавками NaOH.

Ключевые слова: 2-нитро-2'-гидрокси-5'-метилазобензол, внутримолекулярный перенос протона, водородная связь, ИК-спектроскопия, УФ-спектроскопия, квантово-химические расчеты

Для цитирования: Федорова А.А., Лефедова О.В., Шлыков С.А. Структура молекулы 2-нитро-2'-гидрокси-5'-метилазобензола: Теоретическое и спектральное исследование. *Тонкие химические технологии*. 2023;18(4):315–327. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2023-18-4-315-327>

RESEARCH ARTICLE

Structure of 2-nitro-2'-hydroxy-5'-methylazobenzene: Theoretical and spectroscopic study

Anastasiya A. Fedorova, Olga V. Lefedova, Sergey A. Shlykov✉

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

✉ Corresponding author, e-mail: lnw94@yandex.ru

Abstract

Objectives. 2-Hydroxy-nitroazobenzenes comprise reagents for the synthesis of heteroaromatic compounds, in the molecules of which the benzene and azole cycles are annulated. These reagents are widely used in the production of chemical products for various industries. In particular, 2-2'-hydroxy-5'-methylphenylbenzotriazole is used as an effective photo stabilizer for polystyrene and polyethylene. A promising method for its preparation is the liquid-phase catalytic hydrogenation of 2-nitro-2'-hydroxy-5'-methylazobenzene (2NAB). The aim of the present study was to establish the structure of 2NAB in solutions of different composition.

Methods. Theoretical calculations were carried out within the framework of the density functional theory at a temperature of 298.15 K for the gas phase at B3LYP/6-311++G(d, p) and M06-2X/6-311++G(d, p) levels; for hexane, 2-propanol, toluene at B3LYP/6-311++G(d, p) level using the conductor-like polarizable continuum model. An experimental study to determine the probable isomeric structure of 2NAB in various solvents, including sodium hydroxide (NaOH) and acetic acid (CH₃COOH) additives, was carried out using infrared (IR) and ultraviolet (UV) spectroscopy.

Results. The most probable structure of 2NAB isomers for the gas phase and a number of solvents was determined. Experimental and theoretical IR and UV spectra were obtained. The thermodynamic characteristics of the reaction of intramolecular proton transfer from –OH to –N=N– group in the gas phase were calculated.

Conclusions. A comparison of the experimental and calculated results supports the conclusion that the cis-isomer should be considered most probable for the gas phase. For the studied solutions, a trans-isomer of 2NAB with hydrogen bonds formed between the hydroxyl group hydrogen and the β -nitrogen atom of the azo group of dye molecule should be considered as the most likely structure. In the studied individual and binary solvents, prototropic equilibrium is shifted towards the azo form of the dye, while intramolecular proton transfer is possible only in aqueous diethylamine and dimethylformamide solutions with additions of NaOH.

Keywords: 2-nitro-2'-hydroxy-5'-methylazobenzene, intramolecular proton transfer, hydrogen bond, IR spectroscopy, UV spectroscopy, quantum chemical calculations

For citation: Fedorova A.A., Lefedova O.V., Shlykov S.A. Structure of 2-nitro-2'-hydroxy-5'-methylazobenzene: Theoretical and spectroscopic study. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2023;18(4):315–327 (Russ., Eng). <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2023-18-4-315-327>

ВВЕДЕНИЕ

На сегодняшний день замещенные нитробензолы являются одними из наиболее востребованных соединений многоцелевого назначения. Среди данного класса веществ 2-гидроксиинитроазобензолы занимают особое положение, так как являются исходными продуктами синтеза гетероароматических соединений, в молекуле которых аннелированы бензольный и азольный циклы. Замещенные 2*H*-бензотриазолы используются как эффективные абсорберы ультрафиолетового (УФ) света, светостабилизаторы полимеров, аналитические реагенты на ряд катионов, применяются в качестве добавок для увеличения светостойкости красителей, пигментов и эмалей, для получения комплексных соединений с металлами и в других областях [1–8].

Основным методом препаративного получения замещенных бензотриазолов остается химическое восстановление соответствующих 2-гидроксиинитроазобензолов цинком или гидразингидратом в щелочной водно-спиртовой среде, дитионитом в водно-щелочных растворах [9, 10].

Перспективным методом получения 2*H*-бензотриазолов следует считать метод жидкофазной гидрогенизации соответствующих 2-гидроксиинитроазобензолов.

Последние имеют в своем составе нитро- и азогруппы, активно взаимодействующие с водородом в условиях гидрогенизации и образующие триазольный цикл (Схема 1).

Селективность восстановительной циклизации в условиях гидрогенизации во многом определяется строением исходного соединения [11, 12]. В связи с этим возникает необходимость иметь наиболее полную информацию об электронном и пространственном строении 2-гидроксиинитроазобензолов как определяющих все многообразие химических превращений.

В качестве объекта исследования в настоящей работе был выбран 2-нитро-2'-гидрокси-5'-метилазобензол (2НАБ), являющийся исходным соединением синтеза эффективного фотостабилизатора полистирола и полиэтилена – 2-(2'-гидрокси-5'-метилфенил)бензотриазола (БТ, Тинувин Р), не обладающего канцерогенными свойствами. Поэтому пленки, стабилизированные БТ, могут быть, дополнительно к другим областям применения, использованы для упаковки пищевых продуктов.

Известно, что азокрасители могут существовать в различных таутомерных формах. Для молекулы 2НАБ ввиду наличия протонодонорной гидроксогруппы и ее близкого пространственного

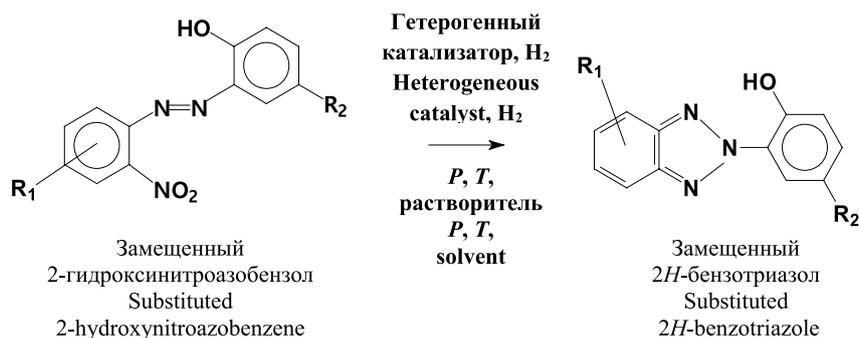


Схема 1. Метод получения замещенных 2H-бензотриазолов.
Scheme 1. Method for the preparation of substituted 2H-benzotriazoles.

расположения к азогруппе также следует предположить возможность внутримолекулярного переноса протона, то есть прототропного равновесия (Схема 2).

Поэтому при рассмотрении строения 2НАБ необходимо учесть возможность образования и присутствия в реакционной смеси хиноидных структур, а также рассчитать термодинамические характеристики возможного процесса внутримолекулярного переноса протона.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Расчеты проводились с помощью пакета программ Gaussian03 (Gaussian Inc., США) [13] в рамках теории функционала плотности (density functional theory) для газовой фазы и температуры 298.15 К. Основным используемым функционалом

служил обменно-корреляционный 3-х параметрический функционал плотности Бекке–Ли–Янга–Парра (B3LYP), в качестве базисного набора выбран 6-311++G(d, p)¹, хорошо зарекомендовавший себя в расчетах органических соединений сложной структуры. Ряд расчетов проведен с использованием функционала M06-2X² (high-nonlocality functional with double the amount of nonlocal exchange (2X)) и континуальной модели сольватации (conductor-like polarizable continuum model, cpcm). Для визуализации результатов расчетов и подготовки начальных приближений для последующей оптимизации геометрии использовалась программа ChemCraft³ (Россия).

С целью поиска вероятных конформеров для молекулы 2НАБ нами проведено сканирование угла C–C–N=N вращения нитробензольного кольца относительно связи –C–N= в молекуле 2НАБ с шагом 10° на уровне B3LYP/6-311++G(d, p).

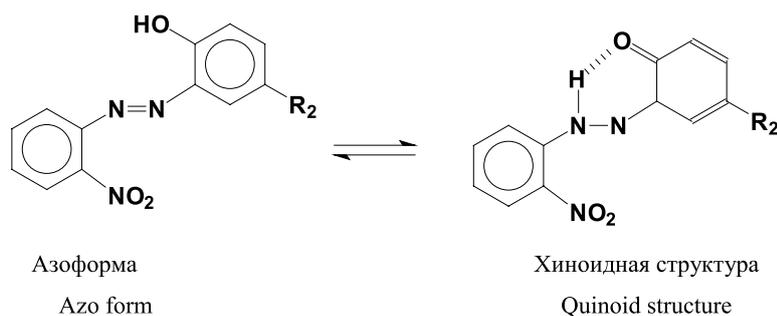


Схема 2. Таутометрия для молекулы 2-нитро-2'-гидрокси-5'-метилазобензола.
Scheme 2. Eautomerism for the 2-nitro-2'-hydroxy-5'-methylazobenzene molecule.

¹ 6-311++G(d, p) – трижды валентно-расщепленный базис с диффузными функциями на тяжелых атомах и атомах водорода и добавлением поляризационных функций d-типа на каждый атом от Li до Ca и поляризационных функций p-типа на каждый легкий атом (H, He). / 6-311++G(d, p) is a triple valence-split basis with diffuse functions on heavy atoms and hydrogen atoms and with the addition of d-type polarization functions for each atom from Li to Ca and p-type polarization functions for each light atom (H, He).

² Функционал M06-2X – гибридный мета-функционал, включающий 54% обмена Хартри–Фока, является одним из наиболее точных эмпирических функционалов для работы на несогласованной электронной плотности. / The M06-2X functional, a hybrid meta-functional including 54% of the Hartree–Fock exchange, is one of the most accurate empirical functionals for working on mismatched electron density.

³ Zhurko G.A. Chemcraft – graphical program for visualization of quantum chemistry computations. Ivanovo, Russia, 2005. Version 1.8, build 654. <https://www.chemcraftprog.com>. Дата обращения 08.08.2023. / Accessed August 08, 2023.

Примеры результатов сканирования представлены на рис. 1. Далее для установленных конфигураций конформеров с различным взаимным положением $-\text{NO}_2$ и $-\text{OH}$ групп (*цис*- и *транс*-) проведено сканирование углов вращения функциональных групп относительно бензольных колец с шагом 10° . Новых конформеров не обнаружено.

После этого проводилась полная оптимизация структур, отвечающих конфигурациям с наименьшими энергиями, рассчитывались частоты колебаний связей и моделировались инфракрасные (ИК) и УФ спектры. Для расчета энергии внутримолекулярной водородной связи (ВМВС) были оптимизированы структуры изомеров, не образующих водородных связей вследствие поворота $-\text{OH}$ группы на 180° относительно связи $-\text{N}=\text{N}-$. Для определения величин энергетических барьеров и термодинамических характеристик процесса переноса протона от $-\text{OH}$ группы к α - или β -атомам азота азогруппы определяли геометрию хиноидных форм для всех полученных конформеров 2НАБ. Структуру переходных состояний устанавливали методами квадратичного синхронного транзита (quadratic synchronous transit – QST2 и QST3) и подтверждали с помощью процедуры по координатного спуска (internal reaction coordinate). Верификацию найденных структур переходных состояний осуществляли по установлению первой мнимой колебательной частоты, соответствующей переходу атома водорода от гидроксигруппы к азогруппе.

Экспериментальный ИК-спектр молекул 2НАБ получали на таблетках бромида калия (KBr) на спектрофотометре Avatar 360 ESP (Nicolet Instrument Corporation, США). Запись спектра осуществлялась

с использованием встроенной программы и автоматическим фиксированием пиков в области частот $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$. Подготовка контрольного образца и последовательность проведения анализа отвечала стандартной методике.

УФ-спектральные исследования проводили на спектрофотометре Leki SS2110 UV (Mediora OÜ, Финляндия) в диапазоне изменения длин волн $220\text{--}450\text{ нм}$. В качестве растворителя при приготовлении раствора 2НАБ использовали гексан, не проявляющий специфической сольватации, и растворители, применяемые в реакциях жидкофазной гидрогенизации. Измерения проводили относительно чистого растворителя при толщине поглощающего слоя в 1 см с использованием кварцевых кювет. Значения длин волн, соответствующих максимумам поглощения, находили математической обработкой полученных спектральных кривых с использованием сопутствующего программного обеспечения. Подготовка контрольных растворов и последовательность проведения анализа отвечала стандартной методике.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Геометрия и термодинамические расчеты

Сканирование углов вращения функциональных групп относительно бензольных колец в молекулах 2НАБ показало, что молекула 2НАБ может находиться в состоянии *цис-транс*-изомерии с высокой вероятностью наличия ВМВС с α - или β -атомом азота азогруппы и атомом водорода гидроксигруппы, находящимися в *орто*-положении относительно друг друга.

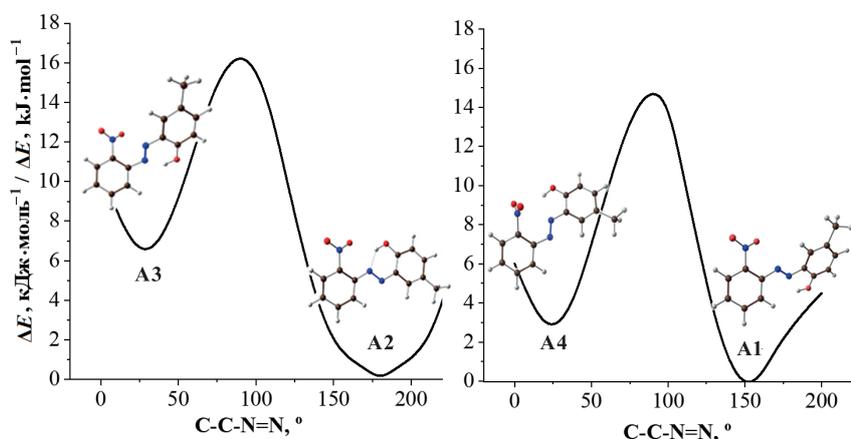


Рис. 1. Профили поверхности потенциальной энергии, полученные при сканировании угла $-\text{C}-\text{C}-\text{N}=\text{N}-$ вращения нитробензольного кольца относительно связи $-\text{C}-\text{N}=\text{N}$ в молекуле 2НАБ с шагом 10° на уровне B3LYP/6-311++G(d, p). Относительные энергии конформеров приведены в табл. 1.

Fig. 1. Potential energy surface profiles obtained by scanning the rotation angle $-\text{C}-\text{C}-\text{N}=\text{N}-$ of the nitrobenzene ring about the $-\text{C}-\text{N}=\text{N}$ bond in the 2-nitro-2'-hydroxy-5'-methylazobenzene (2NAB) molecule with a step of 10° at B3LYP/6-311++G(d, p) level. Relative energies of conformers are given in Table 1.

Результаты квантово-химических расчетов для возможных пространственных структур изомеров 2НАБ с образованием водородной связи и без водородной связи, для переходных состояний, отвечающих переносу протона от гидроксигруппы к α - или β -атому азота азогруппы, и хиноидных структур приведены в табл. 1–3 и на рис. 1 и 2.

Расчеты показывают значительную разницу в энергиях основного состояния для различных изомеров, достигающую величины 15.33 кДж/моль в расчетах с использованием В3LYP и 12.3 кДж/моль с использованием M06-2X. Это свидетельствует о высокой вероятности существования в газовой фазе *цис*-изомера **A2**, а также небольшой вероятно-

сти присутствия структуры **A3**. Однако в растворителях, использующихся в процессах жидкофазной каталитической гидрогенизации нитросоединений, ввиду наличия сольватационных взаимодействий и определенного структурирования среды, возможно ожидать перераспределения доли конформаций **A2** и **A3** в реакционной смеси.

Из данных табл. 1 можно заключить, что наличие ВМВС с β -атомом азота азогруппы, по сравнению с α -атомом, как для *цис*-, так и *транс*-изомера понижает энергию основного состояния в большей степени. В обоих случаях образование ВМВС способствует стабилизации молекулы и росту ее компланарности. Расчет ΔG_{298}° реакции

Таблица 1. Рассчитанные относительные энергии ΔE возможных структур 2НАБ, барьеры E_a , энтальпии ΔH_{298}° , энергии Гиббса ΔG_{298}° (кДж/моль) внутримолекулярного переноса протона из –ОН–группы в –N=N– и мнимые частоты ν_i (см⁻¹) для переходного состояния (TS).

Table 1. Calculated relative energies ΔE of possible structures of 2NAB, barriers E_a , enthalpies ΔH_{298}° , Gibbs free energies ΔG_{298}° (kJ/mol) of intramolecular proton transfer from –OH to –N=N– group, and imaginary frequencies ν_i (cm⁻¹) for transition states (TS).

Изомер/ состояние ^a Isomer/state ^a	ВМВС ^a IMHB ^a	В3LYP/6-311++G (d, p)					M06-2X/6-311++G (d, p)					
		ΔE^b	E_a	ΔH_{298}°	ΔG_{298}°	ν_i	ΔE^c	E_a	ΔH_{298}°	ΔG_{298}°	ν_i	
<i>Trans</i>	A1	α	16.2	71.7	42.2	44.05	1596	12.3	93.4	69.6	71.0	1443
	A'1	–	39.3					32.7				
	TS1	α	87.9					105.7				
	B1	α	58.8					82.3				
<i>Cis</i>	A2	β	3.5	15.8	–3.94	–2.54	1515	0.00	25.4	9.95	10.0	1421
	A'2	–	51.1					46.6				
	TS2	β	19.3					25.4				
	B2	β	0.00					10.2				
<i>Trans</i>	A3	β	10.5	15.2	6.60	7.49	1454	8.6	4.6	19.3	20.2	1335
	A'3	–	54.9					48.0				
	TS3	β	25.8					13.3				
	B3	β	17.2					28.0				
<i>Cis</i>	A4	α	18.8	79.3	48.2	50.6	1600	11.0	101	76.3	74.8	1478
	A'4	–	47.5					40.9				
	TS4	α	98.1					111.8				
	B4	α	67.6					87.2				

Примечание: ^aВМВС – внутримолекулярная водородная связь; **A** – азоформа 2НАБ с ВМВС; **A'** – азоформа без ВМВС; **TS** – переходное состояние для реакции внутримолекулярного переноса протона; **B** – хиноидные структуры образующиеся в реакции внутримолекулярного переноса протона, номера **1, 2, 3, 4** соответствуют изомерам с различным положением –ОН и –NO₂ групп относительно –N=N– связи или без водородной связи с различными N–атомами (α или β) в азогруппе.

^b ΔE – энергии структур относительно **B2**.

^c ΔE – энергии структур относительно **A2**.

Note: ^aIMHB – intramolecular hydrogen bond; **A** – azo form with IMHB; **A'** – azo form without IMHB; **TS** – transition state for the reaction of intramolecular proton transfer; **B** – quinoid structures formed in the reaction of intramolecular proton transfer; numbers **1, 2, 3, 4** correspond to the isomers with different position of –OH and –NO₂ groups regarding to –N=N– bond or without H-bond with different N atoms (α or β) in the azo group.

^b ΔE – energies of the structures relative to that of **B2**.

^c ΔE – energies of the structures relative to that of **A2**.

Таблица 2. Характеристики водородной связи для различных конформаций 2НАБ в газовой фазе
Table 2. Characteristics of the hydrogen bond for different conformers of 2NAB for the gas phase

Измер/состояние Isomer/state	ВМВС (атом –N=N–) IMHB (atom –N=N–)	$E_{\text{ВМВС}}$, кДж/моль E_{IMHB} , kJ/mol			Длина связи, Å Bond length, Å		
		B3LYP	M06-2X	[14]	B3LYP	M06-2X	[14]
<i>Trans</i>	α	23.2	20.4	16.74–62.76	2.14	2.16	1.50–2.20
<i>Cis</i>	β	47.6	46.6		1.81	1.87	
<i>Trans</i>	β	44.4	39.3		1.77	1.82	
<i>Cis</i>	α	28.7	29.9		2.21	2.22	

Таблица 3. Частоты колебаний в ИК-спектре 2НАБ
Table 3. Frequencies in the IR spectrum of 2NAB

Группа Group	ν , cm^{-1} / ν , cm^{-1}				Эксперимент Experiment
	B3LYP/6-311++G (d, p)				
	A2	A`2	A3	A`3	
–OH	3361	3758	3322	3756	3410
	1580	1586	1594	1591	1618
–N=N–	1540	1555	1543	1554	1525
>CH–NO ₂	1374	1385	1394	1394	1348
>CH–OH	1158	1143	1158	1148	1147

* Приведены валентные колебания связи N–O в группе NO₂. / The stretching vibrations of the N–O bond in the NO₂ group are given.

образования хиноидной структуры с использованием функционалов B3LYP и M06-2X показал несколько иные результаты. Расчет с функционалом B3LYP свидетельствуют о возможности образования хинона в газовой фазе только в случае изомера **A2**, т.к. процесс переноса протона с образованием **B2** характеризуется невысоким энергетическим барьером. Расчет с функционалом M06-2X показал, что независимо от структуры конформера хиноны не образуются.

Сравнение значений энергий ВМВС для *цис*- и *транс*-изомеров с β - и α -атомом азота азогруппы, рассчитанных по разности энергий основного состояния соответствующих изомеров с наличием и отсутствием водородных связей (табл. 2), показывает, что они отличаются более, чем в 1.5 раза. В соответствии с классификацией [14] образующую водородную связь следует относить к умеренно сильной со значительным вкладом электростатической составляющей. Можно предположить, что ВМВС между протоном гидроксигруппы и β -атомом азота азогруппы будет сохраняться и в присутствии растворителя [11].

Спектры

Для выбора структуры изомера 2НАБ, присутствие которого наиболее вероятно для жидкой фазы, можно использовать экспериментальные ИК- или УФ-спектры в протонных и апротонных растворителях (табл. 3, 5 и рис. 3). В табл. 3 приведены значения частот колебаний для 2НАБ, соответствующие структурам изомеров **A2** и **A3** с водородной и без водородной связи.

Сопоставление экспериментальных и теоретических значений частот колебаний (табл. 3), по нашему мнению, не позволяет отдать предпочтение изомеру **A2**. Необходимо подчеркнуть, что в экспериментальном ИК-спектре 2НАБ отсутствуют характеристические частоты в области 1570, 1690 cm^{-1} , отвечающие частотам колебаний связей >C=O, >C=N, >N–NH–, характерным для хиноидной структуры. Следовательно, прототропное равновесие смещено в сторону азоформы 2НАБ [11].

На рис. 3 приведены УФ-спектры поглощения 2НАБ в гексане (рис. 3с) в сопоставлении с рассчитанными спектрами различных изомеров

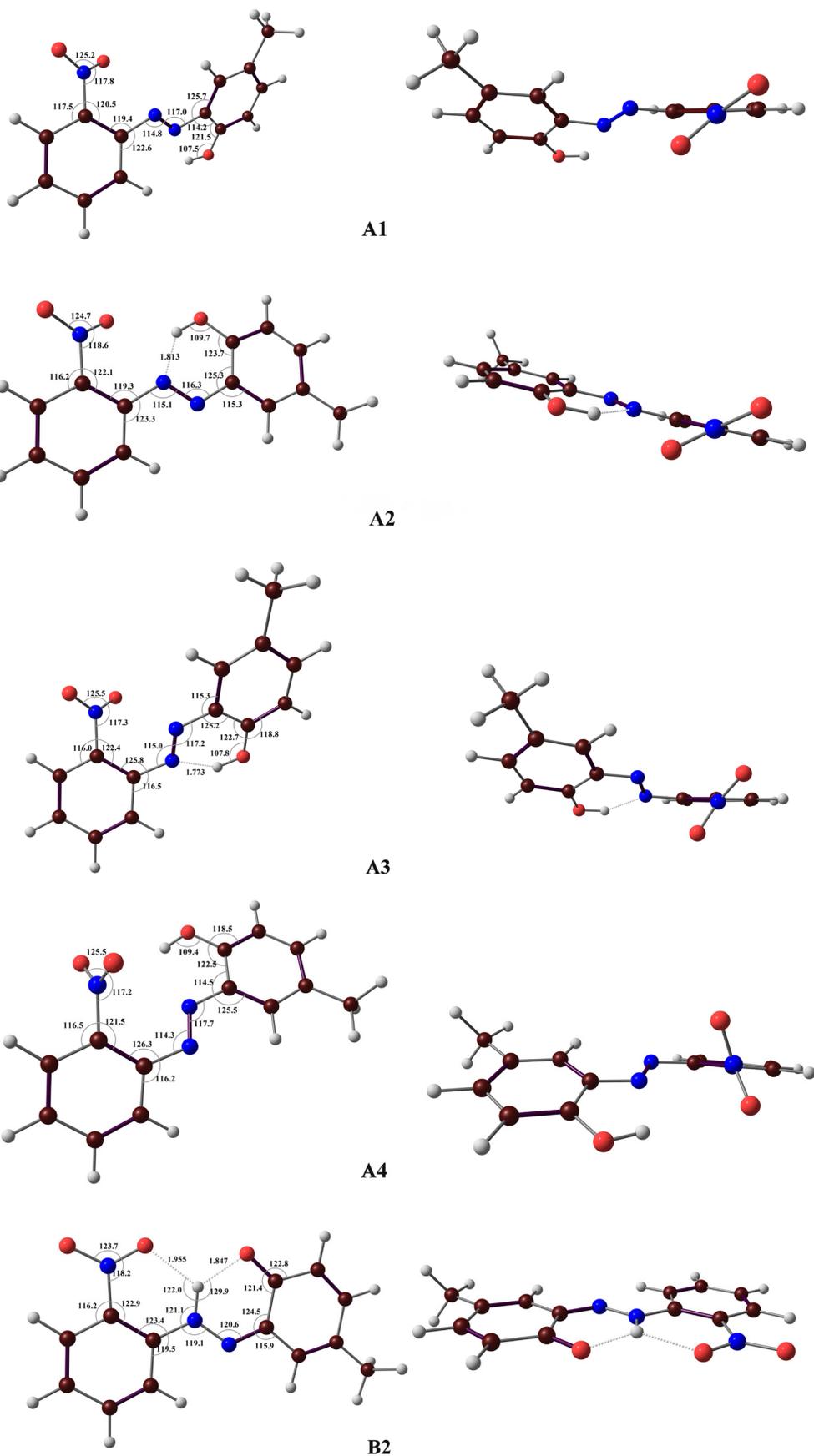


Рис. 2. Оптимизированные структуры конформеров 2НАБ (B3LYP, 6-311++G(d, p)) для газа.
 Fig. 2. Optimized structures of 2NAB conformers (B3LYP/6-311++G(d, p)) for the gas.

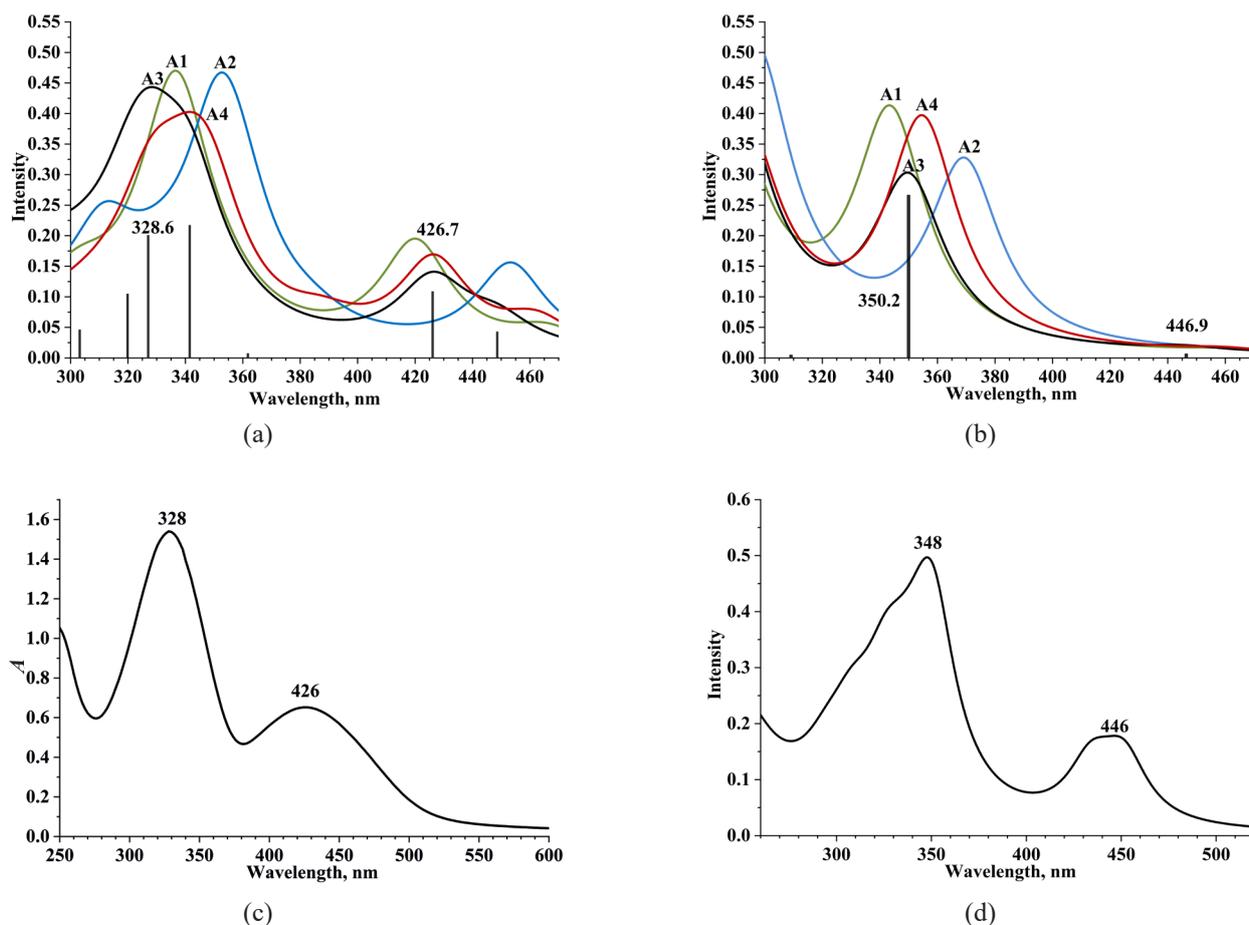


Рис. 3. УФ-спектры поглощения 2НАБ: (а) результаты теоретического расчета B3LYP/6-311++G(d, p) в газовой фазе для изомеров А1–А3 молекулы 2НАБ, для изомера А3 указаны интенсивность и положение электронных переходов); (б) результаты теоретического расчета M06-2X/6-311++G(d, p) в газовой фазе для изомеров А1–А3 молекулы 2НАБ, для изомера А3 указаны интенсивность и положение электронных переходов; (с) экспериментальный спектр 2НАБ в гексане, где A – оптическая плотность; (д) результаты теоретического расчета B3LYP/6-311++G(d, p) для изомера А3 молекулы 2НАБ в гексане в рамках континуальной модели срст. Для каждого теоретического спектра (а, б, д) проведена аппроксимация лоренцианом с полушириной пика 30 нм.

Fig. 3. UV absorption spectra of 2NAB: (a) B3LYP/6-311++G(d, p) calculations in the gas phase for the A1–A3 isomers, the intensity and position of electron transitions are shown for isomer A3; (b) M06-2X/6-311++G(d, p) calculations for the A1–A3 isomers in the gas phase; the intensity and position of electron transitions are shown for isomer A3; (c) experimental spectrum of 2NAB in hexane, where A is the optical density; (d) B3LYP/6-311++G(d, p) theoretical calculations for A3 isomer in hexane in the CPCM model. For each theoretical spectrum (a, b, d), an approximation by a Lorentzian with a 30-nm halfwidth of the peak was performed.

2НАБ в газовой фазе (рис. 3а и 3б). Наблюдается соответствие положения пиков именно для изомера А3. Расчеты в рамках функционала M06-2X общий вид экспериментального спектра, т.е. положение и интенсивность электронных переходов, не воспроизводят.

Для идентификации структуры 2НАБ в растворе в рамках континуальной модели сольватации (срст) была проведена полная переоптимизация геометрии изомеров А2 и А3 в соответствующих растворителях и рассчитаны УФ-спектры. Результаты представлены в табл. 4 и на рис. 3д.

Как следует из приведенных данных, наиболее близкие значения длин волн максимумов поглощения, также как и в газовой фазе, соответствуют изомеру А3. Для обоих изомеров наблюдается значительное смещение максимумов поглощения в длинноволновую область спектра.

Авторами ряда работ [11, 15] отмечено, что при переходе протона от гидроксигруппы к азогруппе и образовании хиноидной структуры УФ-спектр поглощения 2НАБ должен стать однополосным. В полученных нами экспериментальных УФ-спектрах поглощения 2НАБ в гексане, толуоле,

Таблица 4. Значения длин волн максимумов поглощения λ_1 и λ_2 в УФ-спектрах 2НАБ в растворе и значения молярных коэффициентов экстинкции ε_1 и ε_2 в растворителях**Table 4.** Wavelengths of absorption maxima λ_1 and λ_2 in the UV spectra of 2NAB in solution and molar extinction coefficients ε_1 and ε_2 in solvents

Растворитель Solvent	$lg\varepsilon_1^d$, л/(моль·см) $lg\varepsilon_1^d$, L/(mol·cm)	λ_1 , нм λ_1 , nm			$lg\varepsilon_2^d$, л/(моль·см) $lg\varepsilon_2^d$, L/(mol·cm)	λ_2 , нм λ_2 , nm		
		Эксп ^d Exp ^d	B3LYP/6-311++G(d)			Эксп ^d Exp ^d	B3LYP/6-311++G(d)	
			A2	A3			A2	A3
n-Гексан n-Hexane	2.59	326	353	342	2.22	426	458	444
Толуол Toluene	3.85	326	357	349	3.67	424	461	448
2-Пропанол 2-Propanol	3.62	328	361	354	3.25	416	467	450

^dЭкспериментальные значения / ^dExperimental values.

2-пропаноле, в его водных растворах, в том числе и в присутствии добавок основания и кислоты, этого не наблюдается (табл. 4 и 5). Положение максимумов поглощения не меняется даже, если гидроксид натрия в водном растворе 2-пропанола присутствует в количестве, соответствующем полной ионизации молекулы, т.е. при соотношении 2НАБ : NaOH = 1 : 1.42 или 2НАБ : NaOH = 1 : 1.14. Авторы [11, 15] также утверждают, что гидроксизамещенные ароматические углеводороды при образовании ВМВС в результате специфической сольватации по отношению к спиртам могут выступать как доноры свободной электронной пары, а по отношению к диметилформамиду (ДМФА) в качестве акцептора. Однако пик максимума поглощения в длинноволновой области и в ДМФА, и диэтиламине (ДЭА), характеризующихся высокой акцепторной способностью по отношению к протону, также отсутствует. Это можно расценивать как факт, что в этих растворителях ВМВС в молекуле 2НАБ сохраняется и переноса протона от гидроксид- к азогруппе не происходит.

Характерно, что специфическая сольватация гидроксизамещенных ароматических углеводородов по гидроксигруппе может и не происходить, если образуются прочные ВМВС, энергия которых выше 20 кДж/моль [9, 11, 14–17]. Нитрогруппа специфически не сольватируется, что способствует уменьшению универсальной составляющей сольватации. Изменение термодинамических характеристик сольватации в органических растворителях будет связано в основном с ароматической системой и делокализацией π -электронов.

Полученные нами экспериментальные данные (табл. 5) свидетельствуют, что только при переходе от индивидуальных растворителей и растворителей вода–2-пропанол к водным растворам

или растворам ДМФА и ДЭА с добавками NaOH, в УФ-спектре наблюдается сильный батохромный сдвиг – исчезает полоса при $\lambda_2 = 414$ нм и появляется новая полоса в области 500 нм. По данным работ [11, 15], наличие полосы поглощения в области 480–550 нм свидетельствует о смещении равновесия от азоформы красителя к его хиноидной структуре.

Авторы работ [11, 15, 18, 19] также отмечают, что замещенные нитроазобензолы преимущественно находятся в состоянии *транс*-изомерии, особенно при переходе к растворителям с высокой диэлектрической проницаемостью [18, 19]. Для азоформы в УФ-спектрах поглощения характерно появление максимума с длиной волны 320–350 нм, связанного с π - π^* переходами. Наличие максимума поглощения в области 420–440 нм свидетельствует о росте общей цепи сопряжения, увеличения электронной плотности на азогруппе за счет переноса ее с фенильного кольца [11, 15] и обусловлено n - π^* переходами. Именно в данных областях длин волн нами отмечено появление соответствующих максимумов.

Ослабление ВМВС под влиянием растворителя, как отмечалось в [11, 15], будет способствовать сближению энергетических уровней атомов азота азогруппы, что может вызывать рост вклада орбитального контроля [20] на стадии ассоциативного присоединения водорода по азогруппе в условиях гидрогенизации. Это повышает вклад направления реакции гидрогенизации 2НАБ через образование 2-нитро-2'-гидрокси-5'-метилгидразобензола (2НГБ) и способствует снижению выхода продуктов, содержащих триазольный цикл. Кинетические исследования доказали, что концентрация НГБ возрастает при проведении реакции в растворителях с ярко выраженными электронодонорными свойствами [19]. В то же время

Таблица 5. Экспериментальные значения длин волн максимумов поглощения λ_1 и λ_2 в УФ-спектрах 2НАБ и значения молярных коэффициентов экстинкции ϵ_1 и ϵ_2 для индивидуальных, бинарных и смешанных растворителей
Table 5. Wavelengths of absorption maxima λ_1 and λ_2 in the UV spectra of 2NAB and molar extinction coefficients ϵ_1 and ϵ_2 for individual, binary, and mixed solvents

Растворитель Solvent		λ_1 , нм λ_1 , nm	$\lg\epsilon_1$, л/(моль·см) $\lg\epsilon_1$, L/(mol·cm)	λ_2 , нм λ_2 , nm	$\lg\epsilon_2$, л/(моль·см) $\lg\epsilon_2$, L/(mol·cm)
Диметилформамид (ДМФА) Dimethylformamide (DMF)		333	3.94	413	3.86
Диэтиламин (ДЭА) Diethylamine (DEA)		333	3.83	413	3.81
Вода–2-пропанол Water–2-propanol	x_2	λ_1	$\lg\epsilon_1$	λ_2	$\lg\epsilon_2$
	0.26	328	1.30	410	0.93
	0.48	328	4.40	412	4.05
	0.68	328	3.62	414	3.25
	0.78	328	4.32	414	3.99
Вода–2-пропанол–NaOH $x_2 = 0.68$ Water–2-propanol–NaOH $x_2 = 0.68$	2НАБ : NaOH 2NAB : NaOH	λ_1	$\lg\epsilon_1$	λ_2	$\lg\epsilon_2$
	1 : 0.04	328	3.75	416	3.39
	1 : 0.29	328	3.85	414	3.49
	1 : 0.86	328	3.92	414	3.58
	1 : 1.42	328	3.75	414	3.39
	2НАБ : CH₃COOH 2NAB : CH₃COOH	λ_1	$\lg\epsilon_1$	λ_2	$\lg\epsilon_2$
1 : 1.14	330	2.66	414	2.27	
Вода–NaOH Water–NaOH	C_{NaOH} , моль/л C_{NaOH} , mol/L	λ_1	$\lg\epsilon_1$	λ_2	$\lg\epsilon_2$
	0.01	330	2.22	496	2.23
	0.10	330	2.11	496	3.31
	1.00	330	3.30	496	3.30
ДМФА–NaOH DMF–NaOH	0.01	340	3.98	506	4.06
ДЭА–NaOH DEA–NaOH	0.01	345	3.83	516	3.99

ионизация гидроксигруппы приводит к разрушению ВМВС в молекуле 2НАБ, повышая ее компланарность, что определяет возможность одновременной гидрогенизации как нитро-, так и азогрупп. Экспериментально подтверждено [21, 22], что в условиях гидрогенизации превращение 2НАБ осуществляется по параллельно-последовательной схеме. Одно из параллельных направлений приводит к образованию продуктов, содержащих триазольный цикл, а второе – к образованию нитрогидразопроизводного. Последнее в присутствии гидроксида натрия подвергается внутримолекулярной перегруппировке с образованием триазольного цикла.

Отметим, что, рассматривая вопрос о возможности циклизации промежуточных продуктов, образующихся при гидрогенизации 2НАБ, следует принять во внимание и компланарность рассматриваемых изомеров 2НАБ. С этой точки зрения, наиболее вероятной можно считать циклизацию для изомеров **A3** и **A4**. На основании представленных выше результатов предпочтение следует отдать структуре **A3**, как имеющей более высокую компланарность и отсутствие стерических затруднений при образовании триазольного цикла. Расчет потенциального барьера вращения нитрогруппы вокруг связи C–N показал, что он не превышает 13.2 кДж/моль. Это будет

способствовать образованию цикла при перераспределении связей в ассоциативных комплексах 2НАБ–водород, образующихся в условиях гидрогенизации 2-гидроксиинитроазобензола. Можно предположить, что циклизация будет протекать по синхронному механизму по типу «голова к голове», так как для молекулы 2НАБ характерно разделение зарядов, которые могут перемещаться вследствие высокой степени сопряжения [12, 20].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экспериментальные результаты и теоретические расчеты структур 2НАБ хорошо согласуются между собой и не противоречат высказанным нами предположениям о возможных таутомерных состояниях молекул 2НАБ в растворах. Совокупность полученных данных позволяет сделать заключение, что наиболее вероятной для растворов в воде, ДМФА, гексане, толуоле и растворителях вода–2-пропанол с добавками NaOH и CH₃COOH следует считать *транс*-изомер с водородной связью, образующейся между водородом гидроксигруппы и β-атомом азота азогруппы красителя. Внутримолекулярный перенос протона возможен только в водных, ДЭА и ДМФА растворах с добавками NaOH, для остальных изученных растворителей и газовой фазы образование хиноидных структур не характерно.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ / REFERENCES

- Gérardy R., Monbaliu J.C. Preparation, Reactivity, and Synthetic Utility of Simple Benzotriazole Derivatives. In: Monbaliu J.C. (Ed.). *The Chemistry of Benzotriazole Derivatives. Topics in Heterocyclic Chemistry*. Cham.: Springer; 2016. V. 43. P. 1–66. https://doi.org/10.1007/7081_2015_179
- Preschel M., Roeder M., Schlifke-Poschalko A., Zhang K. *Novel process*: Pat. US2012/0302760 A1 USA. Publ. 29.11.2012.
- Wood M.G., Pastor S.D., Lau J., DiFazio M., Suhadolnik J. *Benzotriazoles containing phenyl groups substituted by heteroatoms and compositions stabilized therewith*: Pat. US6800676 B2 USA. Publ. 04.04.2013.
- Bossert J., Daniel C. *Trans-cis* photoisomerization of the styrylpyridine ligand in [Re(CO)₃(2,2'-bipyridine)(t-4-styrylpyridine)]⁺: role of the metal-to-ligand charge-transfer excited states. *Chem. Eur. J.* 2006.12(18):4835–4843. <https://doi.org/10.1002/chem.200501082>
- Rachwal S., Wang P., Rachwal B., Zhang H., Yamamoto M. *Highly-fluorescent and photo-stable chromophores for enhanced solar harvesting efficiency*: Pat. WO2013/049062 A2 int. Publ. 04.04.2013.
- Yokoyama N., Hayashi S., Kabasawa N., Taniguchi Y., Ichikawa M., Mochiduki S. *Compound Having Benzotriazole Ring Structure and Organic Electroluminescent Element*: Pat. EP2409974 A1 Europe. Publ. 25.01.2012.
- Ciorba S., Bartocci G., Galazzo G., Mazzacato U., Spaletti A. Photoisomerization mechanism of the *cis*-isomers of 1,2-distyrylbenzene and two hetero-analogues. *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry*. 2008;195(3):301–306. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2007.10.016>
- Bajaj K., Sakhuja R. Benzotriazole: much more than just synthetic heterocyclic chemistry. In: Monbaliu J.C. (Ed.). *The Chemistry of Benzotriazole Derivatives. Topics in Heterocyclic Chemistry*. Cham.: Springer; 2016. V. 43. P. 235–284. https://doi.org/10.1007/7081_2015_198

Благодарности

Исследование проведено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием Ивановского государственного химико-технологического университета при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, соглашение № 075-15-2021-671.

Acknowledgments

The study was carried out using the resources of the Center for Shared Use of Scientific Equipment of the Ivanovo State University of Chemistry and Technology with the support of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation, grant No. 075-15-2021-671.

Вклад авторов

А.А. Федорова – проведение расчетов, анализ и систематизация материала, обзор публикаций по теме статьи, написание текста статьи;

О.В. Лефедова – проведение синтеза и анализа соединений, ИК-спектроскопии, написание текста статьи;

С.А. Шлыков – анализ результатов, написание текста статьи, техническое и научное редактирование.

Authors' contributions

A.A. Fedorova – conducting calculations, analyzing and systematizing the material, reviewing publications on the topic of the article, writing the text of the article;

O.V. Lefedova – carrying out the synthesis and analysis of compounds, IR spectroscopy, writing the text of the article;

S.A. Shlykov – analysis of the results, writing the text of the article, technical and scientific editing.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

The authors declare no conflicts of interest.

9. Liu G.-B., Zhao H.-Y., Yang H.-J., Gao X., Li M.-K., Thiemann T. Preparation of 2-aryl-2H-benzotriazoles by zinc-mediated reductive cyclization *o*-nitrophenylazophenols in aqueous media without the use of organic solvents. *Adv. Synth. Catalysis*. 2007;349(10):1637–1640. <https://doi.org/10.1002/adsc.200700018>
10. Baik W., Yoo C.H., Koo S., Kim H., Hwang Y.H., Kim B.H., Lee S.W. Photostimulated reductive cyclization of *o*-nitrophenylazo dyes using sodium hydroxide in isopropyl alcohol, a new synthesis of 2-aryl-2H-benzotriazoles. *Heterocycles*. 1999;51(8):1779–1783. <https://doi.org/10.3987/COM-99-8597>
11. Zollinger H. *Diazo Chemistry. I. Aromatic and Heteroaromatic Compounds*. Weinheim; New York; Basel; Cambridge; Tokyo: VCH; 1994. 453 p.
12. Koutsimpelis A.G., Screttas C.G., Igglessi-Markopoulou O. Synthesis of new ultraviolet light absorbers based on 2-aryl-2H-benzotriazoles. *Heterocycles*. 2005;65(6):1393–1401. <https://doi.org/10.3987/COM-04-10304>
13. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Montgomery J.A. Jr., Vreven T., Kudin T.K.N., Burant J.C., Millam J.M., Iyengar S.S., Tomasi J., Barone V., Mennucci B., Cossi M., Scalmani G., Rega N.G., Petersson A., Nakatsuji H., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Klene M., Li X., Knox J.E., Hratchian H.P., Cross J.B., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R.E., Yazyev O., Austin A.J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J.W., Ayala P.Y., Morokuma K., Voth G.A., Salvador P., Dannenberg J.J., Zakrzewski V.G., Dapprich S., Daniels A.D., Strain M.C., Farkas O., Malick D.K., Rabuck A.D., Raghavachari K., Foresman J.B., Ortiz J.V., Cui Q., Baboul A.G., Clifford S., Cioslowski J., Stefanov B.B., Liu G., Liashenko A., Piskorz P., Komaromi I., Martin R.L., Fox D.J., Keith T., Al-Laham M.A., Peng C.Y., Nanayakkara A., Challacombe M., Gill P. M.W., Johnson B., Chen W., Wong M.W., Gonzalez C., Pople J.A. *Gaussian 03*. Pittsburgh PA: Gaussian Inc.; 2003.
14. Akiyama T. Hydrogen-bond catalysis or brønsted-acid catalysis? General considerations. In: Pihko P.M. (Ed.). *Hydrogen Bonding in Organic Synthesis*. Weinheim: VCH; 2009. P. 5–14. <https://doi.org/10.1002/9783527627844.ch2>
15. Zollinger H. *Color Chemistry: Synthesis, Properties and Application of Organic Dyes and Pigments*. 2nd rev. ed. Weinheim; New York: VCH.; 1991. 496 p.
16. Kim H.-D., Ishida H. A study on hydrogen-bonded network structure of polybenzoxazines. *J. Phys. Chem. A*. 2002;106(14):3271–3280. <https://doi.org/10.1021/jp010606p>
17. Özen A. S., Doruker P., Viyente V. Effect of cooperative hydrogen bonding in azo–hydrazone tautomerism of azo dyes. *J. Phys. Chem. A*. 2007;111(51):13506–13514. <https://doi.org/10.1021/jp0755645>
18. Lauwiner M., Roth R., Rys P. Reduction of aromatic nitro compounds with hydrazine hydrate in the presence of an iron oxide/hydroxide catalyst. III. Selective reduction of nitro groups in aromatic azo compounds. *Appl. Catal. A: Gen.* 1999;177(1):9–14. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(98\)00247-6](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(98)00247-6)
19. Hoang A., Nemtseva M.P., Lefeldova O.V. Effect of individual solvents on the rates of hydrogenation for substituted nitro-, azo-, and nitroazobenzenes on skeletal nickel. *Rus. J. Phys. Chem. A*. 2017;91(11):2279–2282. <https://doi.org/10.1134/S0036024417110085>
20. Klopman G. *Chemical Activity and Reaction Paths*. New York: John Wiley & Sons Inc.; 1974. 369 p.
21. Zuenko M.A., Nemtseva M.P., Lefeldova O.V., Nikolaev V.N. Liquid-phase hydrogenation of 2-nitro-2'-hydroxy-5'-methylazobenzene on raney nickel at low temperatures. *Rus. J. Phys. Chem. A*. 2004;78(6):877–881.
22. Lefeldova O. V., Hoang A., Filippov D.V. Hydrogen role in selectivity of substituted nitro-azobenenes hydrogenation on skeletal nickel in 2-propanol aqueous solutions. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. = Russ. J. Chem. & Chem. Tech.* 2020;63(6):65–71. <https://doi.org/10.6060/ivkkt.20206306.6057>

Об авторах:

Федорова Анастасия Александровна, к.х.н., доцент кафедры Физической и коллоидной химии ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет» (153000, Россия, Иваново, Шереметевский пр., д. 7). E-mail: fedorova@isuct.ru. Scopus Author ID 57206167763, ResearcherID AAE-9416-2019, SPIN-код РИНЦ 7937-6964, <http://orcid.org/0000-0002-2878-0454>

Лefeldова Ольга Валентиновна, д.х.н., профессор кафедры Физической и коллоидной химии ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет» (153000, Россия, Иваново, Шереметевский пр., д. 7). E-mail: physchem.606@yandex.ru. Scopus Author ID 6603866365, ResearcherID S-7806-2016, SPIN-код РИНЦ 5785-8474, <http://orcid.org/0000-0001-8385-2732>

Шлыкoв Сергей Александрович, д.х.н., заведующий кафедрой Физической и коллоидной химии ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет» (153000, Россия, Иваново, Шереметевский пр., д. 7). E-mail: shlykov@isuct.ru. Scopus Author ID 7004449118, ResearcherID W-2154-2017, SPIN-код РИНЦ 9556-4775, <http://orcid.org/0000-0003-4433-3395>

About the authors:

Anastasiya A. Fedorova, Cand. Sci. (Chem.), Associate Professor, Department of Physical and Colloidal Chemistry, Ivanovo State University of Chemistry and Technology (7, pr. Sheremetevsky, Ivanovo, 153000, Russia). E-mail: fedorova@isuct.ru. Scopus Author ID 57206167763, ResearcherID AAE-9416-2019, RSCI SPIN-code 7937-6964, <http://orcid.org/0000-0002-2878-0454>

Olga V. Lefeldova, Dr. Sci. (Chem.), Professor, Department of Physical and Colloidal Chemistry, Ivanovo State University of Chemistry and Technology (7, pr. Sheremetevsky, Ivanovo, 153000, Russia). E-mail: physchem.606@yandex.ru. Scopus Author ID 6603866365, ResearcherID S-7806-2016, RSCI SPIN-code 5785-8474, <http://orcid.org/0000-0001-8385-2732>

Sergey A. Shlykov, Dr. Sci. (Chem.), Professor, Head of the Department of Physical and Colloidal Chemistry, Ivanovo State University of Chemistry and Technology (7, pr. Sheremetevsky, Ivanovo, 153000, Russia). E-mail: shlykov@isuct.ru. Scopus Author ID 7004449118, ResearcherID W-2154-2017, RSCI SPIN-code 9556-4775, <http://orcid.org/0000-0003-4433-3395>

Поступила: 28.02.2023; получена после доработки: 21.03.2023; принята к опубликованию: 08.08.2023.

The article was submitted: February 28, 2023; approved after reviewing: March 21, 2023; accepted for publication: August 08, 2023.

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ
CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF ORGANIC SUBSTANCES

ISSN 2410-6593 (Print), ISSN 2686-7575 (Online)

<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2023-18-4-328-340>

УДК 544.431:544.476



НАУЧНАЯ СТАТЬЯ

Анализ фазовых траекторий реакций в исследованиях эволюции функционирования каталитических систем

А.Ф. Шмидт[✉], А.А. Курохтина, Е.В. Ларина, Н.А. Лагода

Иркутский государственный университет, химический факультет, Иркутск, 664033 Россия

[✉]Автор для переписки, e-mail: aschmidt@chem.isu.ru

Аннотация

Цели. Определение деталей механизмов функционирования каталитических систем с помощью кинетического метода, не требующего дифференцирования первичных экспериментальных кинетических данных.

Методы. Анализ закономерностей изменения дифференциальной селективности и относительной реакционной способности субстратов в параллельных и конкурирующих реакциях во времени.

Результаты. На примерах различных реакций сочетания арилгалогенидов с нуклеофилами показана возможность получения данных об эволюции каталитических систем и закономерностях изменений природы каталитически активных соединений в условиях динамических превращений нескольких активных и неактивных форм катализатора.

Выводы. Эволюционный анализ величин дифференциальной селективности и относительной реакционной способности в ходе конкурирующих или параллельных реакций является эффективным инструментом дискриминации гипотез механизмов сложных каталитических процессов.

Ключевые слова: кинетика, катализ, палладий, дифференциальная селективность, механизм реакции

Для цитирования: Шмидт А.Ф., Курохтина А.А., Ларина Е.В., Лагода Н.А. Анализ фазовых траекторий реакций в исследованиях эволюции функционирования каталитических систем. *Тонкие химические технологии*. 2023;18(4):328–340. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2023-18-4-328-340>

RESEARCH ARTICLE

Analysis of phase trajectories for studying the operational evolution of catalytic systems

Alexander F. Schmidt[✉], Anna A. Kurokhtina, Elizaveta V. Larina, Nadezhda A. Lagoda

Irkutsk State University, Irkutsk, 664003 Russia

[✉]Corresponding author, e-mail: aschmidt@chem.isu.ru

Abstract

Objectives. To establish details of catalytic systems operation using the kinetic method with no needs for the differentiation of primary experimental kinetic data.

Methods. Analysis of the time patterns of differential selectivity and relative reactivity of substrates in parallel or competing reactions was used.

Results. For various coupling reactions of aryl halides and nucleophiles, the possibility to obtain the data about the evolution of the catalytic systems and patterns of the changes of catalytically active species under dynamic transformations of several active and inactive catalyst forms was demonstrated.

Conclusions. The analysis of the evolution of differential selectivity and relative reactivity under competing or parallel reactions is the useful tool for discrimination between probable hypotheses of complex catalytic process operation.

Keywords: kinetics, catalysis, palladium, differential selectivity, reaction mechanism

For citation: Schmidt A.F., Kurokhtina A.A., Larina E.V., Lagoda N.A. Analysis of phase trajectories for studying the operational evolution of catalytic systems. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2023;18(4):328–340 (Russ., Eng.). <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2023-18-4-328-340>

ВВЕДЕНИЕ

В 60-х годах XX века в результате интенсивного развития химии координационных соединений переходных металлов сформировалось научное направление «металлокомплексного жидкофазного катализа». Этот термин был введен одним из основоположников этой области исследований, внесшим огромный вклад в ее становление и развитие, академиком И.И. Моисеевым [1].

Сегодняшнюю химическую промышленность невозможно представить без использования катализаторов на основе переходных металлов [2, 3]. Очевидным условием успешного развития синтетических каталитических методов является установление закономерностей превращений катализатора в ходе используемых процессов.

Одними из наиболее эффективных методов исследования механизмов каталитических реакций являются кинетические, поскольку «ни одна гипотеза механизма не может считаться доказанной, если она не соответствует наблюдаемой кинетике процесса» [4].

Характерной особенностью реакций с участием комплексов переходных металлов является так называемая многомаршрутность, представления о которой были развиты в работах И.И. Моисеева, О.Н. Темкина, Л.Г. Брука с соавторами [5–8]. Под многомаршрутностью подразумевается одновременное протекание нескольких сопряженных друг с другом процессов с участием катализатора. Кинетические исследования с анализом закономерностей, определяемых в так называемых узлах сопряжения многомаршрутных реакций,

представляют собой чрезвычайно эффективный инструмент дискриминации вероятных гипотез механизмов сложных каталитических процессов [5–8].

Среди кинетических методов исследования механизмов каталитических реакций отдельно можно выделить подходы, основанные на оценке величины дифференциальной селективности (ДС) катализатора по определенному продукту как параметра, не зависящего от концентрации активных частиц, которая зачастую является нестационарной величиной, существенно меняющейся в ходе каталитической реакции из-за протекания процессов формирования-деактивации (отравления). Однако, трудоемкость кинетических исследований в целом в совокупности с необходимостью дифференцирования кинетических данных для расчета величины ДС как отношения скоростей накопления продукта к суммарной скорости всех процессов с участием катализатора приводит к тому, что ДС крайне редко используется в исследованиях механизмов реакций. Для преодоления описанных трудностей был разработан метод оценки величины ДС с помощью так называемых фазовых траекторий, требующих исключительно интегральных кинетических данных [9, 10]. Впоследствии этот подход, предложенный впервые для различения случаев катализа реакций кросс-сочетания Мицороки–Хека и Сузуки–Мияуры растворенными молекулярными комплексами палладия в растворе или соединениями, находящимися в гетерогенной фазе [9], получил развитие в решении широкого круга задач, связанных с установлением строения и состава каталитически активных соединений и механизмов (стадий) их превращения внутри и за пределами основного каталитического цикла в различных каталитических процессах [9–18].

В настоящей работе мы попытались продемонстрировать возможности развития этого подхода для анализа генезиса каталитической системы во времени на примере ряда катализируемых соединениями палладия реакций сочетания арилгалогенидов – Сузуки–Мияуры, Мицороки–Хека, а также прямого арилирования гетероароматических соединений.

ФАЗОВЫЕ ТРАЕКТОРИИ КАК ИНСТРУМЕНТ СРАВНИТЕЛЬНОГО ИССЛЕДОВАНИЯ ОТКЛИКА РЕАКЦИИ НА ИЗМЕНЕНИЕ УСЛОВИЙ

Первоначально предложенный вариант анализа фазовых траекторий в исследованиях механизмов каталитических реакций предполагал проведение реакции в условиях так называемой искусственной

многомаршрутности [5], т.е. при использовании нескольких (как минимум, двух) однотипных конкурирующих субстратов [9]. В этом случае на осях фазовых траекторий откладываются концентрации конкурирующих субстратов или образующихся из них продуктов (суммарных концентраций групп продуктов). При этом наклон фазовой траектории в любой ее точке представляет собой отношение скоростей расходования конкурирующих субстратов или накопления соответствующих продуктов, однозначно характеризующее величину ДС [10].

Сравнение фазовых траекторий серий экспериментов, проводимых при варьировании условий проведения процесса, позволяет получить однозначный ответ на вопрос о влиянии или отсутствии влияния варьируемых параметров на величину ДС. Принципиальным преимуществом подхода с анализом ДС реакции с помощью фазовых траекторий является возможность его применения в условиях реального каталитического процесса без привлечения результатов модельных (с исключением одного или нескольких компонентов реакционных систем) и стехиометрических (при низких соотношениях субстрат/катализатор) экспериментов.

АНАЛИЗ ЭВОЛЮЦИИ ДС КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Описанный выше подход предполагает сравнение фазовых траекторий в серии экспериментов с разными начальными условиями. Однако анализ индивидуальной фазовой траектории, получаемой в ходе одного эксперимента, также может быть использован в исследованиях механизмов каталитических реакций, в частности, для изучения динамики превращений активного катализатора в ходе реакции.

В общем случае превращения пары субстратов, конкурирующих за общий интермедиат (рис. 1а), форма фазовой траектории, описывающая изменение отношения скоростей конкурирующих реакций во времени, отлична от линейной. Это обусловлено изменением отношения концентраций конкурирующих субстратов в ходе реакции из-за их различной реакционной способности [10]. В то же время, если фазовая траектория строится по концентрациям продуктов не конкурентных, а параллельных реакций (рис. 1б), скорость которых определяется исключительно реакционной способностью и концентрацией общего интермедиата параллельной реакции, отношение скоростей накопления таких продуктов при условии неизменности природы общего интермедиата



Рис. 1. Принципиальная схема реакции образования двух продуктов P1 и P2 в результате:

(а) конкурентной реакции двух субстратов S1 и S2 с общим интермедиатом (X_{com});

(б) двух параллельных реакций общего интермедиата (X_{com}) (мономолекулярных или под действием одного субстрата S).

Fig. 1. General scheme of the reaction with the formation of two products P1 and P2 as a result of:

(a) competitive reaction of two substrates S1 and S2 with common intermediate (X_{com});

(b) two parallel reactions of the common intermediate (X_{com}) (monomolecular, or due to the interaction with the one substrate S).

должно быть постоянным в ходе реакции и, следовательно, фазовая траектория должна быть строго линейной.

Ситуации параллельных реакций интермедиатов каталитических циклов возникают в реакциях, подразумевающих образование изомерных продуктов (региоизомеры, стереоизомеры, энантиомеры и тому подобных). Таким образом, экспериментально наблюдаемые отклонения фазовых траекторий от линейности являются прямым доказательством изменений природы общего интермедиата в ходе реакции.

Например, для реакции прямого арилирования индола арилгалогенидом (рис. 2а) фазовые траектории в координатах концентраций С2- и С3-региоизомерных продуктов арилирования индола отклонялись от линейности (рис. 3а, кривая 1), что указывало на изменение состава каталитически активных комплексов в ходе реакции. Было также установлено, что причиной изменений в каталитической системе являлось изменяющееся в ходе процесса соотношение концентраций способных координироваться к палладию анионов основания и эндогенных галогенид-ионов [19],

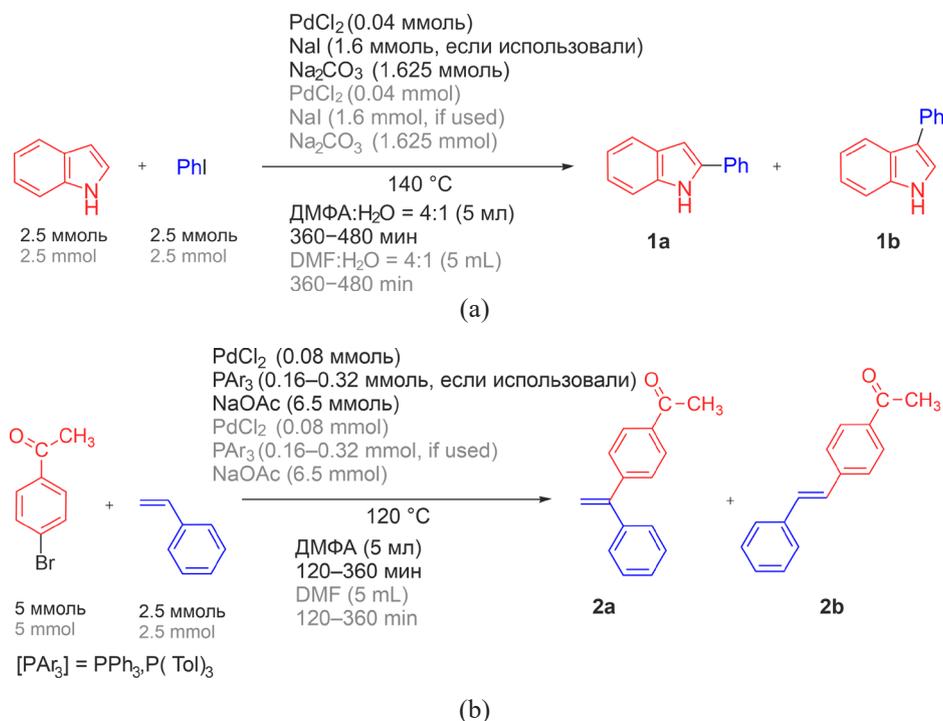


Рис. 2. Схема реакций: (а) прямого арилирования индола, (б) Мицороки–Хека с образованием региоизомерных продуктов.

Fig. 2. Scheme of: (a) reaction of direct arylation of indole, (b) Mizoroki–Heck reaction with the formation of regioisomeric products.

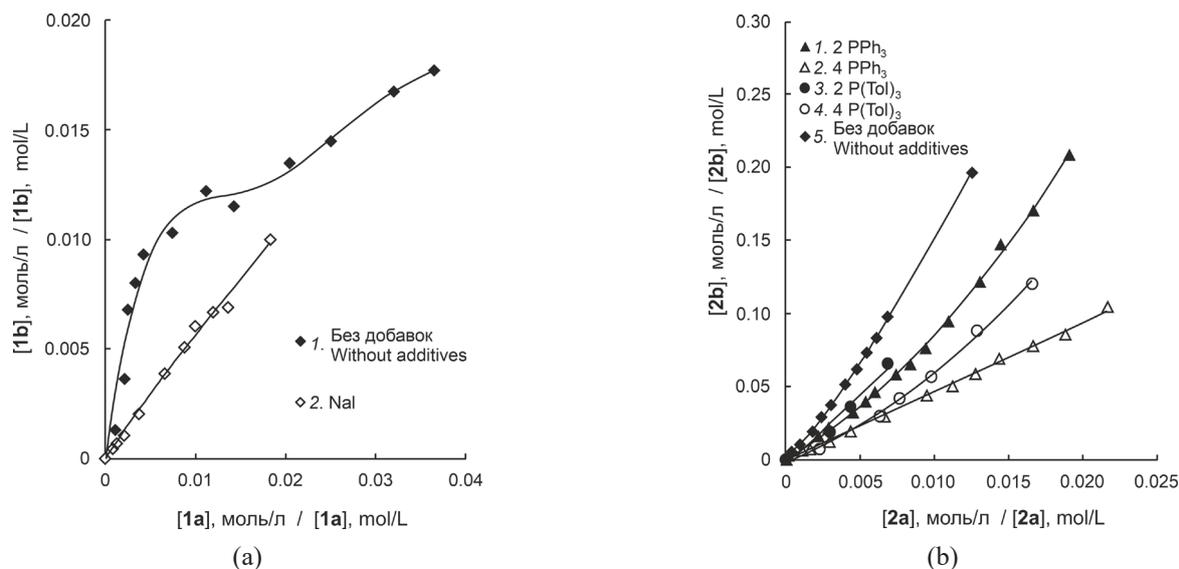


Рис. 3. Фазовые траектории по региоизомерным продуктам в реакциях:

(a) прямого арилирования индола иодбензолом (рис. 2a), (b) арилирования стирола 4-бромацетофеноном (рис. 2b).

Fig. 3. Phase trajectories plotted by using the concentrations of regioisomeric products formed in the following reactions:

(a) direct arylation of indole with iodobenzene (Fig. 2a); (b) styrene arylation with 4-bromoacetophenone (Fig. 2b).

накапливающихся в результате конверсии исходного арилгалогенида. Подтверждением этой гипотезы является «спрямление» фазовых траекторий по мере увеличения добавки иодидной соли, моделирующей влияние эндогенных галогенид-ионов (рис. 3a, кривая 2) [13].

В реакции Мицороки–Хека сравнение фазовых траекторий в координатах концентраций α - и β -региоизомерных продуктов арилирования стирола (рис. 2b) указывало на чувствительность дифференциальной региоселективности к введению в реакцию систему добавок третичного фосфина (рис. 3b), свидетельствуя о его вхождении в состав активных комплексов палладия. При этом наблюдаемое в отдельных случаях отклонение фазовой траектории от линейности (рис. 3b, кривые 1, 4, 5) указывало на изменение состава таких комплексов и в ходе реакции.

В специальных экспериментах было установлено, что отклонения от линейности обусловлены изменением соотношения концентраций третичного фосфина и накапливающихся в ходе реакции эндогенных галогенид-ионов, конкурирующих за вхождение в состав активных комплексов [14].

Оценка степени отклонения фазовой траектории от линейности как критерия изменения природы активного катализатора в ходе процесса, которая может быть проведена как «визуально», так и с использованием инструментария линейного регрессионного анализа, может быть использована не только для случая параллельных реакций интермедиатов каталитических циклов (рис. 1b), но и в случае их конкурентных превращений

в присутствии нескольких субстратов/реагентов (рис. 1a). Для этого необходимо, чтобы изменение концентраций конкурирующих субстратов, оказывающих влияние на величину ДС в ходе реакции, было незначительным, то есть создать условия для протекания реакции псевдо-нулевого порядка по конкурирующим субстратам.

Традиционным приемом реализации условий псевдо-нулевого порядка по субстратам является использование их избыточных концентраций. С математической точки зрения это означает, что, как и в случае фазовых траекторий параллельных реакций превращения общего интермедиата, отношение скоростей конкурирующих реакций общего интермедиата в ходе реакции, т.е. наклон фазовой траектории, должно оставаться практически неизменным при постоянстве природы интермедиата, что должно приводить к линейной фазовой траектории (1).

В случае выполнения условий $[S1]_0 \gg [P1]$ и $[S2]_0 \gg [P2]$ будет справедливо уравнение:

$$\frac{r_{S2}}{r_{S1}} = \frac{d[S2]/dt}{d[S1]/dt} = \frac{k_{S2}[X_{com}]^{n_{cat}}[S2]^{n_s}}{k_{S1}[X_{com}]^{n_{cat}}[S1]^{n_s}} = \frac{k_{S2}([S2]_0 - [P2])^{n_s}}{k_{S1}([S1]_0 - [P1])^{n_s}} \approx \frac{k_{S2}}{k_{S1}} \left(\frac{[S2]_0}{[S1]_0} \right)^{n_s}, \quad (1)$$

где r_{S1} , r_{S2} – скорости превращения конкурирующих субстратов $S1$ и $S2$ в соответствующие продукты $P1$ и $P2$ с эффективными константами скоростей k_{S1} и k_{S2}

соответственно (рис. 1а), $[X_{\text{com}}]$ – концентрация общего интередиата каталитического цикла, $[S1]_0$ и $[S2]_0$ – начальные концентрации конкурирующих субстратов, n_s, n_{cat} – порядки реакции по субстрату и катализатору соответственно.

Например, в реакции Сузуки–Мияуры (рис. 4) применение пары конкурирующих арилхлоридов в концентрациях, превышающих концентрацию общего для них реагента – арилборной кислоты – в 6 раз, приводило к получению линейных фазовых траекторий (рис. 5а), подтверждая ожидаемую на основании уравнения (1) зависимость. Данный результат позволяет уверенно утверждать, что в ходе реакции никаких изменений природы каталитически активного соединения, ответственного за активацию конкурирующих арилгалогенидных субстратов, не происходит. При этом в условиях эквимольных соотношений конкурирующих арилхлоридов и арилборной кислоты (рис. 5б) фазовая траектория имела типичный нелинейный характер, ожидаемый для случая конкуренции отличающихся по реакционной способности субстратов.

Проведение реакции с избытком конкурирующих субстратов для «линеаризации» фазовых траекторий с целью проверки гипотезы неизменности

природы ответственных за катализ соединений не всегда является возможным. Однако получение информации о закономерностях эволюции каталитической системы возможно и для конкурентной реакции в условиях концентраций субстратов, близких к эквивалентным количествам. В случае конкуренции субстратов за общий интередиат каталитического цикла реакция должна протекать как реакция, имеющая первые порядки по конкурирующим субстратам. В этом случае интегрирование уравнения (1) при условии первого порядка по субстратам ($n_s = 1$) приводит к уравнению следующего вида:

$$\ln\left(\frac{[S2]}{[S2]_0}\right) = \frac{k_{S2}}{k_{S1}} \ln\left(\frac{[S1]}{[S1]_0}\right) = k_{\text{rel}} \ln\left(\frac{[S1]}{[S1]_0}\right), \quad (2)$$

где k_{rel} представляет собой относительную реакционную способность конкурирующих субстратов.

Использование логарифмических координат, соответствующих уравнению (2), позволяет вновь перейти к линейным формам фазовых траекторий, обеспечивая возможность оценки отклонений

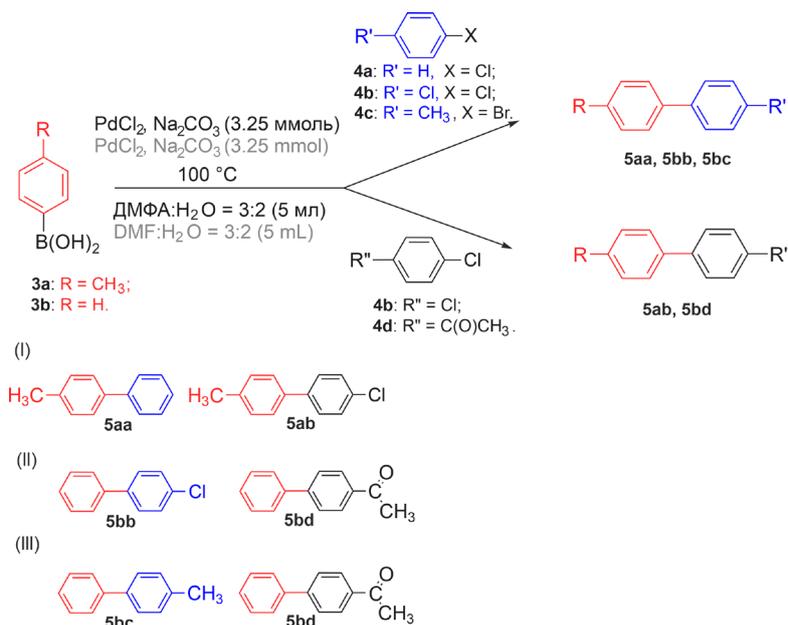


Рис. 4. Схема реакции Сузуки–Мияуры в условиях конкуренции пары арилгалогенидов.

Условия реакции: (I) **3a** (0.4 ммоль), **4a** (2.5 ммоль), **4b** (2.5 ммоль), PdCl₂ (0.008–0.04 ммоль), HCOONa (0.1 ммоль, если использовали), 30–140 мин, продукты: **5aa** и **5ab**;

(II) **3b** (2.5 ммоль), **4b** (2.5 ммоль), **4d** (2.5 ммоль), PdCl₂ (0.016–0.04 ммоль), 120–220 мин, продукты: **5bb** и **5bd**;

(III) **3b** (2.5 ммоль), **4c** (1.25 ммоль), **4d** (10 ммоль), PdCl₂ (0.008 ммоль), NBu₄Br (1.15 ммоль, если использовали), 120–230 мин, продукты: **5bc**, **5bd**.

Fig. 4. Suzuki–Miyaura reaction under competition of two aryl halides.

Reaction conditions: (I) **3a** (0.4 mmol), **4a** (2.5 mmol), **4b** (2.5 mmol), PdCl₂ (0.008–0.04 mmol), HCOONa (0.1 mmol, if used), 30–140 min, products **5aa**, **5ab**;

(II) **3b** (2.5 mmol), **4b** (2.5 mmol), **4d** (2.5 mmol), PdCl₂ (0.016–0.04 mmol), 120–220 min, products **5bb**, **5bd**;

(III) **3b** (2.5 mmol), **4c** (1.25 mmol), **4d** (10 mmol), PdCl₂ (0.008 mmol), NBu₄Br (1.15 mmol, if used), 120–230 min, products **5bc**, **5bd**.

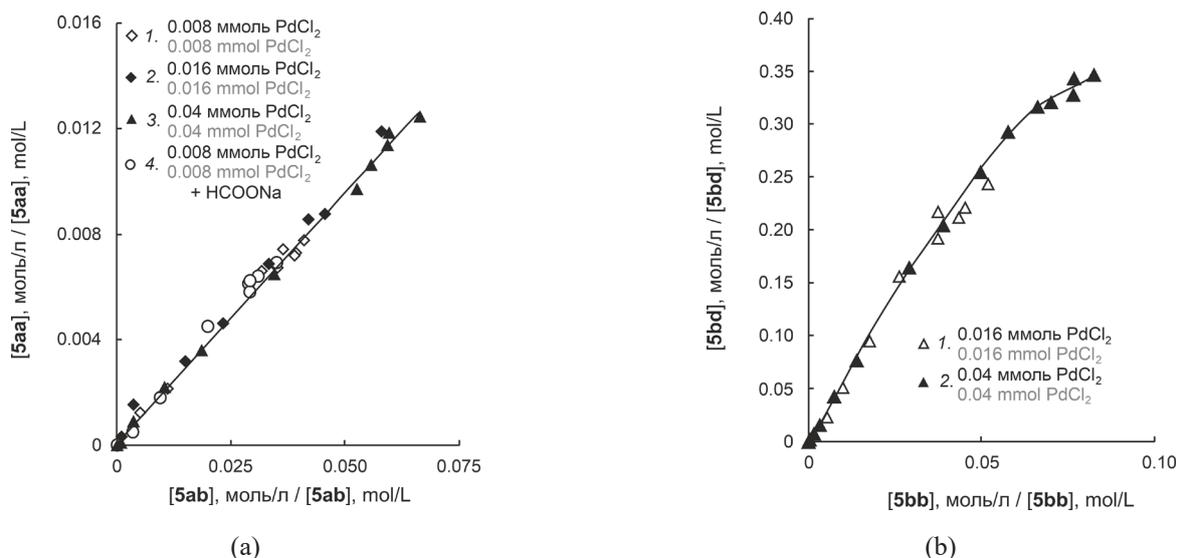


Рис. 5. Фазовые траектории реакции Сузуки–Мияуры в условиях конкуренции:

- (a) хлорбензола и 1,4-дихлорбензола в реакции с 4-толилборной кислотой (рис. 4, условие (I));
- (b) 1,4-дихлорбензола и 4-хлорацетофенона в реакции с фенолборной кислотой (рис. 4, условие (II)).

Fig. 5. Phase trajectories of Suzuki–Miyaura reaction with competing:

- (a) chlorobenzene and 1,4-dichlorobenzene in the reaction with 4-tolylboronic acid (Fig. 4, conditions (I));
- (b) 1,4-dichlorobenzene and 4-chloroacetophenone in the reaction with phenylboronic acid (Fig. 4, conditions (II)).

от линейности в результате эволюционных изменений в поведении каталитической системы для большинства каталитических реакций. Степень отклонения от линейности может быть оценена как визуально, так и с помощью линейного регрессионного анализа.

В том случае, если величина коэффициента корреляции линейной зависимости по уравнению (2) снижается в ходе реакции, это является однозначным свидетельством эволюции каталитической системы в направлении, не описываемым данным уравнением. Так, при проведении реакции Сузуки–Мияуры в условиях конкуренции пары арилборных кислот (рис. 6) было обнаружено снижение величины коэффициента корреляции линейной зависимости (2) по мере увеличения глубины протекания реакции. Отклонение экспериментальной фазовой траектории от ожидаемой в приближении неизменной природы активного

катализатора, с одной стороны, можно продемонстрировать путем ее сравнения с фазовой траекторией, получаемой расчетным путем с использованием постоянного значения k_{rel} , оцениваемого по наклону линейной зависимости (2) на начальном этапе реакции (рис. 7a). Эта закономерность также может быть визуализирована путем построения зависимости отклонений наблюдаемых экспериментально и рассчитываемых с использованием постоянного значения k_{rel} значений концентраций продукта одной из конкурирующих реакций от концентрации продукта второй конкурирующей реакции (рис. 7b).

Изменение природы активных в определяющей селективность стадии соединений Pd(II) [20, 21] было обусловлено изменением в ходе реакции соотношения концентраций способных к координации с палладием анионов основания и накапливающихся эндогенных галогенид-ионов [19].

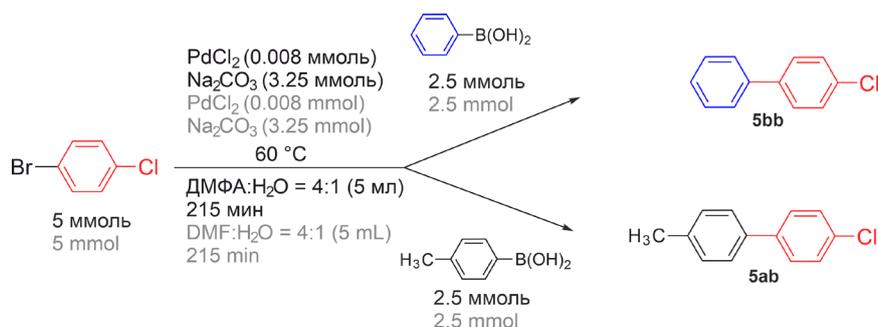


Рис. 6. Схема реакции Сузуки–Мияуры в условиях конкуренции пары арилборных кислот.

Fig. 6. Suzuki–Miyaura reaction under competition of two arylboronic acids.

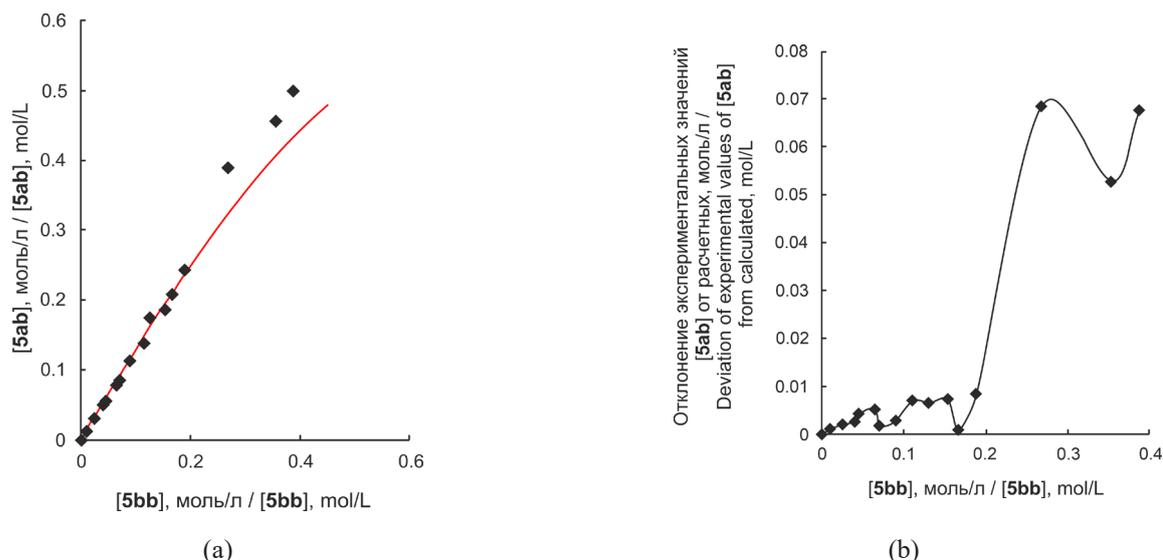


Рис. 7. Экспериментальная (точки) и рассчитанная (красная линия) фазовые траектории реакции Сузуки–Мияуры с 1-хлор-4-бромбензолом в условиях конкуренции фенол- и 4-толилборной кислот (а) и изменение отклонений экспериментально наблюдаемых от рассчитанных значений концентраций 1'-хлор-4-метилдифенила (**5ab**) с ростом концентрации 4-хлордифенила (**5bb**) в реакции (б) (рис. 6).

Fig. 7. Experimental (dots) and simulated (red line) phase trajectories of Suzuki–Miyaura reaction with 1-chloro-4-bromobenzene and competing phenyl- and 4-tolylboronic acids (a), and the plot of the deviations between experimental and calculated values of the 1'-chloro-4-methylbiphenyl concentrations (**5ab**) vs. increasing 4-chlorobiphenyl concentrations (**5bb**) under the reaction proceeding (b) (Fig. 6).

Оценка эволюционных изменений каталитической системы может быть реализована и для более сложных в сравнении с уравнением (2) гипотез механизмов. В условиях конкуренции арилхлорида и арилбромида в реакции Сузуки–Мияуры на кинетику реакции влияет существенная обратимость стадии, в которой реализуется конкуренция субстратов [10, 17] (рис. 8), и в этом случае ДС описывается более сложным в сравнении с уравнением (2)

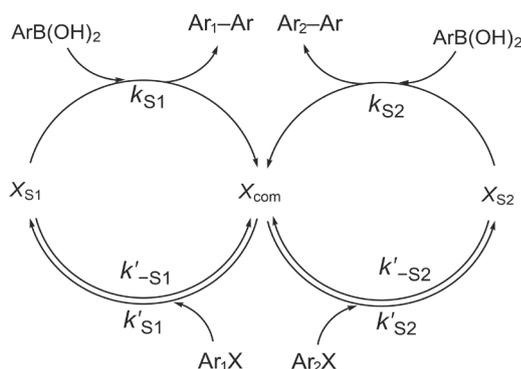


Рис. 8. Схема конкурентной реакции Сузуки–Мияуры с арилборной кислотой, учитывающая обратимый характер стадии конкуренции пары арилгалогенидов (Ar_1X , Ar_2X).

Fig. 8. Scheme of the competitive Suzuki–Miyaura reaction with arylboronic acid, considering reversible character of the elementary step where two aryl halides (Ar_1X , Ar_2X) compete.

уравнением (3), не поддающимся линеаризации. В этом случае могут стать полезными численные методы моделирования кинетики реакций. Например, было обнаружено, что фазовая траектория реакции (рис. 9а) по мере увеличения глубины ее протекания начинает отклоняться от расчетной зависимости, полученной численным интегрированием уравнения (3) в предположении неизменности природы каталитически активных частиц (т.е. неизменности значений констант скоростей элементарных стадий, входящих в уравнение (3)). Подтверждением этому служит наблюдаемый с увеличением глубины протекания реакции рост отклонения экспериментальных значений концентраций одного из продуктов конкурентной реакции от рассчитываемых по уравнению (3) (рис. 9б).

$$\frac{r_{S2}}{r_{S1}} = \frac{(k'_{S2} k_{S2})(k'_{-S1} + k_{S1}[ArB(OH)_2])[Ar_2X]}{(k'_{S1} k_{S1})(k'_{-S2} + k_{S2}[ArB(OH)_2])[Ar_1X]}, \quad (3)$$

где r_{S1} , r_{S2} – скорости превращения конкурирующих арилгалогенидов, $[Ar_1X]$, $[Ar_2X]$ – концентрации арилгалогенидов, $[ArB(OH)_2]$ – концентрация арилборной кислоты, константы k'_{S1} , k'_{-S1} , k_{S1} , k'_{S2} , k'_{-S2} , k_{S2} соответствуют константам скоростей элементарных стадий на рис. 8. Полученные данные являются дополнительной демонстрацией возможностей анализа природы каталитически

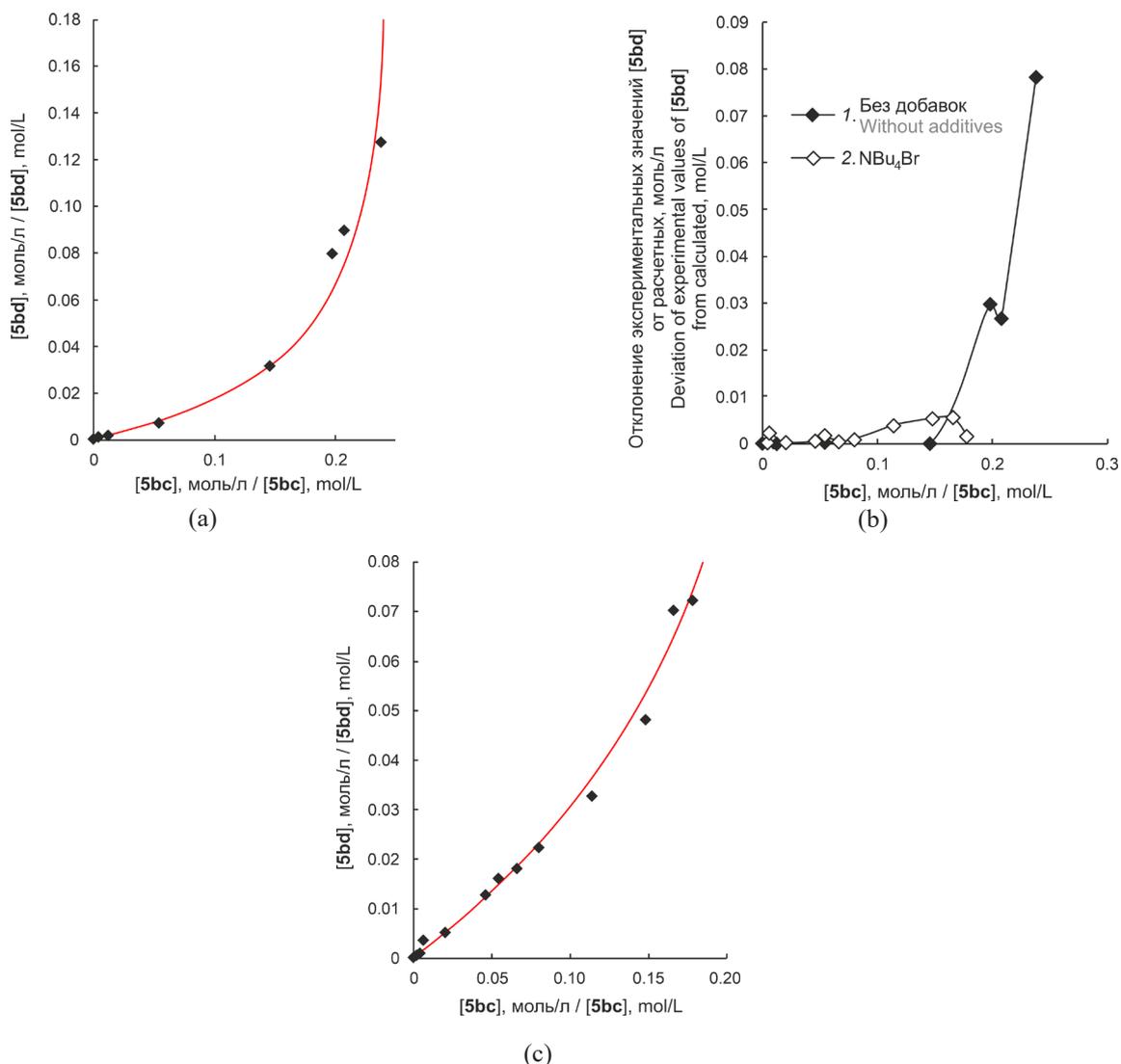


Рис. 9. Экспериментальная (точки) и рассчитанная (красная линия) фазовые траектории реакции Сузуки–Мияуры с фенилборной кислотой в условиях конкуренции 4-хлорацетофенона и 4-бромтолуола в отсутствие добавок (а) и зависимость отклонений экспериментально наблюдаемых и рассчитываемых значений концентраций 4-ацетилдифенила (**5bd**) с ростом концентрации 4-метилдифенила (**5bc**) в реакции в отсутствие добавок и в присутствии добавки NBu₄Br (б). На части (с) представлены фазовые траектории реакции в присутствии добавки NBu₄Br (рис. 4, условие (III)).

Fig. 9. Experimental (dots) and simulated (red line) phase trajectories of Suzuki–Miyaura reaction with phenylboronic acid and competing 4-chloroacetophenone and 4-bromotoluene with no additives (a), and the plot of the deviations between experimental and calculated values of the 4-acetylbiphenyl concentrations (**5bd**) vs. increasing 4-methylbiphenyl concentrations (**5bc**) under the reaction proceeding without additive and with NBu₄Br additive (b). At part (c) the phase trajectories for the reaction with NBu₄Br additive are plotted (Fig. 4, conditions (III)).

активных соединений с помощью фазовых траекторий в условиях сложных динамических превращений катализатора, характерных для реакций кросс-сочетания арилгалогенидов [19, 22–24].

Причиной отклонений вновь оказалось накопление в ходе реакции эндогенных галогенид-ионов [19], приводящее к изменению соотношения между каталитически активными растворенными и неактивными твердыми формами катализатора, превращающихся друг в друга в ходе реакции

[9, 18]. В качестве подтверждения этой гипотезы можно рассматривать значительное снижение отклонений экспериментальных и рассчитываемых фазовых траекторий на поздних этапах протекания реакции при использовании добавок галогенидных солей, моделирующих влияние эндогенных галогенид-ионов, способных снизить влияние эффекта накопления эндогенных анионов галогена на распределение палладия между различными типами активных частиц в ходе реакции (рис. 9с).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изложенные примеры демонстрируют возможности простого кинетического метода, использующего исключительно первичные экспериментальные данные о накоплении продуктов параллельных или конкурирующих реакций, для исследования эволюционных изменений в ходе функционирования каталитических систем.

Построение фазовых траекторий конкурирующих или параллельных реакций в различных координатах, позволяющих линеаризовать зависимости концентраций продуктов этих реакции друг от друга, дает возможность отслеживать возможные изменения природы активного катализатора путем визуального оценивания или линейного регрессионного анализа. В том случае, если сложный характер сопряжения элементарных стадий конкурирующих каталитических циклов не позволяет линеаризовать фазовую траекторию, оценка возможных изменений природы катализатора в ходе реакции может быть проведена путем симулирования фазовых траекторий с использованием процедур численного интегрирования дифференциальных уравнений, описывающих отношения скоростей конкурирующих процессов.

Проводимый таким образом анализ изменений ДС или относительной реакционной способности в результате самопроизвольной эволюции каталитической системы может быть особенно полезным для дискриминации возможных гипотез механизма в реакциях, характерной чертой которых является динамический характер превращений различных потенциально активных форм катализатора.

Благодарности

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект 19-13-00051-П).

Acknowledgments

This work was supported by the Russian Science Foundation (project No. 19-13-00051-P).

Вклад авторов

Все авторы в равной степени внесли свой вклад в исследовательскую работу.

Authors' contribution

All authors equally contributed to the research work.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

The authors declare no conflicts of interest.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Моисеев И.И., Варгафтик М.Н. Металлокомплексный катализ окислительных реакций: принципы и проблемы. *Успехи химии*. 1990;59(12):1931–1959. URL: <https://www.uspkhim.ru/RCR3582pdf>
2. Bhaduri S., Mukesh D. *Homogeneous Catalysis: Mechanisms and Industrial Applications*. Wiley-Interscience; 2000. 288 p.
3. Дураков С.А., Колобов А.А., Флид В.Р. Особенности гетерогенно-каталитических превращений напряженных карбоциклических соединений норборненового ряда. *Тонкие химические технологии*. 2022;17(4):275–297. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2022-17-4-275-297>
4. Bond G.C., Cunningham R.H. Alkane transformations on supported platinum catalysts. 4. Kinetics of hydrogenolysis of ethane, propane, and *n*-butane on Pt/Al₂O₃ (EUROPT-3) and PtRe/Al₂O₃ (EUROPT-4). *J. Catalysis*. 1997;166(2):172–185. <https://doi.org/10.1006/jcat.1997.1490>
5. Моисеев И.И., Пестриков С.В. Изомеризация бутенов, инициируемая хлористым палладием. *ДАН СССР*. 1966;171:151–154.
6. Темкин О.Н. *Гомогенный металлокомплексный катализ. Кинетические аспекты*. М.: ИКЦ «Академкнига»; 2008. 918 с.

REFERENCES

1. Moiseev I.I., Vargaftik M.N. Metal complex catalysis of oxidation reactions: principles and problems. *Russ. Chem. Rev.* 1990;59(12):1133–1149. <https://doi.org/10.1070/RC1990v-059n12ABEH003582>
[Original Russian Text: Moiseev I.I., Vargaftik M.N. Metal complex catalysis of oxidation reactions: principles and problems. *Uspekhi khimii*. 1990;59(12):1931–1959 (in Russ.). URL: <https://www.uspkhim.ru/RCR3582pdf>]
2. Bhaduri S., Mukesh D. *Homogeneous Catalysis: Mechanisms and Industrial Applications*. Wiley-Interscience; 2000. 288 p.
3. Durakov S.A., Kolobov A.A., Flid V. R. Features of heterogeneous catalytic transformations of strained carbocyclic compounds of the norbornene series. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2022;17(4):275–297. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2022-17-4-275-297>
4. Bond G.C., Cunningham R.H. Alkane transformations on supported platinum catalysts. 4. Kinetics of hydrogenolysis of ethane, propane, and *n*-butane on Pt/Al₂O₃ (EUROPT-3) and PtRe/Al₂O₃ (EUROPT-4). *J. Catalysis*. 1997;166(2):172–185. <https://doi.org/10.1006/jcat.1997.1490>
5. Moiseev I.I., Pestrikov S.V. Butene isomerization initiated by palladium chloride. *Dokl. Akad. Nauk SSSR*. 1966;171:151–154 (in Russ.).

7. Темкин О.Н. О кинетических моделях много-маршрутных реакций в гомогенном металлокомплексном катализе. *Кинетика и катализ*. 2012;53(3):326–357.
8. Зейгарник А.В., Брук Л.Г., Темкин О.Н., Лихолобов В.А., Майер Л.И. Исследование механизмов реакций с использованием компьютерных программ. *Успехи химии*. 1996;65(2):125–139.
9. Шмидт А.Ф., Курохтина А.А., Ларина Е.В. Простой кинетический метод различения гомогенного и гетерогенного механизмов катализа на примере «безлигандных» реакций Сузуки и Хека с арилиодидами и арилбромидами. *Кинетика и катализ*. 2012;53(1):86–93.
10. Шмидт А.Ф., Курохтина А.А., Ларина Е.В. Анализ дифференциальной селективности по фазовым траекториям каталитических реакций: новые аспекты и применения. *Кинетика и катализ*. 2019;60(5):555–577. <https://doi.org/10.1134/S0453881119050113>
11. Albiñana A.P., El Haskouri J., Marcos D.M., Estevan F., Amorós P., Úbeda M.Á., Pérez-Pla F. A new efficient, highly dispersed, Pd nanoparticulate silica supported catalyst synthesized from an organometallic precursor. Study of the homogeneous vs. heterogeneous activity in the Suzuki–Miyaura reaction. *J. Catal.* 2018;367:283–295. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2018.09.014>
12. Ploeger M.L., Buslov I., Hu, X. Mechanistic investigations of nickamine-catalyzed hydrosilylation of alkenes: Nickel nanoparticles are the active species. *Chimia*. 2020;74(6):444–449. <https://doi.org/10.2533/CHIMIA.2020.444>
13. Kurokhtina A.A., Larina E.V., Yarosh E.V., Lagoda N.A., Schmidt A.F. Mechanistic Study of Direct Arylation of Indole Using Differential Selectivity Measurements: Shedding Light on the Active Species and Revealing the Key Role of Electrophilic Substitution in the Catalytic Cycle. *Organometallics*. 2018;37(13):2054–2063. <https://doi.org/10.1021/acs.organomet.8b00216>
14. Larina E.V., Kurokhtina A.A., Vidyayeva E.V., Lagoda N.A., Schmidt A.F. Experimental evidence for the direct involvement of Pd(0) and Pd(II) anionic phosphine complexes in the Mizoroki–Heck coupling reaction. *Mol. Catal.* 2021;513:111778. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2021.111778>
15. Belykh L.B., Skripov N.I., Sterenchuk T.P., Kornaukhova T.A., Milenkaya E.A., Schmidt F.K. Competitive hydrogenation of alkynes and olefins: Application for the analysis of size sensitivity. *Mol. Catal.* 2022;528:112509. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2022.112509>
16. Скрипов, Н.И., Белых Л.Б., Стеренчук Т.П., Гвоздовская К.Л., Жердев В.В., Дашабылова Т.М., Шмидт Ф.К. Палладий-фосфорные наночастицы как эффективные катализаторы хемоселективного гидрирования алкинолов. *Кинетика и катализ*. 2020;61(4):526–539. <https://doi.org/10.31857/S0453881120030247>
17. Schmidt A.F., Kurokhtina A.A., Larina E.V., Vidyayeva E.V., Lagoda N.A. Is oxidative addition indeed the rate-determining step of the Suzuki–Miyaura reaction with less-reactive aryl chlorides under “ligand-free” conditions? *J. Organomet. Chem.* 2020;929:121571. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2020.121571>
18. Schmidt A.F., Kurokhtina A.A., Larina E.V. Differential selectivity measurements and competitive reaction methods as effective means for mechanistic studies of complex catalytic reactions. *Catal. Sci. Technol.* 2014;4(10):3439–3457. <https://doi.org/10.1039/C4CY00479E>
19. Köhler K., Kleist W., Pröckl S.S. Genesis of coordinatively unsaturated palladium complexes dissolved from solid precursors during Heck coupling reactions and their role as catalytically active species. *Inorg. Chem.* 2007;46(6):1876–1883. <https://doi.org/10.1021/ic061907m>
6. Temkin O.N. *Homogeneous Catalysis with Metal Complexes. Kinetic Aspects and Mechanisms* Chichester: Wiley; 2012. 803 p. <https://doi.org/10.1002/9781119966227>
- [Temkin O.N. *Gomogennyi metallokompleksnyi kataliz. Kineticheskie aspekty (Homogeneous Metal Complex Catalysis. Kinetic Aspects)*. Moscow: Akademkniga; 2008. 918 p. (in Russ..)]
7. Temkin O.N. Kinetic models of multi-route reactions in homogeneous catalysis with metal complexes (A Review). *Kinet. Catal.* 2012;53(3):313–343. <https://doi.org/10.1134/S0023158412030123>
- [Original Russian Text: Temkin O.N. Kinetic models of multi-route reactions in homogeneous catalysis with metal complexes (A Review). *Kinetika i Kataliz*. 2012;53(3):326–357 (in Russ..)]
8. Zeigarnik A.V., Bruk L.G., Temkin O.N., Likholobov V.A., Maier L.I. Computer-aided studies of reaction mechanisms. *Russ. Chem. Rev.* 1996;65(2):117–130. <https://doi.org/10.1070/RC1996v065n02ABEH000202>
- [Original Russian Text: Zeigarnik A.V., Bruk L.G., Temkin O.N., Likholobov V.A., Maier L.I. Computer-aided studies of reaction mechanisms. *Uspekhi khimii*. 1996;65(2):125–139 (in Russ..)]
9. Schmidt A.F., Kurokhtina A.A., Larina, E.V. Simple kinetic method for distinguishing between homogeneous and heterogeneous mechanisms of catalysis, illustrated by the example of “ligand-free” Suzuki and Heck reactions of aryl iodides and aryl bromides. *Kinet. Catal.* 2012;53(1):84–90. <https://doi.org/10.1134/S0023158412010107>
- [Original Russian Text: Schmidt A.F., Kurokhtina A.A., Larina, E.V. Simple kinetic method for distinguishing between homogeneous and heterogeneous mechanisms of catalysis, illustrated by the example of “ligand-free” Suzuki and Heck reactions of aryl iodides and aryl bromides. *Kinetika i Kataliz*. 2012;53(1):86–93 (in Russ..)]
10. Schmidt A.F., Kurokhtina A.A., Larina E.V. Analysis of Differential Selectivity Using Phase Trajectories of Catalytic Reactions: New Aspects and Applications. *Kinet. Catal.* 2019;60(5):551–572. <https://doi.org/10.1134/S0023158419050100>
- [Original Russian Text: Schmidt A.F., Kurokhtina A.A., Larina E.V. Analysis of Differential Selectivity Using Phase Trajectories of Catalytic Reactions: New Aspects and Applications. *Kinetika i Kataliz*. 2019;60(5):555–577 (in Russ..)]
11. Albiñana A.P., El Haskouri J., Marcos D.M., Estevan F., Amorós P., Úbeda M.Á., Pérez-Pla F. A new efficient, highly dispersed, Pd nanoparticulate silica supported catalyst synthesized from an organometallic precursor. Study of the homogeneous vs. heterogeneous activity in the Suzuki–Miyaura reaction. *J. Catal.* 2018;367:283–295. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2018.09.014>
12. Ploeger M.L., Buslov I., Hu, X. Mechanistic investigations of nickamine-catalyzed hydrosilylation of alkenes: Nickel nanoparticles are the active species. *Chimia*. 2020;74(6):444–449. <https://doi.org/10.2533/CHIMIA.2020.444>
13. Kurokhtina A.A., Larina E.V., Yarosh E.V., Lagoda N.A., Schmidt A.F. Mechanistic Study of Direct Arylation of Indole Using Differential Selectivity Measurements: Shedding Light on the Active Species and Revealing the Key Role of Electrophilic Substitution in the Catalytic Cycle. *Organometallics*. 2018;37(13):2054–2063. <https://doi.org/10.1021/acs.organomet.8b00216>
14. Larina E.V., Kurokhtina A.A., Vidyayeva E.V., Lagoda N.A., Schmidt A.F. Experimental evidence for the direct involvement of Pd(0) and Pd(II) anionic phosphine complexes in the Mizoroki–Heck coupling reaction. *Mol. Catal.* 2021;513:111778. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2021.111778>

20. Suzuki A. Cross-coupling reactions of organoboranes: An easy way to construct C–C bonds (Nobel Lecture). *Angew. Chem. Int. Ed.* 2011;50(30):6722–6737. <https://doi.org/10.1002/anie.201101379>
21. Thomas A.A., Denmark S.E. Pre-transmetalation intermediates in the Suzuki-Miyaura reaction revealed: The missing link. *Science*. 2016;352(6283):329–332. <https://doi.org/10.1126/science.aad6981>
22. de Vries J.G. A unifying mechanism for all high-temperature Heck reactions. The role of palladium colloids and anionic species. *Dalton Trans.* 2006;(3):421–429. <https://doi.org/10.1039/B506276B>
23. Eremin D.B., Ananikov V.P. Understanding active species in catalytic transformations: From molecular catalysis to nanoparticles, leaching, “Cocktails” of catalysts and dynamic systems. *Coord. Chem. Rev.* 2017;346:2–19. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2016.12.021>
24. Trzeciak A.M., Augustyniak A.W. The role of palladium nanoparticles in catalytic C–C cross-coupling reactions. *Coord. Chem. Rev.* 2019;384:1–20. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2019.01.008>
15. Belykh L.B., Skripov N.I., Sterenchuk T.P., Kornaukhova T.A., Milenkaya E.A., Schmidt F.K. Competitive hydrogenation of alkynes and olefins: Application for the analysis of size sensitivity. *Mol. Catal.* 2022;528:112509. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2022.112509>
16. Skripov N.I., Belykh L.B., Sterenchuk T.P., Gvozdozskaya K.L., Zherdev V.V., Dashabylova T.M., Schmidt F.K. Palladium-Phosphorus Nanoparticles as Effective Catalysts of the Chemoselective Hydrogenation of Alkynols. *Kinet. Catal.* 2020;61(4):575–588. <https://doi.org/10.1134/S0023158420030209>
[Original Russian Text: Skripov N.I., Belykh L.B., Sterenchuk T.P., Gvozdozskaya K.L., Zherdev V.V., Dashabylova T.M., Schmidt F.K. Palladium-Phosphorus Nanoparticles as Effective Catalysts of the Chemoselective Hydrogenation of Alkynols. *Kinetika i Kataliz.* 2020;61(4):526–539 (in Russ.). <https://doi.org/10.31857/S0453881120030247>]
17. Schmidt A.F., Kurokhtina A.A., Larina E.V., Vidyaeva E.V., Lagoda N.A. Is oxidative addition indeed the rate-determining step of the Suzuki–Miyaura reaction with less-reactive aryl chlorides under “ligand-free” conditions? *J. Organomet. Chem.*, 2020;929:121571. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2020.121571>
18. Schmidt A.F., Kurokhtina A.A., Larina E.V. Differential selectivity measurements and competitive reaction methods as effective means for mechanistic studies of complex catalytic reactions. *Catal. Sci. Technol.* 2014;4(10):3439–3457. <https://doi.org/10.1039/C4CY00479E>
19. Köhler K., Kleist W., Pröckl S.S. Genesis of coordinatively unsaturated palladium complexes dissolved from solid precursors during Heck coupling reactions and their role as catalytically active species. *Inorg. Chem.* 2007;46(6):1876–1883. <https://doi.org/10.1021/ic061907m>
20. Suzuki A. Cross-coupling reactions of organoboranes: An easy way to construct C–C bonds (Nobel Lecture). *Angew. Chem. Int. Ed.* 2011;50(30):6722–6737. <https://doi.org/10.1002/anie.201101379>
21. Thomas A.A., Denmark S.E. Pre-transmetalation intermediates in the Suzuki-Miyaura reaction revealed: The missing link. *Science*. 2016;352(6283):329–332. <https://doi.org/10.1126/science.aad6981>
22. de Vries J.G. A unifying mechanism for all high-temperature Heck reactions. The role of palladium colloids and anionic species. *Dalton Trans.* 2006;(3):421–429. <https://doi.org/10.1039/B506276B>
23. Eremin D.B., Ananikov V.P. Understanding active species in catalytic transformations: From molecular catalysis to nanoparticles, leaching, “Cocktails” of catalysts and dynamic systems. *Coord. Chem. Rev.* 2017;346:2–19. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2016.12.021>
24. Trzeciak A.M., Augustyniak A.W. The role of palladium nanoparticles in catalytic C–C cross-coupling reactions. *Coord. Chem. Rev.* 2019;384:1–20. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2019.01.008>

Об авторах:

Шмидт Александр Федорович, д.х.н., профессор кафедры физической и коллоидной химии, ректор, ФГБОУ ВО «Иркутский государственный университет» (664003, Россия, г. Иркутск, ул. К. Маркса, д. 1). E-mail: aschmidt@chem.isu.ru. Scopus Author ID 7403416777, ResearcherID M-1405-2013, SPIN-код РИНЦ 6723-1588, <http://orcid.org/0000-0002-1881-7620>

Курохтина Анна Аркадьевна, к.х.н., доцент, кафедра физической и коллоидной химии, ФГБОУ ВО «Иркутский государственный университет» (664003, Россия, г. Иркутск, ул. К. Маркса, д. 1). E-mail: kurokhtina@chem.isu.ru. Scopus Author ID 25221794400, ResearcherID A-6571-2016, SPIN-код РИНЦ 4477-2786, <http://orcid.org/0000-0002-8434-6820>

Ларина Елизавета Владимировна, к.х.н., научный сотрудник, Научно-исследовательский институт нефте- и углехимического синтеза, ФГБОУ ВО «Иркутский государственный университет» (664003, Россия, г. Иркутск, ул. К. Маркса, д. 1). E-mail: tendu90@mail.ru. Scopus Author ID 48761510800, ResearcherID H-2003-2016, SPIN-код РИНЦ 6947-4160, <http://orcid.org/0000-0001-9747-5659>

Лагода Надежда Александровна, младший научный сотрудник, Научно-исследовательский институт нефте- и углехимического синтеза, ФГБОУ ВО «Иркутский государственный университет» (664003, Россия, г. Иркутск, ул. К. Маркса, д. 1). E-mail: nalagoda@yandex.ru. Scopus Author ID 57191614560, ResearcherID S-9020-2017, SPIN-код РИНЦ 7104-1921, <http://orcid.org/0000-0001-9771-8403>

About the authors:

Alexander F. Schmidt, Dr. Sci. (Chem.), Full Professor, Professor, Department of Physical and Colloid Chemistry, Rector, Irkutsk State University (1, K. Marksa ul., Irkutsk, 664003, Russia). E-mail: aschmidt@chem.isu.ru. Scopus Author ID 7403416777, ResearcherID M-1405-2013, RSCI SPIN-code 6723-1588, <http://orcid.org/0000-0002-1881-7620>

Anna A. Kurokhtina, Cand. Sci. (Chem.), Associate Professor, Department of Physical and Colloid Chemistry, Irkutsk State University (1, K. Marksa ul., Irkutsk, 664003, Russia). E-mail: kurokhtina@chem.isu.ru. Scopus Author ID 25221794400, ResearcherID A-6571-2016, RSCI SPIN-code 4477-2786, <http://orcid.org/0000-0002-8434-6820>

Elizaveta V. Larina, Cand. Sci. (Chem.), Researcher, Institute of Oil and Coal Chemical Synthesis, Irkutsk State University (1, K. Marksa ul., Irkutsk, 664003, Russia). E-mail: tendu90@mail.ru. Scopus Author ID 48761510800, ResearcherID H-2003-2016, RSCI SPIN-code 6947-4160, <http://orcid.org/0000-0001-9747-5659>

Nadezhda A. Lagoda, Junior Researcher, Institute of Oil and Coal Chemical Synthesis, Irkutsk State University (1, K. Marksa ul., Irkutsk, 664003, Russia). E-mail: nalagoda@yandex.ru. Scopus Author ID 57191614560, ResearcherID S-9020-2017, RSCI SPIN-code 7104-1921, <http://orcid.org/0000-0001-9771-8403>

Поступила: 07.03.2023; получена после доработки: 13.03.2023; принята к опубликованию: 11.08.2023.

The article was submitted: March 07, 2023; approved after reviewing: March 13, 2023; accepted for publication: August 11, 2023.

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ
CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF ORGANIC SUBSTANCES

ISSN 2410-6593 (Print), ISSN 2686-7575 (Online)

<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2023-18-4-341-354>

УДК 544.476.2:544.723.2



НАУЧНАЯ СТАТЬЯ

**Влияние адсорбционно-каталитической деформации
и частичной дезактивации на определение абсолютной
активности катализатора жидкофазного гидрирования**

А.В. Афинеевский[✉], Д.А. Прозоров, Т.Ю. Осадчая, Н.Е. Гордина

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

[✉] Автор для переписки, e-mail: afineevskiy@mail.ru

Аннотация

Цели. Учесть изменение количества активных центров при адсорбционно-каталитической деформации и дезактивации поверхности каталитическим ядом при расчете величин абсолютных активностей (turnover frequency, TOF) катализатора гидрирования.

Методы. Определение активности проводили статическим методом, использовали титановый реактор объемом 400 мл, заданную температуру опыта контролировали с помощью жидкостного термостата с точностью до 0.5 К, скорость вращения лопастной мешалки составляла 3600 об/мин, давление водорода в системе равно атмосферному. Расход водорода на восстановление модельного соединения учитывался волюмометрическим методом. Теплоты адсорбции водорода определяли с помощью реакционного калориметра, режим работы которого был близок к режиму работы химического реактора. Удельная площадь поверхности измерялась с помощью низкотемпературной адсорбции азота, результаты обрабатывали, используя приближения теории Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ). Дезактивация проводилась введением в систему дозированных количеств каталитического яда в режиме титрования.

Результаты. Получены результаты кинетического эксперимента восстановления кратной углеродной связи в молекуле малеата натрия в растворителях различной природы и состава в условиях частичной дезактивации катализатора. В качестве растворителей использовали водные растворы гидроксида натрия с добавками одноатомных алифатических спиртов. Приведены значения теплот адсорбции водорода

на скелетном никеле, полученные в ходе адсорбционно-калориметрического эксперимента. Показан подход, позволяющий учесть изменение количества активных центров поверхности в процессе протекания каталитической реакции и при введении дезактивирующего агента, при расчете значений TOF. Предложено уточненное уравнение для корректного расчета TOF, а также представлено математическое его обоснование. Показаны результаты расчета TOF при различных допущениях для ряда каталитических систем.

Выводы. Продемонстрировано, что учет изменения количества активных центров при расчете величин абсолютной активности оказывает значительное влияние на полученные значения. Показан физический смысл ряда констант в предложенном уравнении, связывающем активность катализатора и распределение на его поверхности водорода по теплотам адсорбции.

Ключевые слова: жидкофазное гидрирование, активные центры, дезактивация катализатора, никелевый катализатор, массивные катализаторы, адсорбционно-каталитическая деформация, TOF

Для цитирования: Афинеевский А.В., Прозоров Д.А., Осадчая Т.Ю., Гордина Н.Е. Влияние адсорбционно-каталитической деформации и частичной дезактивации на определение абсолютной активности катализатора жидкофазного гидрирования. *Тонкие химические технологии.* 2023;18(4):341–354. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2023-18-4-341-351>

RESEARCH ARTICLE

Effect of adsorption-catalytic deformation and partial deactivation on the determination of the absolute activity of a liquid phase hydrogenation catalyst

Andrei V. Afineevskii[✉], Dmitriy A. Prozorov, Tatiana Yu. Osadchaya, Natalia E. Gordina

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

[✉]Corresponding author, e-mail: afineevskiy@mail.ru

Abstract

Objectives. To take into account the change in the number of active sites during the adsorption-catalytic deformation and deactivation of a catalyst surface by means of a catalytic poison when calculating the turnover frequency (TOF) of a hydrogenation catalyst.

Methods. The activity was determined by a static method, using a titanium reactor having a volume of 400 mL, an experimental temperature controlled using a liquid thermostat with an accuracy of 0.5 K, with a paddle stirrer rotation speed of 3600 rpm and system hydrogen pressure equal to atmospheric. The consumption of hydrogen used to reduce the model compound was taken into account via the volumetric method. The heats of hydrogen adsorption were determined using a reaction calorimeter with an operating mode close to that of a chemical reactor. After measuring the specific surface area using low temperature nitrogen adsorption, the results were processed using Brunauer–Emmett–Teller theory approximations. Deactivation was carried out by introducing dosed amounts of catalytic poison into the system in titration mode.

Results. A kinetic experiment for the reduction of a multiple carbon bond in a sodium maleate molecule using aqueous solutions of sodium hydroxide with additions of monohydric aliphatic alcohols as solvents under conditions of partial deactivation of the catalyst was carried out. The obtained values of heats of hydrogen adsorption on skeletal nickel in the course of the experiment are given. The described approach is used to calculate TOF values taking into account changes in the number of active surface sites during the course of a catalytic reaction and upon the introduction of a deactivating agent. A refined equation for the correct calculation of TOF is proposed along with its mathematical justification. The results of TOF calculations under various assumptions for a number of catalytic systems are shown.

Conclusions. When calculating absolute activity values, a change in the number of active sites has a significant effect on the obtained values. The physical meaning of a number of constants in the proposed equation relates the activity of the catalyst to the distribution of hydrogen on its surface in terms of heats of adsorption.

Keywords: liquid-phase hydrogenation, active sites, catalyst deactivation, nickel catalyst, bulk catalysts, adsorption-catalytic deformation, TOF

For citation: Afineevskii A.V., Prozorov D.A., Osadchaya T.Yu., Gordina N.E. Effect of adsorption-catalytic deformation and partial deactivation on the determination of the absolute activity of a liquid phase hydrogenation catalyst. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2023;18(4):341–354 (Russ., Eng.). <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2023-18-4-341-354>

ВВЕДЕНИЕ

Впервые гипотеза о циклических активированных комплексах с чередующимися рвущимися и образующимися связями применительно к частным случаям отдельных реакций была обобщена на примере очень широкого круга химических процессов в работах Я.К. Сыркина [1–4]. В ходе гетерогенного катализа адсорбция, поверхностная диффузия, химическая перегруппировка, реакция и десорбция продукта должны происходить таким образом, чтобы поверхность катализатора могла пополняться новыми молекулами субстрата. Чем быстрее осуществляется такой цикл, тем быстрее протекает процесс. Таким образом, одной из лучших мер каталитической активности следует считать скорость оборота или частоту оборота, поскольку она нормируется на число активных центров и представляет собой скорость, с которой каталитический цикл совершает один пробег (turnover frequency, TOF) [5–8]. Эту величину также

называют абсолютной активностью [9]. Ее определяют (1), как максимальное количество молекул ($N_{\text{мол}}$), прореагировавших на одном активном центре ($N_{\text{ак}}$) за единицу времени τ [9]:

$$\text{TOF} = \frac{N_{\text{мол}}}{N_{\text{ак}} \cdot \tau} = [\text{с}^{-1}]. \quad (1)$$

Для сравнения показателей, сообщаемых различными исследовательскими группами, необходимо тщательно описать методологию определения количества активных центров. До сих пор важнейшая нерешенная проблема заключается в том, что плотности активных центров, измеренные до каталитической реакции, не обязательно идентичны тем, которые доступны в условиях реакции. При этом следует учитывать, что в случае непористых катализаторов величины работающей и общей поверхности практически равны,

в случае же пористых катализаторов работает только доступная для реагентов поверхность. Но число активных (в выбранной конкретной реакции) центров даже на доступной поверхности чаще всего неизвестно.

Поэтому также часто применяют другой подход. Согласно [9], активность (A) катализатора определяется как разность скоростей реакции в присутствии катализатора (r_{cat}), отнесенная к единице количества катализатора (g): массе (m_{cat}), объему, молям или площади поверхности), и в отсутствии катализатора (r_{-cat}), т.е.: $A = r_{cat}/g - r_{-cat}$. Однако, так как обычно $r_{cat} \gg r_{-cat}$, то последним членом в этом уравнении пренебрегают. Таким образом, каталитическую активность для жидкофазных процессов выражают через скорость реакции, которую Я.К. Сыркин и сотрудники предложили нормировать к количеству катализатора (g) [10]. Так, в случае жидкофазного гидрирования активность часто определяют следующим образом (2)–(4) [11]:

$$r = \frac{1}{m_{cat}} \frac{dV(H_2)}{d\tau} = \left[\frac{cm^3}{c \cdot \Gamma} \right], \quad (2)$$

$$\alpha = \frac{(v_0 - v)}{v_0} = \frac{(c_0 - c)}{c_0} = \frac{V_0(H_2)}{V_\infty(H_2)}, \quad (3)$$

$$A = r_{\alpha=0+0.05} = \left[\frac{cm^3}{c \cdot \Gamma} \right], \quad (4)$$

где α – степень превращения (конверсии); c – концентрация субстрата к текущему моменту времени (τ), c_0 – начальная концентрация ($\alpha = 0$); r – скорость конверсии субстрата, v – число молей субстрата к текущему моменту (τ), v_0 – начальное число молей ($\alpha = 0$); $V_0(H_2)$ – начальный объем водорода ($\alpha = 0$), $V(H_2)$ – поглощенный к текущему моменту объем водорода, $V_\infty(H_2)$ – полный объем водорода, пошедшего на реакцию, при ее полном завершении ($\alpha = 1$).

Применение уравнения (4) обосновывается тем, что начальные скорости реакции гидрирования могут считаться объективными параметрами активности катализаторов [12, 13]. При степенях превращения менее 0.05 скорость гидрирования напрямую связана с реакционной способностью каталитически активного центра, а протекание побочных процессов еще не успевает оказать значимого влияния. Однако при таком подходе необходимо четко задавать начальные условия (температуру, давление водорода, концентрации реагентов и т.д.), чтобы они были каждый раз идентичными.

Ранее [12–20] было установлено, что в ряде случаев в ходе реакции может возникать адсорбционно-каталитическая деформация, при которой меняется количество активных центров катализатора. Таким образом, необходимо найти подход, который бы позволял учитывать такое изменение. Кроме того, известно, что действие каталитического яда основано на том, что он каким-либо способом (блокирование, разрушение и т.д.) выводит активный центр из зоны реакции. То есть количество активных центров в ходе адсорбционно-каталитической деформации должно возрасти, а при блокировании – понизиться. Исходя из этого, цель данного исследования – найти способ учета изменения активных центров поверхности в ходе протекания реакции при расчете величины TOF.

Одним из способов учета количества выведенных из зоны реакции активных центров может быть анализ уравнения, связывающего распределение адсорбированного водорода по энергиям связи с активными центрами катализатора (5)–(7) [21]:

$$A_{calc} = K_{H \rightarrow A} \cdot \Delta_\alpha H_{meas}^{peak}(H_2) - K_{pois} \cdot n(CDA) + A_{max}, \quad (5)$$

$$\Delta_\alpha H_{calc}^{peak}(H_2) = K_{H \rightarrow A}^{-1} \cdot A_{meas} + K_{pois} \cdot K_{H \rightarrow A}^{-1} \cdot n(CDA) + \Delta_\alpha H_{max}^{peak}(H_2), \quad (6)$$

$$\Delta_\alpha H_{max}^{peak}(H_2) = -A_{max} \cdot K_{H \rightarrow A}^{-1}, \quad (7)$$

где A_{meas} , A_{calc} – активность катализатора, измеренная в кинетическом опыте (см. уравнение (4)) и рассчитанная по термодинамическим данным соответственно, [$cm^3 \cdot c^{-1} \cdot \Gamma^{-1}$]; $\Delta_\alpha H_{calc}^{peak}(H_2)$ – рассчитанное из кинетических данных положение пика, [$kJ \cdot mol^{-1}$]; $\Delta_\alpha H_{meas}^{peak}(H_2)$ – положение пика по данным функций распределения (определяется в термодинамическом эксперименте по калориметрическим данным), [$kJ \cdot mol^{-1}$]; CDA (cross dehydrogenative arylation) – каталитический яд (дезактивирующий агент для катализатора); $n(CDA)$ – количество каталитического яда, введенного в систему на один грамм катализатора, [$mol \cdot \Gamma^{-1}$]; A_{max} – рассчитанная максимальная активность для восстановления выбранного соединения на заданном катализаторе, [$cm^3 \cdot c^{-1} \cdot \Gamma^{-1}$]; $\Delta_\alpha H_{max}^{peak}(H_2)$ – предельная теплота адсорбции водорода (слабосвязанный водород способен участвовать в гидрировании, сильносвязанный – нет); K_{pois} , $K_{H \rightarrow A}$, $K_{H \rightarrow A}^{-1}$ – константы, физический смысл которых необходимо установить.

Таким образом, используя вышеуказанные уравнения, при раскрытии физического смысла ряда констант, вероятно, можно получить возможность определить количество выводимых каталитическим ядом активных центров из зоны реакции. Совместный учет изменения площади поверхности при адсорбционной деформации, а также учет выводимых из зоны реакции активных центров позволит точно определить количество активных центров, участвующих в реакции, что в свою очередь должно позволить точно рассчитать абсолютную активность катализатора.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве акцептора водорода был выбран малеат натрия с чистотой >98% (*Merck*, Германия). Механизм и кинетика его восстановления водородом в присутствии катализатора хорошо известна, зафиксировано образование минимального количества промежуточных и побочных продуктов, таким образом его достаточно часто используют в качестве модельного соединения [12, 13, 22, 23].

В качестве катализатора был использован скелетный никель, полученный путем выщелачивания сплава Ренея (*Merck*, Германия) по методике [12, 13]. Ранее было показано, что дезактивация скелетного никеля дозированным введением сульфид-иона в каталитическую систему, в зависимости от природы растворителя, способна селективно блокировать активные центры поверхности с заданной энергией связи «металл–водород» [12].

Гидрирование проводили статическим методом в закрытой системе при интенсивном перемешивании жидкой фазы, что исключает влияние внешнего массообмена на результаты эксперимента [12, 13]. Реактор был сконструирован таким образом, чтобы можно было измерять скорость реакции гидрирования по объему водорода, поглощенного в ходе реакции в единицу времени. Получаемые значения приводились к стандартной температуре и давлению (273.15 К, 1 бар). В условиях эксперимента скорость перемешивания составляла 3600 об мин⁻¹, давление водорода атмосферное, температура жидкой фазы 303 К, масса катализатора $m_{\text{cat}} = 0.5 \pm 0.01$ г, объем жидкой фазы 100 см³, объем реактора 400 см³. Более подробно методика проведения эксперимента и схема реактора представлены в [12, 13]. Скорость поглощения водорода, степень превращения и каталитическую активность рассчитывали по уравнениям (2)–(4) соответственно.

Анализ гидрогенизата проводился на газовом хроматографе Кристаллюкс-4000М (*МЕТА-ХРОМ*, Россия) с пламенно-ионизационным детектором.

Для разделения экстрагента использовались капиллярная колонка TRB-PETROL 100 м × 0.25 мм × 0.5 мкм (*Teknokroma Analytica S.A.*, Испания). Параметры программы анализа: время анализа 60 мин; начальная температура колонок 35 °С, программируемый нагрев до 150 °С со скоростью нагрева 5 °С/мин, далее нагрев до 250 °С в течение оставшегося времени анализа; температура детектора 270 °С, температура испарителя 270 °С; объем пробы, отобранной на анализ, 0.4 мкл.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для получения набора данных по активности катализатора в работе были рассмотрены девять растворителей, в состав которых входили вода, гидроксид натрия, алифатический одноатомный спирт. Влияние растворителя на наблюдаемые кинетические закономерности хорошо представлено в литературе по органическому синтезу [24]. Подобные эффекты также были описаны в литературе по гетерогенному катализу; однако химическая основа наблюдаемых эффектов не ясна. Эффекты растворителя в гетерогенном катализе были рационализированы путем сопоставления скоростей реакции и распределения продуктов с полярностью растворителя или диэлектрической проницаемостью [25–28]. Хотя нет никаких сомнений в том, что такие свойства растворителя могут влиять на кинетику реакции, по данному направлению необходимо провести дополнительные исследования, чтобы лучше понять и количественно охарактеризовать эти эффекты, которые становятся еще сложнее при переходе к металлическим катализаторам на носителе из-за возможных взаимодействий между растворителем и носителем [29, 30]. Авторы связывают эффекты растворителя с константой адсорбционного равновесия и объемной концентрацией H₂ [31].

Пример первичных данных представлен на рис. 1а. Эти данные были проинтегрированы, а затем нормированы на 1 г катализатора, согласно уравнениям (2) и (3) (см. пример на рис. 1б).

Активность катализатора рассчитана по уравнениям (2) и (4) и сведена в табл. 1.

Для расчета TOF можно использовать уравнение (8), полученное из уравнений (1) и (2):

$$\text{TOF} = \frac{1}{m_{\text{cat}}} \cdot \frac{dV(\text{H}_2)}{dt} \cdot \frac{N_A}{N_{\text{act}}^{\text{норм}} \cdot 1000 \cdot V_m} = \left[\frac{1}{c} \right], \quad (8)$$

где N_A – число Авогадро ($6.02 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹), $N_{\text{act}}^{\text{норм}}$ – нормированное на один грамм катализатора количество активных центров (г⁻¹), V_m – молярный объем газа (для водорода $V_m = 22.43$ дм³/моль [32]).

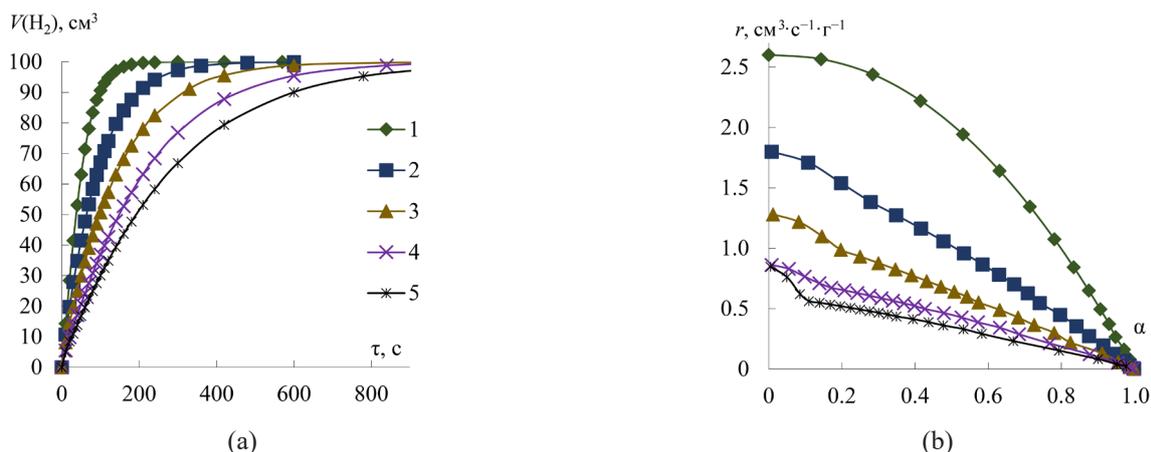


Рис. 1. Первичные данные по поглощению водорода при гидрировании малеата натрия в растворе вода – 0.01 М NaOH – этанол 0.11 м.д. при различных количествах введенного сульфида натрия, ммоль (Na₂S)/г (Ni): 1(♦) 0; 2(■) 0.025; 3(▲) 0.075; 4(×) 0.125; 5(*) 0.175; (а) объем поглощенного водорода, (б) скорость поглощения водорода.

Fig. 1. Primary data on the absorption of hydrogen during the hydrogenation of sodium maleate in a solution of water–0.01 M NaOH–ethanol 0.11 mole fraction at different amounts of introduced sodium sulfide, mmol (Na₂S)/g (Ni): 1(♦) 0; 2(■) 0.025; 3(▲) 0.075; 4(×) 0.125; 5(*) 0.175; (a) absorbed hydrogen volume, (b) hydrogen absorption rate.

Таблица 1. Активность (A) пористого никелевого катализатора в водных растворах с добавками гидроксида натрия, алифатического спирта, каталитического яда, [см³(H₂)/(с·г(Ni))]

Table 1. Activity (A) of a porous nickel catalyst in aqueous solutions with additions of sodium hydroxide, aliphatic alcohol, and catalyst poison, [cm³(H₂)/(s·g(Ni))]

Добавки к воде Additives to water	n(Na ₂ S), [ммоль (Na ₂ S) · г ⁻¹ (Ni)] n(Na ₂ S), [mmol (Na ₂ S) · g ⁻¹ (Ni)]				
	–	0.025	0.075	0.125	0.175
0.01 M NaOH	2.97 ± 0.45	2.23 ± 0.33	1.78 ± 0.27	1.18 ± 0.18	0.90 ± 0.13
0.1 M NaOH	2.82 ± 0.42	2.60 ± 0.38	2.20 ± 0.33	1.48 ± 0.22	1.03 ± 0.15
1 M NaOH	2.32 ± 0.35	2.08 ± 0.32	1.63 ± 0.25	1.18 ± 0.18	0.75 ± 0.12
0.01 M NaOH–MeOH	2.43 ± 0.37	1.68 ± 0.25	1.32 ± 0.20	0.93 ± 0.13	0.38 ± 0.05
0.1 M NaOH–MeOH	2.73 ± 0.42	2.40 ± 0.37	2.22 ± 0.33	1.77 ± 0.27	0.92 ± 0.13
1 M NaOH–MeOH	2.05 ± 0.30	1.73 ± 0.27	1.53 ± 0.23	1.45 ± 0.22	1.15 ± 0.17
0.01 M NaOH–EtOH	2.62 ± 0.38	1.80 ± 0.27	1.28 ± 0.20	0.87 ± 0.13	0.85 ± 0.13
0.1 M NaOH–EtOH	2.88 ± 0.43	3.13 ± 0.47	2.48 ± 0.37	1.77 ± 0.27	1.43 ± 0.22
1 M NaOH–EtOH	1.63 ± 0.25	1.83 ± 0.28	1.57 ± 0.23	1.50 ± 0.23	1.28 ± 0.20

Примечание: MeOH – метанол; EtOH – этанол.
Note: MeOH is methanol; EtOH is ethanol.

TOF, согласно определению, данному в [6–8], это максимальное количество молекул, прореагировавших на одном активном центре за единицу времени. Следовательно, эта величина определяется в тот момент, когда каталитическая реакция достигает максимальной скорости. При проведении реакции в реакторе периодического

действия, в большинстве случаев максимальная скорость реакции наблюдается в начале реакции. В данной работе во всех случаях (пример см. на рис. 1б) максимальная скорость была в начале процесса. Таким образом, TOF будет определяться в тот же момент времени, что и активность катализатора. Поэтому с некоторыми допущениями

для реакций гидрирования рассмотренных модельных соединений абсолютная активность может быть выражена уравнением (9):

$$\text{TOF} \approx \frac{A \cdot N_A}{N_{\text{ак}}^{\text{норм}} \cdot 60 \cdot 1000 \cdot V_m} = \left[\frac{1}{\text{с}} \right]. \quad (9)$$

Г.Д. Закумбаева с коллегами [33] установила, что на 1 м² поверхности скелетного никеля находится 1.5 · 10¹⁹ атомов никеля, то есть $N_{\text{ак}}^{1\text{м}^2} = 1.5 \cdot 10^{19}$. Следовательно, нормированное на один грамм катализатора количество активных центров может быть выражено уравнением (10):

$$N_{\text{ак}}^{\text{норм}} = S_{\text{уд}} \cdot N_{\text{ак}}^{1\text{м}^2}, \quad (10)$$

где $S_{\text{уд}}$ – удельная площадь поверхности катализатора.

Объединение уравнения (9) и (10) дает уравнение (11):

$$\begin{aligned} \text{TOF} &\approx A \cdot \frac{N_A}{S_{\text{уд}} \cdot N_{\text{ак}}^{1\text{м}^2} \cdot 1000 \cdot V_m} = \\ &= \frac{A \cdot \psi}{S_{\text{уд}} \cdot 1000} = \left[\frac{1}{\text{с}} \right], \end{aligned} \quad (11)$$

где для скелетного никеля $\psi = 1789$.

С помощью уравнения (11) были рассчитаны абсолютные активности (TOF), которые были сведены в табл. 2.

При анализе данных, представленных в табл. 2, видно, что значения TOF монотонно убывают. Тем не менее, такого быть не должно. Логично предположить, что изменения должны быть при начальном введении каталитического яда, так как меняется энергетический профиль поверхности и начинают расти энергии связи водорода

Таблица 2. Абсолютная активность (TOF) пористого никелевого катализатора в водных растворах с различными добавками гидроксида натрия, алифатического спирта, каталитического яда, без учета адсорбционной деформации и блокирования активных центров каталитическим ядом, 100/с

Table 2. Absolute activity (TOF) of a porous nickel catalyst in aqueous solutions with various additives of sodium hydroxide, aliphatic alcohol, and catalytic poison, without taking into account adsorption deformation or blocking of active sites by catalytic poison, 100/s

Добавки к воде Additives to water	$n(\text{Na}_2\text{S}), [\text{ммоль}(\text{Na}_2\text{S}) \cdot \text{г}^{-1}(\text{Ni})]$ $n(\text{Na}_2\text{S}), [\text{mmol}(\text{Na}_2\text{S}) \cdot \text{g}^{-1}(\text{Ni})]$				
	–	0.025	0.075	0.125	0.175
0.01 M NaOH*	5.90	4.44	3.55	2.35	1.79
0.1 M NaOH*	5.60	5.17	4.37	2.95	2.05
1 M NaOH*	4.61	4.14	3.25	2.35	1.49
0.01 M NaOH–MeOH**	7.14	4.94	3.86	2.74	1.12
0.1 M NaOH–MeOH**	8.02	7.04	6.50	5.18	2.69
1 M NaOH–MeOH**	6.01	5.08	4.50	4.25	3.37
0.01 M NaOH–EtOH**	7.67	5.28	3.76	2.54	2.49
0.1 M NaOH–EtOH**	8.46	9.19	7.28	5.18	4.20
1 M NaOH–EtOH**	4.79	5.38	4.60	4.40	3.76

* Удельная площадь поверхности катализатора ($S_{\text{уд}}$) = 90 м²/г / Specific surface area of the catalyst (S_{sp}) = 90 м²/г;

** Удельная площадь поверхности катализатора ($S_{\text{уд}}$) = 61 м²/г / Specific surface area of the catalyst (S_{sp}) = 61 м²/г.

с поверхностью [12]. Однако далее значения должны меняться незначительно, так как дальнейшее введение каталитического яда должно лишь изменять число активных центров доступных для реагентов, но не менять их природу.

При расчете TOF по приведенному выше уравнению (11) $S_{уд}$ рассматривали, как константу. Однако, как упоминалось выше, вследствие возникающей при отравлении катализатора адсорбционной деформации удельная площадь поверхности будет меняться. Поэтому было решено измерить удельную площадь поверхности (низкотемпературная адсорбция азота по методу Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ)), с целью учета ее изменения для более корректного расчета TOF.

Приведенные на рис. 2 данные хорошо согласуются с данными, опубликованными в [20]. Здесь также наблюдается первоначальный рост удельной площади поверхности с последующим ее уменьшением при увеличении степени отравления. В [20] такое изменение удельной площади поверхности объяснено первоначальной адсорбционной деформацией, при которой частицы катализатора разваливаются на более маленькие, что приводит к росту удельной площади поверхности. Это также отражается на росте активности катализатора, несмотря на отравление его каталитическим ядом в ряде растворителей. С учетом полученных данных был произведен новый расчет TOF, где $S_{уд}$ уже не константа, а измерена для всех случаев. Данные представлены в табл. 3.

В табл. 3 значения TOF для отравленных катализаторов не так сильно зависят от растворителя и близки между собой, тогда как без учета адсорбционной деформации практически не наблюдается какой-либо корреляции аналогичных величин. Таким образом, для расчета TOF целесообразно использовать предложенное приближение. Тем не менее, это приближение не учитывает уменьшение числа активных центров вследствие блокирования каталитическим ядом. Поэтому при таком подходе к расчету TOF полученное значение также падает с увеличением степени отравления. Однако в некоторых случаях (растворы $H_2O-EtOH-0.1 M NaOH$ и $H_2O-EtOH-1 M NaOH$) наблюдался промотирующий эффект: чтобы правильно рассчитать TOF, необходимо каким-то образом учитывать изменения в количестве активных центров в процессе частичного отравления. Это требует дополнительных исследований.

Для учета количества выведенных из зоны реакции активных центров необходимо раскрыть физический смысл K_{pois} в уравнении (5). Согласно [21] для скелетного никеля $A_{max} = 196 \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{г}^{-1}$, $\Delta_\alpha H_{max}^{peak}(H_2) = -247.76 \cdot 10^3 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, $K_{pois} = 509887 \text{ с}^{-1}$, а уравнения (5) и (6) принимают вид (12) и (13) соответственно:

$$A_{calc} = 8.11 \cdot 10^{-4} \cdot \Delta_\alpha H_{meas}^{peak}(H_2) - 5.09887 \cdot 10^5 \cdot n(Na_2S) + 196 \quad (12)$$

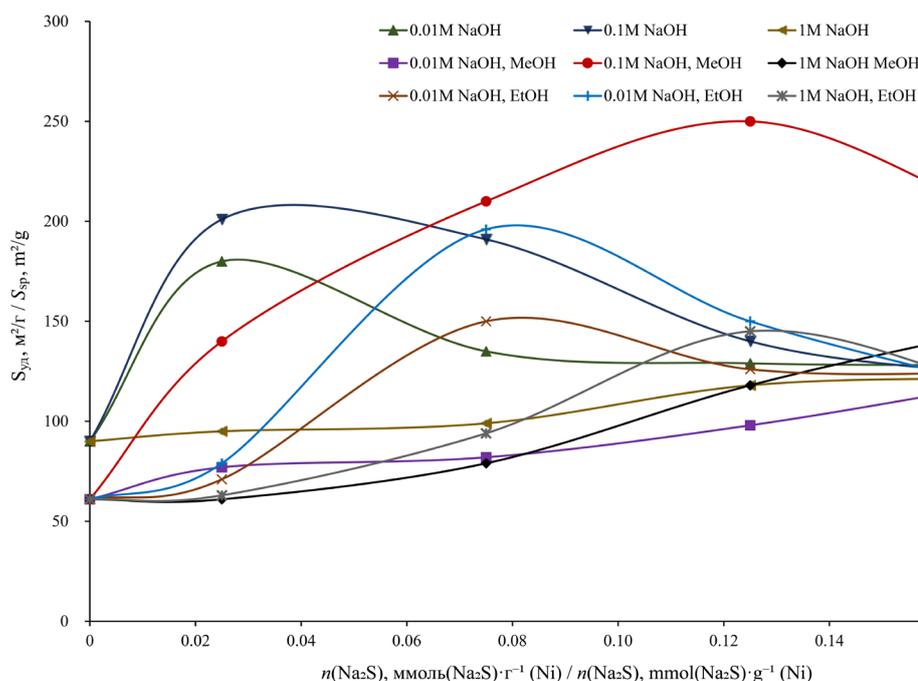


Рис. 2. Влияние количества введенного каталитического яда на удельную площадь поверхности катализатора.
 Fig. 2. Influence of the amount of introduced catalytic poison on the specific surface area of the catalyst.

Таблица 3. Абсолютная активность (TOF) пористого никелевого катализатора в водных растворах с различными добавками гидроксида натрия, алифатического спирта, каталитического яда, с учетом адсорбционной деформации, но без учета блокирования активных центров каталитическим ядом, 100/с

Table 3. Absolute activity (TOF) of a porous nickel catalyst in aqueous solutions with various additions of sodium hydroxide, aliphatic alcohol, and catalytic poison, taking into account adsorption deformation, but without blocking of active sites by catalytic poison, 100/s

Добавки к воде Additives to water	n(Na ₂ S), [ммоль (Na ₂ S) · г ⁻¹ (Ni)] n(Na ₂ S), [mmol (Na ₂ S) · g ⁻¹ (Ni)]				
	–	0.025	0.075	0.125	0.175
0.01 M NaOH	5.90	2.22	2.36	1.64	1.26
0.1 M NaOH	5.60	2.31	2.06	1.90	1.52
1 M NaOH	4.61	3.92	2.95	1.79	1.10
0.01 M NaOH–MeOH	7.14	4.24	1.57	1.33	0.55
0.1 M NaOH–MeOH	8.02	5.44	2.02	2.11	1.43
1 M NaOH–MeOH	6.01	4.92	2.92	1.79	1.79
0.01 M NaOH–EtOH	7.67	4.18	2.80	1.58	1.27
0.1 M NaOH–EtOH	8.46	4.00	2.12	1.26	1.28
1 M NaOH–EtOH	4.79	5.38	3.55	2.27	1.55

$$\Delta_{\alpha} H_{\text{calc}}^{\text{peak}}(\text{H}_2) = 1.2335 \cdot 10^3 \cdot A_{\text{meas}} + 6.2894 \cdot 10^8 \cdot n(\text{Na}_2\text{S}) - 241.76 \cdot 10^3. \quad (13)$$

Если выразить $K_{H \rightarrow A}$ из уравнения (7) и подставить в уравнение (5), то получим следующее уравнение (14):

$$A_{\text{calc}} = \frac{-A_{\text{max}}}{\Delta_{\alpha} H_{\text{max}}^{\text{peak}}(\text{H}_2)} \cdot \Delta_{\alpha} H_{\text{meas}}^{\text{peak}}(\text{H}_2) - K_{\text{pois}} \cdot n(\text{Na}_2\text{S}) + A_{\text{max}}. \quad (14)$$

Теперь попробуем сгруппировать это уравнение в иную форму (15):

$$A_{\text{calc}} = A_{\text{max}} \left(1 - \frac{\Delta_{\alpha} H_{\text{meas}}^{\text{peak}}(\text{H}_2)}{\Delta_{\alpha} H_{\text{max}}^{\text{peak}}(\text{H}_2)} - \frac{K_{\text{pois}}}{A_{\text{max}}} \cdot n(\text{Na}_2\text{S}) \right). \quad (15)$$

Исходя из уравнения (15) и того, что размерность $K_{\text{pois}} = [\text{см}^3(\text{H}_2) \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}(\text{S}^{2-})]$, было предположено уравнение (16):

$$K_{\text{pois}} = \frac{A_{\text{max}} \cdot N_A \cdot K_{\text{S-Ni}}}{N_{\text{ац}}^{\text{норм}}}. \quad (16)$$

Подставляя в это уравнение цифры, полученные для скелетного никеля, получаем $K_{\text{S-Ni}} = 8$. Таким образом, можно предположить, что $K_{\text{S-Ni}}$ – координационное число для сульфида по отношению к никелю, что хорошо согласуется с ранее полученными данными [12, 13]. Тогда, в итоге, формула (15) может быть представлена в конечно общем виде (17):

$$A_{\text{calc}} = A_{\text{max}} \left(1 - \frac{\Delta_{\alpha} H_{\text{meas}}^{\text{peak}}(\text{H}_2)}{\Delta_{\alpha} H_{\text{max}}^{\text{peak}}(\text{H}_2)} - \frac{N_A \cdot K_{\text{S-Ni}}}{N_{\text{ац}}^{\text{норм}}} \cdot n(\text{Na}_2\text{S}) \right). \quad (17)$$

Отсюда ясно, что один атом серы блокирует восемь атомов никеля. Таким образом, можно установить предел, при котором все атомы никеля окажутся заблокированы, а также учесть количество незаблокированных атомов $N_{\text{ац}}^{\text{норм}}$ (18):

$$N_{\text{ац}}^{\text{норм}} = N_{\text{ац}}^{\text{норм}} - N_A \cdot K_{\text{S-Ni}} \cdot n(\text{Na}_2\text{S}). \quad (18)$$

Исходя из уравнений, приведенных выше, становится понятно, что K_{pois} представляет из себя степень блокирования активных центров, умноженную на максимально возможную активность для выбранного катализатора. Основываясь на этом, было получено следующее уравнение (19) для расчета TOF:

$$\begin{aligned} \text{TOF} &\approx A \cdot \frac{N_A}{(S_{\text{уд}} \cdot N_{\text{ац}}^{\text{норм}} - N_A \cdot K_{\text{S-Ni}} \cdot n(\text{Na}_2\text{S})) \cdot 1000 \cdot V_m} = \\ &= A \cdot \left(\frac{N_A}{S_{\text{уд}} \cdot N_{\text{ац}}^{\text{норм}} \cdot 1000 \cdot V_m} - \frac{1}{K_{\text{S-Ni}} \cdot n(\text{Na}_2\text{S}) \cdot 1000 \cdot V_m} \right) = \\ &= A \cdot \left(\frac{\psi}{S_{\text{уд}} \cdot 1000} - \frac{1}{K_{\text{S-Ni}} \cdot n(\text{Na}_2\text{S}) \cdot 1000 \cdot V_m} \right). \quad (19) \end{aligned}$$

Результаты расчета абсолютной погрешности с учетом адсорбционной деформации и дезактивации катализатора приведены в табл. 4.

Приведенные в табл. 4 данные показывают близкие значения абсолютной активности во всех рассматриваемых системах, при уже введенном каталитическом яде. Таким образом, при учете адсорбционной деформации и физической блокировки активных центров каталитическим ядом значения TOF начинают меньше зависеть от количества каталитического яда, а зависят в первую очередь от факта его введения. Таким образом, за исключением ряда случаев, связанных с сильным селективным отравлением (например, раствором MeOH–0.01 M NaOH) [12,13], дальнейшее снижение TOF после блокирования 16% активных атомов уже незначительно, что и ожидалось, так как TOF показывает активность одного активного центра. Полученные отклонения можно объяснить увеличением теплот адсорбции при увеличении количества введенного каталитического яда.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполненные исследования, позволяют учесть количество атомов доступных в данный момент для реакции (уравнение (18)).

Таблица 4. Абсолютная активность (TOF) пористого никелевого катализатора в водных растворах с различными добавками гидроксида натрия, алифатического спирта, каталитического яда, с учетом адсорбционной деформации и блокирования активных центров каталитическим ядом, 100/c

Table 4. Absolute activity (TOF) of a porous nickel catalyst in aqueous solutions with various additives of sodium hydroxide, aliphatic alcohol, and catalytic poison, taking into account adsorption deformation and blocking of active sites by catalytic poison, 100/s

Добавки к воде Additives to water	Степень блокирования атомов никеля Degree of blocking nickel atoms				
	0%	11%	16%	32%	45%
0.01 M NaOH	5.9	2.3	2.9	2.4	2.2
0.1 M NaOH	5.6	2.4	2.4	2.7	2.8
1 M NaOH	4.6	4.3	3.9	2.7	2.0
0.01 M NaOH–MeOH	7.1	4.8	1.9	1.9	1.0
0.1 M NaOH–MeOH	8.0	6.1	2.3	2.9	2.8
1 M NaOH–MeOH	6.0	5.6	3.9	2.5	3.5
0.01 M NaOH–EtOH	7.7	4.7	4.0	2.7	2.4
0.1 M NaOH–EtOH	8.5	4.2	2.4	1.5	1.8
1 M NaOH–EtOH	4.8	6.2	5.1	3.4	2.5

Установлен физический смысл K_{pois} – это произведение максимально возможной активности для выбранного катализатора на степень блокирования активных центров (уравнение (16)). Показано, что отсутствие учета адсорбционно-каталитической деформации и блокирования активных центров приводит к неверному расчету ТОФ. При таком расчете абсолютная активность падает равномерно. А при учете этих двух процессов видно, что абсолютная активность первоначально резко падает при начальном введении каталитического яда, так как меняется энергетический профиль поверхности и начинают расти энергии связи водорода с поверхностью. Однако при увеличении каталитического яда в системе значения меняются незначительно, так как дальнейшее отравление катализатора лишь изменяет число активных центров, доступных для реагентов, но не меняет их природу.

Найдено уравнение (19), позволяющее рассчитывать абсолютную активность катализатора жидкофазной гидрогенизации с учетом адсорбционно-каталитической деформации.

Благодарности

Работа выполнена в рамках государственного задания на выполнение НИР (Тема № FZZW-2020-0010). Теоретический анализ выполнен в рамках Гранта Президента (МК-4147.2022.1.3). План работ согласован с НИР Научного совета РАН по физической химии на 2023 год. Исследование проведено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием Ивановского государственного химико-технологического университета (при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, соглашение № 075-15-2021-671).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сыркин Я.К. К вопросу о скорости химических реакций. *Журн. Рус. физ.-хим. о-ва. Ч. хим.* 1926;58(8):1101–1128.
2. Сыркин Я.К. Типы активных комплексов и их роль в гомогенном катализе. В кн.: *Проблемы кинетики и катализа*. М.: Изд. Акад. наук СССР; 1960. С. 225–239.
3. Сыркин Я.К. Катализ. *Журн. хим. промышленности.* 1926;3(13):1034–1039.
4. Селиванова А.С., Сыркин Я.К. О влиянии растворителя на кинетику. *Доклады АН СССР.* 1939;23(1):49–53.
5. Старцев А.Н. Сульфидированные катализаторы гидроочистки: синтез, структура, свойства. Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН. Новосибирск: Гео; 2007. 206 с.

Acknowledgments

The work was conducted within the framework of the state task for the implementation of research (No. FZZW-2020-0010). The theoretical analysis was carried out under a Presidential Grant (MK-4147.2022.1.3). The work plan has been agreed with the Research Council of the Russian Academy of Sciences on Physical Chemistry for 2023. The study was conducted using the resources of the Center for Collective Use of Scientific Equipment at the Ivanovo State University of Chemistry and Technology with the support of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation, Agreement No. 075-15-2021-671.

Вклад авторов

Все авторы в равной степени внесли свой вклад в исследовательскую работу.

Authors' contribution

All authors equally contributed to the research work.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

The authors declare no conflicts of interest.

REFERENCES

1. Syrkin Ya.K. On the question of the rate of chemical reactions. *Zhurnal Russkogo fiziko-khimicheskogo obshchestva. Chast' khimicheskaya = J. Rus. Phys.-Chem. Society. Part Chem.* 1926;58(8):1101–1128 (in Russ.).
2. Syrkin Ya.K. Types of active complexes and their role in homogeneous catalysis. In: *Problemy kinetiki i kataliza (Problems of Kinetics and Catalysis)*. Institute of Physical Chemistry. Moscow: USSR Academy of Sciences Publishing House; 1960. P. 225–239 (in Russ.).
3. Syrkin Ya.K. Catalysis. *Zhurnal khimicheskoi promyshlennosti = Chem. Ind. J.* 1926;39(13):1034–1039 (in Russ.).
4. Selivanova A.S., Syrkin Ya.K. On the influence of the solvent on the kinetics. *Doklady Akademii nauk SSSR = Reports of the Academy of Sciences of the USSR.* 1939;23(1):49–53 (in Russ.).

6. Коробов М.В. *Программа курса лекций по «Физической Химии»*. Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова. Москва; 2016. URL: <https://korobov.chem.msu.ru/uploads/TOF.pdf>
7. Harris T.K., Keshwani M.M. Measurement of enzyme activity. *Methods Enzymol.* 2009;463:57–71. [https://doi.org/10.1016/S0076-6879\(09\)63007-X](https://doi.org/10.1016/S0076-6879(09)63007-X)
8. Kozuch S., Martin J.M.L. “Turning over” definitions in catalytic cycles. *ACS Catal.* 2012;2(12):2787–2794. <https://doi.org/10.1021/cs3005264>
9. Кулакова И.И., Лисичкин Г.В. *Каталитическая химия. Часть I. Основы катализа*. МГУ имени М.В. Ломоносова. Москва; 2014. 112 с. URL: <https://www.chem.msu.ru/teaching/oil-kadry/kulakova-lisichkin-catalysis-p1-2014.pdf>
10. Сыркин Я. К., Васильев В. Г. Скорость реакции и количество катализатора. *Доклады АН СССР*. 1935;1(7–8):513–517.
11. Hagen J. *Industrial Catalysis: A Practical Approach*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA; 2015. 522 p. <http://doi.org/10.1002/9783527684625>
12. Афинеевский А.В., Князев А.В., Лукин М.В., Осадчая Т.Ю., Прозоров Д.А., Румянцев Р.Н. *Каталитические свойства и дезактивация скелетного никеля в реакциях жидкофазной гидрогенизации*; под ред. А.В. Князева. Ивановский государственный химико-технологический университет. Казань: Бук; 2018. 316 с. ISBN 978-5-00118-185-9
13. Афинеевский А.В., Прозоров Д.А., Осадчая Т.Ю., Румянцев Р.Н. *Гидрирование на гетерогенных катализаторах*. Науч. совет Рос. акад. наук по физ. химии, Ивановский гос. хим.-технолог. ун-т. Казань: Бук; 2020. 475 с. ISBN 978-5-00118-597-0
14. Lee M.B., Yang Q.Y., Tang S.L., Ceyer S.T. Activated dissociative chemisorption of CH₄ on Ni (111): Observation of a methyl radical and implication for the pressure gap in catalysis. *J. Chem. Phys.* 1986;85(3):1693–1694. <https://doi.org/10.1063/1.451211>
15. Coudert F.X., Boutin A., Fuchs A.H., Neimark A.V. Adsorption deformation and structural transitions in metal-organic frameworks: from the unit cell to the crystal. *J. Phys. Chem. Lett.* 2013;4(19):3198–3205. <https://doi.org/10.1021/jz4013849>
16. Kubota J., Zaera F. Adsorption geometry of modifiers as key in imparting chirality to platinum catalysts. *J. Am. Chem. Soc.* 2001;123(44):11115–11116. <https://doi.org/10.1021/ja016722n>
17. Ma X., Liu Y., Li X., Xu J., Gu G., Xia C. Water: the most effective solvent for liquid-phase hydrodechlorination of chlorophenols over Raney Ni catalyst. *Appl. Catal. B: Environmental.* 2015;165:351–359. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.10.035>
18. Sanyal U., Song Y., Singh N., Fulton J.L., Herranz J., Jentys A., Lercher J.A. Structure sensitivity in hydrogenation reactions on Pt/C in aqueous-phase. *ChemCatChem.* 2019;11(1):575–582. <https://doi.org/10.1002/cctc.201801344>
19. Прозоров Д.А., Афинеевский А.В., Смирнов Д.В., Никитин К.А. Адсорбционная деформация при жидкофазном гидрировании кратной углеродной связи на массивном и нанесенных никелевых катализаторах. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2022;65(1):66–75. <https://doi.org/10.6060/ivkkt.20226501.6426>
20. Афинеевский А.В., Прозоров Д.А., Осадчая Т.Ю., Никитин К.А., Князев А.В. Влияние процессов адсорбции на структурные и каталитические свойства никеля. Физикохимия поверхности и защита материалов. 2021;57(2):160–165. <https://doi.org/10.31857/S0044185621020029>
5. Startsev A.N. *Sulfidirovannye katalizatory gidroochistki: sintez, struktura, svoistva (Sulfated Hydrotreating Catalysts: Synthesis, Structure, Properties)*. Boreskov Institute of Catalysis SB RAS. Novosibirsk: Geo; 2007. 206 p. (in Russ.)
6. Korobov M.V. *Программа курса лекций по «Физической Химии» (The program of the course of lectures on Physical Chemistry)*. Faculty of Chemistry, Lomonosov Moscow State University. Moscow; 2016 (in Russ.). <https://korobov.chem.msu.ru/uploads/TOF.pdf>
7. Harris T.K., Keshwani M.M. Measurement of enzyme activity. *Methods Enzymol.* 2009;463:57–71. [https://doi.org/10.1016/S0076-6879\(09\)63007-X](https://doi.org/10.1016/S0076-6879(09)63007-X)
8. Kozuch S., Martin J.M.L. “Turning over” definitions in catalytic cycles. *ACS Catal.* 2012;2(12):2787–2794. <https://doi.org/10.1021/cs3005264>
9. Kulakova I.I., Lisichkin G.V. *Каталитическая химия. Часть I. Основы катализа (Catalytic Chemistry. Part I. Fundamentals of Catalysis)*. Lomonosov Moscow State University. Moscow; 2014. 112 p. URL: <https://www.chem.msu.ru/teaching/oil-kadry/kulakova-lisichkin-catalysis-p1-2014.pdf>
10. Syркин Я. К., Васильев В. Г. Reaction rate and amount of catalyst. *Doklady Akademii nauk SSSR = Reports of the Academy of Sciences of the USSR*. 1935;1(7–8):513–517.
11. Hagen J. *Industrial Catalysis: A Practical Approach*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA; 2015. 522 p. <http://doi.org/10.1002/9783527684625>
12. Afineevskii A.V., Knyazev A.V., Lukin M.V., Osadchaya T.Yu., Prozorov D.A., Rummyantsev R.N. *Kataliticheskie svoistva i dezaktivatsiya skeletnogo nikelya v reaktsiyah zhidkofaznoy gidrogenizatsii (Catalytic properties and deactivation of skeletal nickel in liquid-phase hydrogenation reactions)*. Knyazev A.V. (Ed.). Ivanovo State University of Chemistry and Technology. Kazan: BUK; 2018. 316 p. (in Russ.). ISBN 978-5-00118-185-9.
13. Afineevskii A.V., Prozorov D.A., Osadchaya T.Yu., Rummyantsev R.N. *Gidrirovaniye na geterogennykh katalizatorakh (Hydrogenation on heterogeneous catalysts)*. Kazan: BUK; 2018. 316 p. (in Russ.). ISBN 978-5-00118-597-0
14. Lee M.B., Yang Q.Y., Tang S.L., Ceyer S.T. Activated dissociative chemisorption of CH₄ on Ni (111): Observation of a methyl radical and implication for the pressure gap in catalysis. *J. Chem. Phys.* 1986;85(3):1693–1694. <https://doi.org/10.1063/1.451211>
15. Coudert F.X., Boutin A., Fuchs A.H., Neimark A.V. Adsorption deformation and structural transitions in metal-organic frameworks: from the unit cell to the crystal. *J. Phys. Chem. Lett.* 2013;4(19):3198–3205. <https://doi.org/10.1021/jz4013849>
16. Kubota J., Zaera F. Adsorption geometry of modifiers as key in imparting chirality to platinum catalysts. *J. Am. Chem. Soc.* 2001;123(44):11115–11116. <https://doi.org/10.1021/ja016722n>
17. Ma X., Liu Y., Li X., Xu J., Gu G., Xia C. Water: the most effective solvent for liquid-phase hydrodechlorination of chlorophenols over Raney Ni catalyst. *Appl. Catal. B: Environmental.* 2015;165:351–359. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.10.035>
18. Sanyal U., Song Y., Singh N., Fulton J.L., Herranz J., Jentys A., Lercher J.A. Structure sensitivity in hydrogenation reactions on Pt/C in aqueous-phase. *ChemCatChem.* 2019;11(1):575–582. <https://doi.org/10.1002/cctc.201801344>
19. Prozorov D.A., Afineevskii A.V., Smirnov D.V., Nikitin K.A. Adsorption deformation during liquid-phase hydro-generation of unsaturated carbon bonds over bulk and supported nickel catalysts. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Technol. = ChemChemTech.* 2022;65(1):66–75 (in Russ.). <https://doi.org/10.6060/ivkkt.20226501.6426>

21. Afineevskii A.V., Prozorov D.A., Knyazev A.V., Osadchaya T.Y. Correlation of Distribution Functions of Hydrogen Adsorption and Disodium Maleate Hydrogenation Activity for the Nickel Catalyst in Aqueous Solution. *Chemistry Select.* 2020;5(3):1007–1012. <https://doi.org/10.1002/slct.201903608>
22. Li J., Qian L. P., Hu L.Y., Yue B. Low-temperature hydrogenation of maleic anhydride to succinic anhydride and γ -butyrolactone over pseudo-boehmite derived alumina supported metal (metal = Cu, Co and Ni) catalysts. *Chin. Chem. Lett.* 2016;27(7):1004–1008. <http://doi.org/10.1016/j.cclct.2016.03.021>
23. Feng Y., Yin H., Wang A., Xie T., Jiang T. Selective hydrogenation of maleic anhydride to succinic anhydride catalyzed by metallic nickel catalysts. *Appl. Catal. A: General.* 2012;425–426:205–212. <http://doi.org/10.1016/j.apcata.2012.03.023>
24. Milone C., Crisafulli C., Ingoglia R., Schipilliti L., Galvagno S. A comparative study on the selective hydrogenation of α,β unsaturated aldehyde and ketone to unsaturated alcohols on Au supported catalysts. *Catal. Today.* 2007;122(3–4):341–351. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2007.01.011>
25. Klabunovskii E. I., Godunova L.F., Maslova L.K. The catalytic hydrogenation of (+)-carvone on palladium and platinum catalysts. *Russ. Chem. Bull.* 1972;21(5):1020–1024. <https://doi.org/10.1007/BF00853760>
[Translated from: *Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Seriya Khimicheskaya.* 1972;(5):1063–1068 (in Russ.).]
26. Mélendrez R., Del Angel G., Bertin V., Valenzuela M.A., Barbier J. Selective hydrogenation of carvone and *o*-xylene on Pd–Cu catalysts prepared by surface redox reaction. *J. Mol. Catal. A: Chemical.* 2000;157(1):143–149. [https://doi.org/10.1016/S1381-1169\(99\)00426-4](https://doi.org/10.1016/S1381-1169(99)00426-4)
27. Gomez R., Arredondo J., Rosas N., Del Angel G. Selective Carvone Hydrogenation on Rh Supported Catalysts. *Studies in Surface Science and Catalysis.* 1991;59:185–191. [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(08\)61120-9](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(08)61120-9)
28. Bertero N.M., Trasarti A.F., Apesteguía C.R., Marchi A. Solvent effect in the liquid-phase hydrogenation of acetophenone over Ni/SiO₂: A comprehensive study of the phenomenon. *J. Appl. Catal. A: General.* 2011;394(1):228–238. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2011.01.003>
29. Carey F.A., Sundberg R.J. Electrophilic Additions to Carbon-Carbon Multiple Bonds. In: *Advanced Organic Chemistry: Part B: Reactions and Synthesis.* Boston, MA: Springer; 1990. P. 167–218. https://doi.org/10.1007/978-1-4613-9797-7_4
30. Gilbert L., Mercier C. Solvent effects in Heterogeneous Catalysis: Application to the synthesis of Fine Chemicals. *Studies in Surface Science and Catalysis.* 1993;78:51–66. [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(08\)63303-0](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(08)63303-0)
31. Ishmuratov G.Y., Yakovleva M.P., Valeeva E.F., Vydrina V.A., Tolstikov G.A. Monoterpene ketones in the synthesis of optically active insect pheromones. *Russ. J. Bioorg. Chem.* 2012;38(7):667–688. <https://doi.org/10.1134/S1068162012070084>
32. Battino R. The Ostwald coefficient of gas solubility. *Fluid Phase Equilibria.* 1984;15(3):231–240. [https://doi.org/10.1016/0378-3812\(84\)87009-0](https://doi.org/10.1016/0378-3812(84)87009-0)
33. Закумбаева Г.Д. *Взаимодействие органических соединений с поверхностью металлов VIII группы.* Алма-Ата: Наука; 1978. С. 6–229.
20. Afineevskii A.V., Prozorov D.A., Osadchaya T.Y., Nikitin K.A., Knyazev A.V. The Influence of Adsorption Processes on Structural and Catalytic Properties of Nickel. *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.* 2021;57:277–282. <https://doi.org/10.1134/S2070205121020027>
[Original Russian Text: Afineevskii A.V., Prozorov D.A., Osadchaya T.Y., Nikitin K.A., Knyazev A.V. The Influence of Adsorption Processes on Structural and Catalytic Properties of Nickel. *Fizikokhimiya Poverkhnosti i Zashchita Materialov.* 2021;57(2):160–165 (in Russ.). <https://doi.org/10.31857/S0044185621020029>]
21. Afineevskii A.V., Prozorov D.A., Knyazev A.V., Osadchaya T.Y. Correlation of Distribution Functions of Hydrogen Adsorption and Disodium Maleate Hydrogenation Activity for the Nickel Catalyst in Aqueous Solution. *Chemistry Select.* 2020;5(3):1007–1012. <https://doi.org/10.1002/slct.201903608>
22. Li J., Qian L. P., Hu L.Y., Yue B. Low-temperature hydrogenation of maleic anhydride to succinic anhydride and γ -butyrolactone over pseudo-boehmite derived alumina supported metal (metal = Cu, Co and Ni) catalysts. *Chin. Chem. Lett.* 2016;27(7):1004–1008. <http://doi.org/10.1016/j.cclct.2016.03.021>
23. Feng Y., Yin H., Wang A., Xie T., Jiang T. Selective hydrogenation of maleic anhydride to succinic anhydride catalyzed by metallic nickel catalysts. *Appl. Catal. A: General.* 2012;425–426:205–212. <http://doi.org/10.1016/j.apcata.2012.03.023>
24. Milone C., Crisafulli C., Ingoglia R., Schipilliti L., Galvagno S. A comparative study on the selective hydrogenation of α,β unsaturated aldehyde and ketone to unsaturated alcohols on Au supported catalysts. *Catal. Today.* 2007;122(3–4):341–351. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2007.01.011>
25. Klabunovskii E. I., Godunova L.F., Maslova L.K. The catalytic hydrogenation of (+)-carvone on palladium and platinum catalysts. *Russ. Chem. Bull.* 1972;21(5):1020–1024. <https://doi.org/10.1007/BF00853760>
[Translated from: *Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Seriya Khimicheskaya.* 1972;(5):1063–1068 (in Russ.).]
26. Mélendrez R., Del Angel G., Bertin V., Valenzuela M.A., Barbier J. Selective hydrogenation of carvone and *o*-xylene on Pd–Cu catalysts prepared by surface redox reaction. *J. Mol. Catal. A: Chemical.* 2000;157(1):143–149. [https://doi.org/10.1016/S1381-1169\(99\)00426-4](https://doi.org/10.1016/S1381-1169(99)00426-4)
27. Gomez R., Arredondo J., Rosas N., Del Angel G. Selective Carvone Hydrogenation on Rh Supported Catalysts. *Studies in Surface Science and Catalysis.* 1991;59:185–191. [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(08\)61120-9](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(08)61120-9)
28. Bertero N.M., Trasarti A.F., Apesteguía C.R., Marchi A. Solvent effect in the liquid-phase hydrogenation of acetophenone over Ni/SiO₂: A comprehensive study of the phenomenon. *J. Appl. Catal. A: General.* 2011;394(1):228–238. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2011.01.003>
29. Carey F.A., Sundberg R.J. Electrophilic Additions to Carbon-Carbon Multiple Bonds. In: *Advanced Organic Chemistry: Part B: Reactions and Synthesis.* Boston, MA: Springer; 1990. P. 167–218. https://doi.org/10.1007/978-1-4613-9797-7_4
30. Gilbert L., Mercier C. Solvent effects in Heterogeneous Catalysis: Application to the synthesis of Fine Chemicals. *Studies in Surface Science and Catalysis.* 1993;78:51–66. [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(08\)63303-0](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(08)63303-0)
31. Ishmuratov G.Y., Yakovleva M.P., Valeeva E.F., Vydrina V.A., Tolstikov G.A. Monoterpene ketones in the synthesis of optically active insect pheromones. *Russ. J. Bioorg. Chem.* 2012;38(7):667–688. <https://doi.org/10.1134/S1068162012070084>

32. Battino R. The Ostwald coefficient of gas solubility. *Fluid Phase Equilibria*. 1984;15(3):231–240. [https://doi.org/10.1016/0378-3812\(84\)87009-0](https://doi.org/10.1016/0378-3812(84)87009-0)

33. Zakumbaeva G.D. *Vzaimodeistvie organicheskikh soedinenii s poverhnost'yu metallov VIII gruppy (Interaction of Organic Compounds with the Surface of Group VIII Metals)*. Alma-Ata: Nauka; 1978. P. 6–229 (in Russ.).

Об авторах:

Афинеевский Андрей Владимирович, к.х.н., старший научный сотрудник, лаборатория синтеза, исследований и испытания каталитических и адсорбционных систем для процессов переработки углеводородного сырья, ФГБОУ ВО «Ивановский Государственный химико-технологический университет» (153000, Россия, Иваново, Шереметевский пр., д. 7). E-mail: afineevskiy@mail.ru. Scopus Author ID 55798461600, ResearcherID E-6432-2017, SPIN-код РИНЦ 5815-6489, <http://orcid.org/0000-0001-6933-5130>

Прозоров Дмитрий Алексеевич, д.х.н., старший научный сотрудник, лаборатория синтеза, исследований и испытания каталитических и адсорбционных систем для процессов переработки углеводородного сырья, ФГБОУ ВО «Ивановский Государственный химико-технологический университет» (153000, Россия, Иваново, Шереметевский пр., д. 7). E-mail: prozorovda@mail.ru. Scopus Author ID 55770115900, ResearcherID U-3788-2019, SPIN-код РИНЦ 1500-1202, <http://orcid.org/0000-0002-1749-2828>

Осадчая Татьяна Юрьевна, к.х.н., научный сотрудник, лаборатория синтеза, исследований и испытания каталитических и адсорбционных систем для процессов переработки углеводородного сырья, ФГБОУ ВО «Ивановский Государственный химико-технологический университет» (153000, Россия, Иваново, Шереметевский пр., д. 7). E-mail: osadchayatu@gmail.com. Scopus Author ID 56587842300, ResearcherID AAB-1677-2020, SPIN-код РИНЦ 4802-2816, <http://orcid.org/0000-0003-0280-0960>

Гордина Наталья Евгеньевна, д.т.н., ректор, ФГБОУ ВО «Ивановский Государственный химико-технологический университет» (153000, Россия, Иваново, Шереметевский пр., д. 7). E-mail: gordinane@mail.ru. Scopus Author ID 6506079434, ResearcherID S-8639-2017, SPIN-код РИНЦ 6821-0739, <http://orcid.org/0000-0002-1067-4688>

About the authors:

Andrey V. Afineevskii, Cand. Sci. (Chem.), Senior Researcher, Research Laboratory for Synthesis, Research and Testing of Catalytic and Adsorption Systems for Hydrocarbon Processing, Ivanovo State University of Chemistry and Technology (7, pr. Sheremetevskii, Ivanovo, 153000, Russia). E-mail: afineevskiy@mail.ru. Scopus Author ID 55798461600, ResearcherID E-6432-2017, RSCI SPIN-code 5815-6489, <http://orcid.org/0000-0001-6933-5130>

Dmitry A. Prozorov, Dr. Sci. (Chem.), Senior Researcher, Research Laboratory for Synthesis, Research and Testing of Catalytic and Adsorption Systems for Hydrocarbon Processing, Ivanovo State University of Chemistry and Technology (7, pr. Sheremetevskii, Ivanovo, 153000, Russia). E-mail: prozorovda@mail.ru. Scopus Author ID 55770115900, ResearcherID U-3788-2019, RSCI SPIN-code 1500-1202, <http://orcid.org/0000-0002-1749-2828>

Tatyana Yu. Osadchaya, Cand. Sci. (Chem.), Researcher, Research Laboratory for Synthesis, Research and Testing of Catalytic and Adsorption Systems for Hydrocarbon Processing, Ivanovo State University of Chemistry and Technology (7, pr. Sheremetevskii, Ivanovo, 153000, Russia). E-mail: osadchayatu@gmail.com. Scopus Author ID 56587842300, ResearcherID AAB-1677-2020, RSCI SPIN-code 4802-2816, <http://orcid.org/0000-0003-0280-0960>

Natalya E. Gordina, Rector, Ivanovo State University of Chemistry and Technology (7, pr. Sheremetevskii, Ivanovo, 153000, Russia). E-mail: gordinane@mail.ru. Scopus Author ID 6506079434, ResearcherID S-8639-2017, RSCI SPIN-code 6821-0739, <http://orcid.org/0000-0002-1067-4688>

Поступила: 22.03.2023; получена после доработки: 27.04.2023; принята к опубликованию: 04.08.2023.
The article was submitted: March 22, 2023; approved after reviewing: April 27, 2023; accepted for publication: August 11, 2023.

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ
CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF ORGANIC SUBSTANCES

ISSN 2410-6593 (Print), ISSN 2686-7575 (Online)

<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2023-18-4-355-380>



УДК 544.473-039.63-386+544.43+544.18

ОБЗОРНАЯ СТАТЬЯ

**Палладий-катализируемое аллилирование норборнадиена:
Экспериментальные и квантово-химические исследования**

С.А. Дураков, К.Т. Егизарян, Р.С. Шамсиев, В.Р. Флид✉

МИРЭА – Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова), Москва, 119571 Россия

✉ Автор для переписки, e-mail: vitaly-flid@yandex.ru

Аннотация

Цели. Каталитические процессы с участием норборнадиена (НБД) и производных норборненового (НБН) ряда открывают исключительные возможности для синтеза широкого круга карбоциклических углеводов. Значительное расширение их ассортимента позволяет впоследствии получать материалы с широким спектром прогнозируемых свойств. Целью обзора является обобщение последних достижений в области создания новых процессов, катализируемых соединениями палладия. Значительное внимание уделено исследованию механизмов группы реакций аллилирования НБД совокупностью экспериментальных и теоретических методов.

Результаты. Рассмотрены различные стратегии молекулярного дизайна палладиевых катализаторов для синтезов на основе НБН и НБД. Показана возможность реализации различных направлений аллилирования НБД. Обсуждены факторы, влияющие на направление реакций и позволяющие селективно получать индивидуальные продукты.

Выводы. Разработка новых каталитических процессов с участием НБД и НБН-производных требует комплексного применения синтетических, кинетических, изотопных и квантово-химических подходов. Совокупность инструментальных и теоретических методов, имеющих обратные связи, позволяет оптимизировать поиск оригинальных каталитических систем, получать информацию о механизмах их действия и направленно влиять на технологические параметры.

Ключевые слова: норборнен, норборнадиен, аллилирование, катализ, кинетика, квантово-химические расчеты, механизм реакции, переходные металлы, палладий, напряженные карбоциклические соединения

Для цитирования: Дураков С.А., Егиазарян К.Т., Шамсиев Р.С., Флид В.Р. Палладий-катализируемое аллилирование норборнадиена: Экспериментальные и квантово-химические исследования. *Тонкие химические технологии*. 2023;18(4):355–380. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2023-18-4-355-380>

RESEARCH ARTICLE

Palladium-catalyzed allylation of norbornadiene: Experimental and quantum chemical research

Sergey A. Durakov, Karen T. Egiazaryan, Ravshan S. Shamsiev, Vitaly R. Flid✉

MIREA – Russian Technological University (M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies), Moscow, 119571 Russia

✉ Corresponding author, e-mail: vitaly-flid@yandex.ru

Abstract

Objectives. Catalytic processes involving norbornadiene (NBD) and norbornene (NBN) derivatives provide exceptional opportunities for the synthesis of a wide range of carbocyclic hydrocarbons. By significantly expanding this range, it becomes possible to obtain materials offering a wide variety of predictable properties. The aim of the present review is to summarize the latest achievements in the creation of novel processes catalyzed by palladium compounds. Considerable attention is paid to the study of the mechanisms of NBD allylation reactions by a combination of experimental and theoretical methods.

Results. Various strategies of the molecular design of palladium catalysts for syntheses based on NBN and NBD are considered. The possibility of implementing various directions of NBD allylation is demonstrated. Factors influencing the direction of the reactions, by which means individual products can be selectively obtained, are discussed.

Conclusions. The effective development of new catalytic processes involving NBD and NBN derivatives requires the complex application of synthetic, kinetic, isotopic, and quantum chemical approaches. By combining instrumental and theoretical methods with constant feedback, it becomes possible to optimize the search for original catalytic systems, obtain information about the mechanisms of their action, and influence technological parameters in a targeted manner.

Keywords: norbornene, norbornadiene, allylation, catalysis, kinetics, quantum chemical calculations, reaction mechanism, transition metals, palladium, strained carbocyclic compounds

For citation: Durakov S.A., Egiazaryan K.T., Shamsiev R.S., Flid V.R. Palladium-catalyzed allylation of norbornadiene: Experimental and quantum chemical research. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2023;18(4):355–380 (Russ., Eng.). <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2023-18-4-355-380>

ВВЕДЕНИЕ

Реакции аллильного замещения и присоединения, катализируемые переходными металлами, привлекают значительное внимание исследователей из-за их применения в синтезе многочисленных медицинских препаратов, полупродуктов и материалов. Со времен первых работ Цудзи и Троста в этой области созданы новые подходы для формирования связей С–С, С–N, С–H, С–O, С–S, С–P и С–B с высоким регио- и энантио-контролем [1, 2]. Вместе с тем, стоит отметить высокую функциональную толерантность данных реакций и возможность их проведения в «мягких» условиях. Довольно часто присоединение аллильного фрагмента протекает без образования побочных продуктов с высокими показателями конверсии субстрата и селективности по целевым продуктам.

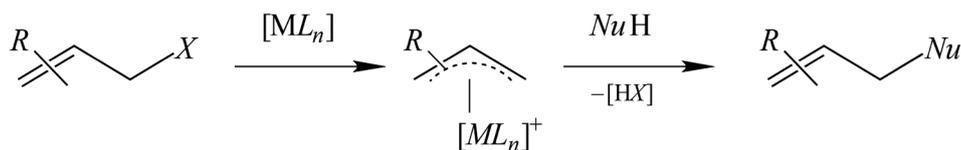
В качестве аллилирующего агента в этих реакциях преимущественно используются аллиловые субстраты (аллиловые спирты, аллилкарбоксилаты, аллиламины и так далее), переходный металл в качестве катализатора (обычно никель или палладий) и нуклеофил, атакующий аллильный комплекс (рис. 1). В случае, если субстрат недостаточно реакционноспособен, возможно проведение его дополнительной активации при помощи правильного подбора металла – катализатора, лигандов, растворителя и вспомогательных активаторов (например, кислот Льюиса).

При оптимальном выборе условий в ряде случаев открывается возможность стереоселективного аллилирования субстратов [3–5]. По сравнению с большинством подобных реакций, катализируемых металлами, ассиметричное аллильное замещение однозначно протекает на sp^3 , а не sp^2 -гибридизованных центрах. Реакции аллилирования также используются для построения циклов, переноса 1,3-хиральности, разделения рацематов, десимметризации *мезо* субстратов и так далее [6].

За последние годы в области реакций аллильного замещения с использованием металлокомплексных катализаторов достигнуты большие успехи,

обобщенные в обзорах [1–3, 5, 7, 8]. Разработаны подходы по использованию различных субстратов: аллиловых эфиров, спиртов и аллиламинов [1]. Предложены способы их дополнительной активации и новые лиганды, позволяющие осуществлять энантиоселективные синтезы важных природных соединений или лекарств [9]. Однако среди субстратов, способных вступать в реакции данного типа, особый интерес представляют соединения норборненового (НБН) и норборнадиенового (НБД) рядов, являющиеся важными объектами органического синтеза [10–12]. Нетрадиционный характер протекания реакции аллилирования с их участием связан со строением продуктов и механизмом их образования. Аллильный фрагмент в ходе присоединения может подвергаться существенным трансформациям: разрыву С–С связи в самом аллильном фрагменте с образованием метилен-винильных (1) и метиленциклобутановых (2) производных, формированию метиленциклопентановых циклов (3) или присоединяться к алкену (4). Помимо этого, возможно образование целого ряда изомерных продуктов (рис. 2).

Возможность аллилирования НБН впервые продемонстрирована в 1979 г. в работе М. Кателлани с соавторами при использовании комплексов Ni^0 [13]. Продукты реакции – соединения *экзо*-строения типа 1 и 2 – образуются по разным маршрутам с контролируемой селективностью при варьировании условий проведения процесса. Позднее было показано, что катализаторы этой и родственных реакций могут формироваться из различных соединений никеля, а также была продемонстрирована универсальность метода для НБН субстратов [14, 15]. В ходе дальнейших исследований было установлено, что использование НБД значительно расширяет синтетические возможности данной реакции [16]. Причина существенных отличий заключается в способности НБД к хелатной координации на металле. Следствием этого оказалось более разнообразное, чем для НБН, строение продуктов. Кроме соединений типа 1 и 2 также наблюдается образование нортрициклановых изомеров,



где R – заместитель, M – переходный металл, L – лиганд, Nu – нуклеофил, $X = OAc, OCO_2R$ и т.д.

where R is substituent, M is transition metal, L is ligand, Nu is nucleophile, $X = OAc, OCO_2R$, etc.

Рис. 1. Катализируемое переходными металлами аллильное замещение активированными аллильными субстратами.

Fig. 1. Transition metal-catalyzed allylic substitution with activated allylic substrates.

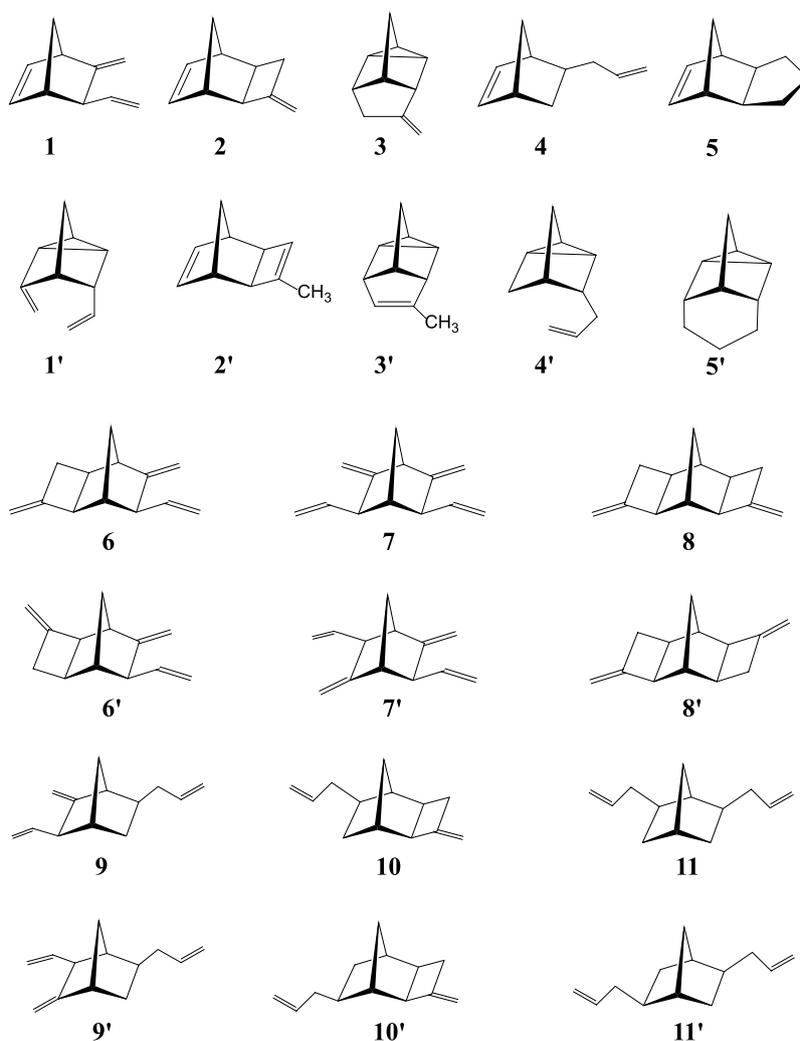


Рис. 2. Продукты аллилирования НБД.

Fig. 2. Products of NBD allylation.

соединение 3. Ввиду наличия второй двойной НБН связи в молекуле НБД, при избытке аллилирующего агента часто наблюдаются продукты двойного аллилирования 6–11 и 6'–11'.

Таким образом, аллилирование НБД приводит к набору продуктов различного строения, что указывает на многомаршрутный характер процесса. Эти соединения имеют высокий потенциал применения в качестве мономеров для получения материалов с заданными свойствами или компонентов для каучуков типа СКЭПТ (синтетический каучук этилен-пропиленовый тройной). Однако практическое использование реакции аллилирования НБД в настоящее время достаточно ограничено. Особенность строения карбоциклического каркаса молекулы НБД предполагает возможность у продуктов всех видов изомерии – регио-, стерео-, энантио-, что часто приводит к трудно разделяемой смеси и неблагоприятно сказывается на показателях селективности. В связи с этим возникла необходимость проведения регулярных исследований

для понимания механизмов аллилирования и разработки новых катализаторов. Как показывает практика, обоснованный подбор катализатора и условий проведения реакции невозможен без глубокого понимания природы каталитически активных частиц. Зная структуру и энергетические параметры интермедиатов, формирующих каталитических цикл, можно судить о природе скорость-определяющих стадий и проявлении различных уровней изомерии. Наиболее рациональный путь решения этих ключевых проблем катализа связан с комплексным применением экспериментальных синтетических, кинетических, изотопных и квантово-химических методов и подходов. Такие исследования в течение ряда лет проводились на кафедре физической химии имени Я.К. Сыркина (Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова, РТУ МИРЭА).

За последние десятилетия собрано достаточное количество кинетических и спектральных данных по изучению стехиометрического и

каталитического взаимодействия НБД с аллильными комплексами переходных металлов и аллилкарбоксилатами. Предложены непротиворечивые схемы механизмов для данных реакций, качественно объясняющие строение образующихся продуктов¹. Однако, ввиду того что никелевые системы чувствительны даже к следовым количествам кислорода, получение информации о механизмах данных превращений оказалось весьма сложной задачей.

Нами использован комплексный подход при изучении различных направлений аллилирования, заключающийся в совместном применении современных экспериментальных методов, рациональном использовании физико-химических методов анализа реакционных систем и подходов квантовой химии, которая позволяет получить труднодоступную информацию о высокорекционных интермедиатах. Единственной альтернативой для никеля в реакциях аллилирования НБД являются каталитические системы на основе палладия. Благодаря особым свойствам последнего были не только изучены основные интермедиаты процесса, но и открыто новое синтетическое направление, разработаны первые гетерогенные катализаторы.

Целью обзора является обобщение результатов работ последних лет в области палладий-катализируемого аллилирования НБД. Их важной особенностью является единство теоретических и экспериментальных подходов, имеющих обратные связи, которое позволило осуществить разработку и молекулярный дизайн высокоэффективных гомогенных и гетерогенных каталитических систем для реакций аллилирования НБД и соединений НБН ряда.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПАЛЛАДИЙ-КАТАЛИЗИРУЕМОГО АЛЛИЛИРОВАНИЯ НБД

На первом этапе исследований для выявления новых, помимо никелевых, каталитических систем изучено стехиометрическое взаимодействие НБД с гомолигандными η^3 -аллильными комплексами других металлов – Co, Fe, Ni, Rh, Pd и Pt [17]. Было обнаружено, что реакция протекает количественно при 25 °С всего за несколько минут, с образованием широкого спектра продуктов. Для всех металлов установлен общий характер протекания реакции, связанный с переносом

¹ Флид В.Р. *Физико-химические основы каталитических синтезов с участием норборнадиена и аллильных производных*: дис. ... д-ра хим. наук. М. 2000. 250 с. [Flid V.R. *Physical and chemical bases of catalytic syntheses involving norbornadiene and allyl derivatives*. Dr. Sci. Thesis (Chem.). Moscow; 2000. 250 p. (in Russ.)]

водорода между η^3 -аллильными лигандами. При использовании комплексов никеля, палладия и платины преимущественно образуются соединения, имеющие двойную связь в НБН кольце. Этот факт предполагает монодентатный характер координации НБД в комплексах переходных металлов подгруппы никеля. Учитывая близость соотношения продуктов для этих металлов, было сделано предположение о сходстве их координационных возможностей. Отмечено, что активность металлов существенно снижается от никеля к платине.

Поскольку стехиометрическая модель единичного каталитического цикла оказалась удобной при установлении основных направлений присоединения аллильного фрагмента к НБД и выявления деталей механизма, в 1991 г. была высказана гипотеза о возможности разработки аналогичных катализаторов на основе других переходных металлов [17]. Однако осуществить каталитический процесс с использованием соединений палладия удалось лишь в 2000 г. [18]. При аллилировании НБД аллилацетатом образуется практически тот же набор продуктов, что и для никеля [19]. Для различных палладиевых прекурсоров: $\text{Pd}(\text{dba})_2 + 2\text{PPh}_3$, $\text{Pd}(\text{OAc})_2 + 2\text{PPh}_3$, $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$, $[(\text{C}_3\text{H}_5)\text{Pd}]\text{NO}_3 + 2\text{PPh}_3$ наблюдаются близкие значения активности и соотношений продуктов. На состав продуктов аналогично влияют температуры и соотношение реагентов. Так, при 25–60 °С с высокими выходами образуются соединения **1** и **2**, а при температурах выше 80 °С возрастает относительное количество соединения **3**. Селективность по индивидуальным изомерам не превышает 50–60%. При избытке аллилацетата, как и для никелевых катализаторов, происходит вторичное аллилирование незамещенной НБН двойной связи в соединениях **1** и **2**, приводящее к большому количеству изомерных продуктов **6–8** и **6'–8'**.

Таким образом была установлена качественная аналогия в поведении Ni- и Pd-каталитических систем при аллилировании НБН и НБД субстратов, на основании которого можно предположить близкое строение ключевых интермедиатов. Несмотря на то, что скорость реакции для палладиевых систем несколько ниже, чем никелевых, они более стабильны и проявляют активность в обычных условиях на воздухе. Данный факт значительно упрощает технологические аспекты самого процесса и позволяет применить новые инструменты к изучению его механизма. В связи с этим дальнейшие исследования по оптимизации условий получения индивидуальных продуктов проводились с применением палладиевых систем.

Палладиевые катализаторы, включающие фосфины, обладают высокой групповой селективностью в отношении соединений **1–3**, однако выход

индивидуальных продуктов большинстве случаев не превышает 50%. Исключением является нанокластерная система, состоящая из $\text{Pd}_{55/147}$ и трифенилфосфина в среде ионной жидкости $[\text{bmim}][\text{BF}_4]$, когда образуется единственный продукт **1** [20]. По-видимому, это один из немногочисленных примеров того, что в среде ионной жидкости кластер Pd_{147} не разрушается. Косвенно этот эксперимент предвосхитил новое направление – разработку гетерогенных каталитических систем для этой реакции.

Интересное направление реакции было обнаружено при использовании нового аллилирующего агента – аллилформиата (АФ), который не применялся для никелевых катализаторов из-за их нестабильности. Для безлигандных каталитических систем и различных прекурсоров палладия Pd^0 , Pd^{2+} , гетероядерных карбоксилатных комплексов состава $[\text{PdM}(\mu\text{-RCOO})_m L_n]_x$, где $M = \text{Zn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}$ и редкоземельные элементы; $R = \text{Me}, \text{трет-Бу}$; $m = 4, 5$; $x = 1, 2$, и $\text{Pd}_2\text{Cu}(\mu\text{-OAc})_6$, а так же гигантских кластеров $\text{Pd}_{55/147}$, в среде НБД и АФ формируется одна и та же каталитическая система [21]. Основным продуктом реакции во всех случаях является 5-аллилнорборнен-2 (5-аллилбицикло[2.2.1]гептен-2) **4**, недоступный ранее при использовании никелевых катализаторов. Продукты **1–3** в подобных условиях образуются лишь в следовых количествах.

В реакцию вступают и замещенные АФ, селективно присоединяющиеся к двойной связи НБД с незамещенным атомом углерода. Отличия между процессами, описанными ранее, и этой

реакцией заключаются в том, что в первом случае аллильная группа, присоединяясь к НБД, теряет атом Н («окислительное» аллилирование), а во втором – присоединяет его («восстановительное» аллилирование). Таким образом, соединения палладия являются катализаторами как «окислительного», так и «восстановительного» аллилирования НБД. Ранее образование продуктов восстановительного аллилирования НБД наблюдалось только при стехиометрическом взаимодействии [22].

Показано, что для прекурсоров Pd^{2+} процесс начинается после продолжительного индукционного периода. В результате кинетических и электрохимических экспериментов установлено, что в этот период Pd^{2+} восстанавливается до Pd^0 под действием компонентов реакционной смеси. Процесс может быть ускорен правильным выбором основания.

Предполагаемый механизм гидроаллилирования НБД основан на совокупности всех экспериментальных и спектральных данных (рис. 3). После формирования комплекса Pd^0 на начальной стадии к нему окислительно присоединяется АФ. Далее следует внедрение НБД, координированного в *транс*-положении относительно заместителя R , по связи палладий–аллил. Такие комплексы относительно устойчивы, их строение изучено методом рентгеноструктурного анализа². В результате декарбоксилирования на последующей стадии скорее всего образуется гидридный комплекс палладия, который пока не удалось наблюдать напрямую в данной реакции, но возможность образования подобных комплексов в других каталитических

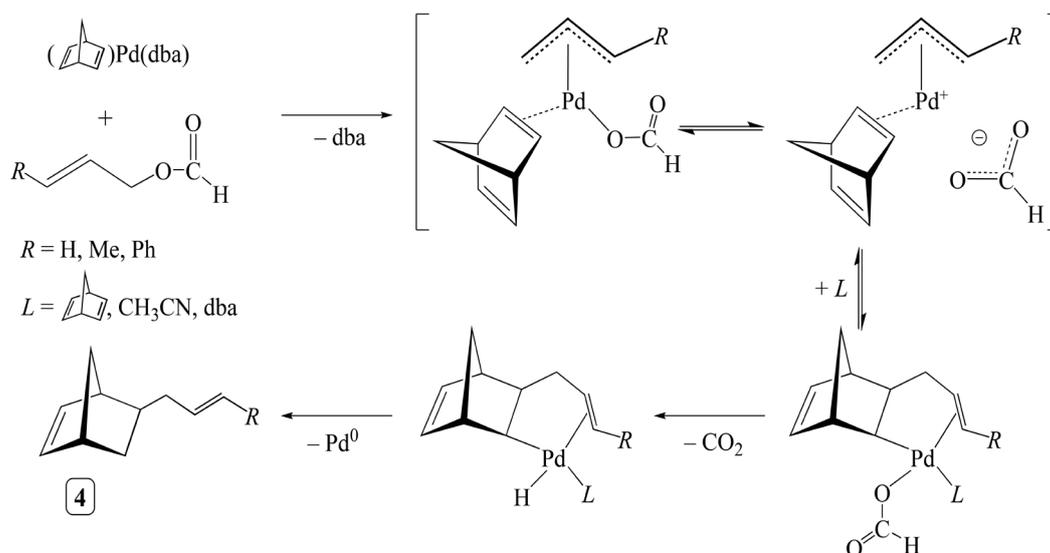


Рис. 3. Механизм каталитического гидроаллилирования НБД.

Fig. 3. Mechanism of catalytic hydroallylation of NBD.

² Евстигнеева Е.М. *Электронное строение, спектральные и каталитические свойства аллильных комплексов палладия*: дис. ... д-ра хим.наук. М. 2011. 259 с. [Evstigneeva E.M. *Electronic structure, spectral and catalytic properties of allyl complexes of palladium*. Dr. Sci. Thesis (Chem.). Moscow; 2011. 259 p. (in Russ.).]

процессах уже экспериментально продемонстрирована [23]. Далее следует стадия восстановительного элиминирования с образованием соединения **4** и регенерацией исходной формы Pd^0 .

Образование гидридных комплексов палладия в результате декарбоксилирования формиат-ионов давно известно [24]. Можно полагать, что НБД и нейтральный лиганд на палладии, например, дибензилиденацетон (dba) или фосфин играют важную роль в стабилизации Pd^0 , образующегося в результате восстановительного элиминирования продукта на заключительной стадии каталитического цикла. Далее, ввиду большей распространенности и коммерческой доступности в качестве прекурсора катализатора, нами использован ацетат палладия.

По аналогии с никелевыми системами предполагалось, что при помощи варьирования соотношения фосфин/палладий можно добиться большей селективности в образовании продуктов **1–3**. В ходе исследований установлено, что варьирование количества фосфинового лиганда практически не влияет на соотношение между продуктами **1–3**, однако в случае проведения реакции в ацетонитриле и использовании АФ в качестве аллилирующего агента с ростом количества фосфинового лиганда изменяется направление процесса в сторону увеличения суммы продуктов окислительного аллилирования и снижения соединения **4** [25].

Для объяснения этого явления при помощи совокупности физико-химических методов анализа нами проведены исследования стадий формирования интермедиатов палладия в растворах различного состава. Исследование проводили методами циклической вольтамперометрии (ЦВА), масс-спектрометрии высокого разрешения, спектроскопии ядерного магнитного резонанса (ЯМР) и путем газового хромато-масс-спектрометрического (ГХ-МС) контроля продуктов и полупродуктов в различных модельных системах и в самой реакции.

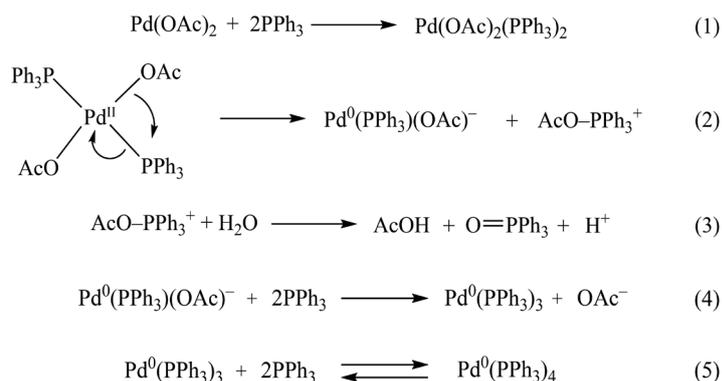
Реакции комплексообразования в растворах, необходимые для формирования каталитически активных комплексов, протекают по механизму замещения, в которых лиганд и/или реагенты замещают сольватные молекулы растворителя. На кинетику и механизм таких превращений также влияет природа растворителя. От силы взаимодействия между катионом металла и координированной молекулой растворителя зависит скорость его обмена с другим лигандом. Это означает, что на каждом этапе реакции необходимо учитывать роль стабилизации ключевых интермедиатов молекулами растворителя. В качестве реакционных сред исследованы растворители, имеющие широкий диапазон физико-химических свойств. Кроме того,

в них должны быть растворимы все компоненты каталитической системы изучаемой реакции. Свойства растворителя характеризуются многими показателями, однако в условиях гомогенного металлокомплексного катализа основной вклад обычно определяется способностью растворителя образовывать водородные связи с субстратами и интермедиатами, степенью полярности, поляризуемостью и координирующей способностью по отношению к переходным металлам. Совокупность этих относительных характеристик коррелирует со статистической вероятностью координации растворителя к комплексам переходных металлов и отражает его способность к их сольватации и стабилизации.

При изучении влияния растворителей были проведены две серии экспериментов – без дополнительного введения лигандов и при использовании PPh_3 . На первом этапе исследовали взаимодействие ацетата палладия с НБД с АФ в безлигандной системе. Полученные данные подтвердили, что сама возможность реакции между НБД и АФ в указанных условиях действительно зависит от используемого растворителя. Для значительного количества неполярных или малополярных растворителей реакция практически отсутствует. Повышение конверсии реагентов, напротив, наблюдается при использовании растворителей, способных к координации (ацетонитрил, диметилсульфоксид), и, в меньшей степени, для воды и этанола. Полное отсутствие реакции при использовании пиридина, несмотря на его более высокую способность к координации, очевидно, связана с трудностями его замещения реагентами в комплексах палладия при формировании интермедиатов. В целом, в среде координирующихся растворителей, реакция протекает с преимущественным образованием соединения **4**, в незначительных количествах наблюдаются соединения **2'** и **3**. В ряде случаев образуются продукты двойного аллилирования НБД **11** и **11'** (рис. 2).

При формировании каталитически активных комплексов из $\text{Pd}_3(\text{OAc})_6$ в растворах в присутствии фосфиновых лигандов установлено, что при добавлении PPh_3 ($^{31}\text{P} = -5.81$ м.д.) раствор коричневого цвета приобретает желтый цвет. Образующийся комплекс характеризуется сигналами $E_{\text{red}}^{\text{p}} = -1100$ мВ и $^{31}\text{P} = 14.67$ м.д. (14.84 м.д. в CDCl_3), что соответствует соединению $\text{Pd}(\text{OAc})_2(\text{PPh}_3)_2$ (1). По данным работ [26–29] данный комплекс подвергается внутримолекулярной перегруппировке (2), в ходе которой происходит восстановление Pd^{2+} до Pd^0 и окисление PPh_3 (3) до трифенилфосфиноксида ($\text{O}=\text{PPh}_3$) $^{31}\text{P} = 26.41$ м.д. (29.50 м.д. в CDCl_3).

В случае избытка фосфина комплекс $\text{Pd}^0(\text{PPh}_3)(\text{OAc})^-$, связанный с ацетат-ионом и характеризующийся пиком $E_{\text{ox}}^{\text{p}} = +190$ мВ и сигналом $^{31}\text{P} = 17.94$ м.д. (15.95 м.д. в CDCl_3), в соответствии



с реакциями (4) и (5) образует комплексы $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_3$, дающие уширенный пик $E_{\text{ox}}^{\text{p}} = +580$ мВ, сигналы $^{31}\text{P} = 15.31$ м.д. (15.39 м.д. в CDCl_3) и $^{31}\text{P} = 20.80$ м.д. (20.18 м.д. в CDCl_3). 14-Электронные частицы типа $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2$ в модельных системах не наблюдаются.

Для безлигандной системы в результате анализа методом ЦВА обнаружено, что при добавлении АФ к $\text{Pd}_3(\text{OAc})_6$ происходит постепенное образование двух комплексов Pd^0 . Вероятнее всего, это $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})(\text{OAc})^-$ и $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_2$, характеризующиеся широкими пиками $E_{\text{ox}}^{\text{p}} = -20$ мВ и $E_{\text{ox}}^{\text{p}} = 700$ мВ соответственно. В системе НБД+ $\text{Pd}_3(\text{OAc})_6$ подобные взаимодействия не наблюдаются.

Образование комплекса палладия с НБД и ацетатным фрагментом, растворителем и НБД было зарегистрировано методом масс-спектрометрии высокого разрешения с ионизацией электро-распылением (ИЭР-МС). 14-электронные комплексы $\text{Pd}^0(\text{CH}_3\text{CN})_2$ и $\text{Pd}^0(\text{CH}_3\text{CN})(\text{AcO})^-$ в растворе не обнаружены. Комплекс $\text{Pd}^0(\text{НБД})_2$, ответственный за образование незначительных количеств продуктов димеризации НБД, зафиксирован только при исчерпывании АФ [30].

При добавлении в систему PPh_3 ситуация кардинально меняется. Лиганд активно конкурирует с растворителем за координационное место на палладии, в результате чего становится возможным одновременное протекание процессов как восстановительного, так и окислительного аллилирования НБД. Для растворителей, не способных к координации, направление восстановительного аллилирования практически полностью подавляется, и основными продуктами реакции становятся соединения 1, 2 и 3. Наличие небольших количеств продукта 4, образующегося при высоких конверсиях реагентов в некоординирующихся растворителях, вызвано координацией второй молекулы НБД, заменяющей PPh_3 в активном комплексе по мере его окисления.

В присутствии PPh_3 , помимо описанных выше соединений, в растворе был зафиксирован комплекс, характеризующийся сигналом в спектре ЯМР $^{31}\text{P} = 18.58$ м.д. Основываясь на данных работ [26–29, 31]

и классической работы Ямомото [32] можно сделать вывод, что в результате окислительного присоединения АФ к самопроизвольно образующемуся комплексу $\text{Pd}^0(\text{PPh}_3)(\text{OAc})^-$ происходит формирование аллильного производного состава $\text{Pd}^{2+}(\text{PPh}_3)(\text{OAc})^-(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{ОСОН})$. Аналогично для безлигандной системы было предположено образование соединения $\text{Pd}^{2+}(\text{CH}_3\text{CN})(\text{OAc})^-(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{ОСОН})$.

При использовании PPh_3 аллилирование НБД происходит в средах как полярных, так и слабо полярных растворителей с высокими показателями поляризуемости. ГХ-МС анализ реакционных смесей указывает на наличие 14-электронных комплексов палладия анионной формы $(\text{PPh}_3)\text{Pd}^0(\text{OAc})^-$ и $(\text{PPh}_3)_2\text{Pd}^0(\text{OAc})^-$, стабилизированных индуцированными и постоянными диполями растворителя. Такие взаимодействия хорошо изучены для близкой системы $\text{Pd}_3(\text{OAc})_6 + \text{PPh}_3$ [28].

В ряде случаев в системе наблюдается накопление небольшого количества продуктов двойного аллилирования, гидрирования и гидроформилирования, образование которых было описано ранее в наших работах [21, 25, 30, 35, 36].

Таким образом, экспериментально установлено, что в зависимости от природы растворителя и наличия лиганда, в системе может происходить образование двух различных типов прекурсоров, предшествующих стадии окислительного присоединения АФ к атому палладия (рис. 4). При отсутствии PPh_3 роль лиганда на себя берут одновременно НБД и координирующийся растворитель.

Наличие анионных комплексов палладия при формировании каталитической системы с PPh_3 и на первой стадии восстановления в безлигандной системе подтверждается данными ЦВА. Известно, что формирующиеся анионные комплексы нульвалентного палладия гораздо активнее осуществляют окислительное присоединение аллилкарбонатов. При их недостаточной стабилизации молекулами растворителя или при прочной координации двумя молекулами растворителя (например, пиридина) происходит разрушение каталитической системы с образованием наблюдаемого в ряде случаев пропена.

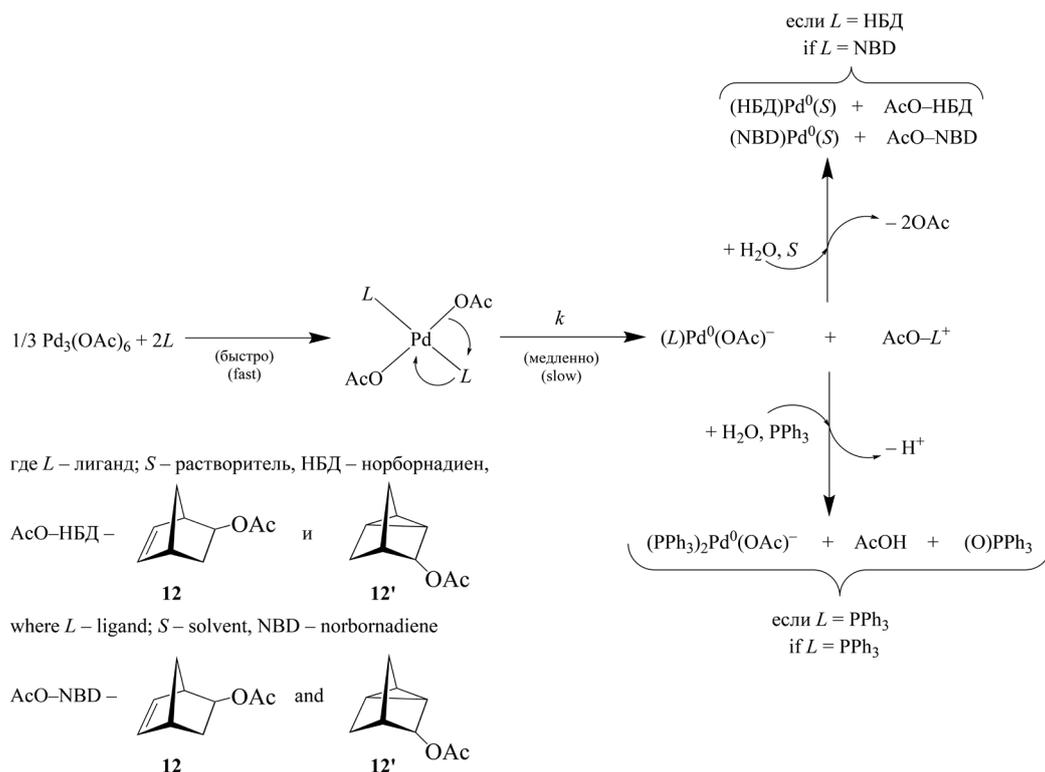


Рис. 4. Схема восстановления ацетата палладия до Pd⁰ с образованием активных интермедиатов нейтральной и анионной природы.

Fig. 4. Scheme of the reduction of palladium acetate to Pd⁰ with the formation of active intermediates of neutral and anionic nature.

Доказательств влияния протонного растворителя, выражающейся в стабилизации интермедиатов палладия дополнительными водородными связями, не обнаружено.

Механизм восстановления ацетата палладия в безлигандной системе с последующим окислительным присоединением АФ пока до конца не ясен. Восстановителем палладия могут выступать присутствующие в растворе следы воды или муравьиная кислота. Нельзя исключить участие самого АФ: формильный атом водорода может переходить на ацетатные группы с комплекса, высвобождая CO₂ и образуя CH₃COOH.

По данным ГХ-анализа установлено, что в ходе индукционного периода, связанного с формированием активного комплекса, увеличивается отклик двух сигналов, интенсивность которых пропорциональна концентрации ацетата палладия. Методами ЯМР и ГХ-МС показано, что они являются продуктами присоединения ацетатных групп к молекуле НБД **12** и **12'** (рис. 4). Важно отметить, что модельные эксперименты с уксусной кислотой в условиях каталитического аллилирования НБД при $T = 20-60^\circ\text{C}$ и отсутствии катализатора или АФ не приводят к образованию данных продуктов. Их получение без катализатора возможно только при значительно более высоких температурах [33].

Опыты с использованием дейтерированного АФ свидетельствуют об образовании продуктов с молекулярной массой 153. Атом дейтерия был обнаружен в норбореновом кольце. Очевидно, что он попадает туда при переносе с формильной группы. Это позволяет предположить образование интермедиата Pd²⁺(η²-экзо-НБД)(OAc)-(η³-C₃H₅)(OSOH). На одной из стадий механизма, после координации НБД на комплексе Pd, происходит присоединение ацетат-иона к НБД, завершающееся β-гидридным элиминированием с образованием соединений **12-D₁** и **12'-D₁** (рис. 5).

После снятия ацетатных групп взаимодействия PdL₂ с АФ и НБД приводит к интермедиату Pd(η²-экзо-НБД)(η³-C₃H₅)(OSOH). Образовавшийся в результате окислительного присоединения АФ комплекс Pd²⁺(PPh₃)(OAc)⁻(η³-C₃H₅)(OSOH) способен к обмену фосфинового лиганда на экзо-координированную молекулу НБД. В результате, как и в безлигандной системе, образуется комплекс Pd(η²-экзо-НБД)(η³-C₃H₅)(OSOH), дальнейшие превращения которого приводят к продуктам аллирования НБД.

В ходе ЦВА анализа системы НБД+АФ+Pd₃(OAc)₆+PPh₃, наблюдается не только комплекс Pd⁰(PPh₃)₂(OAc)⁻, но и сигнал в районе E^p_{ox} = 0 мВ, вероятно принадлежащий Pd⁰(CH₃CN)(OAc)⁻, образуемому в результате стабилизации системы растворителем.

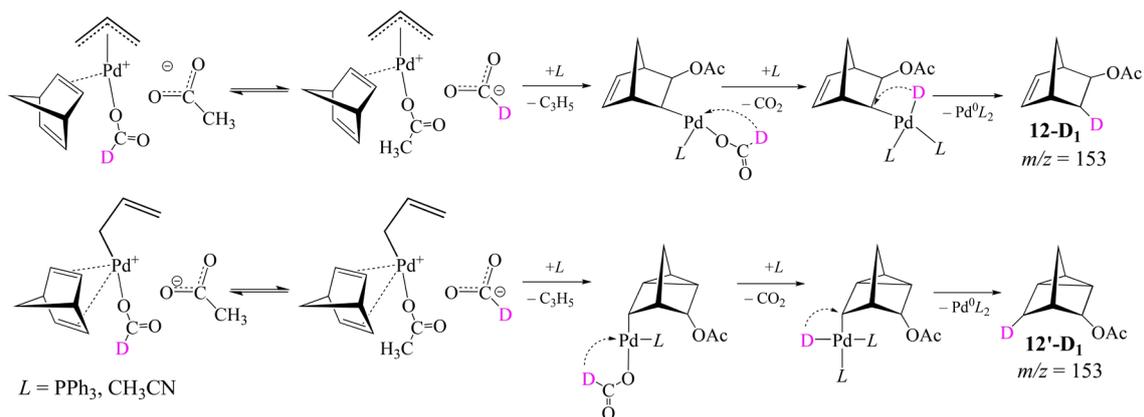


Рис. 5. Механизм образования продуктов ацетилирования НБД.
 Fig. 5. Mechanism of formation of NBD acetylation products.

Таким образом, в каталитической системе на основе ацетата палладия и PPh_3 первоначально происходит координация молекул фосфина, имеющего большее сродство к палладию. После образуются интермедиаты, в которые встраивается молекула АФ. Далее следует координация и внедрение молекулы НБД. Процесс завершается передачей ацетильных фрагментов на НБД. После этого снова образуются интермедиаты палладия, имеющие в своем составе молекулу НБД, аллильный и формильный фрагменты.

Ацетонитрил или фосфиновые лиганды стабилизируют образующиеся после формирования С–С связи комплексы палладия ($^3\text{P} = 23.14$ м.д.), занимая освобождающиеся в ходе реакции координационные места. Лиганд, присутствующий в координационной сфере, активно участвует в процессе. Его свойства влияют на направления взаимодействия АФ и НБД, приводя к продуктам различного строения.

В случае η^2 -экзо-координации НБД в интермедиате вакантно только одно место для лиганда,

что подтверждается опытами с би- и тридентатными лигандами. Так, при использовании дифенилфосинометана (dppm), дифенилфосиноэтана (dppe), дифенилфосинопропана (dppp), дифенилфосинобутана (dppb) и терпиридина (terpy) вне зависимости от температуры и типа растворителя, происходит лишь формирование соответствующих комплексов палладия [34]. Эти реакции сопровождаются изменением цвета или выпадением осадка, однако каталитические превращения не наблюдаются (рис. 6).

Описанные факты подтверждают плоскоквадратную конфигурацию комплексов палладия на протяжении всей реакции и свидетельствуют о том, что хелатный лиганд, занимая на атоме палладия два координационных места, блокирует дальнейшее протекание реакции.

Каталитический цикл сопровождается регенерацией различных комплексов Pd^0 с фосфином или НБД в координационной сфере. По мере расходования реагентов происходит их накопление. При избытке НБД по окончании процесса возможна его циклодимеризация.

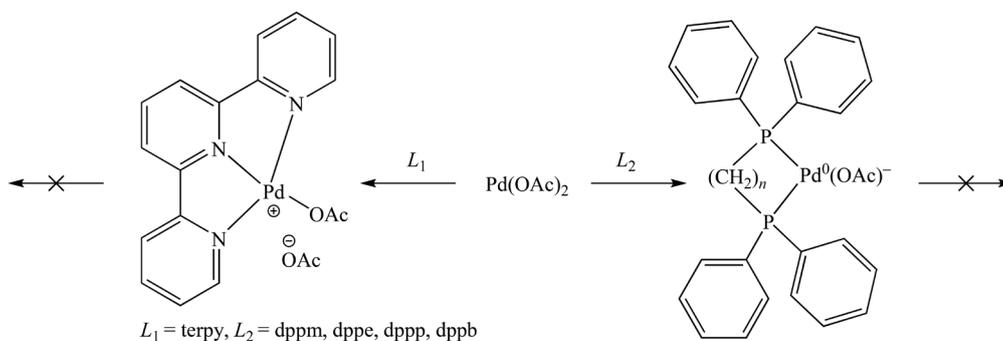


Рис. 6. Комплексы палладия с полидентатными лигандами.
 Fig. 6. Palladium complexes with polydentate ligands.

Из полученных данных становится понятным, почему варьированием количества PPh_3 в реакции аллилирования НБД с АФ невозможно кардинально изменить соотношение продуктов 1–3 в неполярных средах. Исходя из имеющихся представлений, для этой цели был применен подход по использованию стерически объемных третичных фосфинов. Такие фосфины могут способствовать протеканию стадии окислительного присоединения субстрата к палладию, а затем, в силу своего строения, влиять и на другие стадии. Окислительное присоединение ускоряется лигандами с сильными электронодонорными свойствами, повышающими электронную плотность на металлическом центре. Этот эффект наглядно проявляется в реакциях с участием аллилкарбоксилатов. Лиганды меньшего размера, например, PPh_3 могут образовывать активные дифосфиновые комплексы $(Pd(PR_3)_2)$. В некоторых случаях стерически объемные лиганды способствуют протеканию β -гидридного элиминирования, особенно, когда эта стадия является лимитирующей.

Сделан вывод, что фосфины с электроноацепторными заместителями способствуют образованию продуктов окислительного аллилирования

НБД 1–3. Такие лиганды облегчают β -гидридное элиминирование с участием атома водорода НБН кольца. Стерический фактор также играет немаловажную роль в процессе. Так, применение лигандов с малым коническим углом ($\theta < 145^\circ$) вызывает β -гидридное элиминирование в формильном фрагменте с образованием пропена. Более объемные лиганды направляют процесс в сторону получения продуктов аллилирования НБД. Следует, однако, учитывать, что чрезмерно большое значение конического угла фосфина, например, в случае тримезитилфосфина $(P(Mes)_3)$ с $\theta > 212^\circ$, приводит к ингибированию реакции, вероятно, из-за возникающих стерических затруднений при координации субстратов.

Таким образом, наилучшие показатели конверсии и селективности по продуктам 1–3 достигаются при использовании фосфинов с коническим углом θ близким к 145° , электронные параметры которых выше 2065 см^{-1} , что позволило добиться селективности выше 65% при получении изомера 1 и сохранении высокой активности катализатора.

Интересная информация получена при использовании изотоп-замещенных АФ с различной степенью замещения протия на дейтерий [35] (рис. 7).

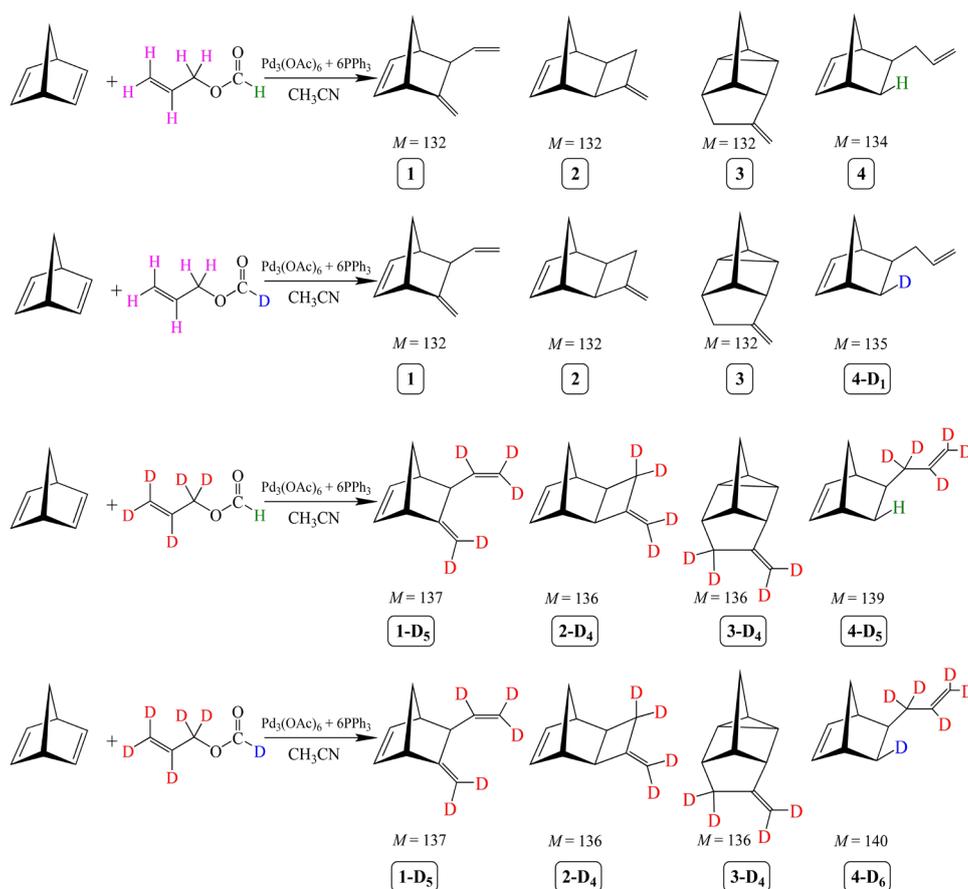


Рис. 7. Каталитическое аллилирование НБД под действием системы $Pd_3(OAc)_6 + 6PPh_3$, с использованием серии изотопзамещенных АФ.

Fig. 7. Catalytic NBD allylation under the action of the $Pd_3(OAc)_6 + 6PPh_3$ system using a series of isotopically substituted allyl formates.

Анализ масс-спектров продуктов показал, что при использовании АФ с дейтерированной меткой в формильной группе образуются продукты аллилирования **1–3**, **4** и **4-D₁** с молекулярными массами 132, 134 и 135 соответственно. Для АФ, дейтерированного по аллильному фрагменту, массы продуктов **1-D₅**, **2-D₄**, **3-D₄** и **4-D₅** одинарного аллилирования составляют 137, 136, 136 и 139. Использование полностью дейтерированного АФ дает продукты **1-D₅**, **2-D₄**, **3-D₄** и **4-D₆** с молекулярными массами 137, 136, 136 и 140. В зависимости от состава дейтерированного АФ в малых количествах образуются изомеры соединений **1** и **4**, а именно: **1'**, **1'-D₅**, **4'**, **4'-D₁**, **4'-D₅**, **4'-D₆**. Для соединения **2** это производные **2'** и **2'-D₄**, вероятно, формирующиеся в результате миграции двойной связи. Впервые обнаружено соединение **5** и его дейтерированные аналоги **5-D₁**, **5-D₅** и **5-D₆** (рис. 8). В незначительных количествах также образуются пропен C₃H₆, C₃H₅D, C₃HD₅ и C₃D₆, состав которого зависит от строения АФ.

Анализ строения продуктов позволил сформулировать ряд наиболее важных выводов:

1. Продукты каталитических реакций и положение атомов дейтерия в них аналогичны соединениям, полученным при стехиометрическом взаимодействии НБД с дейтерозамещенным бис(η³-аллил)никелем.

2. Строение всех продуктов окислительного аллилирования НБД **1–3** совпадает для различных аллилирующих агентов, а также при использовании никеля и палладия.

3. Продукт восстановительного аллилирования НБД **4** в каталитическом варианте образуется только при использовании АФ и палладиевых комплексов. Это соединение также наблюдается при стехиометрическом взаимодействии НБД с гомолигандными аллильными комплексами переходных металлов. Стереохимия соединения **4** определяется *экзо*-направлением атаки гидридного переноса и аллила по отношению к НБН кольцу.

4. Направление гидридного переноса для всех продуктов имеет общий характер и связано с разрывом β-связи С–Н относительно атома металла. Эта стадия может протекать с участием аллильного, норборненильного или формильного фрагментов.

5. Образование продуктов **1** и **5** предполагает формирование интермедиата с циклопентановым фрагментом и наличие формильного водорода в палладиевом комплексе.

6. Соединения **1'**, **3**, **3'**, **4'** и их дейтерированные аналоги формируются в результате η⁴-координации НБД на атоме палладия, вызывающей активацию второй двойной связи в молекуле и приводящей к нортрициклановым продуктам.

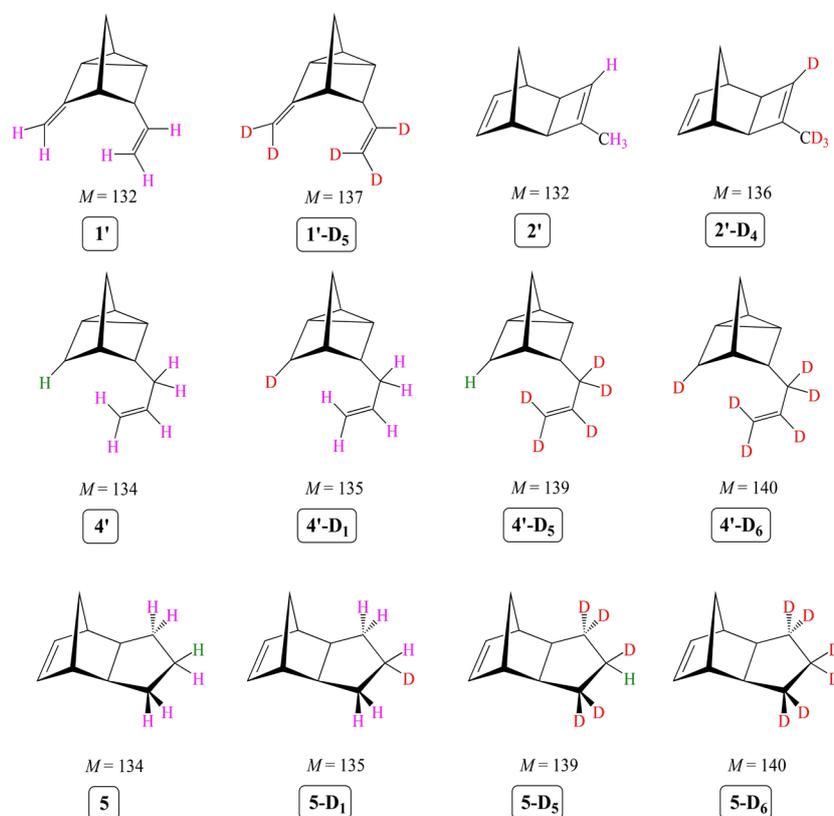


Рис. 8. Структура побочно образующихся аналогов продуктов аллилирования НБД.

Fig. 8. Structure of side-produced analogs of NBD allylation products.

7. Соединения **2** и **3**, образуются в результате перегруппировки аллильного фрагмента на стадиях [2+2]- или [2+4]-присоединения.

8. Образование изомеров **2'** и **3'** происходит в результате миграции двойной связи в координированном на атоме палладия аллильном фрагменте на стадии β -гидридного переноса.

9. Формильный фрагмент сохраняется в координационной сфере комплекса палладия на протяжении всего каталитического цикла вплоть до стадии β -гидридного переноса, направление которой определяет структуру и соотношение продуктов (рис. 9).

Информация, полученная при использовании дейтерозамещенных АФ, все же недостаточна для обсуждения природы лимитирующей стадии. Учитывая вариативность гидридного переноса, скорость-определяющие стадии могут различаться для продуктов **1–4**. Поэтому проведены дополнительные кинетические исследования с АФ- D_1 , дейтерированным по формильной группе. Первая серия экспериментов заключалась в совместном

применении АФ и АФ- D_1 для создания конкурентных условий. Оценку кинетического изотопного эффекта (КИЭ) осуществляли сопоставлением концентраций продуктов **4** и его дейтерированного аналога **4- D_1** , образующихся параллельно при использовании каталитической системы $Pd_3(OAc)_6$ и с применением одинаковых количеств АФ и АФ- D_1 . Полагая, что механизм реакции не изменяется для различных изотопов, образование продуктов **4** и **4- D_1** должно иметь одинаковое кинетическое описание. Тогда отношение концентраций продуктов будет постоянным во времени и равным отношению наблюдаемых констант скорости.

Вторую серию экспериментов с участием АФ и АФ- D_1 проводили отдельно в идентичных условиях, минимизирующих образование побочных продуктов. Для этого АФ брали в недостатке (10%) по отношению к НБД. С этой же целью концентрации продуктов, с учетом низкой скорости реакции при 25 °С, определяли при низких конверсиях реагентов (не выше 5%). Отсчет времени осуществляли после завершения индукционного периода (рис. 10).

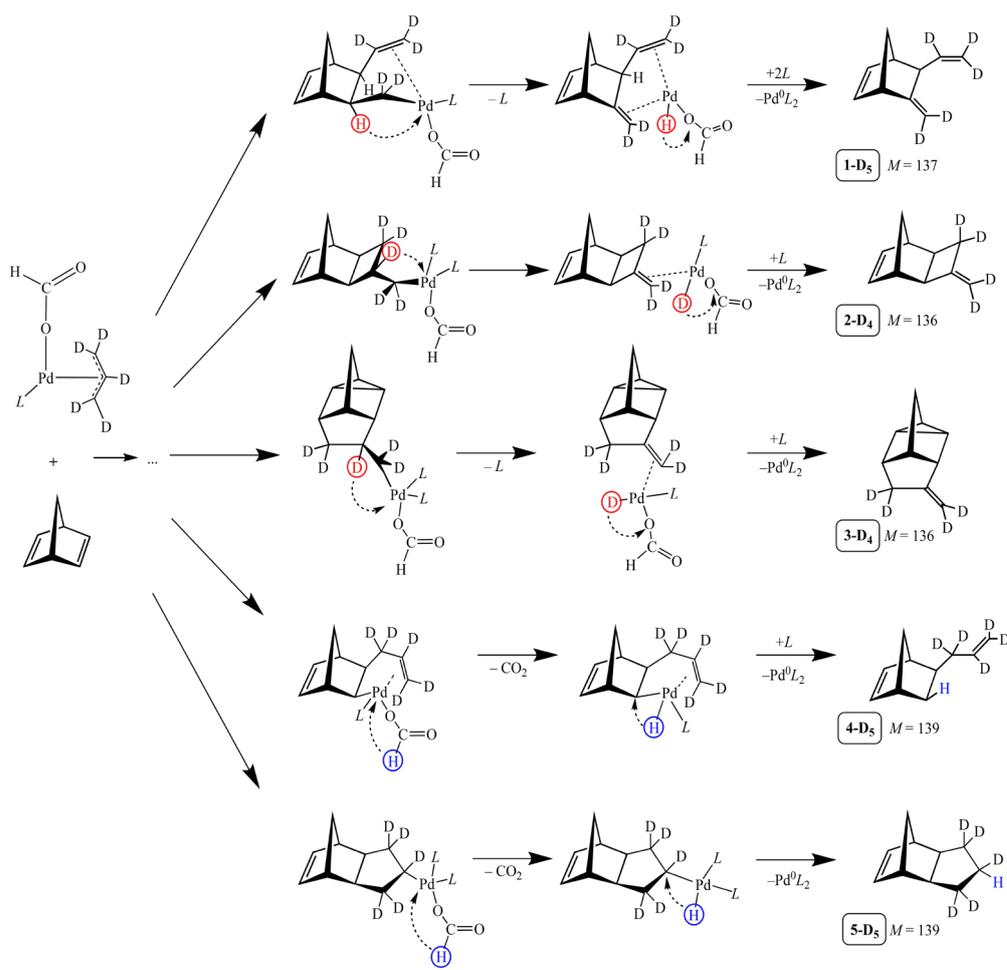


Рис. 9. Варианты направления стадии β -гидридного переноса для ключевых интермедиатов в реакции каталитического аллилирования НБД.

Fig. 9. Options for the direction of the β -hydride transfer step for key intermediates in the catalytic NBD allylation reaction.

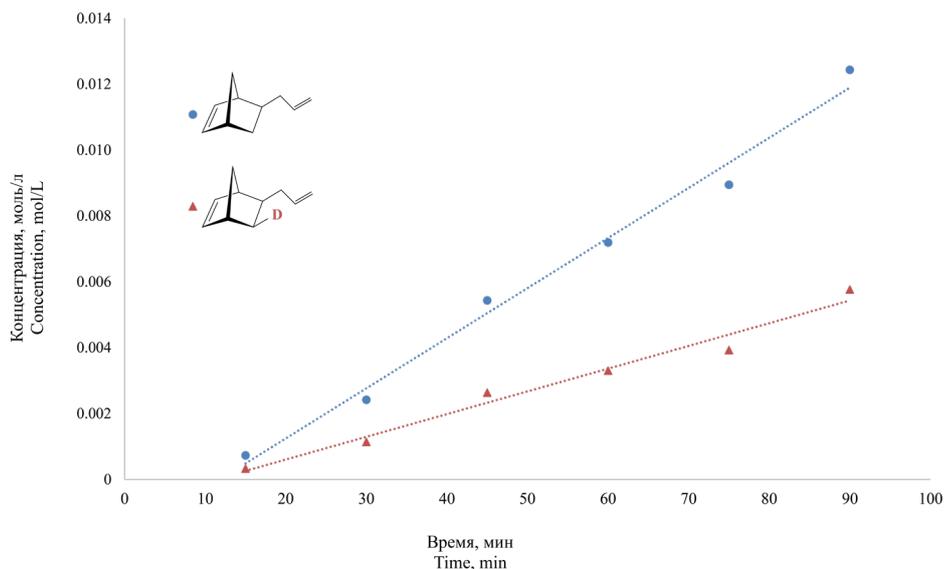


Рис. 10. Зависимость соотношения продуктов гидроаллилирования НБД 4 и 4-D₁ от времени.
Fig. 10. Time dependence of the ratio of NBD 4 and 4-D₁ hydroallylation products.

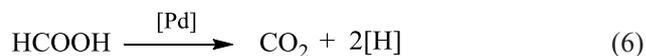
Значения КИЭ, полученные в двух сериях экспериментов, полностью совпадают: $K_{КИЭ} = 2.2 \pm 0.2$. Достаточно высокое значение КИЭ исключает из рассмотрения изотоп-нечувствительные стадии, такие как *транс*-металлирование и диссоциацию продукта [36]. Весьма вероятно, на лимитирующей стадии процесса происходит образование С–Н-связи (β -гидридный перенос или восстановительное элиминирование). Предположение о β -гидридном переносе как о лимитирующей стадии в каталитическом цикле механизма гидроаллилирования НБД рассматривалось также в наших теоретических работах [37].

Таким образом, все соединения, образующиеся в процессе аллилирования НБД, формально можно рассматривать как аддукты НБД с фрагментами $[C_3H_4]$, $[C_3H_6]$, $[H]$ и $[COOH]$. Источником этих гипотетических частиц или молекул являются аллильные фрагменты и формильная группа, изначально входящие в состав АФ. Для протекания реакции необходимо, чтобы аллильные производные ($All-X$) с активированной связью $All-X$ окислительно присоединялись к комплексам Pd^0 с образованием аллил-палладиевого интермедиата. Затем молекула НБД координируется на атоме металла, вызывая η^3 – η^1 -изомеризацию аллильного лиганда, и внедряется по связи η^1 -аллил–металл. В результате формируется интермедиат, в котором, в зависимости от типа координированного на атоме палладия лиганда, осуществляются различные направления циклизации. Каталитический цикл завершается β -гидридным переносом, образованием продуктов и регенерацией Pd^0L_2 частиц. Гидридный перенос может протекать по различным направлениям.

Совокупность полученных нами экспериментальных данных позволяет предположить непротиворечивый механизм процесса, объясняющий образование всех продуктов аллилирования НБД при использовании АФ в качестве аллилирующего агента (рис. 11, 12).

Образование продуктов вторичного аллилирования НБД происходит по аналогичному механизму. В качестве субстратов выступают моно-аддукты, содержащие активную внутрициклическую НН связь, способную координироваться на атоме палладия в аллильном комплексе (рис. 12). Выход продуктов зависит от активности двойной связи в соответствующем моно-аддукте. Продукты нортрициклановой структуры не образуются, так как в этом случае невозможна η^4 -координация реагентов.

Восстановление двойных связей вероятно связано с образованием в реакционной смеси муравьиной кислоты, являющейся гидрирующим агентом. Один из возможных путей ее разложения в присутствии палладиевого катализатора связан с образованием углекислого газа и водорода. Анализ газовой фазы в реакторе действительно показал образование углекислого газа, что подтверждает наши предположения. Дополнительные эксперименты свидетельствуют об устойчивости исследуемой каталитической системы. Образующаяся муравьиная кислота вступает в дальнейшие превращения, не оказывая дезактивирующего воздействия, вероятно, из-за разложения на палладию (6).



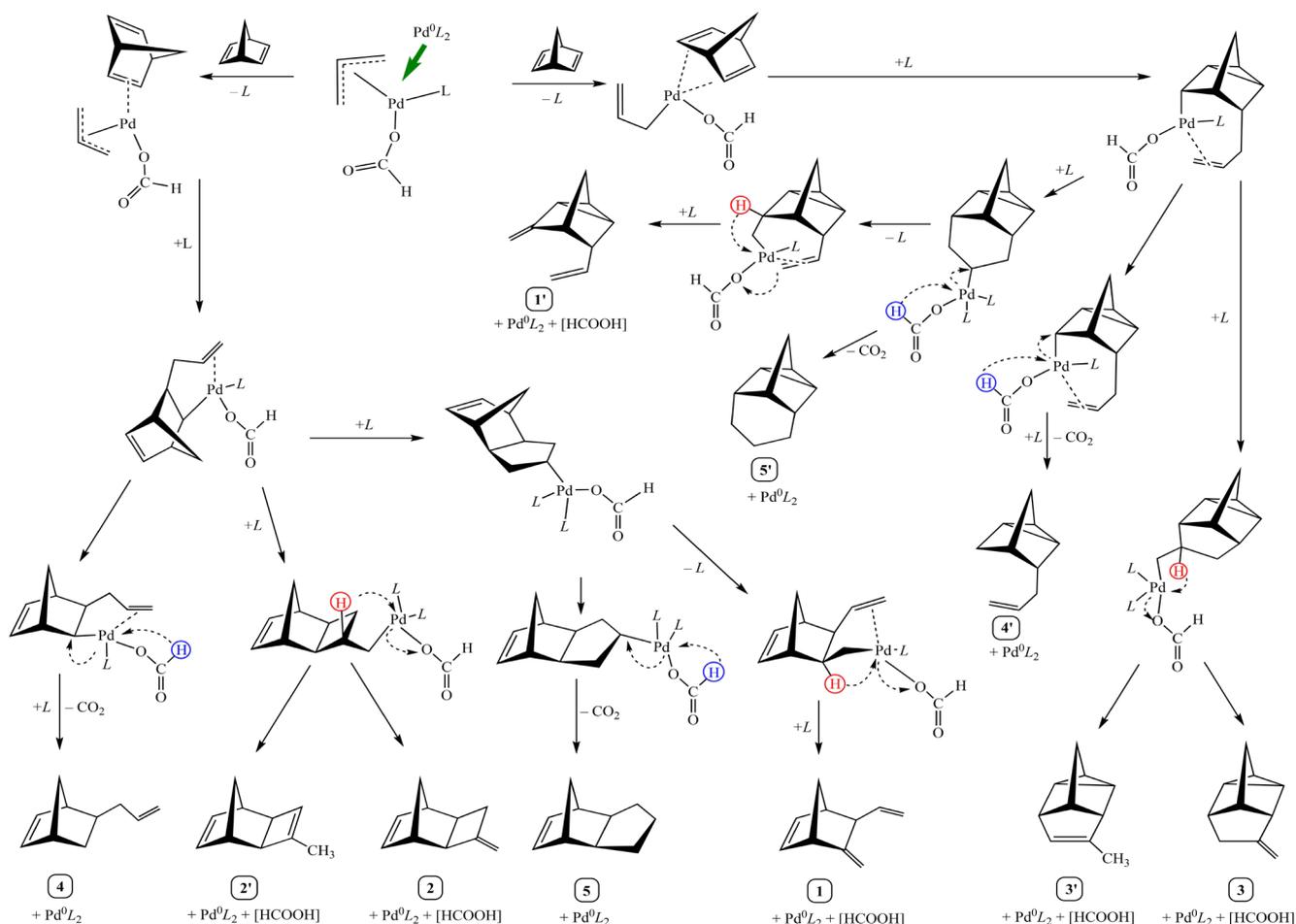
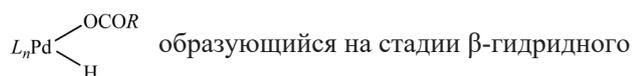


Рис. 11. Механизм каталитического аллилирования НБД аллилформиатом на палладиевых катализаторах.
Fig. 11. Mechanism of catalytic NBD allylation with allyl formate on palladium catalysts.

С этим превращением связано образование некоторого количества продуктов гидрирования НБД. Таким образом, АФ в условиях протекания процесса одновременно выступает в качестве аллилирующего и гидрирующего агента.

В соответствии с механизмом (рис. 12) формирование соединений 1–3 в присутствии АФ происходит аналогично другим аллиловым эфирам. Ключевую роль в образовании продуктов гидрирования и гидроформилирования НБД и соединений 1–4 играет гидридный комплекс



переноса. Для всех R , являющихся алкильными или арильными радикалами, распад этого интермедиата в результате восстановительного элиминирования приводит к образованию кислоты $RCOOH$. В случае $R = H$ ситуация принципиально иная.

Все направления реализуются одновременно, их соотношение зависит от многих факторов, в том числе, конверсии НБД. Можно предположить,

что комплекс $L_nPd \begin{matrix} \diagup OCOR \\ \diagdown H \end{matrix}$ участвует в следующих

превращениях (рис. 13 и 14).

На основании совокупности полученных данных с учетом ранее предложенных механизмов реакции для палладиевых и никелевых каталитических систем, были сделаны следующие выводы. Использование палладиевых комплексов позволяет разработать и варьировать состав каталитической системы, а также условия ее функционирования, для селективного получения соединений 1 и 4, добиваясь при этом высоких значений конверсии реагентов. В то же время эффективное получение продуктов 2 и 3 возможно только в случае применения никелевых катализаторов, имеющих

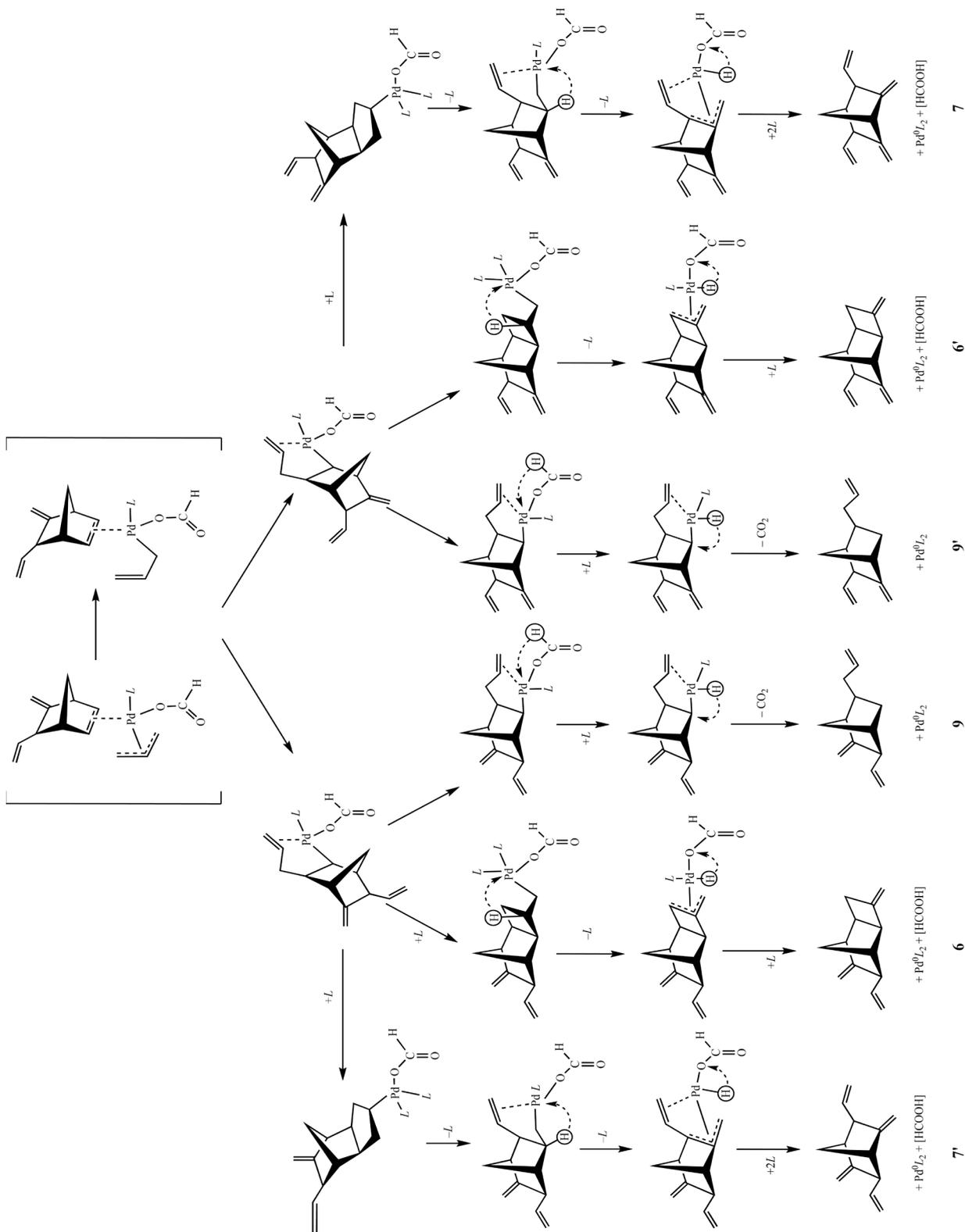


Рис. 12. Механизм образования продуктов двойного аллилирования НБД.
 Fig. 12. Mechanism of formation of double NBD allylation products.

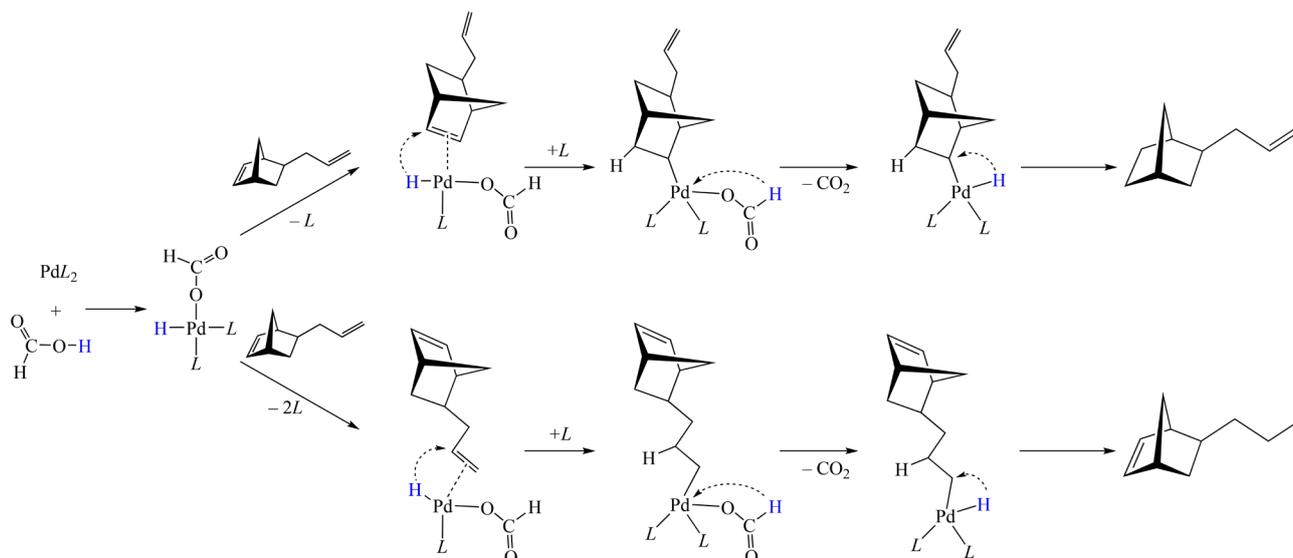


Рис. 13. Механизм образования продукта аллилирования НБД с одновременным гидрированием.

Fig. 13. Mechanism of formation of NBD allylation product with simultaneous hydrogenation.

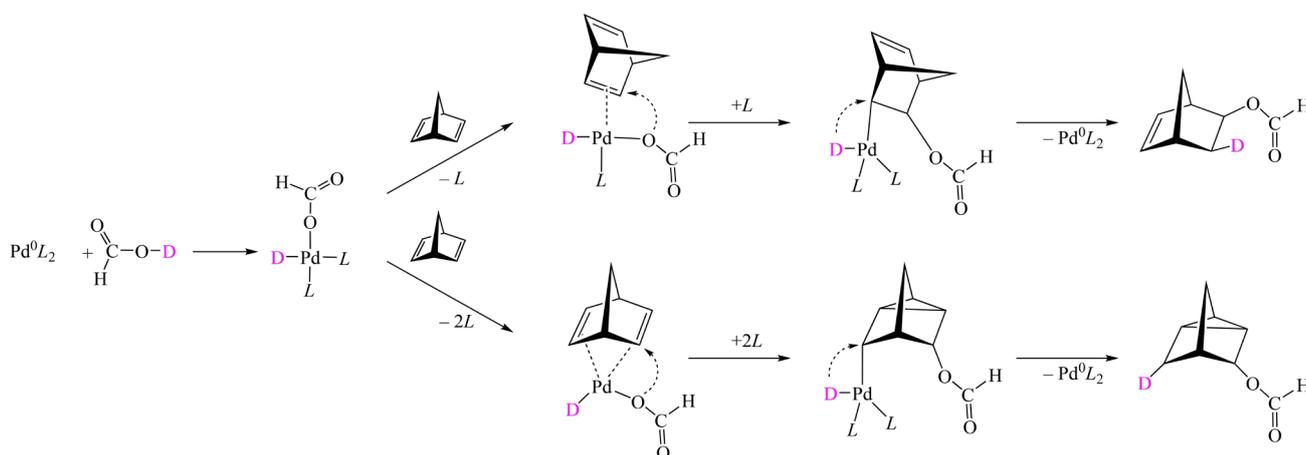


Рис. 14. Механизм образования продуктов гидроформилирования НБД.

Fig. 14. Mechanism of formation of NBD hydroformylation products.

другой координационный полиэдр и более широкие возможности для координации дополнительных молекул фосфорсодержащих лигандов. Полученные представления о механизме каталитического аллилирования НБД позволили создать первые успешные прототипы гетерогенных катализаторов, основанных на иммобилизации металло-комплексов на различные носители с сохранением структуры активных центров при селективном получении продуктов 1–4 [38].

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ АЛЛИЛИРОВАНИЯ НБД

В дополнение к экспериментальным исследованиям на кафедре физической химии им. Я.К. Сыркина проводились теоретические исследования реакций

с участием НБД, в частности, окислительного и восстановительного аллилирования НБД аллилформиатом. Квантово-химическое моделирование позволило в ряде случаев объяснить экспериментальные факты, уточнить механизм реакции, выявить ключевые стадии и интермедиаты, а также спрогнозировать влияние хиральных лигандов на энантиоселективность аллилирования НБД.

Расчеты выполнены в скалярно-релятивистском приближении метода функционала плотности (DFT) в программах Priroda [39, 40] и ORCA 5.0.3 [41, 42]. Оптимизация геометрии всех реагентов, продуктов, переходных состояний (ПС) и интермедиатов проведена в обменно-корреляционном функционале PBE³ [43]

³ PBE – обменно-корреляционный функционал Пердью–Бурке–Эрнцхофа. / PBE is Perdew–Burke–Ernzerhof exchange-correlation functional.

и полноэлектронном базисе L11⁴ [44]. Расчеты, описанные в разделе по оценке энантиоселективности дополнительно уточнялись в гибридном функционале с поправками на дальное действие ω B97X-D3(BJ)⁵ [45] и полноэлектронном базисе ZORA-def2-TZVP⁶ [46] для P, O, C, H и SARC-ZORA-TZVP⁷ [47] для Pd. Соответствие оптимизированных структур минимумам или ПС подтверждали анализом частот колебаний. Для проверки связи локализованных ПС с продуктами и реагентами стадии выполнялся расчет внутренней координаты реакции (IRC). Термодинамические параметры рассчитаны для 25 °С.

Поправки к энергиям сольватации получены в рамках модели PCM-SMD⁸ [48] для ацетонитрила ($\epsilon = 35.7$).

В бесфосфиновой каталитической системе с высокой селективностью до 95% [21] образуется продукт восстановительного аллилирования НБД аллилформиатом 5-аллил-2-норборнен (4). Квантово-химические расчеты позволили выделить два наиболее вероятных маршрута образования продукта 4. На рис. 15 представлены результаты моделирования механизма восстановительного аллилирования для двух типов координации НБД, направленного на выяснение стереостроения продукта.

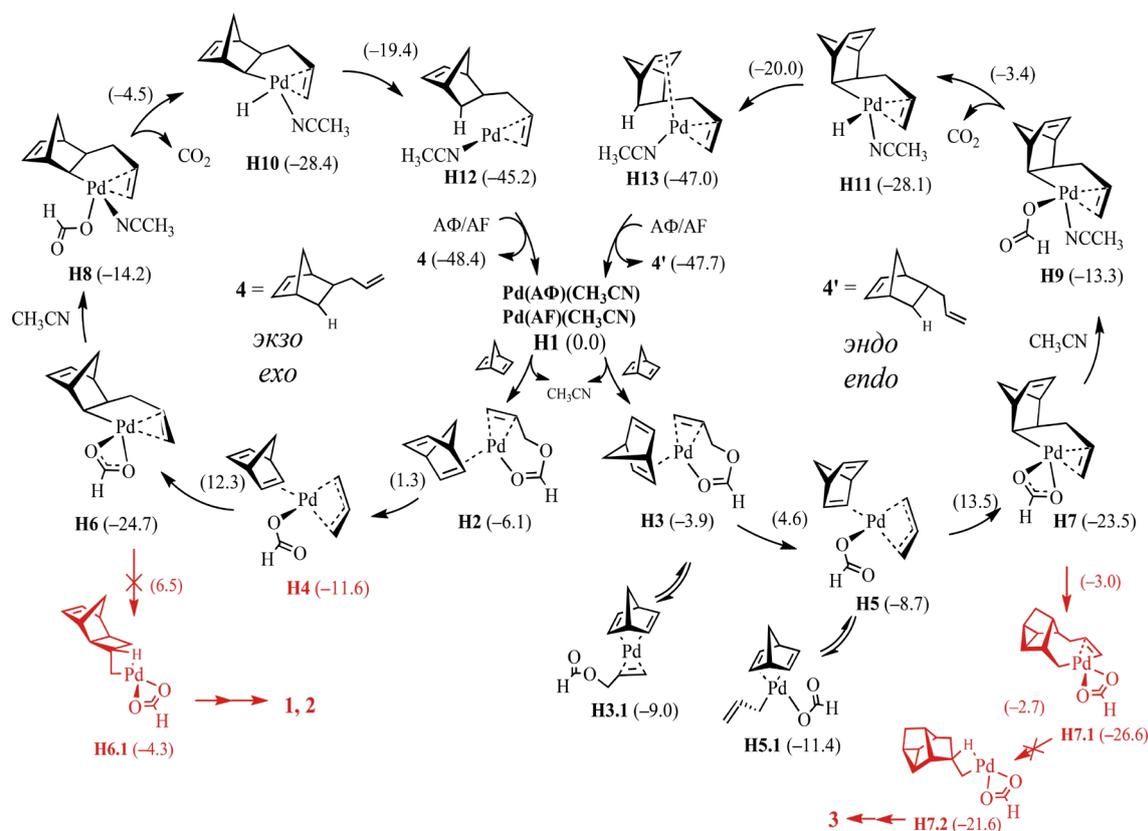


Рис. 15. Каталитические циклы образования стереоизомеров 5-аллил-2-норборнена 4 и 4'.

В скобках указаны энергии Гиббса (ΔG_{298} , ΔG_{298}^\ddagger , ккал/моль)

Fig. 15. Catalytic cycles for the formation of stereoisomers of 5-allyl-2-norbornene 4 and 4'.

Gibbs energies are indicated in parentheses (ΔG_{298} , ΔG_{298}^\ddagger , kcal/mol).

⁴ L11 – полноэлектронный двухэкспоненциальный базисный набор, построенный по типу корреляционно-согласованного поляризационного валентно-расщепленного базисного набора Данинга cc-pCVDZ. / L11 is all electron double zeta basis set, built according to the type of correlation-consistent polarization valence-split Dunning basis set cc-pCVDZ.

⁵ ω B97X-D3(BJ) – гибридный обменно-корреляционный функционал с поправками на дальное действие с включением дисперсионных поправок по Гримме. / ω B97X-D3(BJ) is hybrid exchange-correlation functional corrected for long-range interaction with the inclusion of Grimme dispersion corrections.

⁶ ZORA-def2-TZVP – трехэкспоненциальный поляризационный валентно-расщепленный базисный набор для расчетов в регулярном приближении нулевого порядка (ZORA). / ZORA-def2-TZVP is valence triple zeta polarization basis set for calculations in zero regular approximation (ZORA).

⁷ SARC-ZORA-TZVP – трехэкспоненциальный поляризационный валентно-расщепленный базисный набор, учитывающий релятивистские поправки для тяжелых элементов, для расчетов в регулярном приближении нулевого порядка (ZORA). / SARC-ZORA-TZVP is valence triple zeta polarization basis set for calculations in zero regular approximation (ZORA) taking into account relativistic corrections for heavy elements.

⁸ PCM-SMD is Polarizable Continuum Model and Solvation Model of Density.

Начальные стадии механизма связаны с формированием каталитически активных комплексов Pd(АФ)(CH₃CN) (**H1**) и Pd(АФ)(НБД) (**H2**, **H3**) из Pd(CH₃CN)₃ и молекул АФ и НБД. Далее следует стадия окислительного присоединения (**H2**→**H4**, **H3**→**H5**), которая, как показали расчеты [49], может иметь два ПС. Отличие между ними заключается в количестве атомов, участвующих в формировании ПС. В одном ПС задействован один атом О, а в другом, более предпочтительном – оба.

Поскольку внутримолекулярное изменение η²-экзо/η²-эндо ориентации НБД лиганда невозможно, то на стадии координации НБД на атоме Pd предопределяется стереостроение продукта: *экзо* (**4**) или *эндо* (**4'**).

Далее следует формирование С–С связи между аллильным лигандом и НБД (**H4**→**H6**, **H5**→**H7**), которое связано с заметным понижением свободной энергии Гиббса системы. Данная стадия также характеризуется наибольшей энергией активации на всем пути реакции: 22.1 и 23.9 ккал/моль соответственно для маршрутов образования продуктов **4'** и **4**. С учетом возможности изомеризации комплекса **H5** в более стабильный **H5.1** энергия активации маршрута образования продукта **4'** будет равна 24.8 ккал/моль, что на 0.9 ккал/моль превышает энергию для продукта **4**. С учетом энергии сольватации энергетическая разница между энергиями скорость-определяющих ПС сокращается до 0.1 ккал/моль, что указывает на возможность наблюдать смесь стереоизомеров **4** и **4'**.

Последующие стадии связаны с гидридными переносами (**H8**→**H10**→**H12** и **H9**→**H11**→**H13**) с формиатного лиганда на атом Pd и обратно с атома Pd на аллилнорборненовое производное. Как и в случае стадии формирования С–С связи, стадии гидридного переноса с участием *экзо*- и *эндо*-НБН фрагмента имеют близкие энергии активации. На заключительной стадии образованный продукт замещается молекулой АФ и, таким образом, формируется каталитически активный комплекс **H1**, который возвращается в следующий каталитический цикл.

Детальные квантово-химические расчеты не исключают альтернативный маршрут образования *экзо*-продукта **4**, в котором β-гидридное элиминирование предшествует стадии формирования связи С–С (механизм **B**, рис. 16). Механизм **B** ответвляется сразу после стадии окислительного присоединения. В результате разрыва С–Н связи в формиатном лиганде в **H14** образуется гидридный интермедиат **H15**, способный превращаться по следующему маршруту: сначала формируется связь С–С (**H15**→**H16**), затем присоединяется молекула CH₃CN (**H16**→**H10**), далее происходит гидридный перенос с атома Pd на НБД-фрагмент (**H10**→**H12**) и, наконец, отщепляется продукт.

Как и в случае механизма **A**, максимальный активационный барьер на пути реакции, протекающей по механизму **B**, имеет стадия формирования связи С–С. Учет сольватации в рамках SMD и включение двух молекул растворителя (ацетонитрила)

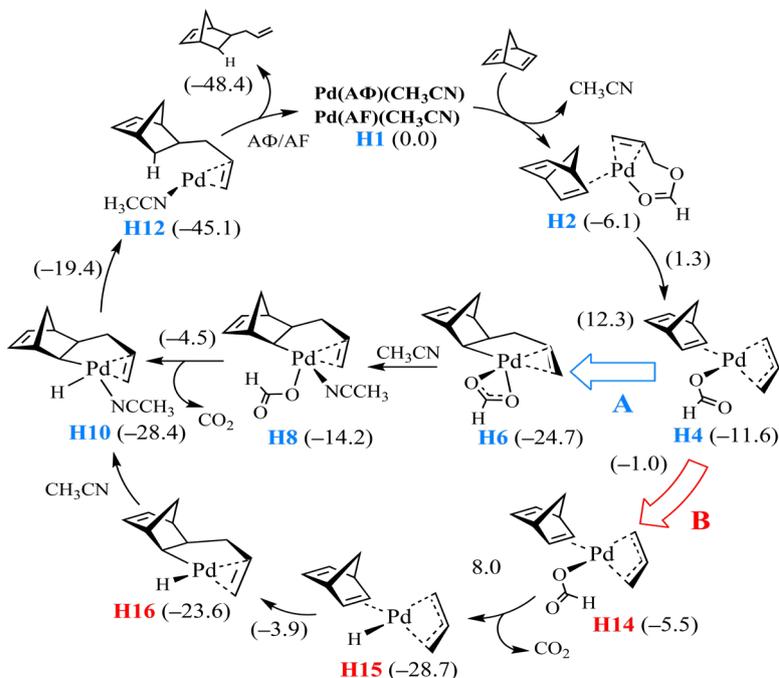


Рис. 16. Маршруты образования *экзо*-5-аллил-2-норборнена (**4**) согласно механизмам **A** и **B**. В скобках приведены энергии Гиббса (ΔG_{298} , ΔG_{298}^\ddagger , ккал/моль) относительно **H1**.

Fig. 16. Routes of formation of *exo*-5-allyl-2-norbornene (**4**) according to mechanisms **A** and **B**. Gibbs energies (ΔG_{298} , ΔG_{298}^\ddagger , kcal/mol) relative to **H1** are given in parentheses.

приводят к значениям энергии активации данной стадии равной 21.0 и 20.8 ккал/моль для маршрутов **A** и **B** соответственно. Таким образом, согласно результатам теоретических исследований, продукт **4** образуется по двум маршрутам с практически равными вкладами в механизм реакции (рис. 16).

Квантово-химические расчеты позволили уточнить природу проявляемого в этой реакции КИЭ. Экспериментальная оценка КИЭ [36] аллилирования составляет 2.2, что могло бы свидетельствовать о том, что стадия разрыва С–Н связи при гидридном переносе является скоростью-определяющей. Но по данным квантово-химических расчетов [50] в этом случае величина КИЭ оказалась бы заметно больше значения 4.7. Отличие объясняется тем, что, согласно [51], КИЭ зависит не только от константы скорости (k) скоростью-определяющей стадии (которой согласно расчетам является стадия разрыва С–С связи, но в этом случае КИЭ = ~1), но и k стадии, предшествующей или следующей за скоростью-определяющей. В обоих механизмах стадия гидридного переноса с формильного лиганда является необратимой и, в этом случае, экспериментально наблюдаемая величина КИЭ представляет собой усредненную величину, определяемую k стадий разрыва С–Н и С–С связей.

Высокую селективность по продукту **4** в бесфосфиновой системе можно объяснить кинетическими препятствиями ($\Delta\Delta G_{298}^\ddagger = 24\text{--}31$ ккал/моль) при формировании последующих С–С связей (**H6**→**H6.1** и **H7**→**H7.1**→**H7.2**), необходимых для получения продуктов аллилирования **1–3**. В присутствии фосфинов, в частности PPh_3 , активационные барьеры данной стадии заметно снижаются и, таким образом, образуются все возможные продукты **1–4**.

Проведенные квантово-механические расчеты стабильности соединений **2** и **3** и их изомерных аналогов показывают, что изомер **2'** термодинамически предпочтительнее, чем **2** на 0.73 ккал/моль (ΔG_{298}°). Изомер **3** термодинамически предпочтительнее, чем **3'** на 1.27 ккал/моль (ΔG_{298}°). Этот вывод полностью согласуется с выходами этих изомеров для безфосфиновых систем. Однако реальный выход соединения **2** увеличивается при введении фосфина в систему, что говорит о влиянии кинетических факторов.

На рис. 17 представлен механизм образования продукта **3**. В качестве каталитически активного комплекса можно рассматривать $\text{Pd}(\eta^2\text{-C}_3\text{H}_5\text{COOH})(\text{PPh}_3)_2$ (**A1**). В результате протекания стадий окислительного присоединения (**A2**→**A3**) и координации НБД образуется ключевой интермедиат $\text{Pd}(\eta^2\text{-эндо-НБД})(\text{C}_3\text{H}_5)(\text{ОСОН})$ (**A4**). Поскольку координация НБД предопределяет стереостроение продукта, дальнейшие превращения интермедиата **A4** приводят к продукту *эндо*-строения **3**.

Структура продукта **3** предполагает последовательное формирование трех С–С связей. Рассмотрены различные маршруты формирования первой и последующих углеродных связей. В случае предварительной η^2/η^4 – изомеризации НБД-лиганда и присоединения PPh_3 -лиганда энергия активации формирования первой С–С связи оказывается наименьшей из возможных (**A5**→**A6**, $\Delta G_{298}^\ddagger = 25.4$ ккал/моль). Альтернативные маршруты формирования первой С–С связи связаны с преодолением значительно более высоких активационных барьеров. Следовательно, первой образуется С–С связь между аллильным и НБД-лигандами.

Наиболее низкоэнергетический, а, следовательно, наиболее вероятный маршрут формирования второй С–С связи связан с образованием

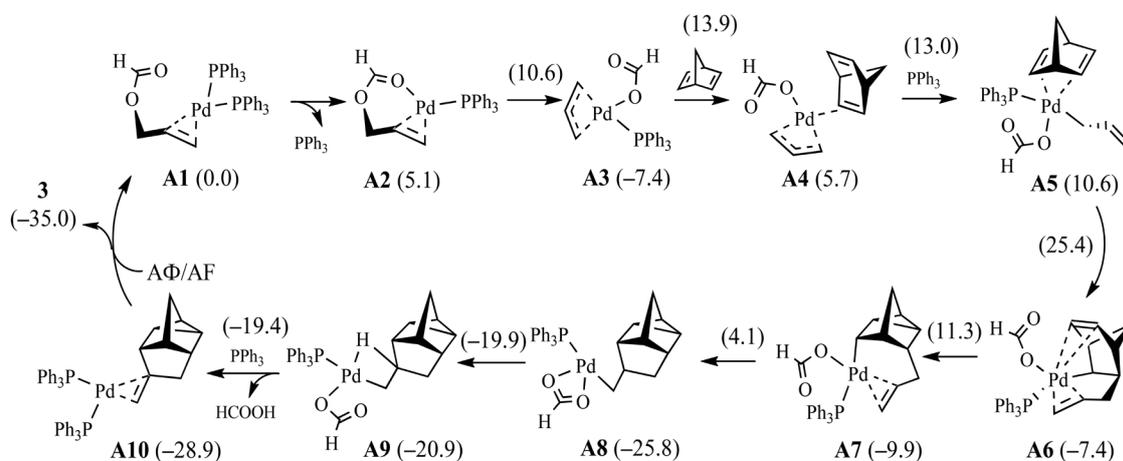


Рис. 17. Механизм образования продукта *эндо*-аллилирования НБД с указанием ключевых интермедиатов.

В скобках приведены энергии Гиббса (ΔG_{298} , ΔG_{298}^\ddagger , ккал/моль) относительно **A1**.

Fig. 17. Mechanism of formation of NBD *endo*-allylation product with indication of key intermediates.

The Gibbs energies (ΔG_{298} , ΔG_{298}^\ddagger , kcal/mol) relative to **A1** are given in parentheses.

циклопропанового фрагмента в НБН производном (A6→A7). Стадия характеризуется заметным активационным барьером (ΔG_{298}^\ddagger) в 18.7 ккал/моль, но сопровождается заметным понижением энергии. Наличие PPh_3 -лиганда в координационной сфере Pd позволяет заметно снизить активационный барьер при формировании третьей С–С связи, приводящей к образованию циклопентанового фрагмента (A7→A8). Например, эта стадия для фосфиновой и бесфосфиновой системы характеризуется активационным барьером в 14.0 и 23.9 ккал/моль соответственно [52].

Интересной особенностью данного маршрута является образование интермедиата A9 с С–Н агостическим взаимодействием с Pd. На заключительных стадиях элиминируется продукт *эндо*-аллилирования 3 и молекула HCOOH путем присоединения молекул PPh_3 и АФ. Таким образом, комплекс A1 возвращается в каталитический цикл.

На рис. 18 представлен механизм образования продукта восстановительного аллилирования 4 в присутствии фосфинов. Из механизмов аллилирования в присутствии PPh_3 наиболее вероятным является механизм А. Но в отличие от ранее описанного механизма А, в присутствии фосфина формирование С–С связи происходит между η^1 -аллильным и НБД-лигандами, этому способствует предварительная координация PPh_3 и η^3 - η^1 изомеризация аллильной группы (A11→A12→A13). Дальнейшие гидридные переносы (A13→A17→A18)

протекают с достаточно низкими активационными барьерами, в результате чего образуются продукты 4 и CO_2 .

Интермедиат A13, формирующийся в маршруте образования продукта 4, является ключевым по отношению к региоселективности реакции аллилирования. Его различные превращения приводят либо к продукту восстановительного аллилирования 4, либо к продуктам окислительного аллилирования 1 и 2. Последние получают в ходе формирования второй связи С–С с образованием НБН производного с четырехчленным циклическим фрагментом (A14). Именно благодаря фосфину активационный барьер этого превращения заметно снижается ($\Delta G_{298}^\ddagger = 12.6$ ккал/моль).

Другим важным ключевым интермедиатом является A14, определяющий селективность реакции по отношению к продуктам 1 и 2. В зависимости от разрываемой связи С–Н или С–С соответственно образуется продукт 1 или 2. С кинетической точки зрения разрыв связи С–Н протекает быстро ($\Delta G_{298}^\ddagger = 4.5$ ккал/моль), но при условии предварительного формирования агостического комплекса A15.

Другой маршрут превращения A14 приводит к продукту 1, особенностью образования которого является необходимость разрыва С–С связи в фрагменте $C_7H_8C_3H_5$. Детальные квантово-химические расчеты позволили объяснить механизм данного превращения, которое протекает по механизму

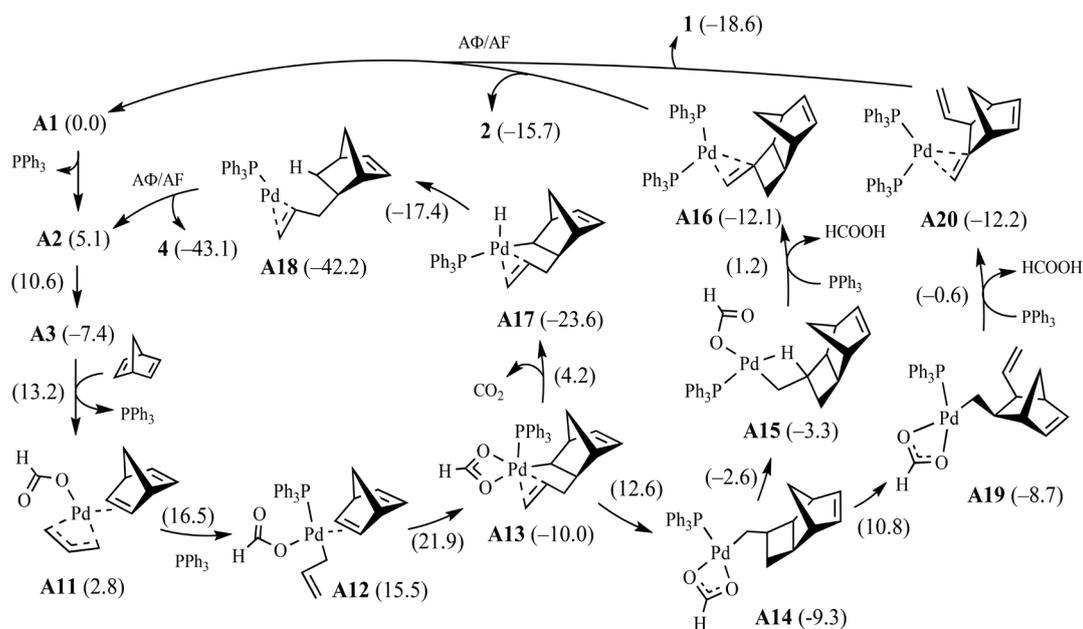


Рис. 18. Механизм образования продукта *экзо*-аллилирования НБД с указанием ключевых интермедиатов.

В скобках приведены энергии Гиббса (ΔG_{298} , ΔG_{298}^\ddagger , ккал/моль) относительно A1.

Fig. 18. Mechanism of formation of NBD *exo*-allylation product with indication of key intermediates. The Gibbs energies (ΔG_{298} , ΔG_{298}^\ddagger , kcal/mol) relative to A1 are given in parentheses.

β -углеродного элиминирования. Наиболее вероятным является разрыв связи в метиленициклобутановом фрагменте интермедиата **A14**. При этом разрыв C–C и формирование новой Pd–C связей протекает в одну стадию, т.е. согласованно с активационным барьером в 20.0 ккал/моль. Последующие стадии механизма образования продукта **1** связаны с внутримолекулярной изомеризацией и гидридным переносом с НБН производного на формиатный лиганд без прямого участия атома Pd (**A19**→**A20**). Замыкание каталитического цикла происходит при замещении продуктов реакции на молекулы PPh_3 и АФ.

На всех ключевых стадиях реакции в координационной сфере металла находится не более одной молекулы PPh_3 . Это связано с существенным повышением энергии Гиббса системы при координации второй молекулы фосфина в виду стерических

отталкиваний внутри комплекса. Следовательно, прямой корреляции между соотношением фосфинов и селективностью образования продуктов аллилирования наблюдаться не будет. Это объясняет более слабое влияние мольного соотношения P/Pd на селективность реакции по сравнению с Ni-содержащей каталитической системой [25].

В заключительной части приведем результаты теоретического моделирования энантиоселективной чувствительности аллилирования НБД. Каждый из продуктов **1–4** обладает энантиомерами в виду наличия хиральных центров. В связи с тем, что одно из координационных мест в реагенте стадии образования первой C–C связи (рис. 19) занимает фосфиновый лиганд, то логично предположить, что строение этого фосфина влияет на энантиоселективность аллилирования.

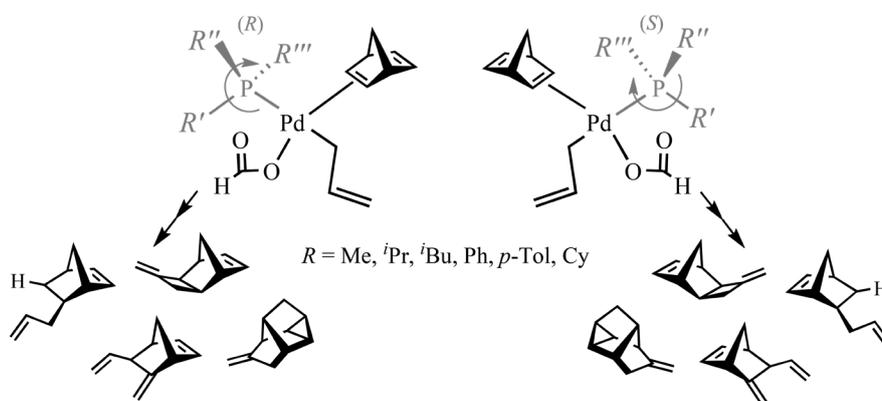


Рис. 19. Строение энантиомеров продуктов аллилирования (**1–4**) в зависимости от природы фосфинового лиганда в реагенте стадии формирования первой C–C связи.

Fig. 19. Structure of enantiomers of allylation products (**1–4**) depending on the nature of the phosphine ligand in the reagent of the stage of formation of the first C–C bond.

Таблица. Теоретическая оценка регио- и энантиоселективности аллилирования НБД в присутствии хиральных фосфинов
Table. Theoretical evaluation of the regio- and enantioselectivity of NBD allylation in the presence of chiral phosphines

Фосфин Phosphine	Соотношение региоизомеров, % Ratio of regioisomers, %		Соотношение энантиомеров, % Ratio of enantiomers, %	
	<i>экзо</i> <i>exo</i>	<i>эндо</i> <i>endo</i>	<i>экзо</i> <i>exo</i>	<i>эндо</i> <i>endo</i>
PPh_3	81	19	50:50	50:50
$\text{PPh}(^i\text{Bu})(^i\text{Pr})$	99.7	0.3	91:9	91:9
$\text{PPh}(^i\text{Pr})\text{Me}$	99	1	98:2	98:2
$\text{P}(^i\text{Bu})(^i\text{Pr})\text{Me}$	93/99.9*	7/0.1*	19:81	94:6
$\text{P}(p\text{-Tol})(\text{Cy})(\text{Ph})$	18/80*	82/20*	96:4	60:40

*в зависимости от конфигурации исходного фосфина.

*depending on the configuration of the initial phosphine.

В проведенных нами расчетах [53] использованы четыре модельных фосфина: метилизопропилфенилфосфин $PPh(iPr)(Me)$, изопропилизобутилфенилфосфин $PPh(iBu)(iPr)$, метилизопропил-изобутилфосфин $P(iBu)(iPr)(Me)$ и циклогексилфенил(*n*-толил)фосфин $P(p-Tol)(Cy)(Ph)$.

Поскольку энантиомерный избыток связан с разницей в энергиях ПС с различной (*R/S*) конфигурацией фосфина, то желательное присутствие в хиральном фосфине только одной арильной группы. Согласно таблице, две арильные группы или их отсутствие приводят к уменьшению энантиомерного избытка. Проведенные расчеты предсказывают принципиальную возможность получения энантиомерно чистых производных НБН.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

До недавнего времени синтез карбоциклических соединений на основе НБН и НБД осуществлялся во многом эмпирически, путем интуитивного перебора катализаторов, лигандного окружения и реакционных условий. В последние 15–20 лет начались систематические исследования кинетики и механизмов реакций с участием НБН и НБД, а также применение для таких объектов и процессов методов квантовой химии. Синергизм этих интенсивно развивающихся направлений уже сейчас позволяет направленно разрабатывать и оптимизировать реакционные условия с целью получения индивидуальных продуктов, а на их основе и материалов с особыми свойствами. Дальнейшее развитие подобной стратегии, продемонстрированное на примере работ по изучению реакции аллилирования НБД, выполненных в последние годы на кафедре физической химии им. Я.К. Сыркина (Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова, РТУ МИРЭА), заключающееся в сочетании теоретических и экспериментальных подходов при обязательном наличии обратных связей, позволит не только снизить трудоемкость и оптимизировать экспериментальные исследования, но и еще лучше понять механизмы изучаемых процессов. Уже сейчас не только разработаны новые гомогенные и гетерогенные каталитические системы на основе комплексов никеля и палладия для реакций аллилирования и гидроаллилирования НБД, в которых оптимизированы условия селективного получения 5-аллилнорборнена-2 и 5-метил-6-винилнорборнена-2, но также созданы все необходимые предпосылки для поиска методов проведения энантиоселективных синтезов НБН производных. Получение соединений с энантиомерной чистотой открывает новые возможности для их применения в медицине и химии полимеров, синтезе

материалов, обладающих особыми свойствами. Представляется перспективным продолжение исследований по разработке новых гетерогенных каталитических систем, имеющих несомненные технологические преимущества перед гомогенными.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда (проект № 23-73-00123), с использованием оборудования Центра коллективного пользования РТУ МИРЭА (соглашение № 075-15-2021-689 от 01.09.2021 г, уникальный идентификационный номер 2296.61321X0010). Квантово-химические расчеты проведены с использованием вычислительных ресурсов Межведомственного суперкомпьютерного центра Российской Академии Наук.

Acknowledgments

The work was supported by the Russian Science Foundation (project No. 23-73-00123) and performed using the equipment of the Shared Science and Training Center for Collective Use of RTU MIREA (agreement No. 075-15-2021-689 dated 01.09.2021 (unique identification number 2296.61321X0010)). Quantum-chemical calculations were carried out using the computing resources of the Joint Supercomputer Center of the Russian Academy of Sciences.

Вклад авторов

С.А. Дураков – поиск публикаций по теме обзора, анализ литературных источников, написание текста обзора по части экспериментальных исследований аллилирования норборнадиена;

К.Т. Егиазарян – поиск публикаций по теме обзора, анализ литературных источников, написание текста обзора по части квантово-химических исследований аллилирования норборнадиена;

Р.С. Шамсиев – систематизация публикаций, научное и техническое редактирование, оформление библиографии и иллюстративных материалов;

В.Р. Флид – концептуализация идеи обзора, научное редактирование работы, критическая оценка материалов статьи, формулировка выводов.

Authors' contributions

Sergey A. Durakov – search for publications on the topic of the review, analysis of literary sources, writing the text of the review on experimental studies of norbornadiene allylation;

Karen T. Egiazaryan – search for publications on the topic of the review, analysis of literary sources, writing the text of the review on quantum chemical studies of norbornadiene allylation;

Ravshan S. Shamsiev – systematization of publications, scientific and technical editing, design of bibliography and illustrative materials;

Vitaly R. Flid – conceptualization of the idea of the review, scientific editing of the work, critical evaluation of the article materials, formulation of conclusions.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

The authors declare no conflicts of interest.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ / REFERENCES

- Butt N.A., Zhang W. Transition metal-catalyzed allylic substitution reactions with unactivated allylic substrates. *Chem. Soc. Rev.* 2015;44(22):7929–7967. <https://doi.org/10.1039/C5CS00144G>
- Dutta S., Bhattacharya T., Werz D.B., Maiti D. Transition-metal-catalyzed C–H allylation reactions. *Chem.* 2021;7(3):555–605. <https://doi.org/10.1016/j.chempr.2020.10.020>
- Pàmies O., Margalef J., Cañellas S., James J., Judge E., Guiry P.J., *et al.* Recent Advances in Enantioselective Pd-Catalyzed Allylic Substitution: From Design to Applications. *Chem. Rev.* 2021;121(8):4373–4505. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.0c00736>
- Geurts K., Fletcher S.P., van Zijl A.W., Minnaard A.J., Feringa B.L. Copper-catalyzed asymmetric allylic substitution reactions with organozinc and Grignard reagents. *Pure Appl. Chem.* 2008;80(5):1025–1037. <https://doi.org/10.1351/pac200880051025>
- Cheng Q., Tu H.-F., Zheng C., Qu J.-P., Helmchen G., You S.-L. Iridium-Catalyzed Asymmetric Allylic Substitution Reactions. *Chem. Rev.* 2019;119(3):1855–1969. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00506>
- Kazmaier U. (Ed.). *Transition Metal Catalyzed Enantioselective Allylic Substitution in Organic Synthesis*. 2012th edition. Berlin Heidelberg: Springer; 2011. 628 p.
- Ghorai D., Cristòfol À., Kleij A.W. Nickel-Catalyzed Allylic Substitution Reactions: An Evolving Alternative. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2022;2022(2):e202100820. <https://doi.org/10.1002/ejic.202100820>
- Mizutani K., Yorimitsu H., Oshima K. Cobalt-Catalyzed Allylic Substitution Reaction of Allylic Ethers with Phenyl and Trimethylsilylmethyl Grignard Reagents. *Chem. Lett.* 2004;33(7):832–833. <https://doi.org/10.1246/cl.2004.832>
- Mohammadkhani L., Heravi M.M. Applications of Transition-Metal-Catalyzed Asymmetric Allylic Substitution in Total Synthesis of Natural Products: An Update. *Chem. Rec.* 2021;21(1):29–68. <https://doi.org/10.1002/tcr.202000086>
- Li C., Liu L., Fu X., Huang J. Norbornene in Organic Synthesis. *Synthesis*. 2018;50(15):2799–2823. <https://doi.org/10.1055/s-0037-1610143>
- Flid V.R., Gringolts M.L., Shamsiev R.S., Finkelshtein E.S. Norbornene, norbornadiene and their derivatives: promising semi-products for organic synthesis and production of polymeric materials. *Russ. Chem. Rev.* 2018;87(12):1169–1205. <https://doi.org/10.1070/RCR4834>
- Durakov S.A., Kolobov A.A., Flid V.R. Features of heterogeneous catalytic transformations of strained carbocyclic compounds of the norbornene series. *Fine Chem. Technol.* 2022;17(4):275–297. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2022-17-4-275-297>
- Catellani M., Chiusoli G.P., Dradi E., Salerno G. Nickel-catalyzed allylation of norbornene. *J. Organometallic Chem.* 1979;177(2):C29–C31. [https://doi.org/10.1016/S0022-328X\(00\)94094-4](https://doi.org/10.1016/S0022-328X(00)94094-4)
- Dzhemilev U.M., Khusnutdinov R.I., Galeev D.K., Nefedov O.M., Tolstikov G.A. Nickel complex-catalyzed codimerization of allyl esters with compounds in the norbornene series. *Russ. Chem. Bull.* 1987;36(1):122–131. <https://doi.org/10.1007/BF00953861>
- Leont'eva S.V., Manulik O.S., Evstigneeva E.M., Bobkova E.N., Flid V.R. Unconventional catalytic allylation of 5-norbornene-2,3-dicarboxylic anhydrides: 7-oxa and 7-aza analogues. *Kinet. Catal.* 2006;47(3):384–388. <https://doi.org/10.1134/S0023158406030098>
- Dzhemilev U.M., Khusnutdinov R.I., Galeev D.K., Tolstikov G.A. Cooligomerization of allyl acetate with norbornadiene and its derivatives catalyzed by nickel complexes. *Russ. Chem. Bull.* 1987;36(1):137–142. <https://doi.org/10.1007/BF00953863>
- Флид В.Р. Аллилирование норборнадиена-2,5 гомолигандными η^3 -аллильными комплексами переходных металлов. *Металлорганическая химия*. 1991;4(4):864–871.
- [Flid V.R. Allylation of nobornadiene-2,5 with homoligand η^3 -allyl complexes of transition metals. *Metallorganicheskaya Khimiya*. 1991;4(4):864–871 (in Russ.).]
- Tsukada N., Sato T., Inoue Y. Palladium-catalyzed [2+2] cycloaddition of allylic acetates and norbornene. *Tetrahedron Lett.* 2000;41(21):4181–4184. [https://doi.org/10.1016/S0040-4039\(00\)00600-6](https://doi.org/10.1016/S0040-4039(00)00600-6)
- Evstigneeva E.M., Manulik O.S., Flid V.R. Unconventional Allylation of Norbornadiene Catalyzed by Palladium Complexes. *Kinet. Catal.* 2004;45(2):172–175. <https://doi.org/10.1023/B:KICA.0000023787.79493.e7>
- Evstigneeva E.M., Manulik O.S., Flid V.R., Stolyarov I.P., Kozitsyna N.Yu., Vargaftik M.N., *et al.* Unusual selective allylation of norbornadiene in the presence of palladium nanoclusters. *Russ. Chem. Bull.* 2004;53(6):1345–1348. <https://doi.org/10.1023/B:RUCB.0000042298.81687.dd>
- Stolyarov I.P., Gekhman A.E., Moiseev I.I., Kolesnikov A.Yu., Evstigneeva E.M., Flid V.R. Catalytic hydroallylation of norbornadiene with allyl formate. *Russ. Chem. Bull.* 2007;56(2):320–324. <https://doi.org/10.1007/s11172-007-0052-x>
- Evstigneeva E.M., Flid V.R. Nonconventional allylation of norbornene and norbornadiene derivatives: stoichiometry and catalysis. *Russ. Chem. Bull.* 2008;57(4):837–844. <https://doi.org/10.1007/s11172-008-0121-9>
- Kostyukovich A.Yu., Burykina J.V., Eremin D.B., Ananikov V.P. Detection and Structural Investigation of Elusive Palladium Hydride Intermediates Formed from Simple Metal Salts. *Inorg. Chem.* 2021;60(10):7128–7142. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.1c00173>
- Ragoussis V., Giannikopoulos A. Palladium catalyzed reductive decarboxylation of allyl α -alkenyl- β -ketoesters. A new synthesis of (*E*)-3-alkenones. *Tetrahedron Lett.* 2006;47(5):683–687. <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2005.11.122>
- Flid V.R., Durakov S.A., Morozova T.A. A possible way to control the course of hydride transfer in allylation of norbornadiene in the presence of palladium phosphine catalysts. *Russ. Chem. Bull.* 2016;65(11):2639–2643. <https://doi.org/10.1007/s11172-016-1629-z>
- Amatore C., Jutand A. Anionic Pd(0) and Pd(II) Intermediates in Palladium-Catalyzed Heck and Cross-Coupling Reactions. *Acc. Chem. Res.* 2000;33(5):314–321. <https://doi.org/10.1021/ar980063a>
- Amatore C., Jutand A., Amine M'Barki M. Evidence of the formation of zerovalent palladium from Pd(OAc)₂ and triphenylphosphine. *Organometallics*. 1992;11(9):3009–3013.
- Amatore C., Carre E., Jutand A., M'Barki M.A. Rates and Mechanism of the Formation of Zerovalent Palladium Complexes from Mixtures of Pd(OAc)₂ and Tertiary Phosphines and Their Reactivity in Oxidative Additions. *Organometallics*. 1995;14(4):1818–1826. <https://doi.org/10.1021/om00004a039>

29. Negishi E., Takahashi T., Akiyoshi K. 'Bis(triphenylphosphine)palladium:' its generation, characterization, and reactions. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1986;0(17):1338–1339. <https://doi.org/10.1039/C39860001338>
30. Durakov S.A., Melnikov P.V., Martsinkevich E.M., Smirnova A.A., Shamsiev R.S., Flid V.R. Solvent effect in palladium-catalyzed allylation of norbornadiene. *Russ. Chem. Bull.* 2021;70(1):113–121. <https://doi.org/10.1007/s11172-021-3064-z>
31. Agenet N., Amatore C., Gamez S., Gerardin H., Jutand A., Meyer G., *et al.* Effect of the leaving group and the allylic structure on the kinetics and thermodynamics of the reaction of allylic carboxylates with palladium(0) complexes. *Arkivoc.* 2005;2002(5):92–101. <https://doi.org/10.3998/ark.5550190.0003.511>
32. Yamamoto T., Saito O., Yamamoto A. Oxidative addition of allyl acetate to palladium(0) complexes. *J. Am. Chem. Soc.* 1981;103(18):5600–5602. <https://doi.org/10.1021/ja00408a068>
33. Cristol S.J., Morrill T.C., Sanchez R.A. Bridged Polycyclic Compounds. XLI. The Uncatalyzed Addition of Acetic Acid to Norbornadiene. *J. Org. Chem.* 1966;31(9):2733–2737. <https://doi.org/10.1021/jo01347a003>
34. Durakov S.A., Shamsiev R.S., Flid V.R. The influence of the phosphine ligand nature on palladium catalysts in the norbornadiene allylation with allyl formate. *Russ. Chem. Bull.* 2021;70(7):1290–1296. <https://doi.org/10.1007/s11172-021-3213-4>
35. Durakov S.A., Shamsiev R.S., Flid V.R., Gekhman A.E. Hydride transfer mechanism in the catalytic allylation of norbornadiene with allyl formate. *Russ. Chem. Bull.* 2018;67(12):2234–2240. <https://doi.org/10.1007/s11172-018-2361-7>
36. Durakov S.A., Shamsiev R.S., Flid V.R., Gekhman A.E. Isotope Effect in Catalytic Hydroallylation of Norbornadiene by Allyl Formate. *Kinet. Catal.* 2019;60(3):245–249. <https://doi.org/10.1134/S0023158419030042>
37. Shamsiev R.S., Flid V.R. Interaction of norbornadiene with allyl acetate in the presence of Ni(0) complexes: a DFT modeling. *Russ. Chem. Bull.* 2020;69(4):653–659. <https://doi.org/10.1007/s11172-020-2813-8>
38. Flid V.R., Durakov S.A. New heterogenized catalytic systems in norbornadiene allylation. *Russ. Chem. Bull.* 2018;67(3):469–472. <https://doi.org/10.1007/s11172-018-2094-7>
39. Laikov D.N. Fast evaluation of density functional exchange-correlation terms using the expansion of the electron density in auxiliary basis sets. *Chem. Phys. Lett.* 1997;281(1):151–156. [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(97\)01206-2](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(97)01206-2)
40. Laikov D.N., Ustynyuk Yu.A. PRIRODA-04: a quantum-chemical program suite. New possibilities in the study of molecular systems with the application of parallel computing. *Russ. Chem. Bull.* 2005;54(3):820–826. <https://doi.org/10.1007/s11172-005-0329-x>
41. Riley K.E., Hobza P. Noncovalent interactions in biochemistry. *WIREs Computational Molecular Science.* 2011;1(1):3–17. <https://doi.org/10.1002/wcms.8>
42. Neese F. Software update: the ORCA program system, version 4.0. *WIREs Computational Molecular Science.* 2018;8(1):e1327. <https://doi.org/10.1002/wcms.1327>
43. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.* 1996;77(18):3865–3868. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>
44. Laikov D.N. A new class of atomic basis functions for accurate electronic structure calculations of molecules. *Chem. Phys. Lett.* 2005;416(1):116–120. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2005.09.046>
45. Najibi A., Goerigk L. The Nonlocal Kernel in van der Waals Density Functionals as an Additive Correction: An Extensive Analysis with Special Emphasis on the B97M-V and ω B97M-V Approaches. *J. Chem. Theory Comput.* 2018;14(11):5725–5738. <https://doi.org/10.1021/acs.jctc.8b00842>
46. Pantazis D.A., Chen X.-Y., Landis C.R., Neese F. All-Electron Scalar Relativistic Basis Sets for Third-Row Transition Metal Atoms. *J. Chem. Theory Comput.* 2008;4(6):908–919. <https://doi.org/10.1021/ct800047t>
47. Rolfes J.D., Neese F., Pantazis D.A. All-electron scalar relativistic basis sets for the elements Rb–Xe. *J. Computational Chem.* 2020;41(20):1842–1849. <https://doi.org/10.1002/jcc.26355>
48. Marenich A.V., Cramer C.J., Truhlar D.G. Universal Solvation Model Based on Solute Electron Density and on a Continuum Model of the Solvent Defined by the Bulk Dielectric Constant and Atomic Surface Tensions. *J. Phys. Chem. B.* 2009;113(18):6378–6396. <https://doi.org/10.1021/jp810292n>
49. Egiazaryan K.T., Shamsiev R.S., Flid V.R. Quantum chemical investigation of the oxidative addition reaction of allyl carboxylates to Ni(0) and Pd(0) complexes. *Fine Chem. Tech.* 2019;14(6):56–65. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2019-14-6-56-65>
50. Shamsiev R.S., Egiazaryan K.T., Flid V.R. Modeling of the mechanism of reductive allylation of norbornadiene in the presence of Pd⁰ complexes. *Russ. Chem. Bull.* 2021;70(2):316–322. <https://doi.org/10.1007/s11172-021-3087-5>
51. Simmons E.M., Hartwig J.F. On the interpretation of deuterium kinetic isotope effects in C–H bond functionalizations by transition-metal complexes. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2012;51(13):3066–3072. <https://doi.org/10.1002/anie.201107334>
52. Shamsiev R.S., Egiazaryan K.T., Flid V.R. Allylation of norbornadiene in the presence of Pd⁰ phosphine complexes: a DFT modeling. *Russ. Chem. Bull.* 2022;71(5):905–914. <https://doi.org/10.1007/s11172-022-3489-z>
53. Egiazaryan K.T., Shamsiev R.S., Flid V.R. Enantioselectivity of norbornadiene allylation in the presence of Pd phosphine complexes: a quantum chemical prediction. *Russ. Chem. Bull.* 2023;72(4):838–846. <https://doi.org/10.1007/s11172-023-3847-2>

Об авторах:

Дураков Сергей Алексеевич, к.х.н., доцент кафедры аналитической химии им. И.П. Алимарина, старший научный сотрудник кафедры физической химии им. Я.К. Сыркина Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86). E-mail: s.a.durakov@mail.ru. Scopus Author ID 57194217518, ResearcherID AAS-6578-2020, SPIN-код РИНЦ 9420-3916, <https://orcid.org/0000-0003-4842-3283>

Егиазарян Карен Тигранович, аспирант кафедры физической химии им. Я.К. Сыркина Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86). E-mail: mscubas369@gmail.com. Scopus Author ID 57222128479, SPIN-код РИНЦ 7855-7507, <https://orcid.org/0000-0002-7942-4011>

Шамсиев Равшан Сабитович, д.х.н., профессор кафедры физической химии им. Я.К. Сыркина Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86). E-mail: shamsiev.r@gmail.com. Scopus Author ID 6506076152, ResearcherID L-4526-2016, SPIN-код РИНЦ 1741-4076, <https://orcid.org/0000-0002-0473-770X>

Виталий Рафаилович Флид, д.х.н., профессор, заведующий кафедрой физической химии им. Я.К. Сыркина Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86). E-mail: vitaly-flid@yandex.ru. Scopus Author ID 6602997346, ResearcherID H-1781-2017, SPIN-код РИНЦ 8790-3380, <https://orcid.org/0000-0001-6559-5648>

About the authors:

Sergey A. Durakov, Cand. Sci. (Chem.), Associate Professor, Department of Analytical Chemistry and Senior Researcher, Department of Physical Chemistry, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow, 119571, Russia). E-mail: s.a.durakov@mail.ru. Scopus Author ID 57194217518, ResearcherID AAS-6578-2020, RSCI SPIN-code 9420-3916, <https://orcid.org/0000-0003-4842-3283>

Karen T. Egiazaryan, Postgraduate Student, Department of Physical Chemistry, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow, 119571, Russia). E-mail: mscubas369@gmail.com. Scopus Author ID 57222128479, SPIN-код РИНЦ 7855-7507, <https://orcid.org/0000-0002-7942-4011>

Ravshan S. Shamsiev, Dr. Sci. (Chem.), Professor of the Department of Physical Chemistry, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow, 119571, Russia). E-mail: shamsiev.r@gmail.com. Scopus Author ID 6506076152, ResearcherID L-4526-2016, SPIN-код РИНЦ 1741-4076, <https://orcid.org/0000-0002-0473-770X>

Vitaly R. Flid, Dr. Sci. (Chem.), Professor, Head of the Department of Physical Chemistry, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow, 119571, Russia). E-mail: vitaly-flid@yandex.ru. Scopus Author ID 6602997346, ResearcherID H-1781-2017, RSCI SPIN-code 8790-3380, <https://orcid.org/0000-0001-6559-5648>

Поступила: 25.06.2023; получена после доработки: 07.07.2023; принята к опубликованию: 11.08.2023.

The article was submitted: June 25, 2023; approved after reviewing: July 07, 2023; accepted for publication: August 11, 2023.

**ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ПРЕПАРАТОВ
И БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ СОЕДИНЕНИЙ**
**CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF MEDICINAL COMPOUNDS
AND BIOLOGICALLY ACTIVE SUBSTANCES**

ISSN 2410-6593 (Print), ISSN 2686-7575 (Online)

<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2023-18-4-381-391>



УДК 547.464.7

НАУЧНАЯ СТАТЬЯ

**Синтез и биологическая активность производных
5-ацетил- и 5-оксиалкил-1,3-диоксанов**

**А.И. Мусин¹, Ю.Г. Борисова^{1,✉}, Ш.Ш. Джумаев¹, Н.С. Хуснутдинова^{1,2},
Г.З. Раскильдина¹, Р.М. Султанова¹, С.С. Злотский¹**

¹Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа, 450064 Россия

²Башкирский государственный медицинский университет, Уфа, 450008 Россия

✉ Автор для переписки, e-mail: yulianna_borisova@mail.ru

Аннотация

Цели. Синтезировать производные 5-ацетил- и 5-оксиалкил-1,3-диоксанов и оценить их влияние на агрегацию тромбоцитов и плазменное звено гемостаза.

Методы. Для определения качественного и количественного состава реакционных масс были использованы газовая хроматография, хромато-масс-спектрометрия и спектроскопия ядерного магнитного резонанса ¹H и ¹³C.

Результаты. В условиях термического нагрева получены производные 5-ацетил- и 5-оксиалкил-1,3-диоксанов, произведена оценка их влияния на агрегацию тромбоцитов и плазменное звено гемостаза.

Выводы. С высокими выходами синтезированы производные 5-ацетил- и 5-оксиалкил-1,3-диоксанов, установлено их влияние на агрегацию тромбоцитов и плазменное звено гемостаза.

Ключевые слова: 5-ацетил-1,3-диоксан, алкилирование, простые эфиры, изониазид, 2,4-динитрофенил-гидразин

Для цитирования: Мусин А.И., Борисова Ю.Г., Джумаев Ш.Ш., Хуснутдинова Н.С., Раскильдина Г.З., Султанова Р.М., Злотский С.С. Синтез и биологическая активность производных 5-ацетил- и 5-оксиалкил-1,3-диоксанов. Тонкие химические технологии. 2023;18(4):381–391. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2023-18-4-381-391>

RESEARCH ARTICLE

Synthesis and biological activity of 5-acetyl- and 5-hydroxyalkyl-1,3-dioxane derivatives

Airat I. Musin¹, Yulianna G. Borisova^{1,✉}, Shakhobiddin Sh. Dzhumaev¹, Nailya S. Khusnutdinova^{1,2}, Gul'nara Z. Raskil'dina¹, Rimma M. Sultanova¹, Semen S. Zlotskii¹

¹Ufa State Petroleum Technological University, Ufa, 450064 Russia

²Bashkir State Medical University, Ufa, 450008 Russia

✉Corresponding author, e-mail: yulianna_borisova@mail.ru

Abstract

Objectives. To synthesize derivatives of 5-acetyl- and 5-hydroxyalkyl-1,3-dioxanes and evaluate their effect on platelet aggregation and plasma hemostasis.

Methods. To determine the qualitative and quantitative composition of the reaction masses, gas chromatography-, chromat mass spectrometry-, and ¹H and ¹³C nuclear magnetic resonance spectrometry methods were used.

Results. Derivatives of 5-acetyl- and 5-hydroxyalkyl-1,3-dioxanes were obtained under thermal heating conditions in order to evaluate their effect on platelet aggregation and plasma hemostasis.

Conclusions. Derivatives of 5-acetyl- and 5-hydroxyalkyl-1,3-dioxanes were synthesized in high yields. Their effect on platelet aggregation and plasma hemostasis was established.

Keywords: 5-acetyl-1,3-dioxane, alkylation, ethers, isoniazid, 2,4-dinitrophenyl hydrazine

For citation: Musin A.I., Borisova Yu.G., Dzhumaev Sh.Sh., Khusnutdinova N.S., Raskil'dina G.Z., Sultanova R.M., Zlotskii S.S. Synthesis and biological activity of 5-acetyl- and 5-hydroxyalkyl-1,3-dioxane derivatives. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2023;18(4):381–391 (Russ., Eng.). <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2023-18-4-381-391>

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что замещенные циклические ацетали и их аналоги обладают широким спектром биологической активности [1–5]. Так, 5-оксимети-1,3-диоксаны, полученные на основе промышленных 1,1,1-триоксиметилалканов, и их производные проявляют гербицидную, антикоагуляционную и другие активности [6–11].

Ранее нами было показано, что доступные 5-ацил-1,3-диоксаны могут быть восстановлены до соответствующих вторичных спиртов на металлосодержащих катализаторах [12]. Этот подход и высокоэффективный гетерогенный катализатор Pd/Al₂O₃ (0.25% Pd, температура гидрирования 40–90 °С) были исследованы на кафедре физической химии им. Я.К. Сыркина РТУ МИРЭА научной группой В.Р. Флида [13].

В этой связи, синтез новых реагентов класса циклических ацеталей на основе доступных продуктов нефтехимии представляется важным и перспективным.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Анализ реакционных масс соединений осуществляли на аппаратно-программном комплексе «Хроматэк-Кристалл 5000М» (ЗАО СКБ «Хроматэк», Россия) с установленной базой NIST MS Search 2020 (National Institute of Standards and Technology, США). Условия анализа: капиллярная кварцевая колонка CR-5ms (ЗАО СКБ «Хроматэк», Россия) длиной 30 м с диаметром 0.25 мм и толщиной фазы 0.25 мкм. Длительность анализа – 20 мин, температура источника ионов – 260 °С, температура переходной линии – 300 °С, давление – 37–43 мТорр,

газ-носитель – гелий, скорость нагрева – 20 °С/мин). Для получения масс-спектров соединений использовали метод ионизации электронным ударом с энергией ионизации 70 эВ, диапазон сканирования – 30–300 Да. Спектры ядерного магнитного резонанса (ЯМР) ^1H и ^{13}C регистрировали на спектрометре «Bruker AM-500» (Bruker Corporation, США) с рабочими частотами 500 и 125 МГц соответственно; растворитель – CDCl_3 . Химические сдвиги приведены по шкале δ (м.д.) относительно тетраметилсилана как внутреннего стандарта. Константы спин-спинового взаимодействия (J) приведены в Гц.

Соединения **1a** и **1b** были получены по методике [14]. Физико-химические характеристики соответствуют ранее представленным в работе [14].

Соединения **3a** и **3b** были получены согласно методикам [15, 16].

N-[1-(5-изопропил-1,3-диоксан-5-ил)этил-иден]бензогидразон (3a). Порошок белого цвета. $T_{\text{пл.}} = 138\text{--}140$ °С. Выход 90%. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д.): 1.13 (т., 6H, 2 CH_3 , $J = 8.8$ Гц), 2.13 (с., 3H, CH_3), 2.65 (кв., 1H, CH, $J = 7.03$, 14.0 Гц), 3.51 (д., 2H, CH_a , $J = 12$ Гц), 4.35 (д., 2H, CH_b , $J = 11.52$ Гц), 4.47 (д., 1H, CH, $J = 6.11$ Гц), 4.90 (д., 1H, CH, $J = 6.05$ Гц), 7.50–9.00 (5H, Ph-). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , δ , м.д.): 17.93 (CH_3), 17.95 (CH_3), 31.29 (CH), 42.39 (CH_3), 72.95 (2 CH_2), 94.16 (CH_2), 120.91–150.45 (Ph-), 162.37 (N=C).

1-(5-изопропил-1,3-диоксан-5-ил)-этанон(2,4-динитрофенил)(метил)гидразон (3b). Порошок светло-желтого цвета. $T_{\text{пл.}} = 138\text{--}140$ °С. Выход 88%. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д.): 1.43 (т., 6H, 2 CH_3 , $J = 7.3$ Гц), 2.13 (с., 3H, CH_3), 2.51 (кв., 1H, CH, $J = 7.06$, 13.8 Гц), 3.88 (д., 2H, CH_a , $J = 12$ Гц), 4.24 (д., 1H, CH_b , $J = 11.88$ Гц), 4.47 (д., 1H, CH, $J = 6.02$ Гц), 4.90 (д., 1H, CH, $J = 6.01$ Гц), 7.50–9.00 (5H, Ph-). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , δ , м.д.): 19.68 (CH_3), 19.87 (CH_3), 31.22 (CH), 42.23 (CH_3), 73.63 (2 CH_2), 94.24 (CH_2), 120.91–145.28 (Ph-), 162.39 (N=C).

Базовая методика деацетализации представлена в работе [17].

3,3-бис-(гидроксиметил)-4-метилпентан-2-он (3в). Бесцветная жидкость. Выход 89%. $T_{\text{кип.}} = 108\text{--}110$ °С (2 мм рт. ст.). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д.): 1.02 (т., 6H, 2 CH_3 , $J = 7.1$ Гц), 1.88 (кв., 1H, CH, $J = 7.01$, 13.2 Гц), 2.23 (с., 3H, CH_3), 3.96 (д., 2H, CH_a , $J = 10.55$ Гц), 4.02 (д., 1H, CH_b , $J = 10.43$ Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , δ , м.д.): 19.69 (CH_3), 19.88 (CH_3), 22.51 (CH_3), 30.83 (CH), 63.49 (2 CH_2), 207.23 (C=O).

Масс-спектр m/z , ($I_{\text{отн.}}$, %): (159)/(14), (145)/(60), (99)/(76), (41)/(100).

Базовая методика ацилирования представлена в работе [18].

1-(5-изопропил-1,3-диоксан-5-ил)этилхлор-ацетат (7a). Бесцветная вязкая жидкость. Выход 90%. $T_{\text{кип.}} = 125\text{--}127$ °С (5 мм рт. ст.). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д.): 0.95 (т., 6H, 2 CH_3 , $J = 7.75$ Гц), 1.35 (т., 3H, CH_3 , $J = 7.01$ Гц), 1.88–1.98 (м., 1H, CH), 3.66 (д., 2H, CH_a , $J = 11$ Гц), 3.99 (д., 2H, CH_b , $J = 11$ Гц), 4.05 (с., 2H, CH_2), 4.15 (д., 1H, CH, $J = 6$ Гц), 4.66 (д., 1H, CH, $J = 6$ Гц), 4.92 (д., 1H, CH, $J = 6$ Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , δ , м.д.): 15.94 (CH_3), 21.49 (CH_3), 21.68 (CH_3), 29.69 (CH), 40.77 (CH_2), 68.21 (2 CH_2), 71.26 (CH), 93.87 (CH_2), 166.94 (C=O).

Масс-спектр m/z , ($I_{\text{отн.}}$, %): (251/253)/(5/2), (99)/(30), (87)/(100), (43)/(60).

Бис-[1-(5-изопропил-1,3-диоксан-5-ил)этил]-терефталат (7b). Бесцветная вязкая жидкость. Выход 70%. $T_{\text{кип.}} = 131\text{--}133$ °С (1 мм рт. ст.). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д.): 0.99 (т., 12H, 4 CH_3 , $J = 11.67$ Гц), 1.23 (т., 6H, 2 CH_3 , $J = 10$ Гц), 1.73–1.84 (м., 2H, 2 CH), 3.74 (д., 4H, 4 CH_a , $J = 11.3$ Гц), 3.99 (д., 4H, 4 CH_b , $J = 11.04$ Гц), 4.43 (д., 2H, 2 CH, $J = 6$ Гц), 4.59 (д., 2H, 2 CH, $J = 6$ Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , δ , м.д.): 14.12 (2 CH_3), 21.42 (2 CH_3), 21.47 (2 CH_3), 31.66 (CH), 68.91 (4 CH_2), 71.23 (2 CH), 92.99 (2 CH_2), 121.49–153.41 (Ph-), 171.03 (C=O).

Масс-спектр m/z , ($I_{\text{отн.}}$, %): (487/1), (335)/(20), (87)/(100), (77)/(50), (51)/(10).

Базовая методика алкилирования представлена в работе [18].

5-[1-(аллилокси)этил]-5-изопропил-1,3-диоксан (8a). Бесцветная вязкая жидкость. Выход 98%. $T_{\text{кип.}} = 131\text{--}133$ °С (1 мм рт. ст.). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д.): 0.98 (т., 6H, 2 CH_3 , $J = 7$ Гц), 1.35 (д., 3H, CH_3 , $J = 7$ Гц), 1.82–1.93 (м., 1H, CH), 3.28 (д., 1H, CH, $J = 7$ Гц), 3.74 (д., 2H, CH_a , $J = 10.2$ Гц), 3.83 (д., 2H, CH_b , $J = 11$ Гц), 3.94 (д., 1H, CH, $J = 7$ Гц), 4.04 (д., 1H, CH, $J = 7.4$ Гц), 4.63 (д., 1H, CH, $J = 6$ Гц), 4.88 (д., 1H, CH, $J = 6$ Гц), 5.74 (д., 1H, CH, $J = 10.2$ Гц), 5.81 (д., 1H, CH, $J = 7$ Гц), 5.83–5.91 (м., 1H, CH). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , δ , м.д.): 15.92 (CH_3), 21.42 (CH_3), 21.46 (CH_3), 29.67 (CH), 68.27 (2 CH_2), 71.44 (CH), 73.39 (CH_2), 93.89 (CH_2), 113.99 (CH_2), 136.73 (CH).

Масс-спектр m/z , ($I_{\text{отн.}}$, %): (213/1), (186)/(30), (157)/(80), (87)/(100), (41)/(40).

5-[1-(бензилокси)этил]-5-изопропил-1,3-диоксан (8b). Бесцветная жидкость. Выход 83%. $T_{\text{кип.}} = 122\text{--}123$ °С (1 мм рт. ст.). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д.): 0.97 (т., 6H, 2 CH_3 , $J = 7.8$ Гц),

1.30 (д., 3H, CH₃, $J = 8$ Гц), 1.76–1.83 (м., 1H, CH), 3.05 (д., 1H, CH, $J = 10$ Гц), 3.59 (д., 2H, CH₂, $J = 10$ Гц), 3.74 (д., 2H, CH₂, $J = 11$ Гц), 4.75 (с., 2H, CH₂), 4.89 (д., 1H, CH, $J = 6$ Гц), 4.95 (д., 1H, CH, $J = 6$ Гц), 7.05–7.94 (Ph-). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃, δ, м.д.): 15.87 (CH₃), 21.39 (CH₃), 21.41 (CH₃), 29.49 (CH), 68.22 (2 CH₂), 71.41 (CH₂), 72.31 (CH), 92.05 (CH₂), 126.99–139.93 (Ph-).

Масс-спектр m/z , ($I_{\text{отн.}}$, %): (263/1), (187)/(50), (91)/(30), (87)/(100), (77)/(60), (51)/(30).

Базовая методика конденсации с фенилизонантом представлена в работе [18].

1-(5-изопропил-1,3-диоксан-5-ил)этилкарбамат (5a). Порошок белого цвета. Выход 92%. $T_{\text{пл.}} = 101\text{--}103$ °С. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, δ, м.д.): 0.90 (т., 6H, 2 CH₃, $J = 8$ Гц), 1.17 (д., 3H, CH₃, $J = 8$ Гц), 1.73–1.86 (м., 1H, CH), 3.67 (д., 2H, CH₂, $J = 11$ Гц), 3.78 (д., 2H, CH₂, $J = 11$ Гц), 4.01 (д., 1H, CH, $J = 8$ Гц), 4.93 (д., 1H, CH, $J = 6.3$ Гц), 4.96 (д., 1H, CH, $J = 6.6$ Гц), 7.05–7.92 (Ph-). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃, δ, м.д.): 15.77 (CH₃), 21.41 (CH₃), 21.44 (CH₃), 29.41 (CH), 68.12 (2 CH₂), 75.33 (CH), 91.09 (CH₂), 127.92–138.91 (Ph-), 163.66 (C=O).

Методика конденсации спирта **16** с винилэтиловым эфиром **10** представлена в работе [19].

5-[1-(1-диэтокси)этил-5-изопропил-1,3-диоксан (11a). Бесцветная жидкость. Выход 65%. $T_{\text{кип.}} = 134\text{--}135$ °С (2 мм рт. ст.). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, δ, м.д.): 0.96 (т., 6H, 2 CH₃, $J = 8$ Гц), 1.01 (т., 3H, CH₃, $J = 9$ Гц), 1.12 (с., 3H, CH₃), 1.28 (т., 3H, CH₃, $J = 8.1$ Гц), 1.62–1.73 (м., 1H, CH), 3.63 (д., 1H, CH, $J = 9.1$ Гц), 3.69 (д., 2H, CH₂, $J = 11.7$ Гц), 3.92 (д., 2H, CH₂, $J = 11.5$ Гц), 4.02 (д., 1H, CH, $J = 9.2$ Гц), 4.12 (д., 1H, CH, $J = 6.4$ Гц), 4.23 (д., 1H, CH, $J = 6.3$ Гц). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃, δ, м.д.): 15.18 (CH₃), 17.73 (CH₃), 20.99 (CH₃), 21.44 (CH₃), 29.32 (CH), 64.55 (CH₂), 68.37 (2 CH₂), 76.31 (CH), 93.21 (CH₂), 99.21 (CH).

5,5-[этан-1,1-диилбис(оксиэтан-1,1-диил)]-бис-(5-изопропил-1,3-диоксан) (11b). Бесцветная жидкость. Выход 65%. $T_{\text{кип.}} = 154\text{--}156$ °С (1 мм рт. ст.). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, δ, м.д.): 0.96 (т., 12H, 6 CH₃, $J = 8.1$ Гц), 1.01 (т., 6H, 2 CH₃, $J = 9.5$ Гц), 1.18 (т., 3H, CH₃, $J = 8.9$ Гц), 1.71–1.81 (м., 2H, 2 CH), 3.69 (д., 2H, 2 CH, $J = 9.1$ Гц), 3.78 (д., 2H, CH₂, $J = 11$ Гц), 3.83 (д., 2H, CH₂, $J = 11$ Гц), 4.28 (д., 2H, 2 CH, $J = 8$ Гц), 4.32 (д., 2H, 2 CH, $J = 6.4$ Гц). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃, δ, м.д.): 15.54 (CH₃), 17.33 (CH₃), 20.92 (CH₃), 21.31 (CH₃), 29.49 (CH), 64.23 (CH₂), 68.85 (2 CH₂), 76.98 (CH), 93.96 (CH₂), 99.21 (CH).

Методика проведения биологического эксперимента

Базовая методика определения антикоагуляционной и агрегационной активности представлена в работе [19].

Оптические измерения. Результаты регистрировались по оптической плотности с расчетом гемолиза по формуле: % гемолиза = $((E_{\text{оп}} - E_{\text{к}})/E_{100}) \times 100$, где $E_{\text{оп}}$ – оптическая плотность опытной пробы; $E_{\text{к}}$ – оптическая плотность контрольной пробы; E_{100} – оптическая плотность воды со взвесью эритроцитов со 100%-ным гемолизом (оптическая плотность: 0.8–1.0).

Статистическая обработка. Проверку на нормальность распределения фактических данных выполняли с помощью критерия Шапиро–Уилка. Дисперсионный анализ проводили с помощью критерия Краскела–Уоллиса. Критический уровень значимости p для статистических критериев принимали равным 0.05.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Ранее нами было показано [12], что конденсация метилизобутилкетона с параформом приводит с высоким выходом к кетону **1a**. Гидрирование **1a** в гомо- и гетерогенных условиях позволяет перейти к циклическому спирту **16** [12]. Продолжая эти исследования, мы получили некоторые производные кетона **1a** и спирта **16**, а также определили оценку их влияния на агрегацию тромбоцитов и плазменное звено гемостаза.

Разрушением цикла в соединении **1a** при кипячении в 2%-ной серной кислоте получен кетодиол **3в** с выходом 60%. Конденсацией кетона **1a** с соединениями, содержащими первичную аминогруппу – изониазидом **2a** и 2,4-динитрофенилгидразином **2б**, с количественными выходами получены основания Шиффа **3a** и **3б** (рис. 1).

Этерификация вторичного спирта **16** моно- **6a** и ди- **6б** хлорангидридами позволила получить соответствующие сложные моно- **7a** и ди- **7б** эфиры (рис. 2).

Простые эфиры **9a** и **9б** были получены алкилированием спирта **16** аллил- **8a** и бензил- **8б** бромидами (выход соответствующих производных 70–90%).

Присоединение к винилэтиловому эфиру **10** 1-(5-изопропил-1,3-диоксан-5-ил)этанола **16** позволило получить смесь моно- **11a** и ди- **11б** ацеталей (табл. 1).

При 10-и кратном избытке спирта **16** наблюдается практически полное замещение этокси-группы, и выход симметричного ацетала **11б** составляет более 70%. При недостатке спирта основным

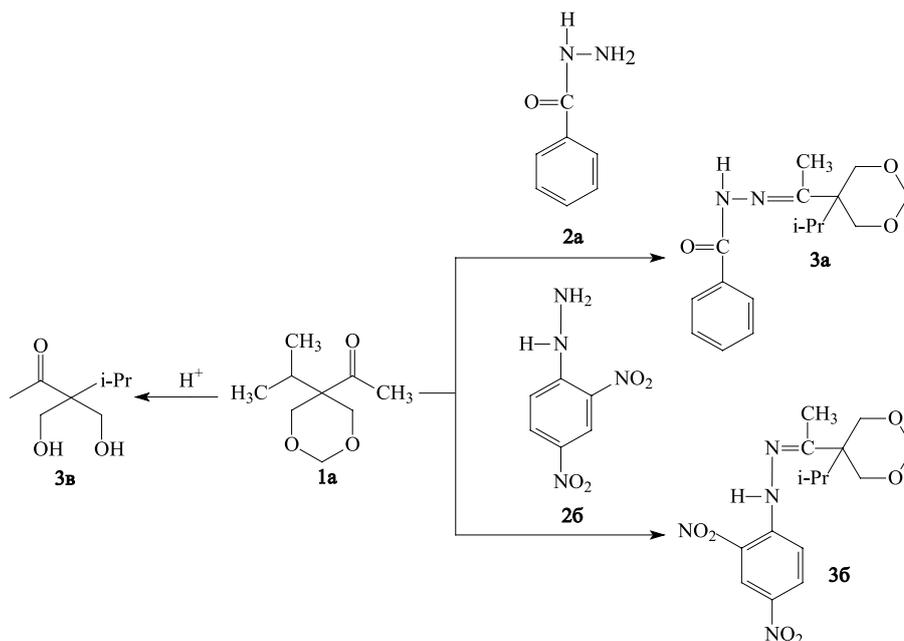


Рис. 1. Схема реакции 1-(5-изопропил-1,3-диоксан-5-ил)этанона **1a**.
 Fig. 1. Scheme of reactions of 1-(5-isopropyl-1,3-dioxan-5-yl)ethanone **1a**.

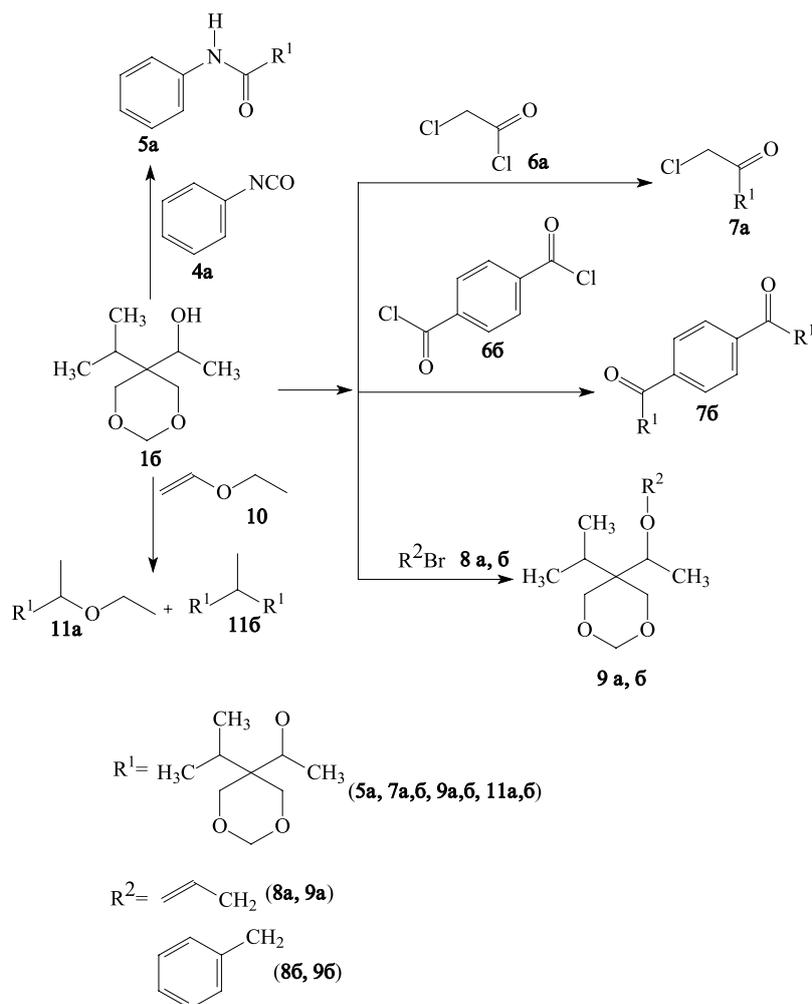


Рис. 2. Схема реакции 1-(5-изопропил-1,3-диоксан-5-ил)этанола **1b**.
 Fig. 2. Scheme of reactions of 1-(5-isopropyl-1,3-dioxan-5-yl)ethanol **1b**.

Таблица 1. Влияние мольного соотношения эфир : спирт на выход продуктов реакции (0.5 мас. % КУ-2-8, 0–5 °С, 3 ч)
Table 1. Effect of the ether : alcohol molar ratio on the yield of reaction products (0.5 wt % KU-2-8, 0–5 °C, 3 h)

Мольное соотношение эфир : спирт Ether : alcohol mole ratio	Выход ацеталей, % Yield of acetals, %
10 : 16 = 1 : 10 10 : 1b = 1 : 10	11a = 12%, 11b = 72% 11a = 12%, 11b = 72%
10 : 16 = 10 : 1 10 : 1b = 10 : 1	11a = 70%, 11b = 15% 11a = 70%, 11b = 15%
10 : 16 = 1 : 1 10 : 1b = 1 : 1	11a = 30%, 11b = 65% 11a = 30%, 11b = 65%

продуктом является несимметричный ацеталь **11a**, его выход в 4–5 раз превосходит выход ацетала **11b**. Эквимолярное соотношение реагентов эфир : спирт приводит к смеси несимметричного и симметричного ацетала **11a** и **11b**, причем последние доминируют.

Представляло интерес определить влияние синтезированных соединений на антикоагуляционную и антиагрегационную активности *in vitro* по методике, представленной в рекомендации [20].

Показатели влияния соединений на систему гемостаза в условиях *in vitro* представлены в табл. 2.

Сложный эфир **7a** проявил антиагрегационную активность, превосходящую значения ацетилсалициловой кислоты (табл. 2). При этом, **7a** значительно пролонгировало латентный период, удлиняя реакцию высвобождения тромбоцитов относительно контроля. Следует отметить, что соединения **1a** и **1b** также сокращают скорость агрегации тромбоцитов, однако по уровню антиагрегационной

Таблица 2. Влияние впервые синтезированных соединений и препаратов сравнения на показатели агрегации тромбоцитов, Ме (0.25–0.75)
Table 2. Effect of newly synthesized compounds and reference drugs on platelet aggregation, Me (0.25–0.75)

Соединение Compound	Латентный период, % к контролю Latent period, % to control	Максимальная амплитуда, % к контролю Maximum amplitude, % to control	Скорость агрегации, % к контролю Aggregation rate, % to control	Время достижения максимальной амплитуды, % к контролю Time to reach maximum amplitude, % to control
1a 1a	+4.7 (3.8–5.8)††, #	–6.3 (5.2–7.4)*, ††, ###	–3.2 (2.6–4.1)††, #	+11.5 (10.3–12.4)*, †
1b 1b	+15.1 (13.4–16.5)*, †, ###	–3.4 (2.3–5.6)††, #	–11.4 (9.6–12.5)*, ††	–17.4 (15.7–18.6)*, ††, ###
7a 7a	–2.3 (0.5–3.1)††	–1.2 (0.6–1.8)††, #	–3.9 (1.4–5.2)††, ###	–8.1 (5.8–9.1)*, ††, ###
7b 7b	+14.7 (14.3–18.1)*, †, ###	–19.4 (16.5–20.2)**, ††, #	–13.6 (12.8–17.4)*, †, #	–23.0 (22.6–27.8)**, ††, ###
Ацетилсалициловая кислота Acetylsalicylic acid	–2.1 (1.1–2.6)††	–13.7 (10.8–16.4)*, ††	–10.5 (7.6–12.3)*, ††	+10.5 (8.7–13.4)*, ††
Пентоксифиллин Pentoxifylline	+32.4 (28.7–35.6)**, ###	–48.4 (42.7–56.5)**, ###	–34.9 (28.7–39.6)**	+32.1 (27.6–36.4)**, #

Примечание: * $p \leq 0.05$, ** $p \leq 0.001$ в сравнении с контролем; † $p \leq 0.05$, †† $p \leq 0.001$ в сравнении с пентоксифиллином; # $p \leq 0.05$, ## $p \leq 0.001$ в сравнении с ацетилсалициловой кислотой, $n = 6$.

Note: * $p \leq 0.05$; ** $p \leq 0.001$ in comparison with the control; † $p \leq 0.05$, †† $p \leq 0.001$ in comparison with pentoxifylline; # $p \leq 0.05$, ## $p \leq 0.001$ in comparison with acetylsalicylic acid, $n = 6$.

Таблица 3. Влияние впервые синтезированных соединений и препарата сравнения на показатели плазменного звена гемостаза, Ме (0.25–0.75)**Table 3.** Influence of the newly synthesized compounds and the reference drug on the parameters of the plasma hemostasis link, Me (0.25–0.75)

Соединение Compound	Удлинение активированного парциального тромбопластинового времени, % к контролю Elongation of activated partial thromboplastin time, % to control	Удлинение протромбинового времени, % к контролю Elongation of prothrombin time, % to control	Изменение концентрации фибриногена, г/л Change in fibrinogen concentration, g/L
1a 1a	+ 10.2 (9.4–11.4)	0.0 (0.0–0.0)	0.0 (0.0–0.0)
1б 1b	+ 11.7 (9.2–12.3)	0.0 (0.0–0.0)	0.0 (0.0–0.0)
7a 7a	+ 9.3 (8.1–11.9)	0.0 (0.0–0.0)	0.0 (0.0–0.0)
7б 7b	+ 12.4 (9.5–12.9)	0.0 (0.0–0.0)	0.0 (0.0–0.0)
Гепарин натрия Sodium heparin	20.3 (19.7–21.4)	0.0 (0.0–0.0)	0.0 (0.0–0.0)

Примечание: † $p > 0.05$ в сравнении с контролем; соединения в сравнении с гепарином натрия при $p \leq 0.05$, $n = 6$.

Note: † $p > 0.05$ in comparison with the control; compounds versus sodium heparin at $p \leq 0.05$, $n = 6$.

активности они уступают ацетилсалициловой кислоте и значения их антиагрегационной активности находятся в диапазоне 3.4–10.4%. Среди изученных производных данного ряда не выявлены соединения с проагрегантным эффектом.

Все соединения вызывали гипокоагуляцию, повышая активированное парциальное тромбопластиновое время (АПТВ) на 6.2–12.4% по сравнению с контролем (табл. 3), и не влияли на концентрацию фибриногена и протромбиновое время. Выраженность эффекта изученных соединений значительно уступала эффекту гепарина, увеличивающего АПТВ на 20.3%.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В условиях термического нагрева получены производные 5-ацетил- и 5-оксиалкил-1,3-диоксанов и изучена их антиагрегационная и антикоагуляционная активность. Найдено, что среди синтезируемого ряда соединений сложный эфир монохлоруксусной кислоты оказывает максимальное воздействие на агрегацию тромбоцитов и плазменное звено гемостаза.

Благодарности

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России в сфере научной деятельности, номер для публикаций FEUR – 2022-0007 «Нефтехимические

реагенты, масла и материалы для теплоэнергетики». Авторы выражают благодарность коллективу кафедры физической химии им. Я.К. Сыркина РТУ МИРЭА за научно-техническую поддержку, внимание и участие в обсуждении результатов; д.м.н., зав. каф. фармакологии с курсом клинической фармакологии А.В. Самородову и д.ф.н., зав. кафедрой общей химии С.А. Мецержаковой за консультации по вопросам оценки биологических исследований (ФГБОУ ВО БГМУ МИНЗДРАВА России).

Acknowledgments

The work was conducted within the framework of the state task of the Ministry of Education and Science of the Russian Federation in the field of scientific activity, publication number FEUR — 2022–0007 “Petrochemical reagents, oils and materials for thermal power engineering.” The authors thank the staff of the Ya.K. Syrkin Department of Physical Chemistry, RTU MIREA, for scientific and technical support, attention, and participation in the discussion of the results; Dr. Sci. (Med.) A.V. Samorodov, Head of the Department of Pharmacology with the course of clinical pharmacology, and Dr. Sci. (Phys.) S.A. Meshcheryakova, Head of the Department of General Chemistry, for advice on the evaluation of biological studies (Bashkir State Medical University, Ministry of Health of the Russian Federation).

Вклад авторов

А.И. Мусин – проведение исследований;
Г.З. Раскильдина – обзор публикаций по теме статьи;
Ш.Ш. Джумаев – проведение исследований;
Н.С. Хуснутдинова – обработка результатов биологических исследований;

Ю.Г. Борисова – сбор и обработка материала, написание текста статьи;

Р.М. Султанова – консультации по вопросам планирования;

С.С. Злотский – разработка концепции научной работы, критический пересмотр с внесением ценного интеллектуального содержания.

Authors' contributions

A.I. Musin – conducting research;

G.Z. Raskil'dina – literature review on the topic of the article;

Sh. Sh. Dzhumaev – conducting research;

N.S. Khusnutdinova – processing of biological research results;

Yu.G. Borisova – collection and processing of the material and writing the text of the article;

R.M. Sultanova – consultations on planning;

S.S. Zlotskii – development of the concept of scientific work, critical revision with the introduction of valuable intellectual content.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

The authors declare no conflicts of interest.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Кузьмина У.Ш., Раскильдина Г.З., Ишметова Д.В., Сахабутдинова Г.Н., Джумаев Ш.Ш., Борисова Ю.Г., Вахитова Ю.В., Злотский С.С. Цитотоксическая активность гетероциклических соединений, содержащих *gem*-дихлорциклопропановый и/или 1,3-диоксациклоалкановый фрагменты, в отношении клеток линии SH-SY5Y. *Химико-фармацевтический журнал*. 2021;55(12):27–32. <https://doi.org/10.30906/0023-1134-2021-55-12-27-32>
- Campos J., Saniger E., Marchal J., Aiello S., Suarez I., Boulaiz H., Espinosa A. New medium oxacyclic O-, N-acetals and related open analogues: biological activities. *Curr. Med. Chem.* 2005;12(12):1423–1438. <http://doi.org/10.2174/0929867054020927>
- El Maatougui A., Azuaje J., Coelho A., Cano E., Yanez M., Lopez C. Discovery and preliminary SAR of 5-arylidene-2,2-dimethyl-1,3-dioxane-4,6-diones as platelet aggregation inhibitors. *Comb. Chem. High Throughput Screen.* 2012;15(7):551–554. <http://doi.org/10.2174/138620712801619122>
- Franchini S., Bencheva L.I., Battisti U.M., Tait A., Sorbi C., Fossa P., Brasili L. Synthesis and biological evaluation of 1,3-dioxolane-based 5-HT_{1A} receptor agonists for CNS disorders and neuropathic pain. *Future Med. Chem.* 2018;10(18):2137–2154. <https://doi.org/10.4155/fmc-2018-0107>
- Zhang Q., Cao R., Liu A., Lei S., Li Y., Yang J., Xiao J. Design, synthesis and evaluation of 2,2-dimethyl-1,3-dioxolane derivatives as human rhinovirus 3C protease inhibitors. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 2017;27(17):4061–4065. <https://doi.org/10.1016/j.bmcl.2017.07.049>
- Раскильдина Г.З., Борисова Ю.Г., Нурланова С.Н., Баширов И.И., Фахрегдинова А.К., Пурыгин П.П., Злотский С.С., Зарубин Ю.П. Антикоагуляционная и антиагрегационная активности ряда замещенных *gem*-дихлорциклопропанов и 1,3-диоксациклоалканов. *Бутлеровские сообщения*. 2022;70(5):86–91.

REFERENCES

- Kuz'mina U.S., Raskil'dina G.Z., Ishmetova D.V., *et al.* Cytotoxic activity against SH-SY5Y neuroblastoma cells of heterocyclic compounds containing *gem*-dichlorocyclopropane and/or 1,3-dioxacycloalkane fragments. *Pharm. Chem. J.* 2022;55(12):1293–1298. <https://doi.org/10.1007/s11094-022-02574-6>
[Original Russian Text: Kuz'mina U.S., Raskil'dina G.Z., Ishmetova D.V., *et al.* Cytotoxic activity against SH-SY5Y neuroblastoma cells of heterocyclic compounds containing *gem*-dichlorocyclopropane and/or 1,3-dioxacycloalkane fragments. *Khimiko-Farmatsevticheskii Zhurnal*. 2021;55(12):27–32 (in Russ.). <https://doi.org/10.30906/0023-1134-2021-55-12-27-32>]
- Campos J., Saniger E., Marchal J., Aiello S., Suarez I., Boulaiz H., Espinosa A. New medium oxacyclic O-, N-acetals and related open analogues: biological activities. *Curr. Med. Chem.* 2005;12(12):1423–1438. <http://doi.org/10.2174/0929867054020927>
- El Maatougui A., Azuaje J., Coelho A., Cano E., Yanez M., Lopez C. Discovery and preliminary SAR of 5-arylidene-2,2-dimethyl-1,3-dioxane-4,6-diones as platelet aggregation inhibitors. *Comb. Chem. High Throughput Screen.* 2012;15(7):551–554. <http://doi.org/10.2174/138620712801619122>
- Franchini S., Bencheva L.I., Battisti U.M., Tait A., Sorbi C., Fossa P., Brasili L. Synthesis and biological evaluation of 1,3-dioxolane-based 5-HT_{1A} receptor agonists for CNS disorders and neuropathic pain. *Future Med. Chem.* 2018;10(18):2137–2154. <https://doi.org/10.4155/fmc-2018-0107>
- Zhang Q., Cao R., Liu A., Lei S., Li Y., Yang J., Xiao J. Design, synthesis and evaluation of 2,2-dimethyl-1,3-dioxolane derivatives as human rhinovirus 3C protease inhibitors. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 2017;27(17):4061–4065. <https://doi.org/10.1016/j.bmcl.2017.07.049>

7. Min L.J., Wang H., Bajsa-Hirschel J., Yu C.S., Wang B., Yao M.M., Han L., Cantrell C.L., Duke S.O., Sun N.B., Liu X.H. Novel dioxolane ring compounds for the management of phytopathogen diseases as ergosterol biosynthesis inhibitors: synthesis, biological activities, and molecular docking. *J. Agric. Food Chem.* 2022;70(14):4303–4315. <https://doi.org/10.1021/acs.jafc.2c00541>
8. Хуснутдинова Н.С., Сахабутдинова Г.Н., Раскильдина Г.З., Мещерякова С.А., Злотский С.С., Султанова Р.М. Синтез и цитотоксическая активность сложных эфиров дитерпеновых кислот, содержащих циклоацетальный фрагмент. *Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология.* 2022;65(4):6–12. <https://doi.org/10.6060/ivkkt.20226504.6516>
9. Yuan L., Li Z., Zhang, X., Yuan X. Crystal structure and biological activity of (3-Methyl-1,5-dioxaspiro[5.5]undecan-3-yl)methanol synthesized with nanosolid superacid. *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2017;17(4):2624–2627. <https://doi.org/10.1166/jnn.2017.12701>
10. Pustylnyak V., Kazakova Y., Yarushkin A., Slynko N., Gulyaeva L. Effect of several analogs of 2,4,6-triphenyldioxane-1,3 on CYP2B induction in mouse liver. *Chem.-Biol. Interact.* 2011;194(2–3):134–138. <https://doi.org/10.1016/j.cbi.2011.09.003>
11. Sekimata K., Ohnishi T., Mizutani M., Todoroki Y., Han S.Y., Uzawa, J., Asami T. Brz220 Interacts with DWF4, a cytochrome P450 monooxygenase in brassinosteroid biosynthesis, and exerts biological activity. *Biosci. Biotechnol. Biochem.* 2008;72(1):7–12. <https://doi.org/10.1271/bbb.70141>
12. Мусин А.И., Борисова Ю.Г., Раскильдина Г.З., Даминев Р.Р., Давлетшин А.Р., Злотский С.С. Гетерогенно-каталитическое восстановление замещенных 5-ацил-1,3-диоксанов. *Тонкие химические технологии.* 2022;17(3):201–209. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2022-17-3-201-209>
13. Замалютин В.В., Рябов А.В., Ничуговский А. И., Скрябина А.Ю., Ткаченко О.Ю., Флид В.Р. Особенности гетерогенно-каталитического гидрирования 5-винил-2-норборнена. *Известия Академии наук. Серия химическая.* 2022;(1):70–75.
14. Борисова Ю.Г., Мусин А.И., Якупов Н.В., Раскильдина Г.Э., Даминев Р.Р., Злотский С.С. Гидрирование замещенных 5-ацил-1,3-диоксанов в присутствии катализатора PD/C. *Журн. общей химии.* 2021;91(9):1328–1332.
15. Олудина Ю.Н., Волошина А.Д., Кулик Н.В., Зобов В.В., Бухаров С.В., Тагашева Р.Г., Нугуманова Г.Н., Бурилов А.Р., Кравченко М.А., Скорняков С.Н., Русинов Г.Л. Синтез, токсичность и противотуберкулезная активность производных изониазида, содержащих пространственно затрудненные фенольные фрагменты. *Химико-фармацевтический журнал.* 2014;48(1):8–10.
16. Бухаров С.В., Тагашева Р.Г., Нугуманова Г.Н., Мавромати Л.В. Синтез производных изониазида с пространственно затрудненными фенольными фрагментами. *Вестник Казанского технологического университета.* 2010;(8):23–27.
17. Валиев В.Ф., Раскильдина Г.З., Мудрик Т.П., Богомазова А.А., Злотский С.С. Синтез полифункциональных вицинальных гликолей. *Башкирский химический журнал.* 2014;21(3):25–27.
18. Яковенко Е.А., Булатова Ю.И., Миракян С.М., Валиев В.Ф., Борисова Ю.Г., Михайлова Н.Н., Раскильдина Г.З. Производные спиртов и аминов, содержащих циклопропановый и циклоацетальный фрагмент. *Башкирский химический журнал.* 2016;23(4):94–98.
6. Raskil'dina G.Z., Borisova Yu.G., Nurlanova S.N., Bashirov I.I, Fahretdinova A.K., Purygin P.P., Zlotsky S.S., Zarubin Yu.P. Anticoagulation and antiaggregation activities of a number of substituted gem-dichlorocyclopropanes and 1,3-dioxacycloalkanes. *Butlerovskie soobshcheniya = Butlerov Communications.* 2022;70(5):86–91 (In Russ.).
7. Min L.J., Wang H., Bajsa-Hirschel J., Yu C.S., Wang B., Yao M.M., Han L., Cantrell C.L., Duke S.O., Sun N.B., Liu X.H. Novel dioxolane ring compounds for the management of phytopathogen diseases as ergosterol biosynthesis inhibitors: synthesis, biological activities, and molecular docking. *J. Agric. Food Chem.* 2022;70(14):4303–4315. <https://doi.org/10.1021/acs.jafc.2c00541>
8. Sultanova R.M., Sakhabutdinova G.N., Raskil'dina G.Z., Zlotsky S.S., Khusnutdinova N.S., Meshcheryakova S.A. Synthesis and Biological Activity of Diterpenic Acid Esters Containing a Cycloacetal Fragment. *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii. Seriya Khimiya i Khimicheskaya Tekhnologiya = ChemChemTech.* 2022;65(4):6–12 (in Russ.). <https://doi.org/10.6060/ivkkt.20226504.6516>
9. Yuan L., Li Z., Zhang, X., Yuan X. Crystal structure and biological activity of (3-Methyl-1,5-dioxaspiro[5.5]undecan-3-yl)methanol synthesized with nanosolid superacid. *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2017;17(4):2624–2627. <https://doi.org/10.1166/jnn.2017.12701>
10. Pustylnyak V., Kazakova Y., Yarushkin A., Slynko N., Gulyaeva L. Effect of several analogs of 2,4,6-triphenyldioxane-1,3 on CYP2B induction in mouse liver. *Chem.-Biol. Interact.* 2011;194(2–3):134–138. <https://doi.org/10.1016/j.cbi.2011.09.003>
11. Sekimata K., Ohnishi T., Mizutani M., Todoroki Y., Han S.Y., Uzawa, J., Asami T. Brz220 Interacts with DWF4, a cytochrome P450 monooxygenase in brassinosteroid biosynthesis, and exerts biological activity. *Biosci. Biotechnol. Biochem.* 2008;72(1):7–12. <https://doi.org/10.1271/bbb.70141>
12. Musin A.I., Borisova Yu.G., Raskil'dina G.Z., Daminev R.R., Davletshin A.R., Zlotskii S.S. Heterogeneous catalytic reduction of substituted 5-acyl-1,3-dioxanes. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2022;17(3):201–209 (Russ., Eng.). <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2022-17-3-201-209>
13. Zamalyutin V.V., Ryabov A.V., Nichugovskii A.I., Skryabina A.Y., Tkachenko O.Y., Flid V.R. Regularities of the heterogeneous catalytic hydrogenation of 5-vinyl-2-norbornene. *Russ. Chem. Bull.* 2022;71(1):70–75. <https://doi.org/10.1007/s11172-022-3378-5>
- [Original Russian Text: Zamalyutin V.V., Ryabov A.V., Nichugovskii A.I., Skryabina A.Y., Tkachenko O.Y., Flid V.R. Regularities of the heterogeneous catalytic hydrogenation of 5-vinyl-2-norbornene. *Izvestiya Akademii Nauk. Seriya Khimicheskaya.* 2022;71(1):70–75 (in Russ.).]
14. Borisova Y.G., Yakupov N.V., Raskildina G.Z., Zlotskii S.S., Musin A.I., Daminev R.R. PD/C-Catalyzed hydrogenation of substituted 5-acyl-1,3-dioxanes. *Russ. J. Gen. Chem.* 2021;91(9):1619–1622. <https://doi.org/10.1134/S1070363221090036>
- [Original Russian Text: Borisova Yu.G., Musin A.I., Yakupov N.V., Raskil'dina G.E., Daminev R.R., Zlotskii S.S. PD/C-Catalyzed hydrogenation of substituted 5-acyl-1,3-dioxanes. *Zhurnal Obshchei Khimii.* 2021;91(9):1328–1332 (in Russ.).]
15. Oludina Y.N., Voloshina A.D., Kulik M.V., Zobov V.V., Bukharov S.V., Tagasheva R.G., Rusinov G.L. Synthesis, Toxicity, and Antituberculous Activity of Isoniazid Derivatives Containing Sterically Hindered Phenols. *Pharm. Chem. J.* 2014;48(1):5–7. <https://doi.org/10.1007/s11094-014-1032-8>

19. Опарина Л.А., Высоцкая О.В., Степанов А.В., Гусарова Н.К., Трофимов Б.А. Хемо- и региоселективная реакция винилфурфуриловых эфиров со спиртами. *Журн. орган. химии*. 2012;48(9):1166–1171.

20. Мельников А.С., Мещерякова С.А., Абзалилов Т.А., Нурланова С.Н. Антикоагуляционная активность гидразонопроизводных 6-метилурацила, включающих четырехчленный серосодержащий цикл, с различной степенью окисления атома серы. *Медико-фармацевтический журнал «Пuls»*. 2021;23(12):60–66. <https://doi.org/10.26787/nydha-2686-6838-2021-23-12-60-66>

[Original Russian Text: Oludina Y.N., Voloshina A.D., Kulik M.V., Zobov V.V., Bukharov S.V., Tagasheva R.G., Rusinov G.L. Synthesis, Toxicity, and Antituberculosis Activity of Isoniazid Derivatives Containing Sterically Hindered Phenols. *Khimiko-Farmatsevticheskii Zhurnal*. 2014;48(1):8–10 (in Russ.).]

16. Bukharov S.V., Tagasheva R.G., Nugumanova G.N., Mavromati L.V. Synthesis of isoniazid derivatives with sterically hindered phenolic fragments. *Vestnik Tekhnologicheskogo Universiteta = Bulletin of the Technological University*. 2010;(8):23–27 (in Russ.).

17. Valiev V.F., Raskildina G.Z., Mudrik T.P., Bogomazova A.A., Zlotsky S.S. Synthesis of polyfunctional vicinal glycols. *Bashkirskii Khimicheskii Zhurnal = Bashkir Chemical J.* 2014;21(3):25–27 (in Russ.).

18. Yakovenko E.A., Bulatova Yu.I., Mirakyan S.M., Valiev V.F., Borisova Yu.G., Mikhailova N.N., Raskildina G.Z. Derivatives of alcohols and amines containing cyclopropane and cyclic acetal fragment. *Bashkirskii Khimicheskii Zhurnal = Bashkir Chemical J.* 2016;23(4):94–98 (in Russ.).

19. Oparina L.A., Vysotskaya O.V., Stepanov A.V., Gusarova N.K., Trofimov B. A. Chemo- and regioselective reaction of vinyl furfuryl ethers with alcohols. *Russ. J. Org. Chem.* 2012;48(9):1162–1167. <https://doi.org/10.1134/S1070428012090023>

[Original Russian Text: Oparina L.A., Vysotskaya O.V., Stepanov A.V., Gusarova N.K., Trofimov B.A. Chemo- and regioselective reaction of vinyl furfuryl ethers with alcohols. *Zhurnal Organicheskoi Khimii*. 2012;48(9):1166–1171 (in Russ.).]

20. Melnikov A.S., Meshcheryakova S.A., Abzalilov T.A., Nurlanova S.N. Anticoagulant activity of 6-methyluracil hydrazone derivatives including a four-member sulfur-containing cycle with different degrees of sulfur atom oxidation. *Mediko-Farmatsevticheskii Zhurnal "Puls" = Medical & Pharmaceutical Journal "Pulse"*. 2021;23(12):60–66 (in Russ.). <https://doi.org/10.26787/nydha-2686-6838-2021-23-12-60-66>

Об авторах:

Мусин Айрат Ильдарович, аспирант кафедры общей, аналитической и прикладной химии, ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет» (450064, Россия, г. Уфа, ул. Космонавтов, д. 1). E-mail: musin_1995@list.ru. ResearcherID R-9142-2016, SPIN-код РИНЦ 9573-4624, <https://orcid.org/0000-0002-8662-9680>

Борисова Юлианна Геннадьевна, к.х.н., преподаватель кафедры общей, аналитической и прикладной химии, ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет» (450064, Россия, г. Уфа, ул. Космонавтов, д. 1). E-mail: yulianna_borisova@mail.ru. Scopus Author ID 56526865000, ResearcherID P-9744-2017, SPIN-код РИНЦ 3777-0375, <https://orcid.org/0000-0001-6452-9454>

Джумаев Шахобиддин Шамсидинович, к.х.н., инженер-лаборант кафедры общей, аналитической и прикладной химии, ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет» (450064, Россия, г. Уфа, ул. Космонавтов, д. 1). E-mail: shakhob2993@mail.ru. Scopus Author ID 7801627714, ResearcherID HLH-5542-2023, SPIN-код РИНЦ 4999-3682, <https://orcid.org/0000-0002-1938-1478>

Хуснутдинова Наиля Сабитовна, ассистент кафедры общей химии, ФГБОУ ВО «Башкирский государственный медицинский университет» (450008, Россия, г. Уфа, ул. Ленина, д. 3). E-mail: neilyhusnutdinova@yandex.ru. SPIN-код РИНЦ 1383-7308, <https://orcid.org/0000-0003-0460-8382>

Раскильдина Гульнара Зинуровна, д.х.н., профессор кафедры общей, аналитической и прикладной химии, ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет» (450064, Россия, г. Уфа, ул. Космонавтов, д. 1). E-mail: graskildina444@mail.ru. Scopus Author ID 56069888400, ResearcherID F-1619-2017, SPIN-код РИНЦ 2183-3333, <https://orcid.org/0000-0001-9770-5434>

Султанова Римма Марсельевна, д.х.н., профессор кафедры общей, аналитической и прикладной химии, ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет» (450064, Россия, г. Уфа, ул. Космонавтов, д. 1). E-mail: rimmams@yandex.ru. Scopus Author ID 6602738038, SPIN-код РИНЦ 8208-6060, <https://orcid.org/0000-0001-6719-2359>

Злотский Семен Соломонович, д.х.н., заведующий кафедрой общей, аналитической и прикладной химии ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет» (450064, Россия, г. Уфа, ул. Космонавтов, д. 1). E-mail: nocturne@mail.ru. Scopus Author ID 6701508202, ResearcherID W-6564-2018, SPIN-код РИНЦ 6529-3323, <https://orcid.org/0000-0001-6365-5010>

About the authors:

Airat I. Musin, Postgraduate Student, Department of General, Analytical and Applied Chemistry, Ufa State Petroleum Technological University (1, Kosmonavtov ul., Ufa, 450064, Russia). E-mail: musin_1995@list.ru. ResearcherID R-9142-2016, RSCI SPIN-code 9573-4624, <https://orcid.org/0000-0002-8662-9680>

Yulianna G. Borisova, Cand. Sci. (Chem.), Teacher, Department of General, Analytical and Applied Chemistry, Ufa State Petroleum Technological University (1, Kosmonavtov ul., Ufa, 450064, Russia). E-mail: yulianna_borisova@mail.ru. Scopus Author ID 56526865000, ResearcherID P-9744-2017, RSCI SPIN-code 3777-0375, <https://orcid.org/0000-0001-6452-9454>

Shahobiddin Sh. Dzhumayev, Cand. Sci.(Chem.), Laboratory Engineer, Department of General, Analytical and Applied Chemistry, Ufa State Petroleum Technological University (1, Kosmonavtov ul., Ufa, 450064, Russia). E-mail: shakhob2993@mail.ru. Scopus Author ID 7801627714, ResearcherID HLH-5542-2023, RSCI SPIN-code 4999-3682, <https://orcid.org/0000-0002-1938-1478>

Nailya S. Khusnutdinova, Assistant, Department of General Chemistry, Bashkir State Medical University (3, Lenina ul., Ufa, 450008, Russia). E-mail: neilyhusnutdinova@yandex.ru. RSCI SPIN-code 1383-7308, <https://orcid.org/0000-0003-0460-8382>

Gul'nara Z. Raskil'dina, Dr. Sci. (Chem.), Professor, Department of General, Analytical and Applied Chemistry, Ufa State Petroleum Technological University (1, Kosmonavtov ul., Ufa, 450064, Russia). E-mail: graskildina444@mail.ru. Scopus Author ID 56069888400, ResearcherID F-1619-2017, RSCI SPIN-code 2183-3333, <https://orcid.org/0000-0001-9770-5434>

Rimma M. Sultanova, Dr. Sci. (Chem.), Professor, Department of General, Analytical and Applied Chemistry, Ufa State Petroleum Technological University (1, Kosmonavtov ul., Ufa, 450064, Russia). E-mail: rimmams@yandex.ru. Scopus Author ID 6602738038, RSCI SPIN-code 8208-6060, <https://orcid.org/0000-0001-6719-2359>

Simon S. Zlotskii, Dr. Sci. (Chem.), Professor, Head of Department of General, Analytical and Applied Chemistry, Ufa State Petroleum Technological University (1, Kosmonavtov ul., Ufa, 450064, Russia). E-mail: nocturne@mail.ru. Scopus Author ID 6701508202, Researcher ID W-6564-2018, RSCI SPIN-code 6529-3323, <https://orcid.org/0000-0001-6365-5010>

*Поступила: 09.03.2023; получена после доработки: 20.03.2023; принята к опубликованию: 03.08.2023.
The article was submitted: March 09, 2023; approved after reviewing: March 20, 2023; accepted for publication: August 03, 2023.*

**АНАЛИТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ
В ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ**
**ANALYTICAL METHODS IN CHEMISTRY
AND CHEMICAL TECHNOLOGY**

ISSN 2410-6593 (Print), ISSN 2686-7575 (Online)

<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2023-18-4-392-407>



УДК 535.016+543.41

ОБЗОРНАЯ СТАТЬЯ

**Химические сенсоры на основе фотонных
коллоидных кристаллов**

А.А. Козлов[✉], А.С. Аксенов, В.А. Дворецкий, В.Р. Флид

МИРЭА – Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова), Москва, 119571 Россия

[✉]Автор для переписки, e-mail: anar42@yandex.ru

Аннотация

Цели. Проанализировать результаты исследований формирования фотонно-кристаллических структур из полимерных микросфер, механизмов спектральных сдвигов при селективном отражении от них немонахроматического падающего излучения в видимой и инфракрасной области, а также применения этих структур в качестве сенсоров для детектирования близких по строению химических веществ.

Результаты. Представлены разработки авторского коллектива, проводимые на кафедре физической химии им. Я.К. Сыркина Института тонких химических технологий РТУ МИРЭА. Рассмотрены вопросы, связанные с детектированием близких по химическому строению веществ с помощью сенсоров на основе фотонных кристаллов, изготовленных из коллоидных частиц, представляющих собой полимерные микросферы размерами 160–300 нм. Показано, что детектирование происходит в видимой области спектра за счет регистрации спектрального сдвига отраженного излучения от поверхности кристалла при нанесении веществ из жидкой или газовой фазы.

Выводы. Установлено, что метод электрофоретического осаждения коллоидных частиц в виде полимерных микросфер на проводящих поверхностях позволяет создать упорядоченные структуры на больших площадях. Детектирование индивидуальных соединений оптическим способом невозможно без контроля кинетики спектральных сдвигов отраженного излучения от поверхности фотонных коллоидных кристаллов. Спектральные характеристики такого излучения напрямую связаны с размерами

частиц, определяющих период кристаллической решетки. Диффузия химических веществ в фотонный кристалл приводит к набуханию образующих его частиц и смещению спектра отраженного излучения, которое определяется изменением периода кристаллической решетки за счет изменения размеров этих частиц. Предложена модель для описания кинетики процессов набухания полимерных микросфер, описывающая диффузию веществ в пористые полимерные частицы. Показано, что увеличение количества вещества, наносимого на поверхность фотонного кристалла выше предельного, приводит к деградации кристалла, что выражается в «выцветании» его поверхности и проявляется в исчезновении узких пиков отраженного излучения.

Ключевые слова: фотонные кристаллы, коллоидные кристаллы, оптические сенсоры, полимерные микросферы, упорядоченные структуры, математическое моделирование

Для цитирования: Козлов А.А., Аксенов А.С., Дворецкий В.А., Флид В.Р. Химические сенсоры на основе фотонных коллоидных кристаллов. *Тонкие химические технологии*. 2023;18(4):392–407. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2023-18-4-392-407>

REVIEW ARTICLE

Chemical sensors based on photonic colloidal crystals

Andrei A. Kozlov✉, Anton S. Aksenov, Vasili A. Dvoretzky, Vitaly R. Flid

MIREA – Russian Technological University (M.B. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies), Moscow, 119571 Russia

✉ Corresponding author, e-mail: anar42@yandex.ru

Abstract

Objectives. The paper analyzes the results of research into the formation of photonic crystal structures from polymer microspheres and the mechanisms of spectral shifts during selective reflection of non-monochromatic incident radiation from them in the visible and infrared light, as well as the use of polymer microspheres as sensors for detecting chemical substances having similar structures.

Results. Research carried out at the Ya.K. Syrkin Department of Physical Chemistry in the Institute of Fine Chemical Technologies of the RTU MIREA is presented. Issues related to the detection of substances with similar chemical structure using sensors based on photonic crystals made of polystyrene microspheres 160–300 nm in size, are considered. Spectral shifts of the reflected radiation from the crystal surface are registered in the visible spectrum when substances in the liquid or gas phase are detected by the crystal surface.

Conclusions. The method of electrophoretic deposition of colloidal particles in the form of polymeric microspheres on conducting surfaces can be used to create ordered structures over large areas. However, the detection of individual compounds by the optical method is impossible without controlling the kinetics of spectral shifts of reflected radiation from the surface of photonic colloidal crystals. The spectral characteristics of such radiation are directly related to the particle sizes that determine the period of the crystal lattice. The diffusion of chemical substances into a photonic crystal, which results in a swelling of the particles forming it and a shift in the spectrum of reflected radiation, is determined by a change in the period of the crystal lattice due to a change in the size of these particles.

A kinetic model of swelling polymer microspheres, which describes the diffusion of substances into porous polymer particles, is proposed. An excess amount of substance deposited on the surface of a photonic crystal above the limit is shown to lead to its degradation, which is manifested in the “fading” of the crystal surface and the concomitant disappearance of narrow peaks of reflected radiation.

Keywords: photonic crystals, colloidal crystals, optical sensors, polymeric microspheres, ordered structures, mathematical modeling

For citation: Kozlov A.A., Aksenov A.S., Dvoretzky V.A., Flid V.R. Chemical sensors based on photonic colloidal crystals. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2023;18(4):392–407 (Russ., Eng.). <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2023-18-4-392-407>

ВВЕДЕНИЕ

Исследования в области фотохимии, проводимые на кафедре физической химии Института тонких химических технологий (ИТХТ) им. М.В. Ломоносова, имеют многолетнюю историю. Еще в 1930–1940-е гг. Я.К. Сыркин в своих лекциях по физической химии отмечал фундаментальный характер взаимодействия вещества и света. Он подчеркивал, что свет можно рассматривать как универсальный безынерционный химический реагент, применение и значимость которого будут непрерывно возрастать.

В последние десятилетия работы кафедры физической химии в области фотохимии были связаны с тремя основными направлениями, носящими как фундаментальный, так и прикладной характер:

- разработкой фотохимических и фотокаталитических методов безотходного и экологичного запасаения и преобразования солнечной энергии в тепловую [1, 2];
- фундаментальными работами по созданию молекулярных ансамблей, построенных из окрашенных органических соединений – полиметиновых красителей [3–7];
- разработкой и исследованием физико-химических процессов на основе наноразмерных упорядоченных структур, называемых фотонными коллоидными кристаллами (ФКК). На основе данных структур могут быть созданы сенсоры для селективного детектирования различных химических объектов [8].

Настоящий обзор посвящен описанию авторских работ по созданию многослойных упорядоченных структур из коллоидных полимерных микросфер (ПМ) субмикронных размеров, описанию процессов, происходящих при нанесении на них различных веществ, и разработке сенсоров на их основе.

Разработка таких сенсоров для экспресс-анализа является одной из важных задач аналитической химии, а ФКК могут стать эффективным средством ее решения [9]. ФКК могут формироваться из различных суспензий с высокой объемной долей коллоидных частиц (КЧ) при участии внешних полей, например, гравитационных или электрических [10]. Частицы малых размеров могут совершать броуновское движение, перемещаясь случайным образом, пока весь ансамбль не перейдет в упорядоченное состояние. В результате КЧ (чаще всего сферической формы) образуют ФКК, в которых частицы укладываются в регулярную упаковку, образуя двух- или трехмерный массив.

Наличие периода в структуре ФКК обуславливает возникновение в них резонансных явлений при воздействии излучения, а характеристичный размер элементной базы (100–500 нм) упаковки приводит к проявлению таких взаимодействий (и, соответственно, структурной окраски, т.е. цвета образца) в видимой области электромагнитного спектра в соответствии с законом Брэгга–Снелла (рис. 1):

$$m\lambda = 2d_{111} \sqrt{n_{\text{eff}}^2 - n_{\text{air}}^2 \sin^2 \theta}, \quad (1)$$



Рис. 1. Оптические фотографии фотонных коллоидных кристаллов (ФКК) из микросфер полистирола различных диаметров: (1) 180 нм, (2) 200 нм, (3) 220 нм, (4) 230 нм, (5) 240 нм, (6) 260 нм.

Fig. 1. Photographs of photonic colloidal crystals (PCCs) from polystyrene microspheres of different diameters: (1) 180 nm, (2) 200 nm, (3) 220 nm, (4) 230 nm, (5) 240 nm, (6) 260 nm.

$$n_{\text{eff}} = \sqrt{f_p n_p^2 + f_s n_s^2}, \quad (2)$$

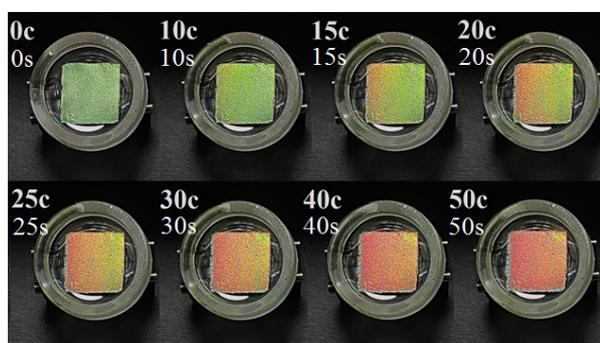
где m – порядок дифракционного максимума, λ – длина волны максимума в отраженном спектре, d_{111} – межплоскостное расстояние между кристаллическими плоскостями (111), n_{eff} – эффективный показатель преломления структуры, n_{air} – показатель преломления среды из которой падает свет, θ – угол падения, f_p – объемная доля частиц в ФКК, n_p – показатель преломления частиц в ФКК, f_s – объемная доля вещества (воздуха) в межчастичном пространстве в ФКК, n_s – показатель преломления вещества (воздуха) в межчастичном пространстве в ФКК.

Целью настоящей работы является анализ результатов работ по формированию фотонно-кристаллических структур из ПМ, механизмов спектральных сдвигов при селективном отражении от них монохроматического падающего излучения в видимой и инфракрасной области и применение этих структур в качестве сенсоров для детектирования близких по строению химических веществ.

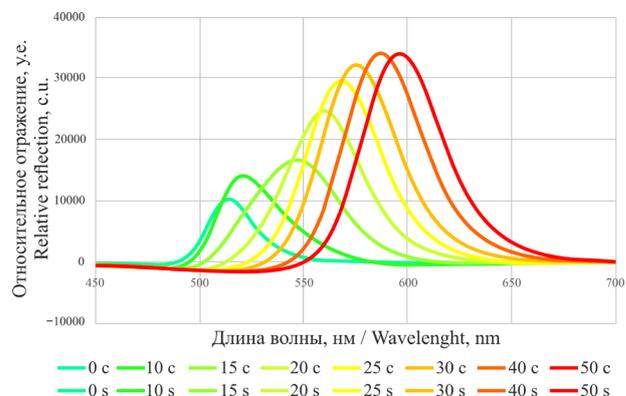
СЕНСОРЫ ХИМИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ НА ОСНОВЕ ФКК

Аналитическим сигналом в фотонно-кристаллических сенсорах служит смещение максимума полосы спектрально селективного отражения, которое регистрируется как гипсохромный или батохромный сдвиг, а также изменение интенсивности отражения (гипер- или гипохромный эффект). Спектрофотометры зеркального и диффузного отражения позволяют получать спектр с высокой дискретностью. Наглядным примером такого батохромного сдвига является смещение максимума пика отраженного излучения при нанесении n -октана на фотонный кристалл (ФК) из полистирольных микросфер (рис. 2). Аналогичные зависимости наблюдаются и при исследовании других углеводородов, например, толуола [11].

В процессе экспериментов также определяются кинетические зависимости сдвигов максимума спектра отраженного излучения от поверхности ФКК при воздействии на них летучих органических соединений на примере паров ароматических и алифатических углеводородов [12].



(a)



(b)

Рис. 2. Смещение спектра отраженного излучения от поверхности фотонного кристалла при обработке n -октаном (а) и соответствующие нормированные спектры отражения (b) в динамике.

Fig. 2. Shift of the selectively reflected radiation from the surface of a photonic crystal during treatment with n -octane (a) and the corresponding normalized reflection spectra (b) in dynamics.

Сенсоры на основе ФК представляют собой кристаллические коллоидные массивы из полистирольных субмикронных частиц, внедренных в матрицу из полидиметилсилоксана методом самосборки [13, 14]. В случае нанесения капли вещества (например, *n*-ксилола) непосредственно на поверхность кристалла наблюдаются градиентные изменения цвета. В экспериментах также было обнаружено, что при увеличении наносимого объема пробы выше определенного предела, полоса отражения ФКК-сенсора уширяется, а кристалл приобретает белый цвет. Этот эффект создает невозможность регистрации спектрального сдвига отражения света. При длительном воздействии веществ, особенно жидких проб ароматических углеводородов, происходит деградация обработанного участка сенсора за счет размягчения и слипания полистирольных частиц [15], что приводит к визуальному помутнению фотонно-кристаллического массива и вырождению максимумов в спектрах (рис. 3).

Наибольший интерес при использовании сенсоров на основе ФКК представляет регистрация низкой концентрации паров летучих органических соединений в динамике (*online*), так как в этом случае не наблюдается значительной его деградации за счет растворения полимерных частиц.

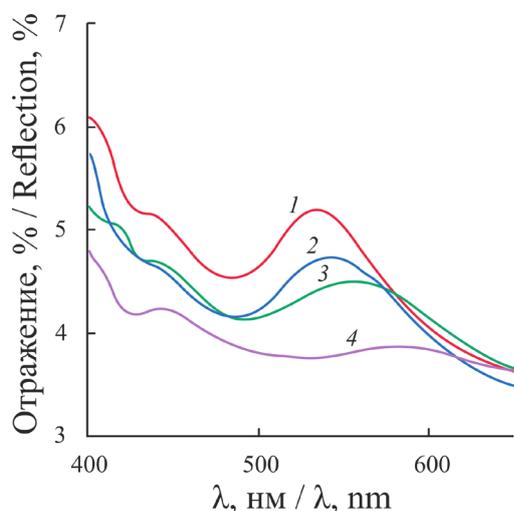


Рис. 3. Воздействие жидкого *n*-ксилола на фотонно-кристаллический сенсор; три области изменения спектра диффузного отражения по радиусу обработанного пятна: 1 – необработанный участок; 2 и 3 – участки, подвергшиеся воздействию; 4 – деградировавший участок в центре пятна [11].
Fig. 3. Effect of liquid *p*-xylene on the photonic crystal sensor; three areas of change in the diffuse reflection spectrum along the radius of the treated spot: (1) untreated area; (2) and (3) affected areas; (4) degraded area in the center of the spot [11].

ФОРМИРОВАНИЕ ФКК

Коллоидные полистирольные частицы, из которых состоит ФКК, с узким распределением по размерам получают методом эмульсионной полимеризации в присутствии анионного поверхностно-активного вещества [16] (рис. 4).

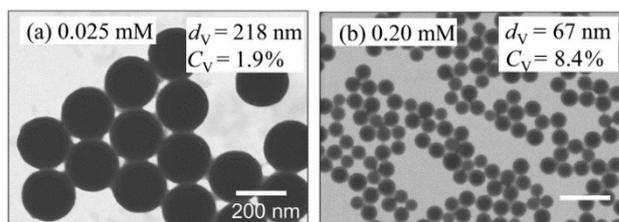


Рис. 4. Изображения полимерных частиц, полученных методом просвечивающей электронной микроскопии, изготовленные путем эмульсионной полимеризации стирола в октадецилсульфонате натрия с концентрациями (а) 0.025 мМ и (б) 0.2 мМ. Концентрации стирола и персульфата аммония составляли 0.3 М и 20 мМ соответственно. Каждая линейка масштаба показывает 200 нм [16].

Fig. 4. Transmission electron microscopy images of polymer nanoparticles prepared by emulsion polymerization of styrene in the sodium octadecyl sulfate solutions with concentrations of (a) 0.025 mM and (b) 0.2 mM. The concentrations of styrene and ammonium persulfate were 0.3 M and 20 mM, respectively. Each scale bar shows 200 nm [16].

Из данных частиц формируются упорядоченные массивы в виде коллоидных кристаллических структур. Такие массивы можно получать разными методами. Наибольшее распространение получили методы, основанные на испарении растворителя [17–19], кристаллизации в матрице [20] и седиментации [21]. Пленки наиболее высокого качества в основном формируются методом вертикального осаждения [22, 23]. Тем не менее, низкая скорость образования коллоидных кристаллических пленок (в некоторых методиках требующая от нескольких недель до месяцев для формирования образца), по-прежнему остается одной из ключевых проблем, затрудняющих выход ФК на широкий рынок.

Одним из решений задачи может являться нанесение коллоидных кристаллических покрытий методом электрофоретического осаждения (ЭФО). Процесс ЭФО является технологичным и используется во многих областях промышленности. Суть его заключается в миграции КЧ в жидкости под действием электрического поля, то есть при помощи электрофореза с последующим осаждением на электрод (рис. 5).

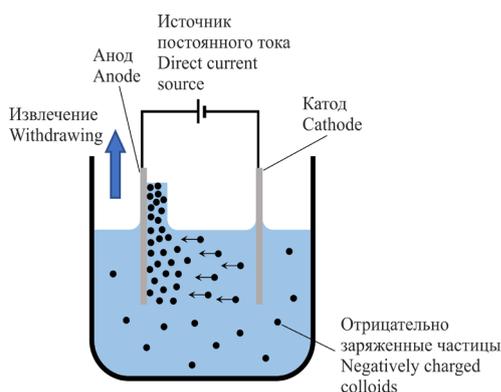


Рис. 5. Схема электрофоретического осаждения (ЭФО) отрицательно заряженных частиц [17].
Fig. 5. Scheme of electrophoretic deposition (EPD) of negatively charged particles [17].

Изучение процесса ЭФО методом спектрофотометрии отраженного излучения в видимой области позволяет выделить ряд этапов, сопровождающих формирование упорядоченных коллоидных массивов (рис. 6) [24].

Всего таких этапов при коллоидной кристаллизации четыре (рис. 7).

На первом этапе концентрированная разупорядоченная коллоидная суспензия приобретает упорядоченную структуру неплотно упакованного коллоидного кристалла за счет фазового перехода Альдера, после чего появляется брэгговский дифракционный пик и структурная окраска. На втором этапе, по мере испарения растворителя,

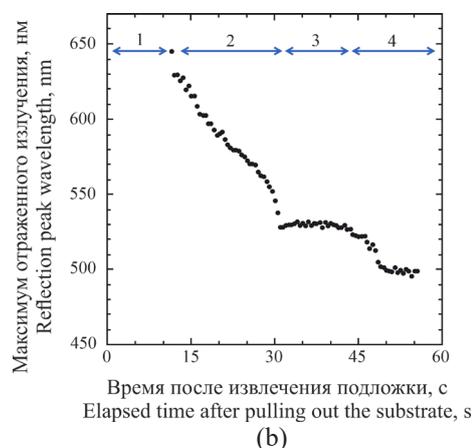
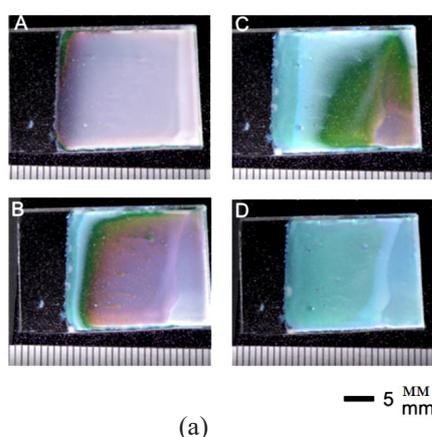


Рис. 6. (a) Оптические фотографии различных этапов коллоидной кристаллизации (A) 11.5 с, (B) 25 с, (C) 35 с, (D) 55 с. (b) Положение максимума спектрально селективного отражения по мере испарения дисперсионной среды [24].

Fig. 6. (a) Photographs of various colloidal crystallization stages (A) 11.5 s, (B) 25 s, (C) 35 s, (D) 55 s. (b) Position of the maximum of the spectrally selective reflection as the dispersion medium evaporates [24].

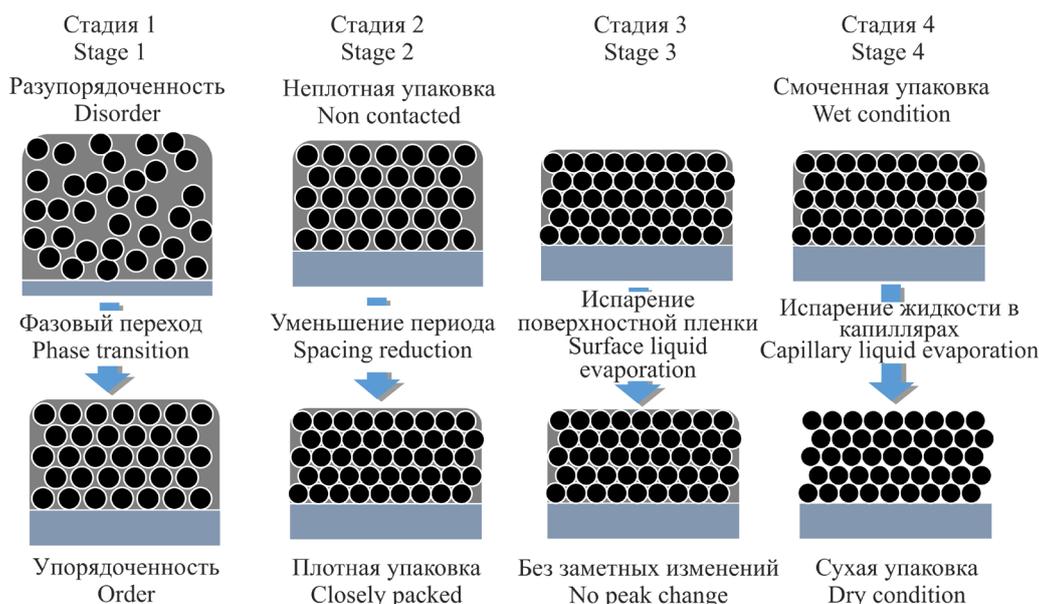


Рис. 7. Схемы этапов ЭФО [24].
Fig. 7. Schemes of EPD stages [24].

максимум селективно отраженного излучения смещается в коротковолновую область из-за уменьшения расстояния между частицами неплотно упакованного коллоидного кристалла. Этот сдвиг пика продолжается до тех пор, пока не образуется плотноупакованная коллоидная кристаллическая решетка. На третьем этапе испаряется пленка жидкости, покрывающая ФКК, что не изменяет положения дифракционного пика в течение некоторого времени. На четвертом этапе коллоидная кристаллическая пленка полностью высыхает. Структурный цвет пленки (рис. 7) получает гипсохромный сдвиг при испарении растворителя из межчастичных промежутков ФКК. Такое изменение окраски связано с изменением эффективного показателя преломления среды (1).

ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ ПРОЦЕССОВ НАБУХАНИЯ КЧ В ФКК

Основным недостатком при взаимодействии детектируемых веществ с поверхностью ФК является отсутствие данных по их кинетике из-за малых размеров КЧ (<1 мкм). Как правило, наблюдение упорядоченных структур и их изменений при нанесении на них веществ ведется с помощью методов сканирующей электронной микроскопии или атомно-силовой микроскопии. Однако эти методы не позволяют визуализировать кинетику взаимодействия химических веществ с ФКК для определения связи спектральных откликов отраженного излучения и изменения морфологии КЧ – ПМ, влияющих на оптические свойства всей упаковки.

Поведение ФКК при воздействии на них различных химических веществ сильно зависит от свойств образующих их КЧ, таких как распределение частиц по размерам, наличие поверхностно-активных веществ и ряда других факторов, отражающихся на их поверхностных свойствах. Это влияет на скорость диффузионных процессов, вызывающих набухание коллоидных микросфер в ФКК и изменение их размеров (параметр d в уравнении (1)), что, в свою очередь, сказывается на скорости изменения спектра отражения от поверхности ФКК. Поэтому исследование динамики набухания

отдельных КЧ является чрезвычайно важной задачей для анализа поведения ФК под действием химических веществ.

Пористая среда КЧ имеет очень сложную структуру, которую можно рассматривать как фрактал. Диффундирующее вещество при миграции по каналам пор будет совершать сложные движения, обусловленные геометрией пор и их распределением по объему. При этом можно ожидать, что диффузия в пористой среде будет аналогична аномальной диффузии для случаев движения элементарных частиц под действием различных силовых полей [25].

Таким образом, для изучения процессов кинетики спектральных сдвигов в ФКК необходимо исследовать процессы диффузии веществ в КЧ, сопровождающиеся их набуханием. Методы сканирующей электронной микроскопии и атомно-силовой микроскопии не позволяют исследовать динамику процессов в ФКК, и, в частности, процессов набухания частиц под действием нанесенных веществ в режиме реального времени. Использование оптических методов наблюдения в видимом диапазоне длин волн позволяет устранить подобный недостаток. Для наблюдения в качестве модельных объектов выбираются КЧ из того же материала, что и частицы для ФКК видимого диапазона (субмикронных размеров), но значительно больших диаметров с целью визуализации динамики набухания КЧ.

Инструментом наблюдения в этом случае является оптический микроскоп [26]. В экспериментах использовались КЧ средним диаметром 213 мкм. При нанесении различных веществ на такие частицы происходит набухание последних с визуальными изменениями их размеров во времени (рис. 8). Такие модельные эксперименты позволяют сопоставить кинетику изменения спектров [11] с динамикой набухания микросфер и сравнивать эту кинетику с изменением длин волн по уравнениям (1) и (2). Отличия в размерах КЧ для ФК определяют различия в полосах фотонной запрещенной зоны для ФКК субмикронных и субмиллиметровых частиц. Для субмикронных частиц с размерами до 300 нм фотонная запрещенная зона находится в видимой области,

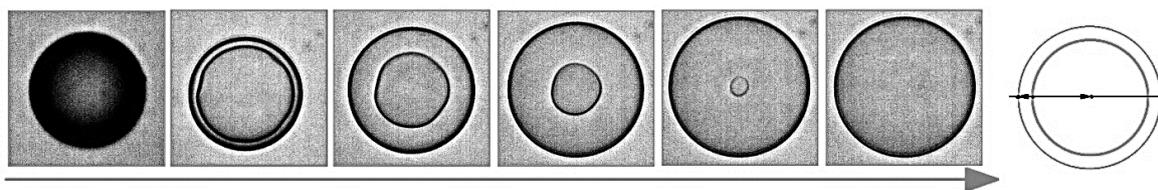


Рис. 8. Фотографии процесса набухания коллоидных частиц из полистирола $d = 213$ мкм в растворителе.
Fig. 8. Photos of the swelling process of colloidal particles from polystyrene $d = 213$ μm in a solvent.

а для частиц размерами более 100 мкм – находится в полосе частот менее 1 ТГц. При этом оптические свойства ФКК по спектральной селективности отраженного излучения от поверхности сохраняются для обоих случаев [27]. Поэтому в качестве объекта для моделирования динамики процессов изменения периода фотонного кристалла как дифракционной решетки возможен выбор частиц субмиллиметровых размеров.

Для получения изображений КЧ в процессе набухания используется установка, состоящая из оптического микроскопа с различными коэффициентами увеличения, видеокамеры, подключенной к компьютеру для приема и записи изображений с нее.

Все экспериментальные кривые зависимости диаметров микросфер от времени при введении в них различных веществ (ароматических углеводородов) имеют похожую форму (рис. 9 и 10).

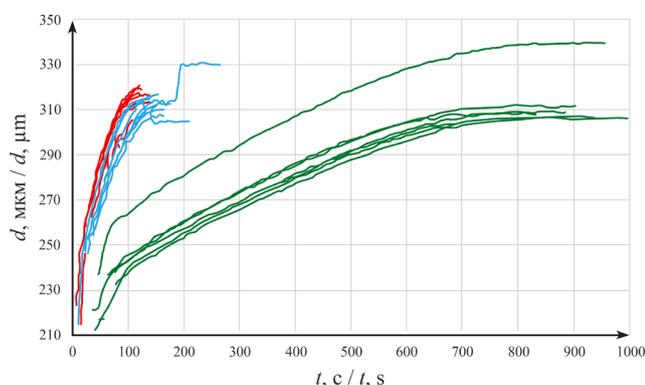


Рис. 9. Изменение диаметров полистирольных микросфер $d = 213 \pm 6$ мкм при набухании в бензоле (красный) толуоле (синий) и *o*-ксилоле (зеленый).

Fig. 9. Time changes in the diameters of polystyrene microspheres $d = 213 \pm 6 \mu\text{m}$ upon swelling in benzene (red), toluene (blue), and *o*-xylene (green).

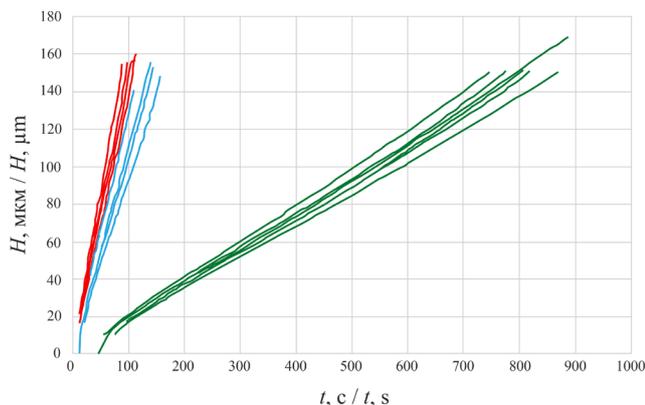


Рис. 10. Изменения толщины набухшего слоя (H) полистирольных микросфер с $d = 213 \pm 6$ мкм при набухании в бензоле (красный) толуоле (синий) и *o*-ксилоле (зеленый).

Fig. 10. Time changes in the thickness of the swollen layer (H) of polystyrene microspheres with $d = 213 \pm 6 \mu\text{m}$ upon swelling in benzene (red), toluene (blue), and *o*-xylene (green).

МОДЕЛИРОВАНИЕ КИНЕТИКИ ПРОЦЕССОВ НАБУХАНИЯ КЧ

Кривые на рис. 9 представляют собой семейство сигмоидальных кривых, что свидетельствует об аномальных процессах, происходящих при диффузии органических неполярных растворителей в коллоидные микросферы [15, 28]. При этом математические модели для нестационарных режимов диффузии в средах, содержащих поры, требуют особого решения набора дифференциальных уравнений [25, 29].

Экспериментальные зависимости изменения размеров ПМ в процессе диффузии растворителей от времени (рис. 9) преобразуются в значения скорости изменения размеров ПМ v_{V_i} (3):

$$v_{V_i} = \frac{V_{i+1} - V_i}{t_{i+1} - t_i}, \quad (3)$$

где V_i – объем ПМ в момент времени t_i . Данная зависимость значений v_{V_i} позволяет определить характер поведения скорости изменения размеров ПМ. График функции v_{V_i} для микросферы с начальным размером 213 мкм при диффузии в нее параксилола представлен на рис. 11.

При этом диффузия в пористые структуры характеризуется сильными взаимодействиями диффундирующего вещества с ПМ, а также непредсказуемыми и аномальными транспортными процессами во времени и, в целом, отклоняется от соответствующих стандартных законов [30]. Этот подход при анализе кинетики диффузионных процессов может быть представлен в виде дробных дифференциальных уравнений, решения которых, по-видимому, лучше адаптированы для таких задач.

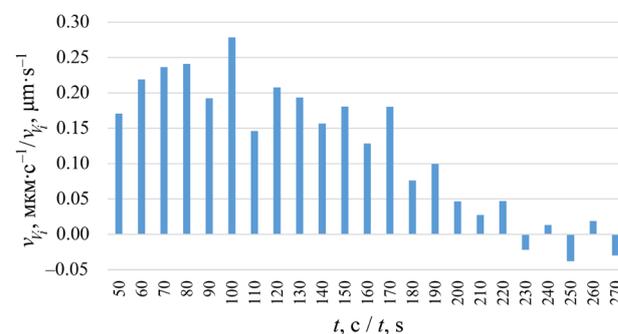


Рис. 11. График зависимости скорости набухания v_{V_i} полистирольной микросферы с исходным размером 213 мкм при диффузии *p*-ксилола.

Fig. 11. Graph of the swelling rate v_{V_i} of a polystyrene microsphere with the initial size of $213 \mu\text{m}$ during *p*-xylene diffusion.

При этом, замена локальной производной во времени на дробный оператор в уравнении диффузии хорошо описывает аномальные транспортные процессы в пористых средах. Для осесимметричных объектов пространственные решения в таких моделях могут иметь размерность, равную единице.

Если поток массы диффундирующего вещества пропорционален дробной производной концентрации c по пространственной координате r [31], то пространственная производная в классическом уравнении диффузии Фика должна сопровождаться дополнительным включением эффектов временной нелокальности, что достигается введением дробной производной по времени t . А тот факт, что изменение потока массы во времени имеет нелокальный характер, был подтвержден многочисленными теоретическими и экспериментальными исследованиями [30, 32, 33].

В этом случае, для потока массы J_c [30] (4):

$$J_c = D_f \partial_t^{1-\gamma} \left(\frac{\partial^\beta c}{\partial x^\beta} \right), \quad \gamma > 0, \beta < 1, \quad (4)$$

где D_f – эффективный коэффициент диффузии (индекс f означает выделенное пространственное направление диффузии), x – диффузный поток, γ и β указывают порядок временных и пространственных дробных производных соответственно.

Если в уравнении (4) эффективный коэффициент диффузии D_f представить как функцию пространственной координаты r , то уравнение диффузии $\frac{\partial c}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial r} (J_c)$ в пористой среде можно переписать следующим образом (5):

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{D_f}{r^{d_f-1}} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^{d_f-1} \frac{\partial c}{\partial r} \right), \quad (5)$$

где d_f – фрактальный размер, θ – индекс аномальной диффузии (дробная производная концентрации по пространственной координате).

Решение уравнения (5) хорошо согласуется с результатами точных расчетов диффузии, выполненных методом фракталов по треугольникам Серпинского [34].

Решением дифференциальных уравнений (4) и (5) является комбинация гамма функций [35], с выбором соответствующих параметров D_f , β , γ и начальных условий. Если представить решение уравнения (5) в виде нижней неполной гамма функции (6):

$$\gamma(m, x) = \int_0^x \alpha^{m-1} e^{-\alpha} d\alpha, \quad (6)$$

где α и m – параметры интегрирования, а x – верхний предел γ -функции, то подынтегральная функция представляет собой произведение экспоненциальной и показательной функций, определяющих скорость изменения концентрации диффундирующего вещества внутрь ПМ. Предполагая линейный характер связи между скоростью массопереноса вещества и изменением объема V КЧ при их набухании $\frac{\partial c}{\partial t} = K \frac{\partial V}{\partial t}$, можно записать подынтегральную

функцию (6) $\left(\frac{t}{t_0} \right)^m e^{-k \left(\frac{t}{t_0} \right)}$ в виде (7) с коэффициентами

k и m в качестве параметров, определяющих скорость изменения объема v_V КЧ:

$$v_V = KV_0 \exp \left[-k \left(\frac{t}{t_0} \right) \right] \cdot \left(\frac{t}{t_0} \right)^m = KV_0 \exp(-k\alpha) \alpha^m, \quad (7)$$

где V_0 – начальный объем КЧ, K – коэффициент пропорциональности, $\alpha = t/t_0$, t – текущее время, t_0 – время насыщения КЧ диффундирующим веществом. Параметры m и k подбирались методом наложения функции (5) на экспериментальные графики, представленные на рис. 9.

Функция (7) имеет экстремум в точке (8):

$$\frac{dv_V}{d\alpha} \Big|_{\alpha=\alpha_c} = 0. \quad (8)$$

Тогда пользуясь уравнением (9), можно вывести время максимальной скорости набухания ПМ t_c (10):

$$-k\alpha + m = 0; \quad \frac{t_c}{t_0} = \frac{m}{k}, \quad (9)$$

$$t_c = t_0 \frac{m}{k}. \quad (10)$$

На рис. 12 показана теоретическая аппроксимация скорости изменения размеров ПМ.

Таким образом, выделение данных об индивидуальном веществе можно осуществлять по различиям во времени набухания КЧ, что соответствует скорости диффузии этих веществ в ПМ и проявляется в различной скорости спектральных сдвигов отраженного излучения от поверхности ФКК.

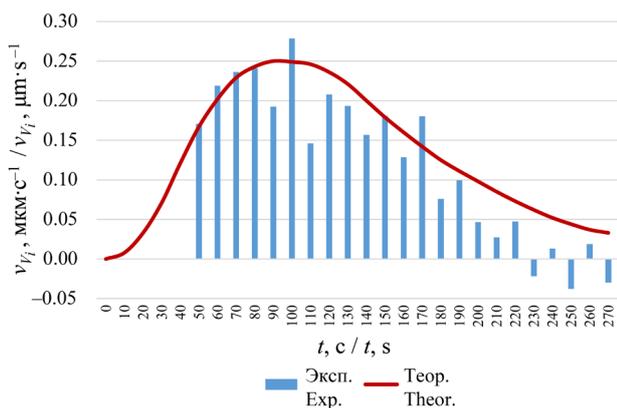


Рис. 12. График экспериментальных значений и теоретическая кривая скорости набухания ПМ диаметром 213 ± 6 мкм в *n*-ксилоле: $k = 6$; $m = 2,6$; $t_0 = 220$ с; $t_c = 95,3$ с.

Fig. 12. Experimental graph and theoretical curve of the swelling rate of polymeric microspheres with a diameter of 213 ± 6 μm within *p*-xylene: $k = 6$; $m = 2.6$; $t_0 = 220$ s; $t_c = 95.3$ s.

ДЕГРАДАЦИЯ ОТРАЖЕННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ ОТ ФКК

В разделе, посвященном сенсорам химических веществ на основе ФКК было показано, что, при превышении наносимого на кристалл объема пробы выше определенного предела, полоса отражения ФКК-сенсора уширяется, а кристалл теряет способность селективно отражать монохроматический свет от своей поверхности. Это происходит за счет процессов деградации структуры фотонного кристалла при многократном нанесении на него образцов химических веществ. В работе [15] описываются процессы, приводящие к изменению свойств КЧ, образующих ФКК, что, в свою очередь, изменяет интенсивность отраженного излучения от поверхности кристалла в целом. Например, на рис. 13 приведены две электронные микрофотографии ФКК из полистирольных микросфер субмикронных размеров (~ 240 нм)

до нанесения вещества и после потери ФКК своих оптических свойств.

Сравнение участков электронных снимков (рис. 13) показывает, что края отдельных КЧ на правом снимке выглядят более размыто, чем на левом. Такая размытость свидетельствует о сглаженности поверхности микросфер после диффузии проникающего в них вещества. Для визуализации кинетики этих процессов в качестве модельных КЧ были выбраны полистирольные микросферы размером 213 ± 6 мкм. Увеличение размеров микросфер после обработки микросфер веществом (толуолом) происходит за счет выпрямления макромолекул при введении в них вещества и изменения структуры внутренних пор.

Исследования [36] показывают, что одноосная деформация полимерных пленок с нанесенным на них тонким слоем твердого покрытия сопровождается появлением на нем регулярного микрорельефа с последующим его разрушением. При этом микрорельеф всегда ориентирован вдоль оси растяжения полимерных цепочек и расположен перпендикулярно трещинам поврежденного покрытия. Как известно, при растяжении резиноподобных полимеров их объем практически не изменяется. Вместо этого происходит значительное боковое сжатие, что приводит к деформации покрытия в направлении, перпендикулярном оси растяжения полимера. В результате, при сжатии твердое покрытие теряет устойчивость, что и приводит к возникновению микрорельефа.

Изображения набухания и сжатия полистирольных микросфер после введения аналита (толуола) представлены ниже на рис. 14.

Вследствие неупругой деформации, после испарения вещества, происходит сжатие поверхностей полистирольных микросфер, которые приобретает дополнительную шероховатость (рис. 15). Это вызывает большее рассеяние падающего излучения на поверхности ФКК, что вводит дополнительный шум в интенсивность отраженного излучения.

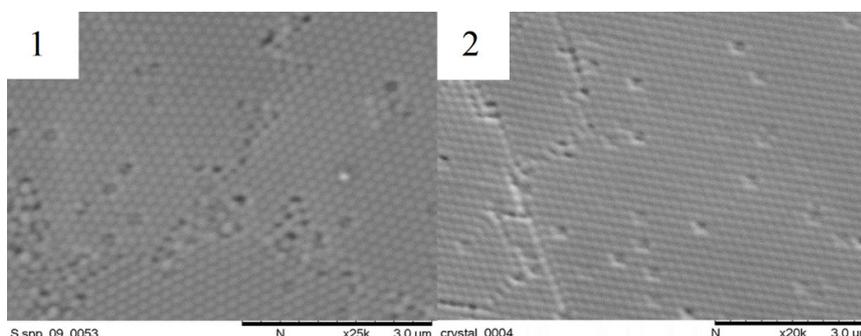


Рис. 13. Электронные фотографии ФКК: (1) до нанесения аналита, (2) после деградации ФКК [15].

Fig. 13. Scanning electron microscope images of PCCs: (1) before the application of the analyte, (2) after the degradation of PCCs [15].

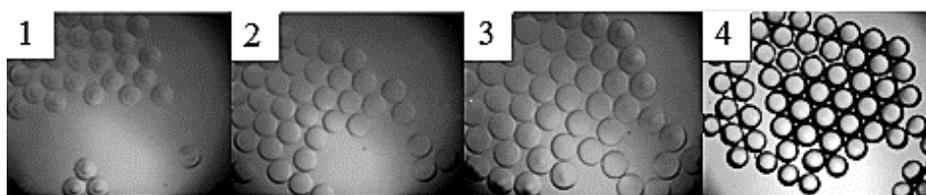


Рис. 14. (1), (2) Набухание ФКК из полистирольных КЧ; (3), (4) сжатие после испарения из ФКК вещества (толуол) [15].

Fig. 14. Images (1) and (2) represent swelling of PCC from polystyrene CPs; (3) and (4) show compression following evaporation of the substance (toluene) from the PCC [15].

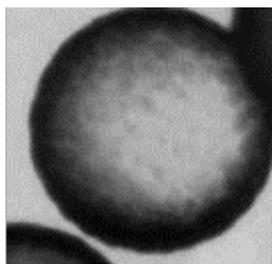


Рис. 15. Неоднородная поверхность микросферы после испарения толуола из ее объема [15].

Fig. 15. Loose surface of the microsphere following the evaporation of toluene from its volume [15].

Таким образом, деградацию ФКК под действием веществ можно разбить на следующие этапы:

- набухание КЧ с образованием плотной упаковки;
- увеличение рыхлости поверхности КЧ под действием вещества, что увеличивает рассеяние падающего излучения и уменьшает спектральную эффективность брэгговского отражения от поверхности ФКК;
- рыхлость КЧ сопровождается уменьшением их твердости, что приводит к «вдавливанию» микросфер друг в друга (рис. 16). Это уменьшает глубину «штрихов» в образованной дифракционной отражательной решетке при взаимодействии когерентных отраженных волн от поверхности ФКК.

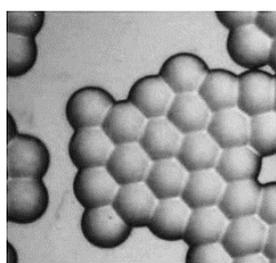


Рис. 16. «Вдавленная» структура ФКК при превышении дозы аналита выше предельно допустимой [15].

Fig. 16. The “pressed in” structure of the PCC, after the dose of the analyte is exceeded maximum [15].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представлены разработки авторского коллектива за последние годы, проводимые на кафедре физической химии им. Я.К. Сыркина ИТХТ РТУ МИРЭА. Рассмотрены вопросы, связанные с детектированием близких по химическому строению веществ с помощью сенсоров на основе ФК, изготовленных из КЧ. Частицы представляют собой ПМ размерами 160–300 нм. Детектирование происходит в видимой области спектра за счет регистрации спектрального сдвига отраженного излучения от поверхности кристалла при нанесении веществ из жидкой или газовой фазы. Такие кристаллы можно получить методом ЭФО: путем миграции КЧ в жидкости под действием электрического поля с последующим осаждением на электрод. Для защиты полученных ФКК от негативного влияния внешней среды используются специальные дополнительные покрытия.

Для разделения близких по химическому строению веществ необходимо использовать различия в кинетике процессов спектральных сдвигов отраженного излучения от поверхности фотонных коллоидных структур, что напрямую связано с процессами диффузии веществ в КЧ, их образующих. Для изучения процессов кинетики спектральных сдвигов в ФКК можно исследовать процессы диффузии веществ в КЧ, сопровождающиеся их набуханием. Для исследования свойств ФК из частиц субмикронных размеров применяются, в основном, методы сканирующей электронной микроскопии и атомно-силовой микроскопии. Однако данные методы не позволяют исследовать динамику процессов в ФКК и, в частности, процессов набухания частиц под действием вещества в режиме реального времени. Использование оптических методов наблюдения в видимом диапазоне длин волн позволяет устранить подобный недостаток.

Для визуализации динамики процессов набухания КЧ в качестве модельных объектов были выбраны КЧ из того же материала, что и частицы для ФКК видимого диапазона, но значительно больших диаметров (213 мкм). Инструментом

наблюдения, в этом случае, является оптический микроскоп. При нанесении веществ на такие частицы происходит набухание последних с визуальным наблюдением изменений их размеров во времени.

Экспериментальные кривые набухания полимерных частиц, при диффузии в них химических веществ, позволяют выявить информацию о кинетике этих процессов. При этом сложная структура самих частиц значительно затрудняет описание этих процессов. Попытка моделирования экспериментальных данных аналитическим выражением (7) с эмпирически подобранными коэффициентами позволяет с достаточным совпадением описать кинетику процессов диффузии неполярных органических веществ в такие полимерные частицы. Положение максимума кривой скорости набухания во времени дает возможность идентифицировать вещества одного класса, а также различать близкие по химическому строению вещества, наносимые на ФК. При этом многократное нанесение таких веществ на ФК приводит к деградации их оптических характеристик, вызванных изменением морфологических свойств таких упорядоченных структур. Эти изменения обусловлены рыхлостью поверхности КЧ при их набухании

под действием веществ, диффундирующих в них, что сопровождается изменением морфологии всего кристалла в целом и уменьшает спектральную эффективность брэгговского отражения от его поверхности. Уменьшение твердости КЧ приводит к визуальному помутнению фотонного кристалла и вырождению максимумов в спектрах отражения. Использование таких структур в качестве сенсоров химических веществ в этом случае уже не представляется возможным.

Дальнейшее развитие сенсоров такого типа состоит в увеличении их чувствительности, селективности и в уменьшении времени реакции на вводимое вещество. Также важной задачей в разработке инженерных систем с такими устройствами является увеличение числа циклов работы сенсоров на основе ФК.

Вклад авторов

Все авторы в равной степени внесли свой вклад в исследовательскую работу.

Authors' contribution

All authors equally contributed to the research work.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

The authors declare no conflicts of interest.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Флид В.Р., Леонтьева С.В., Калия О.Л., Дураков С.А. *Способ проведения процесса обратимой изомеризации норборнадиена в квадрициклан*: пат. RU 2618527 С1. Заявка № 2015148230; заявл. 10.11.2015; опубл. 04.05.2017. Бюл. № 13.
2. Кузнецова Н.А., Калия О.Л., Леонтьева С.В., Манулик О.С., Негримовский В.М., Флид В.Р., Шамсиев Р.С., Южакова О.А., Яштулов Н.А. *Катализатор и способ валентной изомеризации квадрициклана в норборнадиен*: пат. RU 2470030 С1. Заявка № 2011146910/04; заявл. 21.11.2011; опубл. 20.11.2012. Бюл. 35. р. 1–9.
3. Шапиро Б.И. *Наноархитектура агрегатов полиметиновых красителей. Тонкие химические технологии*. 2019;14(2):5–14. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2019-14-2-5-14>
4. Шапиро Б.И., Соколова Л.С., Кузьмин В.А., Толмачев А.И., Сломинский Ю.Л., Брикс Ю.Л. *Влияние мезо-алкильных заместителей в полиметиновой цепи тиакарбоданинов на морфологию агрегатов красителей. Российские нанотехнологии*. 2012;7(5–6):28–33.

REFERENCES

1. Flid V.R., Leonteva S.V., Kaliya O.L., Durakov S.A. *Method for carrying out the process of reversible isomerisation of norbornadiene in a quadricyclane*: RF Pat. RU 2618527 C1. Publ. 04.05.2017 (in Russ.).
2. Kuznetsova N.A., Kaliya O.L., Leont'eva S.V., Manulik O.S., Negrimovskii V.M., Flid V.R., Shamsie R.S., Yuzhakova O.A., Yashtulov N.A. *Catalyst and method for valence isomerisation of quadricyclane in norbornadiene*: RF Pat. RU 2470030 C1. Publ. 20.11.2012 (in Russ.).
3. Shapiro B.I. *Nanoarchitecture of Aggregates of Polymethine Dyes. Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2019;14(2):5–14 (in Russ.). <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2019-14-2-5-14>
4. Shapiro B.I., Sokolova L.S., Kuz'min V.A., Tolmachev A.I., Slominskii Y.L., Briks Y.L. *Effect of meso-alkyl substituents in the polymethine chain of thiacyanines on the morphology of dye aggregates. Nanotechnol. Russia.* 2012;7(5–6):205–212. <https://doi.org/10.1134/S1995078012030159>

5. Шапиро Б.И., Некрасов А.Д., Кривобок В.С., Манулик Е.В., Лебедев В.С. Синтез и фотофизические свойства мультихромных нанокристаллов полиметиновых красителей. *Российские нанотехнологии*. 2018;13(5–6):67–75.
6. Шапиро Б.И., Некрасов А.Д., Манулик Е.В., Кривобок В.С., Лебедев В.С. Оптические и фотоэлектрические свойства мультихромных J-агрегатов цианиновых красителей. *Квантовая электроника*. 2018;48(9):856–866.
7. Shapiro B.I., Nekrasov A.D., Krivobok V.S., Lebedev V.S. Optical properties of molecular nanocrystals consisting of J-aggregates of anionic and cationic cyanine dyes. *Opt. Express*. 2018;26(23):30324–30337. <https://doi.org/10.1364/OE.26.030324>
8. Большаков Е.С., Щемелев И.С., Иванов А.В., Козлов А.А. Фотонные кристаллы и их аналоги как средство химического анализа. *Журн. аналит. химии*. 2022;77(10):875–898. <https://doi.org/10.31857/S0044450222100036>
9. Иванов А.В., Большаков Е.С., Апяри В.В., Козлов А.А., Горбунова М.В., Абдуллаев С.Д. Аналитический отклик сенсорных матриц на основе фотонных кристаллов: измерение диффузного отражения. *Журн. аналит. химии*. 2019;74(2):154–160. <https://doi.org/10.1134/S0044450219020075>
10. Козлов А.А., Аksenov A.C., Большаков Е.С., Иванов А.В., Флид В.Р. Фотонные коллоидные кристаллы с управляемой морфологией. *Известия Академии наук. Серия химическая*. 2022;(10):2037–2051.
11. Ivanov A.V., Kozlov A.A., Koreshkova A.N., Abdullaev S.D., Fedorova I.A. Reflectance spectra of organic matrices on the basis of photonic crystals formed of polystyrene microspheres with a particle size of 230 nm. *Moscow Univ. Chem. Bull.* 2017;72(1):19–23. <https://doi.org/10.3103/S0027131417010060>
12. Большаков Е.С., Иванов А.В., Гармаш А.В., Самохин А.С., Козлов А.А., Золотов Ю.А. Комплексный подход к мониторингу летучих органических соединений сенсорными фотонно-кристаллическими матрицами. *Журн. неорган. химии*. 2021;66(2):220–228. <https://doi.org/10.31857/S0044457X21020033>
13. Ямановская И.А., Герасимова Т.В., Агафонов А.В. Использование полимер-коллоидных комплексов для получения мезопористого оксида алюминия по темплатному золь-гель методу. *Журн. неорган. химии*. 2018;63(9):1096–1102. <https://doi.org/10.1134/S0044457X18090210>
14. Большаков Е.С., Иванов А.В., Козлов А.А., Абдуллаев С.Д. Сенсор на основе фотонного кристалла для обнаружения паров бензола, толуола и *o*-ксилола. *Журн. физ. химии*. 2018;92(8):1283–1288. <https://doi.org/10.7868/S0044453718080137>
15. Kozlov A.A., Abdullaev S.D., Aksenov A.S., Ivanov A.V., Semina Yu.A. Irreversible destruction of reflected radiation from the surface of photonic crystal. *Journal of International Scientific Publications: Materials, Methods and Technologies*. 2018;12:64–71. URL: <https://www.scientific-publications.net/en/article/1001683/>
16. Ishii H., Kuwasaki N., Nagao D., Konno M. Environmentally adaptable pathway to emulsion polymerization for monodisperse polymer nanoparticle synthesis. *Polymer (Guildf)*. 2015;77(23):64–69. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2015.09.002>
17. Tran G.T.H., Koike M., Uchikoshi T., Fudouzi H. Fabrication of polystyrene colloidal crystal film by electrophoretic deposition. *Adv. Powder Technol.* 2020;31(8):3085–3092. <https://doi.org/10.1016/j.apt.2020.05.029>
- [Original Russian Text: Shapiro B.I., Sokolova L.S., Kuz'min V.A., Tolmachev A.I., Slominskii Y.L., Briks Y.L. Effect of meso-alkyl substituents in polymethine chain of thiocarbonyl dyes on the morphology of dye aggregates. *Rossiiskie Nanotekhnologii*. 2012;7(5–6):28–33 (in Russ.).]
5. Shapiro B.I., Nekrasov A.D., Krivobok V.S., Manulik E.V., Lebedev V.S. Synthesis and Photophysical Properties of Multichromic Nanocrystals of Polymethine Dyes. *Nanotechnol. Russia*. 2018;13(5–6):281–289. <https://doi.org/10.1134/S1995078018030151>
- [Original Russian Text: Shapiro B.I., Nekrasov A.D., Krivobok V.S., Manulik E.V., Lebedev V.S. Synthesis and Photophysical Properties of Multichromic Nanocrystals of Polymethine Dyes. *Rossiiskie Nanotekhnologii*. 2018;13(5–6):67–75 (in Russ.).]
6. Shapiro B.I., Nekrasov A.D., Manulik E.V., Krivobok V.S., Lebedev V.S. Optical and photoelectric properties of multichromic cyanine dye J-aggregates. *Quantum Electron.* 2018;48(9):856–866. <https://doi.org/10.1070/QEL16758>
- [Original Russian Text: Shapiro B.I., Nekrasov A.D., Manulik E.V., Krivobok V.S., Lebedev V.S. Optical and photoelectric properties of multichromic cyanine dye J-aggregates. *Kvantovaya Elektronika*. 2018;48(9):856–866 (in Russ.).]
7. Shapiro B.I., Nekrasov A.D., Krivobok V.S., Lebedev V.S. Optical properties of molecular nanocrystals consisting of J-aggregates of anionic and cationic cyanine dyes. *Opt. Express*. 2018;26(23):30324–30337. <https://doi.org/10.1364/OE.26.030324>
8. Bolshakov E.S., Schemelev I.S., Ivanov A.V., Kozlov A.A. Photonic Crystals and Their Analogues as Tools for Chemical Analysis. *J. Anal. Chem.* 2022;77(10):1215–1235. <http://doi.org/10.1134/S1061934822100033>
- [Original Russian Text: Bolshakov E.S., Schemelev I.S., Ivanov A.V., Kozlov A.A. Photonic Crystals and Their Analogues as Tools for Chemical Analysis. *Zhurnal Analiticheskoi Khimii*. 2022;77(10):875–898 (in Russ.). <https://doi.org/10.31857/S0044450222100036>]
9. Ivanov A.V., Bol'shakov E.S., Apyari V.V., Kozlov A.A., Gorbunova M.V., Abdullaev S.D. Analytical Response of Sensor Arrays Based on Photonic Crystals: Measurements of Diffuse Reflectance. *J. Anal. Chem.* 2019;74(2):198–204. <http://dx.doi.org/10.1134/S1061934819020072>
- [Original Russian Text: Ivanov A.V., Bol'shakov E.S., Apyari V.V., Kozlov A.A., Gorbunova M.V., Abdullaev S.D. Analytical Response of Sensor Arrays Based on Photonic Crystals: Measurements of Diffuse Reflectance. *J. Anal. Chem.* 2019;74(2):154–160 (in Russ.). <https://doi.org/10.1134/S0044450219020075>]
10. Kozlov A.A., Aksenov A.S., Bolshakov E.S., Ivanov A.V., Flid V.R. Colloidal photonic crystals with controlled morphology. *Russ. Chem. Bull.* 2022;71:2037–2051. <http://doi.org/10.1007/s11172-022-3627-7>
- [Original Russian Text: Kozlov A.A., Aksenov A.S., Bolshakov E.S., Ivanov A.V., Flid V.R. Colloidal photonic crystals with controlled morphology. *Izvestiya Akademii Nauk. Seriya Khimicheskaya*. 2022;(10):2037–2051 (in Russ.).]
11. Ivanov A.V., Kozlov A.A., Koreshkova A.N., Abdullaev S.D., Fedorova I.A. Reflectance spectra of organic matrices on the basis of photonic crystals formed of polystyrene microspheres with a particle size of 230 nm. *Moscow Univ. Chem. Bull.* 2017;72(1):19–23. <http://dx.doi.org/10.3103/S0027131417010060>

18. Rakers S., Chi L.F., Fuchs H. Influence of the Evaporation Rate on the Packing Order of Polydisperse Latex Monofilms. *Langmuir*. 1997;13(26):7121–7124. <https://doi.org/10.1021/la970757c>
19. Dimitrov A.S., Nagayama K. Continuous Convective Assembling of Fine Particles into Two-Dimensional Arrays on Solid Surfaces. *Langmuir*. 1996;12(5):1303–1311. <https://doi.org/10.1021/la9502251>
20. van Blaaderen A., Ruel R., Wiltzius P. Template-directed colloidal crystallization. *Nature*. 1997;385(6614):321–324. <https://doi.org/10.1038/385321a0>
21. Mayoral R., Requena J., Moya J.S., López C., Cintas A., Miguez H., Meseguer F., Vázquez L., Holgado M., Blanco Á. 3D Long-range ordering in ein SiO₂ submicrometer-sphere sintered superstructure. *Adv. Mater.* 1997;9(3):257–260. <https://doi.org/10.1002/adma.19970090318>
22. Gu Z.-Z., Fujishima A., Sato O. Fabrication of High-Quality Opal Films with Controllable Thickness. *Chem. Mater.* 2002;14(2):760–765. <https://doi.org/10.1021/cm0108435>
23. Jiang P., Bertone J.F., Hwang K.S., Colvin V.L. Single-crystal colloidal multilayers of controlled thickness. *Chem. Mater.* 1999;11(8):2132–2140. <https://doi.org/10.1021/cm990080>
24. Tran G.T.H., Koike M., Uchikoshi T., Fudouzi H. Rapid Growth of Colloidal Crystal Films from the Concentrated Aqueous Ethanol Suspension. *Langmuir*. 2020;36(36):10683–10689. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.0c01048>
25. Ferreira J.A., Pena G., Romanazzi G. Anomalous diffusion in porous media. *Appl. Math. Model.* 2016;40(3):1850–1862. <https://doi.org/10.1016/j.apm.2015.09.034>
26. Абдуллаев С.Д., Козлов А.А., Флид В.Р., Грицкова И.А. Получение и свойства упорядоченных структур из полимерных микросфер. *Известия Академии наук. Серия химическая*. 2016;65(3):756–758.
27. Козлов А.А., Буряков А.М., Дворецкий В.А., Хусяинов Д.И. Детекторы терагерцового диапазона для анализа дефектов фотонных кристаллов из полимерных микросфер. В сб.: *Тезисы докладов XI Международной научной конференции «Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация и материалы нового поколения»*. Иваново, Россия. 2021. С. 226.
28. Mastilovic S. Some sigmoid and reverse-sigmoid response patterns emerging from high-power loading of solids. *Theor. Appl. Mech.* 2018;45(1):95–119. <https://doi.org/10.2298/TAM171203007M>
29. Бекман И.Н. *Математика диффузии*. М.: ОнтоПринт; 2016. 400 с.
30. Metzler R., Klafter J. The random walk's guide to anomalous diffusion: a fractional dynamics approach. *Phys. Rep.* 2000;339(1):1–77. [https://doi.org/10.1016/S0370-1573\(00\)00070-3](https://doi.org/10.1016/S0370-1573(00)00070-3)
31. Arkhincheev V., Nomoev A. About nonlinear drift velocity at random walk by Levy flight: analytical solution and numerical simulations. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*. 1999;269(2–4):293–298. [https://doi.org/10.1016/S0378-4371\(99\)00113-2](https://doi.org/10.1016/S0378-4371(99)00113-2)
32. Huang F., Liu F. The time fractional diffusion equation and the advection-dispersion equation. *ANZIAM J.* 2005;46(3):317–330. <https://doi.org/10.1017/S1446181100008282>
33. del-Castillo-Negrete D., Carreras B.A., Lynch V.E. Front Dynamics in Reaction-Diffusion Systems with Levy Flights: A Fractional Diffusion Approach. *Phys. Rev. Lett.* 2003;91(1):018302. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.91.018302>
12. Bol'shakov E.S., Ivanov A.V., Garmash A.V., Samokhin A.S., Kozlov A.A., Zolotov Y.A. Integrated Approach to Monitoring Volatile Organic Compounds by Photonic-Crystal Sensor Matrices. *Russ. J. Inorg. Chem.* 2021;66(2):217–224. <https://doi.org/10.1134/S0036023621020030>
[Original Russian Text: Bol'shakov E.S., Ivanov A.V., Garmash A.V., Samokhin A.S., Kozlov A.A., Zolotov Y.A. Integrated Approach to Monitoring Volatile Organic Compounds by Photonic-Crystal Sensor Matrices. *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii*. 2021;66(2):220–228 (in Russ.). <https://doi.org/10.31857/S0044457X21020033>]
13. Yamanovskaya I.A., Gerasimova T.V., Agafonov A.V. Using Polymer-Colloid Complexes for Obtaining Mesoporous Aluminium Oxide by the Template Sol-Gel Method. *Russ. J. Inorg. Chem.* 2018;63(9):1125–1130. <https://doi.org/10.1134/S0036023618090218>
[Original Russian Text: Yamanovskaya I.A., Gerasimova T.V., Agafonov A.V. Using Polymer-Colloid Complexes for Obtaining Mesoporous Aluminium Oxide by the Template Sol-Gel Method. *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii*. 2018;63(9):1096–1102 (in Russ.). <https://doi.org/10.1134/S0044457X18090210>]
14. Bol'shakov E.S., Ivanov A.V., Kozlov A.A., Abdullaev S.D. Photonic Crystal Sensors for Detecting Vapors of Benzene, Toluene, and *o*-Xylene. *Russ. J. Phys. Chem. A*. 2018;92(8):1530–1534. <https://doi.org/10.1134/S0036024418080083>
[Original Russian Text: Bol'shakov E.S., Ivanov A.V., Kozlov A.A., Abdullaev S.D. Photonic Crystal Sensors for Detecting Vapors of Benzene, Toluene, and *o*-Xylene. *Zhurnal Fizicheskoi Khimii*. 2018;92(8):1283–1288 (in Russ.). <https://doi.org/10.7868/S0044453718080137>]
15. Kozlov A.A., Abdullaev S.D., Aksenov A.S., Ivanov A.V., Semina Yu.A. Irreversible destruction of reflected radiation from the surface of photonic crystal. *Journal of International Scientific Publications: Materials, Methods and Technologies*. 2018;12:64–71. URL: <https://www.scientific-publications.net/en/article/1001683/>
16. Ishii H., Kuwasaki N., Nagao D., Konno M. Environmentally adaptable pathway to emulsion polymerization for monodisperse polymer nanoparticle synthesis. *Polymer (Guildf)*. 2015;77(23):64–69. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2015.09.002>
17. Tran G.T.H., Koike M., Uchikoshi T., Fudouzi H. Fabrication of polystyrene colloidal crystal film by electrophoretic deposition. *Adv. Powder Technol.* 2020;31(8):3085–3092. <https://doi.org/10.1016/j.apt.2020.05.029>
18. Rakers S., Chi L.F., Fuchs H. Influence of the Evaporation Rate on the Packing Order of Polydisperse Latex Monofilms. *Langmuir*. 1997;13(26):7121–7124. <https://doi.org/10.1021/la970757c>
19. Dimitrov A.S., Nagayama K. Continuous Convective Assembling of Fine Particles into Two-Dimensional Arrays on Solid Surfaces. *Langmuir*. 1996;12(5):1303–1311. <https://doi.org/10.1021/la9502251>
20. van Blaaderen A., Ruel R., Wiltzius P. Template-directed colloidal crystallization. *Nature*. 1997;385(6614):321–324. <https://doi.org/10.1038/385321a0>
21. Mayoral R., Requena J., Moya J.S., López C., Cintas A., Miguez H., Meseguer F., Vázquez L., Holgado M., Blanco Á. 3D Long-range ordering in ein SiO₂ submicrometer-sphere sintered superstructure. *Adv. Mater.* 1997;9(3):257–260. <https://doi.org/10.1002/adma.19970090318>
22. Gu Z.-Z., Fujishima A., Sato O. Fabrication of High-Quality Opal Films with Controllable Thickness. *Chem. Mater.* 2002;14(2):760–765. <https://doi.org/10.1021/cm0108435>

34. O'Shaughnessy B., Procaccia I. Diffusion on fractals. *Phys. Rev. A*. 1985;32(5):3073–3083. <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.32.3073>
35. Ali A.I., Kalim M., Khan A. Solution of Fractional Partial Differential Equations Using Fractional Power Series Method. *Int. J. Differ. Equ.* 2021;2021(Article ID 6385799):17 pages. <https://doi.org/10.1155/2021/6385799>
36. Волынский А.Л., Ярышева Л.М., Бакеев Н.Ф. Визуализация структурных перестроек, сопровождающих деформацию аморфных полимеров. *Высокомолекулярные соединения. Серия А*. 2011;53(10):1683–1713.
23. Jiang P., Bertone J.F., Hwang K.S., Colvin V.L. Single-crystal colloidal multilayers of controlled thickness. *Chem. Mater.* 1999;11(8):2132–2140. <https://doi.org/10.1021/cm990080>
24. Tran G.T.H., Koike M., Uchikoshi T., Fudouzi H. Rapid Growth of Colloidal Crystal Films from the Concentrated Aqueous Ethanol Suspension. *Langmuir*. 2020;36(36):10683–10689. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.0c01048>
25. Ferreira J.A., Pena G., Romanazzi G. Anomalous diffusion in porous media. *Appl. Math. Model.* 2016;40(3):1850–1862. <https://doi.org/10.1016/j.apm.2015.09.034>
26. Abdullaev S.D., Kozlov A.A., Flid V.R., Gritskova I.A. Synthesis and properties of the ordered structures of polymer microspheres. *Russ. Chem. Bull.* 2016;65(3):756–758. <https://doi.org/10.1007/s11172-016-1369-0>
[Original Russian Text: Abdullaev S.D., Kozlov A.A., Flid V.R., Gritskova I.A. Synthesis and properties of the ordered structures of polymer microspheres. *Izvestiya Akademii Nauk. Seriya Khimicheskaya*. 2016;65(3):756–758 (in Russ.).]
27. Kozlov A.A., Buryakov A.M., Dvoretzskii V.A., Khusyainov D.I. Terahertz detectors for the defects analysis in photonic crystals from polymeric microspheres. In: *Proc. XI International Scientific Conference "Kinetics and Mechanism of Crystallization and New Generation Materials."* Ivanovo, Russia. 2021. P. 226 (in Russ.).
28. Mastilovic S. Some sigmoid and reverse-sigmoid response patterns emerging from high-power loading of solids. *Theor. Appl. Mech.* 2018;45(1):95–119. <https://doi.org/10.2298/TAM171203007M>
29. Bekman I.N. *Matematika diffuzii (Mathematics of Diffusion)*. Moscow: OntoPrint; 2016. 400 p. (in Russ.).
30. Metzler R., Klafter J. The random walk's guide to anomalous diffusion: a fractional dynamics approach. *Phys. Rep.* 2000;339(1):1–77. [https://doi.org/10.1016/S0370-1573\(00\)00070-3](https://doi.org/10.1016/S0370-1573(00)00070-3)
31. Arkhincheev V., Nomoev A. About nonlinear drift velocity at random walk by Levy flight: analytical solution and numerical simulations. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*. 1999;269(2–4):293–298. [https://doi.org/10.1016/S0378-4371\(99\)00113-2](https://doi.org/10.1016/S0378-4371(99)00113-2)
32. Huang F., Liu F. The time fractional diffusion equation and the advection-dispersion equation. *ANZIAM J.* 2005;46(3):317–330. <https://doi.org/10.1017/S1446181100008282>
33. del-Castillo-Negrete D., Carreras B.A., Lynch V.E. Front Dynamics in Reaction-Diffusion Systems with Levy Flights: A Fractional Diffusion Approach. *Phys. Rev. Lett.* 2003;91(1):018302. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.91.018302>
34. O'Shaughnessy B., Procaccia I. Diffusion on fractals. *Phys. Rev. A*. 1985;32(5):3073–3083. <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.32.3073>
35. Ali A.I., Kalim M., Khan A. Solution of Fractional Partial Differential Equations Using Fractional Power Series Method. *Int. J. Differ. Equ.* 2021;2021(Article ID 6385799):17 pages. <https://doi.org/10.1155/2021/6385799>
36. Volynskii A.L., Yarysheva L.M., Bakeev N.F. Visualization of deformation-induced structural rearrangements in amorphous polymers. *Polym. Sci. Ser. A*. 2011;53(10):871–898. <https://doi.org/10.1134/S0965545X11100129>
[Original Russian Text: Volynskii A.L., Yarysheva L.M., Bakeev N.F. Visualization of deformation-induced structural rearrangements in amorphous polymers. *Vysokomolekulyarnye Soedineniya. Ser. A*. 2011;53(10):1683–1713 (in Russ.).]

Об авторах:

Козлов Андрей Аркадьевич, к.т.н., доцент кафедры физической химии им. Я.К. Сыркина Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86). E-mail: anar42@yandex.ru. Scopus Author ID 57197377562, SPIN-код РИНЦ 1050-4508, <https://orcid.org/0009-0002-2410-6216>

Аксенов Антон Сергеевич, аспирант, кафедра физической химии им. Я.К. Сыркина Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86). E-mail: aksen_a@mail.ru. Scopus Author ID 57488662700, <https://orcid.org/0009-0002-0610-5906>

Дворецкий Василий Анатольевич, магистр, кафедра физической химии им. Я.К. Сыркина Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86). E-mail: vasya.dvoretzky@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0001-8558-8859>

Флид Виталий Рафаилович, д.х.н., профессор, заведующий кафедрой физической химии им. Я.К. Сыркина Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86). E-mail: vitaly-flid@yandex.ru. Scopus Author ID 6602997346, ResearcherID H-1781-2017, SPIN-код РИНЦ 8790-3380, <https://orcid.org/0000-0001-6559-5648>

About the authors:

Andrei A. Kozlov, Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor, Ya.K. Syrkin Department of Physical Chemistry, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow, 119571, Russia). E-mail: anar42@yandex.ru. Scopus Author ID 57197377562, RSCI SPIN-code 1050-4508, <https://orcid.org/0009-0002-2410-6216>

Anton S. Aksenov, Postgraduate Student, Ya.K. Syrkin Department of Physical Chemistry, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow, 119571, Russia). E-mail: aksen_a@mail.ru. Scopus Author ID 57488662700, <https://orcid.org/0009-0002-0610-5906>

Vasilii A. Dvoretzky, Master Student, Ya.K. Syrkin Department of Physical Chemistry, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow, 119571, Russia). E-mail: vasya.dvoretzky@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0001-8558-8859>

Vitaly R. Flid, Dr. Sci. (Chem.), Professor, Head of the Ya.K. Syrkin Department of Physical Chemistry, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow, 119571, Russia). E-mail: vitaly-flid@yandex.ru. Scopus Author ID 6602997346, ResearcherID H-1781-2017, RSCI SPIN-code 8790-3380, <https://orcid.org/0000-0001-6559-5648>

*Поступила: 07.03.2023; получена после доработки: 22.05.2023; принята к опубликованию: 07.08.2023.
The article was submitted: March 07, 2023; approved after reviewing: May 22, 2023; accepted for publication: August 07, 2023.*

Отпечатано в МИРЭА – Российском технологическом
университете.

119454, РФ, Москва, пр-т Вернадского, д. 78.

Подписано в печать 31.08.2023.

Формат 60×90/8. Печать цифровая.

Уч.-изд. листов 16.0.

Тираж 100 экз. Заказ № 77.

Подписку на печатную версию журнала
Тонкие химические технологии = Fine Chemical Technologies
можно оформить через ООО «Агентство «Книга-Сервис»,
www.akc.ru.

Подписной индекс: **36924**.

Printed in MIREA – Russian Technological
University.

78, Vernadskogo pr., Moscow, 119454, Russian Federation.

Signed to print on August 31, 2023.

Format 60×90/8. Digital print.

C.p.l. 16.0.

100 copies. Order No. 77.

Subscription to the
Tonkie Khimicheskie Tekhnologii = Fine Chemical Technologies
printed version can be made through the *Kniga-Servis* Agency,
www.akc.ru.

Subscription index: **36924**.

