



ДОКЛАДЫ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК. ХИМИЯ, НАУКИ О МАТЕРИАЛАХ



НАУКА

— 1727 —

СОДЕРЖАНИЕ

Том 515, 2024

ХИМИЯ

Противообрастающие покрытия для электрохимических сенсоров

Н. В. Павлова, Р. Г. Марданов, О. Н. Бубело

3

Синтез хлоридов 4-амино-1,3-диарилимидазолия

М. А. Шевченко, Д. В. Пасюков, И. В. Лаврентьев, М. Е. Миняев, В. М. Чернышев

18

Перовскитоподобный ограниченный твердый раствор в системе $BaO-Y_2O_3-CuO-MoO_3$

М. Н. Смирнова, М. А. Копьева, Г. Д. Нипан,

Г. Е. Никифорова, А. Д. Япрынцев, А. А. Архипенко

30

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

Противоопухолевая активность кобальтсодержащих комплексов полигалактуронатов калия и натрия и фармакологической композиции на их основе

С. Т. Минзанова, Е. В. Чекунков, А. Д. Волошина, Л. Г. Миронова,

А. В. Хабибуллина, В. А. Милюков, В. Ф. Миронов

36

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Трансформация ароматических углеводородов в процессе гидрирования концентрированной смеси для получения чистых топлив

А. Н. Каленчук, Н. Н. Толкачёв, И. И. Лицинер, О. В. Малова, Л. М. Кустов

45

Термодинамические функции твердого раствора $Tm_2O_3 \cdot 2HfO_2$ и аномалия Шоттки

А. В. Гуськов, П. Г. Гагарин, В. Н. Гуськов, А. В. Хорошилов, К. С. Гавричев

54

CONTENTS

Volume 515, 2024

CHEMISTRY

Antifouling Coatings for Electrochemical Sensors

N. V. Pavlova, R. G. Mardanov, O. N. Bubelo 3

Synthesis of 4-Amino-1,3-Diarylimidazolium Chlorides

M. A. Shevchenko, D. V. Pasyukov, I. V. Lavrentiev, M. E. Minyaev, V. M. Chernyshev 18

Perovskite-Like Limited Solid Solution in the BaO–Y₂O₃–CuO–MoO₃ System

*M. N. Smirnova, M. A. Kopeva, G. D. Nipan,
G. E. Nikiforova, A. D. Yaprntsev, A. A. Archipenko* 30

CHEMICAL TECHNOLOGY

Anti-Tumor Activity of Cobalt-Containing Complexes of Potassium and Sodium Polygalacturonates and Pharmacological Compositions Based on Them

*S. T. Minzanova, E. V. Chekunkov, A. D. Voloshina,
L. G. Mironova, A. V. Khabibullina, V. A. Milyukov, V. F. Mironov* 36

PHYSICAL CHEMISTRY

Transformation of Aromatic Hydrocarbons in the Process of Hydrogenation of a Concentrated Mixture to Produce Clean Fuels

A. N. Kalenchuk, N. N. Tolkachev, I. I. Lischiner, O. V. Malova, L. M. Kustov 45

Thermodynamic Functions of Tm₂O₃·2HfO₂ Solid Solution and Shottky Anomaly

A. V. Guskov, P. G. Gagarin, V. N. Guskov, A. V. Khoroshilov, K. S. Gavrichev 54

УДК 543.9

ПРОТИВООБРАСТАЮЩИЕ ПОКРЫТИЯ ДЛЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СЕНСОРОВ

© 2024 г. Н. В. Павлова^{1,*}, Р. Г. Марданов¹, О. Н. Бубело¹Поступило 05.05.2023 г.
После доработки 09.01.2024 г.
Принято к публикации 18.01.2024 г.

Электрохимические сенсоры весьма перспективны для анализа целого ряда органических и неорганических соединений как в биологических жидкостях, так и природных водах в ходе экологического мониторинга благодаря простоте эксплуатации, легкости миниатюризации, дешевизне, низким пределам определения аналита и возможностью модификации электродов широким спектром органических и неорганических соединений и наноматериалов. Однако обрастание электродов ограничивает применение электрохимических сенсоров. Основным способом решения данной проблемы является модификация электрода противообрастающими покрытиями. При этом, в зависимости от области применения, к противообрастающим покрытиям предъявляются различные дополнительные требования, такие как, например, биосовместимость или механическая прочность. В данном обзоре рассмотрены различные типы противообрастающих покрытий для сенсоров, указаны основные области применения тех или иных покрытий. Акцент сделан на безбицидные покрытия как наиболее перспективные.

Ключевые слова: электрохимический сенсор, обрастание, противообрастающие покрытия, биосенсор

DOI: 10.31857/S2686953524020014 EDN: ZSFAMI

1. ВВЕДЕНИЕ

Наибольшую долю всех используемых и разрабатываемых в настоящее время сенсоров составляют электрохимические сенсоры, в которых источником аналитической информации является электрический сигнал [1]. Электрохимические аптасенсоры особенно перспективны при обнаружении вирусов [2–4], определении низких концентраций биомаркеров рака [5, 6] при ранней диагностике онкологических заболеваний, диагностике болезни Альцгеймера путем определения концентрации бутирилхолинэстеразы [7], контроле содержания нейромедиаторов [8, 9], например дофамина, мониторинге уровня остаточных количеств лекарственных и наркотических средств в крови и моче. Быстродействие данных сенсоров делает возможным использование их *in vivo* для непрерывного мониторинга жизненно важных показателей, например, таких как глюкоза, молочная кислота, мочевиная кислота, содержание O_2 и ионов K^+ и Na^+ , в том числе и в составе неинвазивных носимых датчиков,

или при контроле степени заживления ран [5]. Электрохимические сенсоры позволяют проводить анализ во всех биологических жидкостях: сыворотке, крови, моче [1, 6–9], поте [5] и в цитоплазме клетки [3].

Быстродействие, низкая стоимость и высокая чувствительность способствуют также использованию электрохимических сенсоров и для непрерывного мониторинга состояния воды.

Одним из основных факторов, ограничивающих применение электрохимических сенсоров, является загрязнение электрода, например, белками, ДНК, РНК, липидами, клетками или их фрагментами, а также бактериями. Загрязняющие вещества могут прилипнуть к поверхности электрода за счет различных взаимодействий (гидрофобных, гидрофильных и электростатических) в зависимости от типа загрязняющего вещества и поверхности электрода [10]. В сенсорах, применяемых для контроля природных вод, микрообрастание бактериями, одноклеточными водорослями и продуктами их секреции со временем дополняется также макрообрастанием многоклеточными водорослями и беспозвоночными (мидиями, гидроидами, баянусами и прочими).

¹ Всероссийский институт научной и технической информации Российской академии наук (ВИНИТИ РАН), 125315 Москва, Россия

*E-mail: crx-pavlova@rambler.ru

Адсорбированные на поверхности обрастатели создают фоновый шум, увеличивают предел определения целевого аналита, снижают селективность, сокращают срок работы электродов и увеличивают время отклика электродов.

Данный обзор посвящен сравнительному анализу различных стратегий защиты сенсорных электродов от адсорбции нецелевых компонентов. При этом выбор наиболее эффективного вида защиты электрохимических сенсоров не входит в задачи данного обзора ввиду широкой области применения данных сенсоров, каждая из которых характеризуется своими требованиями к сенсорным материалам.

2. ЗАЩИТА ОТ ОБРАСТАНИЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СЕНСОРОВ

2.1. Полимерные покрытия

Одними из наиболее часто и успешно применяемых для защиты электрохимических сенсоров покрытий являются полимеры. Большинство используемых и активно исследуемых в настоящее время полимерных покрытий можно свести к следующим основным категориям: (супер)гидрофильные полимеры, проводящие полимеры с (супер)гидрофильными добавками типа полиэтиленгликоля или олигоэтиленгликоля, проводящие полимеры с цвиттер-ионами [3].

2.1.1. (Супер)гидрофильные полимеры. К (супер)гидрофильным относятся полимеры, имеющие краевой угол смачивания не более 10° . Противообрастающие свойства таких полимеров обусловлены образованием на поверхности гидратационного слоя, служащего своеобразным физическим и энергетическим барьером для биообрастателей [10, 11].

Среди разработанных в последнее время (супер)гидрофильных полимеров наибольшее распространение получил полиэтиленгликоль (ПЭГ) благодаря его нетоксичности, биосовместимости, неиммуногенности и неантигенности [10–13].

Покрытие гидрофильными полимерами, в частности ПЭГ, поверхности электрода может создаваться различными путями, наиболее простыми из которых являются капельное литье, “намазывание” гидрогеля на поверхность электрода, напыление и покрытие погружением [13]. Но в этом случае полимеры характеризуются плохой адгезией к поверхности электрода, низкой стабильностью и слабыми механическими свойствами [10–12, 14–16].

Альтернативным методом может быть нанесение предварительно полученного гидрогеля на основе гидрофильного полимера или выращивание полимера *in situ* с помощью свободнорадикальной полимеризации, инициированной на поверхности за счет формирования на подложке монослоя инициатора с последующей полимеризацией в растворе мономера [17]. Полимеры при этом закреплены на поверхности посредством ковалентной связи или за счет физической адсорбции и, соответственно, лишены вышеуказанных недостатков. При таком способе нанесения на поверхности электрода формируются так называемые полимерные “щеточки” с различной плотностью пришивки, а следовательно, с различными характеристиками, в том числе с разной степенью гидрофильности и противообрастающими свойствами.

ПЭГ на электроде выполняет не только противообрастающую функцию, но и служит для иммобилизации биоэлементов распознавания, в частности за счет включения в реакционную смесь сшивающих агентов, например, глутарового альдегида [18], образующего основания Шиффа с amino-, гидроксильными и тиольными группами белков и нуклеиновых кислот [1].

Покрытия из ПЭГ демонстрируют отличные противообрастающие свойства, но при этом они недолговечны, т.к. ПЭГ подвержен гидролизу и биодеградации [11, 12].

В настоящее время (супер)гидрофильные покрытия чаще применяют в сенсорах биомедицинского назначения, чем в сенсорах для анализа воды. В водных сенсорах перспективнее применение ПЭГ в сочетании с другими полимерами. Так, в [19] описано самовосстанавливающееся противообрастающее покрытие, используемое для сенсоров медицинского назначения или работающих в морской воде. Покрытие представляет собой трехкомпонентную сетку на основе полиуретана со смесью разветвленных и линейных поли(1,3-пропилен)карбонатов в качестве полимерной матрицы, триизоцианата в качестве сшивающего агента и фрагментов ПЭГ в качестве гидрофильной структуры.

2.1.2. Проводящие полимеры. Проводящие полимеры, такие как поли-3,4-этилендиокситиофен (PEDOT), политиофен, поли(*n*-фениленвинил), полипиррол и полианилин (PANI), являются одними из наиболее благоприятных электродных материалов для имплантируемых биосенсоров, поскольку их механические свойства аналогичны свойствам биологических тканей, таким как нервные ткани и ткани мозга [20].

Формирование слоя полимера на электроде осуществляется двумя основными способами: окислительной полимеризацией и электрополимеризацией [20].

Традиционным процессом для нанесения тонкопленочных проводящих полимеров является электроосаждение в стандартной трехэлектродной ячейке [10]. Электроосаждение позволяет контролировать формирование структуры полимера и получать пленки толщиной от 10^{-9} до 10^{-4} м.

Есть сведения о том, что проводящие полимеры эффективно предотвращают нежелательную адгезию белка или связывание клеток в биологических жидкостях [20, 21]. И действительно, в ряде случаев проводящий полимер выступает единственным противообрастающим и иммобилизирующим агентом. Например, в [22] описан амперометрический глюкозный датчик на основе глюкозооксидазы, иммобилизованной в PEDOT. В [8] отмечается, что PEDOT и полипиррол, благодаря низкому потенциалу окисления и возможности нанесения на графен, являются превосходными проводящими полимерами для электрохимического обнаружения нейротрансмиттера дофамина, играющего важную роль в диагностике шизофрении, болезни Паркинсона и Альцгеймера.

Однако в большинстве случаев для защиты от обрастания проводящие полимеры применяются в сочетании с другими полимерами, например, с полистиролсульфонатом (PSS) [23–25], хондроитинсульфатом (CHS) [24, 25], карбоксиметил-гексаноилхитозаном (CHC) [24, 25] или цвиттер-ионными полимерами [6, 26].

Отрицательно заряженные PSS, CHS и CHC способствуют отталкиванию отрицательно заряженных белков, тромбоцитов и клеточных стенок бактерий (*E. coli*), тем самым увеличивая противообрастающие свойства проводящих полимеров [24]. В электрохимических биосенсорах такие композитные пленки полимеров также

являются матрицей для биообъектов (антител, ферментов и пептидов), что, в сочетании с удобством изготовления и коммерческой доступностью, делает его перспективным материалом для использования в сенсорах. Кроме того, введение PSS снижает гидрофобность мономера EDOT и увеличивает растворимость, что облегчает процесс совместной электрополимеризации. Полимер поли(3,4-этилендиокситиофен) : полистиролсульфонат (PEDOT : PSS) обладает более высокой, по сравнению с PEDOT, проводимостью, химической и электрохимической стабильностью и биосовместимостью [23–25].

В противообрастающих покрытиях используются как цвиттер-ионные полимеры, несущие анионные и катионные группы на одних и тех же мономерах (как в случае фосфорилхолинов и полибетаинов), так и цвиттер-ионные полимеры, полученные сополимеризацией катионных и анионных мономеров (как в случае полиамфолитов) [12, 13]. Цвиттер-ионные полимеры по аналогии с (супер)гидрофильными полимерами могут быть изготовлены как в виде поверхностно-привитых “щеток”, так и в форме гидрогелей. Подобно гидрофильным покрытиям цвиттер-ионы при контакте с исследуемыми жидкостями также образуют гидратационный слой за счет образования водородных связей между группами цвиттер-иона и молекулами воды, не позволяющий белкам и другим биообъектам оседать на поверхности электрода [13, 27–29]. При этом гидратационный слой будет более полно охватывать полимерный слой и, соответственно, эффективнее защищать от обрастания (рис. 1a,b) [30]. Второй механизм предотвращения обрастания цвиттер-ионными полимерами – это стерические затруднения [27–29].

На противообрастающие свойства покрытий из цвиттер-ионного полимера влияет плотность пришивки поверхностно-привитых “щеток”. Экспериментальное исследование показало, что увеличение плотности пришивки цвиттер-ионных полимеров на поверхности электрода

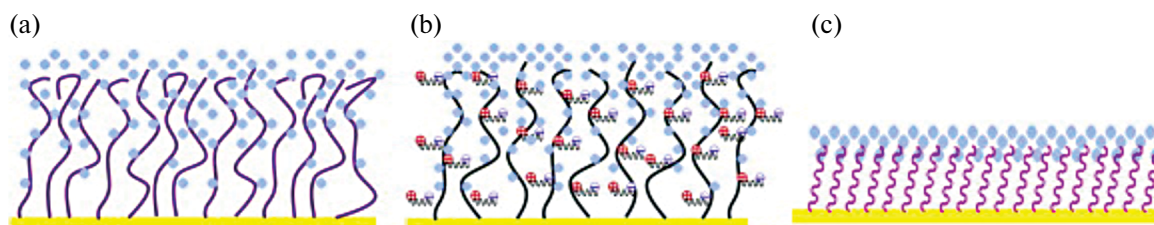


Рис. 1. Схема образования гидратационного слоя на гидрофильных полимерах (a), полимерах с цвиттер-ионами (b) и самособирающихся слоях (c) [29].

улучшает противообрастающие характеристики соответствующего покрытия. Однако после достижения некоторого критического значения дальнейшее увеличение плотности приводит к ухудшению противообрастающих свойств цвиттер-ионных покрытий [31].

Противообрастающие свойства цвиттер-ионов используются в биомедицинских устройствах достаточно давно. Защищая от обрастания, цвиттер-ионные полимеры не только не снижают, но в ряде случаев даже увеличивают чувствительность электродов, как показано в [32] на примере амперометрического датчика на глюкозу.

Один из способов модификации электродов цвиттер-ионами – введение их в состав тиолированных самособирающихся слоев, в качестве которых могут выступать, например, тиолированные производные бетаина [33, 34] или более сложные композиции, состоящие из нескольких тиолированных производных. Так, в [35] предложен импедиметрический биосенсор, золотой электрод которого модифицирован двумя тиолированными цвиттер-ионными производными – карбоксибетаином и сульфобетаином. Эффект такого способа защиты электрода получается особенно выражен за счет того, что самособирающиеся слои даже без цвиттер-ионных компонентов обладают противообрастающими свойствами благодаря прочному контакту с поверхностью электрода (рис. 1с), исключающему возможность адсорбции каких-либо других компонентов [36]. Кроме того, самособирающиеся слои, адсорбируемые на поверхности электрода тиольными связями, выполняют функцию иммобилизации биообъектов, например, биополимеров, в расположенных ортогонально к поверхности углеводородных радикалах.

Одной из разновидностей цвиттер-ионных молекул являются пептиды. Полимер-содержащие пептиды демонстрируют не только высокую эффективность против обрастания, но и обладают выдающейся биосовместимостью, поскольку состоят из природных аминокислот. Помимо природных пептидов для противообрастающих покрытий используют также пептоиды – неприродные биомиметические полимеры, позволяющие настраивать структуру их поверхности и способность препятствовать обрастанию [12].

В [6] описано противообрастающее покрытие электрохимического сенсора для обнаружения типичного биомаркера CA15–3 в сыворотке больных раком молочной железы на основе проводящего полимера PEDOT, модифицированного пептоидами. Пептоиды закрепляли на

поверхности электрода с последующей электрохимической полимеризацией PEDOT.

В [37] описан необрастающий электрохимический биосенсор на основе противообрастающих пептидов и электронейтральной пептидной нуклеиновой кислоты для специфического связывания вирусной РНК SARS-CoV-2.

Противообрастающее покрытие на основе пептидов также использовано в [27] для защиты электрода в электрохимическом сенсоре для определения биомаркера рака легких HER2. Пептид в данном покрытии использован в сочетании с ПЭГ. Примечательно, что сам электрод выполнен с использованием проводящего полимера PEDOT. Отмечается, что данный сенсор обеспечивает определение HER2 в широком линейном диапазоне от 1.0 пг мл^{-1} до 1.0 мкг мл^{-1} и с очень низким пределом обнаружения – 0.44 пг мл^{-1} .

Единственным недостатком противообрастающих покрытий на основе цвиттер-ионов различного происхождения является относительная сложность их получения, что ограничивает их применение в массовом производстве сенсоров.

Еще одной стратегией защиты от обрастания является использование силиконовых и фторированных полимерных антипригарных покрытий [14]. Механизм действия таких покрытий основан на снижении адгезии обрастателей. Однако эти покрытия эффективны только при высокой скорости тока воды. Так, в [21] отмечается, что диатомовый ил удерживается на поверхности даже при скорости судна 30 узлов. Кроме того, по мнению ряда исследователей, гидрофобные поверхности более склонны к обрастанию, чем гидрофильные, хотя белки могут адсорбироваться как за счет гидрофобных, так и за счет гидрофильных взаимодействий.

Наилучшие результаты достигаются при сочетании гидрофобных полимеров с другими компонентами. Например, отмечается значительное снижение обрастания в покрытиях, образованных одновременно гидрофобным полидиметилсилоксаном и гидрофильным полиуретаном с добавкой SiO_2 , по сравнению с исходными полимерами [38].

2.2. Защита от обрастания с использованием TiO_2

Полимеры – не единственные покрытия, принцип действия которых основан на явлении гидратации. Аналогичными свойствами также обладает TiO_2 , способный изменять смачиваемость при воздействии УФ-излучения: краевой

угол смачивания при этом может изменяться с 72° до 1° , что обусловлено протеканием одно-электронного перехода $Ti^{4+} + e^- \leftrightarrow Ti^{3+}$ с образованием электронно-дырочных пар на поверхности диоксида. “Дырки” представляют собой вакансии на мостиковых атомах кислорода, на которых способны адсорбироваться молекулы воды, создавая гидратационный слой. Примечательно, что помимо изменения гидрофильности при воздействии УФ-излучения оксид титана также приобретает способность к каталитическому разложению абсорбированных на нем органических молекул, что в свою очередь приводит к самоочищению поверхности [39].

На сегодняшний день покрытия с диоксидом титана не находят широкого применения в электрохимических сенсорах для подавления противоположения, но при этом его зачастую используют в качестве добавки к электродным материалам с целью придания им каталитических свойств, что позволяет ожидать роста интереса к ним и с точки зрения защиты от нежелательной адсорбции [40].

2.3. Защита от обрастания с использованием пористых электродов

Еще один из широко используемых приемов для снижения обрастания – применение нанопористых электродов. Трехмерная наноразмерная сетка ограничивает перенос крупных биомолекул, тем самым минимизируя пассивацию внутренних поверхностей и обеспечивая доступ к небольшим окислительно-восстановительным зондам для эффективного обмена электронами [41]. Соответственно, противоположающие свойства напрямую зависят от размера пор. Поры малого размера лучше работают в случае определения аналита в сложных образцах благодаря фильтрации крупных неспецифических белков. С другой стороны, более крупные поры повышают доступность целевых биообъектов, например, нуклеиновых кислот, в нанопористую структуру, увеличивая пределы обнаружения сенсора, но за счет большего вмешательства со стороны молекул биологического обрастания [42].

В случае золотых электродов принцип получения нанопор заключается в электроосаждении чистого золота или сплава золота (33% Au, 67% Ag) с последующим химическим вытравливанием серебра концентрированной азотной кислотой [43] или электрохимическим анодным растворением [44].

Отмечается, что нанопористые золотые электроды демонстрируют высокую чувствительность и постоянство измеряемых электрохи-

мических значений даже при длительном воздействии белков, в то время как аналогичные планарные электроды пассивируются [42–44].

В большинстве же случаев защиту от обрастания выполняют не сами электроды, а наносимые на их поверхность материалы: мембраны, наиболее распространенной из которых является Nafion [29], и пленки мезопористого кремнезема, обладающие целым рядом привлекательных характеристик, таких как большая удельная поверхность, однородные и регулируемые поры, увеличенный объем пор и пониженная массовая плотность [45, 46]. Они широко используются для загрузки низкомолекулярных химиотерапевтических препаратов, нуклеиновых кислот, белков и других биологических макромолекул и успешно применяются в фундаментальных исследованиях мультимодального лечения опухолей [46]. Пористый слой кремнезема можно наносить как на металлические электроды из благородных металлов, так и на электроды из модифицированного оксида графена/стеклоуглерода, как это выполнено, например, в сенсорах на имидоклаприд [45] или на глутатион [46].

Покрытия мезопористого кремнезема могут быть выращены непосредственно на электроде методом электроассистированной самосборки (EASA, *electroassisted self-assembly*). Метод заключается в погружении электрода в раствор гидролизованного золя, содержащего прекурсор кремнезема (как правило, тетраэтоксисилан) и мицеллы поверхностно-активного вещества (как правило, цетилтриметиламмоний бромида), электрогенерации гидроксид-ионов на поверхности электрода с целью катализа процесса поликонденсации прекурсора, самосборке трубок кремнезема вокруг мицеллы поверхностно-активного вещества и вытравливании мицеллы с получением гексагонально упакованных однономерных трубок, расположенных перпендикулярно опоре [45–47]. На рис. 2 представлен один из способов модификации стеклоуглеродного электрода мезопористым кремнеземом с целью предотвращения обрастания, включающий этап модификации электрода оксидом графена в качестве проводящего адгезионного слоя, рост на поверхности ГО пленки мезопористого кремнезема вокруг мицеллы поверхностно-активного вещества методом EASA *in situ* и вытравливание мицелл с помощью смеси HCl и этанола.

Толщину пленок кремнезема можно точно контролировать, применяя гальваностатический режим и изменяя время осаждения, что обеспечивает универсальность нанесения одинаковым образом на электроды различной природы [46].

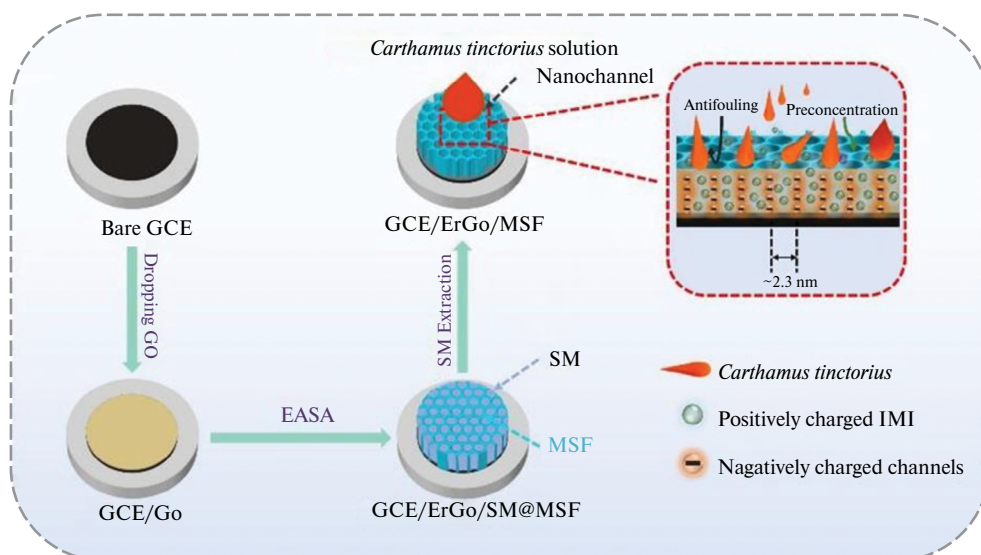


Рис. 2. Схема модификации электрода мезопористым кремнеземом. GCE – стеклоглеродный электрод (glassy carbon electrode), GO – оксид графена (graphene oxide), MSF – пленка мезопористого кремнезема (mesoporous silica film), SM – мицеллы поверхностно-активного вещества (surfactant micelles). Авторский рисунок на основании данных работы [45].

Модифицированные таким образом электроды могут применяться также в системах экологического мониторинга, например, для определения производных фенола [48]. Электрод, использованный в исследуемой сенсорной системе, представлял собой активированный стеклоглерод (**pGCE**), модифицированный упорядоченной мезопористой кремний-наноканальной пленкой (**VMSF**) с наноканалами высокой плотности, выращенной методом EASA. Сенсор позволяет определять бисфенол в пробах окружающей среды в диапазонах от 50 до 1.0 мкМ и 1.0–10.0 мкМ с низкими пределами обнаружения (15 нМ). Высокая противообрастающая способность сенсора VMSF/p-GCE доказана исследованием электрохимического поведения бисфенола в присутствии модельных сосуществующих мешающих молекул, включая крахмал, белки, поверхностно-активные вещества и гуминовые кислоты.

Интересным и перспективным источником кремнезема, в том числе для электрохимических сенсоров, являются диатомовые водоросли [49].

Еще одним перспективным противообрастающим материалом являются максены (MXene) – семейство двумерных материалов со слоистой структурой карбидов и/или нитридов переходных металлов. Состав максенов описывается общим выражением $M_{n+1}X_nT_x$, в котором M представляет собой атом раннего переходного металла, например, Ti, Nb, V; X – углерод и/или азот, T_x – поверхностные функциональные группы, а $n = 1, 2, 3$ – количество слоев, которым соответствуют 21, 32 и 43 структуры MXene [50].

Большая площадь поверхности MXene и наличие поверхностных функциональных групп обуславливает высокую способность иммобилизовать элементы биораспознавания (например, антитела, ферменты, аптамеры), причем слоистая структура обеспечивает значительную защитную микросреду для захваченных биологических элементов, где они могут оставаться стабильными и сохранять свою биологическую активность. Кроме того, MXene способны к сильному хелатному взаимодействию с ДНК, что является еще одним аспектом достижения высокой специфичности сенсоров [51].

Существуют два принципиальных подхода к синтезу MXene: химическое или электрохимическое травление готовой фазы MAX и объединение различных атомов с использованием химического осаждения из газовой фазы, темплатного метода, импульсного лазерного осаждения, распыления или пиролиза [50]. Фаза MAX представляет собой семейство тройных слоистых соединений (например, Ti_2AlC , Ti_2AlN , Ti_3AlC_2 и Ti_3SiC_2) с формальной стехиометрией $M_{n+1}AX_n$ ($n = 1, 2, 3...$), где M – переходный d-металл; A – p-элемент (например, Si, Ge, Al, S, Sn и др.); X – углерод или азот [52]. Травление, безусловно, проще, но при этом на поверхность максенов неизбежно вносятся посторонние функциональные группы и дефекты. Поэтому в настоящее время внимание исследователей сосредоточено на разработке методов, относящихся ко второму подходу, хотя они являются значительно более трудоемкими и дорогостоящими.

Наибольшее распространение в электрохимических биосенсорах получил максен $Ti_3C_2T_x$, обладающий выраженной гидрофильностью, что в сочетании со слоистой структурой обеспечивает надежную защиту электрода от биообрастания. Так, в [53] сообщается о разработке устойчивого к пассивации биомолекулами биосенсора, содержащего функционализированные наноллисты MXene—карбид титана ($Ti_3C_2T_x$ -NS) и моноклональные антитела против нуклеокапсидного белка SARS-CoV-2 (анти-SARS-CoV-2 mAb) для обнаружения антигена нуклеокапсидного белка SARS-CoV-2 в слюне человека. Отмечается, что данный биосенсор позволяет определять проявляет широкий линейный отклик на обнаружение SARS-CoV-2 в широком линейном диапазоне с пределом обнаружения 0.91 нМ. Кроме того, у данного биосенсора отсутствует перекрестная реактивность в присутствии потенциальных интерферентов, таких как шиповидный гликопротеин SARS-CoV-2 и бычий сывороточный альбумин.

Высокая чувствительность к целевому аналиту, вплоть до фМ-количеств, селективность и устойчивость к обрастанию и неспецифическому связыванию белков отмечаются также и в случае применения максенов в биосенсорах для определения онкомаркеров [54, 55].

Максены также применяются для придания противообрастающих свойств системам подготовки воды и в экологическом мониторинге для определения ионов тяжелых металлов, нитратов и нитритов, пестицидов и производных фенола, позволяя достигать крайне низких значений предела обнаружения в сочетании с высокой стабильностью [56–58]. При этом максены могут использоваться в качестве самостоятельных покрытий или в сочетании с полимерами, например, в сенсоре для определения ионов ртути в сточных водах, в котором карбид титана используется в сочетании с проводящим полимером PANI [59]. Такое сочетание максенов с полимерами позволяет решить проблему иммобилизации биоактивных компонентов сенсоров, поскольку их размещение непосредственно на максенах невозможно.

Покрытия максенами имеют и ряд недостатков, по-прежнему препятствующих их широкому применению, например, присущая слоям MXene агрегация и самоперегруппировка, приводящие к снижению стабильности, уменьшению количества активных центров и затруднению переноса электронов. Однако, несмотря на это, покрытия максенами считаются очень перспективными, поэтому ведутся исследования по устранению этих недостатков [60].

Следует также отметить, что, несмотря на высокую эффективность против микрообрастания, в настоящее время отсутствует информация об использовании максенов для защиты от макрообрастания, например, в сенсорах для анализа природных вод.

2.4. Защита от обрастания с использованием наноматериалов

Электроды, модифицированные наночастицами (НЧ), обладают в подавляющем большинстве случаев рядом преимуществ, по сравнению с плоскими электродами, а именно: более высокой селективностью, более низким пределом обнаружения и широким линейным диапазоном, что обусловлено развитой площадью поверхности, высокой электропроводностью и каталитической активностью наночастиц [61].

Распространению углеродных наноматериалов способствует также доступность сырья, в том числе возможность их изготовления из сельскохозяйственных отходов. Понятие углеродных материалов охватывает большое семейство, включающее в себя графены, углеродные нанотрубки и точки, нановолокна, наноалмазы, фуллерены. Из перечисленных углеродных материалов наилучшими противообрастающими качествами в силу высокой гидрофобности и низкой адсорбционной способности наночастиц, состоящих из sp^3 -гибридных атомов углерода, демонстрируют наноалмазы, представляющие собой углеродные наноматериалы с кристаллической структурой ядра алмаза и кристаллическими дефектами, такими как графитовый углерод и гетероатомы [61, 62].

Эффективной стратегией борьбы с обрастанием может быть также модификация углеродных материалов различными функциональными группами. При этом наилучшие результаты были получены для карбоксилированных наночастиц алмаза [62, 63].

Например, в [9] показано, что модифицирование наноэлектродов из углеродного волокна карбоксилированными НЧ алмаза путем капельного литья из суспензии приводило не только к снижению электрохимического обрастания серотонином и 5-гидроксииндолуксусной кислотой и биообрастания в ткани среза мозга на 50%, но и к повышению чувствительности примерно в 2 раза и снижению предела обнаружения дофамина до 3 ± 1 нМ. Для этих параметров оптимальный размер НЧ равен 15 нм. Отмечается, что использование более мелких НЧ (5 нм) приводит к образованию более плотных покрытий с высоким сопротивлением переносу заряда.

В ряде случаев наноалмазные покрытия могут использоваться в сочетании с другими модификаторами поверхности электрода. Так, представленный в [64] иммуносенсор для определения антидепрессанта дезипрамина в лекарственных препаратах и моче основан на композитном покрытии, содержащем чередующиеся слои НЧ алмаза и хитозана.

Что касается металлических наночастиц, то наиболее выраженными противоположающимися свойствами обладают наночастицы серебра (Ag НЧ). Существует большое количество методов их нанесения. В большинстве случаев они основаны на восстановлении наночастиц из нитрата серебра с использованием фотохимических, электрохимических, золь-гель процессов или восстановления в микроэмульсии [65]. Широко распространено использование полидопамина (ПДА) [65, 66] в качестве универсальной платформы для вторичных реакций, в ходе которых ионы серебра восстанавливаются до Ag НЧ, а Ag НЧ в свою очередь смешиваются с нанослоями ПДА. В [67] описан эффективный и стабильный ферментативный датчик глюкозы, в котором в качестве рабочего электрода выступают органические функционализированные многослойные углеродные нанотрубки с нанесенными на них наночастицами серебра. Важным этапом явилась разработка противоположающегося электрода на основе наночастиц серебра для высокочувствительного анализа на содержание ацикловира в сыворотке крови, таблетках и кремах для местного применения [68]. В работе отмечается, что применение наночастиц серебра не только препятствует обрастанию, но и способствует увеличению вольтамперометрического сигнала.

Однако применение Ag НЧ в электрохимических сенсорах медицинского назначения, особенно применяемых *in vivo*, по-прежнему невелико, что обусловлено вероятной токсичностью ионов серебра и их возможным разрушительным действием по отношению к биомолекулам [69].

Значительно большее распространение электроды, модифицированные Ag НЧ, нашли в экологическом мониторинге, в частности, при контроле органических загрязнителей [65].

2.5. Защита от обрастания с использованием обновляемой поверхности и биоцидов

Описанные выше подходы к защите электродов от обрастания являются наиболее распространенными, но не единственными. Любые покрытия, в том числе противоположающиеся, вносят разный вклад в точность и стабильность

регистрируемого электрохимического сигнала. Как отмечалось ранее, даже покрытия на основе наноматериалов, отличающиеся высокоразвитой поверхностью и, как следствие, более интенсивным электрохимическим сигналом, в некоторых случаях могут препятствовать переносу электронов [9]. Поэтому при использовании любого защитного покрытия необходимо учитывать его вклад в стабильность и четкость получаемого сигнала.

Одним из способов борьбы с обрастанием является использование одноразовых электродов и электродов с легко обновляемой поверхностью, классическим примером которых, безусловно, является ртутный капаящий электрод. Такой подход использован при создании электрохимического сенсора для определения метронидазола [70]. В данной работе стеклоуглерод модифицировали последовательным электроосаждением нанопластинок графена из его суспензии в фосфатном буфере и висмута из кислого электролита. Проблема обрастания была решена путем периодического анодного стравливания висмута с повторным его осаждением на графеновый слой. Такая стратегия проста и во многих случаях удобна, однако очевидно, что она абсолютно неприменима для имплантируемых сенсоров, но в экологическом мониторинге и при определении целого ряда медицинских параметров вполне перспективна, особенно в свете простоты изготовления трафаретных электродов и их низкой стоимости.

Наиболее распространенным способом борьбы с обрастанием для конструкций и устройств, находящихся в контакте с природными водами (как пресными, так и морскими) служит их покрытие различными биоцидами. Наиболее распространенными биоцидами являются соединения меди, в настоящее время в большинстве случаев используемые в сочетании с пириционом цинка или органическими соединениями, а также галогены и их производные, в том числе синтезируемые электрохимическим путем [21]. Биоцидные методы защиты продемонстрировали свою эффективность по отношению к оптическим сенсорам [21], однако для защиты электрохимических сенсоров они практически не используются, в основном вследствие того, что биоциды в большинстве случаев электрохимически активны и искажают значения аналитического сигнала. Возможным выходом из ситуации может быть использование систем с периодической подачей биоцида, например, с периодическим получением хлора из морской воды.

Результаты проведенного анализа характеристик противоположающихся покрытий приведены в табл. 1.

Таблица 1. Сравнение характеристик защитных покрытий

Тип противообрастающего покрытия	Способ нанесения	Механизм действия	Достоинства	Недостатки	Область применения сенсоров
(Супер)гидрофильные полимеры: полиэтиленгликоль	– капельное литье [13]; – “намазывание” [13]; – напыление [13]; – покрытие погружением [3, 10–13]; – выращивание <i>in situ</i> свободнорадикальной полимеризацией [17]	Создание гидратационного слоя [3, 10–16]	– нетоксичность; – биосовместимость; – неиммуногенность; – неангигенность; – возможность регулирования частоты пришивки; – возможность иммобилизации на поверхности биоэлементов распознавания; – коммерческая доступность [3, 10–16]	– низкая адгезия ^a [14–16]; – низкая стабильность [3, 10]; – склонность к биодеградации и гидролизу [11, 12]	– сенсоры биомедицинского назначения [3, 10–13]
Проводящие полимеры: поли-3,4-этилендиокситиофен, полипифофен, поли(<i>n</i> -фенилвинилен), полипиррол, полианилин	– окислительная полимеризация [13, 20]; – электрополимеризация [13, 20]	Снижение адсорбции за счет изменения поверхностной энергии [3, 13, 20–22]	– биосовместимость [8, 13, 20–22]; – простота нанесения [20–22]; – коммерческая доступность [13]	– низкая эффективность против обрастания [13]	– сенсоры биомедицинского назначения [8, 13, 20]
Композиции проводящих полимеров с полистиролсульфонатом, хондротинсульфатом, карбоксиметилгексаноилхитозаном	– окислительная полимеризация [13]; – электрополимеризация [3, 13, 23–25]	Электростатическое отталкивание отрицательно заряженных белков, тромбозитов и клеточных стенок бактерий [13, 23–25]	– биосовместимость; – возможность иммобилизации на поверхности биоэлементов распознавания; – повышенная электрохимическая стабильность; [13, 23–25]	– более сложная технология нанесения (по сравнению с проводящими полимерами); – невысокие механические свойства и износостойкость; [13]	– сенсоры биомедицинского назначения [13, 23–25]
Покрытия на основе цвиттер-ионов	– капельное литье [33–35]; – “намазывание”; – покрытие погружением [33–35]; – выращивание <i>in situ</i> свободнорадикальной полимеризацией; – введение в составе тирозинированных самособирающихся слоев [33–35]	Создание гидратационного слоя и стерические затруднения [27–30]	– высокая эффективность защиты от обрастания; – высокая биосовместимость (особенно в случае пептидов и пептоидов) [6, 12, 27, 37]	– сложность получения и нанесения [13]	– сенсоры биомедицинского назначения [13, 27–30]

Таблица 1. Продолжение

Гидрофобные полимерные покрытия: силиконовые и фторированные	– капельное литье [3, 13, 21]; – “намазывание” [3, 13, 21]; – покрытие погружением [3, 13, 21]; – выращивание <i>in situ</i> свободнорадикальной полимеризацией [3, 13, 21]	Снижение адсорбции за счет изменения поверхностной энергии [3, 21]	– простота изготовления; – коммерческая доступность [3, 10, 38]; – нетоксичность [3, 10, 38]; – неиммуногенность [3, 10, 38]; – неапатогенность [3, 10]	– эффективны только при высокой скорости потока [21]; – низкая адгезия к подложке ^а [3]	– сенсоры для анализа воды (в том числе морской) [3, 21, 38]; – сенсоры биомедицинского назначения [3, 10, 38]
Покрyтия на основе TiO ₂	– плазменное напыление [39, 40]; – нанесение в составе полимеров ^б [39, 40]; – нанесение в составе композиционных материалов ^б [39, 40]	– создание гидратационного слоя после обработки УФ-излучением [39, 40]; – каталитическое разложение адсорбированных органических молекул [39, 40]	– экологическая безопасность; – способность к самоочищению; – химическая стабильность [39, 40]	– необходимость УФ-радиации для активации свойств; – низкая адгезия; – сложность нанесения (в некоторых случаях); [39, 40]	– сенсоры для анализа воды (в том числе морской) [39, 40]
Нанопористые электролиты и нанопористые покрытия: мембраны, кремнезем	– электроосаждение с последующим селективным вытравливанием (электролиты) [43, 44]; – механическое нанесение (мембрана) [41]; – электроассистированная самосборка [45–47]	– “фильтрация” крупных макромолекул, превышающих размер пор [41, 42]	– высокая чувствительность [41–44]; – постоянство электрохимических значений [42–44]; – низкая адгезия и механические свойства (в случае мембран) [41–44]; – возможность регулирования толщины пленки (кроме мембран) [46]	– ограниченность материалов (в случае пористых электродов) [43, 44]; – сложность осаждения (в случае кремнезема) [45, 46]; – неэффективны в случае макрообращения (например, морского) [3, 10]	– сенсоры для анализа воды [49]; – сенсоры биомедицинского назначения [42–44]
Максенy	– из МАХ-фазы травлением [50, 52]; – химическое осаждение из газовой фазы [50]; – темплатный метод [50]; – импульсное лазерное осаждение [50, 52–55]; – распыление [50, 52–55]; – пиролиз [50, 52–55]	– “фильтрация” крупных макромолекул, превышающих размер пор; – задерживание нецелелевых частиц в слоистой структуре [53–55]	– биосовместимость [53]; – хорошие механические и физико-химические характеристики [56–58]; – большое количество верхних функциональных групп [54, 55]	– невозможность иммобилизовать элементы биораспознавания; – сложность синтеза [53–59]; – постепенное снижение стабильности и возникновение затруднений в транспорте электронов [60]	– сенсоры для анализа воды [56–59]; – сенсоры биомедицинского назначения [53–55]

Таблица 1. Окончание

Электроды, модифицированные наночастицами	<ul style="list-style-type: none"> – электрохимическое осаждение [68, 69]; – золь-гель процессы [65]; – восстановление в микроэмульсии [65] 	Снижение адсорбции за счет изменения поверхностной энергии [9, 62, 63]	<ul style="list-style-type: none"> – более высокая селективность (по сравнению с плоскими электродами) [64, 66]; – низкий предел обнаружения [9]; – широкий линейный диапазон [9]; – коммерческая доступность сырья [61] 	<ul style="list-style-type: none"> – невозможность использования <i>in vivo</i> (в случае Ag НЧ) [69]; – низкая эффективность в борьбе с ма-крообрастанием [3] 	– сенсоры для анализа воды; – сенсоры био-медицинского назначения [64, 66, 68]
Электроды с постоянно обновляемой поверхностью	<ul style="list-style-type: none"> – травление химическое или электрохимическое [9, 70]; – механическая очистка [9, 70] 	Удаление образований в месте с поверхностным слоем [9, 70]	– полное устранение обрастания [9, 70]	<ul style="list-style-type: none"> – невозможность использования <i>in vivo</i> [9, 70]; – наличие дополнительной операции травления или другого способа обновления поверхности после каждой серии анализов [9, 70] 	– сенсоры для анализа воды; – сенсоры био-медицинского назначения [9, 70]
Биоцидные покрытия	– зависит от содержащей биочид матрицы [21]	Гибель образований в результате токсического действия биоцидов [3, 21]	– эффективная защита от макрообрастателей [21]	<ul style="list-style-type: none"> – невозможность использования; – загрязнение среды биоцидными веществами; – искажение сигнала вследствие электрохимической активности биоцидов [3, 21] 	– сенсоры для анализа воды [21]

^a При нанесении на поверхность готовых полимеров. ^b Конкретный метод зависит от состава композиции.

3. ВЫВОДЫ

Применение противообрастающих покрытий является эффективным способом повышения стабильности работы электрохимических сенсоров. Такие покрытия позволяют не только сохранить чувствительность электрода в течение длительного времени, но в ряде случаев даже улучшают аналитические характеристики электродов, такие как предел обнаружения и селективность.

Основным типом применяемых противообрастающих покрытий являются безбиоцидные покрытия: полимерные, пористые, в частности на основе максенов, и содержащие наночастицы.

Из полимерных покрытий предпочтение отдается (супер)гидрофильным и проводящим полимерам в сочетании с цвиттер-ионами. Причем эффективность защитного действия полимерных покрытий напрямую зависит от способа их нанесения на поверхность электрода. Наиболее перспективно нанесение полимера *in situ*, например, методом свободно-радикальной полимеризации и электроосаждением (как в случае проводящих полимеров). Цвиттер-ионы могут вводиться в составе тиолированных самособирающихся слоев, что также обеспечивает крайне высокую защиту от обрастания. Полимерные противообрастающие покрытия таких типов прежде всего находят применение при производстве электрохимических сенсоров медицинского назначения.

Среди наноматериалов наибольшее распространение в настоящее время получили нанодисперсные алмазы, модифицированные различными функциональными группами. Покрытия, содержащие наночастицы серебра, эффективны против биообрастания и используются для сенсоров анализа природных вод, однако не находят применения в биомедицинских имплантируемых сенсорах вследствие потенциальной токсичности солей серебра.

Перспективным направлением представляется применение нанодисперсного диоксида титана в противообрастающих покрытиях вследствие возможности придания им супергидрофильных свойств и фотокаталитической активности в отношении окисления органических соединений, однако применительно к электрохимическим сенсорам данные покрытия широкого применения еще не нашли.

Следует отметить, что указанные методы защиты наиболее эффективны в отношении ми-

крообрастания и не могут быть использованы, например, в сенсорах, находящихся в контакте с природными водами. Для аналитических целей в оптических сенсорах по-прежнему используются биоцидные покрытия. При использовании таких покрытий для защиты электрохимических сенсоров следует учитывать их возможную электрохимическую активность в рабочем диапазоне потенциалов и плотностей тока. Кроме того, при использовании любого защитного покрытия необходимо учитывать его вклад в точность и стабильность аналитического сигнала.

Еще одним вариантом существующих на данный момент способов защиты сенсоров для анализа природных вод является механическая очистка поверхности и использование одноразовых или обновляемых электродов.

В заключение можно сказать, что выбор покрытия в каждом конкретном случае должен осуществляться по совокупности его достоинств и недостатков и его коммерческой доступности.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Будников Г.К., Майстренко В.Н., Вяселев М.Р. Основы современного электрохимического анализа. М.: Мир: Бином Л3, 2003. 592 с.
2. Baranwal J., Barse B., Gatto G., Broncova G., Kumar A. // *Chemosensors*. 2022. V. 10. № 9. P. 363. <https://doi.org/10.3390/chemosensors10090363>
3. Zhou L., Li X., Zhu B., Su B. // *Electroanalysis*. 2022. V. 34. № 6. P. 966–975. <https://doi.org/10.1002/elan.202100406>
4. Figueroa-Miranda G., Wu C., Zhang Y., Nörbelet L., Lo Y., Tanner J.A., Elling L., Offenhäuser A., Mayer D. // *Bioelectrochemistry*. 2020. V. 136. 107589. <https://doi.org/10.1016/j.bioelechem.2020.107589>
5. Lu H., He B., Gao B. // *Eng. Regeneration*. 2021. V. 2. P. 175–181. <https://doi.org/10.1016/j.engreg.2021.12.002>
6. Han R., Wang G., Xu Z., Zhang L., Li Q., Han Y., Luo X. // *Biosen. Bioelectron*. 2020. V. 164. 112317. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2020.112317>
7. Caratelli V., Ciampaglia A., Guiducci J., Guiducci J., Sancesario G., Moscone D., Arduini F. // *Biosens. Bioelectron*. 2020. V. 165. 112411. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2020.112411>

8. *Lakard S., Pavel I.-A., Lakard B.* // *Biosensors*. 2021. V. 11. № 6. 179.
<https://doi.org/10.3390/bios11060179>
9. *Puthongkham P., Venton B.J.* // *ACS Sensors*. 2019. V. 4. № 9. P. 2403–2411.
<https://doi.org/10.1021/acssensors.9b00994>
10. *Vadgama P.* // *Sensors*. 2020. V. 20. № 11. 3149.
<https://doi.org/10.3390/s20113149>
11. *Campuzano S., Pedrero M., Yáñez-Sedeño P., Pingarrón J.M.* // *Int. J. Mol. Sci.* 2019. V. 20. № 2. 423.
<https://doi.org/10.3390/ijms20020423>
12. *Qui H., Feng K., Gapeeva A., Meurisch K., Kaps S., Li X., Yu L., Mishra Y.K., Adelong R., Baum M.* // *Prog. Polym. Sci.* 2022. V. 127. 101516.
<https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2022.101516>
13. *Bauer M., Duerkop A., Baeumner A.J.* // *Anal. Bioanal. Chem.* 2023. V. 415. P. 83–95.
<https://doi.org/10.1007/s00216-022-04363-2>
14. *Jin H., Tian L., Bing W., Zhao J., Ren L.* // *Prog. Mater. Sci.*, 2022, V. 124, 100889.
<https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2021.100889>
15. *Piehler J., Brecht A., Valiokas R., Liedberg B., Gauglitz G.* // *Biosens. Bioelectron.* 2000. V. 15. № 9–10. P. 473–481.
<https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.0c03756>
16. *M. Li, Jiang Sh., Simon J., Paßlick D., Frey M.-L., Wagner M., Mailänder V., Crespy D., Landfester K.* // *Nano Lett.* 2021. V. 21. № 4. P. 1591–1598.
<https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.0c03756>
17. *Yang W., Zhou F.* // *Biosurface and Biotribology*. 2017. V. 3. № 3. P. 97–114.
<https://doi.org/10.1016/j.bsbt.2017.10.001>
18. *Choi Y., Tran H.-V., Lee T.R.* // *Coatings*. 2022. V. 12. № 10. 1462.
<https://doi.org/10.3390/coatings12101462>
19. *Jiménez-Pardo I., Van der Ven L.G.J., Van Benthem R.A.T.M., De With G., Esteves A.C.C.* // *Coatings*. 2018. V. 8. № 5. 184.
<https://doi.org/10.3390/coatings8050184>
20. *Wu J.-G., Chen J.-H., Liu K.-T., Luo S.-C.* // *Appl. Mater. Interfaces*. 2019. V. 11. № 24. P. 21294–21307.
<https://doi.org/10.1021/acsami.9b04924>
21. *Delgado A., Briciu-Burghina C., Regan F.* // *Sensors*, 2021. V. 21. № 2. 389.
<https://doi.org/10.3390/s21020389>
22. *Nien P.-C., Tung T.-S., Ho K.-C.* // *Electroanalysis*. 2006. V. 18. № 13–14. P. 1408–1415.
<https://doi.org/10.1002/elan.200603552>
23. *Gao N., Yu J., Tian Q., Shi J., Zhang M., Chen Sh., Zang L.* // *Chemosensors*. 2021. V. 9. № 4. 79.
<https://doi.org/10.3390/chemosensors9040079>
24. *Hsu C.-C., Liu T.-Y., Peng X.-Y., Cheng Y.-W., Lin Y.-R., Yang M.-C., Huang L.-Y., Liu K.-H., Yung M.-C.* // *Surf. Coat. Technol.* 2020. V. 397. № 15. 125963.
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.125963>
25. *Benoudjit A., Bader M.M., Salim W.W.A.W.* // *Sens. Bio-Sens. Res.* 2018. V. 17. P. 18–24.
<https://doi.org/10.1016/j.sbsr.2018.01.001>
26. *Yang X., Chen P., Zhang Xi, Zhou H., Song Z., Yang W., Luo X.* // *Anal. Chim. Acta.* 2023. V. 1252. 341075.
<https://doi.org/10.1016/j.aca.2023.341075>
27. *Singha P., Locklin J., Handa H.* // *Acta Biomater.* 2017. V. 50. P. 20–40.
<https://doi.org/10.1016/j.actbio.2016.11.070>
28. *Lin C.-H., Luo S.-C.* // *Langmuir*. 2022. V. 38. № 24. P. 7383–7399.
<https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.2c00448>
29. *Chen X., Noy A.* // *APL Mater.* 2021. V. 9. № 2. 020701.
<https://doi.org/10.1063/5.0029994>
30. *Chen S., Li L., Zheng J.* // *Polymer*. 2010. V. 51. V. 23. P. 5283–5293.
<https://doi.org/10.1016/j.polymer.2010.08.022>
31. *Regev C., Jiang Z., Kasher R., Miller Y.* // *Molecules*, 2022. V. 27. № 21. 7394.
<https://doi.org/10.3390/molecules27217394>
32. *Jayakumar K., Lielpetere A., Domingo-Lopez D.A., Levey R.E., Duffy G.P., Schuhmann W., Leech D.* // *Biosens. Bioelectron.* 2023. V. 219. 114815.
<https://doi.org/10.1016/j.bios.2022.114815>
33. *Klukova L., Bertok T., Petrikova M., Sediva A., Mislovicova D., Katrlík J., Vikartovska A., Filip J., Kasak P., Andicsová-Eckstein A., Mosnáček J., Lukáč J., Rovenský J., Imrich R., Tkac J.* // *Anal. Chim. Acta.* 2015. V. 853. P. 555–562.
<https://doi.org/10.1016/j.aca.2014.10.029>
34. *Bertok T., Klukova L., Sediva A., Kasák P., Semak V., Micusik M., Omastova M., Chovanová L., Vlček M., Imrich R., Vikartovska A., Tkac J.* // *Anal. Chem.* 2013. V. 85. № 15. P. 7324–7332.
<https://doi.org/10.1021/ac401281t>
35. *Bertok T., Dosekova E., Belicky S., Holazova A., Lorencova L., Mislovicova D., Paprckova D., Vikartovska A., Plicka R., Krejci J., Ilcikova M., Kasak P., Tkac J.* // *Langmuir*. 2016. V. 32. № 28. P. 7070–7078.
<https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.6b01456>
36. *Tan D., Li F., Zhou B.* // *Int. J. Electrochem. Sci.* 2020. V. 15. № 9. P. 9446–9458.
<https://doi.org/10.20964/2020.09.56>
37. *Li Y., Zhao S., Xu Z., Qiao X., Li M., Li Y., Luo X.* // *Biosens. Bioelectron.* 2023. V. 225. 115101.
<https://doi.org/10.1016/j.bios.2023.115101>
38. *Chungprempree J., Preechawong J., Nithitanakul M.* // *Polymers*. 2022. V. 14. № 20. 4252.
<https://doi.org/10.3390/polym14204252>
39. *Janczarek M., Hupka J., Kisch H.* // *Physicochem. Probl. Miner. Process.* 2006. V. 40. P. 287–292.
40. *Chen Y., Liu B., Chen Z., Zuo X.* // *Anal. Chem.* 2021. V. 93. № 30. P. 10635–10643.
<https://doi.org/10.1021/acs.analchem.1c01973>

41. Patel J., Zhao B., Uppalapati B., Daniels R.C., Ward K.R., Collinson M.M. // *Anal. Chem.* 2013. V. 85. № 23. P. 11610–11618. <https://doi.org/10.1021/ac403013r>
42. Matharu Z., Daggumati P., Wang L., Dorofeeva T.S., Li Z., Seker E. // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2017. V. 9. № 15. P. 12959–12966. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b15212>
43. Summerlot D., Kumar A., Das S., Goldstein L., Seal S., Diaz D., Cho H.J. // *Procedia Engineering.* 2011. V. 25. P. 1457–1460. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2011.12.360>
44. Chu Y., Zhou H., Wang X., Zhang H., Zhao L., Xu T., Yan H., Zhao F. // *Microchem. J.* 2023. V. 186. 108259. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2022.108259>
45. Guo J., Liu X., Wang A., Yu X., Ding L. // *Microchem. J.* 2022. V. 183. 107964. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2022.107964>
46. Goux A., Etienne M., Aubert E., Lecomte C., Ghanbaja J., Walcarius A. // *Chem. Mater.* 2009. V. 21. № 4. P. 731–741. <https://doi.org/10.1021/cm8029664>
47. Walcarius A., Sibottier E., Etienne M., Ghanbaja J. // *Nat. Mater.* 2007. V. 6. № 8. P. 602–608. <https://doi.org/10.1038/nmat1951>
48. Huang J., Zhang T., Dong G., Zhu S., Yan F., Liu J. // *Front. Chem.* 2022. V. 10. 900282. <https://doi.org/10.3389/fchem.2022.900282>
49. Huang J., Zhang T., Dong G., Zhu S., Yan F., Liu J. // *Front. Chem., Sec. Analytical Chemistry.*—2022.—Volume 10, 900282. <https://doi.org/10.3389/fchem.2022.900282>
50. Verger L., Xu C., Natu V., Cheng H.-M., Ren W., Barsoum M.W. // *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 2019. V. 23. № 3. P. 149–163.
51. Babar Z.U.D., Ventura B.D., Velotta R., Iannotti V. // *RSC Adv.* 2022. V. 12. P. 19590–19610. <https://doi.org/10.1039/D2RA02985E>
52. Сметкин А.В., Майорова Ю.К. Вестник ПНИПУ. Машиностроение, материаловедение. 2015. Т. 17. № 4. С. 120–138. <https://doi.org/10.15593/2224-9877/2015.4.09>
53. Singh C., Höfs S., Konthur Z., Hodoroaba V.-D., Radnik J., Schenk J.A., Schneider R.J. // *ACS Appl. Eng. Mater.* 2023. V. 1. P. 495–507. <https://doi.org/10.1021/acsaenm.2c00118>
54. Lorencova L., Sadasivuni K.K., Kasak P., Tkac J. Ti₃C₂ MXene-Based Nanobiosensors for Detection of Cancer Biomarkers. In: *Novel Nanomaterials.* Krishnamoorthy K. (ed.). IntechOpen, 2021. <https://doi.org/10.5772/intechopen.94309>
55. Yu R., Xue J., Wang Y., Qiu J., Huang X., Chen A., Xue J.J. // *Nanobiotechnol.* 2022. V. 20. 119. <https://doi.org/10.1186/s12951-022-01317-9>
56. Krishnamoorthy R., Muthumalai K., Nagaraja T., Rajendrakumar R.T., Das S.R. // *ACS Omega.* 2022. V. 10. V. 7. № 46. P. 42644–42654. <https://doi.org/10.1021/acsomega.2c06505>
57. Wu L., Lu X., Dhanjai, Wu Z.-S., Dong Y., Wan X., Zheng S., Chene J. // *Biosens. Bioelectron.* 2018. V. 107. P. 69–75. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2018.02.021>
58. Rhouati A., Berkani M., Vasseghian Y., Golzadeh N. // *Chemosphere.* 2022. V. 291. 132921. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.132921>
59. Cheng H., Yang J. // *Int. J. Electrochem. Sci.* 2020. V. 15. V. 3. P. 2295–2306. <https://doi.org/10.20964/2020.03.24>
60. Yang M., Wang L., Lu H., Dong Q. // *Micromachines.* 2023. V. 14. № 5. 1088. <https://doi.org/10.3390/mi14051088>
61. Mehmandoust M., Li G., Erk N. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2023. V. 62. V. 11. P. 4628–4635. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.2c03058>
62. Kanoun O., Lazarević-Pašti T., Pašti I., Nasraoui S., Talbi M., Brahem A., Adiraju A., Sheremet E., Rodriguez R.D., Ali M.B., Al-Hamry A. // *Sensors.* 2021. V. 21. № 12. 4131. <https://doi.org/10.3390/s21124131>
63. Peltola E., Sainio S., Holt K.B., Palomäki T., Koskinen J., Laurila T. // *Anal. Chem.* 2018. V. 90. № 2. P. 1408–1416. <http://dx.doi.org/10.1021/acs.analchem.7b04793>
64. Medyantseva E.P., Gazizullina E.R., Brusnitsyn D.V., Ziganshin M.A., Mustafina A.R., Elistratova J.G., Brylev K.A., Budnikov H.C. // *Anal. Lett.* 2022. V. 55. № 11. P. 1757–1770. <https://doi.org/10.1080/00032719.2021.2025384>
65. Zahran M., Khalifa Z., Zahrana M.A.-H., Azgema M.A. // *Mater. Adv.* 2021. V. 2. P. 7350–7365. <https://doi.org/10.1039/D1MA00769F>
66. Ren J., Han P., Wei H., Jia L. // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2014. V. 6. № 6. P. 3829–3838. <https://doi.org/10.1021/am500292y>
67. Ensafi A.A., Zandi-Atashbar N., Rezaei B., Ghiaci M., Chermahinia M.E., Moshiri P. // *RSC Adv.* 2016. V. 6. P. 60926–60932. <https://doi.org/10.1039/C6RA10698F>
68. Lotfi Z., Gholivand M.B., Shamsipur M., Mahin mirzaei // *J. Alloys Compd.* 2022. V. 903. 163912. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.163912>
69. Bek F., Loessl M., Baeumner A.J. // *Microchim. Acta.* 2023. V. 190. 91. <https://doi.org/10.1007/s00604-023-05666-6>
70. Yu T., Glennon L., Fenelon O., Breslin C.B. // *Talanta.* 2023. V. 251. 123758. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2022.123758>

ANTIFOULING COATINGS FOR ELECTROCHEMICAL SENSORS**N. V. Pavlova^{a,#}, R. G. Mardanov^a, O. N. Bubelo^a***^a All-Russian Institute of Scientific and Technical Information of the Russian Academy of Sciences (VINITI RAS), 125315 Moscow, Russian Federation**[#] E-mail: crx-pavlova@rambler.ru*

Electrochemical sensors are extremely promising for the analysis of a number of organic and inorganic compounds both in biological fluids and natural waters during environmental monitoring due to easing operation, ease of miniaturization, low cost, low limits of analyte determination and the possibility of modifying electrodes with a wide range of organic and inorganic compounds and nanomaterials. One of the main problems limiting the use of electrochemical sensors is electrode fouling. The main way to solve this problem is antifouling coatings. Depending on the application, various additional requirements are imposed on the antifouling coatings, such as, for example, biocompatibility or mechanical strength. In this review, various types of antifouling coatings for sensors are considered, the main areas of application of certain coatings are indicated. The main emphasis is placed on non-biocidal coatings, as the most promising ones.

Keywords: electrochemical sensor, fouling, antifouling coatings, biosensor

УДК 547.781.8

СИНТЕЗ ХЛОРИДОВ 4-АМИНО-1,3-ДИАРИЛИМИДАЗОЛИЯ

© 2024 г. М. А. Шевченко¹, Д. В. Пасюков¹, И. В. Лаврентьев¹,
М. Е. Миняев², В. М. Чернышев^{1,*}

Рукопись представлена академиком В.П. Ананиковым 29.11.2023 г.

Поступила 30.11.2023 г.

После доработки 14.01.2024 г.

Принято к публикации 23.01.2024 г.

Нагреванием хлорацетонитрила с *N,N'*-диарилформамидами, содержащими алкильные заместители в положениях 2 и 6 *N*-арильных групп, синтезированы первые представители хлоридов 4-амино-1,3-диарилимидазолия. Показана возможность постфункционализации полученных аминомидазолиевых солей путем ацилирования аминогруппы, а также их использование в качестве предшественников *N*-гетероциклических карбенов в синтезе комплексов *Cu/NHC* после предварительной защиты аминогруппы.

Ключевые слова: имидазол, формамидины, *N*-гетероциклические карбены, синтез, функционализация, комплексы меди

DOI: 10.31857/S2686953524020021 **EDN:** ZSAZMW

N-гетероциклические карбены (*NHC*) широко применяются в качестве лигандов в современном металлокомплексном катализе [1–3]. Дизайн структуры *NHC*-лигандов позволяет существенно влиять на их пространственные и электронные характеристики и, как следствие, на стабильность, динамические превращения и каталитические свойства систем металл/*NHC* [4, 5]. 1,3-Диарилимидазолиевые соли, особенно содержащие объемные *орто*-дизамещенные *N*-арильные группы, широко применяются в качестве предшественников *NHC*-лигандов в координационной химии и металлокомплексном катализе [3, 4, 6–8]. Значительное влияние на электронные и пространственные характеристики карбенов, образующихся из имидазолиевых солей, могут оказывать заместители и функциональные группы в положениях 4 и 5 имидазольного цикла [4, 9–11]. Например, комплексы палладия и никеля с *NHC*-лигандами, получаемыми из 4-*N,N*-диалкиламино- и 4-алкиламиномидазолиевых солей, проявляют в реакциях кросс-сочетания с участием неактивированных

арилхлоридов [12–15] более высокую активность, чем комплексы на основе *NHC*-лигандов, получаемых из 4-незамещенных имидазолиевых солей. Заместитель *RR'N* в положении 4 имидазольного цикла может приводить к повышению электронодонорности *NHC*-лиганда за счет сопряжения неподеленной пары электронов атома азота с имидазольным циклом [13, 16, 17]. Кроме того, аминогруппа оказывает существенное влияние на пространственные характеристики *NHC*-лиганда и, вследствие эффекта поддержки, приводит к увеличению “мертвого объема” ($%V_{bur}$) [18], что, зачастую, способствует повышению каталитической активности металлокомплексов [14].

Более выраженное влияние на электронные характеристики *NHC*-лиганда в основных средах могут оказывать заместители *RNH* (*R* = алкил, арил, ацил и др.), которые способны к депротонированию под действием оснований. Депротонирование таких заместителей приводит к появлению у *NHC*-лиганда отрицательного заряда и, как следствие, существенному увеличению электронодонорности лиганда и увеличению электронной плотности на атоме координированного металла [9, 19, 20]. Например, недавно было показано, что депротонирование *RNH*-групп в *NHC*-лигандах 1,2,4-триазольного ряда способствует существенной стабилизации связи металл–лиганд [21] и повышению каталитической

¹ Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова, 346428 Новочеркасск, Россия

² Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, 119991 Москва, Россия

*E-mail: chern13@yandex.ru

активности комплексов в реакциях с участием арилгалогенидов [22–24]. По аналогии с аминофункционализованными ННС-лигандами 1,2,4-триазольного ряда [25], удобной платформой для получения 4-RNH-замещенных имидазолиевых солей могли бы стать имидазолиевые соли, содержащие группу NH₂ в положении 4 имидазольного цикла. Однако, несмотря на наличие общих методов синтеза 4-RNH-замещенных имидазолиевых солей (R = алкил, арил) [12, 14, 20, 26], а также единичных примеров получения 1,3-диалкил-4-аминоимидазолиевых солей [27–30], сведения о синтезе 4-NH₂-замещенных 1,3-диарилимидазолиевых солей в литературе не найдено.

В настоящей работе предложен метод синтеза ранее неизвестных 4-амино-1,3-диарилимидазолиевых солей на основе реакции *N,N'*-диарилформамидинов с хлорацетонитрилом, а также показана возможность постфункционализации полученных аминоимидазолиевых солей реакцией ацилирования аминогруппы и применение

в качестве предшественников N-гетероциклических карбенов в синтезе комплексов Cu/NHC.

Исходные формамидины **1** получали нагреванием анилинов с триэтилортоформиатом (схема 1). Влияние условий реакции формамидинов с хлорацетонитрилом (ХА) на образование имидазолиевых солей исследовали на примере формамидина **1a**, содержащего *N,N'*-2,6-диизопропилфенильные группы (табл. 1, схема 1).

При нагревании **1a** с ХА в эквимольном соотношении при 80°C в ацетонитриле реакция протекала очень медленно, после 16 ч в реакционной смеси с помощью спектроскопии ¹H ЯМР фиксировались только следы целевого продукта **2a** (табл. 1, опыт 1). При изменении мольного соотношения ХА : **1a** до 3 : 1 выход **2a** в этих условиях возрастал до 18% (опыт 2). Попытки проведения реакции в других растворителях позволили выделить соединение **2a** с выходом не выше 46% (опыты 3–6). Применение Et₃N в качестве нуклеофильного катализатора также не способствовало увеличению выхода (опыты 7–9). Использование BF₃·Et₂O в качестве электрофиль-

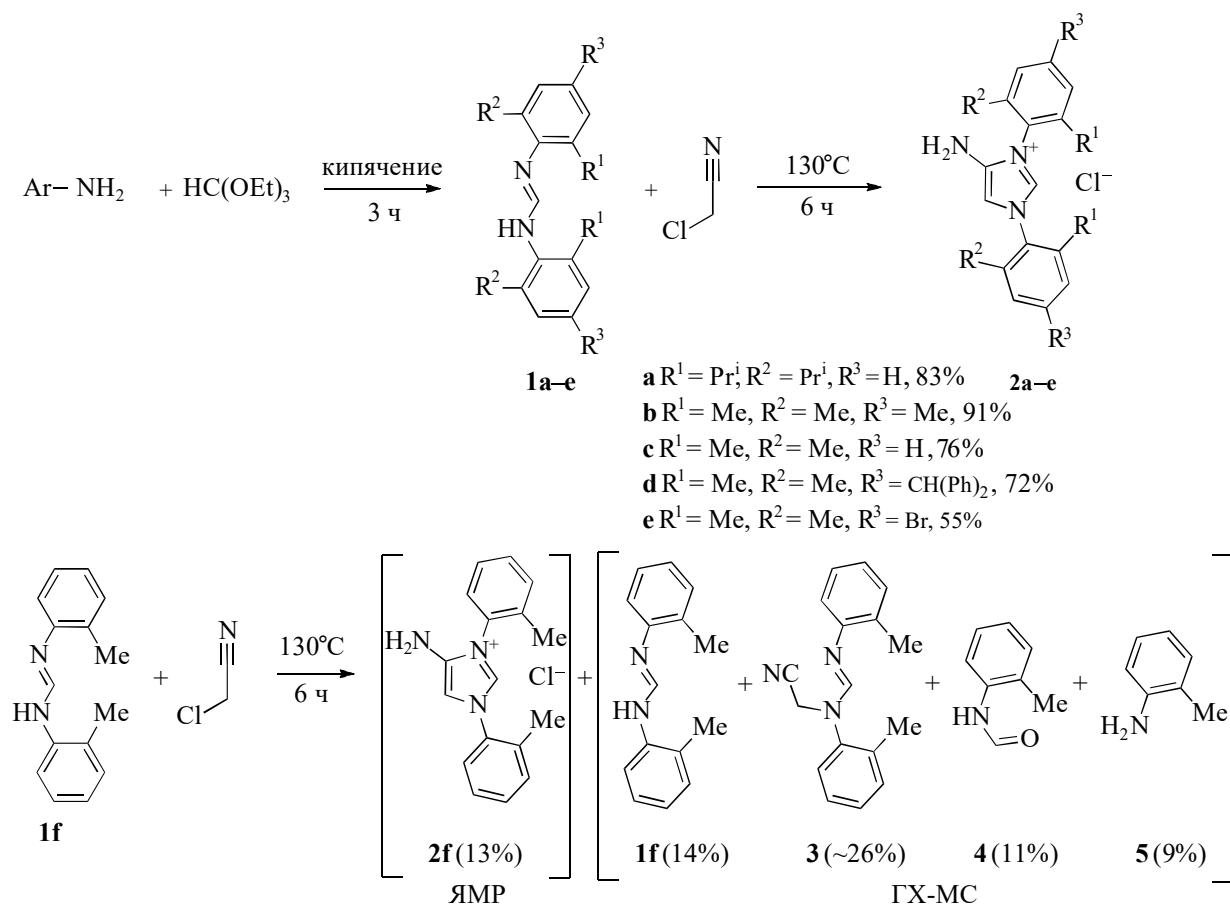


Схема 1. Синтез соединений **2a–e** и основные продукты реакции соединения **1f** с хлорацетонитрилом.

Таблица 1. Оптимизация синтеза соединения **2a**^a

Опыт	Растворитель	ХА : 1a , моль/моль	Катализатор	Температура, °С	Время, ч	Выход 2a , % ^b
1	MeCN	1	нет	80	16	5
2	MeCN	3	нет	80	16	18
3	DMFA	3	нет	120	16	31
4	EtOH	3	нет	85	16	9
5	1,4-Диоксан	3	нет	110	16	46
6	Бензол	3	нет	80	16	19
7	MeCN	3	Et ₃ N (30 мол. %)	80	16	22
8	EtOH	3	Et ₃ N (30 мол. %)	85	16	8
9	DMFA	3	Et ₃ N (30 мол. %)	85	16	20
10	1,4-Диоксан	3	BF ₃ ·Et ₂ O (30 мол. %)	110	16	62
11	Бензол	3	BF ₃ ·Et ₂ O (30 мол. %)	80	16	34
12	нет	1	нет	130	6	32
13	нет	2	нет	130	6	67 (54) ^c
14	нет	3	нет	130	6	95 (80) ^c
15	нет	5	нет	130	6	99 (83) ^c
16	нет	10	нет	130	6	99 (82) ^c

^a Реагенты и условия: **1a** (0.182 г, 0.5 ммоль), хлорацетонитрил, растворитель (1 мл), катализатор. ^b Выход соединения **2a** определяли по данным ¹H ЯМР, внутренний стандарт – ГМДС. ^c Выход выделенного и очищенного продукта (%).

ного катализатора (опыты 10 и 11) в диоксане позволило повысить выход до 62%, но даже в присутствии катализатора реакция протекала довольно медленно (опыт 10). Однако оказалось, что при проведении реакции без растворителя и катализатора при 130°C (опыты 12–16) выход увеличился. При значительном избытке ХА (мольное соотношение ХА : **1a** = 5 : 1) реакция протекает почти с количественным выходом, причем продукт **2a** после отгонки избытка ХА и перекристаллизации удалось выделить с выходом 83% (опыт 15). По-видимому, значительный избыток ХА необходим для полного растворения формамида и обеспечения гомогенности реакционной смеси в течение времени, необходимого для завершения реакции. При использовании меньшего количества ХА исходный формамидин не успевает полностью раствориться, тогда как быстрая кристаллизация продукта **2a** затрудняет массо- и теплообмен в реакционной смеси, что приводит к снижению выхода (опыты 12–14). Увеличение мольного соотношения ХА : **1a** до 10 : 1 не приводит к дальнейшему увеличению выхода **2a** (опыт 16). Поэтому условия опыта 15 были приняты в качестве оптимальных.

В оптимизированных условиях нами исследована реакция различных формамидинов с ХА. В результате взаимодействия с ХА формамидины **1a–e**, содержащие *N,N'*-2,6-диалкиларильные группы, приводили к образованию соответствующих имидазолиевых солей **2a–e** с выходами 55–91% (схема 1).

Однако *N,N'*-бис(2-метилфенил)формамидин (**1f**), *N,N'*-бис(4-метоксифенил)формамидин (**1g**), *N,N'*-дифенилформамидин (**1h**) и *N,N'*-бис(2,6-дифторфенил)формамидин (**1i**) в реакции с ХА образовывали сложные смеси продуктов, разделить которые не удалось. Анализ реакционных смесей с помощью спектроскопии ¹H ЯМР показал, что содержание в них целевых имидазолиевых солей составило всего 10–17%. Анализ реакционных смесей методом ГХ-МС выявил присутствие в значительных концентрациях непрореагировавших формамидинов **1** (выход 14–47%), продуктов моноалкилирования формамида хлорацетонитрилом и продуктов разложения формамидинов – *N*-арилформамидов и анилинов. Например, после нагревания соединения **1f** с ХА выход соли **2f** составил всего 13%, при

этом состав реакционной смеси был следующим: непрореагировавший исходный формамидин **1f** (14%), соединение **3** ($m/z = 263.1$, выход ~26%), соединение **4** (выход 11%) и соединение **5** (выход 9%), а также другие продукты, идентифицировать которые не удалось. Причины пониженной реакционной способности формамидинов **1f–i** не вполне понятны. По-видимому, низкая реакционная способность N,N' -бис(2,6-дифторфенил)формамидина (**1i**) обусловлена, прежде всего, отрицательным индуктивным эффектом двух атомов фтора (в реакционной смеси зафиксировано ~47% исходного формамидина, по данным ГХ-МС и спектроскопии ЯМР). Пониженная реакционная способность диарилформамидинов **1f–h**, возможно, связана с особенностями пространственного строения молекул, а именно их большей уплощенностью, по сравнению с формамидами **1a–e**, содержащими 2,6-дизамещенные арильные группы. Например, сравнение структур молекул **1a** [31, 32] и **1h** [33], установленных с помощью рентгеноструктурного анализа (РСА), показывает, что в молекуле **1a** обе арильные группы почти ортогональны плоскости амидинового фрагмента $N=C-N$, тогда как молекула **1h** существенно уплощена; углы между плоскостями амидинового фрагмента и бензольных ядер не превышают 42.5° . Вероятно, такая геометрия приводит к большей делокализации электронной плотности и, как следствие, меньшей нуклеофильности атомов азота в молекулах **1f–h** по сравнению с молекулами **1a–e**.

Возможность потенциального применения полученных аминокимидазолиевых солей в качестве предшественников N -гетероциклических карбенов была исследована в синтезе медных комплексов общей формулы $(NHC)CuCl$ металлизацией соединения **2a** и его ацилпроизводных. Выбор соединения **2a** в качестве предшественника NHC обусловлен наличием в его структуре объемных 2,6-диизопропилфенильных заместителей при атомах N имидазольного цикла, поскольку NHC -лиганды, содержащие эти N -арильные группы, широко применяются в металлокомплексном катализе [4]. Следует отметить, что комплексы меди с N -гетероциклическими карбенами могут представлять интерес в качестве катализаторов [35, 36], лекарств [37] и реагентов для синтеза комплексов других металлов с помощью реакций трансметаллирования [38–40].

Осуществить селективное металлизирование соединения **2a** при нагревании с оксидом

меди (**I**) по описанной в литературе методике синтеза комплексов $(NHC)CuCl$ [34] не удалось: при всех попытках образовывалась трудноразделимая смесь соединений, что, предположительно, можно объяснить мультидентатностью соединения **2a** (возможность координации с участием как карбенового атома C , так и аминогруппы) и его недостаточной устойчивостью в условиях реакции. Поэтому аминогруппа была защищена путем ацилирования. Нагреванием соединения **2a** в уксусном ангидриде при $120^\circ C$ получено ацетилпроизводное **6a**, а кипячением **2a** в пиридине с хлорангидридами пивалоиловой или *para*-толуиловой кислот синтезированы ацилпроизводные **6b** и **6c** соответственно (схема 2). Нагреванием соединений **6a–c** с оксидом меди (**I**) в диоксане при $100^\circ C$ получены комплексы $(RCONH-NHC)CuCl$ – соединения **7a–c** (схема 2).

Соединения **2a–e** и **6a–c** представляют собой высокоплавкие бесцветные кристаллические вещества, нерастворимые в гексане, бензоле и других малополярных растворителях, хорошо растворимые в горячей воде, спирте, ДМФА. Комплексы **7a–c** представляют собой бесцветные, стабильные на воздухе кристаллические вещества, хорошо растворимые в хлороформе, ацетонитриле, бензоле, нерастворимые в воде. Строение солей **2a–e**, **6a–c** и комплексов **7a–c** подтверждено данными 1H и ^{13}C ЯМР-спектроскопии, элементным анализом; структура комплекса **7a** подтверждена РСА (рис. 1). В спектрах 1H ЯМР соединений **2a–e** в $DMCO-d_6$, помимо сигналов протонов N -арильных групп и сигналов H_2 (δ_H 8.98–9.47 м. д.) и H_5 (δ_H 6.97–7.14 м. д.) имидазольного ядра (дублеты с КССВ 1.9–2.0 Гц), наблюдается уширенный двупротонный синглет группы NH_2 в области 5.8–6.1 м. д. (исчезает после добавления D_2O). Спектры 1H ЯМР соединений **6a–c** в $DMCO-d_6$, помимо характеристических сигналов N -арильных групп и дублетов протонов H_2 (δ_H 9.9–10.1 м. д.) и H_5 (δ_H 8.36–9.60 м. д.) имидазольного фрагмента молекулы (КССВ 1.6–1.9 Гц), содержат сигналы протонов ацильной группы и амидной группы NH (уширенный синглет в области δ_H 9.90–10.95 м. д.). Спектры 1H ЯМР комплексов **7a–c** в дейтерохлороформе похожи на спектры солей **6a–c**, однако в них отсутствует сигнал атома H_2 имидазольного цикла.

Согласно данным РСА, в элементарной ячейке кристалла соединения **7a** (рис. 1) содержатся две кристаллографически неэквивалентных

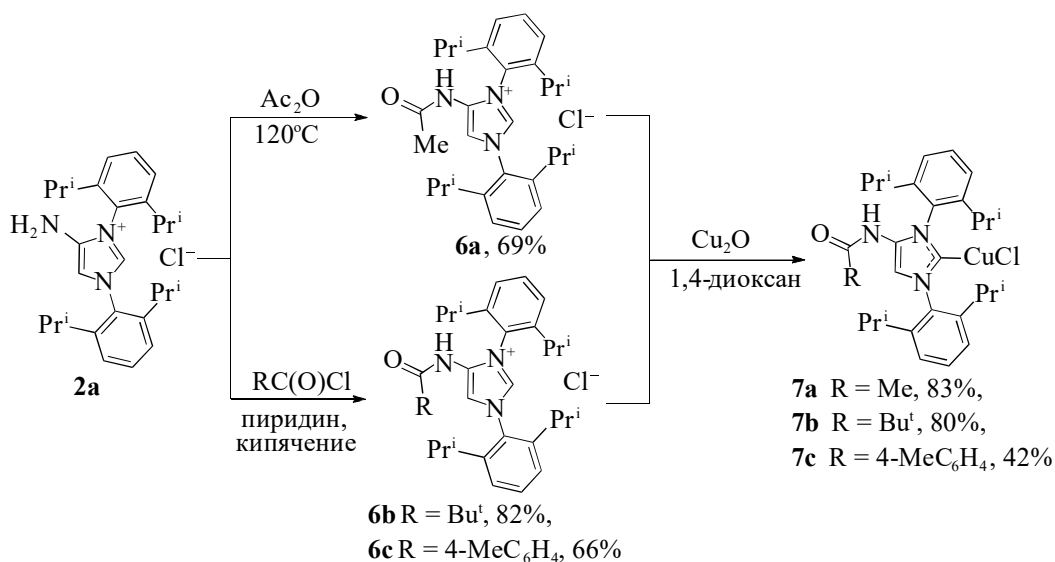


Схема 2. Синтез соединений **6a–c** и **7a–c**.

молекулы (А и Б), отличающиеся разворотом ацетиламиногруппы относительно плоскости имидазольного цикла. Например, псевдоторсионный угол C2–C3–C28–O1 в молекуле А составляет $-13.2(2)^\circ$, тогда как в молекуле Б аналогичный угол равен $10.62(2)^\circ$. Геометрические

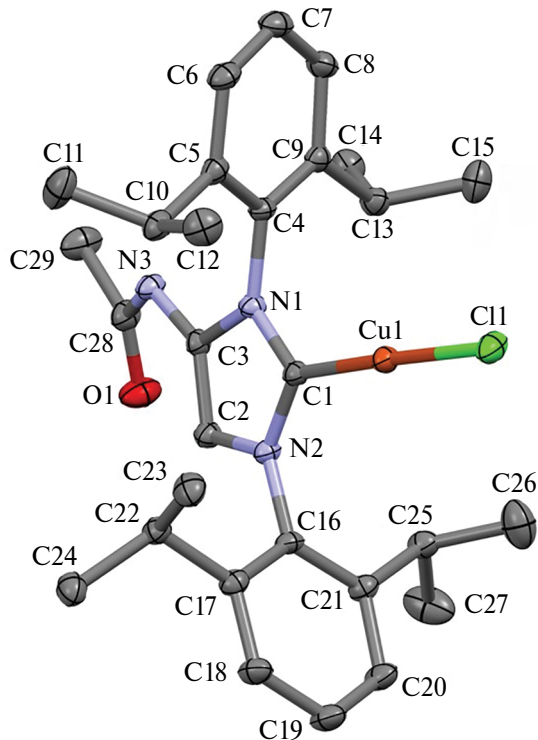


Рис. 1. Молекулярная структура комплекса **7a**. Показана одна из двух неэквивалентных молекул комплекса. Атомы водорода не показаны. Колебания неводородных атомов показаны в анизотропном приближении ($p = 50\%$).

параметры молекулы комплекса **7a** близки к параметрам комплексов (NHC)CuCl с обычными NHC-лигандами IPr (1,3-бис-(2,6-диизопропилфенил)имидазол-2-илиден) [41, 42] и IMes (1,3-бис(2,4,6-триметилфенил)имидазол-2-илиден) [43, 44]. Угол C–Cu–Cl составляет $176.50(7)^\circ$ в молекуле А и $176.76(7)^\circ$ в молекуле Б. Длина связи C–Cu равна $1.880(2) \text{ \AA}$ в молекуле А и $1.874(2) \text{ \AA}$ в молекуле Б, что очень близко к длине аналогичной связи в комплексах (IPr)CuCl и (IMes)CuCl ($1.881\text{--}1.956 \text{ \AA}$). Длина связи C–Cl составляет $2.1069(5) \text{ \AA}$ в молекуле А и $2.1022(5) \text{ \AA}$ в молекуле Б, что также близко к длине аналогичной связи в комплексах с лигандами IPr и IMes ($2.089\text{--}2.106 \text{ \AA}$). N-Арильные группы почти перпендикулярны плоскости имидазольного цикла. Например, торсионный угол C3–N1–C4–C5 составляет $102.8(2)^\circ$. Длины связей и валентные углы в имидазольном цикле близки к таковым в комплексах с лигандами IPr и IMes.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР записаны на спектрометре Bruker Avance Neo (300 МГц для ^1H и 75 МГц для ^{13}C ЯМР соответственно; США) в CDCl_3 и $\text{DMSO-}d_6$, с использованием в качестве внутреннего стандарта остаточных сигналов растворителя. Газовую хромато-масс-спектрометрию осуществляли на хроматографе Agilent 7890A (США), снабженном масс-селективным детектором Agilent 5975С (ЭУ, 70 эВ) и капиллярной колонкой HP5MS (30 м × 0.25 мм × 0.25 мкм).

Элементный анализ (С, Н, N) выполнен при использовании анализатора Perkin Elmer 2400 (США). Температуры плавления веществ определены в запаянных капиллярах на приборе ПТП-М (Россия). Для препаративной колоночной хроматографии использовали пластины с неподвижной фазой Silica gel 60 (Merck). Хлорацетонитрил предварительно перегоняли. *N,N'*-бис(2,6-диизопропилфенил)формамаидин (**1a**) [45], *N,N'*-бис(2,4,6-триметилфенил)формамаидин (**1b**) [45], *N,N'*-бис(2,6-диметилфенил)формамаидин (**1c**) [46], *N,N'*-бис(4-бром-2,6-диметилфенил)формамаидин (**1e**) [47], *N,N'*-бис(2-метилфенил)формамаидин (**1f**) [45], *N,N'*-бис(4-метоксифенил)формамаидин (**1g**) [48], *N,N'*-дифенилформамаидин (**1h**) [45] и *N,N'*-бис(2,6-дифторфенил)формамаидин (**1i**) [49] получены в соответствии с методиками, описанными в литературе. Остальные исходные вещества и соединения **4** и **5**, использовавшиеся для построения калибровочных графиков в хроматографических анализах, коммерчески доступны. Для синтеза медных комплексов **7a–c** использовали оксид меди (I) квалификации “ч. д. а.” (99.9%, ТУ 6-09-765-76).

N,N'-Бис[4-(дифенилметил)-2,6-диметилфенил]формамаидин **1d**. Смесь 2,6-диметил-4-(дифенилметил)анилина (2.87 г, 10 ммоль), триэтилортоформиата (0.74 г, 5 ммоль) и трифторуксусной кислоты (57 мг, 0.5 ммоль) перемешивали при кипячении с обратным холодильником в течение 1 ч. Затем отсоединяли обратный холодильник, упаривали этанол и перемешивали реакционную смесь при 140°C в течение 2 ч, после чего охлаждали до комнатной температуры и разбавляли н-гексаном (30 мл). Выпавший кристаллический осадок отфильтровывали и перекристаллизовывали из смеси хлороформ–гексан (1 : 3). Выход 1.83 г (83%); кристаллы бесцветные, имеют форму призмы; $T_{\text{пл.}} = 190–195^{\circ}\text{C}$. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3 , δ , м. д.): 2.31 (с, 12H, 2CH₃), 5.49 (с, 1H, NH), 6.88 (с, 2H, 2CHPh₂), 7.06–7.12 (м, 4H, Ar), 7.21–7.37 (м, 20H, Ar), 13.92 (с, 1H, CH). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75 МГц, CDCl_3 , δ , м. д.): 18.6, 56.4, 126.7, 128.6, 129.5, 130.1, 134.3, 143.3, 144.7. ESI-MS (m/z): 585.3270 [M + H]⁺. Вычислено для C₄₃H₄₁N₂⁺: 585.3265. Найдено, %: С, 88.13; Н, 6.82; N, 4.73. Вычислено для C₄₃H₄₀N₂, %: С, 88.32; Н, 6.89; N, 4.79.

Исследование влияния условий реакции **1a,f** с хлорацетонитрилом на выход **2a,f**. *Осторожно, реакция идет под давлением!* Смесь соединения **1a,f** (0.182 г, 0.5 ммоль) с хлорацетонитрилом

(табл. 1) и, при необходимости, соответствующий растворитель (1 мл, табл. 1) и катализатор (30 мол. %, табл. 1) перемешивали при заданной температуре в течение необходимого времени (табл. 1, схема 1) в стеклянной пробирке высокого давления, закрытой завинчивающейся тefлоновой пробкой. Затем смесь упаривали в вакууме, полученную массу растворяли в ацетонитриле, объем раствора довели до 1 мл. Для анализа реакционной смеси методом ^1H ЯМР отбирали 600 мкл полученного раствора, к пробе добавляли гексаметилдисилоксан (16 мг, 0.1 ммоль) в качестве внутреннего стандарта, записывали спектр полученного раствора и рассчитывали выход соли **2a,f** используя в качестве референтного сигнал протона H₂, представленный дублетом в области δ_{H} 8.5–10.0 м. д. Для анализа методом ГХ-МС от полученного раствора отбирали пробу (10 мкл), которую смешивали с раствором 0.16 мг (0.001 ммоль) диизопропилбензола (внутренний стандарт) в 1 мл ацетонитрила. Выходы соединений **1f**, **4** и **5** (схема 1) определяли, используя калибровочные графики, построенные с использованием растворов ранее полученных образцов соединений **1f**, **4** и **5** заданных концентраций. Выход соединения **3** (схема 1) оценивали приблизительно, исходя из допущения равной интенсивности сигналов соединений **3** и **1f** при равной концентрации.

Общая методика синтеза соединений **2a–e**. *Осторожно, реакция идет под давлением!* Раствор *N,N'*-диарилформамаидина **1a–e** (5 ммоль) в хлорацетонитриле (1.887 г, 25 ммоль) перемешивали при 130°C в течение 6 ч в стеклянной пробирке высокого давления, закрытой завинчивающейся тefлоновой пробкой. Затем избыток хлорацетонитрила отгоняли в вакууме, к остатку прибавляли диэтиловый эфир (20 мл). Выпавший осадок отфильтровывали, промывали эфиром, перекристаллизовывали из ацетонитрила и сушили в вакууме при 100°C.

4-Амино-1,3-бис(2,6-диизопропилфенил)-1H-имидазолий хлорид **2a**. Выход 1.83 г (83%); бесцветные кристаллы, имеют форму призмы; $T_{\text{пл.}} = 317–320^{\circ}\text{C}$. ^1H ЯМР (300 МГц, $\text{DMCO}-d_6$, δ , м. д.): 1.11–1.21 (м, 12H, 2CH(CH₃)₂), 1.25–1.34 (м, 12H, 2CH(CH₃)₂), 2.42–2.56 (м, 4H, 4CH(CH₃)₂), 6.11 (с, 2H, NH₂), 7.14 (д, J 2.0 Гц, 1H, CH), 7.48 (д, J 7.8 Гц, 2H, Ar), 7.51 (д, J 7.8 Гц, 2H, Ar), 7.60–7.70 (м, 2H, Ar), 9.47 (д, J 2.0 Гц 1H, CH). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (75 МГц, $\text{DMCO}-d_6$, δ , м. д.): 22.5,

23.3, 24.2, 24.5, 28.4, 28.7, 101.9, 124.4, 124.8, 126.7, 130.7, 131.3, 131.5, 131.8, 141.7, 144.9, 145.9. Найдено, %: С, 73.53; Н, 8.63; N, 9.49. Вычислено для $C_{27}H_{38}ClN_3$, %: С, 73.69; Н, 8.70; N, 9.55.

4-Амино-1,3-бис(2,4,6-триметилфенил)-1H-имидазолий хлорид 2b. Выход 1.62 г (91%); бесцветные кристаллы, имеют форму призмы; $T_{пл} = 320-323^\circ\text{C}$. ^1H ЯМР (300 МГц, ДМСО- d_6 , δ , м. д.): 2.10 (с, 6H, 2CH₃), 2.14 (с, 6H, 2CH₃), 2.33 (с, 3H, CH₃), 2.35 (с, 3H, CH₃), 5.83 (с, 2H, NH₂), 6.97 (д, J 2.0 Гц, 1H, CH), 7.16 (с, 2H, Ar), 7.19 (с, 2H, Ar), 9.04 (д, J 2.0 Гц, 1H, CH). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (75 МГц, ДМСО- d_6 , δ , м. д.): 16.7, 17.1, 20.6, 20.7, 101.5, 127.6, 129.2, 129.4, 130.7, 131.5, 134.2, 135.5, 140.1, 140.5, 140.8. Найдено, %: С, 70.79; Н, 7.31; N, 11.91. Вычислено для $C_{21}H_{26}ClN_3$, %: С, 70.87; Н, 7.36; N, 11.81.

4-Амино-1,3-бис(2,6-диметилфенил)-1H-имидазолий хлорид 2c. Выход 1.24 г (76 %); бесцветные кристаллы, имеют форму призмы; $T_{пл} = 293-298^\circ\text{C}$. ^1H ЯМР (300 МГц, ДМСО- d_6 , δ , м. д.): 2.16 (с, 6H, 2CH₃), 2.20 (с, 6H, 2CH₃), 5.90 (с, 2H, NH₂), 7.05 (д, J 2.0 Гц, 1H, CH), 7.37 (т, J 8.4 Гц, 4H, Ar), 7.42–7.53 (м, 2H, Ar), 9.13 (д, J 2.0 Гц, 1H, CH). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (75 МГц, ДМСО- d_6 , δ , м. д.): 16.8, 17.1, 101.5, 128.8, 128.9, 130.1, 130.5, 130.6, 130.9, 134.0, 134.6, 135.9, 140.7. Найдено, %: С, 69.53; Н, 6.70; N, 12.75. Вычислено для $C_{19}H_{22}ClN_3$, %: С, 69.61; Н, 6.76; N, 12.82.

4-Амино-1,3-бис[4-(дифенилметил)-2,6-диметилфенил]-1H-имидазолий хлорид 2d. Выход 2.37 г (72 %); бесцветные кристаллы, имеют форму призмы; $T_{пл} = 210-214^\circ\text{C}$. ^1H ЯМР (300 МГц, ДМСО- d_6 , δ , м. д.): 2.08 (с, 6H, 2CH₃), 2.12 (с, 6H, 2CH₃), 5.66 (с, 2H, 2CH(Ph)₂), 5.84 (уш. с, 2H, NH₂), 7.03 (д, J 2.0 Гц, 1H, CH), 7.14–7.22 (м, 10H, Ar), 7.24–7.28 (м, 4H, Ar), 7.31–7.36 (м, 10H, Ar), 8.98 (д, J 2.0 Гц, 1H, CH). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (75 МГц, ДМСО- d_6 , δ , м. д.): 16.9, 17.3, 55.5, 101.4, 126.50, 126.53, 128.47, 128.50, 129.0, 129.1, 134.6, 135.8, 140.6, 143.0, 143.2, 146.5. Найдено, %: С, 81.74; Н, 6.38; N, 6.31. Вычислено для $C_{45}H_{42}ClN_3$, %: С, 81.86; Н, 6.41; N, 6.36.

4-Амино-1,3-бис(4-бром-2,6-диметилфенил)-1H-имидазолий хлорид 2e. Выход 1.32 г (55 %); бесцветные кристаллы, имеют форму призмы; $T_{пл} = 231-235^\circ\text{C}$. ^1H ЯМР (300 МГц, ДМСО- d_6 , δ , м. д.): 2.14 (с, 6H, 2CH₃), 2.18 (с, 6H, 2CH₃), 5.95 (уш. с, 2H, NH₂), 7.04 (д, J 1.9 Гц, 1H, CH), 7.64 (с, 2H, Ar), 7.68 (с, 2H, Ar), 9.02 (д, J 2.0 Гц, 1H, CH). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (75 МГц, ДМСО- d_6 , δ , м. д.):

17.0, 17.4, 126.3, 131.0, 131.7, 132.0, 136.6, 137.8, 139.1 (некоторые сигналы $\text{C}^{аром}$ перекрываются). Найдено, %: С, 46.90; Н, 4.23; N, 8.72. Вычислено для $C_{19}H_{20}Br_2ClN_3$, %: С, 46.99; Н, 4.15; N, 8.65.

4-Ацетиламино-1,3-бис(2,6-диизопропилфенил)-1H-имидазолий хлорид 6a. Смесь соединения **2a** (0.44 г, 1 ммоль) и уксусного ангидрида (3 г, 0.03 моль) перемешивали при 120°C и в течение 2 ч в стеклянной пробирке высокого давления, закрытой завинчивающейся тефлоновой пробкой. Затем охлаждали до комнатной температуры и добавляли 0.3 мл воды, вновь нагревали при 100°C и перемешивании в течение 10 мин для разрушения избытка Ac_2O , после чего летучие компоненты отгоняли в вакууме. Полученный остаток обрабатывали горячим бензолом (5 мл). Выпавший осадок отфильтровывали, промывали бензолом, перекристаллизовывали из смеси CH_2Cl_2 –гексан и сушили в вакууме при 100°C. Выход 333 мг (69%); бесцветные кристаллы, имеют форму призмы; $T_{пл} = 188-192^\circ\text{C}$. ^1H ЯМР (300 МГц, ДМСО- d_6 , δ , м. д.): 1.13 (д, J 6.8 Гц, 6H, CH(CH₃)₂), 1.16 (д, J 6.8 Гц, 6H, CH(CH₃)₂), 1.26 (д, J 6.8 Гц, 6H, CH(CH₃)₂), 1.28 (д, J 6.7 Гц, 6H, CH(CH₃)₂), 2.04 (с, 3H, NHCH₃), 2.35 (квинт, J 6.8 Гц, 2H, 2CH(CH₃)₂), 2.42 (квинт, J 6.8 Гц, 2H, 2CH(CH₃)₂), 7.50 (д, J 7.8 Гц, 2H, Ar), 7.53 (д, J 7.8 Гц, 2H, Ar), 7.66 (т, J 7.8 Гц, 1H, Ar), 7.70 (т, J 7.8 Гц, 1H, Ar), 8.36 (д, J 1.8 Гц, 1H, CH), 9.96 (д, J 1.9 Гц, 1H, CH), 10.64 (с, 1H, NH). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (75 МГц, ДМСО- d_6 , δ , м. д.): 22.5, 22.6, 23.2, 24.2, 24.6, 28.6, 28.8, 115.4, 124.6, 124.9, 126.6, 130.2, 131.5, 131.8, 132.2, 135.3, 144.8, 145.8, 169.2. Найдено, %: С, 72.39; Н, 8.42; N, 8.67. Вычислено для $C_{29}H_{40}ClN_3O$, %: С, 72.25; Н, 8.36; N, 8.72.

Общая методика синтеза соединений **6b,c**. Раствор соединения **2a** (0.44 г, 1 ммоль) и соответствующего хлорангидрида (1.3 ммоль) в пиридине (3 мл) перемешивали при 120°C в течение 2 ч в стеклянной пробирке высокого давления, закрытой завинчивающейся тефлоновой пробкой. Затем смесь упаривали в вакууме (досуха!), к остатку прибавляли воду (2 мл) и полученную смесь кипятили в течение 10 мин, затем охлаждали до комнатной температуры. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали водой, перекристаллизовывали из 2-пропанола и сушили в вакууме при 100°C.

1,3-Бис(2,6-диизопропилфенил)-4-(триметилацетил)амино-1H-имидазолий хлорид 6b. Выход

432 мг (82%); бесцветные кристаллы иглообразной формы; $T_{пл.} = 219\text{--}222^\circ\text{C}$. ^1H ЯМР (300 МГц, ДМСО- d_6 , δ , м. д.): 0.89 (с, 9H, C(CH₃)₃), 1.07 (д, J 6.9 Гц, 6H, CH(CH₃)₂), 1.20 (д, J 6.9 Гц, 6H, CH(CH₃)₂), 1.28 (д, J 6.8 Гц, 6H, CH(CH₃)₂), 1.32 (д, J 6.6 Гц, 6H, CH(CH₃)₂), 2.37–2.48 (м, 2H, 2CH(CH₃)₂, накладывается на сигнал ДМСО- d_6), 2.52–2.61 (м, 2H, 2CH(CH₃)₂, накладывается на сигнал ДМСО- d_6), 7.44 (д, J 7.9 Гц, 2H, Ar), 7.54 (д, J 7.8 Гц, 2H, Ar), 7.61 (т, J 7.8 Гц, 1H, Ar), 7.69 (т, J 7.8 Гц, 1H, Ar), 8.55 (д, J 1.8 Гц, 1H, CH), 9.92 (с, 1H, NH), 10.15 (д, J 1.8 Гц, 1H, CH). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (75 МГц, ДМСО- d_6 , δ , м. д.): 22.6, 23.9, 24.6, 26.1, 26.9, 29.1, 39.0, 121.4, 124.8, 125.1, 127.42, 127.47, 130.7, 131.9, 132.3, 138.3, 143.0, 145.3, 145.7, 146.3, 179.1. Найдено, %: C, 73.19; H, 8.79; N, 8.10. Вычислено для C₃₂H₄₆ClN₃O, %: C, 73.32; H, 8.85; N, 8.02.

1,3-Бис(2,6-диизопропилфенил)-4-(4-метилбензоил)амино-1H-имидазолий хлорид 6c. Выход 371 мг (66%); бесцветные кристаллы иглообразной формы; $T_{пл.} = 261\text{--}267^\circ\text{C}$. ^1H ЯМР (300 МГц, ДМСО- d_6 , δ , м. д.): 1.12 (д, J 6.9 Гц, 6H, CH(CH₃)₂), 1.22 (д, J 6.8 Гц, 6H, CH(CH₃)₂), 1.30 (т, J 6.8 Гц, 12H, 2CH(CH₃)₂), 2.33 (с, 3H, CH₃), 2.43–2.47 (м, 2H, 2CH(CH₃)₂, накладывается на сигнал ДМСО- d_6), 2.52–2.66 (м, 2H, CH(CH₃)₂), 7.29 (д, J 7.9 Гц, 2H, Ar), 7.43 (д, J 7.8 Гц, 2H, Ar), 7.55 (д, J 7.9 Гц, 2H, Ar), 7.58 (т, J 7.7 Гц, 1H, Ar), 7.65–7.73 (м, 3H, Ar), 8.60 (д, J 1.6 Гц, 1H, CH), 10.15 (д, J 1.7 Гц, 1H, CH), 10.95 (с, 1H, NH). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (75 МГц, ДМСО- d_6 , δ , м. д.): 21.0, 22.5, 23.4, 24.1, 25.2, 28.7, 28.7, 120.4, 124.6, 124.7, 127.0, 127.9, 128.9, 129.2, 130.3, 131.3, 131.9, 137.5, 143.2, 144.9, 145.7, 166.6 (некоторые сигналы C^{аром} перекрываются). Найдено, %: C, 75.23; H, 7.89; N, 7.58. Вычислено для C₃₅H₄₄ClN₃O, %: C, 75.31; H, 7.95; N, 7.53.

Общая методика синтеза комплексов **7a–c**. Синтез проводили в атмосфере аргона. Смесь соединения **6a–c** (0.2 ммоль) и Cu₂O (16 мг, 0.11 ммоль) в 1,4-диоксане (3 мл) перемешивали при 100°C в течение 16 ч в стеклянной пробирке высокого давления, закрытой завинчивающейся тефлоновой пробкой. Затем нерастворимый осадок отделяли центрифугированием, растворитель отгоняли в вакууме, остаток целевого продукта хроматографировали на колонке с силикагелем (элюент CH₂Cl₂).

[4-Ацетиламино-1,3-бис(2,6-диизопропилфенил)-1,3-дигидро-2H-имидазол-2-илиден](хлоро)-

медь 7a. Выделенный продукт перекристаллизован из смеси CH₂Cl₂–гексан, выход 45 мг (83%); бесцветные кристаллы, имеют форму призмы. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl₃, δ , м. д.): 1.18–1.34 (м, 24H, 4CH(CH₃)₂), 2.07 (с, 3H, CH₃), 2.46–2.69 (м, 4H, 4CH(CH₃)₂), 6.83 (с, 1H, NH), 7.28 (д, J 9.6 Гц, 2H, Ar, перекрывается с остаточным сигналом CDCl₃), 7.39 (д, J 7.8 Гц, 2H, Ar), 7.47 (т, J 7.8 Гц, 1H, Ar), 7.55 (с, 1H, CH), 7.60 (т, J 7.8 Гц, 1H, Ar). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (75 МГц, CDCl₃, δ , м. д.): 23.2, 23.8, 24.0, 24.9, 25.2, 28.8, 29.0, 111.0, 124.3, 125.3, 129.3, 129.6, 130.7, 132.0, 134.8, 145.7, 147.0, 166.1. Найдено, %: C, 63.86; H, 7.18; N, 7.68. Вычислено для C₂₉H₃₉ClCuN₃O, %: C, 63.95; H, 7.22; N, 7.72.

[1,3-Бис(2,6-диизопропилфенил)-4-(триметиллацетил)амино-1,3-дигидро-2H-имидазол-2-илиден](хлоро)медь 7b. Выделенный продукт перекристаллизован из смеси диоксан–циклогексан, выход 47 мг (80%); бесцветные кристаллы, имеют форму призмы. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl₃, δ , м. д.): 1.08 (с, 9H, C(CH₃)₃), 1.19–1.27 (м, 12H, 2CH(CH₃)₂), 1.28–1.35 (м, 12H, 2CH(CH₃)₂), 2.45–2.70 (м, 4H, 4CH(CH₃)₂), 6.90 (с, 1H, NH), 7.29 (д, J 7.9 Гц, 2H, Ar), 7.40 (д, J 7.8 Гц, 2H, Ar), 7.44–7.53 (м, 2H, Ar), 7.61 (т, J 7.8 Гц, 1H, Ar). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (75 МГц, CDCl₃, δ , м. д.): 23.6, 24.1, 25.0, 25.3, 27.3, 28.8, 29.0, 39.4, 110.3, 124.3, 125.3, 129.0, 129.6, 130.7, 132.1, 134.9, 145.8, 146.9, 174.3 (два C^{аром} накладываются). Найдено, %: C, 65.42; H, 7.78; N, 7.20. Вычислено для C₃₂H₄₅ClCuN₃O, %: C, 65.51; H, 7.73; N, 7.16.

[1,3-Бис(2,6-диизопропилфенил)-4-(4-метилбензоил)амино-1,3-дигидро-2H-имидазол-2-илиден](хлоро)медь 7c. Выделенный продукт перекристаллизован из смеси CH₂Cl₂–циклогексан, выход 26 мг (42%); бесцветные кристаллы, имеют форму пластинок. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl₃, δ , м. д.): 1.20 (д, J 6.9 Гц, 6H, CH(CH₃)₂), 1.26 (д, J 6.9 Гц, 6H, CH(CH₃)₂), 1.29–1.35 (м, 12H, 2CH(CH₃)₂), 2.38 (с, 3H, CH₃), 2.52–2.76 (м, 4H, 4CH(CH₃)₂), 7.22 (д, J 8.1 Гц, 2H, Ar), 7.30 (д, J 7.8 Гц, 2H, Ar), 7.33–7.40 (м, 3H, Ar), 7.44 (д, J 7.8 Гц, 2H, Ar), 7.46–7.53 (м, 1H, Ar), 7.59–7.70 (м, 2H, Ar). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (75 МГц, CDCl₃, δ , м. д.): 21.7, 23.7, 24.1, 25.0, 25.3, 28.9, 29.0, 110.8, 124.3, 125.4, 126.8, 129.10, 129.12, 129.8, 130.0, 130.7, 132.1, 134.9, 144.0, 145.8, 147.0, 162.8. Найдено, %: C, 67.59; H, 6.92; N, 6.83. Вычислено для C₃₅H₄₃ClCuN₃O, %: C, 67.72; H, 6.98; N, 6.77.

Рентгеноструктурное исследование. Монокристаллы соединения **7a** получены кристаллизацией из раствора **7a** (10 мг) в хлористом метиле (1 мл) в парах *n*-гексана при комнатной температуре (виала с раствором **7a** помещалась в закрытый эксикатор, в котором содержалась емкость с 5 мл *n*-гексана). Основные кристаллографические данные приведены в табл. 2. Данные рентгеновской дифракции (табл. 2) собраны при 100 К на дифрактометре Bruker Quest D8, оснащенный площадным детектором Photon-III (графитовый монохроматор, техника

беззатворного ω -сканирования), с использованием MoK_α -излучения. Данные об интенсивности интегрированы с помощью программы SAINT [50] и скорректированы на поглощение и распад с помощью программы SADABS [51]. Структура расшифрована прямыми методами с помощью программы SHELXT [52] и уточнена по F^2 с помощью программы SHELXL-2018 [53]. Положения всех неводородных атомов уточнены с индивидуальными параметрами анизотропного смещения. Положения атомов водорода, связанных с атомами азота (H3A, H6A), уточнялись с индивидуальными параметрами изотропного смещения, их положения находились по карте разности электронной плотности. Все остальные атомы водорода были помещены в идеальные расчетные положения и уточнены в модели наездника с параметрами относительного изотропного смещения. Для молекулярной графики использовался пакет программ Mercury [54].

Таблицы координат атомов, длин связей, валентных и торсионных углов и анизотропных температурных параметров соединения **7a** депонированы в Кембриджский банк структурных данных, номер депонирования CCDC 2309709, и доступны онлайн www.ccdc.cam.ac.uk/structures/.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработана методика синтеза ранее недоступных хлоридов 4-амино-1,3-диарилимидазолия на основе реакции хлорацетонитрила с *N,N'*-диарилформамидинами. Показано, что эта реакция очень чувствительна к структуре диарилформамидина: с препаративными выходами ее удалось провести только с участием формамидинов, содержащих алкильные заместители в положениях 2 и 6 *N*-арильных групп. Низкая селективность реакций остальных *N,N'*-диарилформамидинов, по-видимому, связана с их меньшей нуклеофильностью, обусловленной особенностями геометрии молекул, либо отрицательным индуктивным эффектом атомов галогена в арильных ядрах. Показана возможность постфункционализации хлоридов 4-амино-1,3-диарилимидазолия путем ацилирования аминогруппы, а также их использование в качестве предшественников *N*-гетероциклических карбенов в синтезе комплексов Cu/NHC после предварительной защиты аминогруппы ацилированием.

Таблица 2. Кристаллографические данные и параметры уточнения для структуры соединения **7a**

Параметр	Значение
Брутто-формула	$\text{C}_{29}\text{H}_{39}\text{ClCuN}_3\text{O}$
Молекулярная масса	544.62
Сингония	Триклинная
Пространственная группа	$P\bar{1}$
a , Å	11.1690(2)
b , Å	14.9913(3)
c , Å	19.0634(4)
α , град.	99.6037(7)
β , град.	105.8130(7)
σ , град.	104.4087(7)
V , Å ³	2878.70(10)
Z	4
$d_{\text{выч}}$, г см ⁻³	1.257
$F(000)$	1152
μ , мм ⁻¹	0.876
R_{int}	0.0881
$\theta_{\text{мин}}/\theta_{\text{макс}}$, град.	1.993/33.114
Количество измеренных отражений	110798
Количество независимых отражений	21929
Количество отражений с $I > 2\sigma(I)$	13346
Количество уточняемых параметров	666
R_1/wR_2 ($I > 2\sigma(I)$)	0.0481/0.0925
S	1.008
$\Delta\rho_{\text{макс}}/\Delta\rho_{\text{мин}}$, eÅ ⁻³	0.583/−0.727
Номер депонирования CCDC	2309709

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность академику Российской академии наук В.П. Ананикову за плодотворное обсуждение результатов работы и ценные замечания. Также авторы благодарят ЦКП “Нанотехнологии” ЮРГПУ(НПИ) и ЦКП ИОХ РАН за проведение аналитических экспериментов.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 23-73-00088, <https://rscf.ru/project/23-73-00088/>).

СОБЛЮДЕНИЕ СТАНДАРТОВ РАБОТЫ
С ЖИВОТНЫМИ

Настоящая статья не содержит описания исследований с использованием в качестве объектов животных и людей.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Herrmann W.A. // *Angew. Chem., Int. Ed.* 2002. V. 41. № 8. P. 1290–1309. [https://doi.org/10.1002/1521-3773\(20020415\)41:8<1290::AID-ANIE1290>3.0.CO;2-Y](https://doi.org/10.1002/1521-3773(20020415)41:8<1290::AID-ANIE1290>3.0.CO;2-Y)
- Díez-González S., Marion N., Nolan S.P. // *Chem. Rev.* 2009. V. 109. № 8. P. 3612–3676. <https://doi.org/10.1021/cr900074m>
- Bellotti P., Koy M., Hopkinson M.N., Glorius F. // *Nat. Rev. Chem.* 2021. V. 5. № 10. P. 711–725. <https://doi.org/10.1038/s41570-021-00321-1>
- Nahra F., Nelson D.J., Nolan S.P. // *Trends Chem.* 2020. V. 2. № 12. P. 1096–1113. <https://doi.org/10.1016/j.trechm.2020.10.003>
- Chernyshev V.M., Denisova E.A., Eremin D.B., Ananikov V.P. // *Chem. Sci.* 2020. V. 11. № 27. P. 6957–6977. <https://doi.org/10.1039/D0SC02629H>
- Benhamou L., Chardon E., Lavigne G., Bellemine-Lapponnaz S., César V. // *Chem. Rev.* 2011. V. 111. № 4. P. 2705–2733. <https://doi.org/10.1021/cr100328e>
- Hopkinson M.N., Richter C., Schedler M., Glorius F. // *Nature.* 2014. V. 510. № 7506. P. 485–496. <https://doi.org/10.1038/nature13384>
- Scattolin T., Nolan S.P. *Trends Chem.* 2020. V. 2. № 8. P. 721–736. <https://doi.org/10.1016/j.trechm.2020.06.001>
- Peris E. // *Chem. Rev.* 2018. V. 118. № 19. P. 9988–10031. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00695>
- Pasyukov D.V., Shevchenko M.A., Shepelenko K.E., Khazipov O.V., Burykina J.V., Gordeev E.G., Minyaev M.E., Chernyshev V.M., Ananikov V.P. // *Angew. Chem., Int. Ed.* 2022. V. 61. № 9. P. e202116131. <https://doi.org/10.1002/anie.202116131>
- Pasyukov D.V., Shevchenko M.A., Astakhov A.V., Minyaev M.E., Zhang Y., Chernyshev V.M., Ananikov V.P. // *Dalton Trans.* 2023. V. 52. № 34. P. 12067–12086. <https://doi.org/10.1039/D3DT02296J>
- Zhang Y., César V., Storch G., Lugan N., Lavigne G. // *Angew. Chem., Int. Ed.* 2014. V. 53. № 25. P. 6482–6486. <https://doi.org/10.1002/anie.201402301>
- Zhang Y., César V., Lavigne G. // *Eur. J. Org. Chem.* 2015. V. 2015. № 9. P. 2042–2050. <https://doi.org/10.1002/ejoc.201500030>
- Zhang Y., Lavigne G., Lugan N., César V. // *Chem. Eur. J.* 2017. V. 23. № 55. P. 13792–13801. <https://doi.org/10.1002/chem.201702859>
- Chesnokov V.V., Shevchenko M.A., Soliev S.B., Tafeenko V.A., Chernyshev V.M. // *Russ. Chem. Bull.* 2021. V. 70. № 7. P. 1281–1289. <https://doi.org/10.1007/s11172-021-3212-5>
- Danopoulos A.A., Braunstein P. // *Chem. Commun.* 2014. V. 50. № 23. P. 3055–3057. <https://doi.org/10.1039/C3CC49517E>
- Huber S.M., Heinemann F.W., Audebert P., Weiss R. // *Chem. Eur. J.* 2011. V. 17. № 46. P. 13078–13086. <https://doi.org/10.1002/chem.201101999>
- Gómez-Suárez A., Nelson D.J., Nolan S.P. // *Chem. Commun.* 2017. V. 53. № 18. P. 2650–2660. <https://doi.org/10.1039/C7CC00255F>
- Nasr A., Winkler A., Tamm M. // *Coord. Chem. Rev.* 2016. V. 316. P. 68–124. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2016.02.011>
- Danopoulos A.A., Monakhov K.Yu., Braunstein P. // *Chem. Eur. J.* 2013. V. 19. № 2. P. 450–455. <https://doi.org/10.1002/chem.201203488>
- Chernenko A.Yu., Astakhov A.V., Kutyrev V.V., Gordeev E.G., Burykina J.V., Minyaev M.E., Khrustalev V.N., Chernyshev V.M., Ananikov V.P. // *Inorg. Chem. Front.* 2021. V. 8. № 13. P. 3382–3401. <https://doi.org/10.1039/D1QI00453K>
- Chernenko A.Yu., Baydikova V.A., Minyaev M.E., Chernyshev V.M. // *Russ. Chem. Bull.* 2024. V. 73. № 4. P. 932–949. <https://doi.org/10.1007/s11172-024-4206-x>
- Pyatachenko A.S., Chernenko A.Yu., Soliev S.B., Minyaev M.E., Chernyshev V.M. // *Mendeleev Commun.* 2024. V. 34. № 1. P. 39–42. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2024.01.012>
- Chernenko A.Yu., Baydikova V.A., Kutyrev V.V., Astakhov A.V., Minyaev M.E., Chernyshev V.M., Ananikov V.P. // *ChemCatChem.* 2024. V. 16. P. e202301471. <https://doi.org/10.1002/cctc.202301471>

25. Pasyukov D.V., Chernenko A.Yu., Shepelenko K.E., Kutyrev V.V., Khrustalev V.N., Chernyshev V.M. // Mendeleev Commun. 2021. V. 31. № 2. P. 176–178. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2021.03.010>
26. César V., Tourneux J.-C., Vujkovic N., Brousses R., Lugan N., Lavigne G. // Chem. Commun. 2012. V. 48. № 17. P. 2349. <https://doi.org/10.1039/c2cc17870b>
27. Mackenzie G., Wilson H.A., Shaw G., Ewing D.J. // Chem. Soc. Perkin Trans. 1. 1988. № 9. P. 2541–2546. <https://doi.org/10.1039/P19880002541>
28. Ewing D.F., Mackenzie G., Rouse S.P.N., Scrowston R.M. // Nucleosides and Nucleotides. 1995. V. 14. № 3–5. P. 367–368. <https://doi.org/10.1080/15257779508012384>
29. Groziak M.P., Huan Z.-W., Ding H., Meng Z., Stevens W.C., Robinson P.D. // J. Med. Chem. 1997. V. 40. № 21. P. 3336–3345. <https://doi.org/10.1021/jm970301s>
30. Chattopadhyay G., Ray P.S. // Indian J. Chem. Sec. B. 2013. V. 52B. P. 546–552.
31. Masuda J. // Acta Cryst. 2008. V. E64. № 8. P. o1447. <https://doi.org/10.1107/S160053680802076X>
32. Cole M.L., Junk P.C. // J. Organomet. Chem. 2003. V. 666. № 1. P. 55–62. [https://doi.org/10.1016/S0022-328X\(02\)02033-8](https://doi.org/10.1016/S0022-328X(02)02033-8)
33. Anulewicz R., Wawer I., Krygowski T.M., Männle F., Limbach H.-H.J. // Am. Chem. Soc. 1997. V. 119. № 50. P. 12223–12230. <https://doi.org/10.1021/ja970699h>
34. Chun J., Lee H.S., Jung I.G., Lee S.W., Kim H.J., Son S.U. // Organometallics. 2010. V. 29. № 7. P. 1518–1521. <https://doi.org/10.1021/om900768w>
35. Egbert J.D., Cazin C.S.J., Nolan S.P. // Catal. Sci. Technol. 2013. V. 3. № 4. P. 912–926. <http://dx.doi.org/10.1039/C2CY20816D>
36. Beig N., Goyal V., Bansal R.K. // Beilstein J. Org. Chem. 2023. V. 19. P. 1408–1442. <https://doi.org/10.3762/bjoc.19.102>
37. Nayak S., Gaonkar S.L. // ChemMedChem. 2021. V. 16. № 9. P. 1360–1390. <https://doi.org/10.1002/cmdc.202000836>
38. Nahra F., Gómez-Herrera A., Cazin C.S.J. // Dalton Trans. 2017. V. 46. № 3. P. 628–631. <https://doi.org/10.1039/C6DT03687B>
39. Mikhaylov V.N., Balova I.A. // Russ. J. Gen. Chem. 2021. V. 91. № 11. P. 2194–2248. <https://doi.org/10.1134/S1070363221110098>
40. Mikhaylov V.N., Kazakov I.V., Parfeniuk T.N., Khoroshilova O.V., Scheer M., Timoshkin A.Y., Balova I.A. // Dalton Trans. 2021. V. 50. № 8. P. 2872–2879. <https://doi.org/10.1039/D1DT00235J>
41. Kaur H., Zinn F.K., Stevens E.D., Nolan S.P. // Organometallics. 2004. V. 23. № 5. P. 1157–1160. <https://doi.org/10.1021/om034285a>
42. Mankad N.P., Gray T.G., Laitar D.S., Sadighi J.P. // Organometallics. 2004. V. 23. № 6. P. 1191–1193. <https://doi.org/10.1021/om034368r>
43. McLean A.P., Neuhardt E.A., John J.P.St., Findlater M., Abernethy C.D. // Transition Met. Chem. 2010. V. 35. № 4. P. 415–418. <https://doi.org/10.1007/s11243-010-9343-4>
44. Díez-González S., Escudero-Adán E.C., Benet-Buchholz J., Stevens E.D., Slawin A.M.Z., Nolan S.P. // Dalton Trans. 2010. V. 39. № 32. P. 7595–7606. <https://doi.org/10.1039/C0DT00218F>
45. Hirano K., Urban S., Wang C., Glorius F. // Org. Lett., 2009. V. 11. № 4. P. 1019–1022. <https://doi.org/10.1021/ol8029609>
46. Konstandaras N., Dunn M.H., Luis E.T., Cole M.L., Harper J.B. // Org. Biomol. Chem. 2020. V. 18. № 10. P. 1910–1917. <https://doi.org/10.1039/D0OB00036A>
47. Zhukhovitskiy A.V., Mavros M.G., Van Voorhis T., Johnson J.A. // J. Am. Chem. Soc. 2013. V. 135. № 20. P. 7418–7421. <https://doi.org/10.1021/ja401965d>
48. Dar B.A., Ahmad S.N., Wagay M.A., Hussain A., Ahmad N., Bhat K.A., Khuroo M.A., Sharma M., Singh B. // Tetrahedron Lett. 2013. V. 54. № 36. P. 4880–4884. <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2013.06.131>
49. Mazloumi M., Shirini F., Goli-Jolodar O., Seddighi M. // New J. Chem. 2018. V. 42. № 8. P. 5742–5752. <https://doi.org/10.1039/C8NJ00171E>
50. Bruker and APEX-III // Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 2019.
51. Krause L., Herbst-Irmer R., Sheldrick G.M., Stalke D. // J. Appl. Crystallogr. 2015. V. 48. № 1. P. 3–10. <https://doi.org/10.1107/S1600576714022985>
52. Sheldrick G.M. // Acta Cryst. 2015. V. A71. № 1. P. 3–8. <https://doi.org/10.1107/S2053273314026370>
53. Sheldrick G.M. // Acta Cryst. 2015. V. C71. № 1. P. 3–8. <https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>
54. Macrae C.F., Sovago I., Cottrell S.J., Galek P.T.A., McCabe P., Pidcock E., Platings M., Shields G.P., Stevens J.S., Towler M., Wood P.A. // J. Appl. Cryst. 2020. V. 53. № 1. P. 226–235. <https://doi.org/10.1107/S1600576719014092>

SYNTHESIS OF 4-AMINO-1,3-DIARYLIMIDAZOLIUM CHLORIDES**M. A. Shevchenko^a, D. V. Pasyukov^a, I. V. Lavrentiev^a, M. E. Minyaev^b, V. M. Chernyshev^{a,#}**^a *Platov South-Russian State Polytechnic University (NPI), 346428 Novocherkassk, Russian Federation*^b *N.D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry, Russian Academy of Sciences, 119991 Moscow, Russian Federation*[#] *E-mail: chern13@yandex.ru*

The first representatives of 4-amino-1,3-diarylimidazolium chlorides have been synthesized by heating chloroacetonitrile with *N,N'*-diarylformamidines containing alkyl substituents at positions 2 and 6 of the N-aryl groups. The possibility of postfunctionalization of the obtained aminoimidazolium salts by acylation of the amino group was demonstrated, as well as their applicability as precursors of N-heterocyclic carbenes in the synthesis of Cu/NHC complexes after preliminary protection of the amino group.

Keywords: imidazole, formamidines, N-heterocyclic carbenes, synthesis, functionalization, copper complexes

УДК 542.8

ПЕРОВСКИТОПОДОБНЫЙ ОГРАНИЧЕННЫЙ ТВЕРДЫЙ РАСТВОР В СИСТЕМЕ $\text{BaO}-\text{Y}_2\text{O}_3-\text{CuO}-\text{MoO}_3$

© 2024 г. М. Н. Смирнова^{1,*}, М. А. Копьева¹, Г. Д. Нипан¹, Г. Е. Никифорова¹,
А. Д. Япрынцева¹, А. А. Архипенко¹

Представлено академиком Ю.Г. Горбуновой 28.08.2023 г.

Поступило 30.08.2023 г.

После доработки 09.01.2024 г.

Принято к публикации 16.01.2024 г.

В квазичетверной системе $\text{BaO}-\text{CuO}-\text{Y}_2\text{O}_3-\text{MoO}_3$ получена новая фаза $\text{Ba}_2(\text{Y,Cu,Mo})_2\text{O}_6$ со структурой кубического перовскита $Fm-3m$ и установлена возможность совместного существования двух ограниченных твердых растворов с кубическими структурами $Fm-3m$ и $F-43m$. Образцы синтезировали методом сжигания геля с последующим прокаливанием при 1000°C и охлаждением в инертно-термическом режиме. Исследования проводили методами рентгенофазового анализа, рентгенофлуоресцентной спектроскопии, инфракрасной спектроскопии и спектроскопии диффузного отражения.

Ключевые слова: многокомпонентные оксидные системы, фазовые состояния

DOI: 10.31857/S2686953524020032 EDN: ZSAJRL

Химический формализм для обозначения сложных оксидов металлов с общей формулой ABO_3 зачастую является причиной описания этих соединений в рамках перовскитной структуры CaTiO_3 , хотя кристаллические фазы ABO_3 могут иметь не только кубическую элементарную ячейку, но и тетрагональную, орторомбическую или ромбоэдрическую. Более того, благодаря деформации кубической ячейки ABO_3 перовскиты способны выступать в качестве сегнетоэлектриков, мультиферроиков, сверхпроводников и электродов топливных элементов [1]. В идеализированном случае число больших катионов A_i , для которых $\sum x_i Z_i = 2$ (x_i и Z_i – доля и заряд катиона i соответственно), тождественно числу маленьких катионов B_j с $\sum x_j Z_j = 4$ (x_j и Z_j – доля и заряд катиона j соответственно), но если в позиции А обычно присутствуют не более двух разноименных катионов (щелочной, щелочно-земельный, лантаноид, Pb^{2+} или Bi^{3+}) [2], то в позиции В может находиться до шести катионов (например, Mg^{2+} , Sc^{3+} , Ti^{4+} , Sn^{4+} , Nb^{5+} , W^{6+} [3]). Отдельные катионы (например, Y^{3+}) способны занимать обе позиции, и тогда составу перов-

скита в концентрационном треугольнике квазитройной системы $\text{AO}-\text{Y}_2\text{O}_3-\text{BO}_3$ соответствует область гомогенности, а в случае квазичетверной системы $\text{AO}-\text{Y}_2\text{O}_3-\text{B}'\text{O}-\text{B}''\text{O}_3$ в тетраэдре составов возникает однофазный объем, который удобно представить с помощью многогранного полиэдра.

При поиске высокотемпературных сверхпроводящих фаз в системе $\text{BaO}-\text{Y}_2\text{O}_3-\text{CuO}-\text{WO}_3$ Vokhimi и соавт. обнаружили кубическую перовскитоподобную фазу $\text{Ba}_2\text{YCu}_2\text{WO}_{9-y}$ [4], однако на дифрактограмме присутствовали дополнительные пики, которые не могли быть отнесены к структуре с пространственной группой $Fm-3m$. Позднее Kitahama и соавт. определили, что структура $\text{Ba}_2\text{YCu}_2\text{WO}_{9-y}$ относится к пространственной группе $F-43m$ [5]. В дальнейшем выяснилось, что при изменении исходного соотношения иттрия и меди образуется кубический твердый раствор с общей формулой $\text{Ba}_2\text{Y}_{1-x}\text{Cu}_x\text{WO}_6$, однофазный в двух концентрационных интервалах, для которых с увеличением содержания Cu уменьшается параметр кубической решетки a : при $0 \leq x \leq 0.25$ (с граничным составом $\text{Ba}_8\text{Y}_3\text{CuW}_4\text{O}_{24}$) существует твердый раствор со структурой $Pm3m$ [6], а при $0.4 \leq x \leq 0.6$ (базовая структура $\text{Ba}_4\text{YCuW}_2\text{O}_{12}$) образуется кубический перовскит со структурой $Fm-3m$ [6, 7]. В резуль-

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

*E-mail: smirnova_macha1989@mail.ru

тате изучения гомогенного ряда $Ba_2Y_zCu_xW_{1-x}O_6$ ($0.2 \leq x \leq 0.5$, $2/3 \leq z \leq 1$) для наиболее изученного перовскита $Ba_2YCu_{0.25}W_{0.75}O_6$ ($Ba_8Y_4CuW_3O_{24}$) была выявлена возможность образования вакансий в В-позициях перовскита [8], а также способность перемещения иттрия из В-позиций в А-позиции [9], что свидетельствует о существовании объема гомогенности перовскита в концентрационном пространстве системы $BaO-Y_2O_3-CuO-WO_3$ [10].

Система $BaO-Y_2O_3-CuO-MoO_3$, в отличие от $BaO-Y_2O_3-CuO-WO_3$, практически не исследована. Сообщается, что при поиске высокотемпературной сверхпроводящей керамики методом твердофазного синтеза (прекурсоры Y_2O_3 , $BaCO_3$, CuO и MoO_3) был получен образец состава $Ba_{2.5}YCu_{0.5}Mo_{0.75}$ с гранецентрированной кубической решеткой $Fm-3m$ перовскита и параметром элементарной ячейки $a = 0.83656$ нм. В результате приведения исходного состава к идеализированному смешанному перовскиту $A_2BB'O_3$ авторы получили молекулярную формулу $Ba_2(Y_{0.6}Cu_{0.4})(Y_{0.2}Mo_{0.8})O_6$ [11].

В настоящей работе изучена возможность получения многокомпонентного кубического перовскита в системе $BaO-Y_2O_3-CuO-MoO_3$ при синтезе методом сжигания геля. Составы, представленные на рис. 1 фигуративными точками в концентрационном тетраэдре квазичетверной системы $BaO-Y_2O_3-CuO-MoO_3$, исследованы методом рентгеновской дифракции. Проанализированы оптические свойства отдельных образцов в УФ/видимом и ИК-диапазонах.

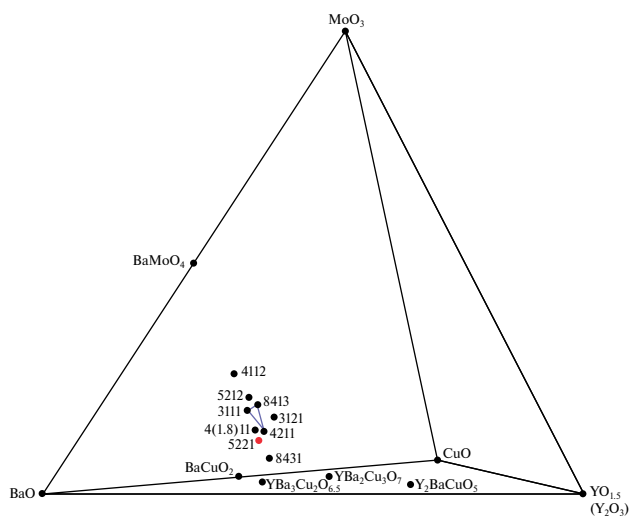


Рис. 1. Концентрационный тетраэдр квазичетверной системы $BaO-Y_2O_3-CuO-MoO_3$ с исследованными составами.

Образцы системы $BaO-Y_2O_3-CuO-MoO_3$ синтезировали методом сжигания геля, в качестве исходных реагентов использовали CuO (99.98%) и MoO_3 (99%), предварительно прокаленные при $400^\circ C$, $BaCO_3$ (99.95%) и $Y_2(CO_3)_3 \cdot 3H_2O$ (99.8%), поливиниловый спирт (ПВС) (16/1, CAS 9002-89-5), выполнявший функцию восстановителя (“органического топлива”), а также азотную кислоту квалификации “ос. ч.” (70 мас. % HNO_3).

Оксиды металлов, карбонаты иттрия и бария, взятые в необходимых стехиометрических количествах, растворяли в разбавленной азотной кислоте ($HNO_3 : H_2O = 1 : 1$ (об.)), полученный раствор упаривали, переносили в керамическую чашку и добавляли порошкообразный ПВС. При дальнейшем обезвоживании раствора образовывался гель. После кратковременного возгорания гель превращался в серо-черный порошок, который перетирали, переносили в керамический тигель, отжигали при $1000^\circ C$ в течение трех часов во избежание сублимации оксидов молибдена [12], приводящей к неконтролируемому изменению состава образцов при более продолжительных отжигах. Охлаждение проводили в инертно-термическом режиме, не вынимая из печи.

Тестовые варианты термической обработки образцов проводились при температурах $900-1400^\circ C$ для выбора оптимальных условий синтеза.

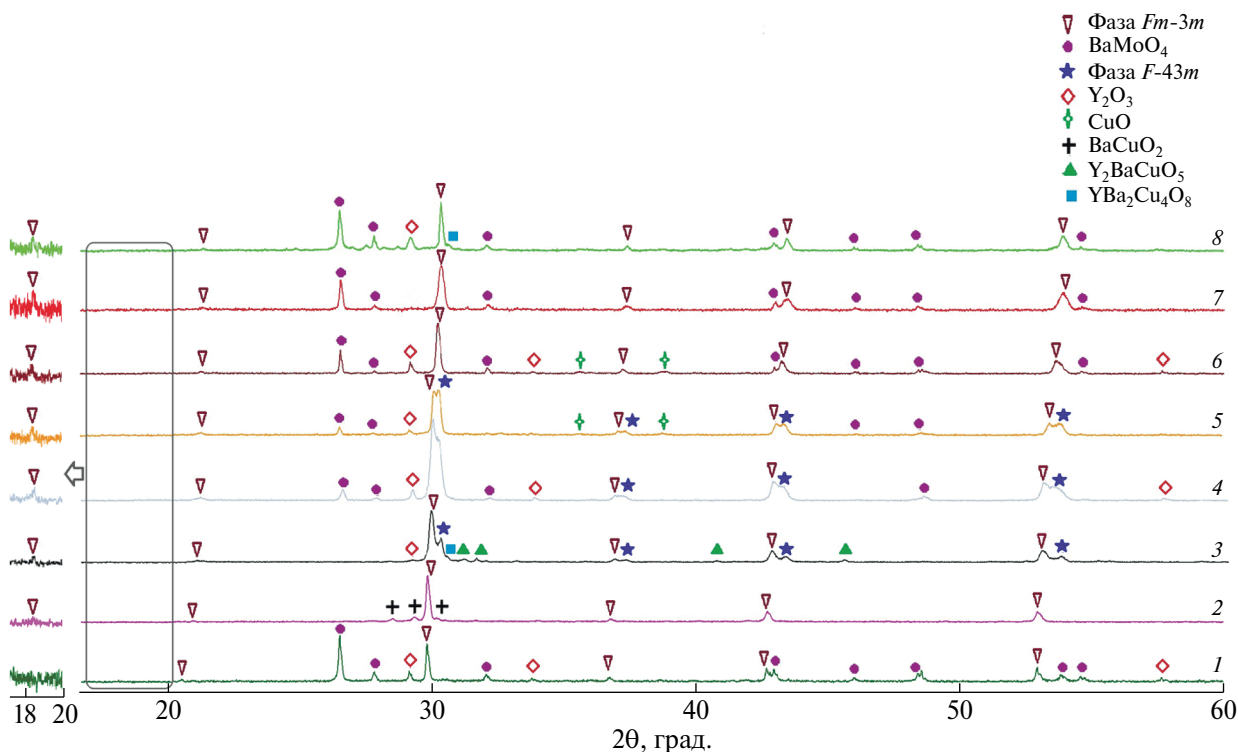
Содержание Ba, Y, Cu и Mo в синтезированных образцах контролировали методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии на спектрометре СПЕКТРОСКАН МАКС-GVM (Россия). Результаты исследования образцов с соотношением $Ba : Y : Cu : Mo = 4 : 2 : 1 : 1$ и $5 : 2 : 2 : 1$, представленные в табл. 1 (данные получены с использованием метода фундаментальных параметров без учета элементов легче натрия), свидетельствуют о соответствии соотношения Ba, Y, Cu и Mo в конечном продукте исходному заданному составу. Относительная погрешность определения составила не более 5%.

Рентгенофазовый анализ (РФА) выполняли на дифрактометре Bruker Advance D8 (США) (излучение CuK_α) в интервале углов $2\theta = 10^\circ-70^\circ$ с шагом сканирования 0.0133° . Количественный фазовый анализ проводили методом полнопрофильного анализа с использованием программного обеспечения TOPAS 4.2.

На рис. 2 приведены дифрактограммы образцов системы $BaO-Y_2O_3-CuO-MoO_3$ с исходными соотношениями катионов металлов

Таблица 1. Содержание элементов в образцах $\text{Ba}_4\text{Y}_2\text{CuMoO}_{11}$ и $\text{Ba}_5\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{MoO}_{13}$

Элемент	Массовое соотношение, %			
	$\text{Ba}_4\text{Y}_2\text{CuMoO}_{11}$		$\text{Ba}_5\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{MoO}_{13}$	
	Теоретическое	Эксперимент	Теоретическое	Эксперимент
Ba	61.9	61.4	63.1	64.7
Y	20.1	20.4	16.4	15.5
Cu	7.2	7.3	11.7	11.3
Mo	10.8	10.9	8.8	8.5

**Рис. 2.** Рентгенограммы образцов системы $\text{BaO}-\text{Y}_2\text{O}_3-\text{CuO}-\text{MoO}_3$: $\text{Ba}_5\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{Mo}_2\text{O}_{15}$ (**5212**) (1), $\text{Ba}_5\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{MoO}_{13}$ (**5221**) (2), $\text{Ba}_4\text{Y}_2\text{CuMoO}_{11}$ (**4211**) (3), $\text{Ba}_8\text{Y}_4\text{CuMo}_3\text{O}_{24}$ (**8413**) (4), $\text{Ba}_3\text{YCuMoO}_{8.5}$ (**3111**) (5), $\text{Ba}_3\text{YCu}_2\text{MoO}_{9.5}$ (**3121**) (6), $\text{Ba}_4\text{YCuMo}_2\text{O}_{12.5}$ (**4112**) (7), $\text{Ba}_4\text{Y}_{1.8}\text{CuMoO}_{10.7}$ (**4(1.8)11**) (8).

Ba : Y : Cu : Mo – 4112, 5212, 3111, 3121, 5221, 4211, 4(1.8)11, 8413.

Образец **4112** ($\text{Ba}_4\text{YCuMo}_2\text{O}_{12.5}$), в отличие от $\text{Ba}_4\text{YCuW}_2\text{O}_{12}$ [7], оказался не однофазным (рис. 2, рентгенограмма 7) и, наряду с перовскитом с кубической структурой, в нем присутствовали BaMoO_4 и в небольшом количестве Y_2BaCuO_5 . Значительно снизить содержание BaMoO_4 удалось для состава **3111** ($\text{Ba}_3\text{YCuMoO}_{8.5}$), однако в этом случае в образце образуются примеси Y_2O_3 и CuO наряду с кубической фазой (рис. 2, рентгенограмма 5), изоструктурной $\text{Ba}_2\text{YCu}_2\text{WO}_9$ [5]. Сосуществование двух фаз с кубической структурой также выявлено при совместном

уменьшении концентрации Ba и Cu в образце $\text{Ba}_2\text{YCu}_{0.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{5.5}$ (**4211**, $\text{Ba}_4\text{Y}_2\text{CuMoO}_{11}$), который содержал примеси Y_2O_3 , $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ и Y_2BaCuO_5 (рис. 2, рентгенограмма 3). Образец номинального состава $\text{Ba}_{2.5}\text{YCu}_{0.5}\text{Mo}_{7.5}$ (**5212**, $\text{Ba}_5\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{Mo}_2\text{O}_{15}$), в отличие от результатов работы [11], не был однофазным, и в нем обнаружены примесные BaMoO_4 и Y_2O_3 (рис. 2, рентгенограмма 1). При эквимольном уменьшении содержания Ba и Mo получен образец $\text{Ba}_{2.5}\text{YCuMo}_{0.5}\text{O}_{6.5}$ (**5221**, $\text{Ba}_5\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{MoO}_{13}$) с максимальным содержанием перовскитоподобной фазы и примесью BaCuO_2 (рис. 2, рентгенограмма 2).

Дальнейшее варьирование концентраций катионов металлов, в частности добавление Cu, при-

водило к увеличению содержания примесей Y_2O_3 и CuO в образце состава **3121** ($Ba_3YCu_2MoO_{9.5}$) (рис. 2, рентгенограмма б). Незначительное снижение содержания иттрия приводило к образованию смеси: перовскит, $BaMoO_4$ и Y_2O_3 для образца **4(1.8)11** ($Ba_4Y_{1.8}CuMoO_{10.7}$) (рис. 2, рентгенограмма д). В случае изменения соотношения $Cu : Mo$ (подобно тому, как это было сделано для $Ba_2YCu_{0.25}W_{0.75}O_6$ ($Ba_8Y_4CuW_3O_{24}$) [8]) в образце $Ba_2YCu_{0.25}Mo_{0.75}O_6$ (**8413**, $Ba_8Y_4CuMo_3O_{24}$) обнаружены две фазы с кубической структурой, а также зафиксированы примеси $BaMoO_4$ и Y_2O_3 (рис. 2, рентгенограмма ж).

В табл. 2 представлены результаты рентгенофазового анализа синтезированных образцов. Состав **5221** ($Ba_3Y_2Cu_2MoO_{13}$), содержащий максимальное количество перовскитоподобной фазы *Fm-3m*, отмечен на рис. 1 красной точкой. Для этого образца профильный фактор $R_p = 7.55\%$ и взвешенный профильный фактор $R_{wp} = 9.48\%$.

Данные РФА показывают, что перовскитоподобная кубическая фаза *Fm-3m* в системе $BaO-Y_2O_3-CuO-MoO_3$ обладает областью

гомогенности, о чем свидетельствует изменение параметра кубической решетки. Параметр элементарной ячейки, рассчитанный по данным рентгеновской дифракции методом полнопрофильного анализа, варьируется в интервале 8.3315–8.4720 Å в зависимости от состава (табл. 3).

В образцах номинального состава 8413, 4211 и 3111 перовскитоподобная фаза *Fm-3m* существует совместно с кубической фазой *F-43m*, изоструктурной $Ba_2YCu_2WO_9$ [5]. На рис. 1 тонкими линиями соединены составы, для которых обнаружены обе фазы, при этом общее содержание фаз *Fm-3m* и *F-43m* в образцах составляет 80–90%.

ИК-спектры регистрировали на спектрометре Perkin Elmer Spectrum 65 FT-IR (США) в области 4000–400 cm^{-1} с разрешением 2 cm^{-1} . На рис. 3 представлены ИК-спектры для $Ba_5Y_2Cu_2MoO_{13}$.

ИК-спектр геля, отобранного перед возгоранием (рис. 3, спектр I), содержит широкую полосу поглощения с максимумом при 3314 cm^{-1} , отвечающую валентным колебаниям ОН-групп, и

Таблица 2. Фазовый состав образцов системы $BaO-Y_2O_3-CuO-MoO_3$

Состав	<i>Fm-3m</i>	Y_2O_3	$BaMoO_4$	$Ba_2YCu_2WO_9$	CuO	Y_2BaCuO_5	$YBa_2Cu_4O_8$	$BaCuO_2$
		<i>Ia-3</i>	<i>I4₁/a</i>	<i>F-43m</i>	<i>C2/c</i>	<i>Pbnm</i>	<i>Ammm</i>	<i>Im-3m</i>
4112	69.4	—	28	—	—	2.6	—	—
3111	39	4.7	5.4	47.4	3.5	—	—	—
4211	52	1.2	—	24.8	—	16	6	—
5212	36.2	14.1	49.7	—	—	—	—	—
5221	74	—	—	—	—	—	—	26
3121	58.2	13.5	17.4	—	10.9	—	—	—
4(1.8)11	43	18.3	38.7	—	—	—	—	—
8413	42	6.1	6.2	45.7	—	—	—	—

Таблица 3. Параметры кубических ячеек твердых растворов структурных типов *Fm-3m* и *F-43m*

Состав	<i>Fm-3m</i>			<i>F-43m</i>		
	Содержание, %	<i>a</i> , Å	<i>V</i> , Å ³	Содержание, %	<i>a</i> , Å	<i>V</i> , Å ³
4112	69.4	8.3372	579.52	—	—	—
3111	39	8.4001	592.71	47.4	8.3505	582.29
4211	52	8.4488	603.10	24.8	8.3571	583.68
5212	36.2	8.4720	608.07	—	—	—
5221	74	8.4703	607.70	—	—	—
3121	58.2	8.3686	586.08	—	—	—
4(1.8)11	43	8.3315	578.32	—	—	—
8413	42	8.4432	601.90	45.7	8.3801	588.51

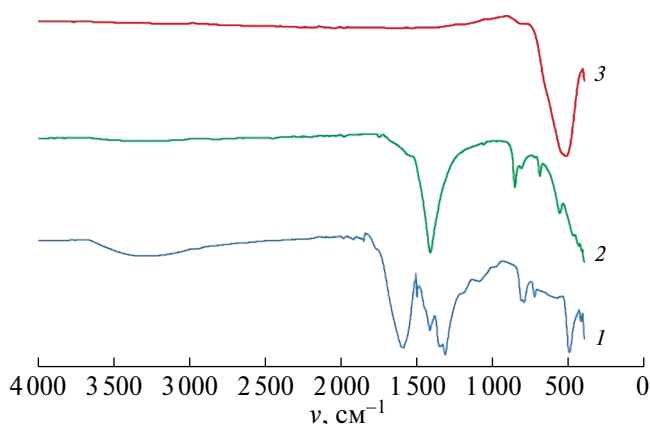


Рис. 3. ИК-спектры образца **5221** ($\text{Ba}_5\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{MoO}_{13}$): гель (спектр 1); аморфный порошок до отжига (спектр 2), после отжига (спектр 3).

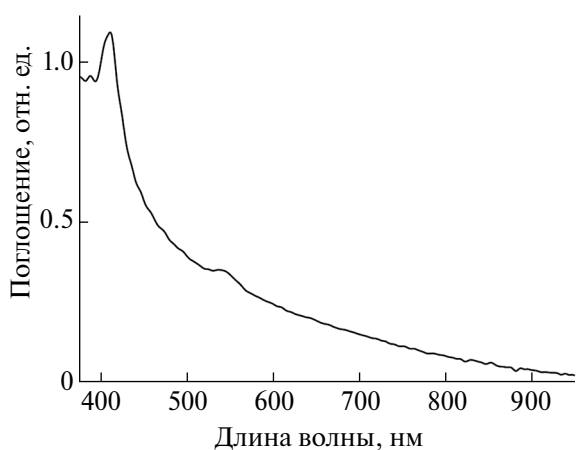


Рис. 4. Спектр поглощения образца **5221** ($\text{Ba}_5\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{MoO}_{13}$) в УФ/видимом диапазоне.

интенсивную полосу поглощения при 1590 см^{-1} , соответствующую валентным колебаниям $\text{C}=\text{C}$ связи [13]. Полоса при 1417 см^{-1} соответствует асимметричным валентным колебаниям $\text{C}-\text{O}$ -связи [14], а при 1200 и 1084 см^{-1} – колебаниям группы $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ [15]. Наличие в спектре асимметричных и симметричных валентных колебаний связи $\text{N}=\text{O}$ при 1503 и 1315 см^{-1} [16], наряду с валентными колебаниями связи $\text{N}-\text{O}$ при 1360 см^{-1} [17], свидетельствует о присутствии в геле анионов NO_3^- . В низкочастотной области спектра присутствует ряд полос, обусловленных связями $\text{Mo}-\text{O}$: 997 см^{-1} ($\text{Mo}=\text{O}$) [18], 796 и 421 см^{-1} (MoO_4^{2-}) [19], 726 см^{-1} ($\text{Mo}-\text{O}$) [18], 576 и 497 см^{-1} ($\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo}$) [18].

В ИК-спектре порошка $\text{Ba}_5\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{MoO}_{13}$, полученного после сжигания геля (рис. 3, спектр 2), наряду с полосами 800 , 727 и 560 см^{-1} , относящимся к колебаниям связей $\text{Mo}=\text{O}$, $\text{Mo}-\text{O}$ и

$\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo}$ соответственно, присутствуют полосы поглощения, характерные для карбонатных групп: асимметричные валентные колебания связи $\text{C}-\text{O}$ при 1414 см^{-1} и деформационные колебания группы CO_3^{2-} при 856 и 691 см^{-1} [14].

Отжиг при 1100°C приводит к появлению на ИК-спектре образца **5221** ($\text{Ba}_5\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{MoO}_{13}$) интенсивной полосы поглощения с экстремумом при 517 см^{-1} и плечом в области $780-830\text{ см}^{-1}$ (рис. 3, спектр 3), которые можно соотнести с валентными колебаниями связи $\text{Mo}-\text{O}$ в октаэдре MoO_6 и тетраэдре MoO_4 [20].

Спектры диффузного отражения в диапазоне $200-1000\text{ нм}$ регистрировали с помощью модульной оптической системы Ocean Optics (двухлучевое галоидное излучение DH-2000-BAL, интегрирующая сфера ISP-80-8-R диаметром 80 мм , детектор QE650000) (США). В качестве образца сравнения использовали стандарт WS-1 (Ocean Optics) из политетрафторэтилена.

Результаты исследования оптических свойств образца **5221** ($\text{Ba}_5\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{MoO}_{13}$) в УФ/видимом диапазоне спектра (рис. 4) обработаны с помощью функции Кубелки–Мунка, которую можно считать прямо пропорциональной поглощению, пренебрегая наличием сильного рассеяния или пропускания света образцами.

На спектре поглощения образца номинального состава **5221** ($\text{Ba}_5\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{MoO}_{13}$) (рис. 4) можно выделить две узкие полосы с максимумами при 420 и 550 нм . Эти полосы могут соответствовать переносу заряда $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Cu}^{2+}$ [21] для позиций Cu^{2+} в различном кислородном окружении. Это хорошо согласуется с неоднородностью образца $\text{Ba}_5\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{MoO}_{13}$, в котором присутствуют перовскит $\text{Ba}_2(\text{Y,Cu,Mo})_2\text{O}_6$ ($Fm-3m$) и купрат бария BaCuO_2 . Интенсивной полосе с максимумом при 420 нм можно отнести поглощение позициями Cu^{2+} в октаэдрическом кислородном окружении перовскита, а малоинтенсивной полосе с максимумом 550 нм – поглощение позициями Cu^{2+} в плоско-квадратном кислородном окружении BaCuO_2 [22]. Таким образом, данные диффузного отражения подтверждают формирование фазы перовскита, содержащей октаэдрические позиции меди.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом сжигания геля впервые в системе $\text{BaO}-\text{Y}_2\text{O}_3-\text{CuO}-\text{MoO}_3$ экспериментально получен ограниченный твердый раствор со структурой перовскита $Fm-3m$. При варьировании соотношения $\text{Ba} : \text{Y} : \text{Cu} : \text{Mo}$ установлена область совместного существования фазы перовскита

Fm-3m с кубической фазой *F-43m*, изоструктурной $\text{Ba}_2\text{YCu}_2\text{WO}_9$. Анализ спектров диффузного отражения указывает на наличие кислородных полиэдров для Cu^{2+} с координационным числом 6, что характерно для кристаллической решетки перовскита.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследование проводилось с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gupta S. Introduction of ferroelectric and related materials. In: *Ferroelectric materials for energy harvesting and storage*. Elsevier, 2021. pp. 1–41. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102802-5.00001-7>
2. Кузьминов Ю.С., Осико В.В., Прохоров А.М. // *Квантовая электроника*. 1980. Т. 7. № 8. С. 1621–1653.
3. Леманов В.В., Смирнова Е.П., Зайцева Н.П. // *Физика тв. тела*. 2009. Т. 51. № 8. С. 1590–1595.
4. Bokhimi X., Garcia-Ruiz A. // *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 1989. V. 169. P. 233–236. <https://doi.org/10.1557/PROC-169-233>
5. Kitahama K., Hori Y., Kawai K., Kawai S. // *Jap. J. Appl. Phys.* 1991. V. 30. № 5A. P. L809–L812. <https://doi.org/10.1143/JJAP.30.L809>
6. Garcia-Ruiz A., Bokhimi X., Portilla M. // *J. Mater. Res.* 1992. V. 7. № 1. P. 24–28. <https://doi.org/10.1557/JMR.1992.0024>
7. Bryntse I. // *Acta Chem. Scand.* 1990. V. 44. P. 855–856. <https://doi.org/10.3891/acta.chem.scand.44-0855>
8. Bokhimi X., Morales A., Garcia-Ruiz A. // *Powder Diffraction*. 1996. V. 11. № 1. P. 42–44. <https://doi.org/10.1017/S0885715600008903>
9. Bremer M., Langbein H. // *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* 1996. V. 33. № 11. P. 1173–1183. [https://doi.org/10.1016/S1293-2558\(00\)80085-0](https://doi.org/10.1016/S1293-2558(00)80085-0)
10. Кольцова Т.Н. // *Неорган. материалы*. 2004. Т. 40. № 6. С. 751–755.
11. Gu L.-N., Li R.-K., Chen Z.-Y., Zhang J.-W. // *Chinese J. Low. Temp. Phys.* 2000. V. 22. № 1. P. 77–80. <https://doi.org/10.3969/j.issn.1000-3258.2000.01.015>
12. Казенас Е.К., Цветков Ю.В. // *Испарение оксидов*. М: Наука, 1997. 543 с.
13. Thomas P.S., Guerbois J.-P., Russell G.F., Briscoe B.J. // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2001. V. 64. № 2. P. 501–508. <https://doi.org/10.1023/A:1011578514047>
14. Sreedhar B., Satya Vani Ch., Keerthi Devi D., Basaveswara Rao M.V., Rambabu C. // *Amer. J. Mater. Sci.* 2012. V. 2. № 1. P. 5–13. <https://doi.org/10.5923/j.materials.20120201.02>
15. Mansur H.S., Sadahira C.M., Souza A.N., Mansur A.A.P. // *Mater. Sci. Eng. C*. 2008. V. 28. № 4. P. 539–548. <http://doi.org/10.1016/j.msec.2007.10.088>
16. Smirnova M.N., Nikiforova G.E., Goeva L.V., Simonenko N.P. // *Ceram. Intern.* 2019. V. 45. № 4. P. 4509–4513. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.11.133>
17. Lei F., Yan B. // *J. Solid State Chem.* 2008. V. 181. № 4. P. 855–862. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2008.01.033>
18. Gowtham B., Ponnuswamy V., Pradeesh G., Chandrasekaran J., Aradhana D. // *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 2018. V. 29. № 8. P. 6835–6843. <https://doi.org/10.1007/s10854-018-8670-7>
19. Yang P., Li C., Wang W., Quan Z., Gai S., Lin J. // *J. Solid State Chem.* 2009. V. 182. № 9. P. 2510–2520. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2009.07.009>
20. Фомичев В.В., Полозникова М.Э., Кондратов О.И. // *Успехи химии*. 1992. Т. 61. № 9. С. 1601–1622. <https://doi.org/10.1070/RC1992v061n09ABEH001004>
21. Buvanewari G., Aswathy V., Rajakumari R. // *Dyes Pigments*. 2015. V. 123. P. 413–419. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2015.08.024>
22. Paulus E.F., Miede G., Fuess H., Yehia I., Löchner U. // *J. Solid State Chem.* 1991. V. 90. № 1. P. 17–26. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(91\)90166-F](https://doi.org/10.1016/0022-4596(91)90166-F)

PEROVSKITE-LIKE LIMITED SOLID SOLUTION IN THE $\text{BaO}-\text{Y}_2\text{O}_3-\text{CuO}-\text{MoO}_3$ SYSTEM

M. N. Smirnova^{a, #}, M. A. Kopeva^a, G. D. Nipan^a, G. E. Nikiforova^a,
A. D. Yapryntsev^a, A. A. Archipenko^a

Presented by Academician of the RAS Yu.G. Gorbunova 28.08.2023.

^a Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the Russian Academy of Sciences,
119991 Moscow, Russian Federation

[#] E-mail: smirnova_macha1989@mail.ru

A new phase $\text{Ba}_2(\text{Y,Cu,Mo})_2\text{O}_6$ with the cubic perovskite structure *Fm3m* has been obtained in the $\text{BaO}-\text{CuO}-\text{Y}_2\text{O}_3-\text{MoO}_3$ quaternary system, and the possibility of coexistence of two limited solid solutions with cubic structures *Fm-3m* and *F-43m* has been established. The samples were synthesized by gel combustion followed by calcination at 1000°C and cooling in the inertial thermal regime. The studies were carried out by X-ray phase analysis, X-ray fluorescence spectrometry, infrared spectroscopy, and diffuse reflectance spectroscopy.

Keywords: multicomponent oxide systems, phase states

УДК 547.458:546.73

ПРОТИВООПУХОЛЕВАЯ АКТИВНОСТЬ КОБАЛЬТСОДЕРЖАЩИХ КОМПЛЕКСОВ ПОЛИГАЛАКТУРОНАТОВ КАЛИЯ И НАТРИЯ И ФАРМАКОЛОГИЧЕСКОЙ КОМПОЗИЦИИ НА ИХ ОСНОВЕ

© 2024 г. С. Т. Минзанова^{1,*}, Е. В. Чекунов¹, А. Д. Волошина¹, Л. Г. Миронова¹,
А. В. Хабибуллина¹, В. А. Милюков¹, член-корреспондент РАН В. Ф. Миронов¹

Поступила 14.12.2023 г.
После доработки 14.02.2024 г.
Принято к публикации 20.02.2024 г.

На основе разработанного в данном исследовании способа получения водорастворимого комплекса полигалактуроната калия и кобальта (ПГКСо) и синтезированного нами ранее полигалактуроната натрия и кобальта (ПГNaСо) впервые получена фармакологическая композиция (ФК), содержащая одновременно макроэлементы К и Na и микроэлемент Со. Изучено влияние полигалактуронатов и ФК на жизнеспособность клеток опухолевых линий различного генеза *in vitro*. Показано, что целевые продукты обладают водорастворимостью, малой токсичностью (LD_{50} выше 5000 мг кг^{-1}) и селективной цитотоксической активностью в отношении опухолевой клеточной линии карциномы легкого человека А549, аденокарциномы молочной железы MCF-7 и карциномы шейки матки М-HeLa. Полученные результаты подтверждают перспективность дальнейшего исследования водорастворимых металлокомплексов и ФК на основе пектиновых биополимеров для лечения онкологических заболеваний.

Ключевые слова: полигалактуронат калия, полигалактуронат натрия, комплексообразование, кобальт, фармакологическая композиция, ИК-спектроскопия, противоопухолевая активность

DOI: 10.31857/S2686953524020044 EDN: ZRYSSQ

ВВЕДЕНИЕ

На сегодняшний день онкологические заболевания занимают второе место по смертности после сердечно-сосудистых заболеваний [1]. Понимание роли биогенных металлов и металлосоодержащих белков и ферментов для поддержания нормального металл-лигандного гомеостаза в живом организме обуславливает большое внимание отечественных и зарубежных ученых к металлокомплексам [2–4]. Исследования химиотерапевтических средств на основе металлов получили развитие после случайного открытия цисплатина и родственных комплексов (карбоплатина и оксалиплатина) в качестве потенциальных противораковых агентов. Несмотря на широкий спектр клинического применения платиносодержащих препаратов против многих видов рака (например, рак толстой кишки, яичников и легких), применение их ограниче-

но из-за побочных эффектов, резистентности и их неспособности предотвратить рецидив заболевания [5]. В качестве альтернативных химиотерапевтических средств на основе переходных металлов вместо соединений платины эффективными являются октаэдрические кобальтсодержащие комплексы. Так, в обзоре [6] представлены примеры биоактивных координационных комплексов кобальта, их характеристики (растворимость, гидрофильность, липофильность, заряд и координация ионов кобальта), а также механизмы действия этих соединений, что является научной основой для производства препаратов с высокой эффективностью и селективностью ингибирования белков. В литературе известны комплексы переходных металлов с ацетилпиридином $[\text{Cu}(\text{SCN})_2(3\text{-Acpy})_2]$ и $[\text{Co}(\text{SCN})_2(\text{H}_2\text{O})_2(3\text{-Acpy})_2]$ [7], синтезированные для последующей оценки их способности ингибировать рост раковых клеток печени (HepG2) и молочной железы (MCF-7). Показано, что в клетках HepG2, обработанных этими комплексами в дозах, равных примерно половине от IC_{50} (концентрация полумаксимально-

¹ Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ Казанский научный центр Российской академии наук, 420088 Казань, Россия
*E-mail: minzanova@iopc.ru

го ингибирования), происходит апоптоз на 18 и 22% соответственно. На клетки MCF-7 большее цитотоксическое действие оказывает комплекс $[Cu(SCN)_2(3\text{-Асру})_2]$. На сегодняшний день известны комплексы кобальта (III) с основаниями Шиффа как перспективные противораковые средства [8]. Синтезированный в работе [8] новый моноядерный комплекс кобальта (III) с основаниями Шиффа проявил *in vitro* цитотоксичность в более низкой концентрации (IC_{50} 16.81 мкМ), по сравнению с оксалиплатином (IC_{50} 31.4 мкМ), против клеток MCF-7 при действии в течение 24 ч. При этом комплекс не проявляет значительной гематотоксичности, нефротоксичности или гепатотоксичности *in vivo*. Для разработки противораковых препаратов были изучены также полипиридиновые комплексы кобальта [4].

Микроэлемент кобальт необходим организму человека, поскольку выполняет множество физиологических ролей: активирует ряд ферментов, усиливает синтез белков, участвует в образовании эритроцитов и инсулина, а также в синтезе ДНК и выработке витамина B_{12} [9]. Это свидетельствует о том, что определенное содержание кобальта для человеческого организма не токсично. В обзоре [10] обобщены последние экспериментальные и эпидемиологические данные об оценке генотоксичности соединений кобальта, проникающих в организм при вдыхании: показано наличие пороговой концентрации и подтверждена роль ионов кобальта в непрямой генотоксичности посредством взаимодействия с белками, участвующими в синтезе ДНК, что является ключевой особенностью их цитотоксичности. Поэтому создание новых нетоксичных противораковых препаратов на основе соединений кобальта остается актуальной задачей.

Важным источником новых “лидеров” с потенциальной химиотерапевтической активностью являются природные соединения. Среди различных полимеров-носителей большое внимание уделяется растительным пектиновым полисахаридам, что обусловлено широким спектром их биологической активности, а именно: иммуномодулирующей, противовоспалительной, антибактериальной, антиоксидантной и противоопухолевой [11, 12]. Пектиновые полисахариды представляют собой биополимеры полиуронидной природы, основным структурным звеном которых являются остатки *D*-галактуроновой кислоты, соединенные между собой α -(1→4)-гликозидными связями.

В обзоре Хотимченко М.Ю. обсуждаются различные формы системы доставки противоопухолевых лекарственных средств на основе растительного пектинового полисахарида (гидрогели, таблетки, пленки, микросферы, наночастицы и т.д.) и представлен анализ литературы по пектиновым биополимерам как средствам доставки лекарств в толстую кишку [13]. Максвелл Э.Г. и соавт. оценивали эффективность пектинов из разных источников (картофель, сахарная свекла, листовница и цитрусовые) для лечения рака толстой кишки и показали, что варьированием дозы рамногалактуронана-I в экстрактах картофельного пектина можно снизить пролиферацию раковых клеток толстой кишки [14]. В обзоре [15] обобщены данные о потенциале коммерческих пектинов и продуктов их модификации при терапии рака, а также обоснована необходимость дополнительной проработки фундаментальных вопросов, таких как фармакокинетика и фармакодинамика.

Благодаря наличию свободных карбоксильных групп, пектиновые полисахариды, особенно низкоэтерифицированные, обладают высокой комплексообразующей способностью [16, 17]. Ранее нами были синтезированы водорастворимые пектиновые металлокомплексы (ПГNaCaFe и ПГNaCoCuFe), обладающие противоанемической активностью и перспективные для лечения как железодефицитной, так и “злостной” анемии [18, 19], а также ПГNaCo и ПГNaNi, обладающие антимикробным действием в отношении исследованных тест-микроорганизмов (*Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli*, *Bacillus cereus*, *Pseudomonas aeruginosa*) и культур грибов (*Candida albicans*, *Aspergillus niger*) в 10%-й массовой концентрации [20].

Обеспечение водорастворимости металлокомплексов пектина достигается за счет их перевода в полигалактуронат калия или натрия. Вместе с тем макроэлемент калий обладает выраженной биологической активностью и принимает участие в регуляции функций сердца, нервной системы, скелетных и гладких мышц. При приеме диуретиков, применяемых для снижения давления, возможно вымывание калия из организма, что негативно влияет на работу сердца, приводит к головокружению, появлению судорог и тошноты [21]. Натрий необходим для нормальной деятельности желудка, нервной системы и мышц [22]. Являясь компонентами калий-натриевого насоса, ионы K^+ и Na^+ участвуют в проведении и синаптической передаче нервных импульсов [23].

Настоящее исследование направлено на решение проблемы, связанной с расширением арсенала селективных водорастворимых средств на основе пектиновых биополимеров, содержащих макроэлементы К и Na, а также микроэлемент Со, и обладающих цитотоксической активностью в отношении опухолевых линий карциномы легкого человека А549, аденокарциномы молочной железы MCF-7 и карциномы шейки матки M-HeLa.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Важным фактором, влияющим на эффективность биологической активности, является водорастворимость соединений. В связи с этим нами разработан подход к получению водорастворимых пектиновых комплексов, содержащих ионы кобальта. В литературе имеются данные о получении комплексов пектинов с ионами металлов, нерастворимых в воде, но образующих гели [24].

Базовой основой предлагаемого нами подхода для синтеза водорастворимых (биодоступных) комплексов пектиновых биополимеров с макро- и микроэлементами является использование полигалактуронатом – полностью деэтерифицированных пектинов со степенью солеобразования 100% [18, 19]. Омыление цитрусового пектина марки CS-401 (II) проводилось при титриметрическом переходе из слабокислой в слабощелочную область как раствором NaOH для получения полигалактуроната натрия (ПГNa), так и раствором КОН для получения полигалактуроната калия (ПГK).

Последующее вовлечение в комплексообразование ПГK и ПГNa проводилось по реакции лигандного обмена ионов K^+ или Na^+ на Co^{2+} , в результате которой были получены металлокомплексы ПГKCo и ПГNaCo соответственно. При исследовании их водорастворимости экспериментально была установлена пороговая концентрация степени замещения ионов щелочного металла на ионы кобальта, равная ~25 мас. %, которая является границей между образованием растворимых и нерастворимых металлокомплексов. Более высокое содержание ионов кобальта приводит к образованию только нерастворимых форм металлокомплексов и формированию гелей в маточных растворах.

В результате на основе полученного нами ранее ПГNaCo [18] и синтезированного в данном исследовании ПГKCo смешением на шаровой

мельнице в массовом соотношении 1:1 была впервые получена фармакологическая композиция ПГKCo/ПГNaCo (ФК), содержащая одновременно макроэлементы К и Na, а также микроэлемент Со. Все полученные соединения представляют собой аморфные порошки, окрашенные в сиреневый цвет, растворимые в воде при 50–60°C. Принципиальная схема получения металлокомплексов ПГKCo и ПГNaCo, а также ФК на их основе представлена на рис. 1, которая соответствует схеме, ранее описанной нами в работе [18].

Образование целевых комплексов контролировали методом ИК-спектроскопии. В ИК-спектре цитрусового пектина присутствует полоса поглощения валентных колебаний $\nu(C=O)$ в области 1747 cm^{-1} , характерных для кислотной и сложноэфирной групп. В спектрах ПГNa и ПГK наблюдается исчезновение данной полосы и смещение полосы поглощения валентных колебаний $\nu(COO^-)$ при 1634 cm^{-1} , характерных для пектина, в области 1610 cm^{-1} для ПГK или 1618 cm^{-1} для ПГNa, что свидетельствует о солеобразовании (табл. 1).

Элементный состав и физико-химические характеристики ПГK, ПГNa, ПГKCo и ПГNaCo, а также ФК представлены в табл. 2 и 3. Показано, что все комплексы оптически активны (табл. 3), т.е. комплексообразование пектина с данными металлами не оказывает значительного влияния на оптическую активность их растворов, по сравнению с исходным пектином. Значения pH 0.5%-х водных растворов исследуемых полигалактуронатом варьируются в пределах 6.4–7.3, в то время как значения pH раствора пектина той же концентрации составляет 3.7.

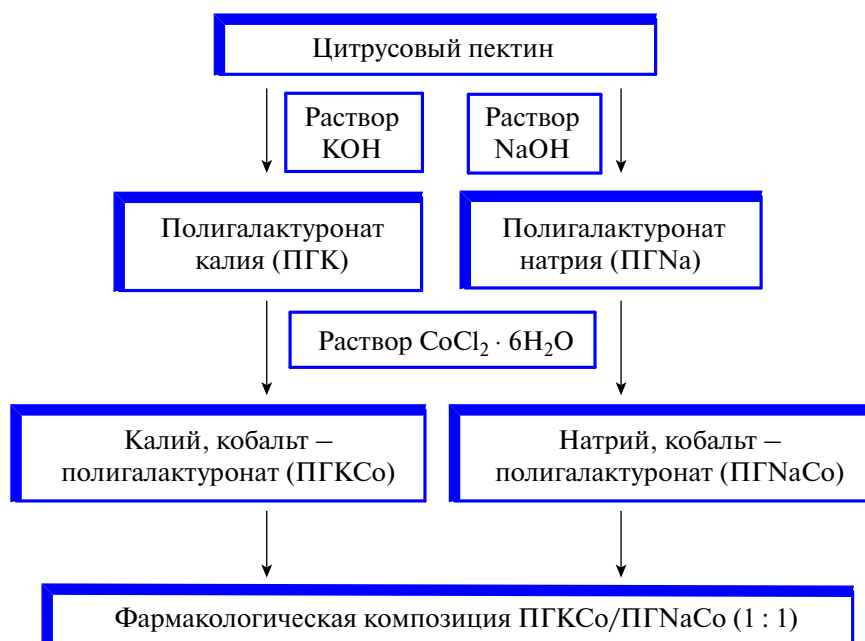
Для оценки биологической активности полученных металлокомплексов и ФК исследованы их токсикологические свойства и противоопухолевая активность. Исследования острой токсичности были выполнены на лабораторных животных – аутбредных белых мышках ICR (CD-1). Показано, что при пероральном введении препараты не вызывают гибели лабораторных животных при дозе 5000 мг kg^{-1} . По степени воздействия на организм полученные металлокомплексы и ФК относятся к четвертому классу малоопасных веществ, поскольку LD_{50} больше 5000 мг kg^{-1} [25].

Оценка цитотоксического действия пектиновых металлокомплексов ПГKCo, ПГNaCo и ФК

Таблица 1. Положение максимумов основных волновых чисел (см^{-1}) пектина, полигалактуронатов ПГК, ПГNa, ПГKCo, ПГNaCo и ФК

Характерные типы колебаний ^a	Пектин	ПГК	ПГKCo	ПГNa	ПГNaCo	ФК
$\nu(\text{OH})_{\text{C}}$, $\nu(\text{H}_2\text{O})$	3429	3435	3439	3439	3429	3435
$\nu(\text{CH})_{\text{E}}$, $\nu(\text{CH})_{\text{K}}$	2928	2935	2927	2932	2939	2937
$\nu(\text{C}=\text{O})_{\text{E}}$, $\nu(\text{C}=\text{O})_{\text{A}}$	1747	–	–	–	–	–
$\nu(\text{COO}^-)$	1634	1610	1610	1618	1617	1614
$\nu(\text{C}-\text{OH})_{\text{A}}$, $\delta(\text{CH})$	1412	1415	1414	1420	1420	1418
$\delta(\text{CH})_{\text{K}}$	1331	1335	1334	1335	1333	1335
$\delta(\text{OH})_{\text{C}}$, $\nu(\text{C}-\text{O}-\text{C})_{\text{E}}$, $\delta(\text{OH})_{\text{A}}$, $\delta(\text{CH})_{\text{K}}$	1235	1240	1238	1243	1240	1241
$\nu(\text{C}-\text{O}-\text{C})$	1147	1147	1148	1147	1150	1151
$\nu(\text{C}-\text{C})$ ($\text{C}-\text{O})_{\text{K}}$	1106	1101	1101	1103	1099	1101
$\nu(\text{C}-\text{C})$ ($\text{C}-\text{O})_{\text{K}}$	1016	1015	1019	1013	1015	1017
$\gamma(\text{OH})_{\text{C}}$	–	950	951	953	953	953
Пульсационные колебания пиранозных колец	915, 849, 832, 768	892, 855, 832, 774	891, 854, 832, 769	893, 837, 819, 774	892, 835, 772	892, 835, 770

^a Типы колебаний: ν – валентные, γ – деформационные внеплоскостные, δ – деформационные плоскостные. Значение индексов у знаков, определяющих тип колебаний: E – сложноэфирная, C – спиртовая, A – карбоксильная, K – пиранозные кольца.

**Рис. 1.** Принципиальная схема получения ПГKCo, ПГNaCo и фармакологической композиции ПГKCo/ПГNaCo.

на клетки опухолевых линий осуществлялась *in vitro* на культурах клеток карциномы легкого человека A549, аденокарциномы молочной железы MCF-7 (плевральная жидкость) и карциномы шейки матки M-HeLa; в качестве нор-

мальных клеточных линий были использованы клетки печени Chang liver. Цитотоксическое действие определялось путем подсчета жизнеспособных клеток. Результаты исследований цитотоксичности представлены в табл. 4.

Таблица 2. Элементный состав пектина, полигалактуронатов ПГК, ПГNa, ПГKCo, ПГNaCo и ФК

Образец	C, %	H, %	Содержание металлов, %
Пектин	38.45	7.34	–
ПГК	30.98	5.71	K, 7.40
ПГKCo	31.26	5.06	K, 5.80; Co, 3.50
ПГNa	30.78	4.66	Na, 7.54
ПГNaCo	31.91	4.61	Na, 4.68; Co, 3.28
ФК	30.24	5.02	K, 3.70; Na, 2.30; Co, 3.42

Таблица 3. Физико-химические свойства пектина, ПГК, ПГNa, ПГKCo, ПГNaCo и ФК (0.5%-е водные растворы)

Образец	$[\alpha]_D^{20}$	pH	Время истечения, с	Кинематическая вязкость, $\text{мм}^2 \text{с}^{-1}$
Пектин	+210.7	3.731	283.9	2.79
ПГК	+197.5	7.099	162.2	1.593
ПГKCo	+189.5	7.250	145.4	1.428
ПГNa	+171.0	7.004	144.6	1.420
ПГNaCo	+201.7	6.394	172.8	1.697
ФК	+184.0	6.607	148.2	1.455

Таблица 4. Цитотоксичность противоопухолевых средств на основе макро- и микроэлементсодержащих полигалактуронатов ПГKCo, ПГNaCo, ФК и пектина

Образец	Опухолевые линии						Нормальные линии
	MCF-7		A549		M-HeLa		Chang liver
	IC_{50}^a	SI^b	IC_{50}^a	SI^b	IC_{50}^a	SI^b	IC_{50}^a
ПГNaCo	2.2 ± 0.2	0.41	0.023 ± 0.002	39	2.2 ± 0.2	0.41	0.9 ± 0.07
ПГKCo	0.8	>1.3	0.06	>17	0.05	>20	>1.0
ФК	0.51	>2.0	0.08	>12.5	0.22 ± 0.01	>3	>1.0
Пектин цитрусовый	>1.5	>1	>1.5	>1	>1.5	>1	>1.5

^a IC_{50} приведена в мас. % в водном растворе. ^b Индекс селективности (SI) – отношение IC_{50} исследуемого соединения для клеток нормального фенотипа к IC_{50} для опухолевых клеток.

Из данных табл. 4 следует, что водорастворимый ПГNaCo демонстрирует высокую цитотоксичность в отношении опухолевых клеток карциномы легкого человека A549 (IC_{50} 0.023 мас. %) при высоком индексе селективности, равном 39, в отношении Chang liver (IC_{50} 0.9 мас. %). Высокоселективными считаются соединения с $SI \geq 10$ [26]. Аналогичным образом ПГKCo и ФК показывают высокую цитотоксичность в отношении опухолевых клеток карциномы легкого

человека A549 (IC_{50} 0.06 и 0.08 мас. % соответственно), карциномы шейки матки M-HeLa (0.05 и 0.22 мас. % соответственно), несколько меньшую цитотоксичность на клеточной линии аденокарциномы молочной железы MCF7 (0.51 и 0.8 мас. % соответственно). Для ФК цитотоксичность на линиях MCF-7 и M-HeLa улучшается по сравнению с активностью ПГNaCo и ПГKCo. При этом индекс селективности ПГKCo на клетках M-HeLa составляет более 20, а на клетках

A549 равен 17, что указывает на высокую селективность данного соединения в отношении данных опухолевых линий. Индекс селективности ПГКСо в отношении MCF-7 невысокий (1.3). ФК является высокоселективной ($SI > 12.5$) в отношении карциномы легкого человека A549, в то же время на клеточной линии MCF-7 характеризуется значением $SI > 2.0$ (табл. 4). Пектин цитрусовый практически не обладает селективностью, показатели его цитотоксичности (IC_{50}) в отношении всех видов раковых клеток и нормальных клеток печени (Chang liver) превышают 1.5%.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали пектин цитрусовый марки CS-401 (Herbstreith & Fox, Германия): молекулярная масса 17.6 кДа, содержание галактуроновой кислоты 85%, степень этерификации 65%, содержание свободных карбоксильных групп 10%. Все прочие реактивы имели квалификацию “ч. д. а.”.

ИК-спектры регистрировали для таблеток в КВг на спектрометре Tensor 27 (Bruker, Германия) с разрешением 1 см^{-1} в диапазоне $400\text{--}4000 \text{ см}^{-1}$.

Элементный состав определяли на элементарном CHNS-O-высокотемпературном анализаторе EuroEA3028-НТ-ОМ (Италия). Содержание металлов в целевых продуктах определяли при помощи атомно-эмиссионного спектрометра с индуктивно-связанной плазмой iCAP 6300 DUO (Thermo Scientific, США). Оптическое вращение 0.5%-х водных растворов образцов ПГК, ПГNa, ПГКСо, ПГNaСо и ФК измеряли на поляриметре Perkin-Elmer 341 (концентрация дана в г 100 мл^{-1} , длина волны 589 нм, температура 20°C).

Измерение рН 0.5%-х водных растворов ПГК, ПГNa, ПГКСо, ПГNaСо и ФК проводили при помощи лабораторного иономера И-160 МИ (Россия). Для измерения кинематической вязкости исследуемых растворов применяли капиллярные вискозиметры Оствальда ($d = 0.56 \text{ мм}$, 20°C).

Полученные продукты выделяли на центрифуге (Sigma, Германия), высушивали методом лиофилизации (Alpha 1-2 LD, Martin Christ, Германия).

Синтез полигалактуроната калия ПГК. В колбу объемом 3 л помещали 1.8 л дистиллированной воды, при постоянном перемешивании на

магнитной мешалке присыпали 40 г цитрусового пектина и нагревали содержимое колбы до $50\text{--}60^\circ\text{C}$ до полного растворения пектина. Параллельно готовили раствор 7.0 г КОН в 200 мл дистиллированной воды, который затем добавляли к раствору пектина при контролируемых значениях рН при титриметрическом переходе из слабокислой (рН 3.8) в слабощелочную область (рН ~ 9.0). Далее проводили синтез полигалактуроната калия при температуре $50\text{--}60^\circ\text{C}$ и постоянном перемешивании в течение 2 ч.

Синтез полигалактуроната калия и кобальта ПГКСо. К 1000 мл раствора полигалактуроната калия при перемешивании приливали раствор хлорида кобальта (0.9 г) в 500 мл воды, смесь перемешивали при температуре $50\text{--}60^\circ\text{C}$ в течение 15–20 мин. Реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры, комплекс осаждали этанолом в объемном соотношении реакционная смесь : этанол = 1 : 1.5. Осадок отделяли центрифугированием, промывали этанолом, после чего лиофильно высушивали. Полученное соединение представляет собой аморфный порошок, окрашенный в сиреневый цвет. Водный раствор полученного комплекса ПГКСо оптически активный. Синтез ПГКСо представлен на схеме 1.

Синтез полигалактуроната натрия ПГNa. В колбу объемом 3 л помещали 1.8 л дистиллированной воды, при постоянном перемешивании на магнитной мешалке присыпали 40 г цитрусового пектина и нагревали содержимое колбы до $50\text{--}60^\circ\text{C}$ до полного растворения пектина. Параллельно готовили раствор из 5.0 г NaOH в 200 мл дистиллированной воды, который затем добавляли к раствору пектина при контролируемых значениях рН при титриметрическом переходе из слабокислой (рН 3.8) в слабощелочную область (рН 8.5–9.0). Смесь перемешивали при температуре $50\text{--}60^\circ\text{C}$ и постоянном перемешивании в течение 2 ч.

Синтез полигалактуроната натрия и кобальта ПГNaСо описан в [18].

Методика получения фармакологической композиции ПГКСо/ПГNaСо (ФК). Смесь ПГКСо и ПГNaСо в массовом соотношении 1 : 1 перемешивали на шаровой мельнице в течение 5 мин. В результате получена водорастворимая фармакологическая композиция.

Методика изучения цитотоксического действия. Изучение цитотоксического действия

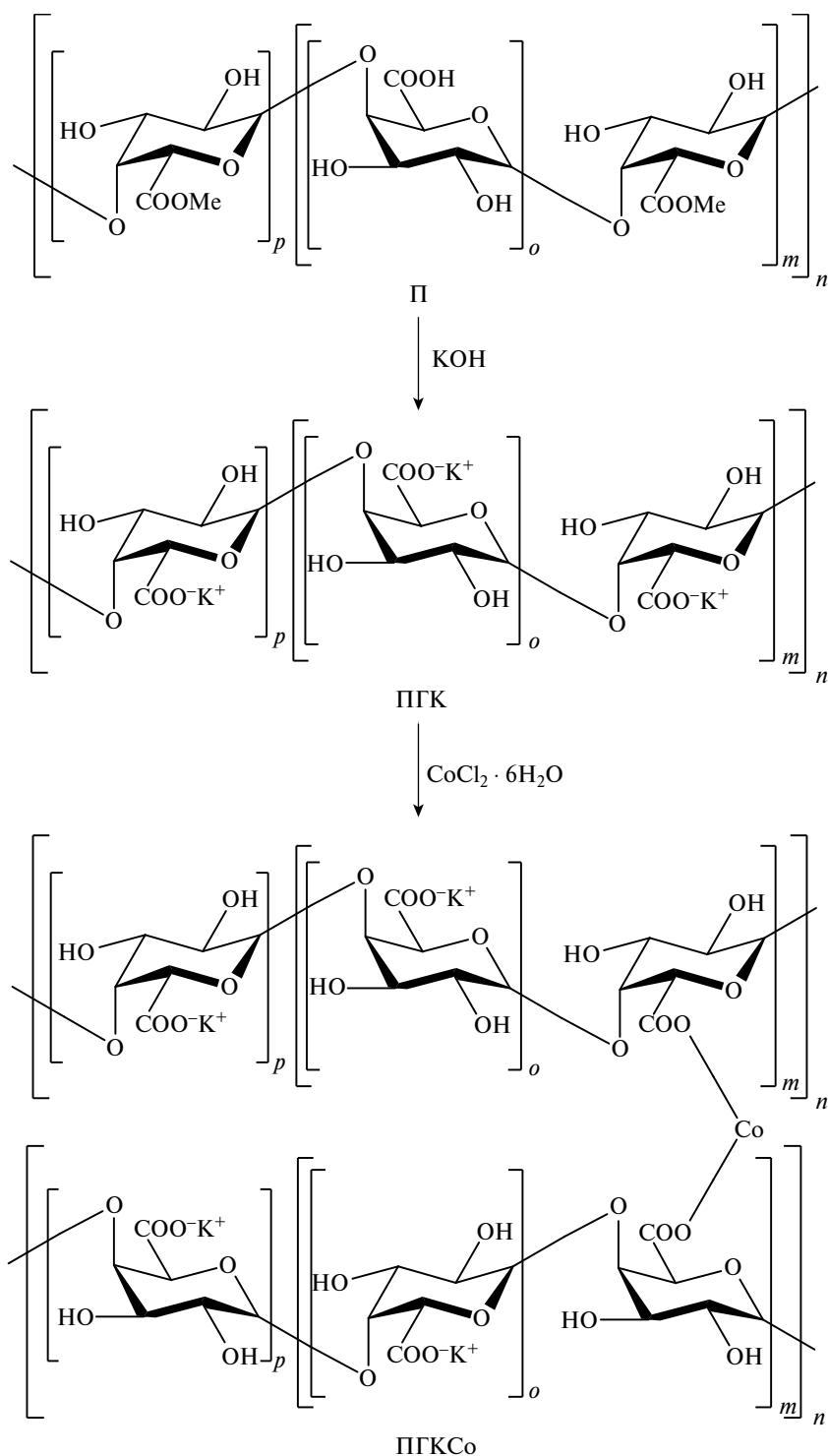


Схема 1. Схема получения соединения ПГКСо.

полученных комплексов проводили на культурах клеток карциномы легкого человека A549, аденокарциномы молочной железы MCF-7 (плевральная жидкость) и карциномы шейки матки M-HeLa (коллекция Института цитологии РАН, С.-Петербург); в качестве нормальных

клеточных линий были использованы клетки печени Chang liver (коллекция НИИ вирусологии РАН, Москва).

Цитотоксическое действие определялось путем подсчета жизнеспособных клеток с помощью многофункциональной системы Cytell Cell

Imaging (GEHealthcare Life Science, Швеция) с использованием приложения Cell Viability Bio App, позволяющего точно подсчитать количество клеток и на основании интенсивности флуоресценции оценить их жизнеспособность [27, 28].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе растительного полисахарида полиуронидной природы, а именно цитрусового пектина, обладающего широким спектром биологической активности, получены водорастворимые металлокомплексы ПГКСо и ПГNaСо, исследованы их элементный состав и физико-химические свойства. На основе разработанного в данном исследовании способа получения водорастворимого ПГКСо и синтезированного нами ранее ПГNaСо впервые получена фармакологическая композиция ПГКСо/ПГNaСо (1 : 1).

Изучение влияния полученных комплексов на жизнеспособность клеток ряда опухолевых линий *in vitro* показало, что целевые продукты обладают водорастворимостью (биодоступностью), малой острой токсичностью (LD_{50} выше 5000 мг кг^{-1}) и селективной цитотоксической активностью в отношении опухолевой клеточной линии карциномы легкого человека A549, аденокарциномы молочной железы MCF-7 и карциномы шейки матки M-HeLa, практически не оказывают токсического влияния на нормальные клетки человека.

Полученные результаты подтверждают перспективность дальнейшего исследования водорастворимых металлокомплексов и ФК на основе пектиновых биополимеров.

В дальнейшем планируется проведение исследования противоопухолевой активности полученных продуктов (ПГКСо, ПГNaСо, ПГКСо/ПГNaСо) *in vivo*. В случае успеха спектр потенциальных лекарственных средств для лечения онкологических заболеваний может быть расширен.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят сотрудников ЦКП-САЦ ФИЦ КазНЦ РАН за техническую поддержку проведенных исследований.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СОБЛЮДЕНИЕ ЭТИЧЕСКИХ СТАНДАРТОВ

Эксперименты с животными (определение острой токсичности) проводились в соответствии с Руковод-

ством по проведению доклинических исследований лекарственных средств [29]. Все процедуры, выполненные в исследованиях с участием животных, соответствовали этическим стандартам учреждения, в котором проводились исследования, и утвержденным правовым актам Российской Федерации и международных организаций.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Huang X., Li S., Ding R., Li Y., Li C., Gu R. // Int. J. Biol. Macromol. 2023. V. 252. Article 126313. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.126313>
2. Садовская Н.Ю., Глушко В.Н., Блохина Л.И., Петунов В.М. // Хим. безопасность. 2020. Т. 4. № 2. P. 80–100. <https://doi.org/10.25514/CHS.2020.2.18006>
3. Kar K., Ghosh D., Kabi B., Chandra A. // Polyhedron. 2022. V. 222. Article 115890. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2022.115890>
4. Law B.Yu.K., Qu Yu.Q., Mok S.W.F., Liu H., Zeng W., Han Yu., Gordillo-Martinez F., Chan W.-K., Wong K.M.-Ch., Wong V.K.W. // Oncotarget. 2017. V. 8. № 33. P. 55003–55021. <https://doi.org/10.18632/oncotarget.18991>
5. Dasari S., Tchounwou P.B. // Eur. J. Pharmacol. 2014. V. 740. P. 364–378. <https://doi.org/10.1016/j.ejphar.2014.07.025>
6. Heffern M.C., Yamamoto N., Holbrook R.J., Eckermann A.L., Meade T.J. // Curr. Opin. Chem. Biol. 2013. V. 17. № 2. P. 189–196. <https://doi.org/10.1016/j.cbpa.2012.11.019>
7. El-bendary M.M., Akhdhar A., Ali E.M.M., Kalantan A.A., Davaasuren B., Jaremkov M., Babgi B.A. // Polyhedron. 2023. V. 242. Article 116511. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2023.116511>
8. Dasgupta S., Kar K., Barua A., Ghosh D., Kabi B., Dewan K., Chandra A. // Life Sci. 2022. V. 308. Article 120963. <https://doi.org/10.1016/j.lfs.2022.120963>
9. Авцын А.П., Жаворонков А.А., Пиш М.А. Микроэлементозы человека: (Этиология, классификация, органопатология). М.: Медицина, 1991. 496 с.
10. Lison D., van den Brule S., Van Maele-Fabry G.V. // Crit. Rev. Toxicol. 2018. V. 48. № 7. P. 522–539. <https://doi.org/10.1080/10408444.2018.1491023>
11. Minzanova S.T., Mironov V.F., Arkhipova D.M., Khabibullina A.V., Mironova L.G., Zakirova Yu.M., Milyukov V.A. // Polymers. 2018. V. 10. № 12. Article 1407. <https://doi.org/10.3390/polym10121407>
12. Yue Y., Wang B., Xi W., Liu X., Tang Sh., Tan X., Li G., Huang L., Liu Y., Bai J. // Int. J. Biol. Macromol. 2023. V. 253. № 8. Article 127523. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.127523>
13. Khotimchenko M. // Int. J. Biol. Macromol. 2020. V. 158. P. 1110–1124. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.05.002>

14. Maxwell E.G., Colquhoun I.J., Chau H.K., Hotchkiss A.T., Waldron K.W., Morris V.J., Belshaw N.J. // *Carbohydr. Polym.* 2015. V. 132. P. 546–553. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.06.082>
15. Zhang W., Xu P., Zhang H. // *Trends Food Sci. Tech.* 2015. V. 44. P. 258–271. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2015.04.001>
16. Cheewatanakornkool K., Niratisai S., Manchun S., Dass C.R., Sriamornsak P. // *Asian J. Pharm. Sci.* 2017. V. 12. P. 509–520. <https://doi.org/10.1016/j.ajps.2017.07.005>
17. Cheewatanakornkool K., Niratisai S., Manchun S., Dass C.R., Sriamornsak P. // *Carbohydr. Polym.* 2017. V. 174. P. 493–506. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.06.115>
18. Minzanova S.T., Mironov V.F., Vyshtakalyuk A.B., Tsepaeva O.V., Mironova L.G., Mindubaev A.Z., Nizameev I.R., Kholin K.V., Milyukov V.A. // *Carbohydr. Polym.* 2015. V. 134. P. 524–533. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.07.034>
19. Minzanova S.T., Chekunkov E.V., Khabibullina A.V., Vyshtakalyuk A.B., Kholin K.V., Mironova L.G., Nizameeva G.R., Khamatgalimov A.R., Ryzhkina I.S., Murtazina L.I., Milyukov V.A. // *Russ. Chem. Bull.* 2023. V. 72. P. 2263–2277. <https://doi.org/10.1007/s11172-023-4024-6>
20. Minzanova S.T., Arkhipova D.M., Khabibullina A.V., Mironova L.G., Voloshina A.D., Sapunova A.S., Kulik N.V., Milyukov V.A., Mironov V.F. // *Dokl. Chem.* 2019. V. 487. № 2. P. 207–211. <https://doi.org/10.1134/S0012500819080044>
21. Машковский М.Д. Лекарственные средства. 16-е изд. М.: Новая Волна. 2012. 1216 с.
22. Reuter H., Pott Ch., Goldhaber J.I., Henderson S.A., Philipson K.D., Schwinger R.H.G. // *Cardiovas. Res.* 2005. V. 67. № 2. P. 198–207. <https://doi.org/10.1016/j.cardiores.2005.04.031>
23. Mijatovic T., Ingrassia L., Facchini V., Kiss R. // *Expert Opin. Ther. Targets.* 2008. V. 12. № 11. P. 1403–1417. <https://doi.org/10.1517/14728222.12.11.1403>
24. Wang R., Liang R., Dai T., Chen J., Shuai X., Liu Ch. // *Trends Food Sci. Technol.* 2019. V. 91. P. 319–329. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2019.07.033>
25. ГОСТ 12.1.007-76. ССБТ. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности. Утвержден и введен в действие Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 10.03.76 № 579. Дата введения 01.01.1977.
26. Ayoup M., Wahby Y., Abdel-Hamid H., Ramadan E., Teleb M., Abu-Serie M., Noby A. // *Eur. J. Med. Chem.* 2019. V. 168. P. 340–356. <https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2019.02.051>
27. Voloshina A.D., Semenov V.E., Strobykina A.S., Kulik N.V., Krylova E.S., Zbov V.V., Reznik V.S. // *Russ. J. Bioorg. Chem.* 2017. V. 43. № 2. P. 170–176. <https://doi.org/10.1134/S1068162017020170>
28. Peña-Morán O.A., Villarreal M.L., Álvarez-Berber L., Meneses-Acosta A., Rodríguez-López V. // *Molecules.* 2016. V. 21. № 8. P. 1013. <https://doi.org/10.3390/molecules21081013>
29. Руководство по проведению доклинических исследований лекарственных средств. Часть I. Миронов А.Н. (ред.). М.: Гриф и К, 2012. 944 с.

ANTI-TUMOR ACTIVITY OF COBALT-CONTAINING COMPLEXES OF POTASSIUM AND SODIUM POLYGALACTURONATES AND PHARMACOLOGICAL COMPOSITIONS BASED ON THEM

S. T. Minzanova^{a,#}, E. V. Chekunkov^a, A. D. Voloshina^a, L. G. Mironova^a, A. V. Khabibullina^a, V. A. Milyukov^a, Corresponding Member of the RAS V. F. Mironov^a

^a*Arbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry, FRC Kazan Scientific Center, Russian Academy of Sciences, 420088 Kazan, Russian Federation*

[#]*E-mail: minzanova@iopc.ru*

Based on the method developed in this study for obtaining water-soluble PGKCo and PGNaCo, which we had previously synthesized, a pharmacological composition (PC) containing simultaneously the macroelements K and Na, as well as the trace element Co, was obtained for the first time. The effect of polygalacturonates and PC on the viability of cells of tumor lines of various origins was studied *in vitro*. It was shown that the target products have water solubility, low toxicity (LD₅₀ above 5000 mg kg⁻¹) and selective cytotoxic activity against the tumor cell line of human lung carcinoma A549, breast adenocarcinoma MCF-7 and cervical carcinoma M-HeLa. The results obtained confirm the prospects for further research into water-soluble metal complexes and PC based on pectin biopolymers for the treatment of cancer.

Keywords: potassium polygalacturonate, sodium polygalacturonate, complexation, cobalt, pharmacological composition, FTIR spectroscopy, antitumor activity

УДК 665.658.2

Статья посвящается юбилею члена-корреспондента РАН А.Л. Липидуса

ТРАНСФОРМАЦИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ В ПРОЦЕССЕ ГИДРИРОВАНИЯ КОНЦЕНТРИРОВАННОЙ СМЕСИ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ЧИСТЫХ ТОПЛИВ

© 2024 г. А. Н. Каленчук^{1,2}, Н. Н. Толкачёв^{1,3}, И. И. Лищинер³,
О. В. Малова³, Л. М. Кустов^{1,2,*}

Поступило 24.05.2023 г.
После доработки 17.02.2024 г.
Принято к публикации 22.02.2024 г.

Исследован процесс гидрирования модельной смеси ароматических углеводородов с целью выработки регулируемых подходов для получения экологически чистого топлива. Процесс проводился на триметаллическом PdNiCr-катализаторе, нанесенном на оксид алюминия. Определены оптимальные условия проведения реакции. Установлено влияние структуры замещенных субстратов на образование побочных продуктов реакции раскрытия циклов.

Ключевые слова: катализ, гидрирование, ароматические углеводороды, хранение водорода

DOI: 10.31857/S2686953524020055 EDN: ZRWZIU

На сегодняшний день основным источником энергии является нефтяное сырье, все более интенсивная переработка и использование которого способствует увеличению токсичных выбросов в атмосферу. Одним из путей снижения последних является разработка качественных моторных топлив с улучшенными экологическими показателями на основе углеводородов, в том числе полученных из альтернативных источников [1, 2]. В связи с этим в последнее время повышенный интерес вызывает производство углеводородов из низкомолекулярных спиртов, которые заведомо не содержат канцерогенных и ядовитых составляющих и могут быть синтезированы из биовозобновляемого сырья [3, 4]. Однако состав получаемых из алифатических спиртов топливных смесей не всегда является полностью контролируемым, в то время как количество содержащихся в них ароматических углеводородов довольно строго регламентируется

из-за того, что они сами являются токсичными веществами [5, 6].

Гидрирование ароматических соединений является идеальным способом, который позволяет снизить их концентрацию в моторных топливах [7–11]. Известно, что наибольшей каталитической активностью в реакции гидрирования обладают благородные металлы – Pt, Pd, Ir, Ru или Rh [12–16], но они дороги, и для снижения стоимости катализаторов используют их комбинации с Ni, Mo, W, Co, Mo и другими переходными металлами [6, 17]. Вместе с этим одновременное протекание процессов гидрирования с реакциями, сопровождающимися разрывом углерод-углеродных связей молекул (крекинг, селективное раскрытие циклов и т.д.), способствует повышению содержания предельных углеводородов как с сильно разветвленной цепью, так и нормальных длинноцепочечных парафинов, что интересно с точки зрения регулирования функциональных характеристик модернизированного топлива [18–21]. И поскольку процессы гидрирования ароматических соединений имеют термодинамические ограничения [10, 11], то актуальными являются вопросы выбора условий проведения реакции (давление (P), температура (T)), что вместе с эффективным катализатором способно направить реакцию в нужном направ-

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

² Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук, 119991 Москва, Россия

³ Объединенный институт высоких температур Российской академии наук, 125412 Москва, Россия

* E-mail: lmkustov@mail.ru

лении, чтобы обеспечить получение топливной смеси с требуемыми характеристиками. Целью данной работы было изучение и выработка регулируемых подходов к процессу гидрирования синтетических модельных смесей ароматических углеводородов для получения экологически чистого топлива.

В настоящей работе изложены результаты исследования процесса гидрирования смеси ароматических углеводородов различной структуры в разных реакционных условиях, в том числе установление влияния структуры субстратов на образование продуктов реакции раскрытия циклов. Полученные данные доказывают перспективность применения модифицированных Pd-катализаторов с низким содержанием благородного металла (0.12 мас. %) для регулируемого получения чистого топлива с заданным составом и характеристиками.

Объектом исследований служила многокомпонентная смесь ароматических углеводородов C6–C15 со средней молекулярной массой 109.416 г моль⁻¹, плотностью 833.341 кг м⁻³ и давлением насыщенных паров 2.2814 кПа. Смесь содержит 0.18% парафинов, 2.07% изопарафинов, 93.68% аренов и 0.12% нафтенных, а также 3.95% неидентифицированных соединений состава C9–C12. Октановое число, определяемое моторным методом (по ГОСТ 511-82) составило 96.692, исследовательским методом (по ГОСТ 8226-82) – 113.973. Обобщенный групповой состав смеси приведен в табл. 1.

Исследуемая смесь является жидким продуктом ароматизации низкомолекулярных

спиртов – метанола (99.9%) и этанола (99.9%) – на катализаторе типа ZSM-5, которую фракционировали с целью получения концентрата ароматических углеводородов. Гидрирование данной модельной смеси ароматических углеводородов проводили в автоклаве (Parr5500, США) объемом 600 мл при перемешивании реакционной массы со скоростью 500 об. мин⁻¹. Для реакции использовали промышленный катализатор РК-402 (Редкинский катализаторный завод, Россия) на основе Pd (0.12 мас. %), Ni (3.8 мас. %) и Cr (4.3 мас. %), нанесенных на γ -Al₂O₃ (размер гранул: $h = 3.0$ – 7.0 мм, $d = 2.6$ – 3.0 мм; $S_{\text{ВЕТ}} = 130$ м² г⁻¹). Выбор катализатора обоснован как перспективой его широкого практического применения, так и функциональными возможностями содержащихся в нем металлов. Палладий обладает высокой активностью в гидрогенизационных процессах, а в сочетании с оксидом алюминия – высокой активностью в реакции разрыва C–C-связи [22]. Никель также одновременно обладает гидрирующей и крекирующей способностями, а хром оказывает стабилизирующее действие на оба металла [23, 24]. В автоклав загружали катализатор ($V = 30$ см³, $\rho = 0.64$ г см⁻³) и активировали в течение 2 ч в токе водорода (30 мл мин⁻¹) при температуре 320°C. После охлаждения до комнатной температуры в автоклав в атмосфере инертного газа (He) загружали исходную смесь углеводородов ($V = 300$ см³, $\rho = 0.833$ г см⁻³). Смесь гидрировали в стационарном режиме при температурах 180, 220 и 240°C в интервале давлений водорода от 40 до 130 атм в течение 8–9 ч. Давление водорода фиксировали на определенном уровне, после чего подачу извне прекращали и наблюдали за изменением поглощения без

Таблица 1. Обобщенный групповой состав исходной смеси ароматических углеводородов и фракционное распределение внутри групп (%)

Группа	Парафины	Изопарафины	Арены	Нафтены
C6	0	0	0.09	0
C7	0	0	14.83	0
C8	0	4.85	50.46	8.33
C9	0	0	16.50	0
C10	17.65	11.65	10.99	16.67
C11	17.65	83.50	3.30	0
C12	64.70	0	3.83	75.00
Итого	100	100	100	100

постоянного притока H_2 . При падении $P(H_2)$ до 40 атм вновь возобновляли подачу H_2 извне и возвращали исходное значение давления. После каждого опыта смесь охлаждали до комнатной температуры и проводили детальный углеводородный анализ полученных жидких продуктов гидрирования, которые определяли по ГОСТ Р54275-2010 (ASTM 6729) методом капиллярной газовой хроматографии на газовом хроматографе Хромос GX1000 (ООО Хромос Инжиниринг, Россия) оборудованном пламенно-ионизационным детектором и капиллярной колонкой длиной 100 м, с внутренним диаметром 0.25 мм с неподвижной фазой DB-1. Для обеспечения наилучшего разделения продуктов реакции в ходе хроматографического анализа использовали газ-носитель гелий ($30 \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$) и режим программированного подъема температуры от 0 до 270°C .

Определение молекулярной массы, плотности, давления насыщенных паров и компонентного состава смеси также проводилось хроматографическим методом в соответствии со стандартом ASTM D6730). Конверсию (X) каждого соединения рассчитывали как отношение изменения его количества до и после реакции к исходному количеству. Селективность (S) продуктов реакции определяли как отношение количества одного из продуктов реакции к общему количеству.

Из табл. 1 видно, что исходная модельная смесь почти на 95% состоит из ароматических соединений. По данным хромато-масс-спектрометрического анализа число определенных компонентов в анализируемой смеси составило 79 соединений, основными из которых являются толуол (C_7 , ~15 мас. %) и его алкилпроизводные (C_8 – C_{10} , ~78 мас. %). Кроме того, около 2 мас. % суммарно приходится на нафталин и некоторые продукты его алкилирования (C_{10} – C_{12}). Сравнимое количество (~2 мас. %) приходится на изопарафиновые соединения с углеродными числами C_8 и C_{10} – C_{11} . Состав и некоторые физико-химические показатели основных соединений (>1 мас. %) более подробно приведены в табл. 2.

С учетом того, что объектом исследований является многокомпонентная смесь, большей частью состоящая из молекул стерически затрудненных соединений, в настоящей работе вместе с задачей достижения высокой конверсии ароматических углеводородов в другие ценные компоненты топлив авторы проводили поиск оптимальных режимов реакции гидрирования. Обобщенные результаты, показывающие изменение основных характеристик исследуемой смеси углеводородов в результате гидрирования в разных реакционных условиях представлены в табл. 3.

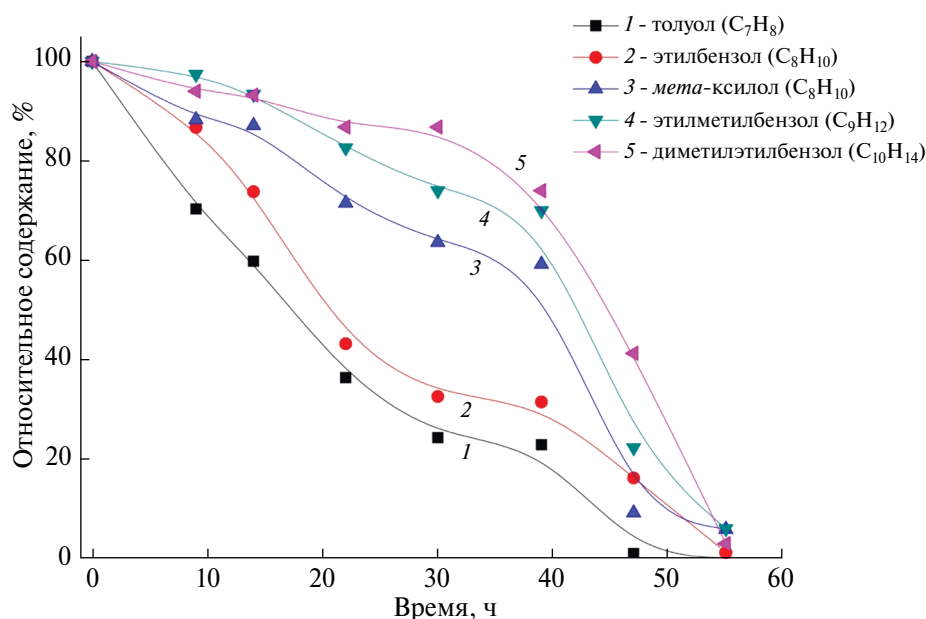


Рис. 1. Изменение относительного содержания типичных компонентов гидрируемой смеси от времени реакции.

Таблица 2. Структура и физико-химические характеристики основных ароматических компонентов исследуемой смеси

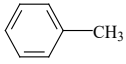
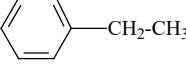
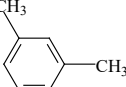
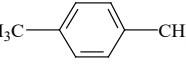
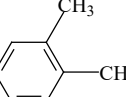
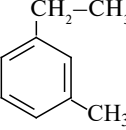
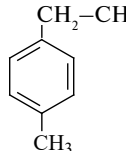
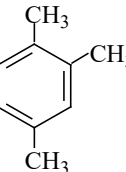
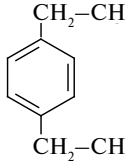
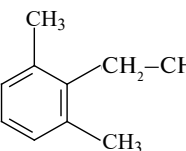
№	Субстрат	Структурная формула	Молекулярная масса	Содержание в смеси, %	$T_{пл}$, °C	$T_{кип}$, °C	ρ , г см ⁻³
1	Толуол (C ₇ H ₈)		92	13.9	-95	111	0.867
2	Этилбензол (C ₈ H ₁₀)		106	4.5	-95	136	0.867
3	<i>m</i> -Ксилол (C ₈ H ₁₀)		106	24.8	-48	139	0.864
4	<i>n</i> -Ксилол (C ₈ H ₁₀)		106	7.5	13	138	0.861
5	<i>o</i> -Ксилол (C ₈ H ₁₀)		106	10.5	-25	144	0.880
6	1-Этил-3-метилбензол (C ₉ H ₁₂)		120	7.6	-96	161	0.865
7	1-Этил-4-метилбензол (C ₉ H ₁₂)		120	3.5	-62	161	0.861
8	1,2,4-Триметилбензол (C ₉ H ₁₂)		120	3.7	-44	169–171	0.876
9	1,4-Диэтилбензол (C ₁₀ H ₁₄)		134	1.1	-43	184	0.862
10	1,3-Диметил-2-этилбензол (C ₁₀ H ₁₄)		134	4.7	—	190	0.856

Таблица 3. Параметры реакции и некоторые характеристики гидрируемой смеси ароматических углеводородов

№	Параметры реакции $T(^{\circ}\text{C})/P(\text{атм})/t(\text{ч})$	Октановое число		Число идентифицированных компонентов	Мол. масса	Конверсия ароматических соединений $X, \%$	Плотность смеси, кг м^{-3}	Давление насыщенных паров, кПА
		Исследовательский метод	Моторный метод					
1	$T = 180^{\circ}\text{C}$ $P = 58 \text{ атм}$ $t = 9 \text{ ч}$	106.7	90.1	101	108.6	10.8 ($\Delta = 1.20 \text{ ч}^{-1}$)	808.99	2.43
2	$T = 180^{\circ}\text{C}$ $P = 69 \text{ атм}$ $t = 5 \text{ ч}$	103.2	86.3	98	106.2	17.3 ($\Delta = 1.24 \text{ ч}^{-1}$)	793.02	2.60
3	$T = 220^{\circ}\text{C}$ $P = 65.5 \text{ атм}$ $t = 8 \text{ ч}$	100.0	82.1	155	111.3	29.3 ($\Delta = 1.33 \text{ ч}^{-1}$)	804.93	2.88
4	$T = 220^{\circ}\text{C}$ $P = 70 \text{ атм}$ $t = 8 \text{ ч}$	96.3	78.5	147	112.4	36.5 ($\Delta = 1.22 \text{ ч}^{-1}$)	799.07	2.99
5	$T = 220^{\circ}\text{C}$ $P = 104 \text{ атм}$ $t = 9 \text{ ч}$	95.5	77.1	162	112.1	39.8 ($\Delta = 1.02 \text{ ч}^{-1}$)	797.74	3.17
6	$T = 180^{\circ}\text{C}$ $P = 55.2 \text{ атм}$ $t = 8 \text{ ч}$	83.2	63.3	164	115.2	65.6 ($\Delta = 1.40 \text{ ч}^{-1}$)	776.83	3.63
7	$T = 180^{\circ}\text{C}$ $P = 59.5 \text{ атм}$ $t = 8 \text{ ч}$	73.8	53.6	169	112.7	83.7 ($\Delta = 1.52 \text{ ч}^{-1}$)	734.83	3.78

Поскольку гидрирование многокомпонентной модельной смеси ароматических углеводородов проводили при разных режимах (P , T), то напрямую оценить вклад условий реакции в изменение скорости реакции довольно сложно. При этом, первичное сравнение данных табл. 3 указывает на низкую активность используемого триметаллического катализатора при гидрировании данных соединений. С другой стороны, это позволяет более детально изучить изменение состава гидрируемой смеси, что не всегда возможно при быстро протекающей реакции. В частности, на рис. 1 приведены графики изменения относительного содержания наиболее типичных из исследуемых ароматических углеводородов в зависимости от времени гидрирования.

Характер кривых на рис. 1 указывает на понижение степени превращения исследуемых субстратов при увеличении числа заместителей, что, однако, не позволяет точно сказать о влиянии изменения параметров процесса (P , T) на эффективность реакции, поскольку все приведенные кривые меняются похожим образом. Вместе

с этим использование для формального сравнения такого показателя как степень превращения в единицу времени ($\Delta = X/t$) показывает, что в используемых в работе условиях процесса повышение температуры оказывает большее влияние на эффективность реакции, чем рост давления. Причем при давлении 104 атм и выше вообще происходит резкое замедление реакции. Принимая во внимание, что при температурах ниже 170°C гидрирование компонентов смеси практически не происходит, то полученные результаты, по-видимому, указывают на то, что в области низких температур реакция ограничивается кинетическим фактором, а при более жестких условиях имеет термодинамические ограничения. С учетом возможного закоксовывания катализатора продуктами крекинга в процессе жесткого изменения условий реакции эксперимент был остановлен, после чего провели полную замену катализатора на свежую порцию. Данные экспериментов № 6 и 7 в табл. 3 показали эффективность этой процедуры. По достижении значения содержания ароматических углеводородов

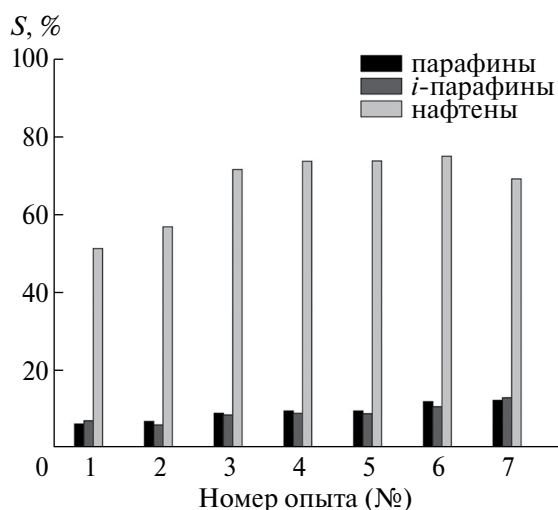


Рис. 2. Изменение селективностей по основным продуктам реакции в разных реакционных условиях (табл. 3).

в исследуемой смеси на уровне менее 20% (что существенно превышает требования технического регламента для автомобильных бензинов класса 5 (менее 35%) и даже требования ГОСТ 8226 для реактивного топлива) дальнейшее гидрирование было остановлено.

Основными продуктами реакции являются нафтеновые соединения (табл. 4). Смесь содержит 10.21% парафинов, 10.83% изопарафинов, 15.31% аренов и 58.47% нафтенов, а также 5.18% неидентифицированных соединений состава C9–C12. Обобщенный групповой состав смеси после гидрирования приведен в табл. 4. Вместе

с нафтеновыми соединениями, вне зависимости от используемых условий реакции, во всех проведенных экспериментах образуется достаточно большое количество парафиновых углеводородов. Причем, если общая селективность по всем образующимся нафтенам, достигнув максимума на уровне 70–75%, перестает расти при увеличении конверсии исходных ароматических соединений, то выход парафиновых углеводородов в этих же условиях демонстрирует поступательный рост (рис. 2). Линейные и изомерные парафиновые углеводороды во всех анализируемых пробах присутствуют в примерно равных количествах, а их общая доля в конечной пробе превышает 20%. По мере гидрирования симбатно со снижением плотности и октанового числа происходит повышение давления насыщенных паров и средней молекулярной массы гидрируемой смеси. При этом сравнение приведенных в табл. 3 экспериментальных данных показывает, что увеличение средней молекулярной массы происходит неравномерно. Это может указывать на наличие побочных реакций деструкции гидрируемых молекул.

Сравнение углеводородного состава исходной и итоговой смесей (табл. 1 и 4) показывает, что содержание толуола в конечной пробе понижается практически до нуля при суммарной конверсии ароматических углеводородов C8 (этилбензол и изомеры ксилола) выше 90%. Отметим, что конверсии би- и тризамещенных этилпроизводных толуола, а также нафталина и

Таблица 4. Обобщенный групповой состав гидрируемой смеси и фракционное распределение внутри групп (%) при конверсии ароматических соединений на уровне 85%

Группа	Парафины	Изопарафины	Арены	Нафтены
C6	0	0	0	0.10
C7	0.49	0.55	0.07	23.86
C8	97.94	0.09	21.69	46.79
C9	0.78	53.55	22.40	27.42
C10	0	36.01	31.87	1.74
C11	0	7.48	16.85	0.05
C12	0.59	2.03	6.99	0.04
C13	0.10	0.27	0	0
C14	0.20	0	0.13	0
Итого	100	100	100	100

продуктов его алкилирования (C9–C14) во всех опытах имеют меньшие значения. При этом по мере проведения реакции наблюдали рост относительного содержания данных соединений ко всем компонентам гидрируемой смеси. По-видимому, наличие более длинных алкильных групп, а также соседнего углеводородного цикла создает дополнительные стерические и адсорбционные затруднения для их гидрирования, по сравнению с углеводородами с меньшим углеродным числом.

Линейные парафиновые углеводороды в итоговой смеси представлены соединениями с углеродным числом C7–C12, среди которых преобладают углеводороды C8. Среди изопарафинов основное количество приходится на углеводороды C9–C10 и, в меньшей степени, на соединения с углеродным числом C11–C12. Поскольку в исходной смеси они сами, а также их ненасыщенные предшественники практически отсутствуют, то образование парафинов можно объяснить протеканием побочных реакций раскрытия цикла и деалкилирования соответствующих углеводородов с перераспределением и (или) отщеплением алкильных групп. При этом сравнение с данными табл. 2 указывает на то, что сырьем для образования нормального парафина C8 могут быть только этилциклогексан или орто-ксилол посредством протекания реакции селективного раскрытия цикла по связи C₁–C₂. Поскольку во всех других вариантах неизбежно образование соединений с боковыми цепями.

Селективному раскрытию цикла с образованием линейного парафинового углеводорода C8, видимо, способствуют структурные особенности этилбензола и орто-ксилола. Так, известно, что присутствие заместителей способствует деформации C–C-связей углеводородного цикла, по сравнению с бензолом с незамещенным π-комплексом [25, 26]. Энтальпия стабилизации молекулы бензола составляет $\Delta H^{298} = 35.7$ ккал моль⁻¹ [27], а при добавлении алкильной группы (молекула толуола) – повышается до $\Delta H^{298} = 35.9$ ккал моль⁻¹ [27]. В то же время отсутствие в продуктах реакции гидрирования толуола парафиновых и изопарафиновых соединений с углеродным числом C7 и ниже, по-видимому, означает, что устойчивость молекулы толуола высока и реакции деструкции не происходит. В этилбензоле увеличение размера алкильной группы способствует снижению устойчивости молекулы ($\Delta H^{298} = 36.4$ ккал моль⁻¹ [27]), что вместе с повышением доступности связи C₁–C₂ (по отношению к связи C₂–C₃) в бензоль-

ном цикле, по-видимому, обуславливает большую возможность для ее разрыва в действующих реакционных условиях с образованием нормального парафина C8. Для орто-ксилола деформация структуры и, соответственно, снижение устойчивости молекулы, по сравнению с бензолом, обуславливается наличием стерического взаимодействия между метильными группами в орто-положении [25]. Отсутствие среди продуктов гидрирования этилциклогексана, а также нарушение материального баланса в паре орто-ксилол/1,2-диметилциклогексан в пользу неполного образования целевых продуктов свидетельствует о наличии побочных реакции разрыва C–C-связей в процессе гидрирования данных соединений.

Известно, что реакции раскрытия цикла способствуют бифункциональные каталитические системы, состоящие из высокодисперсных металлов, нанесенных на носители с умеренной кислотностью [28]. При этом более низкие давления (55–65 атм) способствуют преобладанию процессов крекинга (образования легких газобразных продуктов), тогда как более высокие давления (65–105 атм) приводят к снижению активности из-за конкуренции за адсорбционные центры между углеводородом и водородом [20]. В [22, 29, 30] показано также, что электронодефицитный характер, который приобретают частицы палладия (Pd^{δ+}) при взаимодействии с оксидом алюминия, приводит к возрастанию активности Pd-катализатора как в реакции гидрирования, так и реакции разрыва C–C-связи [31–33]. Малое количество палладия в состоянии Pd⁰ в образце используемого в работе катализатора подтверждают данные ИК-спектров диффузного отражения (DRIFTS), которые показывают отсутствие полос, характеризующих линейные или мостиковые карбонилы на металлическом Pd⁰ при адсорбции CO. В то время как при удалении газовой фазы путем вакуумирования при комнатной температуре в течение 30 мин присутствует полоса при 2091 см⁻¹, которая может соответствовать линейному карбонилу на металлическом палладии Pd⁰. Вместе с этим известно, что Cr и Ni способны образовывать биметаллические системы, которые при нанесении на них платины повышают ее активность в гидрогенизационных процессах [23, 32–36]. Это означает, что каждый из металлов (включая носитель) в используемом в работе многокомпонентном катализаторе PdNiCr/Al₂O₃ потенциально может выступить в качестве компонента, способствующего данной реакции.

Данные настоящей работы показывают, что полученная ароматизацией низкомолекулярных спиртов (метанола и этанола) на катализаторе типа ZSM-5 смесь ароматических углеводородов сама по себе может быть использована в качестве топлива с высоким октановым числом. Гидрирование данной смеси, в свою очередь, позволяет получить топливо, не уступающее техническому регламенту для бензинов класса 5.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект № 075-15-2023-585).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Rana M.S., Samano V., Ancheyta J., Diaz J.A.* // *Fuel*. 2007. V. 86. P. 1216–1231. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2006.08.004>
2. *Makarfi Y.I., Yakimova M.S., Lermontov A.S., Erofeev V.I., Koval L.M., Tretiyakov V.F.* // *Chem. Eng. J.* 2009. V. 154. P. 396–400. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.06.001>
3. *Hamieh S., Canaff C., Tayeb K.B., Tarighi M., Maury S., Vezin H., Pouilloux Y., Pinard L.* // *Eur. Phys. J. Special Topics*. 2015. V. 224. P. 1817–1830. <https://doi.org/10.1140/EPJST/E2015-02501-1>
4. *Zaidi H.A., Pant K.K.* // *Catalysis Today*. 2004. V. 96. P. 155–160. <https://doi.org/10.1016/J.CATTOD.2004.06.123>
5. *Song C., Ma X.* // *Appl. Catal. B: Env.* 2003. V. 41. P. 207–238. [https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(02\)00212-6](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(02)00212-6)
6. *Stanislaus A., Cooper B.H.* // *Catal. Rev.-Sci. Eng.* 1994. V. 36. P. 75–123. <https://doi.org/10.1080/01614949408013921>
7. *Shukla A.A., Gosavi P.V., Pande J.V., Kumar V.P., Chary K.V.R., Biniwale R.B.* // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2010. V. 35. P. 4020–4026. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.02.014>
8. *Lazaro M.P., Bordeje E.G., Sebastian D., Lazaro M.J., Moliner R.* // *Catal. Today*. 2006. V. 138. P. 203–209. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2008.05.011>
9. *Maria G., Marin A., Wyss C., Muller S., Newson E.* // *Chem. Eng. Sci.* 1996. V. 51. P. 2891–2896. [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(96\)00170-4](https://doi.org/10.1016/0009-2509(96)00170-4)
10. *Biniwale R.B., Rayalu S., Devotta S., Ichikawa M.* // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2008. V. 33. P. 360–365. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2007.07.028>
11. *Bourane A., Elanany M., Pham T.V., Katikaneni S.P.* // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2016. V. 41. P. 23075–23091. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.07.167>
12. *Pawelec B., Mariscal R., Navarro R.M., Bokhorst S., Rojasa S., Fierro J.L.G.* // *Appl. Catal. A: Gen.* 2002. V. 225. P. 223–237. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(01\)00868-7](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(01)00868-7)
13. *Abu-Reziq R., Avnir D., Miloslavski I., Schumann H., Blum J.* // *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2002. V. 185. P. 179–185. [https://doi.org/10.1016/S1381-1169\(02\)00012-2](https://doi.org/10.1016/S1381-1169(02)00012-2)
14. *Park I.S., Kwon M.S., Kang K.Y., Lee J.S., Park J.* // *Adv. Synth. Catal.* 2007. V. 349. P. 2039–2047. <https://doi.org/10.1002/adsc.200600651>
15. *Jorchik H., Preuster P., Bosmann A., Wasserscheid P.* // *Sustainable Energy & Fuels*. 2021. V. 5. P. 1311–1346. <https://doi.org/10.1039/D0SE01369B>
16. *Cooper B.H., Donniss B.B.L.* // *Appl. Catal. A*. 1996. V. 137. P. 203–223. [https://doi.org/10.1016/0926-860X\(95\)00258-8](https://doi.org/10.1016/0926-860X(95)00258-8)
17. *Nishimura S.* *Handbook of heterogeneous catalytic hydrogenation for organic synthesis*. N.Y.: John Wiley & Sons, Inc., 2001. pp. 477–478. ISBN 0-471-39698-2
18. *Kaufmann T., Kaldor A., Stuntz G., Kerby M., Ansell L.* // *Catal. Today*. 2000. V. 62. P. 77–90. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(00\)00410-7](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(00)00410-7)
19. *Santana R., Do P., Santikunaporn M., Alvarez W., Taylor J., Sughrue E., Resasco D.* // *Fuel*. 2006. V. 85. P. 643–656. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2005.08.028>
20. *Kustov L.M., Kustov A.L.* // *Rus. J. Phys. Chem. A*. 2020. V. 94. P. 317–322. <https://doi.org/10.1007/s10562-018-2325-4>
21. *McVicker G., Daage M., Touvelle M., Hudson C., Klein D., Baird W., Cook B., Chen J.G., Hantzer S.S., Vaughan D., Ellis E.S., Feeley O.C.* // *J. Catal.* 2002. V. 210. P. 137–148. <https://doi.org/10.1006/JCAT.2002.3685>
22. *Sachtler W.M.H., Stakheev A.Yu.* // *Catal. Today*. 1992. V. 12. P. 332–283. [https://doi.org/10.1016/0920-5861\(92\)85046-O](https://doi.org/10.1016/0920-5861(92)85046-O)
23. *Kustov L.M., Kalenchuk A.N.* // *Metals*. 2022. V. 12. P. 2002–2019. <https://doi.org/10.3390/met12122002>
24. *Kustov L.M., Kalenchuk A.N.* // *Catalysts*. 2022. V. 12. P. 1506–1514. <https://doi.org/10.3390/catal12121506>
25. *Звонкова З.В.* // *Усп. химии*. 1977. Т. 46. С. 907–927. <https://doi.org/10.1070/RC1977v046n05ABEH002148>
26. *Клар Э.* *Полициклические углеводороды*. Т. 2. Москва: Химия, 1971. 456 с. ISSN: 2949-2076
27. *Rogers D.W., McLafferty, F.J.* // *J. Org. Chem.* 2001. V. 66. P. 1157–1162. <https://doi.org/10.1021/jo001242k>

28. *Finashina E.D., Avaev V.I., Tkachenko O.P., Greish A.A., Davshan N.A., Kuperman A., Caro J., Kustov L.M.* // *Ind. & Eng. Chem. Res.* 2021. V. 60. P. 7802–7815. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.1c00538>
29. *Stakheev A.Yu., Kustov L.M.* // *Appl. Catal. A: Gen.* 1999. V. 188. P. 3–35. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(99\)00232-X](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(99)00232-X)
30. *Rodriguez J.A., Goodman D.W.* // *Science.* 1992. V. 257. P. 897–903. <https://doi.org/10.1126/science.257.5072.897>
31. *Kubička H., Okal J.* // *Catal. Lett.* 1994. V. 25. P. 157–161. <https://doi.org/10.1007/bf00815425>
32. *Kubička H., Kumar N., Venalainen T., Kahru H., Kubičkova I., Osterholm H., Murzin D.* // *J. Phys. Chem. B.* 2006. V. 110. P. 4937–4942. <https://doi.org/10.1021/jp055754k>
33. *Kubička H., Kumar N., Maki-Arvela P., Venalainen T., Tiitta M., Salmi T., Murzin D.* // *Stud. Surf. Sci. Catal.* 2005. V. 158. P. 1669–1675. [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(05\)80524-5](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(05)80524-5)
34. *Davydov A.A.* // *Molecular Spectroscopy of Oxide Catalyst Surfaces.* Wiley Interscience Publ. 2003. 90 p. ISBN: 978-0-471-98731-4
35. *Kustov L.M., Tarasov A.L., Tkachenko O.P.* // *Catal. Lett.* 2018. V. 148. P. 1472–1477. <https://doi.org/10.1007/s10562-018-2325-4>
36. *Sotoodeh F., Zhao L., Smith K.J.* // *Appl. Catal. A: Gen.* 2009. V. 362. P. 155–162. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2009.04.039>

Dedicated to the jubilee of Corresponding Member of the RAS Albert Lapidus

TRANSFORMATION OF AROMATIC HYDROCARBONS IN THE PROCESS OF HYDROGENATION OF A CONCENTRATED MIXTURE TO PRODUCE CLEAN FUELS

A. N. Kalenchuk^{a,b}, N. N. Tolkachev^{b,c}, I. I. Lischiner^c, O. V. Malova^c, L. M. Kustov^{a,b,#}

^a *Department of Chemistry, Lomonosov Moscow State University, 119991 Moscow, Russian Federation*

^b *N.D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry, Russian Academy of Sciences, 119991 Moscow, Russian Federation*

^c *Joint Institute for High Temperatures, Russian Academy of Sciences, 125412 Moscow, Russian Federation*

[#] *E-mail: lmkustov@mail.ru*

The process of hydrogenation of a modeling mixture of aromatic hydrocarbons was studied in order to develop regulated approaches for producing environmentally friendly fuels. The process was carried out on a trimetallic PdNiCr catalyst deposited on aluminum oxide. The optimal conditions for carrying out the reaction were determined. The influence of the structure of substituted substrates on the formation of by-products of the ring-opening reaction has been established.

Keywords: catalysis, hydrogenation, aromatic hydrocarbons, hydrogen storage

УДК 544.31

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ ТВЕРДОГО РАСТВОРА $Tm_2O_3 \cdot 2HfO_2$ И АНОМАЛИЯ ШОТТКИ

© 2024 г. А. В. Гуськов¹, П. Г. Гагарин¹, В. Н. Гуськов^{1,*}, А. В. Хорошилов¹, К. С. Гавричев¹

Представлено академиком РАН И. Л. Еременко 12.02.2024 г.

Поступило 13.02.2024 г.

После доработки 14.03.2024 г.

Принято к публикации 19.03.2024 г.

Методами релаксационной, адиабатической и дифференциальной сканирующей калориметрии впервые определена молярная теплоемкость твердого раствора $Tm_2O_3 \cdot 2HfO_2$, рассчитаны температурные зависимости энтропии и приращения энтальпии в области температур 0–1800 К, проведена оценка вклада в теплоемкость аномалии Шоттки в интервале температур 0–300 К.

Ключевые слова: твердый раствор оксидов гафния и тулия, теплоемкость, термодинамические функции, аномалия Шоттки

DOI: 10.31857/S2686953524020064 EDN: ZRVGLA

Диаграмма состояния системы Tm_2O_3 - HfO_2 в области высоких температур ($>1700^\circ C$) впервые описана в работе [1], где установлено существование непрерывного ряда твердых растворов $xTm_2O_3 \cdot (1-x)HfO_2$, ($x \approx 0-0.6$), на основе диоксида гафния с кубической структурой типа флюорита $Fm\bar{3}m$. Показано, что параметр кубической решетки непрерывного ряда твердых растворов в пределах их существования ($x = 0.03-0.58$) при температуре $2100^\circ C$ изменяется в пределах $5.111-5.194 \text{ \AA}$. Образование твердых растворов происходит вследствие замещения четырехвалентных ионов Hf^{4+} трехвалентными ионами Tm^{3+} , а разность в зарядах ионов компенсируется возникновением кислородной вакансии. В целом высокотемпературная часть диаграммы состояния Tm_2O_3 - HfO_2 аналогична двойным оксидным гафниевым и циркониевым системам редкоземельных элементов иттриевой подгруппы [2]. Экспериментальных данных по фазовым равновесиям в системе Tm_2O_3 - HfO_2 при более низких температурах в литературе не найдено, также как и для других “тяжелых” лантаноидов, за исключением системы Yb_2O_3 - HfO_2 [3]. Такие исследования затруднительны из-за чрезвычайно низких скоростей установления равновесий в этих системах при температурах ниже $1200-1500^\circ C$.

Например, при изучении системы Yb_2O_3 - HfO_2 в области температур $800-1500^\circ C$ время отжига составляло более 5000 ч (~ 200 сут) [3]. При этом было найдено, что твердые растворы $xYb_2O_3 \cdot (1-x)HfO_2$ при температурах ниже $\sim 650^\circ C$ распадаются на диоксид гафния и так называемую δ -фазу – гафнат иттербия состава $Yb_4Hf_3O_{12}$, температура плавления которого равна примерно $1600^\circ C$. Аналогичный распад на простые оксиды экспериментально обнаружен для твердых растворов $xY_2O_3 \cdot (1-x)ZrO_2$, а также $xY_2O_3 \cdot (1-x)HfO_2$ [4], при этом образования $Y_4Hf_3O_{12}$ не установлено. Это означает, что существует вероятность распада твердых растворов $xTm_2O_3 \cdot (1-x)HfO_2$ на простые оксиды либо на диоксид гафния и δ -фазу. Модельные расчеты для цирконатных систем подтверждают возможность распада твердых растворов на основе оксидов от тербия до лютеция при температурах ниже $1000^\circ C$ [5]. Однако необходимые для моделирования фазовых равновесий в гафнатных системах и, в частности, в Tm_2O_3 - HfO_2 , термодинамические данные отсутствуют.

Серединой непрерывного ряда твердых растворов $xTm_2O_3 \cdot (1-x)HfO_2$, ($x \approx 0-0.6$) следует считать состав $Tm_2O_3 \cdot 2HfO_2$ с соотношением металлов $Tm : Hf = 1 : 1$. Стехиометрическое соотношение металлов способствует упорядочению структуры, что подтверждается образованием пирохлоров $Ln_2Hf_2O_7$ в случае легких лантаноидов ($Ln = La-Tb$) при соблюдении необходимого для кристаллизации пирохлоров условия

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

*E-mail: guskov@igic.ras.ru

$RE^{3+}/Hf^{4+} > 1.45-1.46$ (где RE – редкоземельные элементы) [6, 7]. Для тяжелых лантаноидов (от Dy до Lu) это отношение не соблюдается из-за уменьшения размера иона RE^{3+} в результате лантаноидного сжатия, и образуются твердые растворы со структурой флюорита.

Целью настоящей работы является измерение изобарной теплоемкости твердого раствора $Tm_2O_3 \cdot 2HfO_2$ и расчеты энтропии и приращения энтальпии в интервале температур 0–1800 К.

Образец твердого раствора $Tm_2O_3 \cdot 2HfO_2$ для проведения термодинамических исследований получен методом “обратного” осаждения гидроксидов тулия и гафния со ступенчатым прокаливанием и окончательным отжигом при температуре 1600°C на воздухе в течение 4 ч. По данным элементного анализа был получен образец твердого раствора состава 50.24 ± 0.05 мол. % в расчете на $2HfO_2$. Такое отклонение от стехиометрии не может оказать заметного влияния на величину теплоемкости и расчетные значения термодинамических функций [8]. Дифракционные рентгеновские исследования, показали (рис. 1), что образец является однофазным с параметром кубической ячейки дефектного флюорита $a = 5.170(7)$ Å, и это соответствует литературным данным [1, 9]. Оценка размеров кристаллитов по Шереру с использованием полуширины дифракционного рефлекса на полувысоте, а также электронно-микроскопические исследования (рис. 2) позволяют заключить, что полученный образец не является наноразмерным, и не требуется внесения поправок на размерный фактор в измеряемые и расчетные термодина-

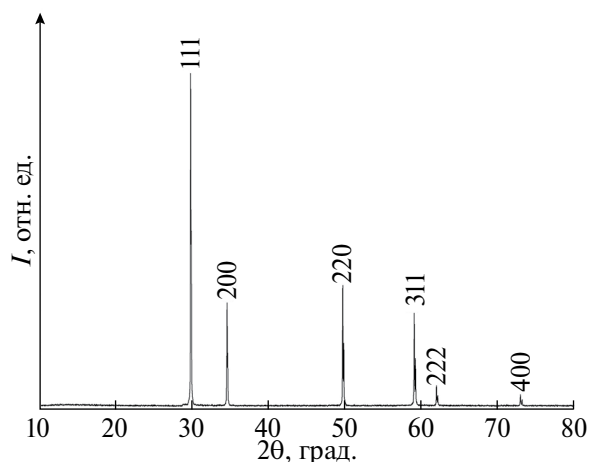


Рис. 1. Дифрактограмма образца твердого раствора $Tm_2O_3 \cdot 2HfO_2$, структурный тип $Fm\bar{3}m$, $a = 5.170(7)$ Å, CuK_{α} -излучение, $\lambda = 1.5418$ Å.

мические величины. Энергодисперсионными исследованиями установлено отсутствие посторонних элементов, а картирование по составляющим элементам показало равномерность их распределения по поверхности образца.

Измерения молярной теплоемкости выполнены тремя методами калориметрии: релаксационной в интервале 2.39–24.97 К (30 точек), адиабатической в области 4.62–350.2 К (138 точек) и дифференциальной сканирующей в интервале 315–1805 К (150 точек) (рис. 3, табл. 1). На врезках рис. 3 приведены области, в которых показана стыковка данных по теплоемкости, полученных разными методами, и видно их взаимное соответствие. Температурная зависимость теплоемкости не содержит признаков структурных превращений во всем интервале измерений.

Экспериментальные данные экстраполировали к 0 К и сглаживали полиномом 6 степени в области 0–35 К. Для аппроксимации теплоемкости в интервале температур 20–1800 К применили программу CpFit [10, 11]. Сглаженные значения теплоемкости C_p и термодинамические функции твердого раствора $Tm_2O_3 \cdot 2HfO_2$ приведены в табл. 2. Параметры использованных для расчетов моделей приведены в табл. 3.

Наиболее интересные результаты получены в области гелиевых температур (2–37 К) (рис. 4). Теплоемкость $Tm_2O_3 \cdot 2HfO_2$ представлена по результатам измерений релаксационной (кривая 1) и адиабатической (кривая 2) калориметрии, для сравнения там же приведены теплоемкости твердых растворов парамагнитного $Dy_2O_3 \cdot 2HfO_2$ (кривая 3) [12] и диамагнитного $Lu_2O_3 \cdot 2HfO_2$ (кривая 4) [13].

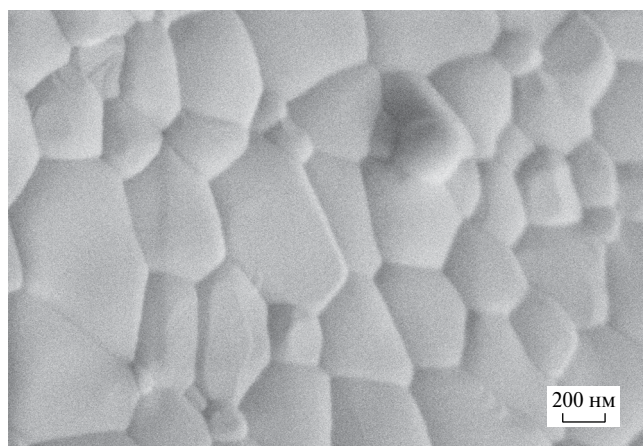


Рис. 2. Морфология поверхности образца твердого раствора $Tm_2O_3 \cdot 2HfO_2$ (флюорит).

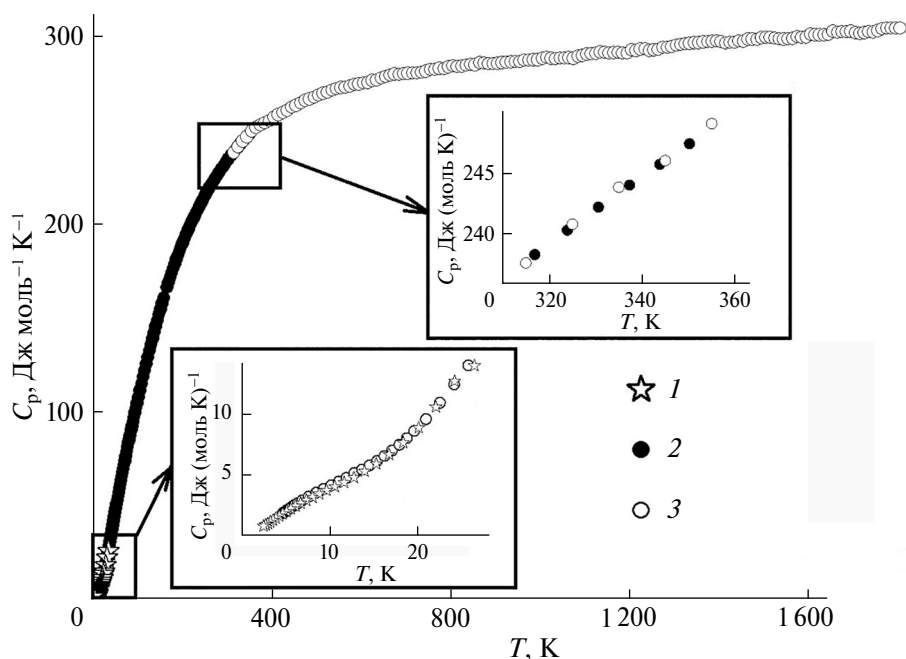


Рис. 3. Экспериментальная теплоемкость твердого раствора $Tm_2O_3 \cdot 2HfO_2$ по результатам релаксационной (1), адиабатической (2) и дифференциальной сканирующей (3) калориметрии; на врезках – области низких температур (0–27 К) и стыковки данных адиабатической и дифференциальной сканирующей калориметрии (320–360 К).

Таблица 1. Экспериментальная теплоемкость твердого раствора $Tm_2O_3 \cdot 2HfO_2$; $P = 101.3$ кПа

T , К	C_p , Дж моль ⁻¹ К ⁻¹	T , К	C_p , Дж моль ⁻¹ К ⁻¹	T , К	C_p , Дж моль ⁻¹ К ⁻¹
Релаксационная калориметрия					
2.393	0.763	6.031	2.414	15.249	5.949
2.624	0.860	6.626	2.659	16.726	6.724
2.881	0.968	7.262	2.909	18.338	7.703
3.157	1.091	7.965	3.162	20.103	8.937
3.464	1.253	8.739	3.442	22.072	10.673
3.799	1.407	9.584	3.726	24.219	12.813
4.168	1.594	10.515	4.057	26.465	14.099
4.572	1.778	11.587	4.389	29.005	17.524
5.033	1.969	12.705	4.802	31.856	21.474
5.499	2.193	13.929	5.314	35.001	24.968
Адиабатическая калориметрия					
4.62	1.84	55.22	52.17	155.2	157.0
4.70	1.90	56.87	54.29	155.6	157.3
4.81	1.94	58.53	56.40	159.1	160.1
4.93	1.98	60.19	58.56	166.1	165.6
5.11	2.11	61.85	60.68	169.7	168.3
5.37	2.24	63.51	62.79	173.2	170.9
5.64	2.38	65.18	64.87	176.7	173.4
5.91	2.50	66.84	66.93	180.2	175.8
6.30	2.66	68.50	68.91	183.7	178.2
6.84	2.92	70.17	70.89	187.2	180.6

Таблица 1. Продолжение

7.54	3.22	72.03	73.07	190.7	182.9
8.38	3.54	74.09	75.55	194.2	185.1
9.24	3.85	76.15	78.11	197.7	187.3
10.11	4.152	78.22	80.70	201.2	189.4
10.98	4.468	80.29	83.17	205.1	191.7
11.84	4.783	80.90	83.60	209.5	194.2
12.76	5.175	81.66	84.46	213.8	196.6
13.63	5.466	82.36	85.39	218.2	198.9
14.49	5.820	83.51	86.54	222.4	201.0
15.35	6.185	83.88	86.95	226.7	203.1
16.21	6.596	84.44	87.41	231.1	205.2
17.06	7.050	85.76	89.04	235.4	207.3
17.91	7.533	86.12	89.44	239.7	209.3
18.75	8.082	86.52	89.84	244.0	211.4
19.60	8.688	88.02	91.53	248.2	213.4
20.93	9.666	88.34	91.88	252.4	215.3
22.54	11.03	90.28	94.00	256.6	217.0
24.16	12.55	92.57	96.49	260.7	218.7
25.77	14.13	94.87	98.97	264.8	220.3
27.38	15.83	97.17	101.4	268.8	221.9
29.00	17.65	99.47	103.9	272.9	223.5
30.61	19.59	102.4	107.0	276.9	225.0
32.23	21.6	105.9	110.7	280.8	226.4
33.86	23.62	109.4	114.3	284.7	227.8
35.49	25.59	112.9	117.9	288.6	229.2
37.11	27.90	116.4	121.4	293.0	230.5
38.74	30.11	119.9	124.9	296.0	231.7
40.38	32.26	123.4	128.3	299.7	232.9
42.02	34.41	127.1	131.9	303.7	234.2
43.66	36.61	130.6	135.2	309.9	236.1
45.30	38.88	134.1	138.5	316.9	238.3
46.95	41.16	137.6	141.7	323.9	240.3
48.60	43.46	141.1	144.9	330.6	242.2
50.26	45.65	144.6	148.0	337.3	244.0
51.91	47.84	148.2	151.1	343.8	245.7
53.56	50.03	151.7	154.1	350.2	247.4
Дифференциальная сканирующая калориметрия					
315	237.6	815	283.4	1315	295.2
325	240.7	825	283.7	1325	295.6
335	243.8	835	284.2	1335	295.8
345	246.0	845	284.6	1345	296.1
355	249.0	855	284.4	1355	296.1
365	250.9	865	285.5	1365	296.5

Таблица 1. Окончание

375	252.3	875	285.3	1375	296.7
385	253.5	885	285.1	1385	296.9
395	254.6	895	284.9	1395	297.1
405	256.5	905	285.1	1405	296.7
415	257.8	915	285.5	1415	296.1
425	258.9	925	285.8	1425	296.4
435	260.0	935	285.8	1435	296.4
445	261.8	945	286.1	1445	297.1
455	262.8	955	286.2	1455	297.0
465	264.1	965	286.8	1465	298.0
475	265.4	975	286.8	1475	298.0
485	266.2	985	287.1	1485	297.8
495	267.1	995	287.0	1495	298.8
505	268.2	1005	287.8	1505	299.0
515	269.2	1015	288.3	1515	299.0
525	269.7	1025	287.9	1525	298.8
535	270.8	1035	287.6	1535	298.3
545	271.6	1045	288.0	1545	298.2
555	272.2	1055	288.1	1555	298.2
565	272.5	1065	288.2	1565	298.4
575	272.9	1075	287.9	1575	299.4
585	274.0	1085	289.0	1585	299.1
595	274.1	1095	289.4	1595	299.2
605	274.6	1105	290.2	1605	300.8
615	275.0	1115	290.4	1615	300.3
625	276.0	1125	290.6	1625	300.5
635	276.3	1135	291.2	1635	300.4
645	277.4	1145	291.1	1645	300.6
655	278.2	1155	290.7	1655	302.2
665	278.9	1165	290.8	1665	301.8
675	279.4	1175	291.1	1675	302.1
685	279.4	1185	290.6	1685	302.1
695	279.6	1195	290.7	1695	302.3
705	279.8	1205	292.4	1705	301.6
715	280.0	1215	292.0	1715	301.2
725	280.1	1225	292.8	1725	301.6
735	280.4	1235	293.0	1735	302.0
745	281.0	1245	292.0	1745	302.0
755	281.9	1255	292.3	1755	302.7
765	282.0	1265	292.6	1765	303.6
775	282.5	1275	293.7	1775	304.0
785	282.3	1285	293.7	1785	304.0
795	283.4	1295	294.1	1795	304.0
805	283.8	1305	295.0	1805	303.9

Таблица 2. Теплоемкость, энтропия и приращение энтальпии твердого раствора $Tm_2O_3 \cdot 2HfO_2$ (флюорит)

T, K	$C_p, Дж моль^{-1} K^{-1}$	$S(T), Дж моль^{-1} K^{-1}$	$H(T) - H(0 K), Дж моль^{-1}$
1	0.2889 ^a	0.2601 ^a	0.1351 ^a
2	0.6670 ^a	0.5725 ^a	0.6074 ^a
3	1.096	0.9229	1.486
4	1.547	1.300	2.806
5	1.999	1.693	4.579
6	2.439	2.097	6.800
7	2.861	2.505	9.451
8	3.263	2.913	12.51
9	3.646	3.320	15.97
10	4.016	3.723	19.80
12	4.748	4.520	28.56
14	5.533	5.310	38.83
16	6.449	6.106	50.78
18	7.561	6.928	64.75
20	8.913	7.792	81.19
25	13.38	10.23	136.3
30	19.05	13.16	216.8
35	25.49	16.57	328.1
40	32.04	20.40	471.9
45	38.58	24.56	648.5
50	45.08	28.96	857.6
55	51.56	33.56	1099
60	57.98	38.32	1373
65	64.32	43.21	1679
70	70.55	48.21	2016
75	76.64	53.28	2384
80	82.59	58.42	2782
85	88.38	63.60	3210
90	94.02	68.81	3666
95	99.51	74.04	4150
100	104.9	79.28	4661
110	115.2	89.77	5762
120	125.1	100.2	6963
130	134.5	110.6	8262
140	143.6	120.9	9653
150	152.2	131.1	11130
160	160.3	141.2	12690
170	168.0	151.1	14340
180	175.3	161.0	16050

Таблица 2. Окончание

190	182.2	170.6	17840
200	188.6	180.1	19700
210	194.6	189.5	21610
220	200.2	198.7	23590
230	205.4	207.7	25610
240	210.3	216.5	27690
250	214.8	225.2	29820
260	219.0	233.7	32000
270	223.0	242.1	34200
280	226.6	250.2	36450
290	230.1	258.2	38730
298.15	232.7	264.7	40620
300	233.3	266.1	41050
310	236.2	273.8	43390
320	239.0	281.3	45770
330	241.6	288.7	48170
340	244.0	296.0	50600
350	246.3	303.1	53050
400	255.7	336.6	65620
450	262.6	367.2	78580
500	267.8	395.1	91840
550	271.8	420.8	105300
600	274.9	444.6	119000
650	277.5	466.7	132800
700	279.6	487.4	146700
750	281.3	506.7	160800
800	282.9	524.9	174900
850	284.2	542.1	189100
900	285.5	558.4	203300
950	286.6	573.8	217600
1000	287.8	588.6	232000
1100	289.9	616.1	260800
1200	292.0	641.4	289900
1300	294.1	664.9	319200
1400	296.2	686.8	348800
1500	298.2	707.3	378500
1600	300.2	726.6	408400
1700	302.1	744.8	438500
1800	303.9	762.1	468800

^aКурсивом приведены расчетные значения.

Таблица 3. Параметры сглаживающих моделей для теплоемкости $Tm_2O_3 \cdot 2HfO_2$

0–35 К, $C_p = \sum A_i T^i$	
i	A_i
1	0.2286
2	0.06907
3	–0.009308
4	0.0005281
5	–0.00001259
6	0.0000001090

20–1800 К, CpFit

$$C_p(T) = 3R \sum \alpha_i [(\theta_i/T)^2 e^{\theta_i/T} / (e^{\theta_i/T} - 1)^2]$$

 (R – универсальная газовая постоянная, α_i и θ_i – варьируемые параметры)

i	α_i	$\Delta(\alpha_i)^a$	$s(\alpha_i)^b$	θ_i , К	$\Delta(\theta_i)^a$, К	$s(\theta_i)^b$, К
1	0.2490	0.01767	0.008979	20.31	1.606	0.8163
2	4.000	0.1342	0.06821	338.8	15.55	7.905
3	2.516	0.1787	0.09081	140.7	4.947	2.514
4	4.969	0.2081	0.1058	748.5	12.412	6.308
5	1.713	0.1377	0.07000	7119	264.1	134.2

^a $\Delta(j_i)$ – 95% доверительный интервал. ^b $s(j_i)$ – стандартное отклонение для параметров j_i .

Измеренная теплоемкость $Tm_2O_3 \cdot 2HfO_2$ в интервале температур 5–37 К превышает теплоемкость $Dy_2O_3 \cdot 2HfO_2$ (кривая 3). Вместе с тем, ниже 5 К в поведении теплоемкости $Tm_2O_3 \cdot 2HfO_2$ отсут-

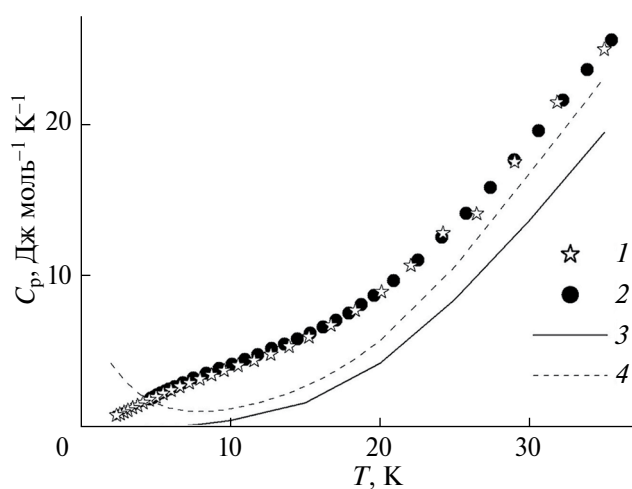


Рис. 4. Молярная теплоемкость твердого раствора $Tm_2O_3 \cdot 2HfO_2$ в области температур 0–37 К по результатам релаксационной (1) и адиабатической (2) калориметрии; теплоемкости твердых растворов $Lu_2O_3 \cdot 2HfO_2$ (3) [13] и $Dy_2O_3 \cdot 2HfO_2$ (4) [12].

ствуют признаки существования нисходящей ветви магнитного перехода, наблюдаемого у остальных соединений и твердых растворов двойных оксидов гафния (циркония) и лантаноидов до температур 15–20 К. Исключение составляют диамагнитные соединения лантана и лютеция, а также европия, чей угловой момент электронов, как известно [14], равен нулю. Возможно, что для $Tm_2O_3 \cdot 2HfO_2$ наблюдается аналогия с соединениями европия. К сожалению, в настоящее время отсутствуют экспериментальные данные о существовании аномалии у $Tm_2O_3 \cdot 2HfO_2$ в области 0–2.5 К, поэтому выполненные экстраполяции теплоемкости к 0 К и расчеты термодинамических функций проведены в предположении отсутствия магнитных превращений в интервале 0–2.5 К. Наличие магнитного превращения в этой температурной области окажет незначительное влияние на приращение энтальпии, которое уже при температуре 298 К будет сравнимо с экспериментальными погрешностями. Между тем, значение энтропии в результате магнитного превращения при образовании спинового льда или антиферромагнитного упорядочения спинов составит довольно заметную величину от

$S_{\text{mag}}^{\text{mag}} = 2R[\ln 2 - 0.5\ln(3/2)] = 8.2 \text{ Дж моль}^{-1} \text{ К}^{-1}$ до $S_{\text{mag}}^{\text{mag}} = 2R\ln 2 = 11.52 \text{ Дж моль}^{-1} \text{ К}^{-1}$ [15], которая окажет значительное влияние на расчеты свободной энергии Гиббса при моделировании равновесий. Другой особенностью поведения теплоемкости твердого раствора является то, что экспериментальная теплоемкость $\text{Tm}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{HfO}_2$ выше температуры 5 К превышает не только теплоемкость $\text{Lu}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{HfO}_2$ (рис. 4, кривая 3), но и $\text{Dy}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{HfO}_2$ (рис. 4 кривая 4), хотя лантаноидное сжатие, приводящее к уменьшению объема элементарной ячейки, должно приводить к соотношению $C_p(\text{Dy}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{HfO}_2) > C_p(\text{Tm}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{HfO}_2) > C_p(\text{Lu}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{HfO}_2)$ [16]. Наблюдаемая инверсия для первых двух членов неравенства, а именно $C_p(\text{Tm}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{HfO}_2) > C_p(\text{Dy}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{HfO}_2) > C_p(\text{Lu}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{HfO}_2)$, свидетельствует об аномальном вкладе в теплоемкость так называемой “аномалии Шоттки” [17]. Аномальное повышение теплоемкости возникает за счет заселения $4f$ -электронами энергетических уровней, расщепленных под действием кристаллического поля (эффект Штарка). Заселение более высоких энергетических уровней происходит постепенно, по мере возрастания температуры. В отличие от магнитных превращений, наблюдаемых у соединений лантаноидов в достаточно узком интервале низких температур (0–15 К), аномалия Шоттки проявляется во всей температурной области существования этих соединений.

Величина вклада аномалии Шоттки может быть рассчитана из спектроскопических данных [17]:

$$C_p/R = \sum_i g_i (E_i/kT)^2 e^{-E_i/kT} / Q - \{ \sum_i g_i (E_i/kT) e^{-E_i/kT} / Q \}^2, \quad (1)$$

где E_i – энергии штарковских уровней с кратностью вырождения g_i ; T – абсолютная температура, k – константа Больцмана, $Q = \sum_i g_i e^{-E_i/kT}$ – статистическая сумма.

При отсутствии таких данных для полуколичественной оценки теплоемкости аномалии Шоттки можно принять, что решеточная теплоемкость $\text{Tm}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{HfO}_2$ мало отличается от теплоемкости $\text{Lu}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{HfO}_2$. Согласно модели Веструма [16] решеточная теплоемкость $\text{Tm}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{HfO}_2$ по величине должна располагаться между кривыми 3 и 4 (рис. 4). Расчетная разность молярных теплоемкостей:

$$\Delta C_p = C_p(\text{Tm}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{HfO}_2) - C_p(\text{Lu}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{HfO}_2) \quad (2)$$

для области температур 0–300 К приведена на рис. 5. Определять вид аномалии при темпера-

турах выше 300 К не имеет смысла из-за высокой погрешности метода ДСК, применяемого для измерений теплоемкости в интервале 300–1800 К.

Из рис. 5 видно, что аномальная теплоемкость Шоттки достигает максимума $\sim 17 \text{ Дж моль}^{-1} \text{ К}^{-1}$ при температуре 200 К. Следует отметить, что такой вид кривой аномальной теплоемкости согласуется со спектральными данными для иона Tm^{+3} в фосфатах лантаноидов, в штарковском уровне $^3\text{H}_6$ которых присутствует целый набор частот от низких (порядка 30 см^{-1} , приводящие к максимуму теплоемкости около 20 К), так и более высоких (до 300 см^{-1} , максимум теплоемкости для которых расположен около 180 К) [18].

Высокотемпературная теплоемкость твердого раствора $\text{Tm}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{HfO}_2$ для удобства расчетов может быть представлена в виде уравнения Майера–Келли:

$$C_p (\text{Дж моль}^{-1} \text{ К}^{-1}) = 270.8 + 0.0246521T - 3642449.2/T^2, \quad (3) \\ R^2 = 0.9978.$$

На рис. 6 представлена экспериментальная теплоемкость твердого раствора $\text{Tm}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{HfO}_2$ в области температур 300–1800 К в сравнении с расчетной зависимостью, аддитивно полученной из теплоемкостей простых оксидов Tm_2O_3 [19] и HfO_2 [20].

В изученном температурном диапазоне модельные значения теплоемкости находятся практически в доверительном интервале экспе-

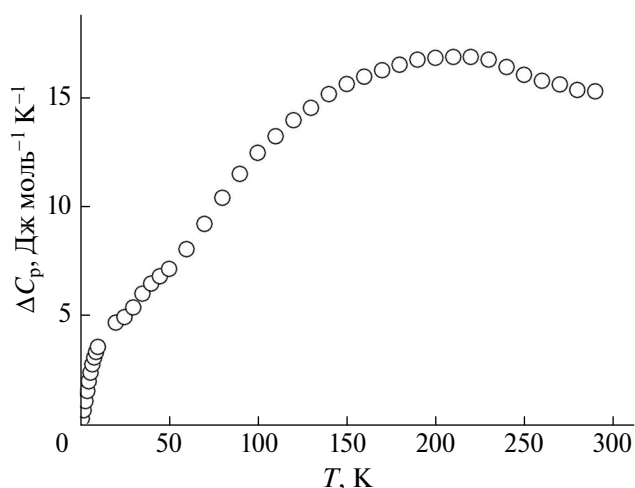


Рис. 5. Разность теплоемкостей твердых растворов $\text{Tm}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{HfO}_2$ (данная работа) и $\text{Lu}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{HfO}_2$ [13].

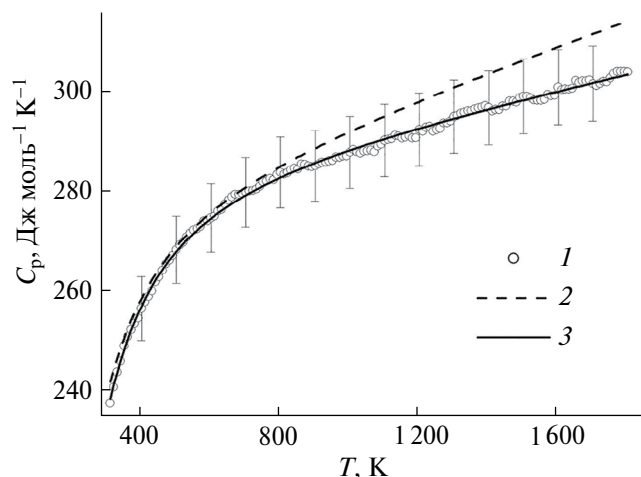


Рис. 6. Високотемпературная теплоемкость твердого раствора $Tm_2O_3 \cdot 2HfO_2$ (1) и модельный расчет (2) из теплоемкостей простых оксидов Tm_2O_3 [19] и HfO_2 [20], сглаженная теплоемкость (3) (табл. 2).

риментальных данных, но расположены выше, и при экстраполяции в область более высоких температур могут внести существенные искажения в расчетные данные.

Представленные данные по теплоемкости и термодинамическим функциям твердого раствора $Tm_2O_3 \cdot 2HfO_2$ получены впервые и могут быть использованы при разработке высокотемпературных материалов на его основе, оценке химической стойкости в условиях контакта с агрессивным окружением и термодинамическом моделировании фазовых равновесий в широком температурном диапазоне.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследование выполнено с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 18-13-00025, <https://rscf.ru/project/18-13-00025/>).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шевченко А.В., Лопато Л.М., Кирыкова И.Е. // Изв. АН СССР. Неорган. матер. 1984. Т. 20. С. 1991–1996.
2. Andrievskaya E.R. // J. Europ. Ceram. Soc. 2008. V. 28. P. 2363–2388. <https://doi.org/10.1016/j.eurceramsoc.2008.01.009>

3. Duran P., Pascual C.J. // Mater. Sci. 1984. V. 19. P. 1178–1184. <https://doi.org/10.1007/bf01120027>
4. Trubelja M.F., Stubican V.S. // J. Am. Ceram. Soc. 1988. V. 71. P. 662–666. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1988.tb06385.x>
5. Yokokawa H., Sakai N., Kawada T., Dokiyo M.J. // Am. Ceram. Soc. 1990. V. 73. P. 649–658. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1990.tb06567.x>
6. Subramanian M.A., Aravamudan G., Subba Rao G.V. // Prog. Solid State Chem. 1983. V. 15. P. 55–143. [https://doi.org/10.1016/0079-6786\(83\)90001-8](https://doi.org/10.1016/0079-6786(83)90001-8)
7. Banchar P.E.R., Liu S., Kennedy B.J., Ling C.D., Avdeev M., Aitken J.B., Cowie B.C.C., Tadich A.J. // Phys. Chem. C. 2013. V. 117. P. 2266–2273. <https://doi.org/10.1021/jp311329q>
8. Gagarin P.G., Guskov A.V., Guskov V.N., Tyurin A.V., Khoroshilov A.V., Gavrichev K.S. // Ceram. Int. 2021. V. 47. P. 2892–2896. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.09.072>
9. Портной К.И., Тимофеева Н.И., Салибеков С.Е., Романович И.В. // Изв. АН СССР. Неорган. матер. 1970. Т. 6. С. 91–95.
10. Voskov A.L., Kutsenok I.B., Voronin G.F. // Calphad. 2018. V. 61. P. 50–61. <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2018.02.001>
11. Voronin G.F., Kutsenok I.B. // J. Chem. Eng. Data. 2013. V. 58. P. 2083–2094. <https://doi.org/10.1021/je400316m>
12. Гуськов А.В., Гагарин П.Г., Гуськов В.Н., Тюрин А.В., Гаевичев К.С. // ЖФХ. 2022. Т. 96. С. 1230–1239. <https://doi.org/31857.S0044445372209014X>
13. Гуськов А.В., Гагарин П.Г., Гуськов В.Н., Тюрин А.В., Гаевичев К.С. // Докл. РАН. Химия, науки о материалах. 2021. Т. 498. С. 83–87. <https://doi.org/31857.S2686953521050083>
14. Tari A. The specific heat of matter at low temperatures. London, Imperial College Press, 2003. 211 p. https://doi.org/10.1142/9781860949395_0006
15. Zhou H.D., Wiebe C.R., Janik J.A., Balicas L., Yo Y.J., Qiu Y., Copley J.R.D., Gardner J.S. // Phys. Rev. Lett. 2008. V. 101. 227204. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.101.227204>
16. Westrum E.F. Jr. // J. Therm. Anal. 1985. V. 30. P. 1209–1215. <https://doi.org/10.1007/BF01914288>
17. Chirico R.D., Westrum E.F. Jr. // J. Chem. Thermodyn. 1980. V. 12. P. 71–85. [https://doi.org/10.1016/0021-9614\(80\)90118-4](https://doi.org/10.1016/0021-9614(80)90118-4)
18. Ji Y., Beridze G., Bosbach D., Kowalski P.M. // J. Nucl. Mater. 2017. V. 494. P. 172–181. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jnucmat.2017.07.026>
19. Konings R.J.M., Beneš O., Kovács A., Manara D., Sedmidubský D., Gorokhov L., Iorish V.S., Yungman V.,

Shenyavskaya E., Osina E.J. // Phys. Chem. Refer. 20. *Pankratz L.B.* Thermodynamic properties of elements and oxides. Washington, D.C., U.S. Dept. of the Interior, Bureau of Mines, 1982. V. 672. 509 p.
Data. 2014. V. 43. 013101.
<https://doi.org/10.1063/1.4825256>

THERMODYNAMIC FUNCTIONS OF $Tm_2O_3 \cdot 2HfO_2$ SOLID SOLUTION AND SHOTTKY ANOMALY

A. V. Guskov^a, P. G. Gagarin^a, V. N. Guskov^{a, #}, A. V. Khoroshilov^a, K. S. Gavrichev^a

^a Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry,
Russian Academy of Sciences, 119991 Moscow, Russian Federation

[#]E-mail: guskov@igic.ras.ru

The molar heat capacity of the solid solution $Tm_2O_3 \cdot 2HfO_2$ has been determined for the first time by relaxation, adiabatic and differential scanning calorimetry, the temperature dependences of entropy and enthalpy increment in the temperature region 0–1800 K have been calculated, and the contribution to the heat capacity of the Schottky anomaly at 0–300 K has been evaluated.

Keywords: hafnium-thulium double oxide, heat capacity, thermodynamic functions, Schottky anomaly