



помещают 0.72 г (2.1 ммоль) оксоциклогександикарбоксилата (1 а) и 0,56 г (3.2 ммоль) 1-(1-адамантил)этиламина (2) и 15 мл бензола. Смесь кипятят 6 часов, ход реакции контролируют методом ТСХ, охлаждают. Выпавший продукт затирают и промывают в воде. Выход 0.55 г (51%). Желтые кристаллы, $T_{пл}$ 66–76 °С. Найдено, %: С 73.20; Н 8.86; N 2.49. $C_{31}H_{43}NO_5$. Вычислено, %: С 73.05; Н 8.50; N 2.75.

Диэтил 2-(3-нитрофенил)-6-гидрокси-6-метил-4-((1-адамантилэтил)амино)циклогекс-3-ен-1,3-дикарбоксилат (3б)

Получают аналогично методике (3а) исходя из 0.62г (1.6ммоль) оксоциклогександикарбоксилата (1 б), 0,50 г (2.3 ммоль) ремантадина и 0.09г (2.3 ммоль) NaOH. Выход 0.77 г (90%). Желтые кристаллы, $T_{пл}$ 80–86 °С. Найдено, %: С 67.17; Н 7.91; N 4.76. $C_{31}H_{42}N_2O_7$. Вычислено, %: С 67.13; Н 7.63; N 5.05

Этил 5-ацетил-6-фенил-4-гидрокси-4-метил-2-((1-адамантилэтил)амино)циклогекс-1-енкарбоксилат (3в)

Получают аналогично методике (3а) исходя из 0.48г (1.5ммоль) этил 3-ацетил-4-гидрокси-4-метил-6-оксо-2-фенилциклогексанкарбоксилата (1 в), 0,49 г (2.3 ммоль) ремантадина и 0.09г (2.3 ммоль) NaOH. Выход 0.64 г (89%). Желтые кристаллы, $T_{пл}$ 69–73 °С. Найдено, %: С 75,43;

Н 8,53; N 2,51. $C_{30}H_{41}NO_4$. Вычислено, %: С 75,12; Н 8,62; N 2,92

Список литературы

1. Багрий Е. И. Адамантаны : получение, свойства, применение. М. : Наука, 1989. 264 с.
2. Завьялов С. И., Дорофеева О. Ф., Румянцева Е. Е., Завозин А. Г. Синтез N-ариленаминокетонеров // Хим.-фарм. журн. 1995. Т. 29, № 2. С. 58–60.
3. Сорокин В. В., Кривенько А. П. Биологическая активность N,O,S-содержащих гетероорганических соединений. Саратов : Изд-во Сарат. ун-та, 2002. 201 с.
4. Сорокин В. В., Кривенько А. П., Виноградова Н. А., Плотников О. П. Синтез и антифаговая активность замещенных N-арилциклогексениламинов // Хим.-фарм. журн. 2001. Т. 35, № 9. С. 24–25.
5. Григорьева Э. А., Кривенько А. П., Сорокин В. В. и др. Реакции замещенных циклогексанолонов с алициклическими и жирноароматическими аминами // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2004. Т. 47, вып. 4. С. 108–111.
6. Поплевина Н. В., Григорьева Э. А., Зинина Е. А., Кривенько А. П. Оксоциклогександикарбоксилаты в реакциях с алифатическими и гетероциклическими аминами // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2010. Т. 53, вып. 5. С. 18–21.
7. Finar I. L. The Structure of 1,5-Diketones // J. Chem. Soc. 1961. № 2. P. 674–679.
8. Субботин В. Е., Сорокин В. В., Голиков А. Г., Кривенько А. П. Синтез и строение ацетилзамещенных циклогексанонкарбоксилатов // Журн. орг. химии. 2010. Т. 45, вып. 4. С. 601–603.

УДК 544.183.7

ВЛИЯНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ГРУПП НА ЭЛЕКТРОНОДОНОРНЫЕ СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ ОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ

М. В. Пожаров, Т. В. Захарова

Саратовский государственный университет
E-mail: PozharovMV@info.sgu.ru

Методами *ab initio* произведен теоретический расчет геометрии и электронной структуры бензолсульфоновой кислоты и ее аминокзамещенных. Оценено влияние положения функциональных групп на электронодонорные свойства кислот.

Ключевые слова: *ab initio* расчеты, базис SBKJC-V3PW87, аминокбензолсульфоновые кислоты, электронодонорные свойства.



The Effect of Substituent Groups on Electron-donor Properties of Several Aromatic Organic Acids

M. V. Pozharov, T. V. Zaharova

Geometry and electron structure of benzenesulphonic and three aminobenzenesulphonic acids were calculated using *ab initio* methods. A correlation between position of functional group and acid's electron donor properties was found.



Key words: *ab initio* computation, SBKJC-B3PW87 basis set, aminobenzenesulphonic acids, electron donor properties.

На сегодняшний день редкоземельные элементы (РЗЭ) и их соединения находят широкое применение в различных отраслях науки и техники, в том числе в производстве металлических стекол [1], в качестве добавок к керамическим материалам [2], в качестве катализаторов нитрования толуола [3]. Однако важнейшей областью применения РЗЭ являются люминофоры. В последнее время синтез и изучение люминесцентных свойств органических соединений РЗЭ становится приоритетной задачей [4–7].

Соединения РЗЭ являются идеальным материалом для люминофоров. Это обусловлено тем, что все атомы РЗЭ обладают $4f$ -орбиталью, электроны которой экранированы лежащей выше по энергии $6s$ -орбиталью, что позволяет им осуществлять энергетические переходы в пределах f -орбитали даже при незначительном возбуждении. Однако в результате таких переходов выделяется довольно незначительное количество энергии для поддержания интенсивной и стабильной люминесценции вещества, поскольку $f-f$ переходы электронов являются запрещенными по четности. Решением данной проблемы является синтез комплекса РЗЭ с электронодонорными лигандами.

В статье [4] отмечается, что в комплексах металлов с органическими лигандами, входящими в состав органической матрицы светоизлучающего устройства, данные переходы оказываются разрешенными в связи с нарушениями симметрии полей лигандов и эффектом вибронного (электронно-колебательного) взаимодействия, что позволяет значительно ослабить правила отбора. В таких системах излучение центрального иона может усиливаться посредством безызлучательного переноса энергии возбуждения от материала органической матрицы к лигандам, а от них к центральному иону.

Примерами подобных лигандов могут выступать как нейтральные органические молекулы, например, 1,10-фенантролин или 2,2'-бипиридил [4,5], так и анионы ароматических кислот [6, 7]. Теоретический анализ электронной структуры подобных молекул может быть применен для априорной оценки возможности их использования в качестве электронодонорных лигандов для комплексов РЗЭ. В данной работе приводится оценка потенциальных электронодонорных свойств некоторых ароматических органических кислот (бензолсульфоновой, 2-аминобензолсульфоновой, 3-аминобензолсульфоновой и 4-аминобензолсульфоновой) на основании данных теоретического расчета их геометрии и электронной структуры.

Методы исследования

Электронная структура и геометрия кислот были рассчитаны с использованием программного комплекса Gamess-Firefly в *ab initio* базе UHF-SBKJC с DFT-потенциалом B3PW87, который, как показали исследования [8], может быть использован для оптимизации структур и последующего изучения молекул, содержащих атомы редкоземельных элементов. Строение рассчитанных молекул представлено на рисунке.

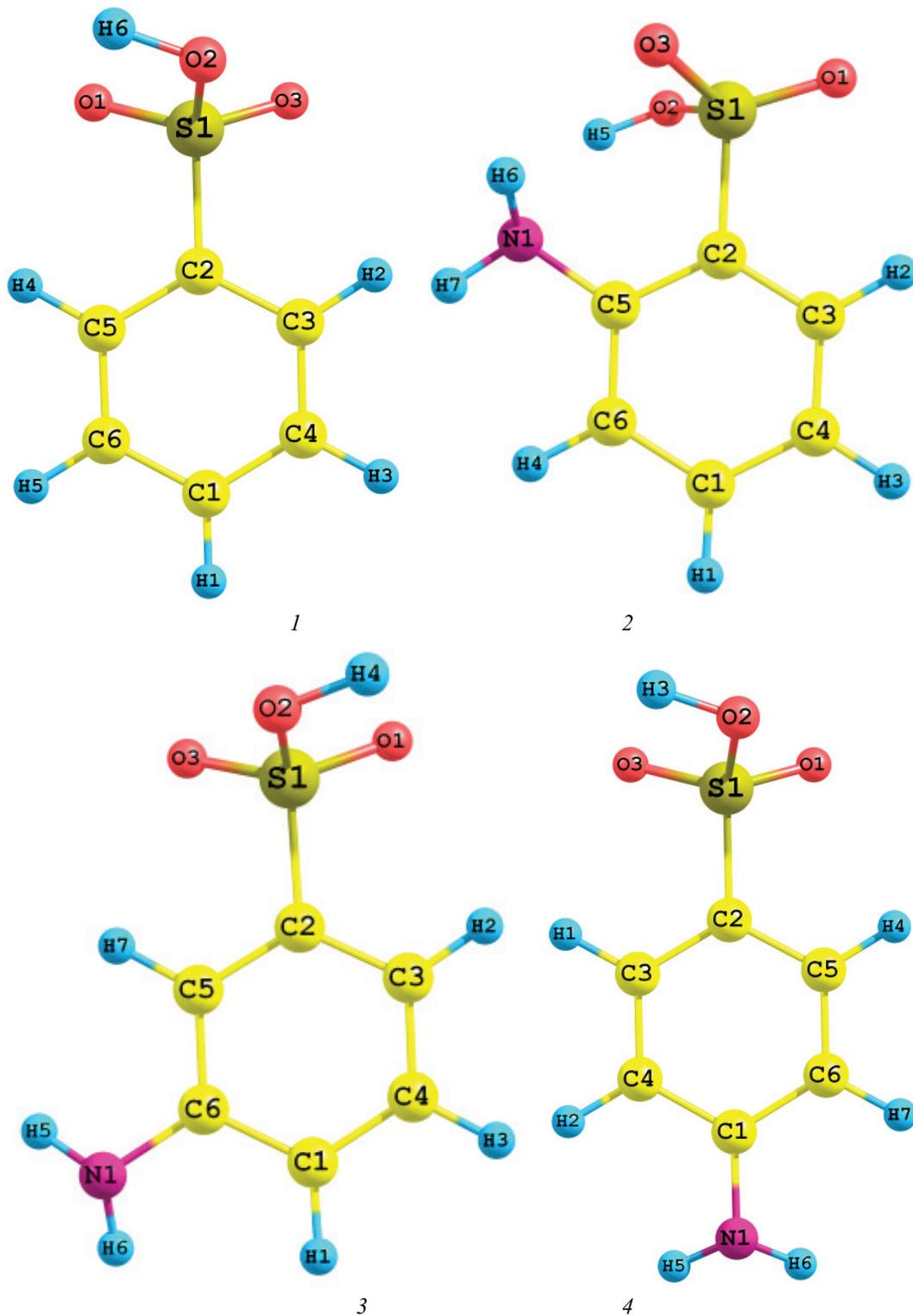
Результаты и их обсуждение

Все исследуемые молекулы имеют неплоское строение, обусловленное тетраэдрическим строением сульфогруппы с атомом серы в центре тетраэдра (торсионные углы $\text{H-O}_2\text{-S}_1\text{-C}_2$ равны $90\text{--}110^\circ$), что хорошо согласуется с известными литературными данными [9]. Длины связей при добавлении аминогруппы к молекуле бензолсульфоновой кислоты меняются незначительно (табл. 1). Следует отметить уменьшение длин связей C-S в ряду бензолсульфоновая кислота – 2-аминобензолсульфоновая кислота – 3-аминобензолсульфоновая кислота – 4-аминобензолсульфоновая кислота.

Таблица 1

Длины некоторых связей в ароматических кислотах, Å

Кислота	C – S	S = O	S – O	C – N	N – H
Бензолсульфоновая	1,794	1,454 1,464	1,645	–	–
2-аминобензолсульфоновая	1,791	1,453 1,467	1,629	1,421	1,027 1,033
3-аминобензолсульфоновая	1,794	1,455 1,463	1,645	1,403	1,025 1,025
4-аминобензолсульфоновая	1,780	1,455 1,465	1,649	1,396	1,024 1,024



Строение молекул исследуемых кислот (1 – бензолсульфовая, 2 – 2-аминобензолсульфовая; 3 – 3-аминобензолсульфовая; 4 – 4-аминобензолсульфовая)

Как видно из табл. 2, молекула бензолсульфоновой кислоты является полярной (ее дипольный момент 4,965Д), причем относительный отрица-

тельный заряд сосредоточен на атомах кислорода сульфогруппы, а относительный положительный заряд – на атоме серы (см. табл. 2).



Таблица 2

Относительные заряды на атомах и дипольный момент ароматических кислот

Кислота	q (N)	q (S)	q(O _S)	μ, Д
Бензолсульфовая	–	0,395	–0,414	4,965
2-аминобензолсульфовая	–0,122	0,342	–0,390	6,552
3-аминобензолсульфовая	–0,058	0,389	–0,413	5,385
4-аминобензолсульфовая	–0,041	0,373	–0,416	6,734

Введение аминогруппы в положение 2 ароматического кольца бензолсульфоновой кислоты приводит к частичному смещению электронной плотности к атому азота, что выражается в уменьшении (по модулю) значения отрицательного заряда на атоме кислорода сульфогруппы и положительного заряда на атоме серы, а также к увеличению полярности молекулы (о чем свидетельствует увеличение величины дипольного момента).

В результате же присоединения аминогруппы в положение 3 ароматического кольца бензолсульфоновой кислоты также происходит увеличение дипольного момента молекулы, однако в меньшей степени, чем в случае 2-аминобензолсульфоновой кислоты. Более того, присоединение аминогруппы в данном случае не приводит к существенным изменениям распределения электронной плотности в молекуле (см. табл. 2).

В случае присоединения аминогруппы в положение 4 ароматического кольца бензолсульфоновой кислоты образуется цепь сопряжения между аминогруппой и сульфогруппой, о чем свидетельствуют малая величина отрицательного заряда на атоме азота, уменьшение относительного положительного заряда на атоме серы и увеличение дипольного момента молекулы по сравнению с 3-аминобензолсульфоновой кислотой.

Вышеприведенные данные показывают, что несмотря на то что введение аминогруппы в молекулу бензолсульфоновой кислоты во всех трех случаях приводило к увеличению дипольного момента, потенциальная применимость данных кислот в качестве электронодонорных лигандов зависит от положения функциональной группы. В данном случае электронодонорные свойства убывают в ряду 4-аминобензолсульфовая кислота – 2-аминобензолсульфовая кислота – 3-аминобензолсульфовая кислота.

Произведен расчет электронной структуры и геометрии молекул ароматических кислот, анионы которых могут быть использованы в качестве

электронодонорных лигандов. Согласно данным расчета, наилучшими электронодонорными свойствами среди исследуемых соединений должен обладать анион 4-аминобензолсульфоновой кислоты, в пользу чего свидетельствует максимальное значение дипольного момента, сильный отрицательный заряд на атоме кислорода сульфогруппы, а также наличие дополнительного поставщика электронов – атома кислорода карбоксильной группы. Также хорошими электронодонорными свойствами, согласно данным расчета, должна обладать 2-аминобензолсульфовая кислота.

Авторы выражают благодарность С. П. Муштаковой за ценные советы и замечания.

Список литературы

1. Yu H. B., Yu P., Bai H. Y. Lutetium and thulium based rare earth bulk metallic glasses // J. of Non-Crystalline Solids. 2008. Iss. 354. P. 4539–4542.
2. Qiu Guanming, Li Xikun, Qiu Tai et al. Application of Rare Earths in Advanced Ceramic Materials // J. of rare earths. 2007. Vol. 25. P. 281.
3. Parac-Vogt T. N., Deleersnyder K., Binnemans K. Lanthanide(III) complexes of aromatic sulfonic acids as catalysts for the nitration of toluene // J. of Alloys and Compounds. 2004. Vol. 374, iss. 1–2. P. 46–49.
4. Freidzon A. Ya., Scherbinin A. V., Bagaturyants A. A., Alfimov M. V. Ab Initio Study of Phosphorescent Emitters Based on Rare-Earth Complexes with Organic Ligands for Organic Electroluminescent Devices // J. of Physical Chemistry. A. 2011. Vol. 115, iss. 8. P. 4565–4573.
5. Hao Liang, Fang Xie Optical investigation of Sm(III)-β-diketonate complexes with different neutral ligands // Spectrochimica Acta Part A : Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 2009. Vol. 73, iss. 2. P. 309–312.
6. Tsaryuk V., Zhuravlev K., Zolin V. et al. Regulation of excitation and luminescence efficiencies of europium and terbium benzoates and 8-oxyquinolates by modification of ligands // J. of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry. 2006. Vol. 177, iss. 2–3. P. 314–323.
7. Juan-Fen Wang, Fan-Tao Meng, Su-Ling Xu et al. Preparation, luminescence and thermal properties of lan-



- thanide complexes with 2-chloro-4-fluorobenzoic acid // *Thermochimica Acta*. 2011. Vol. 521, iss. 1–2. P. 2–9.
8. Rogachev A. Yu., Kuz'mina N. P., Nemukhin A. V. et al. Mixed-ligand complexes based on asymmetric gadolinium β -diketonates: Synthesis, crystal structure and theoretical modeling // *Rus. J. of Inorganic Chemistry*. 2007. T. 52, № 9. P. 1365–1377.
9. Колесник Ю. А., Козлов В. В. Структура органических кислородных соединений серы // *Успехи химии*. 1968. Т. 37, № 7. С. 1192–1217.

УДК 544.032.7:542.05:546.14/15

ПОЛУЧЕНИЕ КОНЦЕНТРАТОВ ИОДА И БРОМА ИЗ ПРИРОДНЫХ МИНЕРАЛЬНЫХ ИСТОЧНИКОВ

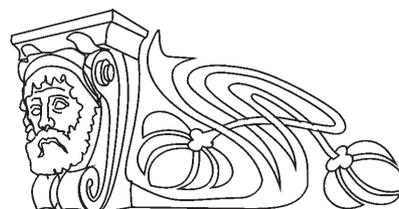
А. Г. Демахин¹, С. В. Акчурин², С. П. Муштакова³

¹ФБУ «ГосНИИЭНП», Саратов

²НИТЦ «Экохим», Саратов

³Институт химии Саратовского государственного университета

E-mail: akchurin.serzh@yandex.ru



Решена задача получения концентратов иода и брома из природных минеральных источников путем применения мобильных передвигаемых комплексов, в основе работы которых лежат новые технические решения по экстракции галогенид-ионов. Указанный путь позволяет реализовать процесс получения иода и брома без строительства специализированных предприятий.

Ключевые слова: иод, бром, природные рассолы, ионный обмен, тетраалкиламмонийные соединения, экстракция, органический растворитель, концентрат галогена.

Receiving of the Concentrate of the Iodine and Bromine from Different Mineral Sources

A. G. Demakhin, S. V. Akchurin, S. P. Mushtakova

Solved the problem of obtaining concentrates iodine and bromine from natural mineral sources by using mobile systems based on new technical solutions for the extraction of halide ions. This way allows implementing the process of obtaining iodine and bromine without the construction of specialized plants.

Key words: iodine, bromine, natural brine, ion exchange, quaternary ammonium compounds, extraction, organic solvent, concentrates of halogen.

Бром и иод, преимущественно в виде соединений, находят весьма разнообразное применение в различных областях промышленности. Несмотря на то что по сравнению с основными продуктами химической отрасли их выпуск невелик (мировое производство брома равно, примерно, 570 000 т/год, а иода – 25 000 т/год), указанные галогены и их производные имеют особое значение для народного хозяйства и удовлетворения потребностей людей, во многих случаях являясь незаменимыми и дефицитными.

Основным сырьем для получения этих элементов на территории России и ближнего зарубе-

жья являются пластовые воды, сопутствующие добыче углеводородного сырья, среднее содержание брома в которых составляет от 200 до 300 мг/л, а иода – около 20–30 мг/л.

Существенным преимуществом использования пластовых вод является отсутствие проблем обезвреживания и захоронения отработанных растворов. После извлечения ценных компонентов рассолы могут быть закачаны обратно в пласт для поддержания пластового давления без их специальной очистки, не создавая тем самым угрозы окружающей среде.

Длительный период промышленного производства указанных неметаллов привел к тому, что технологии, лежащие в основе их получения, уже мало трансформируются. Практически в мире проводится только адаптация отдельных новых технических решений к тому или иному виду сырья, а основные операции:

- нейтрализация рассолов и их подкисление;
- окисление в них галогенид-ионов до молекулярных галогенов;

- переработка бромных и иодных концентратов

не претерпевают каких-либо принципиальных изменений.

Между тем по-прежнему актуальными остаются проблемы снижения себестоимости добываемой продукции, особенно иода, находящегося в сырьевых источниках в весьма низких концентрациях.

Связано это с использованием на стадии подкисления рассолов больших количеств минеральных кислот. Дело в том, что, к примеру, 1 кг иода извлекается из 50–60 т воды, на что необхо-