СОДЕРЖАНИЕ

Том 91, номер 3, 2021

Каталитическое N-алкилирование анилинов	221
	331
Синтез новых 1 <i>Н</i> -пирроло[3,4- <i>с</i>]пиридин-1,3(2 <i>H</i>)-дионов С. В. Ключко, С. А. Чумаченко, О. В. Шаблыкин, В. С. Броварец	376
Синтез и строение (2 <i>E</i>)-3-арил(гетарил)-2-[5-бром-4-арил(гетарил)-1,3-тиазол-2-ил]акрилонитрилов <i>Н. А. Пахолка, В. Л. Абраменко, В. В. Доценко, Н. А. Аксенов,</i> <i>И. В. Аксенова, С. Г. Кривоколыско</i>	386
Окисление 5-гидрокси-6-метилурацила в щелочных водных растворах С. Ф. Петрова, Т. Р. Нугуманов, А. В. Антипин, Н. Н. Кабальнова, Ю. И. Муринов, С. П. Иванов	400
Механизм дегидрогалогенирования 2,2-ди(4-хлорфенил)-1,1,1-трихлорэтана в среде NaOH–диметилформамид: квантово-химический подход Е. А. Гузов, М. Б. Кужин, М. П. Копыткова, С. Г. Сибриков, В. Н. Казин	405
Соли мочевины с 1-гидроксиэтилидендифосфоновой кислотой С. Ю. Паньшина, А. А. Бакибаев, В. С Мальков, С. И. Белых, К. Б. Жуманов, С. И. Горбин, Н. В. Понарин, О. А. Котельников	412
Экстракция редкоземельных элементов(III) смесями новых тридентатных карбамоилметилфосфиноксидов и 1-фенил-3-метил-4-бензоил-5-пиразолона из солянокислых растворов <i>А. Н. Туранов, В. К. Карандашев, В. А. Хвостиков,</i> <i>О. И. Артюшин, Н. А. Бондаренко</i>	417
Квантово-химическая модель кластера минимального размера в ксенотиме С. Г. Семенов, М. В. Макарова, М. Е. Бедрина, А. В. Титов	425
Циклометаллированные комплексы платины(II) с нитрильными и изоцианидными лигандами: синтез, структура и фотофизические свойства <i>С. А. Каткова, И. И. Елисеев, А. С. Михердов, Э. В. Соколова,</i> <i>Г. Л. Старова, М. А. Кинжалов</i>	430
Механохимический синтез катализатора гидрирования из оксида никеля и силикагеля <i>А. В. Афинеевский, Д. А. Прозоров, К. А. Никитин,</i> <i>Т. Ю. Осадчая, А. Ю. Меледин</i>	439
Компьютерный анализ устойчивости криптатов М[222] ⁺ катионов щелочных металлов в разных растворителях <i>Н. В. Бондарев</i>	449
Структура ближнего окружения ионов металлов второй группы Периодической системы элементов в кислородсодержащих растворителях <i>П. Р. Смирнов</i>	474
Синтез, строение и свойства полиураната цезия [Cs ₂ (H ₂ O) ₃][(UO ₂) ₆ O ₃ (OH) ₈]·2H ₂ O O. B. Нипрук, К. А. Клиньшова, Г. Н. Черноруков, M. O. Бахметьев, М. Д. Назмутдинов	487

ОБЗОРНАЯ СТАТЬЯ

УДК 547.551

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ N-АЛКИЛИРОВАНИЕ АНИЛИНОВ

© 2021 г. А. Р. Байгузина*, Р. И. Хуснутдинов

Институт нефтехимии и катализа Российской академии наук, пр. Октября 141, Уфа, 450075 Россия *e-mail: Bayguzina2014@gmail.com

> Поступило в Редакцию 9 декабря 2020 г. После доработки 9 февраля 2021 г. Принято к печати 15 февраля 2021 г.

В обзоре систематизированы и обобщены литературные данные о современных методах N-алкилирования анилинов с использованием металлокомплексных и гетерогенных катализаторов на основе палладия, платины, родия, никеля, железа, меди, золота, нанесенных на носители, а также цеолитов, оксидов титана, железа, меди и алюминия. Рассмотрены реакции N-алкилирования анилинов алкилгалогенидами, спиртами, диметилкарбонатом, альдегидами, а также с помощью CO₂/H₂ и алкилирование альтернативными реагентами.

Ключевые слова: анилин, N-метиланилин, N-алкилирование, гомогенные и гетерогенные катализаторы

DOI: 10.31857/S0044460X2103001X

1. Введение	331
2. N-Алкилирование анилинов алкилгалогенидами	332
3. Алкилирование анилинов спиртами	333
4. N-Метилирование анилинов диметилкарбонатом	356
5. Восстановительное N-метилирование анилинов с помощью формальдегида	359
6. N-Метилирование анилинов с помощью CO ₂ /H	361
7. Необычные реакции N-алкилирования анилинов	364
8. Заключение	369

1. ВВЕДЕНИЕ

Ароматические амины являются важным классом органических соединений, которые находят широкое применение в различных отраслях промышленности при производстве медицинских препаратов, красителей, взрывчатых веществ, реактивных и ракетных топлив и стабилизаторов, фотоматериалов и др. В нефтеперерабатывающей промышленности ароматические амины используются в производстве беззольных антиокислительных и антидетонационных добавок и присадок к топливам, маслам, полимерам и латексам. Из ароматических аминов наибольший интерес для производства автобензина представляет N-метиланилин, как антидетонационная добавка. Кроме того, N-метиланилин используется в качестве сырья для синтеза красителей, полимеров, гербицидов, в качестве растворителя, медицинских препаратов, стабилизаторов пироксилиновых порохов. Нитрованием N-метиланилина нитрующей смесью получают тетрил – бризантное взрывчатое вещество для капсюлей-детонаторов и промежуточных детонаторов.

N,N-Диметиланилин находит применение в промышленности при производстве полиэфирных смол, получении красителей (малахитовый зеле-



цеолит, общий выход (%), соотношение моно-/ди-: NaY, 15%, 24:1; KY, 79%, 19:1; CsY, 3.6%, 100:1; NaX, 25%, 4.9:1; KX, 14%, 5.2:1.

ный, метиленовый голубой), взрывчатых веществ и в органическом синтезе [1]. Ценными промежуточными продуктами являются и другие N-алкилзамещенные анилины, которые находят применение в производстве пластиков, взрывчатых веществ, фотореактивов, пестицидов, стабилизаторов, красителей, лекарственных препаратов, полимеров, растворителей [2–4].

Учитывая важное практическое значение N-моно- и N,N-диалкиланилинов, разработка высокоэффективных методов их синтеза с использованием катализаторов является актуальной задачей современной органической химии. Достижения и успехи в N-алкилировании анилинов частично освещены в монографиях и обзорах [4-23]. Как показывает анализ литературы, количество работ по N-алкилированию анилинов с использованием гетерогенных и металлокомплексных катализаторов расширяется с каждым годом, что и побудило нас попытаться обобщить данные о новых достижениях в этой области. Привлечение металлокомплексных катализаторов и их импрегнированных форм обусловлено тем, что с их помощью решаются задачи снижения температуры вплоть до комнатной, вовлечения в реакцию функционально замещенных анилинов и спиртов сложного строения и увеличения селективности процесса по моно- и диалкиланилинам. Это особенно важно для N-метил- и N,N-диметиланилинов, которые имеют близкие температуры кипения (195.6 и 194°С), и выделение их в индивидуальном виде из смеси очень затруднительно.

В обзоре рассмотрены последние достижения по использованию цеолитов различных марок, Al₂O₃ и комплексов Pd, Ru, Ir, Mn, Fe, Co, Ni и Cu в N-алкилировании анилинов с обсуждением механизмов реакции.

Алкилирование является одной из важнейших реакций, которая широко используется в промыш-

ленности для производства широкого спектра химических веществ [24, 25]. N-Алкилирование (метилирование) ароматических аминов является сложным процессом с каталитической точки зрения, так как ароматические амины значительно менее активно, чем алифатические амины, вступают в реакцию N-алкилирования [26].

Согласно литературным данным, методы получения N-алкилзамещенных анилинов можно условно разделить на шесть групп: N-алкилирование анилинов алкилгалогенидами, спиртами, диметилкарбонатом, восстановительное N-метилирование анилинов с помощью формальдегида, CO₂/H₂ и необычные реакции N-алкилирования анилинов под действием гетерогенных и гомогенных металлокомплексных катализаторов.

2. N-АЛКИЛИРОВАНИЕ АНИЛИНОВ АЛКИЛГАЛОГЕНИДАМИ

Эффективными катализаторами избирательного моно-N-алкилирования первичных ароматических аминов алкилгалогенидами являются цеолиты X и Y (схема 1) [27–30].

N-Алкилирование анилина алкилгалогенидами RX (R = Me, Et, Bn; X = Cl, Br, I) в ацетонитриле осуществлено в работе [31]. Катализатором служил цеолит Celite, промотированный с помощью CsF.

Цеолиты КХ и NaY катализируют N-алкилирование анилина с помощью BuI (схема 2) [28]. Реакция протекает при кипячении в бензоле в течение 14 ч. Выход смеси моно- и дибутиланилинов составляет 58–67% в зависимости от природы цеолита.

В работе [32] описано селективное N-алкилирование анилина бензил- и аллилбромидами под действием катализатора Al₂O₃-K₂O (приготовлен смешением Al₂O₃ с KNO₃) в ацетонитриле при

Схема 2.

PhNH₂ + *n*-BuI $\xrightarrow{\text{катализатор}}$ PhNHBu + PhNBu₂ PhH, кипячение, 14 ч моно- ди-

катализатор, выход (%), соотношение моно-/ди-: КХ, 67%, 97:1; NaY, 58%, 120:1.

Схема 3.







30°С. Выходы N,N-дибензил- и N,N-диаллиланилинов составили 72 (за 7 ч) и 85% (за 1 ч) соответственно. Катализатор сохраняет высокую активность при повторном использовании.

Магний-алюминиевые гидротальциты (HT5, Mg/A1 = 53) способствуют двукратному N-алкилированию анилина и его производных аллилбромидом в водном этаноле в мягких условиях (схема 3). Гидротальциты можно легко регенерировать и использовать повторно [33].

Как известно, связь С–галоген в арилгалогенидах является более прочной, чем в алкилгалогенидах. Примеры использования цеолитов для N-арилирования анилинов с помощью ArX немногочисленны. Указанная проблема решена с использованием металлокомплексных катализаторов. Так, воздухо- и влагостойкие комплексы Ni(II)-(σ-арил) [Ni]-1, стабилизированные N-гетероциклическими карбеновыми лигандами L-1, использованы для алкилирования анилинов арилхлоридами в мягких условиях (схема 4) [34].

ЖУРНАЛ ОБЩЕЙ ХИМИИ том 91 № 3 2021

Комплекс родия $Rh(cod)BF_4$ [**Rh**]-1 в сочетании с N-гетероциклическим карбеновым лигандом L-2 проявил высокую каталитическую активность в N-арилировании замещенных анилинов бромбензолом (схема 5) [35].

Каталитическая система CuI–пролинамид L-3 использована для N-арилирования алифатических и ароматических аминов арилгалогенидами в водных средах. Реакция проходит в мягких условиях на воздухе с участием широкого круга функционально замещенных анилинов (схема 6) [36].

3. N-АЛКИЛИРОВАНИЕ АНИЛИНОВ СПИРТАМИ

Более удобными алкилирующими агентами, чем алкилгалогениды, являются спирты, так как они дешевле и менее токсичны. При алкилировании аминов с их участием не образуются соли, утилизация которых может быть проблематичной. Побочным продуктом при алкилировании аминов спиртами является вода. На N-алкилировании

ArNH₂ + PhBr
$$2 \text{ MOR} \text{Rh}(\text{cod})\text{BF}_{4}$$
 [Rh]-1, 4 MOR M L-2
ArNHPh $2 \text{ SKB. Bu'ONa, DME, 80^{\circ}\text{C}, 12 \text{ M}}$ ArNHPh L-2
L-2

Ar = 4-ClC₆H₄ (81%), 4-MeOC₆H₄ (51%); cod = 1,5-циклооктадиен, DME = 1,2-диметоксиэтан.

Схема 6.



 $Ar^{1} = Ph, 4-MeOC_{6}H_{4}, 4-NO_{2}C_{6}H_{4}, 2-MeO-4-MeC_{6}H_{3}; X = I,$ $Ar^{2} = Ph, 4-MeOC_{6}H_{4}, 2-HO_{2}CC_{6}H_{4}, 4-NO_{2}C_{6}H_{4}$ (75–78%); $X = Br, Ar^{2} = 2-MeC_{6}H_{4}$ (70%).

Схема 7.
PhNH₂ + MeOH
$$(Cu], H_2$$
 PhNHMe
 $180-250^{\circ}C, 1.0 \text{ MIa}$ PhNHMe
 $CH_3OH = CH_2O + H_2$
 $CH_2O + C_6H_5NH_2 = PhN=CH_2 + H_2O$
PhN=CH_2 + H_2 = PhNHCH₃
PhNHCH₃ + CH₃OH = PhNH(CH₃)₂ + H₂O

метанолом основано производство метиламинов из аммиака и метанола. Таким способом в мире производится ~500 000 тонн/год метиламина, диметиламина и триметиламина. Реакция слабо избирательная, требующая разделения указанных трех продуктов. Еще один класс N-алкилирующих агентов, не содержащих галоген, – это эпоксиды. В частности, эпоксид этилена используется при производстве этаноламинов.

Успехи по N-алкилированию анилина спиртами с помощью твердых кислотных катализаторов, такими как цеолиты, оксиды металлов и их модифицированных форм обсуждаются подробно в обзоре [37]. Природа, элементный состав и структурные особенности указанных катализаторов, действительно, играют важную роль в управлении конверсией исходных субстратов и селективностью реакции N-алкилирования анилинов спиртами [37, 38].

Cl

Основным промышленным способом получения N-метиланилина является парофазное каталитическое алкилирование анилина метанолом в присутствии медьсодержащего гидрирующего-дегидрирующего катализатора в атмосфере водорода. В Российской Федерации данный процесс реализован в 1996 г. в ОАО «Волжский оргсинтез» (г. Волжский). Механизм процесса может быть представлен схемой 7.

Недостатком этого способа является низкая селективность по N-метиланилину (обычно ниже 90%), кроме того, используемые катализаторы



быстро теряют активность и требуется их частая регенерация. В качестве побочного продукта образуется N,N-диметиланилин 2–3% [39].

В работе [40] для проведения N-метилирования анилина метанолом использованы мезопористые молекулярные сита Al-MCM-41 с модулем Si/Al от 15 до 40. Реакция проходит неселективно с образованием смеси N-метиланилина и N,N-диметиланилина в соотношении (3–4):1.

В работе [41] для N-метилирования аминов, в частности анилина, использовали Al_2O_3 -морденит в качестве катализатора. Процесс проводили в реакторе с неподвижным слоем катализатора при 270°С, 10 бар и соотношении метанол:амин = 4:1. В этих условиях селективность реакции по N,N-диметиланилину составила 57% при конверсии анилина 64%.

На схеме 8 приведен вероятный механизм реакции. По мнению авторов [41], процесс начинается с координации метанола на кислотном центре цеолита (стадия 1), затем метильной группы на атоме кислорода (стадия 2). После стадии 3 образуется шестичленное переходное состояние, благоприятное для выделения воды (стадия 4) за счет протона цеолита и ОН[–]-группы от метанола. На стадии 5 анилин атакует метильную группу с формированием нового шестичленного комплекса. Последний распадается (стадия 7) с выделением целевого N-метиланилина и протонированной формы цеолита, который продолжает цикл. По аналогичной схеме происходит образование N,N-диметиланилина.

Авторами работы [42] осуществлен синтез N,N-диметиланилина взаимодействием анилина с метанолом (1:3) под действием цеолита типа X (RHO-цеолит) и L (цеолит S,K-LTL) при 400°C. Выход N,N-диметиланилина составил 95%.

N-Алкилирование анилина метанолом катализирует γ-оксид алюминия [43]. Селективность реакции зависит от температуры: ее повышение

БАЙГУЗИНА, ХУСНУТДИНОВ

Схема 9.

PhNH ₂ + MeOH $\xrightarrow{\gamma - Al_2O_3}$ 1:3	PhNHMe +	PhNMe ₂
200°С конверсия 45%	90%	10%
320°С конверсия 99.5%	5%	85%

Схема 10.

 RC₆H₄NH₂ + MeOH
 1 мол% Pt/C
 RC₆H₄NHMe

 0.1 экв. NaOH, 140°C,15 ч
 81-92%

 $R = H, 4-Me, 4-Bu^{t}, 4-MeO, 4-F, 4-Cl.$

способствует образованию N,N-диметиланилина (схема 9).

В работе [44] N-метилирование анилина метанолом в газовой фазе в присутствии γ -Al₂O₃ осуществлено при температуре 300–400°С.

Жидкофазное N-метилирование анилина метанолом обычно проводят в присутствии минеральных кислот, из которых чаще всего используют серную и соляную. Реакцию проводят в автоклавах под давлением свыше 3 МПа и при температуре 180–220°С [45, 46].

В литературе имеются сведения об использовании в процессах алкилирования анилина и его производных спиртами большого семейства гетерогенных катализаторов на основе переходных металлов: платины Pt/C [47]; палладия Pd/C [48], Pd/TiO₂ [49, 50], PdZn/Al₂O₃ [51], Pd/AlO(OH) [52], Pd/Fe₂O₃ [53]; никеля NiO/θ-Al₂O₃ [54], Ni/γ-Al₂O₃ [54], NiCuFeOx [55], Ni@ [56]; железа Fe₃O₄ [57], Fe_3O_4/FeO [58], $Fe(ClO_4)_3/SiO_2$ [59]; cepeopa Ag/ Al₂O₃ [60], Ag/Al₂O₃-Ga₂O₃ [61], Ag₆Mo₁₀O₃₃ [62], Ag/Al₂O₃-FeCl₃·6H₂O [63], Ag/GO (оксид графена) [64]; золота Au/TiO₂ [65-67] и меди Cu/SiO₂ [68], CuO-Cr₂O₃-Al₂O₃ [39], CuO-ZnO-Al₂O₃-CaO [69], Cu-Mo/TiO₂ [70], Cu_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄ [71], гидротальцита (CuAl-HT) [72], Cu(OH)₂-Al(OH)₃ [73] (см. таблицу). Перечень использованных переходных металлов неслучаен, все они обладают дегидрирующими и гидрирующими свойствами и можно предположить, что ключевой стадией процесса является дегидрирование спирта с образованием альдегида. Активным катализатором метилирования анилинов с помощью метанола является платина на угле. Так, в работе [47] осуществлено селективное N-монометилирование анилина и замещенных анилинов метанолом с использованием наночастиц Pt, нанесенных на активированный уголь (Pt/C) в присутствии основания NaOH. Выходы соответствующих N-метиланилинов составляют 81–92% (схема 10). Катализатор Pt/C сохраняет высокую селективность при повторном использовании.

Предложен вероятный механизм реакции, который приведен на схеме 11. Вначале метанол дегидрируется с выделением формальдегида и двух атомов водорода, закрепленных на поверхности Рt. Для успешного протекания реакции необходимо присутствие промотора - NaOH, который способствует дегидрированию метанола через депротонирование. В ряде работ в качестве основания вместо NaOH использованы NaOMe, Bu^tOK, NaHCO₃, K₃PO₄, Cs₂CO₃. На следующей стадии СН₂О реагирует с амином, давая имин (стадия 2). На конечной стадии происходит гидрирование имина 1 с образованием N-метиланилина. Как известно, конденсация формальдегида с первичными аминами с образованием имина 1 протекает легко. Кинетические результаты в сочетании с расчетами методом теории функционала плотности (DFT) свидетельствуют о том, что высокая эффективность Pt/C обусловлена умеренной прочностью связи металл-водород Pt [47].

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ N-АЛКИЛИРОВАНИЕ АНИЛИНОВ

NT A					~	
N = 7		OTHTITICD	CHUMTOMIA	поп	TALLOTDIACM	LATA TRADTONOD
1 N = /	1. INVIJIVIUODATIVO	апилипор		11()/1		καταπηρατύμυσ
					M ++++++++++++++++++++++++++++++++++++	

Анилин XC ₆ H ₅ NH ₂ , где X	Спирт ROH	Катализатор	<i>T</i> , °C	Время, ч	Основание	Дополнительные условия	XC ₆ H ₄ NHR или XC ₆ H ₄ NR ₂ (выход, %)	Литературная ссылка
Н	MeOH	Pd/C	150	12	NaOMe	-	C_6H_5NHMe (92)	[74]
4-Me	« «	« «	<i>««</i>	« «	<i>««</i>	_	$4-\text{MeC}_6\text{H}_4\text{NHMe}$ (91)	« «
3-Me	« «	« «	<i>««</i>	« «	<i>« «</i>	_	$3-\text{MeC}_6\text{H}_4\text{NHMe}$ (90)	« «
2-Me	« «	« «	<i>««</i>	16	<i>« «</i>	_	$2-MeC_6H_4NHMe$ (90)	« «
4-Et	« «	« «	<i>««</i>	12	<i>««</i>	_	$4-\text{EtC}_6\text{H}_4\text{NHMe}$ (90)	« «
$4-\Pr^i$	<i></i>		<i>««</i>	<i>« «</i>	<i>««</i>	_	$4-Pr^{i}C_{6}H_{4}NHMe$ (91)	« «
$2-Pr^i$			<i>««</i>	18	<i>««</i>	_	$2-Pr^{i}C_{6}H_{4}NHMe$ (91)	« «
4-MeO		« «	<i></i>	<i></i>	« «	_	4-MeOC ₆ H ₄ NHMe	« «
							(92)	
2-MeO	« «	« «	<i>«</i> «	« «	« «	_	2-MeOC ₆ H ₄ NHMe (92)	« «
4-F			<i>««</i>	12	<i>««</i>	_	$4-FC_6H_4NHMe$ (84)	« «
4-C1	<i></i>		<i>««</i>	<i>« «</i>	« «	_	$4-ClC_6H_4$ NHMe (70)	« «
4-Br	<i></i>	<i>« «</i>		<i></i>	<i>««</i>	_	$4-BrC_6H_4NHMe$ (58)	<i>««</i>
Н	<i>« «</i>	Pd/C	130	<i></i>	t-BuOK	_	C_6H_5 NHMe (95)	[75]
4-MeO	<i></i>	« «		<i></i>	<i>««</i>	_	4-MeOC ₆ H ₄ NHMe	
							(96)	
4-Me	<i></i>	<i>« «</i>		<i></i>	<i>««</i>	_	$4-\text{MeC}_6\text{H}_4\text{NHMe}$ (98)	<i>««</i>
Н	BnOH	Pd/C	reflux	24	HCO ₂ Na	_	C_6H_5NHBn (74)	[48]
4-MeO	<i>« «</i>	« «		<i></i>	« «	_	$4-MeOC_6H_5NHBn$ (88)	« «
Н	MeOH	« «	<i></i>	<i></i>	<i>««</i>	_	C_6H_5NHMe (63)	« «
** **	Pr ⁿ OH	« «		<i></i>	<i>««</i>	_	$C_6H_5NHPr^n$ (67)	<i>««</i>
« «	BnOH	PdZn/Al ₂ O ₃	110	0.5	-	1 атм. Ar	$C_{6}H_{5}NHBn$ (99)	[51]
« «	СуОН	« «		8			C_6H_5NHCy (84)	« «
« «	Oct ⁿ OH	« «		6	<i>««</i>	« «	C_6H_5 NHOct (91)	« «
« «	BnOH	Pd/AlO(OH)	90	20		1 атм. Н ₂	C_6H_5 NHBn (84)	[52]
« «	Oct ⁿ OH	Pd/Fe ₂ O ₃	150	24			C ₆ H ₅ NHOct (86)	[53]
« «		« «	170	18	<i>««</i>	_	$C_{6}H_{5}NOct_{2}$ (95)	« «
« «	EtOH	Pd/TiO ₂	25	3		УФ облучение	C_6H_5 NHEt (95)	[50]
« «	Bu ⁿ OH	« « ²	<i></i>	4	« «	« «	C_6H_5 NHBu (91)	« «
« «	BnOH	« «		6	<i>««</i>		C_6H_5 NHBn (92)	« «
3-Me		« «		12			$3-MeC_6H_4NHBn (97)$	« «
4-Me		« «		14	<i>««</i>	« «	$4-\text{MeC}_{6}\text{H}_{4}\text{NHBn}$ (82)	« «
4-C1		« «		12			$4-ClC_6H_4NHBn$ (82)	« «
2-C1		« «				« «	$2-ClC_6H_4NHBn$ (95)	
4-MeO		« «		16		« «	$4-\text{MeOC}_6\text{H}_4\text{NHBn}$ (82)	<i></i>
3-MeO		« «		12		« «	$3-\text{MeOC}_6\text{H}_4\text{NHBn}$ (96)	
Н	MeOH	Pt/C	140	15	NaOH	_	$C_{c}H_{5}NHMe$ (92)	[47]
4-Me		« «	**	« «	**	_	$4-\text{MeC}_{c}\text{H}_{1}\text{NHMe}$ (91)	« «
$4-\mathrm{Bu}^t$	« «	« «	**	« «		_	$4-\text{Bu}^t\text{C}_6\text{H}_4\text{NHMe}$ (90)	« «
4-MeO	« «	« «	« «	« «		_	$4-\text{MeOC}_{6}\text{H}_{4}\text{NHBn}$ (96)	« «
4-F	« «	« «		« «		_	$4-FC_6H_1NHMe$ (88)	
4-C1	« «			""		_	$4-ClC_{\epsilon}H_{4}NHMe$ (81)	« «

БАЙГУЗИНА, ХУСНУТДИНОВ

(Продолжение)

Анилин XC ₆ H ₅ NH ₂ , где Х	Спирт ROH	Катализатор	T, ℃C	Время, ч	Основание	Дополнительные условия	XC ₆ H ₄ NHR или XC ₆ H ₄ NR ₂ (выход, %)	Литературная ссылка
Н	Oct ⁿ OH	NiO/0-Al ₂ O ₃	144	3	_	_	$C_6H_5NHOct^n$ (99)	[54]
« «	« «	$Ni/\gamma - Al_2O_3$	<i></i>	« «	« «	_	$C_6H_5NHOct^n$ (60)	« «
** **	EtOH	NiO/ θ -Al ₂ O ₃	<i></i>	24	« «	_	C_6H_5 NHEt (87)	« «
« «	BnOH	$NiO/\theta - Al_2O_3$	<i>« «</i>	5	« «	_	C_6H_5NHBn (99)	[54]
« «	СуОН	« «	130	24	« «	_	C ₆ H ₅ NHCy (94)	« «
« «	« «	NiCuFeOx	144	« «	_	Ампула	C ₆ H ₅ NHCy (98)	[55]
« «	BnOH	« «	<i>« «</i>	« «	« «	« «	C_6H_5NHBn (94)	« «
4-Me	MeOH	« «	<i>« «</i>	« «	« «	« «	$4-\text{MeC}_6\text{H}_4\text{NHMe}$ (89)	<i>« «</i>
Н	BnOH	Ni@ ^a	183-	6	_	_	C ₆ H ₅ NHBn (76)	[56]
			184					
« «	Hex ⁿ OH	Ni@ ^a	Reflux	« «	« «	-	$C_6H_5NHHex^n$ (87)	« «
« «	BnOH	Fe ₃ O ₄	90	2	Bu ^t OK	-	C_6H_5NHBn (88)	[57]
4-MeO	« «	« «	<i>«</i> «	« «	« «	-	$4-MeOC_6H_4NHBn$ (84)	« «
Н	« «	Fe ₃ O ₄ /FeO	40	0.5	Bu ^t OK	_	C_6H_5NHBn (95)	[58]
« «	Ph ₂ CHOH	$Fe(ClO_4)_3/SiO_2$	85	6	-	_	$C_6H_5NHCHPh_2$ (92)	[59]
Н	MeOH	CuO–Cr ₂ O ₃ –	240	1.4 ч ⁻¹	« «	В потоке	C ₆ H ₅ NHMe (97%)	[39]
		Al ₂ O ₃						
Н	Bu ⁿ OH	Cu/SiO ₂	280	0.4 ч ⁻¹	« «	« «	$C_{6}H_{5}NHBu^{n}$ (96%)	[68]
Н	EtOH	CuO–ZnO–	230	0.4 г/ ч	« «	В потоке/H ₂	C ₆ H ₅ NHEt (84.5)	[69]
		Al ₂ O ₃ –CaO						
Н	MeOH	Cu–Mo/TiO ₂	25	21	« «	УФ облучение	$C_{6}H_{5}NMe_{2}$ (46)	[70]
Н	« «	$Cu_{0.5}Zn_{05}Fe_2O_4$	300	3.58 ч ⁻¹	« «	В потоке	C_6H_5NHMe (59)	[71]
4-MeO	« «	$Cu_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$	<i>««</i>	« «	« «	« «	$4-\text{MeOC}_6\text{H}_4\text{NHBn}(34)$	« «
Н	BnOH	CuAl-HT ⁶	160	9	K_2CO_3	_	C_6H_5NHBn (91)	[72]
4-MeO	« «	« «	<i>« «</i>	<i>« «</i>	« «	_	$4-MeOC_6H_4NHBn$ (97)	« «
Н	« «	Ag/Al ₂ O ₃	120	1	Cs ₂ CO ₃	_	C_6H_5NHBn (99)	[60]
** **	« «	Ag/Al ₂ O ₃ -	110	26	NaH	_	C_6H_5NHBn (82)	[61]
		Ga ₂ O ₃						
« «	Dec ⁿ OH	Ag ₆ Mo ₁₀ O ₃₃	160	20	Bu ^t OK	_	$C_6H_5NHDec^n$ (84)	[62]
« «	BnOH	« «	<i>««</i>	12	« «	_	C_6H_5NHBn (93)	« «
** **	« «	Ag/GO ^B	100	12	Cs ₂ CO ₃	_	C_6H_5NHBn (99)	[64]
** **	« «	Ag/Al ₂ O ₃ -	144	24	_	_	C_6H_5NHBn (94)	[63]
		FeCl ₃ ·6H ₂ O						
« «	« «	Au/TiO ₂	110	14	—	5 атм. N ₂	C_6H_5NHBn (92)	[67]
« «	MeOH	« «	20	4	-	УФ облучение	$C_{6}H_{5}NMe_{2}(61)$	[66]
« «	EtOH	« «	<i>««</i>	<i>« «</i>	« «	« «	C_6H_5NHEt (74)	« «
** **	Pr ⁿ OH	« «	<i>««</i>	« «	« «	« «	$C_6H_5NHPr^n$ (89)	« «
« «	Bu ⁿ OH	<i>« «</i>	<i>««</i>	« «	« «	** **	$C_6H_5NHBu^n$ (87)	« «

^a Ni@ – наночастицы никеля; ^б CuAl-HT – гидротальцит; ^в GO – оксид графена.



 $R^1 = H$, 3-OMe, 4-OMe, 3-Me, 4-Me, 3-Cl, 4-Cl; $R_2 = Ph$, Me, $Pr_{.}^n$

Катализаторы алкилирования анилинов спиртами на основе переходных металлов имеют перед кислотами и цеолитами три важных преимущества: возможность проведения реакции при более низкой температуре, возможность управления селективностью и толерантность к функциональным группам в молекулах анилинов и спиртов, что позволило вовлечь в реакцию широкий ассортимент субстратов различного строения (см. таблицу). Проблема селективности особенно остра для получения N-метил- и N, N-диметиланилинов, которые имеют близкие температуры кипения: 195.6 и 194°С и их выделение из смеси в индивидуальном виде очень затруднительно.

Катализаторы на основе палладия Pd/C, Pd/AlO(OH), Pd/Zn/Al₂O₃ и Pd/Fe₂O₃ проявляют активность в алкилировании анилинов спиртами

в широком интервале температур 90–170°С (см. таблицу). Так, в присутствии Pd/Fe₂O₃ увеличение температуры до 170°С приводит к двукратному N-алкилированию анилина 1-октанолом и 1-деканолом даже при менее продолжительном нагревании (схема 12) [53].

Известно, что катализатор Pd/TiO₂ при УФ облучении ($\lambda > 300$ нм) способствует N-моноалкилированию анилина и его производных спиртами: этанолом, *н*-бутанолом и бензиловым спиртом в мягких условиях при 25°С [50]. В этих условиях соответствующие N-метиланилины получены с количественным выходом (схема 13). В аналогичных условиях (Pd/TiO₂, *hv*, 15–20 ч) метанол реагирует с анилином, давая N,N-диметиланилин с выходом 81% [49]. Схема 14.



R = Me (соотношение моно-/ди- = 5.5:60.7%), Et (74.4:8.9%), Prⁿ (89.1:2.4%), Buⁿ (87.8:0%), Hexⁿ (52.5:0%).

Схема 15.

$$R^{1} \xrightarrow{\parallel} + R^{2}C_{6}H_{4}CH_{2}OH \xrightarrow{0.04 \text{ r } Fe_{3}O_{4}/FeO} R^{1} \xrightarrow{\parallel} NHCH_{2}C_{6}H_{4}R^{2}$$

R² = H, R¹ = H (95%), 4-MeO (91%), 4-Ac (39%), 3-NO₂ (82%), 4-NO₂ (61%), 4-Br (81%), 4-Cl (69%), 4-F (39%); R¹ = H, R² = 4-Me (91%), 4-MeO (94%), 4-Cl (92%), 4-NO₂ (78%), 2-NO₂ (70%).

Схема 16.

PhNH₂ + ROH $\xrightarrow{\text{Ni@ или Co@}}$ PhNHR + PhNR₂

Ni@: R = Bn (соотношение моно-/ди- = 46.6:44%), Octⁿ (38.5:15.5%), Hexⁿ (87:3.5%); Co@: R = Bn (36:15%).

УФ облучение активирует и золотосодержащий катализатор Au/TiO₂. Фотокаталитическое N-алкилирование анилина алифатическими первичными спиртами в присутствии Au/TiO₂ проходит в мягких условиях (50°C, 4 ч) [66]. В случае метанола основным продуктом реакции является N,N-диметиланилин. Этанол, *н*-пропанол, *н*-бутанол, *н*-гексанол дают моноалкилпроизводные (схема 14).

Весьма активным катализатором N-алкилирования анилинов бензиловым спиртом и его производными являются наночастицы Fe_3O_4 , которые были получены из солей Fe^{2+} и Fe^{3+} под воздействием внешнего магнитного поля (ЭМП). Реакция проходит при 40°С и завершается через 0.5–1 ч (схема 15). Разделение катализатора и продуктов реакции производили с помощью внешнего магнита, извлекая таким образом более 95% катализатора. Катализатор сохраняет свою активность в 4 повторных опытах [58]. Аналогичная реакция анилина с алифатическими спиртами (метанолом и этанолом) протекает с умеренными выходами, 58 и 60% (40°С, 3 ч). Авторами работы [56] осуществлено алкилирование анилина спиртами с использованием в качестве катализатора наночастиц кобальта и никеля с размером менее 20 нм, способных образовывать однородный коллоидный раствор. Установлено, что в ходе реакции образуются как вторичные, так и третичные амины (схема 16). Реакция проходит при повышенной температуре(≥150°С), и поэтому данный способ в лабораторных условиях пригоден лишь для высококипящих спиртов и аминов.

Особое место среди катализаторов N-алкилирования анилинов занимают циклопентадиенкарбонильные комплексы железа (комплексы Кнолкера) [Fe]-1–[Fe]-6, формулы которых приведены на схеме 17 [57, 76–83]. Они принадлежат к уникальному классу комплексов, один из лигандов которых принимает непосредственное участие в каталитическом процессе на стадии переноса водорода, что делает излишним использование дополнительного реагента – оснований, которые путем депротонирования способствуют дегидрированию спиртов с образованием альдегидов. Правда, в отсутствие



 $R^2 = Pent^n$, $R^2 = H$ (90%), 4-MeO (91%), 2-MeO (42%), 2-Me (49%), 4-Me (91%), 4-OH (94%), 2-F (13%), 4-F (77%), 4-Cl (76%), 2-NH₂ (52%), 3-NH₂-4-Me (52%), 3-Me-4-Br (58%), 4-CO₂Me (0%), 4-NO₂ (0%), 4-CN (0%); $R^2 = 4$ -MeO, $R^2 = Oct^n$ (69%), Et (85%), CH₂CH₂Ph (75%), C₂H₄OH (74%), (CH₂)₅CH₂OH (43%), Bn (12%), Prⁱ (12%), Cy (14%). СРМЕ = циклопентилметиловый эфир.

оснований приходится увеличивать расход комплексов [Fe]-1–[Fe]-6 до 10 мол%. При более низких концентрациях [Fe]-1–[Fe]-6 для достижения высоких выходов целевых продуктов используются основания, например CsOH [82], K₂CO₃ [83] или Bu^tOK [57].

Комплексы Кнолкера толерантны по отношению к большинству функциональных групп как в молекулах замещенных анилинов, так и спиртов, что позволяет ввести в реакции больший ассортимент указанных субстратов. Так, в работе [81] осуществлено N-алкилирование анилинов с помощью спиртов, катализируемое комплексом железа [Fe]-3 (схема 18).

На схеме 19 приведен вероятный механизм реакции. Стартовой стадией является атака комплекса [Fe]-3 оксидом триметиламина, приводящая

ЖУРНАЛ ОБЩЕЙ ХИМИИ том 91 № 3 2021

к освобождению вакантного места в комплексе [Fe]-3. На следующей стадии происходит дегидрирование спирта 2 в альдегид 3, а акцептором одного атома водорода служит циклопентадиеноновый лиганд. Далее происходит конденсация альдегида с амином с образованием имина 4. Процесс завершается гидрированием имина. Донором двух атомов водорода служит комплекс [Fe]-7 (схема 19).

Для успешного N-алкилирования анилина и его производных метанолом (схема 20), который дегидрируется с трудом в присутствии комплекса Кнолкера [Fe]-5 требуются особые условия: присутствие основания (CsOH) и водорода. Согласно расчетам DFT, молекулярный водород действует не только как восстановитель, но и как реагент для смещения термодинамического равновесия [82].





Схема 20.



R = H, 4-MeO, 4-Me, 4-Br, 3-Br, 2,5-(CF₃₎₂ (94–99%); R = 4-I, 4-CN (87%).

Схема 21.



 $R^1 = H$, 4-MeO, 2-MeO, 3-MeO, 4-Cl; $R^2 = Me$, Et; $R_3 = Hex^n$, Me, Pr^i , Pr^iCH_2 , Pentⁿ, Ph 4-MeOC₆H₄; $R^2-R^3 = (-CH_2-)$ (CyOH).

Согласно авторам [77], фторид серебра оказывает промотирующее действие по отношению к комплексу Кнолкера [Fe]-3. В присутствии системы [Fe]-3–AgF удалось осуществить N-алкилирование анилина и его производных вторичными спиртами (схема 21).

Присутствие оснований не требуется при использовании в качестве катализатора N-алкилирования гидридного комплекса железа [Fe]-8 (схема 22) [84]. Высокую активность в N-алкилировании анилина и его производных вторичными спиртами проявил перхлорат железа, нанесенный на силикагель Fe(ClO₄)₃/SiO₂ (схема 23) [59].

Согласно работе [85], бромид железа катализирует N-алкилирование анилина бензиловым спиртом в присутствии лиганда – DL-пироглютаминовой кислоты – в среде 1,2,4-триметилбензола (1,2,4-TMB) L-4. Выход N-бензиланилина составил 85% (схема 24).

Схема 22.



Схема 23.



 $R^1 = H$, Br, NO₂, Cl, CN, MeO; $R^2 = H$, NO₂; $R^3 = Me$, Ph; $R_4 = Me$, Ph, 4-ClC₆H₄.

Схема 24.





В работе [86] синтез N-метил- и N,N-диметилзамещенных анилинов осуществлен взаимодействием анилина с метанолом в присутствии катализатора FeCl₃·6H₂O в среде CCl₄. Так, при 140°C через 4 ч (соотношение CCl₄:MeOH = 1:2) продуктами реакции являются N-метил-, N,N-диметиланилины, которые образуются в эквимолярном количестве. Через 8 ч основным продуктом реакции становится N,N-диметиланилин (схема 25). Реакция проходит в отсутствие оснований и при обязательном присутствии CCl₄, поэтому авторы считают, что алкилирующим агентом в исследуемой реакции выступает метилхлорид, образование которого можно представить схемой 26.

В случае 1,4-бутан- и 1,5-пентандиолов реакция также не останавливается на стадии N-алкилирования анилинов, а завершается образованием Nарилпирролидинов и N-арилпиперидинов [87, 88].

БАЙГУЗИНА, ХУСНУТДИНОВ







 $\begin{array}{l} R^{1}=H,\ R^{2}=\ Pr^{n}\ (90\%),\ Pent^{n}\ (82\%),\ C_{21}H_{43}\ (86\%),\ Ph\ (90\%),\ 4-FC_{6}H_{4}\ (84\%),\ 4-ClC_{6}H_{4}\ (72\%),\ 4-BrC_{6}H_{4}\ (53\%),\ 4-MeC_{6}H_{4}\ (94\%),\ 4-MeC_{6}H_{4}\ (94\%),\ 4-MeC_{6}H_{4}\ (94\%),\ 4-MeC_{6}H_{4}\ (88\%),\ 4-MeSC_{6}H_{4}\ (71\%),\ 4-Bu'C_{6}H_{4}\ (93\%);\ R^{2}=Ph,\ R^{1}=\ 4-F\ (86\%),\ 4-Cl\ (69\%),\ 4-Br\ (72\%),\ 4-It\ (76\%),\ 4-Pr^{i}\ (76\%). \end{array}$

Схема 29.



 R^1 = 4-MeO, R^3 = H, R^2 = 4- Me (92%), 4-F (53%), 4-Br (61%), 3-Me (70%), 3-MeO (79%), 2-Me (44%), 2-нафтил (40%), 4-Py (74%), 2-тиенил (50%), 4-бифенил (28%), 4-(4'-MeO₂C-бифенил) (40%), 4-(4'-этинилбифенил) (40%); R^1 = 4-MeO, R^3 = Et, R^2 = H (53%, 36 ч); R^2 = H, R^3 = H, R^1 = 4-Me (87%), H (69%), 2-MeO (53%), 2,4-Me₂ (63%), 3-MeO (70%), 4-NO₂ (83%), 3-NO₂ (78%), 2-NO₂ (75%).

В серии работ [89–93] в качестве катализаторов N-алкилирования анилина и его производных спиртами использованы комплексы кобальта [Co]-1– [Co]-5, строение которых приведено на схеме 27.

Эффективным и селективным катализатором N-алкилирования анилинов алифатическими и бензиловыми спиртами является комплекс [Co]-1, в присутствии которого реакция проходит в мягких условиях (80°C, 20–24 ч), а выходы соответствующих N-алкил- и N-бензиланилинов достигают 90% (схема 28) [90].

Комплекс [Cp*Co(PCy)₃I₂] [Co]-3 проявил высокую активность в N-алкилировании анилина и его производных вторичными спиртами (схема 29) [92]. Вероятный механизм реакции приведен на схеме 30. Согласно квантово-химическим расчетам, каталитически активным интермедиатом является комплекс [Cp*CoI₂]. Указанный комплекс



легко генерируется путем диссоциации комплекса [Co]-3. Ключевой стадией процесса является депротонирование спирта, причем депротонирующим агентом является не основание, а сам анилин (стадия 2). Одновременно образуется алкоксикомплекс кобальта [Co]-3.2, который путем выделения ацетофенона (стадия 3), превращается в гидридный комплекс [Co]-3.3. Координационно-ненасыщенный гидридный комплекс [Co]-3.3

ЖУРНАЛ ОБЩЕЙ ХИМИИ том 91 № 3 2021

стабилизируется с помощью PCy₃ (стадия 4), затем принимает участие в гидрировании имина (стадия 6), который образуется по реакции ацетофенона с анилином (стадия 5). Процесс завершается переносом протона от PhNH₃⁺I⁻ на комплекс **[Co]-3.5** с образованием конечного продукта PhCH(Me). NHPh и регенерацией анилина (стадия 7). Необходимо отметить, что PCy₃ принимает участие в стабилизации не только гидридного комплекса



$$R^1 = H$$
, 2-MeO, 4-Cl; $R^2 = Ph$, 4-FC₆H₄, Pr⁴.

Схема 32.



 $R^{1} = H$, 4-Me, 4-MeO; $R^{2} = Ph$, 4-ClC₆H₄, 4-Me₂NC₆H₄, Me₂CHCH₂CH₂, PhCH=CHCH₂.

[Co]-3.3, но и комплексов [Co]-3.2) и [Co]-3.5 (при этом образуются комплексы [Co]-3.6 и [Co]-3.7, создавая условия для протекания реакции в целом.

Для эффективного N-алкилирования как ароматических, так и алифатических аминов спиртами был использован комплекс кобальта [Co]-4, содержащий в координационной сфере пинцерный лиганд PNP (схема 31) [89].

Комплексы кобальта Co(II) [Co]-5–[Co]-8, стабилизированные лигандом – N,N'-бис(диизопропилфосфино)-N,N'-диметил-1,3-диаминобензолом (PCP), оказались эффективными катализаторами N-алкилирования анилинов спиртами. Наибольшую активность проявил комплекс [Co]-5 в присутствии которого удалось вовлечь в реакцию N-алкилирования широкий круг замещенных анилинов и большой ассортимент первичных спиртов (схема 32) [93].

Неожиданной является высокая активность в реакции N-алкилирования анилинов спиртами комплексов на основе марганца, которому мало характерны дегидрирующие и гидрирующие свойства. Для проведения N-алкилирования анилина и его производных спиртами использованы четыре типа комплексов марганца [Mn]-1–[Mn]-4 с пинцерными лигандами различной структуры (схема 33) [94–99].

Указанные комплексы [**Mn**]-1–[**Mn**]-4 проявляют активность в N-алкилировании анилинов спиртами при обязательном присутствии оснований: Bu'OK [94–99], KH [97], Bu'ONa [98], строение и природа которых оказывает решающее влияние на состав продуктов реакции. В частности, при алкилировании анилина и его производных спиртами в присутствии комплекса [**Mn**]-2 с добавлением Bu'OK основными продуктами реакции являются вторичные амины **6**, а при замене Bu'OK на Bu'ONa реакция останавливается на стадии образования иминов **7** (схема 34) [98].



 R^1 = H, R^2 = Ph (выход **6**/7 84/91%), 4-ClC₆H₄ (90/96%), 4-BrC₆H₄ (75/77%), 4-MeOC₆H₄ (80/94%), 3-MeC₆H₄ (87/88%), 2-MeC₆H₄ (88/81%), 1-нафтил (78/93%), 2-тиенил (91/72%), Me₂C=CHCH₂CH₂CH(Me)CH₂ (0/94%), CH₃(CH₂)₆ (0/96%); R^2 = Ph, R^1 = 4-Cl (64/97%), 4-Br (73/86%), 4-I (62/68%), 4-Et (83/85%), 4-Bu^t (77/75%), 2-Ph (66/82%), 3,5-Me2 (93/94%), 4-(3-тиенил) (91/94%), 4-PhCH=CH (90/96%).



Исследуя механизм реакции, авторы [98] установили, что стартовым калитически активным интермедиатом является гидридный комплекс марганца [**Mn**]-**5**, который реагирует с Bu^tOK или Bu^tONa, образуя комплексы [**Mn**]-**6** и [**Mn**]-**7**. Оказалось, что калиевый комплекс [**Mn**]-**6** реагирует с имином – N-бензилиденанилином – в 40 раз быстрее, чем комплекс с натрием [**Mn**]-7, чем можно объяснить различие в поведении Bu^tOK и Bu^tONa в исследованной реакции (схема 35).

Уникально высокой активностью в N-алкилировании анилинов алифатическими спиртами,

Схема 36.



 $R^1 = H, R^2 = Me (70\%), Pr^n (70\%), Bu^n (75\%), Pent^2 (62\%), Hept^2 (55\%), 3-тиенил (78\%), 4-PhCH₂CH₂ (65\%), 4-FC₆H₄ (72%), 4-ClC₆H₄ (77%), 4-BrC₆H₄ (74%), 4-MeC₆H₄ (78%), 4-MeOC₆H₄ (73%), 4-MeSC₆H₄ (84%), 2-MeC₆H₄ (80%), 3-MeC₆H₄ (74%), 3-ClC₆H₄ (86%), 3-CF₃C₆H₄ (58%); <math>R^2 = Ph, R^1 = 4$ -F (82%), 4-Cl (85%), 4-Br (93%), 4-Me (79%), 4-MeO (50%), 4-Bu^t (72%), 3-Br (64%), 3-Me (85%), 2-Br (68%), 2-Me (40%), 2-Ph (49%), 3-CH₂=CH (80%).



 $R^1 = H, R^2 = 4$ -MeOC₆H₄, 3,5-Me₂C₆H₃, 4-ClC₆H₄, 2-тиенил; $R^1 = 4$ -MeO, $R^2 = 4$ -MeC₆H₄, 1-нафтил, 2-фурил; $R^2 = Ph, R^1 = 4$ -MeO, 4-Me, 4-EtO, 4-MeS, 3,5-(MeO)₂, 3,5-(Bu')₂, 4-Br, 2-Cl, 3-CF₃, 4-CH₂=CH, 3-CH₂=CH (>99%, 24 ч)





 $R^1 = H$, 4-Me, 3-Me, 4-EtO, 4-Cl, 3-Cl, 2-Cl; $R^2 = Ph$, 4-MeOC₆H₄, 4-MeC₆H₄.

бензиловым спиртом и его производными отличается комплекс марганца [Mn]-3 с карбеновым лигандом, реакция в присутствии которого проходит при комнатной температуре (схема 36) [99].

В относительно мягких условиях (80°С, 24 ч) проходит N-алкилирование анилина и его производных спиртами под действием комплекса марганца [**Mn**]-4, содержащего в координационной сфере тридентантный PNP-лиганд (схема 37) [94].

N-Алкилирование анилина бензиловым спиртом и его производными в присутствии основания K_2CO_3 катализирует диоксид марганца (схема 38). Реакция проходит на воздухе, но ее препаративная ценность невелика, так как MnO₂ и K_2CO_3 являются твердыми веществами, что создает большие сложности для масштабирования [100].

В серии работ в качестве катализаторов N-алкилирования анилина и его производных использованы комплексы рутения [**Ru**]-1–[**Ru**]-13, активность и селективность действия которых зависят от валентного состояния рутения и природы лигандного окружения (схема 39) [101–110]. Для успешного протекания реакции необходимо присутствие таких оснований, как Bu^tOK [101, 102, 110, 111], Bu^tOLi [107], K₂CO₃ [109], NaOMe [112], Na [113], которые, очевидно, принимают участие в дегидрировании спиртов с образованием альдегидов путем депротонирования.

Наиболее активным катализатором N-алкилирования анилина, 4-хлоранилина и *м*-толуидина алифатическими спиртами (EtOH, BuⁿOH, HexⁿOH) и ароматическими спиртами является комплекс рутения [Ru(cod)Cl₂]_n [**Ru**]-1 в сочетании с лигандом 1,3,5-триаза-7-фосфоадамантаном L-5. В присутствии указанной каталитической системы реакция проходит при 55°C за 12–36 ч (схема 40) [114].

```
ЖУРНАЛ ОБЩЕЙ ХИМИИ том 91 № 3 2021
```



 R^1 = H, 4-Cl, 3-Me; R^2 = Bn, 3-ClC₆H₄CH₂, 2-MeC₆H₄CH₂, PhCH₂CH₂CH₂, 4-ClC₆H₄CH₂CH₂, 4-MeOC₆H₄CH₂CH₂, Et, Bu^{*n*}, Hex^{*n*}, фурфурил.

Большинство комплексов рутения способствует N-алкилированию анилинов спиртами в интервале температур 80–120°С при продолжительности реакции 12–36 ч. Несмотря на значительную продолжительность, N-алкилирование анилинов проходит с селективным образованием моноалкилпроизводных. Для получения диалкилпроизводных необходимы более жесткие условия. Так, N-диалкилирование анилина этанолом, *н*-пропанолом, *н*-бутанолом в присутствии [RuCl₂(PPh₃)₃] [**Ru**]-4 проходит при 180°С за 5 ч. Выход N,N-ди-

ЖУРНАЛ ОБЩЕЙ ХИМИИ том 91 № 3 2021

этил-, N,N-дипропил- и N,N-дибутиланилина составил 74, 88 и 79%, соответственно [115].

Весьма активным и универсальным катализатором N-алкилирования анилина и его производных спиртами является комплекс рутения [**Ru**]-12 с лигандом пинцерного типа (схема 41) [113]. Число оборотов (TON) указанного комплекса колеблется в пределах 600–3100, что позволяет успешно проводить реакцию при низкой концентрации (0.02 мол%).



ArNH₂:R²OH = 1:1: R² = Bn, R¹ = H (57%, 2850 TONs), 4-F (47%, 2350 TONs), 2,4,5-F₃ (35%, 1750 TONs), 4-Me (25%, 1250 TONs), 4-MeO (17%, 850 TONs), 4-CH₂=CH (0%), 4-CF₃ (0%), 2,6-Pr^{*i*} (0%); R¹ = H, R² = 4-FC₆H₄CH₂ (28%, 1400 TONs), 4-MeOC₆H₄CH₂ (62%, 3100 TONs), PhCH₂CH₂ (23%, 1150 TONs), фурфурил (20%, 1000 TONs), 2-тиенил-CH₂ (20%, 1000 TONs), CyCH₂ (30%, 1500 TON)s, Me (12%, 600 TONs); ArNH₂:R²OH = 1:4.8: R² = Me, R¹ = H (35%, 1750 TONs), 4-F (38%, 1900 TONs), 2,4,5-F₃ (36%, 1800 TONs), 4-Me (45%, 2250 TONs), 4-Me (47,% 2350 TON)s, 4-CH₂=CH(0%), 4-CF₃ (0)%, 2,6-Pr^{*i*} (0)%; R¹ = H, R² = Et (26%, 1300 TONs), Pr^{*i*} (18%, 900 TONs), Bu^{*n*} (16%, 800 TONs), Hex^{*n*} (22%, 1100 TONs).

Схема 42.



 $R^2 = Bn, R^1 = H (87\%), 4-Me (58\%), 3-Cl (78\%), 4-MeO (79\%), 4-Cl (85\%), 4-Br (82\%), 2,4-(MeO)_2 (76\%);$ $R^1 = H, R^2 = 4-MeOC_6H_4CH_2$ (77%), 4-MeC_6H_4CH_2 (71%), 4-ClC_6H_4CH_2 (81%), 4-BrC_6H_4CH_2 (71%), фурфурил (67%), 2-тиенил-CH₂ (66%), Buⁿ (51%), CH₂Cy (69%), 1-CH₂-нафтил (83%).



R = H (84%), 3-Cl (81%), 4-MeO (79%), 4-Br (74%).

Уникально высокой производительностью (TON 42840) в N-алкилировании анилинов отличается другой комплекс рутения [**Ru**]-13 с NNN-пинцерным лигандом, который содержит в молекуле 1,10-фенантролиновый и 2-гидроксипиридиновый фрагменты (схема 42) [116]. Комплекс [**Ru**]-13 устойчив к действию воздуха и влаги.

Эффективными и достаточно универсальными катализаторами N-алкилирования анилина и его производных спиртами являются комплексы иридия [Ir]-1–[Ir]-14, формулы которых приведены на схеме 43.

Необходимо отметить, что большинство указанных катализаторов проявляют активность в N-алкилировании анилинов в присутствии оснований: NaOH, KOH, Bu^tOK, NaOMe, NaHCO₃, K₂CO₃, K₃PO₄ и Cs₂CO₃.

В ряде работ N-алкилирование анилинов спиртами в присутствии Ir-содержащих катализаторов исследовано на примере метанола. В частности, комплексы **[Ir]-5** [121], **[Ir]-6** [122], **[Ir]-7** [123], **[Ir]-11** [126], **[Ir]-13** [128], способствуют селективному образованию монометиланилинов с выходом до 96%. При этом выходы продуктов зависят от природы и расположения функциональных групп в анилинах.

N-Монометилирование ароматических анилинов метанолом катализирует комплекс иридия $[Cp*IrCl_2]_2$ [Ir]-6 в присутствии NaOH (схема 44) [122], [130].

По предположению авторов работы [121], комплексы иридия [**Ir**]-5 способствуют протеканию трех типов превращений: дегидрирование метанола с образованием формальдегида, конденсация СН₂О с анилином и гидрирование имина (схема 45). Роль основания, который используется в стехиометрическом количестве, заключается в депротонировании метанола.

```
ЖУРНАЛ ОБЩЕЙ ХИМИИ том 91 № 3 2021
```



Ср* = пентаметилциклопентадиенил, Pro = пролинато, NHC = N-гетероциклический карбеновый лиганд IMe = 1,3-диметилимидазол-2-илиден.

Схема 44.



R = 4-Me (71%), 3-Cl (90%), 4-Br (88%), 4-I (73%), 4-SO₂Me (94%), 4-CF₃O (96%), 3-Cl-4-Me (96%), 3,5-F₂ (87%).



 $R = 4-MeO(95\%), 4-Br(95\%), 4-NO_2(60\%), 4-CF_3(14\%), 4-NH_2(54\%), 2-Me(29\%), 2,6-Me_2(1\%).$

Комплекс иридия **[Ir]-9**, полученный реакцией катализатора **[Ir]-1** с P,N-лигандом $Py_2NPPr_2^i$ L-6, оказался эффективным катализатором для селективного N-алкилирования анилинов бензиловым спиртом. Реакция проходит в мягких условиях (70°C, 24 ч) давая соответствующие N-бензиланилины с выходом до 97% (схема 46) [117, 131].

Универсальным катализатором N-алкилирования анилинов является комплекс иридия [IrCp*I₂]₂,

ЖУРНАЛ ОБЩЕЙ ХИМИИ том 91 № 3 2021

который позволяет провести N-алкилирование анилина и его 4-метил-, 4-метокси-, 4-хлор-, 4-бром-, 4-карбометокси- и 4-цианопроизводных первичными и вторичными спиртами сложного строения (схема 47)[119].

В работе [132] комплекс $[Cp*IrCl_2]_2$ (5 мол%) [Ir]-6 с добавкой K_2CO_3 (5 мол%) использован для N-алкилирования анилина бензиловым спиртом. Выход бензиланилина (110°С, 17 ч) составил 88%.

БАЙГУЗИНА, ХУСНУТДИНОВ

Схема 46.



 $R^{1} = H, R^{2} = H, R^{3} = Ph, 2-MeOC_{6}H_{4}, 3-MeOC_{6}H_{4}, 4-MeOC_{6}H_{4}, 4-ClC_{6}H_{4}, 4-BrC_{6}H_{4}, 4-CF_{3}C_{6}H_{4}, 4-NO_{2}C_{6}H_{4}, 4-MeO_{2}CMeC_{6}H_{4}, Hept^{n}, Me_{2}CHCH_{2}CH_{2}, Bu^{t}CH_{2}, Bn, c-Pent, Cy; R^{1} = H, R^{2} = Me, R^{3} = Bu^{n}, Hex^{n}; R^{2} = H, R^{3} = Ph, R^{1} = 4-MeO, 4-Me, 4-Cl, 4-Br, 4-CO_{2}Me, 4-CN.$



R = Bn (90%, 150°C, 2.5 ч), Et (100%, 80°C, 2 ч), Bu^t(0%, 150°C, 2 ч).



 $R = 4-Me (91\%), 3-Me (96\%), 2-Me (60\%), 4-MeO (89\%), 4-Prⁱ (96\%), 3,5-Me_2 (96\%), 2,3-Me_2 (63\%), 4-CN (95\%), 4-CF_3O (96\%), 4-CH_3SO_2 (98\%), 2-F (85\%), 4-F (89\%), 3-Cl (99\%), 4-Cl (96\%), 2-I (53\%), 4-I (89\%).$

N-Алкилирование анилина и его производных первичными и вторичными спиртами катализирует также комплекс $[Cp*IrCl_2]_2$ [Ir]-6 в присутствии NaHCO₃ [133].

N-Алкилирование анилина спиртами проведено на многофункциональном гетерогенном катализаторе, представляющем собой металлоорганический каркас на основе Ir-Zr [Ir]-12. Указанный катализатор эффективен для синтеза различных N-замещенных анилинов в воздухе в отсутствие основания (схема 48). Катализатор извлекали и использовали повторно без значительной потери активности [127]. Весьма активным катализатором монометилирования функционально замещенных анилинов является комплекс иридия с гетероциклическим карбеновым лигандом (NHC-Ir) [Ir]-13. Примечательно, что катализатор NHC-Ir имеет твердое агрегатное состояние и он может быть легко извлечен и использован более 20 раз без потери активности и селективности (схема 49) [128].

В работе [126] для N-метилирования анилинов метанолом предложено использовать комплекс иридия [Ir]-11 с функциональным лигандом 2,2'-дибензимидазолом, который наряду с иридием принимает участие в переносе водорода от









R = 4-Cl (93%, **a**:**6** = 98:2), 3-Cl (87%, 95:5), 2-Cl (85%, 97:3), 4-Me (98%, 97:3), 3-Me (98%, 92:8), 2-Me (80%, >99:1).

метанола на имин **[Ir]-15** (схема 50). Обращает на себя внимание и другая функция основания: оно реагирует с комплексом, освобождая координационное место у иридия (схема 51).

Селективное N-монометилирование анилина метанолом катализирует иридиевый нанокатализатор Ir@YSMCNs (наночастицы иридия, инкапсулированные в мезопористые углеродные наносферы) (схема 52) [134]. Катализатор стабилен и не теряет активности при многократном использовании.

Для метилирования анилинов метанолом использованы нанокластеры иридия размером 1–1.5 нм, стабилизированные диметилформамидом. ТОN для указанного катализатора составляет 310 (схема 53) [135]. бензиловым спиртом катализирует иридийсодержащий комплекс [IrCl(cod)₂] [Ir]-1, активированный Р,N-лигандом. Выход N-бензиланилина составил 36% [136]. В работе [129] для N-алкилирования анилина спиртами использовали комплекс иридия с карбеновым лигандом [Ir]-14. Высокие выходы продуктов реакции наблюдались только для бензилового спирта. Для успешного протекания реакции требуется 50 мол% основания NaHCO₃ (схема 54).

N-Моноалкилирование ароматических аминов

В работе [137] осуществлено алкилирование N-метиланилина бензиловым спиртом в присутствии 15 мол% AgOTf и 15 мол% [IrCl₂Cp*(NHC)]





R = H (78%), 4-Me (80%), 4-Cl (87%).

Схема 54.



 $R^2 = Me, 3-Cl, 4-Cl, 2-OMe, 4-OMe$ (выход **a** 99%); $R^1 = H, R^2 = Et$ (выход **a**/**6** 78/13%), Pr^n (67/8%), Bu^n (65/10%), Pentⁿ (44/2%), Hex^n (42/2%); $R^1 = H, R^2 = c$ -Pent, Cy, *c*-Hept, Pr^i , 2-Bu (33–71/0%); $R^2 = Bn, R^1 = H, 2$ -OMe, 4-Me₃, 3-Cl, 4-Cl (62–80/10–32%). [Cu] = CuBr₂-CCl₄, CuCl₂·2H₂O-CCl₄.

(110°С, 7 ч). В результате реакции с количественным выходом образуется N-бензилметиланилин.

Известны единичные примеры использования в N-алкилировании анилинов спиртами комплексов меди, палладия, самария, осмия и золота, которые существенно отличаются по активности. Так, низкую активность в N-алкилировании анилинов спиртами проявили комплексы осмия **[Os]**-**1** и **[Os]-2.** Реакция проходит в жестких условиях (200°С, 30 ч). Несмотря на это, выходы N-алкил-(бензил)анилинов не превышают 60% (схема 55) [138].

Ацетат меди(II) (1 мол%) способствует N-алкилированию анилина бензиловым спиртом в условиях 130°С, 48 ч. Выход N-бензиланилина составил 99%. Реакция проходит в присутствии 100 мол% Bu^tOK в среде диоксана [139, 140].

Осуществлен синтез N-алкил- и N,N-диалкиланилинов реакцией анилина и замещенных анилинов с первичными и вторичными спиртами под действием $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ и $CuBr_2$ в присутствии промотора – CCl_4 (схема 56) [141]. По мнению авторов работы обнаружение хлороворода (который образуется путем гидролиза CCl_4) меркурометрическим титрованием в реакционной массе дает основания предположить, что HCl реагирует с солями меди, давая комплексы типа Густавсона [CuBr₂·HCl] и [CuCl₂·HCl], которые являются от-



Xantphos(Bu^t) = 4,5-бис(ди-*трет*-бутилфосфино)-9,9-диметилксантен.

Схема 59.



 $R = H, 4-MeO, 4-F, 4-Me, 3-Br, 4-BnO (93-98\%), 4-Cl (88\%), 4-I (78\%), 3,4-Me_2 (62\%), 2-F-4-I (67\%), 4-Ac (61\%), 4-NO_2 (53\%), 4-CF_3 (39\%), 2-Me (30\%), CONH_2 (21\%), 4-CN (20\%), 2-Ph (15\%), 4-CO_2Et (4\%), 2,6-Me_2 (0\%).$

ветственными за N-алкилирование анилина метанолом с образованием N,N-диметиланилина.

В работе [142] N-алкилирование анилина и его производных спиртами различного строения осуществлено под действием ацетата палладия(II) (схема 57).

Высокую эффективность в N-алкилировании анилина бензиловым спиртом показал комплекс PdCl₂–[Xantphos(Bu^t)] (L-8), нанесенный на силикагель (схема 58). При N-алкилировании аминов для первого цикла TON для указанного комплекса

ЖУРНАЛ ОБЩЕЙ ХИМИИ том 91 № 3 2021

составил 46000. Катализатор можно использовать повторно до 4 раз без заметного изменения характеристик [143].

В работах [144, 145] сообщается об успешном использовании комплексов рения для проведения N-алкилирования анилинов спиртами. Так, селективное моно-N-метилирование анилинов с помощью метанола катализирует комплекс рения [**Re**]-1, содержащий в координационной сфере тридентатный дифосфиноамино-лиганд, в присутствии основания. Под действием комплекса [**Re**]-1

Схема 60.



 $R^{3} = H, R^{2} = H, R^{1} = H (80\%), 4-Me (75\%), 4-Cl (90\%), 4-Br (85\%), 4-F (77\%), 4-CO_{2}Me (93\%), 2-Cl (67\%), 3-Br (84\%), 3,5-Me_{2} (77\%), 3-Me-4-Br (83\%), 3-MeO-4-Cl (80\%), 3,5-Cl_{2} (91\%); R^{3} = H, R^{1} = H, R^{2} = 4-Me (81\%), 3-Me (78\%), 4-Br (95\%), 3,5-Me_{2} (86\%); R^{3} = Me, R^{1} = H, R^{2} = H (85\%), 4-Me (95\%), 2,4-Me_{2} (97\%), 4-Cl (86\%), 4-Br (80\%), 4-F (84\%); R^{3} = Me, R^{1} = Me, R^{2} = H (89\%).$

Схема 61.



$$R^{1} = H, 2,5-Me_{2}, 4-F, 4-MeO, 4-Br; R^{2} = Bn, 4-MeC_{6}H_{4}CH_{2}, 4-MeOC_{6}H_{4}CH_{2}, 2,4-Cl_{2}C_{6}H_{3}CH_{2}$$

Схема 62.

R — NH₂ + BnOH Bu^tOCl, 1,4-диоксан, 100°С, 48 ч 72–90%



в реакцию легко вступает большой круг замещенных анилинов при низких концентрациях катализатора (до 0.5 мол%) и основания (Cs_2CO_3 , до 5 мол%) (схема 59) [145].

Согласно авторам [144], N-алкилирование ароматических аминов бензиловым спиртом и его производными катализирует гидридный комплекс рения [**Re**]-2 (схема 60).

Иодид самария SmI₂ (3 мол%) успешно использован для N-алкилирования анилинов бензиловым спиртом и его производными в условиях микроволнового облучения (схема 61) [146].

Высокая селективность (100°С, 48 ч) в реакции N-бензилирования анилина и его производных с помощью BnOH характерна Au/Ag-содержащей каталитической системе PhAuCl/AgOTf (схема 62) [147]. Образование N-алкиланилинов наблюдали в реакции анилина с алифатическими спиртами в среде CCl₄ под действием никельсодержащего катализатора Ni(OAc)₂·4H₂O-Et₃N (схема 63) [148].

4. N-МЕТИЛИРОВАНИЕ АНИЛИНОВ ДИМЕТИЛКАРБОНАТОМ

В последнее время необходимость создания экологически малоопасных химических технологий вызывает большой интерес к диметилкарбонату, как безопасному и «зеленому» метилирующему агенту [8, 9, 149–151].

Одна из проблем, которая ограничивает применение диалкилкарбонатов и, в частности, диметилкарбонат в качестве алкилирующих агентов заключается в том, что их использование должно сочетаться с активными катализаторами, посколь-



 $R^1 = R^2 = Me, X = OH, CH_2OH, CO_2H, CONH_2; o-, m-, n-изомеры.$

ку реакционная способность органических карбонатов при умеренных температурах значительно ниже, чем у алкилгалогенидов или диметилсульфата.

Еще одна проблема, связанная с использованием диметилкарбоната, состоит в том, что реакции с его участием могут проходить в двух направлениях: метилирование и карбоксиметилирование, что является причиной низкой селективности реакции по N-метилпроизводным [152, 153]. Поэтому для проведения реакции диметилкарбоната и других органических карбонатов с анилинами в направлении N-алкилирования необходимы селективные катализаторы [154].

ЖУРНАЛ ОБЩЕЙ ХИМИИ том 91 № 3 2021

В работах [150, 155–157] в качестве катализатора N-алкилирования анилинов с помощью диметилкарбоната использованы цеолиты X и Y. При этом селективность моно-N-метилирования составил 92–98% при конверсии анилина до 93%. Реакции проводили как в проточном реакторе, так и в периодических условиях [схема 64, (1)].

Коммерчески доступный фожазит NaY катализирует N-алкилирование первичных ароматических аминов (n-XC₆H₄NH₂, X = H, Cl, NO₂) симметричными и асимметричными диалкилкарбонатами [R¹OCOOR², R¹ = Me, R² = MeO(CH₂)₂O(CH₂)₂; R¹ = R² = Et; R¹ = R² = бензил; R¹ = R² = аллил; R¹ = Et, R² = MeO(CH₂)₂O(CH₂)₂]





cat = 0.94 НУ-БС (выход а/б 88/5%), NaY-БС (0/76%), 0.72 KNaX-БС (2/90%).



R = H (99%), 4-Me (99%), 3-Me (92%), 2-Me (78%), 2-Cl (99%), 4-Cl (99%), 4-Br (99%), 4-NO₂ (99%).

с высокой селективностью (90–97%) по моно-Nалкиланилинам [схема 64, (2, 3)], благодаря комбинированному молекулярно-ситовому эффекту и кислотно-основным свойствам цеолита [151].

Согласно [158, 159] в присутствии фожазита NaY диметилкарбонат ведет себя как хемоселективный N-метилирующий агент по отношению к функционализированным анилинам, таким как аминофенолы, аминобензиловые спирты, аминобензойные кислоты и аминобензамиды. Реакция протекает с исключительным образованием N-метиланилинов с селективностью до 99% при отсутствии побочных процессов О-метилирования или N-/О-метоксикарбонилирования. Диметилкарбонат, который обычно способствует метилированию только при температуре >120°C, активируется цеолитным катализатором NaY при 90°С. Реакции с участием аминобензойных кислот проходят при более высокой температуре (≥130°С) [схема 64, (4)] [160].

Активными катализаторами N-метилирования анилина с помощью диметилкарбоната являются цеолиты без связующего HY-БС, NaY-БС и KNaY-БС. Так, реакция анилина с диметилкарбонатом (1:4) при 150°С в течение 1 ч в присутствии кислотного катализатора 0.94HY-БС приводит к образованию N-метиланилина и N,N-диметиланилина с выходами 88 и 5% соответственно [161]. В работе [162] осуществлено селективное метилирование анилина и его производных диметилкарбонатом под действием железосодержащего микро-, макро- и мезопористого цеолита FeHY-mmm с получением N-монометиланилинов (схема 65). Мезопористые алюмосиликаты MCM-41, содержащие кислотные центры Льюиса (Zn²⁺, Sn⁴⁺, Ti⁴⁺ и Zr⁴⁺), введенные ионным обменом были испытаны для метилирования 2,4-диаминотолуола диметилкарбонатом [163]. Реакция проходит с селективным образованием N-монометилпроизводного. Указанные катализаторы более активны, чем цеолит NaY. Считается, что повышенная эффективность указанных катализаторов обусловлена сильными кислотными свойствами ионов металлов по сравнению с Na⁺ [163–165].

Селективному N-монометилированию анилина с помощью диметилкарбоната способствуют кальцинированные гидротальциты Mg-Al (Mg/Al = 3) [166].

N-Метилирование анилина диметилкарбонатом в сверхкритическом CO_2 в присутствии γ -Al₂O₃ проходит ступенчато с образованием N-метиланилина, а затем N,N-диметиланилина с количественным выходом. Реакцию проводят путем пропускания смеси анилина с диметилкарбонатом (1:1) через слой γ -Al₂O₃ со скоростью 0.2 мл/мин, а CO_2 – со скоростью 1.0 мл/мин, при давлении в системе 100 бар [167, 168].

В работе [169] осуществлено N-метилирование анилинов диметилкарбонатом в присутствии ZrOCl₂·8H₂O. Диметилкарбонат, который реагирует с анилинами при повышенной температуре >120°C), в присутствии оксихлорида циркония метилирует анилины при 90°C в аэробных условиях. Селективность по N-монометиланилину составила 50–100% при конверсии анилина 40–85%.

Схема 66.



добавка = CH₃CO₂H,CF₃CO₂H, MeSO₃H, *p*-TsOH, HOTf, HNTf₂, LiNTf₂, LiCl; растворитель = диоксан, ТГФ, Pent^{*t*}OH, Bu^{*n*}₂O; **L-9** = 1,1,1-три(дифенилфосфинометил)этан (Triphos).

Схема 67.



 $R^2 = Et, R^1 = H (84\%), 4-Me (95\%), 2-Me (79\%), 3-Me (60\%); R^2 = Me, R^1 = H (75\%), 4-MeO (72\%), 4-Cl (98\%), 4-F (75\%), 4-CF_3 (75\%); R^2 = Bn, R^1 = H (86\%), 2-Br (64\%); R^2 = Pr^n, R^1 = H (54\%); R^2 = Ph, R^1 = H (86\%).$

Каталитическая активность ZrOCl₂·8H₂O остается неизменной по меньшей мере после восьми повторных опытов.

Согласно работе [165], селективными и активными катализаторами в N-метилировании ароматических аминов диметилкарбонатом являются соли алюминия с терефталевой, железа и меди с 1,3,5-бензолтрикарбоновой кислотами. При этом основным направлением реакции является N-метилирование, которое превалирует над карбамоилированием.

Активно катализируют N-метилирование анилинов с помощью диметилкарбоната металлорганические каркасные образования (MOF), представляющие собой твердые материалы с бесконечно протяженными кристаллическими структурами, сформированными путем сшивания органических лигандов и ионов металлов или кластеров через координационные связи [165].

В литературе имеется несколько примеров использования металлокаркасных катализаторов для метилирования анилина и его производных диметилкарбонатом [170, 171]. Так, в работе [171] осуществлено метилирование анилина диметилкарбонатом, катализируемое комплексом рутения в атмосфере водорода в качестве восстановителя. Реакция проходит при повышенной температуре (150°С, 18 ч) и приводит к образованию N-метил- и N,N-диметиланилинов с выходом до 95% (схема 66).

Комплекс железа [Fe]-9, содержащий в координационной сфере N-гетероциклический карбеновый лиганд – IMes = 1,3-бис-(2,4,6-триметилифенил)имидазол-2-илиден (L-10) способствует N-метилированию диметилкарбонатом вторичных аминов в присутствии донора водорода PhSiH₃ (схема 67) [170].

В работах [171, 172] приведен вероятный механизм реакции N-метилирования анилина с помощью диметилкарбоната (схема 68).

Диметилкарбонат успешно использован для N-алкилирования N-метиланилинов под действием комплекса платины [Pt]-1 (схема 69) [173].

5. ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЕ N-МЕТИЛИРОВАНИЕ АНИЛИНОВ С ПОМОЩЬЮ ФОРМАЛЬДЕГИДА

В литературе описаны способы получения N-алкилиланилинов восстановительным N-алкилированием анилина и его производных альдегидами, в частности, формальдегидом. Так, в работе [174] осуществлено восстановительное N-метилирование аминов формальдегидом и гидридом кальция в качестве донора водорода (60 мол%) в



R = Me (87%), F (93%), MeO (70%).

присутствии Pd/C (2 мол.) в толуоле. При 60°С за 16 ч конверсия анилина составила 84%, а соотношение N-монометиланилина к N,N-диметиланилину – 85:15. Однако использование дорогостоящего CaH₂ в качестве восстановителя, который нерастворим в анилине, значительно снижает привлекательность этого метода для практического применения.

Комплекс $[RuCl_2(p-cymene)]_2$ [**Ru**]-3 в сочетании с Ph_2SiH_2 очень эффективен для восстановительного N-алкилирования анилина альдегидами с получением вторичных аминов с хорошим выходом. Реакция проходит в мягких условиях (20°С, 4 ч) с высокой хемоселективностью. Катализатор [**Ru**]-3 толерантен к широкому спектру функциональных групп в молекулах обоих субстратов, таких как Me, Ph, NO₂, CO₂Me, F, Cl, Br, OMe [175]. В аналогичных условиях в присутствии **[Ru]-3** легко алкилируются N-метиланилины (схема 70).

Известен пример N-алкилирования анилинов с альдегидами в присутствии Pd/C с участием формиата аммония как источника водорода. В частности, реакция анилина с формальдегидом и HCO_2NH_4 приводит к N-метиланилину с выходом 45% (схема 71) [176].

N-Монометилирование анилинов параформальдегидом и молекулярным водородом (0.5 МПа) катализирует CuAlO_x [177]. Выход N-метиланилина составил 89% (120°С, 9 ч). Аналогичная реакция анилина и *м*-аминофенола с параформальдегидом в присутствии никеля Ренея (6 мас%) в токе водорода (1.7 МПа) проходит в более жестких условиях (180°С, 8 ч) [178]. Выход N,N-диметиланилина

Схема 70.



 $R^{1} = H$, 4-Me, 4-Br, 2-F; $R^{2} = 4$ -NO₂C₆H₄, Ph, 4-MeC₆H₄, Bu^t, 4-MeO₂CC₆H₄.





 R^1 = H, 2-Me, 3-Me, 4-Me, 2-MeO, 3-MeO, 4-MeO, 4-F, 4-CF3, 4-CO₂H, 4-CO₂Et, 4-OH; R^2 = H, Me, Et, Pr^{*n*}, Pr^{*i*}, Bu^{*t*}, CH₂CHMe₂, Pent^{*n*}, *c*-Pent, Cy, CH₂CH₂Ph, Ph, 4-MeC₆H₄, 4-MeOC₆H₄, Bu^{*n*}.

Схема 72.



 $R^{1} = Ph, 4-MeOC_{6}H_{4}, 4-MeC_{6}H_{4}, 4-IC_{6}H_{4}; R^{2} = Bn, 2-MeC_{6}H_{4}CH_{2}, 4-MeOC_{6}H_{4}CH_{2}, 3-FC_{6}H_{4}CH_{2}.$

и N,N-диметил-3-гидроксианилина составил 65 и 21% соответственно.

В работе [179] осуществлено N-алкилирование замещенных анилинов с помощью альдегидов и молекулярного водорода в присутствии пиридинилфосфинового комплекса марганца в качестве катализатора (схема 72). Очевидно, что начальной стадией процесса является конденсация анилинов с альдегидами с образованием иминов, которые восстанавливаются водородом до амина.

Согласно работе [180], реакция анилина с бензальдегидом и донором водорода – 2,6-диметил-3,5-дикарбоэтоксидигидропиридином – в присутствии Ph₃PAuCl–AgOTf приводит к образованию N-бензиланилина с выходом 95%.

Комплекс иридия [Ir]-17 в присутствии хиральной фосфорной кислоты 5 катализирует восстановительное N-алкилирование широкого спектра

ЖУРНАЛ ОБЩЕЙ ХИМИИ том 91 № 3 2021

анилинов с помощью кетонов сложного строения и водорода с образованием оптически активных аминов (схема 73) [181].

6. N-МЕТИЛИРОВАНИЕ АНИЛИНОВ С ПОМОЩЬЮ СО₂ И ВОДОРОДА

Разработка новых синтетических подходов, направленных на утилизацию диоксида углерода, является одной из важнейших задач химиков-синтетиков. В последние годы активно проводятся работы по восстановительному N-метилированию аминов, в частности анилина и его производных, с помощью диоксида углерода и молекулярного водорода (или его доноров) в присутствии гетерогенных и металлокомплексных катализаторов на основе Pd, Ru, Rh, Cu, Re и Au [10, 11, 22, 182– 186]. Так, кластер Pd/CuZrO_x катализирует N-метилирование анилина с помощью CO₂ (1 МПа) и

Схема 73.



 $R^1 = H, R^2 = 4$ -MeOC₆ H_4 (92%, *ee* 91%), Pent^{*n*} (83%, *ee* 92%), *ñ*-Pr (91%, *ee* 92%); $R^1 = Cl, R^2 = Ph$ (86%, *ee* 87%).









R = H, 4-Me, 4-MeO, 3-Me.

молекулярного водорода (2.5 МПа) в среде октана при 150°С в течение 30 ч. Выход монометиланилина составил 75% [187].

Эффективным катализатором для прямого метилирования N-метиланилина с помощью CO_2/H_2 до N,N-диметиланилина является PdGa/TiO₂ (схема 74). Конверсия анилина в его присутствии в условиях 180°С, 5 МПа H₂, 5 МПа CO₂, 10 ч составила 98%, селективность по N,N-диметиланилину – 94% [188].

Металлический рений, нанесенный на TiO_2 , катализирует N-метилирование анилинов с помощью CO_2 и H_2 в жестких условиях за продолжительное время (схема 75) [189]. В работе [190] осуществлен синтез N-монометиланилина (21%) и N,N-диметиланилина (65%) под действием Au/Al₂O₃ (0.5 мол%) с использованием CO₂ (2 МПа) в качестве прекурсора метильной группы и молекулярного водорода (6 МПа). Реакция проходит в среде гексана при 140°С за 7 ч.

Эффективными катализаторами N-метилирования анилинов с помощью CO_2/H_2 являются комплексы рутения Ru(acac)₃ [Ru]-14 – triphos L-9 [184] и [Ru(triphos)(tmm)] [Ru]-15 (схема 76) [185]. Так, в работе [184] осуществлено N-метилирование анилинов помощью CO_2 и H_2 в присутствии каталитической системы Ru(acac)₃-triphos L-9 и



R = H (выход **7/8/9/10** 14/47/28/<2%), 4-Cl (13/30/0/%), 4-F (32/20/9/0%), 4-Br (9/<2/0/0%), 4-I (<2/5/0/0%), 4-CF₃ (19/29/0/0%), 2,4,6-Me₃ (<2/89/0/0%), 4-MeO (16/36/25/5%).

кислотных добавок или LiCl. Реакция проходит в достаточно жестких условиях: 140° C, 5 ч при давлении водорода 6 МПа и CO₂ – 2 МПа. Комплекс рутения [Ru(triphos)(tmm)] [**Ru**]-15 в аналогичных условиях способствует двойному N-метилирование анилинов и его производных [185].

Восстановительное метилирование анилинов и метиланилинов с помощью CO_2 в условиях (100°С, 10 ч) удалось осуществить в присутствии Ru-содержащих металлокомплексных катализаторов **[Ru]-16** с использованием в качестве донора водорода фенилсилана (схема 77) [183].

Rh−Cl

PCy₂

[Rh]-2

БАЙГУЗИНА, ХУСНУТДИНОВ





R = H (BEXOJ**a**/0 / 1/1/%), 4-Bu^{*} (56/19%), 2,6-Pr₂ (13/1%), 4-F (63/23%), 4-C1 (51/1%), 3-C1 (51/9%), 2-Me-4-C (50/1%), 3-MeO (62/17%), 4-MeO (57/29%), 4-CO₂Bu (54/1%), 4-NO₂ (23/0%).



R = H (85%), 4-Cl (66%), 3-Cl (44%), 4-MeO (77%).

Восстановительное N-метилирование первичных, вторичных, ароматических и алифатических аминов с помощью CO_2 и фенилсилана катализируют также комплексы Rh(I) **[Rh]-2**, имеющие в составе карбеновый лиганд (NHC) на основе пиримидина. Реакция проходит неоднозначно из-за образования наряду с метилпроизводными формилпроизводных **9**, **10** [191]. При увеличении концентрации PhSiH₃ до 8 экв. удается повысить селективность реакции по монометилпроизводным **7** для анилина, 2,4,6-триметиланилина и 4-метоксианилина до 99%, за счет снижения доли N-формиланилинов **9** и **10** до 0% (схема 78).

Каталитическая система RuCl₂(dmso)₄ [**Ru**]-16– BuPAd₂ **L-12** способствует исчерпывающему метилированию N-метил-*о*-фенилендиамина с помощью диоксида углерода и гидрирующего агента – фенилсилана (схема 79) [183].

7. НЕОБЫЧНЫЕ РЕАКЦИИ N-АЛКИЛИРОВАНИЯ АНИЛИНОВ

В литературе известны методы получения N-алкиланилинов алкилированием анилина ортоформиатом, ацетонитрилом, а также переаминированием. Разработан метод N-метилирования анилинов с использованием муравьиной кислоты и водорода в присутствии рутениевых(II) катализаторов **[Ru]-17** (схема 80) [192].

В работе предложен вероятный механизм реакции, согласно которому образование группы NCH₃ происходит в несколько стадий, включающих катализируемое комплексом родия [**Ru**]-17 разложение HCOOH с образованием CO₂ и H₂, формилирование и перенос водорода (схема 81).

Известен метод N-алкилирования анилина и его производных карбоновыми кислотами. В частности, N-алкилирование анилинов с использованием RCOOH и фенилсилана в качестве восстановителя катализирует карбонильный комплекс железа Fe₂(CO)₉ (схема 82) [193].

На схеме 83 приведен возможный механизм реакции, согласно которому образование N-алкилпроизводных происходит по двум маршрутам. Первый маршрут начинается с амидирования кислоты. Процесс завершается восстановлением




амида с помощью PhSiH₃. Второй маршрут предусматривает восстановление кислоты до альдегида, который реагирует с амином, давая основание Шиффа. Можно предположить, что основная роль Fe₂(CO)₉ заключается в катализе стадий восстановления амида, кислоты и основания Шиффа.

Схема 84.



 $R^2 = Me, R^1 = 4$ -MeO (92%), 4-Cl (87%), 4-NO₂ (0%); $R^1 = H, R^2 = Bn$ (86%), CH₂CH₂OH (81%).





 $R^2 = H, R^1 = H, 4$ -F, 4-Cl, 4-Br, 4-SMe, 3-Cl, 2-Cl, 2,5-Me₂, 2,5-Pr^{*i*}₂, 2-Ph (86-99%); $R^2 = Me$, $R^1 = 4$ -MeO, 3-MeO, 4-CO₂Me, 2-CF₃ (71–94%). dppp = 1,3-бис(дифенилфосфино)пропан.





 $R^{1} = H, R^{2} = Et (76\%), Pr^{i} (64\%), Ph (72\%), CH_{2}CH_{2}OH (86\%), CH_{2}CH_{2}CN (55\%); R^{2} = Me, R^{1} = 4-Me (80\%), 3-Me (69\%), 3-Cl (93\%), 4-CO_{2}Et (91\%), 4-NO_{2} (61\%), 4-Br (79\%), 4-MeO (74\%).$

2 экв.

Восстановительное метилирование вторичных аминов с помощью муравьиной кислоты и фенилсилана катализирует ацетат меди(II) (схема 84) [194].

0.3 ммоль

Разработан метод N-метилирования анилинов под действием платиновых катализаторов [Pt]-1 с использованием муравьиной кислоты и силанов в качестве восстановителя (схема 85). Реакция проходит в мягких условиях (20–60°С, 18 ч) [195].

Высокодисперсная металлическая платина, нанесенная на активированный уголь, катализирует N-метилирование анилина, его производных и N-алкиланилинов муравьиной кислотой в присутствии восстановителя PhSiH₃ (схема 86) [196]. В работе [197] N-метиланилин был получен двухстадийным методом: на первой стадии анилин реагирует с триэтилортоформиатом под действием мезопористого цеолита MCM-41-SO₃H с образованием промежуточного этил-N-фенилформимидата **8**, который на второй стадии восстанавливается с помощью NaBH₃(OAc) (схема 87).

В работе [198] осуществлено селективное моно-N-алкилирование анилина и его производных с помощью диалкилфосфитов под действием соединений меди, железа, цинка и индия (схема 88). Селективность реакции по моно-N-алкиланилину в значительной степени повышается при замене обычного нагрева на микроволновое излуче-



 $R^1 = Me, R^2 = Et, cat = CuCl_2$ (17%), FeCl_3 (5%), InCl_3 (50% + 10% диалкиламна), ZnCl_2 (20%), Cu(OTf)_2 (59%), In(OTf)_3 (87%), Zn(OTf)_2 (44% + 20% диалкиламина); cat = In(OTf)_3, R^1 = H, Me, MeO, Cl, Br, I, CN, NO₂, R² = Me, Et, Prⁿ (61–91%)





 R^2 = Hex^{*n*}, R^1 = H (92%), 4-Me (88%), 3,5-Me₂ (94%), 4-MeO (97%), 2-MeO (51%), 2,4-Me₂ (41%), 4-Ph (59%), 4-F (89%), 4-CF₃ (32%), 2-F (71%), 4-Pr^{*i*} (95%), 3-F-4-MeO (74%); R^1 = H, R^2 = Pent^{*n*} (92%), Oct^{*n*} (98%), Bn (86%), 4-FC₆H₄CH₂ (68%), Cy (92%), PhCH₂CH₂ (64%), фурфурил (45%), 2-Bu (56%).

ние. На схеме 89 приведен возможный механизм реакции.

Еще один метод синтеза N-алкил- и N,N-диалкиланилинов основан на реакции переаминирования. Так, в работе [199] осуществлено катализируемое комплексом кобальта [**Co**]-4 селективное N-алкилирование анилина и его производных первичными и вторичными аминами с получением большого количества вторичных аминов (схема 90).

ЖУРНАЛ ОБЩЕЙ ХИМИИ том 91 № 3 2021

Аналогичную реакцию с участием 2-пропил-, 2-бутил- и 1-гексиламинов с анилином и его производными катализирует палладий на угле. Катализатор может быть повторно использован не менее трех раз (схема 91) [200].

Каталитическая система, состоящая из четырехъядерного комплекса Ru-H **[Ru]-18** с катехиновым лигандом **L-12**, катализирует реакцию *н*-гексиламина и 3,4,6-триметоксибензиламина с 4-хлор- и 4-метоксианилинами (схема 92) [201].

БАЙГУЗИНА, ХУСНУТДИНОВ

Схема 91.

ArNH₂ + RNH₂ <u>8 мол% Pd/C (10 мас%)</u> → ArNHR 2 экв. МW (170°C, <21 атм.), 1.5 ч, ТГФ

Ar = Ph, R = Hex^{*n*} (92%), Pr^{*i*} (72%), PhCH₂CH₂ (36%); Ar = 2,4-Me₂C₆H₃, R = 2-Bu (86%); Ar = 4-MeOC₆H₄, R = Cy (79%); R = Bu^{*n*}, Ar = 2-MeOC₆H₄ (79%), 2-OH (67%), 4-CO₂Me (34%).

Схема 92.



Схема 93.

R¹C₆H₄NH₂ + NR²₃ 2 ммоль 3 ммоль ^{1.5 мол% Pd/C} R¹C₆H₄NHR² ^{МW, 175°С, 1.5 ч, толуол} R¹C₆H₄NHR²

 $R^1 = H, R^2 = Pr^n$ (92%), Bu^n (93%), Hex^n (95%), Bn (41%); $R^1 = 4$ -Me, $R^2 = Pr$ (94%), Oct (96%); $R^2 = Pr, R^1 = 3$ -CF₃ (57%), 2-F (31%), 4-F (40%), 2-Bu^t (66%), 3-Me (91%), 2-Me (92%); $R^2 = Hex, R^1 = 2$ -Me (94%), 2-MeO (95%).

Схема 94.

PhNH₂ + MeCN $\xrightarrow{10\%$ Pd/C, H₂} PhNHEt + PhNEt₂ MeOH (1 MJ), 24 y 89–92% 2–11%

В работе [202] осуществлен синтез N-алкиланилинов взаимодействием анилинов с третичными аминами под действием гетерогенного Pd-содержащего катализатора (схема 93). Реакция проходит в среде толуола при микроволновом нагревании (175°C, 1.5 ч).

Авторами работы [203] разработан метод получения N-этиланилина с использованием ацетонитрила (алкилирующий агент) и водорода. Реакцию катализируют Pd/C и Rh/C (20°C). Выходы N-этиланилина и диэтиланилина составили 89–100 и 0–11% соответственно (схема 94). Недостатком данного метода является значительная продолжительность реакции и использование дорогостоящих катализаторов Pd/C и Rh/C.

N-Алкиланилины можно получить взаимодействием арилгалогенидов с метиламином в присутствии медного порошка (5 мол%) при 100°С за 12– 48 ч. Выход N-алкиланилинов составил 56–99% (схема 95) [204]. Синтезировать дифениламин из анилина и бромбензола в аналогичных условиях авторам не удалось.

Схема 95.

ArX + RNH₂ $\xrightarrow{5 \text{ MOT}\% [Cu]}{H_2O, 100^{\circ}C, 12-48 \text{ y}}$ ArNHR 56–99%

X = Cl, Br, I; Ar = Ph, 4-ClC₆H₄, 3-ClC₆H₄, 2-ClC₆H₄, 4-BrC₆H₄, 4-HO₂CC₆H₄, 2-HO₂CC₆H₄, 4-NO₂C₆H₄, 3-NO₂C₆H₄, 2-NO₂C₆H₄, 4-MeC₆H₄, 2-MeOC₆H₄, 4-CNC₆H₄, 4-AcC₆H₄; R = H, Me, Et, Buⁿ, Cy.

8. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Из представленных в обзоре данных следует, что методы синтеза N-алкилзамещенных анилинов, основанные на реакциях N-алкилирования анилинов арилгалогенидами, спиртами, диметилкарбонатом, альдегидами и СО₂/Н имеют много общего, в том числе и общие достоинства и недостатки. Серьезным недостатком метода N-алкилирования анилина и его производных алкилгалогенидами под действием цеолитов, а также комплексов Ni, Rh и Cu является образование побочных продуктов: HCl, HBr, HI и необходимость их утилизации. Диметилкарбонат как N-метилирующий агент по отношению к анилинам из-за дороговизны и необходимости проведения реакции при температуре выше его точки кипения пока нашел ограниченное применение. N-Метилирование анилинов с помощью формальдегида и донора водорода или СО₂/H₂ требует специального оборудования, что также ограничивает их практическое применение как в лабораторных условиях, так и в промышленности.

Наибольший интерес в препаративном и промышленном плане из-за образования побочного продукта – воды – представляет метод синтеза N-алкил-, N,N-диалкиланилинов с использованием спиртов в качестве алкилирующих агентов. Поэтому неудивительно, что в последние годы достигнуты большие успехи в N-алкилировании анилинов и его производных спиртами под действием металлокомплексных катализаторов на основе соединений и комплексов Cu, Ti, Fe, Ni, Co, Mn, Au, Ru, Ir, Pd и Os. Комплексы указанных переходных металлов толерантны по отношению к основным функциональным группам в молекулах анилинов, так и спиртов, что позволяет вовлечь в реакцию субстраты самого сложного строения, в том числе и вторичные спирты. Изменяя природу централь-

ЖУРНАЛ ОБЩЕЙ ХИМИИ том 91 № 3 2021

ного атома переходного металла и его лигандного окружения, удается легко управлять селективностью реакции N-алкилирования анилинов. Другими преимуществами металлокомплексных катализаторов являются возможность проведения реакции в мягких условиях и высокая производительность. В частности, число оборотов (TON) для рутенийсодержащих катализаторов N-алкилирования анилина и его производных спиртами достигает 42840.

Исследования N-алкилирования анилинов спиртами будут развиваться по пути повышения селективности и производительности металлокомплексных катализаторов за счет использования новых типов лигандов, комплексов и нанесенных форм катализаторов. Лучшими носителями для них могут быть цеолиты различных марок, способные повлиять на селективность реакции из-за молекулярно-ситового эффекта. Нанесенные формы металлокомплексных катализаторов перспективны для использования в реакторах проточного типа.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ (рег. № АААА-А19-119022290009-3).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Gessner T., Mayer U. Triarylmethane and Diarylmethane Dyes. In: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Weinheim: Wiley-VCH, 2000. P. 425. doi 10.1002/14356007.a27 179
- van der Vlugt J.I. // Chem. Soc. Rev. 2010. Vol. 39. N 6. P. 2302. doi 10.1039/b925794m

- Guillaume D. // J. Nat. Prod. 2005. Vol. 68. N 11. P. 1715. doi 10.1021/np0582630
- Bähn S., Imm S., Neubert L., Zhang M., Neumann H., Beller M. // Chem. Cat. Chem. 2011. Vol. 3. P. 1853. doi 10.1002/cctc.201100255.
- Reed-Berendt B.G., Polidano K., Morrill L.C. // Org. Biomol. Chem. 2019. Vol. 17. N 7. P. 1595. doi 10.1039/ c8ob01895b
- Salvatore R.N., Yoon C.H., Jung K.W. // Tetrahedron. 2001. Vol. 57. P. 7785. doi 10.1016/S0040-4020(01)00722-0
- Natte K., Neumann H., Beller M., Jagadeesh R.V. // Angew. Chem. Int. Ed. 2017. Vol. 56. N 23. P. 6384. doi 10.1002/anie.201612520
- Tundo P., Selva M. // Acc. Chem. Res. 2002. Vol. 35. N 9. P. 706. doi 10.1021/ar010076f
- Selva M., Perosa A. // Green Chem. 2008. Vol. 10. N 4. P. 457. doi 10.1039/b713985c
- Tlili A., Frogneux X., Blondiaux E., Cantat T. // Angew. Chem. Int. Ed. 2014. Vol. 53. N 10. P. 2543. doi 10.1002/anie.201310337
- Klankermayer J., Wesselbaum S., Beydoun K., Leitner W. // Angew. Chem. Int. Ed. 2016. Vol. 55. N 26. P. 7296. doi 10.1002/anie.201507458
- Naota T., Takaya H.// Chem. Rev. 1998. Vol. 98. N 7. P. 2599. doi 10.1021/cr9403695
- Suzuki T. // Chem. Rev. 2011. Vol. 111. N 3. P. 1825. doi 10.1021/cr100378r
- Fujita K., Yamaguchi R. // Synlett. 2005. N 4. P. 560. doi 10.1055/s-2005-862381
- Hamid M.H.S.A., Slatford P.A., Williams J.M.J. // Adv. Synth. Catal. 2007. Vol. 349. N 10. P. 1555. doi 10.1002/ adsc.200600638
- Haynes A. // Angew. Chem. Int. Ed. 2009. Vol. 48. N 33. P. 5993. doi 10.1002/anie.200903039
- 17. *Fujita, K., Yamaguchi R.* Iridium Complexes in Organic Synthesis. Weinheim: Wiley-VCH, 2008. P. 396.
- Nixon T.D., Whittlesey M.K., Williams J.M.J. // Dalton Trans. 2009. N 5. P. 753. doi 10.1039/B813383B
- Dobereiner G.E., Crabtree R.H. // Chem. Rev. 2010. Vol. 110. N 2. P. 681. doi 10.1021/cr900202j
- Guillena G., Ramón D.J., Yus M. // Chem. Rev. 2010.
 Vol. 110. N 3. P. 1611. doi 10.1021/cr9002159
- Yang Q., Wang Q., Yu Z. // Chem. Soc. Rev. 2015.
 Vol. 44. N 8. P. 2305. doi 10.1039/C4CS00496E
- 22. *Li Y., Cui X., Dong K., Junge K., Beller M.* // ACS Catal. 2017. Vol. 7. N 2. P. 1077. doi 10.1021/acscatal.6b02715
- Chen Y. // Chem. Eur. J. 2019. Vol. 25. N 14. P. 3405. doi 10.1002/chem.201803642
- 24. Spargo P. // Org. Proc. Res. Dev. 2003. Vol. 7. N 6. P. 1084. doi 10.1021/op0341364

- Kleeman A., Engels J., Kutscher B., Reichert D. // Org. Proc. Res. Dev. 2002. Vol. 6. N 5. P. 739. doi 10.1021/ op0200423
- March J. // Appl. Organomet. Chem. 1993. Vol. 7. P. 293. doi 10.1002/aoc.590070411
- Onaka M., Ishikawa K., Izumi Y. // Chem. Lett. 1982.
 Vol. 11. № 11. P. 1783. doi 10.1246/cl.1982.1783
- Onaka M., Umezono A., Kawai M., Izumi Y. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1985. N 17. P. 1202. doi. org/10.1039/c39850001202.
- Onaka M., Ishikawa K., Izumi Y. // J. Incl. Phenom. 1984. Vol. 2. N 1–2. P. 359. doi 10.1007/BF00663276
- Onaka M., Izumi Y. // J. Synth. Org. Chem. Japan. 1989. Vol. 47. N 3. P. 233. doi 10.5059/ yukigoseikyokaishi.47.233
- Hayat S., Atta-ur-Rahman, Choudhary M.I., Khan K.M., Schumann W., Bayer E. // Tetrahedron. 2001. Vol. 57. N 50. P. 9951. doi 10.1016/S0040-4020(01)00989-9
- Gawande M.B., Deshpande S.S., Satam J.R., Jayaram R.V. // Catal. Commun. 2007. Vol. 8. N 3. P. 576. doi 10.1016/j.catcom.2006.08.011
- Shetty M.R., Kshirsagar S.W., Lanka S.V., Samant S.D. // Green Chem. Lett. Rev. 2012. Vol. 5. N 3. P. 291. doi 10.1080/17518253.2011.624127
- Chen, Yang L.-M. // J. Org. Chem. 2007. Vol. 72. N 16. P. 6324. doi 10.1021/jo0709448
- Kim M., Chang S. // Org. Lett. 2010. Vol. 12. N 7. P. 1640. doi 10.1021/ol100437j
- Chakraborti G, Paladhi S., Mandal T., Dash J. // J. Org. Chem. 2018. Vol. 83. N 14. P. 7347. doi 10.1021/acs. joc.7b03020
- Narayanan S., Deshpande K. // Appl. Catal. (A).
 2000. Vol. 199. N 1. P. 1. doi 10.1016/S0926-860X(99)00540-2
- Иванова И.И., Помахина Е.Б., Ребров А.И., Ванг В., Хунгер М., Вейткамп Е. // Кинетика и катализ. 2003. Т. 44. № 5. С. 764; Ivanova I.I., Pomakhina E.B., Rebrov A.I., Wang W., Hunger M., Weitkamp J. // Kinet. Catal. 2003. Vol. 44. N 5. P. 701. doi 10.1023/A:1026158525990
- Стыценко В.Д., Тао До Хыу, Винокуров В.А. // Кинетика и катализ. 2005. Т. 46. № 3. С. 402; Stytsenko V.D., Do Huu T., Vinokurov V.A. // Kinet. Catal. 2005. Vol. 46, N 3. Р. 376. doi 10.1007/s10975-005-0088-6
- Luque R., Campelo J.M., Luna D., Marinas J.M., Romero A.A. // J. Mol. Catal. (A). 2007. Vol. 269. N 1–2. P. 190. doi 10.1016/j.molcata.2007.01.023
- Su J., Li X., Chen Y., Cui Y., Xu J, Qian C., Chen X. // RSC Adv. 2016. Vol. 6. N 60. P. 55643. doi 10.1039/ c6ra07998a
- Garces L.J., MakwanaV.D., Hincapie B., Sacco A., Suib S.L. // J. Catal. 2003. Vol. 217. N 1. P. 107. doi 10.1016/ S0021-9517(03)00048-4

- Valot F., Fache F., Jacquot R., Spagnol M., Lemaire M. // Tetrahedron Lett. 1999. Vol. 40. N 19. P. 3689. doi 10.1016/S0040-4039(99)00588-2
- Minakata S., Morino Y., Oderaotoshi Y., Komatsu M. // Org. Lett. 2006. Vol. 8. N 15. P. 3335. doi 10.1021/ ol061182q
- 45. *Maclean D., Hale R., Chen M. //* Org. Lett. 2001. Vol. 3. N 19. P. 2977. doi 10.1021/ol0163124
- Алкилирование. Исследования и промышленное оформление процесса / Под ред. Л.Ф. Голдсби., А.П. Олбрайта. М.: Химия, 1982. 366 с.
- Jamil M.A.R., Touchy A.S., Rashed M.N., Ting K.W., Siddiki S.M.A.H., Toyao T., Maeno Z., Shimizu K. // J. Catal. 2019. Vol. 371. P. 47. doi 10.1016/j. jcat.2019.01.027
- 48. Liu X., Hermange P., Ruiz J., Astruc D. // ChemCatChem. 2016. Vol. 8. N 6. P. 1043. doi 10.1002/ cctc.201501346
- Zhang L., Zhang Y., Deng Y., Shi F. // RSC Adv. 2015. Vol. 5. N 19. P. 14514. doi 10.1039/C4RA13848A
- Shiraishi Y., Fujiwara K., Sugano Y., Ichikawa S., Hirai T. // ACS Catal. 2013. Vol. 3. N 3. P. 312. doi 10.1021/cs300756f
- Furukawa S., Suzuki R., Komatsu T. // ACS Catal. 2016.
 Vol. 6. N 9. P. 5946. doi 10.1021/acscatal.6b01677
- Kwon M.S., Kim S., Park S., Bosco W., Chidrala R.K., Park J. // J. Org. Chem. 2009. Vol. 74. N 7. P. 2877. doi 10.1021/jo8026609
- *Zhang Y., Qi X., Cui X., Shi F., Deng Y.* // Tetrahedron Lett. 2011. Vol. 52. N 12. P. 1334. doi 10.1016/j. tetlet.2011.01.059
- Shimizu K.I., Imaiida N., Kon K., Hakim Siddiki S.M.A., Satsuma A. // ACS Catal. 2013. Vol. 3. N 5. P. 998. doi 10.1021/cs4001267
- Cui X., Dai X., Deng Y., Shi F. // Chem. Eur. J. 2013.
 Vol. 19, N 11. P. 3665. doi 10.1002/chem.201203417
- Попов Ю.В., Мохов В.М., Танкабекян Н.А. // ЖОХ.
 2014. Т. 84. № 5. С. 733; Ророv Ү. V., Mokhov V.M., Tankabekyan N.A. // Russ. J. Gen. Chem. 2014. Vol. 84.
 N 5. P. 826. doi 10.1134/S1070363214050065
- Martínez R., Ramón D.J., Yus M. // Org. Biomol. Chem. 2009. Vol. 7. N 10. P. 2176. doi 10.1039/b901929d
- Rafiee E., Joshaghani M., Abadi P.G.S. // Res. Chem. Intermed. 2018. Vol. 44. N 4. P. 2503. doi 10.1007/ s11164-017-3243-6
- Ghanimati M., Abdoli Senejani M., Isfahani T.M., Bodaghifard M.A. // Appl. Organomet. Chem. 2018. Vol. 32. N 12. P. e4591. doi 10.1002/aoc.4591
- Liu H., Chuah G.K., Jaenicke S. // J. Catal. 2012.
 Vol. 292. P. 130. doi 10.1016/j.jcat.2012.05.007
- 61. Geukens I., Vermoortele F., Meledina M., Turner S., Van Tendeloo G., De Vos D.E. // Appl. Catal. (A). 2014.

ЖУРНАЛ ОБЩЕЙ ХИМИИ том 91 № 3 2021

Vol. 469. N 2014. P. 373. doi 10.1016/j. apcata.2013.09.044

- Cui X., Zhang Y., Shi F., Deng Y. // Chem. Eur. J. 2011. Vol. 17. N 3. P. 1021. doi 10.1002/chem.201001915
- 63. *Shimizu K., Nishimura M., Satsuma A.* // ChemCatChem. 2009. Vol. 1. N 4. P. 497. doi 10.1002/cctc.200900209
- Sarno M., Iuliano M., Ponticorvo E. // Mater. Today Proc. 2020. Vol. 20. P. 16. doi 10.1016/j. matpr.2019.08.151
- 65. Ishida, T., Kawakita, N., Akita, T., Haruta M. // Gold Bull. 2009. Vol. 42. N 4. P. 267.
- Stíbal D., Sá J., Bokhoven J.A. van. // Catal. Sci. Technol. 2013. Vol. 3. N 1. P. 94. doi 10.1039/ C2CY20511D
- He L., Lou X.B., Ni J., Liu Y.M., Cao Y., He H.Y., Fan K.N. // Chem. Eur. J. 2010. Vol. 16. N 47. P. 13965. doi 10.1002/chem.201001848
- *Zhu H., Dong X., Shi L., Sun Q.* // J. Nat. Gas Chem. 2010. Vol. 19. N 1. P. 67. doi 10.1016/S1003-9953(09)60036-0
- Белов В.В., Марков В.И., Сова С.Б., Герасименко В.А., Томских Т.А., Янова К. // Вопросы хим. и хим. технол. 2008. № 3. С. 28.
- Zhang L., Zhang Y., Deng Y., Shi F. // Catal. Sci. Technol. 2015. Vol. 5. N 6. P. 3226. doi 10.1039/C5CY00316D
- Vijayaraj M., Gopinath C.S. // Appl. Catal. (A). 2007. Vol. 320. P. 64. doi 10.1016/j.apcata.2006.12.016
- Likhar P.R., Arundhathi R., Kantam M.L., Prathima P.S. // Eur. J. Org. Chem. 2009. Vol. 2009. N 31. P. 5383. doi 10.1002/ejoc.200900628
- Бухтиярова М.В., Нуждин А.Л., Кардаш Т.Ю., Бухтияров А.В., Герасимов Е.Ю., Романенко А.В.
 // Кинетика и катализ. 2019. Т. 60. № 3. С. 364; Bukhtiyarova M.V., Nuzhdin A.L., Kardash T.Y., Bukhtiyarov A.V., Gerasimov E.Y., Romanenko A.V. // Kinet. Catal. 2019. Vol. 60. N 3. P. 343. doi 10.1134/ S0023158419030030
- 74. Jiang L., Guo F., Wang Y., Jiang J., Duan Y., Hou Z. // Asian J. Org. Chem. 2019. Vol. 8. N 11. P. 2046. doi 10.1002/ajoc.201900509
- Goyal V., Gahtori J., Narani A., Gupta P., Bordoloi A., Natte K. // J. Org. Chem. 2019. Vol. 84. N 23. P. 15389. doi 10.1021/acs.joc.9b02141
- Rawlings A.J., Diorazio L.J., Wills M. // Org. Lett. 2015. Vol.17. P.1086. doi 10.1021/ol503587n
- Pan H.J., Ng T.W., Zhao Y.// Chem. Commun. 2015.
 Vol. 51. P.11907. doi 10.1039/c5cc03399c
- Brown T.J., Cumbes M., Diorazio L.J., Clarkson G.J., Wills M. // J. Org. Chem. 2017. Vol. 82. P.10489. doi 10.1021/acs.joc.7b01990
- Plank T.N., Drake J.L., Kim D.K., Funk T.W. // Adv. Synth. Catal. 2012. Vol. 354. N 4. P. 597. doi 10.1002/ adsc.201100896

- Yan T., Feringa B.L., Barta K. // ACS Catal. 2016. Vol. 6. N 1. P. 381. doi 10.1021/acscatal.5b02160
- Yan T., Feringa B.L., Barta K. // Nat. Commun. 2014.
 Vol. 5. N 1. P. 5602. doi 10.1038/ncomms6602
- Lator A., Gaillard S., Poater A., Renaud J.L. // Org. Lett. 2018. Vol. 20. N 19. P. 5985. doi 10.1021/acs. orglett.8b02080
- Polidano K., Allen B.D.W., Williams J.M.J., Morrill L.C. // ACS Catal. 2018. Vol. 8. N 7. P. 6440. doi 10.1021/ acscatal.8b02158
- Mastalir M., Glatz M., Gorgas N., Stöger B., Pittenauer E., Allmaier G., Veiros L.F., Kirchner K. // Chem. Eur. J. 2016. Vol. 22. N 35. P. 12316. doi 10.1002/ chem.201603148
- Zhao Y., Foo S.W., Saito S. // Angew. Chem. Int. Ed. 2011. Vol. 50. N 13. P. 3006. doi 10.1002/ anie.201006660
- 86. Хуснутдинов Р.И., Байгузина А.Р., Аминов Р.И. // ЖОрХ. 2013. Т. 49. № 10. С. 1469; Khusnutdinov R.I., Bayguzina A.R., Aminov R.I. // Russ. J. Org. Chem. 2013. Vol. 49. N 10. P. 1447. doi 10.1134/ S1070428013100072
- Khusnutdinov R.I., Bayguzina A.R., Asylbaeva R.S., Aminov R.I., Dzhemilev U.M. // Arkivoc. 2014. Vol. 2014, N 5. doi 10.3998/ark.5550190.p008.743
- 88. Пат. 2547046 (2015). РФ // С. А. 2015. Vol. 162. P. 527401.
- Zhang G., Yin Z., Zheng S. // Org. Lett. 2016. Vol. 18. N 2. P. 300. doi 10.1021/acs.orglett.5b03461
- 90. Rösler S., Ertl M., Irrgang T., Kempe R. // Angew. Chem. Int. Ed. 2015. Vol. 54. N 50. P. 15046. doi 10.1002/anie.201507955
- 91. Liu Z., Yang Z., Yu X., Zhang H., Yu B., Zhao Y., Liu Z. // Adv. Synth. Catal. 2017. Vol. 359. N 24. P. 4278. doi 10.1002/adsc.201701044
- Emayavaramban B., Chakraborty P., Manoury E., Poli R., Sundararaju B. // Org. Chem. Front. 2019. Vol. 6. N 6. P. 852. doi 10.1039/c8qo01389f
- 93. Mastalir M., Tomsu G., Pittenauer E., Allmaier G., Kirchner K. // Org. Lett. 2016. Vol. 18. N 14. P. 3462. doi 10.1021/acs.orglett.6b01647
- 94. Elangovan S., Neumann J., Sortais J.B., Junge K., Darcel C., Beller M. // Nat. Commun. 2016. Vol. 7. P. 1. doi 10.1038/ncomms12641
- Bruneau-Voisine A., Wang D., Dorcet V., Roisnel T., Darcel C., Sortais J.-B. // J. Catal. 2017. Vol. 347. P. 57. doi 10.1016/j.jcat.2017.01.004
- Neumann J., Elangovan S., Spannenberg A., Junge K., Beller M. // Chem. Eur. J. 2017. Vol. 23. N 23. P. 5410. doi 10.1002/chem.201605218
- Homberg L., Roller A., Hultzsch K.C. // Org. Lett. 2019.
 Vol. 21. N 9. P. 3142. doi 10.1021/acs.orglett.9b00832
- 98. Fertig R., Irrgang T., Freitag F., Zander J., Kempe R. //

ACS Catal. 2018. Vol. 8. N 9. P. 8525. doi 10.1021/ acscatal.8b02530

- 99. Huang M., Li Y., Li Y., Liu J., Shu S., Liu Y., Ke Z. // Chem. Commun. 2019. Vol. 55. N 44. P. 6213. doi 10.1039/c9cc02989c
- 100. Yu X., Liu C., Jiang L., Xu Q. // Org. Lett. 2011. Vol.
 13. N 23. P. 6184. doi 10.1021/ol202582c
- Enyong A.B., Moasser B. // J. Org. Chem. 2014. Vol. 79. N 16. P. 7553. doi 10.1021/jo501273t
- 102. *Hamid M.H.S.A., Williams J.M.J.* // Chem. Commun. 2007. N 7. P. 725. doi 10.1039/b616859k
- 103. Marichev K.O., Takacs J.M. // ACS Catal. 2016. Vol.
 6. N 4. P. 2205. doi 10.1021/acscatal.6b00175
- 104. Huh K.-T., Tsuji Y., Kobayashi M., Okuda F., Watanabe Y. // Chem. Lett. 1988. Vol. 17. N 3. P. 449. doi 10.1246/cl.1988.449
- 105. Del Zotto A., Baratta W., Sandri M., Verardo G., Rigo P. // Eur. J. Inorg. Chem. 2004. Vol. 2004. N 3. P. 524. doi 10.1002/ejic.200300518
- 106. Kaloğlu M., Gürbüz N., Sémeril D., Özdemir İ. // Eur.
 J. Inorg. Chem. 2018. Vol. 2018. N 10. P. 1236. doi 10.1002/ejic.201701479
- 107. Dang T.T., Ramalingam B., Seayad A.M. // ACS Catal. 2015. Vol. 5. N 7. P. 4082. doi 10.1021/acscatal.5b00606
- Roy B.C., Debnath S., Chakrabarti K., Paul B., Maji M., Kundu S. // Org. Chem. Front. 2018. Vol. 5. N 6. P. 1008. doi 10.1039/c7qo01061c
- Naskar S., Bhattacharjee M. // Tetrahedron Lett. 2007.
 Vol. 48. N 19. P. 3367. doi 10.1016/j.tetlet.2007.03.075
- 110. Ogata O., Nara H., Fujiwhara M., Matsumura K., Kayaki Y. // Org. Lett. 2018. Vol. 20. N 13. P. 3866. doi 10.1021/acs.orglett.8b01449
- Choi G., Hong S.H. // Angew. Chem. Int. Ed. 2018.
 Vol. 57. N 21. P. 6166. doi 10.1002/anie.201801524
- 112. Paul B., Shee S., Chakrabarti K., Kundu S. // Chem-SusChem. 2017. Vol. 10. N 11. P. 2370. doi 10.1002/ cssc.201700503
- Das K., Nandi P.G., Islam K., Srivastava H.K., Kumar A. // Eur. J. Org. Chem. 2019. Vol. 2019. N 40. P. 6855. doi 10.1002/ejoc.201901310
- Jumde V.R., Gonsalvi L., Guerriero A., Peruzzini M., Taddei M. // Eur. J. Org. Chem. 2015. Vol. 2015. N 8. P. 1829. doi 10.1002/ejoc.201403636
- 115. Watanabe Y., Tsuji Y., Ohsugi Y. // Tetrahedron Lett.
 1981. Vol. 22. N 28. P. 2667. doi 10.1016/S0040-4039(01)92965-X

- 116. Maji M., Chakrabarti K., Paul B., Roy B.C., Kundu S. // Adv. Synth. Catal. 2018. Vol. 360. N 4. P. 722. doi 10.1002/adsc.201701117
- Blank B., Michlik S., Kempe R. // Chem. Eur. J. 2009.
 Vol. 15. N 15. P. 3790. doi 10.1002/chem.200802318
- Ruch S., Irrgang T., Kempe R. // Chem. Eur. J. 2014.
 Vol. 20. N 41. P. 13279. doi 10.1002/chem.201402952
- 119. Kawahara R., Fujita K., Yamaguchi R. // Adv. Synth. Catal. 2011. Vol. 353. N 7. P. 1161. doi 10.1002/adsc.201000962
- Wetzel A., Wöckel S., Schelwies M., Brinks M.K., Rominger F., Hofmann P., Limbach M. // Org. Lett. 2013. Vol. 15. N 2. P. 266. doi 10.1021/ol303075h
- 121. Campos J., Sharninghausen L.S., Manas M.G., Crabtree R.H. // Inorg. Chem. 2015. Vol. 54. N 11. P. 5079. doi 10.1021/ic502521c
- 122. Li F., Xie J., Shan H., Sun C., Chen L. // RSC Adv. 2012. Vol. 2. N 23. P. 8645. doi 10.1039/c2ra21487c
- Toyooka G., Tuji A., Fujita K. // Synthesis. 2018. Vol.
 N 23. P. 4617. doi 10.1055/s-0037-1610252
- 124. Jiménez M.V., Fernández-Tornos J., González-Lainez M., Sánchez-Page B., Modrego F.J., Oro L.A., Pérez-Torrente J.J. // Catal. Sci. Technol. 2018. Vol. 8. N 9. P. 2381. doi 10.1039/c7cy02488f
- 125. Deng D., Hu B., Yang M., Chen D. // Organometallics. 2018. Vol. 37, N 19. P. 3353. doi 10.1021/acs. organomet.8b00575
- 126. Liang R., Li S., Wang R., Lu L., Li F. // Org. Lett. 2017. Vol. 19. N 21. P. 5790. doi 10.1021/acs.orglett.7b02723
- 127. Rasero-Almansa A.M., Corma A., Iglesias M., Sánchez F. // ChemCatChem. 2014. Vol. 6. N 6. P. 1794. doi 10.1002/cctc.201402101
- 128. Chen J., Wu J., Tu T. // ACS Sustain. Chem. Eng. 2017. Vol. 5. N 12. P. 11744. doi 10.1021/acssuschemeng.7b03246
- 129. Gnanamgari D., Sauer E.L.O., Schley N.D., Butler C., Incarvito C.D., Crabtree R.H. // Organometallics. 2009. Vol. 28. N 1. P. 321. doi 10.1021/om800821q
- Grigg R., Mitchell T.R.B., Sutthivaiyakit S., Tongpenyai N. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1981. N 12. P. 611. doi 10.1039/c39810000611
- Michlik S., Kempe R. // Chem. Eur. J. 2010. Vol. 16. N 44. P. 13193. doi 10.1002/chem.201001871
- 132. Fujita K., Li Z., Ozeki N., Yamaguchi R. // Tetrahedron Lett. 2003. Vol. 44. N 13. P. 2687. doi 10.1016/S0040-4039(03)00371-X

- Fujita K., Enoki Y., Yamaguchi R. // Tetrahedron. 2008.
 Vol. 64. N 8. P. 1943. doi 10.1016/j.tet.2007.11.083
- 134. Fu A., Liu Q., Jiang M., Xu G. // Asian J. Org. Chem. 2019. Vol. 8. N 4. P. 487. doi 10.1002/ajoc.201900140
- 135. Oikawa K., Itoh S., Yano H., Kawasaki H., Obora Y. // Chem. Commun. 2017. Vol. 53. N 6. P. 1080. doi 10.1039/C6CC09279A
- 136. Blank B., Madalska M., Kempe R. // Adv. Synth. Catal. 2008. Vol. 350. N 5. P. 749. doi 10.1002/adsc.200700596
- Prades A., Corberán R., Poyatos M., Peris E. // Chem. Eur. J. 2008. Vol. 14. N 36. P. 11474. doi 10.1002/ chem.200801580
- Bertoli M., Choualeb A., Lough A.J., Moore B., Spasyuk D., Gusev D.G. // Organometallics. 2011. Vol. 30. N 13. P. 3479. doi 10.1021/om200437n
- 139. Martínez-Asencio A., Ramón D.J., Yus M. // Tetrahedron. 2011. Vol. 67. N 17. P. 3140. doi 10.1016/j. tet.2011.02.075
- 140. Seyed, P. M., Behzad, S. H., Mansour S. // ChemXpress. 2017. Vol. 10. N 2. P. 125.
- 141. Байгузина А.Р., Мусина Ч.Ф., Хуснутдинов Р.И. // ЖОрХ. 2018. Т. 54. № 11. С. 1642; Bayguzina A.R., Musina C.F., Khusnutdinov R.I. // Russ. J. Org. Chem. 2018. Vol. 54. N 11.P. 1652. doi 10.1134/ S1070428018110052
- 142. Martínez-Asencio A., Yus M., Ramón D.J. // Synthesis. 2011. N 22. P. 3730. doi 10.1055/s-0030-1260238
- 143. Dang T.T., Shan S.P., Ramalingam B., Seayad A.M. // RSC Adv. 2015. Vol. 5. N 53. P. 42399. doi 10.1039/ c5ra07225e
- 144. Abdukader A., Jin H., Cheng Y., Zhu C. // Tetrahedron Lett. 2014. Vol. 55. N 30. P. 4172. doi 10.1016/j.tetlet.2014.05.068
- 145. Wei D., Sadek O., Dorcet V., Roisnel T., Darcel C., Gras E., Clot E., Sortais J.B. // J. Catal. 2018. Vol. 366. P. 300. doi 10.1016/j.jcat.2018.08.008
- 146. Gour J., Gatadi S., Malasala S., Yaddanpudi M.V., Nanduri S. // J. Org. Chem. 2019. Vol. 84. N 11. P. 7488. doi 10.1021/acs.joc.9b00717
- 147. Yang H., Mao R., Luo C., Lu C., Cheng G. // Tetrahedron. 2014. Vol. 70, N 46. P. 8829. doi 10.1016/j. tet.2014.10.007
- 148. Хуснутдинов Р.И., Байгузина А.Р., Аминов Р.И., Джемилев У.М. // ЖОрХ. 2012. Т. 48. № 5. С. 693; Khusnutdinov R.I. Baygusina A.R., Aminov R.I., Dzhe-

milev U.M. // Russ. J. Org. Chem. 2012. Vol. 48. N 5. P. 690. doi 10.1134/S1070428012050107

- 149. Trotta F., Tundo P., Moraglio G. // J. Org. Chem. 1987.
 Vol. 52. N 7. P. 1300. doi 10.1021/jo00383a024
- Selva M., Bomben A., Tundo P. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1. 1997. N 7. P. 1041. doi 10.1039/a606684d
- Selva M., Tundo P., Perosa A. // J. Org. Chem. 2001.
 Vol. 66. N 3. P. 677. doi 10.1021/jo0006728
- Delledonne D., Rivetti F., Romano U. // Appl. Catal. (A). 2001. Vol. 221. N 1–2. P. 241. doi 10.1016/S0926-860X(01)00796-7
- Ono Y. // Appl. Catal. (A). 1997. Vol. 155. N 2. P. 133. doi 10.1016/S0926-860X(96)00402-4
- Selva M., Fabris M. // Green Chem. 2009. Vol. 11. N
 P. 1161. doi 10.1039/b904821a
- Fu Z., Ono Y. // Catal. Lett. 1993. Vol. 22. N 3. P. 277. doi 10.1007/BF00810375
- 156. Hari Prasad Rao P.R., Massiani P., Barthomeuf D. // Catal. Lett. 1995. Vol. 31. N 1. P. 115. doi 10.1007/ BF00817038
- 157. Selva M. // J. Mol. Catal. (A). 2004. Vol. 222. N 1–2.
 P. 273. doi 10.1016/j.molcata.2004.07.011
- Selva M., Tundo P., Perosa A. // J. Org. Chem. 2002.
 Vol. 67. N 26. P. 9238. doi 10.1021/jo026057g
- Selva M., Tundo P., Foccardi T. // J. Org. Chem. 2005.
 Vol. 70. N 7. P. 2476. doi 10.1021/jo048076r
- Selva M., Tundo P., Perosa A. // J. Org. Chem. 2003. Vol. 68. N 19. P. 7374. doi 10.1021/jo034548a
- 161. Хуснутдинов Р.И., Щаднева Н.А., Маякова Ю.Ю., Ардиева С.И., Хазипова А.Н., Кутепов Б.И. // ЖОХ. 2016. Т. 52. № 11. С. 1574; Khusnutdinov R.I., Shchadneva N.A., Mayakova Y.Y., Ardieva S.I., Khazipova A.N., Kutepov B.I. // Russ. J. Org. Chem. 2016. Vol. 52. N 11. P. 1565. doi 10.1134/ S1070428016110038
- Хуснутдинов Р.И., Щаднева Н.А., Маякова Ю.Ю., Абдрахманов А.Н., Хазипова А.Н., Кутепов Б.И. // ЖОрХ. 2019. Т. 55. № 8. С. 1172; Khusnutdinov R.I., Shchadneva N.A., Mayakova Y.Y., Abdrakhmanov A.N., Khazipova A.N., Kutepov B.I. // Russ. J. Org. Chem. 2019. Vol. 55. N 8. P. 1085. doi 10.1134/ S1070428019080049
- 163. Juarez R., Padilla A., Corma A., Garcia H. // Catal. Commun. 2009. Vol. 10, N 5. P. 472. doi 10.1016/j. catcom.2008.10.009
- 164. Rojas-Buzo S., García-García P., Corma A. // Catal. Sci. Technol. 2019. Vol. 9. N 1. P. 146. doi 10.1039/ C8CY02235F

- 165. Dhakshinamoorthy A., Alvaro M., Garcia H. // Appl. Catal. (A). 2010. Vol. 378. N 1. P. 19. doi 10.1016/j. apcata.2010.01.042
- 166. Jyothi T.M., Raja T., Talawar M.B., Sreekumar K. // Synth. Commun. 2000. Vol. 30. N 21. P. 3929. doi 10.1080/00397910008086951
- 167. Gooden P.N., Bourne R.A., Parrott A.J., Bevinakatti H.S., Irvine D.J., Poliakoff M. // Org. Process Res. Dev. 2010. Vol. 14. N 2. P. 411. doi 10.1021/ op900307w
- 168. Amara Z., Streng E.S., Skilton R.A., Jin J., George M.W., Poliakoff M. // Eur. J. Org. Chem. 2015. Vol. 2015. N 28. P. 6141. doi 10.1002/ejoc.201500980
- 169. Tayebee R., Seresht E.R., Jafari F., Rabiei S. // Ind. Eng. Chem. Res. 2013. Vol. 52. N 32. P. 11001. doi 10.1021/ie4018786
- 170. Zheng J., Darcel C., Sortais J.B. // Chem. Commun.2014. Vol. 50. N 91. P. 14229. doi 10.1039/ c4cc05517a
- 171. Cabrero-Antonino J.R., Adam R., Junge K., Beller M. // Catal. Sci. Technol. 2016. Vol. 6. N 22. P. 7956. doi 10.1039/c6cy01401a
- Cabrero-Antonino J.R., Adam R., Wärnå J., Murzin D.Y., Beller M. // Chem. Eng. J. 2018. Vol. 351. P. 1129. doi 10.1016/j.cej.2018.06.174
- 173. Li Y., Sorribes I., Vicent C., Junge K., Beller M. // Chem. Eur. J. 2015. Vol. 21. N 47. P. 16759. doi 10.1002/chem.201502917
- 174. Guyon C., Duclos M.-C., Métay E., Lemaire M. // Tetrahedron Lett. 2016. Vol. 57. N 27–28. P. 3002. doi 10.1016/j.tetlet.2016.05.094
- 175. Li B., Zheng J., Zeng W., Li Y., Chen L. // Synthesis. 2016. Vol. 49. N 6. P. 1349. doi 10.1055/s-0036-1588092
- 176. Byun E., Hong B., De Castro K.A., Lim M., Rhee H. // J. Org. Chem. 2007. Vol. 72. N 25. P. 9815. doi 10.1021/jo701503q
- Wang H., Huang Y., Dai X., Shi F. // Chem. Commun.
 2017. Vol. 53. N 40. P. 5542. doi 10.1039/c7cc02314f
- 178. Ge X., Luo C., Qian C., Yu Z., Chen X.// RSC Adv. 2014. Vol. 4. N 81. P. 43195. doi 10.1039/c4ra04414b
- 179. Wei D., Bruneau-Voisine A., Valyaev D.A., Lugan N., Sortais J.B. // Chem. Commun. 2018. Vol. 54. N 34.
 P. 4302. doi 10.1039/c8cc01787e
- 180. Zhang M., Yang H., Zhang Y., Zhu C., Li W., Cheng Y., Hu H. // Chem. Commun. 2011. Vol. 47. N 23. P. 6605. doi 10.1039/c1cc11201e

- Li C., Villa-Marcos B., Xiao J. // J. Am. Chem. Soc. 2009. Vol. 131. N 20. P. 6967. doi 10.1021/ja9021683
- 182. Tlili A., Blondiaux E., Frogneux X., Cantat T. // Green Chem. 2015. Vol. 17. N 1. P. 157. doi 10.1039/c4gc01614a
- 183. Li Y., Fang X., Junge K., Beller M. // Angew. Chem. Int. Ed. 2013. Vol. 52. N 36. P. 9568. doi 10.1002/ anie.201301349
- 184. Li Y., Sorribes I., Yan T., Junge K., Beller M. // Angew. Chem. Int. Ed. 2013. Vol. 52. N 46. P. 12156. doi 10.1002/anie.201306850
- 185. Beydoun K., Vom Stein T., Klankermayer J., Leitner W. // Angew. Chem. Int. Ed. 2013. Vol. 52. N 36. P. 9554. doi 10.1002/anie.201304656
- 186. Beydoun K., Ghattas G., Thenert K., Klankermayer J., Leitner W. // Angew. Chem. Int. Ed. 2014. Vol. 53. N 41. P. 11010. doi 10.1002/anie.201403711
- 187. Cui X., Zhang Y., Deng Y., Shi F. // Chem. Commun. 2014. Vol. 50. N 88. P. 13521. doi 10.1039/ C4CC05119J
- Su X., Lin W., Cheng H., Zhang C., Li Y., Liu T., Zhang B., Wu Q., Yu X., Zhao F. // RSC Adv. 2016. Vol. 6. N 105. P. 103650. doi 10.1039/C6RA22089D
- 189. Toyao T., Siddiki S.M.A.H., Morita Y., Kamachi T., Touchy A.S., Onodera W., Kon K., Furukawa S., Ariga H., Asakura K., Yoshizawa K., Shimizu K.I. // Chem. Eur. J. 2017. Vol. 23. N 59. P. 14848. doi 10.1002/chem.201702801
- 190. Du X.-L., Tang G., Bao H.-L., Jiang Z., Zhong X.-H., Su D.S., Wang J.-Q. // ChemSusChem. 2015. Vol. 8. N 20. P. 3489. doi 10.1002/cssc.201500486
- 191. Lam R.H., McQueen C.M.A., Pernik I., McBurney R.T., Hill A.F., Messerle B.A. // Green Chem. 2019. Vol. 21. N 3. P. 538. doi 10.1039/c8gc03094d

- 192. Savourey S., Lefèvre G., Berthet J.-C., Cantat T. // Chem. Commun. 2014. Vol. 50. N 90. P. 14033. doi 10.1039/C4CC05908E
- 193. Qiao C., Yao X.Y., Liu X.F., Li H.R., He L.N. // Asian J. Org. Chem. 2018. Vol. 7. N 9. P. 1815. doi 10.1002/ ajoc.201800420
- 194. Qiao C., Liu X.-F., Liu X., He L.-N. // Org. Lett. 2017. Vol. 19. N 6. P. 1490. doi 10.1021/acs.orglett.7b00551
- 195. Sorribes I., Junge K., Beller M. // Chem. Eur. J. 2014. Vol. 20. N 26. P. 7878. doi 10.1002/chem.201402124
- 196. Zhu L., Wang L.-S., Li B., Li W., Fu B. // Catal. Sci. Technol. 2016. Vol. 6. N 16. P. 6172. doi 10.1039/ C6CY00674D
- 197. Sun N., Wang S., Mo W., Hu B., Shen Z., Hu X. // Tetrahedron. 2010. Vol. 66. N 35. P. 7142. doi 10.1016/j. tet.2010.06.091
- 198. Kundu S.K., Mitra K., Majee A. // RSC Adv. 2013.
 Vol. 3. N 23. P. 8649. doi 10.1039/c3ra40509e
- 199. Yin Z., Zeng H., Wu J., Zheng S., Zhang G. // ACS Catal. 2016. Vol. 6. N 10. P. 6546. doi 10.1021/acscatal.6b02218
- 200. Linciano P., Pizzetti M., Porcheddu A., Taddei M. // Synlett. 2013. Vol. 24. N 17. P. 2249. doi 10.1055/s-0033-1339667
- 201. Arachchige P.T.K., Lee H., Yi C.S. // J. Org. Chem. 2018. Vol. 83. N 9. P. 4932. doi 10.1021/acs. joc.8b00649
- 202. Lubinu M.C., De Luca L., Giacomelli G., Porcheddu A. // Chem. Eur. J. 2011. Vol. 17. N 1. P. 82. doi 10.1002/chem.201002704
- 203. Sajiki H., Ikawa T., Hirota K. // Org. Lett. 2004. Vol.
 6. N 26. P. 4977. doi 10.1021/ol0478710
- 204. Jiao J., Zhang X.-R., Chang N.-H., Wang J., Wei J.-F., Shi X.-Y., Chen Z.-G. // J. Org. Chem. 2011. Vol. 76. N 4. P. 1180. doi 10.1021/jo102169t

Catalytic N-Alkylation of Anilines

A. R. Bayguzina* and R. I. Khusnutdinov

Institute of Petrochemistry and Catalysis of the Russian Academy of Sciences, Ufa, 450075 Russia *e-mail: Bayguzina2014@gmail.com

Received December 9, 2020; revised February 9, 2021; accepted February 15, 2021

The review summarizes data on modern approaches to *N*-alkylation of anilines using metal complex and heterogeneous catalysts based on palladium, platinum, rhodium, nickel, iron, copper, gold supported on supports, as well as zeolites, titanium oxides, iron, copper, and aluminum. The reactions of *N*-alkylation of anilines with alkyl halides, alcohols, dimethyl carbonate, aldehydes, as well as with CO_2/H_2 and alkylation with alternative reagents are considered.

Keywords: aniline, N-methylaniline, N-alkylation, homogeneous and heterogeneous catalysts

УДК 547.75;547.787.1;547.83

СИНТЕЗ НОВЫХ 1*Н*-ПИРРОЛО[3,4-*c*]ПИРИДИН-1,3(2*H*)-ДИОНОВ

© 2021 г. С. В. Ключко, С. А. Чумаченко, О. В. Шаблыкин, В. С. Броварец*

Институт биоорганической химии и нефтехимии имени В. П. Кухаря Национальной академии наук Украины, ул. Мурманская 1, Киев, 02094 Украина *e-mail: brovarets@bpci.kiev.ua

> Поступило в Редакцию 23 декабря 2020 г. После доработки 23 декабря 2020 г. Принято к печати 30 декабря 2020 г.

На основе взаимодействия 4-метокси-1,3-оксазолов с призводными малеимида в условиях реакции Дильса–Альдера предложен метод синтеза новых замещенных 1*H*-пирроло[3,4-*c*]пиридин-1,3(2*H*)-дионов.

Ключевые слова: 4-метокси-1,3-оксазол, пирроло[3,4-*с*]пиридин, малеимид, реакция Дильса–Альдера **DOI:** 10.31857/S0044460X21030021

Производные пиррола широко распространены в природе как индивидуальные соединения, так и в виде фрагмента сложных биомолекул (порфины, аминокислоты и др.) и разнообразных фармакологически активных соединений [1–3]. Они используются как антиоксиданты [4], антибактериальные [5, 6], ионотропные [7, 8], противоопухолевые [9], противовоспалительные [10, 11] и противогрибковые агенты [12].

Аннелирование пиридинового ядра к пиррольному циклу приводит к новому спектру биологической активности полученных соединений. Так, среди производных пирроло[2,3-d]пиридинов выявлены ингибиторы рецептора (IGF-1R) тирозинкиназы, связанной с различными видами рака [13]. Производные пирроло[3,4-с]пиридинов наряду с анальгетической активностью [14] показывают активность против микобактерий туберкулеза [15]. Разнообразная биологическая активность производных пирролопиридина вызывает интерес к синтезу и изучению свойств новых соединений этого класса с целью поиска эффективных лекарственных средств. Поэтому актуальной задачей является развитие методов синтеза конденсированных производных пирролопиридинов.

Оксазолы имеют сопряженную азадиеновую систему и являются универсальными структурами для исследований в качестве диеновой компоненты в реакциях Дильса-Альдера [16-20]. В результате термических реакций с ацетиленами образуются фураны [21], а при присоединении к олефинам – замещенные пиридины, включая аналоги витамина В₆ [22]. В этих реакциях хорошо изучены 5-алкоксиоксазолы [23, 24]. В частности, циклоприсоединение малеимидов к 5-алкоксиоксазолам приводит замещенным 7-гидрокси-1*H*-пирроло[3,4-*c*]-К пиридин-1,3(2H)-дионам [25–27]. Однако реакции 4-алкоксиоксазолов с малеимидами, приводящие к пирроло[3,4-с]пиридин-6-алкоксипроизводным 1,3(2Н)-дионам, не исследованы. В связи с этим, целью нашей работы являлось получение новых 4-замещенных 6-метокси-1*Н*-пирроло[3,4-*с*]пиридин-1,3(2Н)-дионов путем циклопри-соединения 4-метоксиоксазолов к производными малеимида.

4-Метоксиоксазолы **6а**–**в** были синтезированы по схеме 1. В качестве исходных соединений использовали продукты конденсации амидов **1а**–**в** с хлоралем, которые дают соединения **2**. В дальнейшем хлоральамиды **2** превращали в дихлоракриловые кислоты **5** через хлорпроизводные **3** и дихлоракрилонитрилы **4** (схема 1).



 $R = Ph(a), 3-MeOC_6H_4(6), циклопропил(в).$

Состав соединений 2–6 подтвержден данными элементного анализа, а строение – с помощью ИК и ЯМР ¹Н спектроскопии, а также хромато-масс-спектрометрии. Спектры ЯМР ¹Н синтезированных соединений содержат сигналы всех структурных фрагментов; в хромато-масс-спектрах присутствуют пики молекулярных ионов $[M + 1]^+$.

Циклизацию кислот **5а**–в в 4-метокси-1,3-оксазолы **6а**–в проводили при 240-часовом выдерживании их в метанольном растворе в присутствии избытка метилата натрия. 4-Метокси-1,3-оксазолы **6** неустойчивы при комнатной температуре. Их нужно использовать сразу после выделения или хранить при температуре -14° С. В ИК спектрах 4-метокси-1,3-оксазолов **6** отсутствуют полосы поглощения, характерные для связей N–H и C=O дихлоракриловых кислот **5**, что согласуется с участием ациламинных остатков в циклизации.

Кипячение эквимолярных количеств метоксиоксазола 6 и малеимида 7 в ксилоле в течение 1–4 ч давало с удовлетворительными и хорошими выходами продукты конденсации 8 (схема 2). Образование производных пирроло[3,4-*c*]пиридин-1,3(2*H*)-дионов 8а–в можно представить следующим образом: малеимиды 7а–ж, как диенофилы, циклоаннелируются к 2-замещенным 4-метоксиоксазолам 6а–в с образованием циклоаддуктов A, которые в результате разрыва связей

ЖУРНАЛ ОБЩЕЙ ХИМИИ том 91 № 3 2021

 C^4 –O образуют цвиттер-ионы **Б** и **Б**¹ с последующей их ароматизацией за счет отщепления молекулы воды.

Существенное влияние на скорость реакции, как и следовало ожидать, оказывает природа заместителя R^1 в 4-метоксиоксазолах. С увеличением донорных свойств увеличивается и скорость реакции, что приводит к уменьшению времени конденсации. Реакция 4-метоксиоксазолов **6а**, **б** с замещенными малеимидами **7а**-ж проходит за 4 ч, а оксазола **6в** – за 1 ч. Влияния заместителя R^2 на скорость реакции не наблюдалось. Продукты конденсации **8а–в** отфильтровывали и очищали перекристаллизацией из этилацетата.

При сравнении ИК спектров соединений **6а–в** и **7а–ж** с продуктами конденсации **8а–с** наблюдается появление двух интенсивных полос поглощения в области 1709–1723 см⁻¹, что обусловлено валентными колебаниями карбонильных групп. В спектрах ЯМР ¹Н соединений **8а–с** происходит смещение сигнала CH₃O-группы (3.95–4.17 м. д.) в пиридиновом цикле в более слабое поле по сравнению с оксазолом (3.73–3.85 м. д.), а вместо синглета (2H, CH=CH) в области 6.67–6.87 м. д. малеимидов **7а–ж** появляется синглет C⁷H в области 7.11–7.23 м. д. в спектрах пирроло[3,4-*с*]пиридинов **8а–с**. В спектрах ЯМР ¹³С соединений **8ж**, м присутствуют сигналы всех структурных фрагментов, что согласуется с литературными данными [28].



R¹ = H (7**a**, 8**a**), Me (7**б**, 8**б**, 3, н), 4-MeOC₆H₄ (7**в**, 8**в**), 4-FC₆H₄ (7**г**, 8**г**, и, о), 4-EtO(O)CC₆H₄ (7**д**, 8**д**, к, п), 4-EtO C₆H₄ (7**e**, 8**e**, л, **p**), 3,4-Me₂C₆H₃ (7**ж**, 8**ж**, м, с); R² = Ph (8**a**-**ж**), 3-MeOC₆H₄ (8**3**-**м**), циклопропил (8**н**-**с**).

Таким образом, 2-замещенные 4-метоксиоксазолы впервые были введены в реакцию Дильса– Альдера с малеимидами, в результате которой были получены новые производные 6-метоксипирролопиридины. Этот подход позволяет расширить спектр соединений этого класса, которые представляют интерес как потенциально биологически активные вещества.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры зарегистрированы на спектрометре Vertex-70 в таблетках KBr. Спектры ЯМР ¹H и ¹³C получены на приборе Bruker AVANCE DRX-500 (500 и 125 МГц соответственно) в ДМСО- d_6 или CDCl₃. Хромато-масс-спектры записаны при использовании жидкостной хромато-масс-спектрометрической системы на высокоэффективном жидкостном хроматографе Agilent 1100 Series, оснащенным диодной матрицей с масс-селективным детектором Agilent LC\MSD SL. Параметры хромато-масс-анализа: колонка Zorbax SB-C₁₈ 1.8 мкм 4.6×15 мм (PN 821975-932); растворители: A – ацетонитрил–вода, 95:5, 0.1%-ная трифторуксусная кислота; Б – 0.1%-ная водная трифторуксусная кислота; поток элюента 3 мл/мин, объем впрыскивания – 1 мкл, УФ детекторы – 215, 254, 285 нм; метод ионизации – химическая ионизация при атмосферном давлении (APCI), диапазон сканирования – *m/z* 80–1000. Элементный анализ проведен в аналитической лаборатории Института биоорганической химии и нефтехимии им. В.П. Кухаря Национальной академии наук Украины. Содержание углерода и водорода определенно весовым методом Прегля, азота – газометрическим микрометодом Дюма, а хлора – титриметрическим методом Шенигера [29]. Температуры плавления измеряли на приборе Fisher-Johns. Контроль за протеканием реакции и чистотой полученных соединений осуществляли методом тонкослойной хроматографии на пластинах Silufol UV-254 в системе хлороформ-метанол (10:0.2).

N-(2,2,2-Трихлор-1-гидроксиэтил)арил(циклопропил)амиды (2а–в) получены по описанной ранее методике [30]. Смесь 20 ммоль соединения **1а–в**, 22 ммоль хлораля и 0.1 мл конц. серной кислоты нагревали при 100–110°С в течение 2 ч, затем обрабатывали водой. Осадок отфильтровывали и промывали большим количеством воды. Соединения **2а–в** очищали кристаллизацией из этанола. **N-(2,2,2-Трихлор-1-гидроксиэтил)бензамид** (2а). Выход 92%, т. пл. 118–120°С (т. пл. 133°С [31]). ИК спектр, v, см⁻¹: 685, 806, 834, 879, 1011, 1115, 1278, 1351, 1490, 1531, 1578, 1636, 2864, 3066, 3325. Спектр ЯМР ¹Н (ДМСО- d_6), δ , м. д.: 6.01–6.05 м (1H, CH), 7.45–7.57 м (3H, H_{Ar}), 7.77 д (1H, OH, ³ J_{HH} 6.0 Гц), 7.89 д (2H, H_{Ar}, ³ J_{HH} 7.2 Гц), 9.07 д (1H, NH, ³ J_{HH} 7.4 Гц). Масс-спектр, *m/z*: 268 [M + H]⁺. Найдено, %: С 40.48; Н 3.21; Cl 39.72; N 5.46. С₉H₈Cl₃NO₂. Вычислено, %: С 40.26; Н 3.00; Cl 39.61; N 5.22.

3-Метокси-N-(2,2,2-трихлор-1-гидроксиэтил)бензамид (26). Выход 90%, т. пл. 162–164°С. ИК спектр, v, см⁻¹: 695, 816, 854, 890, 1000, 1105, 1288, 1361, 1496, 1588, 1635, 2860, 3056, 3320. Спектр ЯМР ¹Н (ДМСО-*d*₆), δ, м. д.: 3.80 с (3H, OCH₃), 6.03–6.05 м (1H, CH), 7.41–7.50 м (2H, H_{Ar}), 7.75 д (1H, OH, ³*J*_{HH} 6.0 Гц), 7.90 д (2H, H_{Ar}, ³*J*_{HH} 6.7 Гц), 9.00 д (1H, NH, ³*J*_{HH} 7.2 Гц). Массспектр, *m/z*: 298 [*M* + H]⁺. Найдено, %: С 40.47; Н 3.41; Cl 35.72; N 4.80. C₁₀H₁₀Cl₃NO₃. Вычислено, %: С 40.23; Н 3.38; Cl 35.62; N 4.69.

N-(2,2,2-Трихлор-1-гидроксиэтил)циклопропанкарбоксамид (2в). Выход 86%, т. пл. 158–160°С. ИК спектр, v, см⁻¹: 680, 811, 863, 1000, 1111, 1270, 1348, 1485, 1516, 1570, 1630, 2860, 3061, 3320. Спектр ЯМР ¹Н (ДМСО-*d*₆), δ, м. д.: 0.75–0.87 м (4H, CH_{2 циклопропил}), 1.80–1.86 м (1H, CH_{циклопропил}), 5.70–5.73 м (1H, CH), 7.58 д (1H, OH, ³*J*_{HH} 6.0 Гц), 8.81 д (1H, NH, ³*J*_{HH} 7.2 Гц). Массспектр, *m/z*: 232 [*M* + H]⁺. Найдено, %: С 31.30; Н 3.62; Cl 46.00; N 6.34. C₆H₈Cl₃NO₂. Вычислено, %: C 31.00; H 3.47; Cl 45.75; N 6.02.

N-(1,2,2,2-Тетрахлорэтил)арил(циклопропил)амиды (3а–в) получены по описанной ранее методике [32]. Смесь 50 ммоль соединения **2а–в** и 5.5 мл (75 ммоль) хлористого тионила в 50 мл бензола кипятили в течение 4 ч до прекращения выделения хлористого водорода. Избыток хлористого тионила удаляли в вакууме, остаток очищали перекристаллизацией из CCl₄.

N-(1,2,2,2-Тетрахлорэтил)бензамид (3а). Выход 88%, т. пл. 122–124°С (т. пл. 121–122°С [33]). ИК спектр, ν, см⁻¹: 601, 672, 687, 742, 794, 1186, 1264, 1320, 1486, 1519, 1655, 3277. Спектр ЯМР ¹Н (CDCl₃), δ, м. д.: 6.01 д (1H, CH, ³J_{HH} 8.6 Гц), 7.44–7.48 м (2H, H_{Ar}), 7.53–7.57 м (1H, H_{Ar}), 7.89 д (2H, H_{Ar}, ³*J*_{HH} 6.0 Гц), 9.06 д (1H, NH, ³*J*_{HH} 8.6 Гц). Масс-спектр, *m/z*: 286 [*M* + H]⁺. Найдено, %: С 38.05; Н 2.93; Cl 49.85; N 5.06. C₉H₇Cl₄NO. Вычислено, %: С 37.67; Н 2.46; Cl 49.42; N 4.88.

3-Метокси-N-(1,2,2,2-тетрахлорэтил)бензамид (36). Выход 78%, т. пл. 109–111°С. ИК спектр, v, см⁻¹: 630, 675, 697, 748, 798, 1180, 1254, 1328, 1442, 1569, 1655, 3270. Спектр ЯМР ¹Н (CDCl₃), δ , м. д.: 3.82 с (3H, OCH₃), 6.01 д (1H, CH, ³J_{HH} 8.8 Гц), 7.40–7.43 м (2H, H_{Ar}), 7.50–7.52 м (2H, H_{Ar}), 9.00 д (1H, NH, ³J_{HH} 8.8 Гц). Масс-спектр, *m*/*z*: 316 [*M* + H]⁺. Найдено, %: С 38.05; H 2.93; Cl 44.85; N 4.50. C₁₀H₉Cl₄NO₂. Вычислено, %: С 37.89; H 2.86; Cl 44.74; N 4.42.

N-(1,2,2,2-Тетрахлорэтил)циклопропанкарбоксамид (3в). Выход 64%, т. пл. 96–97°С. ИК спектр, v, см⁻¹: 693, 738, 782, 1056, 1190, 1280, 1390. Спектр ЯМР ¹Н (CDCl₃), δ, м. д: 0.71–0.84 м (4H, CH_{2циклопропил}), 1.80–1.85 м (1H, CH_{циклопропил}), 6.00 д (1H, CH, ³J_{HH} 8.7 Гц), 10.22 уш. с (1H, NH). Масс-спектр, *m/z*: 250 [*M* + H]⁺. Найдено, %: С 28.30; Н 3.05; Cl 56.75; N 5.63. C₆H₇Cl₄NO. Вычислено, %: C 28.72; H 2.81; Cl 56.51; N 5.58.

N-(2,2-Дихлор-1-цианоэтенил)арил(циклопропил)амиды (4а–в) получены по описанной ранее методике [34]. К раствору 40 ммоль цианида калия в 12 мл воды при перемешивании и охлаждении до –8°С прибавляли раствор 20 ммоль соединения **3** в 6 мл диоксана. Смесь нагревали до 20–25°С и перемешивали при этой температуре еще 2 ч. Осадок отфильтровывали, промывали водой и очищали кристализацией из бензола.

N-(2,2-Дихлор-1-цианоэтенил)бензамид (4а). Выход 88%, т. пл. 141–143°С (т. пл. 134–137°С [35]). ИК спектр, v, см⁻¹: 648, 688, 887, 923, 1291, 1475, 1495, 1600, 1663, 3247. Спектр ЯМР ¹Н (CDCl₃), δ, м. д.: 7.47–7.55 м (2H, H_{Ar}), 7.63 т (1H, H_{Ar}, ³J_{HH} 7.2 Гц), 7.82 с (1H, NH), 7.86 д (2H, H_{Ar}, ³J_{HH} 7.2 Гц). Масс-спектр, *m/z*: 241 [*M* + H]⁺. Найдено, %:С 50.12; H 2.81; Cl 29.65; N 11.65. C₁₀H₆Cl₂N₂O. Вычислено, %: С 49.82; H 2.51; Cl 29.41; N 11.62.

N-(2,2-Дихлор-1-цианоэтенил)-3-метоксибензамид (46). Выход 83%, т. пл. 125–127°С. ИК спектр, v, см⁻¹: 687, 754, 896, 974, 1049, 1230, 1279, 1303, 1432, 1474, 1504, 1584, 1653, 3073, 3168. Спектр ЯМР ¹Н (ДМСО-*d*₆), δ, м. д.: 3.82 с (3H, ОСН₃), 7.2 д (1H, Н_{Аг}, ³*J*_{HH} 9.5 Гц), 7.44–7.51 м (3H, H_{Ar}), 10.64 с (1H, NH). Масс-спектр, *m/z*: 271 [*M*+ H]⁺. Найдено, %: С 48.87; Н 3.15; Сl 26.43; N 10.62. С₁₁Н₈Cl₂N₂O₂. Вычислено, %: С 48.73; Н 2.97; Cl 26.15; N 10.33.

N-(2,2-Дихлор-1-цианоэтенил)циклопропанкарбоксамид (4в). Выход 80%, т. пл. 161-163°С. ИК спектр, v, см⁻¹: 950, 1188, 1289, 1446, 1659, 3229. Спектр ЯМР ¹Н (CDCl₃), б, м. д.: 0.70–0.72 м (1H, CH_{2шиклопропил}), 0.81–0.85 м (3H, CH_{2шиклопропил}), 1.81–1.88 м (1Н, СН_{шиклопропил}), 3.57 уш. с (1Н, NH). Масс-спектр, *m/z*: 205 [*M* + H]⁺. Найдено, %: C 41.24; H 3.15; Cl 35.20; N 13.80. C₇H₆Cl₂N₂O. Вычислено, %: С 41.00; Н 2.95; СІ 34.58; N 13.66.

3,3-Дихлор-2-[алканоил(ароил)амино]акриловые кислоты (5а-в) получены по описанной ранее методике [36]. Соединение 4 (74 ммоль) суспендировали в 160 мл конц. хлористоводородной кислоты, реакционнную смесь кипятили 15 мин и охлаждали. Осадок отфильтровывали, промывали водой и прибавляли небольшими порциями к 320 мл конц. водного раствора NaHCO₃. Нерастворившийся осадок отфильтровывали, фильтрат подкисляли конц. хлористоводородной кислотой до pH 2. Осадок отфильтровывали, промывали водой и очищали кристаллизацией из водного ацетона.

3,3-Дихлор-2-(бензоиламино)акриловая кислота (5а). Выход 74%, т. пл. 219-221°С (т. пл. 190-193°С, разл. [36]). ИК спектр, v, см⁻¹: 658, 679, 692, 797, 881, 1076, 1125, 1163, 1280, 1310, 1425, 1479, 1581, 1599, 3236. Спектр ЯМР ¹Н (ДМСО-*d*₆), δ, м. д.: 3.15-3.72 уш. с (1Н, ОН), 7.49-7.53 м (2Н, H_{Ar}), 7.59–7.62 м (1H, H_{Ar}), 7.93 д (2H, H_{Ar}, ³J_{HH} 7.5 Гц), 10.27 с (1Н, NН). Масс-спектр, m/z: 260 [*M* + H]⁺. Найдено, %: С 46.42; Н 2.74; Cl 27.15; N 5.49. С₁₀H₇Cl₂NO₃. Вычислено, %: С 46.18; Н 2.71; Cl 27.26; N 5.39.

3,3-Дихлор-2-(3-метоксибензоиламино)акриловая кислота (56). Выход 49%, т. пл. 207-209°С. ИК спектр, v, см⁻¹: 668, 686, 700, 873, 993, 1184, 1208, 1240, 1276, 1297, 1313, 1414, 1478, 1504, 1596, 1650, 1712, 3245. Спектр ЯМР ¹Н (ДМСО-*d*₆), δ, м. д.: 2.97 уш. с (1Н ОН), 3.81 с (3Н, ОСН₃), 7.18 д (1Н, Н_{Аг}, ³*J*_{НН} 7.0 Гц), 7.41–7.52 м (3Н, Н_{Аг}), 10.23 c (1H, NH). Macc-спектр, m/z: 290 $[M + H]^+$. Найдено, %: С 45.78; Н 3.33; Cl 24.65; N 5.05. С₁₁Н₀Сl₂NO₄. Вычислено, %: С 45.54; Н 3.13; Сl 24.44; N 4.83.

3.3-Дихлор-2-[(циклопропилкарбонил)аминојакриловая кислота (5в). Выход 34%, т. пл. 209–211°С. ИК спектр, v, см⁻¹: 627, 663, 705, 884, 941, 1196, 1228, 1302, 1400, 1419, 1508, 1590, 1657, 1708, 3243. Спектр ЯМР ¹Н (ДМСО-*d*₆), б, м. д.: 0.73-0.80 м (4H, CH_{2шиклопропил}), 1.82-1.88 м (1H, СН_{циклопропил}), 3.06-3.08 уш. с (1Н, ОН), 10.09 с (1H, NH). Масс-спектр, *m/z*: 224 [*M*+H]⁺. Найдено, %: C 37.75; H 3.87; Cl 31.61; N 6.50. C₇H₇Cl₂NO₃. Вычислено, %: С 37.53; Н 3.15; Cl 31.65; N 6.25.

2-Арил(циклопропил)-4-метокси-1,3-оксазолы (6а-в) получены по описанной ранее методике [37]. Смесь 28 ммоль дихлоракриловой кислоты 5, 42 мл (84 ммоль) 2 н. раствора метилата натрия и 80 мл метанола перемешивали при 20-25°С в течение 240 ч. Избыток растворителя удаляли в вакууме, остаток обрабатывали 150 мл воды и экстрагировали хлористым метиленом (3 × 30мл). Экстракт промывали водой (4×5 мл) и сушили Na₂SO₄, pacтворитель удаляли в вакууме.

4-Метокси-2-фенил-1,3-оксазол (6а). Выход 67%, т. пл. 65-67°С (гексан) (т. пл. 65-67°С [37]). ИК спектр, v, см⁻¹: 660, 689, 721, 776, 838, 933, 983, 1047, 1066, 1105, 1173, 1254, 1304, 1352, 1450, 1498, 1599, 2839, 2937, 3117. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м. д.: 3.82 с (3H, OCH₃), 7.15 с (1H, C⁵H), 7.41–7.42 м (3H, H_{Ar}), 7.97–7.99 м (2H, H_{Ar}). Масс-спектр, *m/z*: 176 [*M* + H]⁺. Найдено, %: С 68.75; Н 5.50; N 8.04. C₁₀H₀NO₂. Вычислено, %: С 68.56; Н 5.18; N 8.00.

4-Метокси-2-(3-метоксифенил)-1,3-оксазол **(66)**. Выход 67%, желтое масло. ИК спектр, v, см⁻¹: 682, 738, 755, 1036, 1219, 1254, 1338, 1457, 1490, 1594. Спектр ЯМР ¹Н (CDCl₃), б, м. д.: 3.85 с (6Н, 2OCH₃), 6.98 д (1H, H_{Ar}, ³J_{HH} 8.0 Гц), 7.17 с (1H, C⁵H), 7.32 т (1H, H_{Ar}, ³J_{HH} 8.0 Гц), 7.59 с (1H, H_{Ar}), 7.60 д (1H, H_{Ar}, ${}^{3}J_{HH}$ 8.0 Гц). Масс-спектр, m/z: 206 [*M* + H]⁺. Найдено, %: С 64.58; Н 5.70; N 7.03. С₁₁Н₁₁NO₃. Вычислено, %: С 64.38; Н 5.40; N 6.83.

4-Метокси-2-циклопропил-1,3-оксазол (6в). Выход 37%, желтое масло. ИК спектр, v, см⁻¹: 956, 1027, 1055, 1096, 1155, 1273, 1608, 1651. Спектр ЯМР ¹Н (CDCl₃), δ, м. д: 0.96–1.02 м (4Н, CH_{2циклопропил}), 1.92–1.95 м (1H, CH_{шиклопропил}), 3.72 с (3H, OCH₃), 6.91 c (1H, C⁵H). Macc-спектр, m/z: 140 $[M + H]^+$. Найдено, %: С 60.67; Н 6.81; N 10.29. С₇Н₀NO₂. Вычислено, %: С 60.42; Н 6.52; N 10.07.

Замещенные 1*Н*-пиррол-2,5-дионы (7а-ж) получены по методике [38].

1*H*-Пиррол-2,5-дион (7а). Выход 91%, т. пл. 96–98°С (т. пл. 92–94°С [39]). ИК спектр, v, см⁻¹: 417, 625, 645, 679, 720, 725, 841, 936, 1138, 1153, 1300, 1340, 1621, 1708, 1772, 1802. Спектр ЯМР ¹Н (ДМСО-*d*₆), δ, м. д.: 6.83 с (2H, CH), 10.82 уш. с (1H, NH). Масс-спектр, *m/z*: 98 [*M* + H]⁺. Найдено, %: С 49.55; Н 3.20; N 14.30. С₄H₃NO₂. Вычислено, %: С 49.49; Н 3.12; N 14.43.

1-Метил-1*Н***-пиррол-2,5-дион (76)**. Выход 94%, т. пл. 111–113°С (т. пл. 96°С [40]). ИК спектр, v, см⁻¹: 612, 631, 668, 696, 831, 940, 1180, 1253, 1387, 1400, 1439, 1457, 1587, 1600, 1673, 1702, 1721, 1752, 1766, 3095, 3102. Спектр ЯМР ¹Н (ДМСО-*d*₆), δ, м. д.: 2.96 с (3H, CH₃), 6.67 с (2H, CH). Масс-спектр, *m/z*: 112 [*M* + H]⁺. Найдено, %: С 54.30; H 4.70; N 12.90. C₅H₅NO₂. Вычислено, %: C 54.06; H 4.54; N 12.61.

1-(4-Метоксифенил)-1*Н***-пиррол-2,5-дион (7в)**. Выход 94%, т. пл. 149–151°С (т. пл. 153–154°С [41]). ИК спектр, v, см⁻¹: 445, 550, 600, 690, 711, 800, 812, 830, 1072, 1145, 1213, 1225, 1252, 1371, 1402, 1510, 1673, 1710, 1722, 1748. Спектр ЯМР ¹Н (CDCl₃), δ , м. д.: 3.83 с (3H, OCH₃), 6.83 с (2H, CH), 6.98 д (2H, H_{AP} ³J_{HH} 8.8 Гц), 7.22 д (2H, H_{AP} ³J_{HH} 8.8 Гц). Масс-спектр, *m*/*z*: 204 [*M* + H]⁺. Найдено, %: С 65.20; H 4.66; N 7.10. С₁₁H₉NO₃. Вычислено, %: С 65.02; H 4.46; N 6.89.

1-(4-Фторфенил)-1*Н***-пиррол-2,5-дион (7г)**. Выход 90%, т. пл. 136–138°С (т. пл. 136–138°С [42]). ИК спектр, v, см⁻¹: 450, 515, 599, 685, 713, 769, 819, 837, 1073, 1150, 1204, 1231, 1262, 1374, 1392, 1409, 1515, 1680, 1713, 1721, 1750. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м. д.: 6.84 с (2H, CH), 7.14–7.16 м (2H, H_{Ar}), 7.30–7.32 м (2H, H_{Ar}). Масс-спектр, *m/z*: 192 [*M* + H]⁺. Найдено, %: С 63.05; Н 3.50; N 7.53. С₁₀Н₆FNO₂. Вычислено, %: С 62.83; Н 3.16; N 7.33.

Этил-4-(2,5-диоксо-2,5-дигидро-1*Н*-пиррол-1-ил)бензоат (7д). Выход 83%, т. пл. 113–115°С (т. пл. 114–116°С [43]). ИК спектр, v, см⁻¹: 688, 703, 766, 828, 834, 857, 1108, 1144, 1175, 1256, 1284, 1308, 1385, 1397, 1414, 1512, 1605, 1709, 1716. Спектр ЯМР ¹Н (CDCl₃), δ, м. д.: 1.38–1.40 м (3H, CH₂<u>CH₃</u>), 4.36–4.39 м (2H, <u>CH₂</u>CH₃), 6.87 с (2H, CH), 7.48 д (2H, H_{AP}, ³J_{HH} 8.6 Гц), 8.14 д (2H,

ЖУРНАЛ ОБЩЕЙ ХИМИИ том 91 № 3 2021

Н_{Аг}, ³*J*_{НН} 8.6 Гц). Масс-спектр, *m/z*: 246 [*M* + H]⁺. Найдено, %: С 63.95; Н 4.75; N 5.94. С₁₃Н₁₁NO₄. Вычислено, %: С 63.67; Н 4.52; N 5.71.

1-(4-Этоксифенил)-1*H*-пиррол-2,5-дион (7е). Выход 85%, т. пл. 116–118°С (т. пл. 133–134°С [44]). ИК спектр, v, см⁻¹: 519, 687, 719, 831, 1035, 1047, 1115, 1153, 1172,1256, 1301, 1401, 1415, 1476, 1518, 1660, 1704, 1750. Спектр ЯМР ¹Н (CDCl₃), δ , м. д : 1.41–1.43 м (3H, CH₃), 4.04–4.06 м (2H, CH₂CH₃), 6.82 с (2H, CH), 6.97 д (2H, H_{Ar}, ³J_{HH} 8.8 Гц), 7.22 д (2H, H_{Ar}, ³J_{HH} 8.8 Гц). Масс-спектр, *m/z*: 218 [*M* + H]⁺. Найдено, %: С 66.58; H 5.35; N 6.67. С₁₃H₁₁NO₄. Вычислено, %: С 66.35; H 5.10; N 6.45.

1-(3,4-Диметилфенил)-1*Н***-пиррол-2,5-дион (7ж)**. Выход 90%, т. пл. 130–132°С (т. пл. 152– 154°С [45]). ИК спектр, v, см⁻¹: 442, 596, 610, 676, 690, 711, 818, 830, 844, 883, 1080, 1146, 1375, 1390, 1414, 1449, 1710. Спектр ЯМР ¹Н (CDCl₃), δ, м. д.: 2.29 с (6H, 2CH₃), 6.82 с (2H, CH), 7.06–7.14 м (2H, H_{Ar}), 7.23 д (1H, H_{Ar}, ³*J*_{HH} 8.1 Гц). Масс-спектр, *m/z*: 202 [*M* + H]⁺. Найдено, %: С 71.88; Н 5.66; N 6.71. С₁₂H₁₁NO₂. Вычислено, %: С 71.63; Н 5.51; N 6.96.

4-Арил(циклопропил)-6-метокси-1*H***-пирро**ло[**3**,**4**-*c*]**пиридин-1**,**3**(2*H*)-дионы (8а–с). Смесь 1.4 ммоль соединения **6** и 1.4 ммоль соединения 7 в 3.5 мл ксилола кипятили в течение 4 ч для соединений **6а**, **б** и 1 ч для соединения **6**в. Осадок отфильтровывали, промывали 1 мл бензола, сушили на воздухе и очищали перекристаллизацией из этилацетата.

6-Метокси-4-фенил-1*Н***-пирроло[3,4-***с***]пиридин-1,3(2***H***)-дион (8а). Выход 60%, т. пл. 225– 227°С. ИК спектр, v, см⁻¹: 632, 685, 747, 1109, 1212, 1408, 1448, 1469, 1573, 1625, 1733, 2738, 3075, 3191. Спектр ЯМР ¹Н (ДМСО-***d***₆), δ, м. д: 4.02 с (3H, OCH₃), 7.11 с (1H, C⁷H), 7.49–7.50 м (3H, H_{Ar}), 7.99–8.00 д (2H, H_{Ar}, ³***J***_{HH} 5.6 Гц), 11.53 уш. с (1H, NH). Масс-спектр,** *m/z***: 255 [***M* **+ H]⁺. Найдено, %: С 65.95; H 4.12; N 10.84. С₁₄H₁₀N₂O₃. Вычислено, %: С 66.14; H 3.96; N 11.02.**

2-Метил-6-метокси-4-фенил-1*Н***-пирроло[3,4-с]пиридин-1,3(2***H***)-дион (86). Выход 79%, т. пл. 153–154°С. ИК спектр, v, см⁻¹: 746, 1252, 1405, 1449, 1626, 1727. Спектр ЯМР ¹Н (CDCl₃), δ, м. д.: 3.18 с (3H, CH₃), 4.13 с (3H, OCH₃), 7.11 с** (1H, C⁷H), 7.49–7.52 м (3H, H_{Ar}), 8.08 м (2H, H_{Ar}). Масс-спектр, *m/z*: 269 [*M* + H]⁺. Найдено, %: С 66.96; H 4.31; N 10.23. C₁₅H₁₂N₂O₃. Вычислено, %: С 67.16; H 4.51; N 10.44.

6-Метокси-2-(4-метоксифенил)-4-фенил-1*Н***-пирроло[3,4-с]пиридин-1,3(2***H***)-дион (8в). Выход 80%, т. пл. 192–194°С. ИК спектр, v, см⁻¹: 680, 747, 821, 1032, 1095, 1169, 1212, 1254, 1382, 1471, 1515, 1626, 1723. Спектр ЯМР ¹Н (CDCl₃), δ, м. д.: 3.85 с (3H, OCH₃), 4.17 с (3H, OCH₃), 7.01 д (2H, H_{Ar}, ³***J***_{HH} 8.8 Гц), 7.22 с (1H, C⁷H), 7.34 д (2H, H_{Ar}, ³***J***_{HH} 8.8 Гц), 7.51–7.53 м (3H, H_{Ar}), 8.12–8.14 м (2H, H_{Ar}). Масс-спектр,** *m/z***: 361 [***M* **+ H]⁺. Найдено, %: С 70.22; H 4.41; N 7.90. С₂₁Н₁₆N₂O₄. Вычислено, %: С 69.99; H 4.48; N 7.77.**

6-Метокси-4-фенил-2-(4-фторфенил)-1*Н*-пирроло[**3,4-***с*]пиридин-1,**3**(*2H*)-дион (**8***г*). Выход 45%, т. пл. 217–218°С. ИК спектр, v, см⁻¹: 749, 1091, 1110, 1213, 1234, 1366, 1388, 1409, 1450, 1471, 1515, 1625, 1721. Спектр ЯМР ¹Н (CDCl₃), δ, м. д.: 4.17 с (3H, OCH₃), 7.17–7.23 м (3H, C⁷H+H_Ar), 7.40–7.43 м (2H, H_Ar), 7.51–7.52 м (3H, H_Ar), 8.09– 8.10 м (2H, H_Ar). Масс-спектр, *m*/*z*: 349 [*M* + H]⁺. Найдено, %: С 68.76; Н 3.54; N 7.83. C₂₀H₁₃FN₂O₃. Вычислено, %: С 68.96; Н 3.76; N 8.04.

4-(6-Метокси-1,3-диоксо-4-фенил-1,3-дигидро-2*H***-пирроло[3,4-***c***]пиридин-2-ил)этилбензоат (8д). Выход 49%, т. пл. 130–132°С. ИК спектр, v, см⁻¹: 835, 1111, 1277, 1382, 1471, 1627, 1722. Спектр ЯМР ¹Н (CDCl₃), \delta, м. д.: 1.38 т (3H, CH₂<u>CH</u>₃, ³J_{HH} 7.4 Гц), 4.14 с (3H, OCH₃), 4.37 к (2H, <u>CH</u>₂CH₃, ³J_{HH} 7.0 Гц), 7.20 с (1H, C⁷H), 7.49–7.51 м (3H, H_{Ar}), 7.53 д (2H, H_{Ar}, ³J_{HH} 8.8 Гц), 8.04–8.07 м (2H, H_{Ar}), 8.15 д (2H, H_{Ar}, ³J_{HH} 8.8 Гц). Массспектр,** *m/z***: 403 [***M* **+ H]⁺. Найдено, %: C 68.90; H 4.65; N 7.18. C₂₃H₁₈N₂O₅. Вычислено, %: C 68.65; H 4.51; N 6.96.**

6-Метокси-4-фенил-2-(4-этоксифенил)-1*Н***-пирроло[3,4-с]пиридин-1,3(2***Н***)-дион (8е). Выход 53%, т. пл. 191–193°С. ИК спектр, v, см⁻¹: 1255, 1396, 1473, 1515, 1630, 1718. Спектр ЯМР ¹Н (CDCl₃), \delta, м. д.: 1.45 т (3H, CH₂<u>CH</u>₃, ³***J***_{HH} 7.0 Гц), 4.10 к (2H, <u>CH</u>₂CH₃, ³***J***_{HH} 7.0 Гц), 4.15 с (3H, OCH₃), 7.01 д (2H, H_{Ar}, ³***J***_{HH} 8.8 Гц), 7.22 с (1H, C⁷H), 7.31 д (2H, H_{Ar}, ³***J***_{HH} 8.8 Гц), 7.51–7.54 м (3H, H_{Ar}), 8.10– 8.13 м (2H, H_{Ar}). Масс-спектр,** *m/z***: 375 [***M* **+ H]⁺. Найдено, %: С 70.43; Н 5.04; N 7.78. C₂₂H₁₈N₂O₄. Вычислено, %: С 70.58; Н 4.85; N 7.48.** **2-(3,4-Диметилфенил)-6-метокси-4-фенил-1***Н***-пирроло[3,4-***с***]-пиридин-1,3(2***H***)-дион (8ж). Выход 95%, т. пл. 211–212°С. ИК спектр, v, см⁻¹: 748, 1384, 1473, 1629, 1720. Спектр ЯМР ¹H, (CDCl₃), δ, м. д.: 2.31 с (6H, 2CH₃), 4.17 с (3H, OCH₃), 7.13–7.28 м (4H, H_{Ar} + C⁷H), 7.51–7.53 м (3H, H_{Ar}), 8.13–8.15 м (2H, H_{Ar}). Спектр ЯМР ¹³С (CDCl₃), δ_с, м. д.: 19.5, 19.9, 54.9, 104.6, 114.7, 124.2, 127.7, 127.8, 128.0, 128.1, 129.0, 130.2, 130.3, 130.6, 135.7, 137.2, 137.6, 144.5, 156.3, 165.2, 166.1, 166.7. Масс-спектр,** *m/z***: 359 [***M* **+ H]⁺. Найдено, %: С 73.59; H 4.82; N 7.85. С₂₂H₁₈N₂O₃. Вычислено, %: С 73.73; H 5.06; N 7.82.**

2-Метил-6-метокси-4-(3-метоксифенил)-1*H***-пирроло[3,4-с]пиридин-1,3(2***H***)-дион (83). Выход 54%, т. пл. 155–157°С. ИК спектр, v, см⁻¹: 754, 986, 1248, 1375, 1405, 1435, 1473, 1625, 1721. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), \delta, м. д.: 3.18 с (3H, CH₃), 3.91 с (3H, OCH₃), 4.12 с (3H, OCH₃), 7.06 д (1H, H_{Ar}, ³J_{HH} 8.3 Гц), 7.12 с (1H, С⁷H), 7.42 т (1H, H_{Ar}, ³J_{HH} 8.8 Гц), 7.71 д (2H, H_{Ar}, ³J_{HH} 7.7 Гц). Массспектр,** *m/z***: 299 [***M* **+ H]⁺. Найдено, %: С 64.48; H 4.63; N 9.44. С₁₆H₁₄N₂O₄. Вычислено, %: С 64.42; H 4.73; N 9.39.**

6-Метокси-4-(3-метоксифенил)-2-(4-фторфенил)-1*Н***-пирроло[3,4-***с***]пиридин-1,3(2***H***)-дион (8и). Выход 43%, т. пл. 249–250°С. ИК спектр, v, см⁻¹: 754, 814, 1092, 1110, 1135, 1182, 1204, 1228, 1357, 1470, 1514, 1576, 1598, 1626, 1721. Спектр ЯМР ¹Н (ДМСО-***d***₆), δ, м. д.: 3.88 с (3H, OCH₃), 4.15 с (3H, OCH₃), 7.10 д (1H, H_{Ar}, ³***J***_{HH} 5.6 Гц), 7.27 с (1H, C⁷H), 7.33–7.34 м (2H, H_{Ar}), 7.42–7.43 м (1H, H_{Ar}), 7.48–7.49 м (2H, H_{Ar}), 7.67–7.69 м (2H, H_{Ar}). Масс-спектр,** *m/z***: 379 [***M* **+ H]. Найдено, %: С 66.40; Н 3.75; N 7.28. C₂₁H₁₅FN₂O₄. Вычислено, %: С 66.66; H 4.00; N 7.40.**

4-(6-Метокси-4-(3-метоксифенил)-1,3-диоксо-1,3-дигидро-2*H***-пирроло[3,4-***c***]пиридин-2-ил)этилбензоат (8к)**. Выход 80%, т. пл. 172– 173°С. ИК спектр, v, см⁻¹: 1105, 1250, 1277, 1380, 1413, 1472, 1512, 1628, 1721. Спектр ЯМР ¹Н (CDCl₃), δ , м. д.: 1.42 т (3H, CH₂<u>CH₃</u>, ³*J*_{HH} 7.0 Гц), 3.89 с (3H, OCH₃), 4.17 с (3H, OCH₃), 4.42 к (2H, <u>CH₂</u>CH₃, ³*J*_{HH} 7.0 Гц), 7.08 д (1H, H_{Ar}, ³*J*_{HH} 7.9 Гц), 7.23 с (1H, C⁷H), 7.43 т (1H, H_{Ar}, ³*J*_{HH} 7.3 Гц), 7.57 д (2H, H_{Ar}, ³*J*_{HH} 8.3 Гц), 7.67–7.71 м (2H, H_{Ar}), 8.17 д (2H, H_{Ar}, ³*J*_{HH} 8.3 Гц). Масс-спектр, *m/z*: 433 [*M* + H]⁺. Найдено, %: С 66.79; H 4.82; N 6.42. С₂₄H₂₀N₂O₆. Вычислено, %: С 66.66; H 4.66; N 6.48.

6-Метокси-4-(3-метоксифенил)-2-(4-этоксифенил)-1*Н***-пирроло[3,4-***c***]-пиридин-1,3(2***H***)-дион (8л). Выход 32%, т. пл. 178–180°С. ИК спектр, v, см⁻¹: 1027, 1104, 1253, 1360, 1374, 1392, 1465, 1519, 1619, 1710, 1724. Спектр ЯМР ¹Н (CDCl₃), \delta, м. д.: 1.44 т (3H, CH₂CH₃, ³J_{HH} 7.1 Гц), 3.89 с (3H, OCH₃), 4.08 к (2H, CH₂CH₃, ³J_{HH} 7.1 Гц), 3.89 с (3H, OCH₃), 7.00 д (2H, H_{Ar}, ³J_{HH} 7.1 Гц), 4.16 с (3H, OCH₃), 7.00 д (2H, H_{Ar}, ³J_{HH} 8.8 Гц), 7.07 д (1H, H_{Ar}, ³J_{HH} 8.1 Гц), 7.22 с (1H, C⁷H), 7.30 д (2H, H_{Ar}, ³J_{HH} 8.8 Гц), 7.42 т (1H, H_{Ar}, ³J_{HH} 8.1 Гц), 7.70– 7.75 м (2H, H_{Ar}). Масс-спектр,** *m***/***z***: 405 [***M* **+ H]⁺. Найдено, %: C 68.44; H 5.14; N 6.82. C₂₃H₂₀N₂O₅. Вычислено, %: C 68.31; H 4.98; N 6.93.**

2-(3,4-Диметилфенил)-6-метокси-4-(3-метоксифенил)-1Н-пирроло-[3,4-с]пиридин-1,3(2H)-дион (8м). Выход 50%, т. пл. 186-187°С. ИК спектр, v, см⁻¹: 1204, 1386, 1404, 1470, 1627, 1718, 1721. Спектр ЯМР ¹Н (CDCl₃), б, м. д.: 2.32 c (6H, CH₃), 3.89 c (3H, OCH₃), 4.16 c (3H, ОСН₃), 7.08 д (1Н, Н_{Аг}, ³J_{НН} 7.7 Гц), 7.15 д (1Н, H_{Ar} ³*J*_{HH} 7.7 Γμ), 7.18 c (1H, H_{Ar}), 7.22 c (1H, C⁷H), 7.27 д (1Н, H_{Ar}, ${}^{3}J_{\rm HH}$ 7.3 Гц), 7.42 т (1Н, H_{Ar}, ${}^{3}J_{\rm HH}$ 7.7 Гц), 7.73 д (2Н, Н_{Аг}, ³*J*_{НН} 7.7 Гц). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ_C, м. д.: 19.5, 19.8, 54.9, 55.5, 104.7, 114.7, 115.5, 116.5, 116.6, 122.6, 124.2, 127.8, 129.0, 130.2, 137.1, 137.3, 137.6, 144.6, 156.1, 159.3, 165.2, 166.1, 166.7. Масс-спектр, *m/z*: 389 [*M* + H]⁺. Найдено, %: С 70.97; Н 5.00; N 7.29. С₂₃Н₂₀N₂O₄. Вычислено, %: С 71.12; Н 5.19; N 7.21.

2-Метил-6-метокси-4-циклопропил-1*Н*-пирроло[3,4-с]пиридин-1,3(2*H*)-дион (8н). Выход 52%, т. пл. 158–160°С. ИК спектр, v, см⁻¹: 754, 942, 986, 1172, 1273, 1325, 1384, 1437, 1450, 1474, 1591, 1619, 1711. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ , м. д.: 1.12–1.16 м (2H, CH_{2циклопропил}), 1.24–1.27 м (2H, CH_{2циклопропил}), 3.07–3.12 м (1H, CH_{циклопропил}), 3.17 с (3H, CH₃), 3.95 с (3H, OCH₃), 6.85 с (1H, C⁷H). Масс-спектр, *m/z*: 233 [*M* + H]⁺. Найдено, %: С 62.09; H 5.03; N 12.16. С₁₂H₁₂N₂O₃. Вычислено, %: С 62.06; H 5.21; N 12.06.

6-Метокси-4-циклопропил-2-(4-фторфенил)-1*Н***-пирроло[3,4-***с***]пиридин-1,3(2***H***)-дион (80). Выход 45%, т. пл. 173–176°С. ИК спектр, v, см⁻¹: 522, 574, 759, 812, 836, 887, 910, 1129, 1386, 1472, 1513, 1603, 1630, 1712, 1770. Спектр ЯМР ¹Н (CDCl₃), δ, м. д.: 1.16–1.21 м (2H, CH_{2циклопропил}), 1.29–1.33 м (2H, CH_{2циклопропил}), 3.12–3.16 м (1H, CH_{циклопропил}), 3.99 с (3H, OCH₃), 6.95 с (1H, C⁷H),**

ЖУРНАЛ ОБЩЕЙ ХИМИИ том 91 № 3 2021

7.20–7.27 м (2H, H_{Ar}), 7.38–7.42 м (2H, H_{Ar}). Массспектр, *m/z*: 313 [*M* + H]⁺. Найдено, %: С 65.44; Н 4.01; N 8.53. С₁₇H₁₃FN₂O₃. Вычислено, %: С 65.38; H 4.20; N 8.97.

4-(6-Метокси-4-циклопропил-1,3-диоксо-1,3-дигидро-2*H***-пирроло[3,4-***с*]пиридин-2-ил)**этилбензоат (8п**). Выход 36%, т. пл. 174–176°С. ИК спектр, v, см⁻¹: 762, 820, 927, 1019, 1107, 1269, 1382, 1470, 1597, 1623, 1715. Спектр ЯМР ¹Н (CDCl₃), δ, м. д.: 1.12–1.17 м (2H, CH_{2циклопропил}), 1.28–1.33 м (2H, CH_{2циклопропил}), 1.42 т (3H, CH₂<u>СН</u>₃, ³*J*_{HH} 7.2 Гц), 3.12–3.15 м (1H, CH_{циклопропил}), 3.98 с (1H, OCH₃), 4.42 к (2H, <u>CH</u>₂CH₃, ³*J*_{HH} 7.2 Гц), 6.95 с (1H, C⁷H), 7.57 д (2H, H_{Ar}, ³*J*_{HH} 8.0 Гц), 8.19 д (2H, H_{Ar}, ³*J*_{HH} 8.0 Гц). Масс-спектр, *m/z*: 367 [*M* + H]⁺. Найдено, %: С 65.40; Н 5.01; N 7.47. C₂₀H₁₈N₂O₅. Вычислено, %: C 65.57; H 4.95; N 7.65.

6-Метокси-4-циклопропил-2-(4-этоксифенил)-1*H*-пирроло[**3**,**4**-*с*]пиридин-1,**3**(*2H*)-дион (**8**р). Выход 83%, т. пл. 184–185°С. ИК спектр, v, см⁻¹: 725, 938, 1103, 1115, 1150, 1172, 1248, 1330, 1383, 1425, 1475, 1515, 1600, 1630, 1709. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м. д.: 1.13–1.17 м (2H, CH_{2циклопропил}), 1.27–1.32 м (2H, CH_{2циклопропил}), 1.46 т (3H, CH₂<u>CH₃</u>, ³*J*_{HH} 6.7 Гц), 3.12–3.16 м (1H, CH₂_{сH₃}, ³*J*_{HH} 6.7 Гц), 3.12–3.16 м (1H, CH₂CH₃, ³*J*_{HH} 6.7 Гц), 6.92 с (1H, C⁷H), 6.99 д (2H, H_{Ar}, ³*J*_{HH} 8.6 Гц). Массспектр, *m/z*: 339 [*M* + H]⁺. Найдено, %: С 67.57; H 5.52; N 8.17. С₁₉H₁₈N₂O₄. Вычислено, %: С 67.45; H 5.36; N 8.28.

2-(3,4-Диметилфенил)-6-метокси-4-циклопропил-1*H***-пирроло[3,4-***c*]-пиридин-**1,3(***2H***)-ди-он (8с)**. Выход 51%, т. пл. 145–147°С. ИК спектр, v, см⁻¹: 816, 1111, 1273, 1329, 1383, 1406, 1598, 1624, 1706. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м. д.: 1.13–1.17 м (2H, CH_{2циклопропил}), 1.27–1.32 м (2H, CH_{2циклопропил}), 2.32 с (6H, CH₃), 3.12–3.18 м (1H, CH_{циклопропил}), 3.97 с (3H, OCH₃), 6.94 с (1H, C⁷H), 7.12 д (1H, H_{Ar}, ³J_{HH} 8.1 Гц), 7.17 с (1H, H_{Ar}), 7.26 д (1H, H_{Ar}, ³J_{HH} 8.1 Гц). Масс-спектр, *m/z*: 323 [*M* + H]⁺. Найдено, %: С 70.57; H 5.62; N 8.74. С₁₉H₁₈N₂O₃. Вычислено, %: С 70.79; H 5.63; N 8.69.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке Национального фонда исследований Украины (проект № 2020.01/0075).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Bean G.P.* In: Pyrroles / Ed. R.A. Jones. New York: John Wiley and Sons, 1990. Vol. 48. P. 105.
- Chemistry of Heterocyclic Compounds: Pyrroles, Part One: The Synthesis and the Physical and Chemical Aspects of the Pyrrole Ring / Ed. R.A. Jones. New York: John Wiley and Sons, 1992. Vol. 48. 742 p. doi 10.1002/978047018732
- 3. *Gossauer A*. Die Chemie der Pyrrole. Berlin; New York: Springer, 1974. 436 p.
- Lehuédé J., Fauconneau R., Barrier L., Ouracow M., Piriou A., Vierfond J.-M. // Eur. J. Med. Chem. 1999. Vol. 34. P. 991. doi 10.1016/S0223-5234(99)00111-7
- Bürli R.W., McMinn D., Kaizerman J.A., Hu W., Ge Y., Pack Q., Jiang V., Gross M., Gracia M., Tanaka R., Moser H.E. // Bioorg. Med. Chem. Lett. 2004. Vol. 14. P. 1253. doi 10.1016/j.bmcl.2003.12.042
- Bürli R.W., Jones P., McMinn D., Le Q., Duan J.-X., Kaizerman J.A., Difuntorum S., Moser H.E. // Bioorg. Med. Chem. Lett. 2004. Vol. 14. P. 1259. doi 10.1016/j. bmcl.2003.12.043
- Jonas R., Klockow M., Lues I., Prücher H., Schliep H.J., Wurziger H. // Eur. J. Med. Chem. 1993. Vol. 28. P. 129. doi 10.1016/0223-5234(93)90005-Y
- Von der Saal W., Hoelck J.-P., Kampe W., Mertens A., Mueller-Beckmann B. // J. Med. Chem. 1989. Vol 32. P. 1481. doi 10.1021/jm00127a015
- Denny W.A., Rewcastle G.W., Baguley B.C. // J. Med. Chem. 1990. Vol. 33. P. 814. doi 10.1021/jm00164a054
- Toja E., Selva D., Schiatti P. // J. Med. Chem. 1984. Vol. 27. P. 610. doi 10.1021/jm00371a010
- Demopoulos V.J., Rekka E. // J. Pharm. Sci. 1995. Vol. 84. P. 79.
- Del Poeta M., Schell W.A., Dykstra C.C., Jones S., Tidwell R.R., Czarny A., Bajic M., Bajic M., Kumar A., Boykin D., Perfect J.R. // Antimicrob. Agents Chemother. 1998. Vol. 42. P. 2495. doi 10.1128/ AAC.42.10.2495
- Mohamed M.S., Fathallah S.S. // Mini-Rev. Org. Chem. 2014. Vol. 11. P. 477. doi 10.2174/ 1570193X113106660018
- Muszalska I. // Acta Polonial Pharm. Drug. Res. 2010. Vol. 67. P. 233.
- Westhuyzen R., Winks S., Wilson C.R., Boyle G.A., Gessner R.K., de Melo C.R., Taylor D., de Kock C., Njoroge M., Brunschwig Ch., Lawrence N., Rao S.P.S., Sirgel F., Helden P., Seldon R., Moosa A., Warner D.P., Arista L., Manjunatha U.H., Smith P.W., Street L.J.,

Chibale K. // J. Med. Chem. 2015. Vol. 58. P. 9371. doi 10.1021/acs.jmedchem.5b01542

- Katritzky A.R., Rees Ch.W. // Compr. Heterocycl. Chem. 1984. Vol. 6. P. 196. doi 10.1002/jps.2600740232
- 17. Turchi I.J. Oxazoles. New York: Wiley, 1986. P. 114.
- Boger D.L. // Tetrahedron. 1983. Vol. 39. N 18. P. 2869. doi 10.1016/S0040-4020(01)92154-4
- Boger D.L. // Chem. Rev. 1986. Vol. 86. N 5. P. 781. doi 10.1021/cr00075a004
- Hassner A., Fischer B. // Heterocycles. 1993. Vol. 35. N 2. P. 1441. doi 10.3987/REV-92-SR(T)6
- Ducept P.C., Marsden S.P. // Arkivoc. 2002. Vol. 6. P. 22. doi 10.3998/ark.5550190.0003.604
- Bondock S. // Heteroatom Chem. 2005. Vol. 16. N 1. P. 49. doi 10.1002/hc.20064
- 23. Ju L., Li X., Lyu Q., Qi Y., Wang Ch. Pat. CN 109956899A (2017).
- Bachmann Th., Rychlik M. // Molecules. 2018. Vol. 23. N 9. P. 2117. doi 10.3390/molecules23092117
- Toshikazu I., Hiroyuki N., Yasushi I., Kiyoshi M. // Bull. Chem. Soc. Japan. 1986. Vol. 59. N 10. P. 3197. doi 10.1246/bcsj.59.3197
- 26. Lossouarn A., Renault K., Bailly L., Frisby A., Le Nahenec-Martel P., Renard P.-Y., Sabot C. // Org. Biomol. Chem. 2020. Vol. 18. N 20. P 3874. doi 0.1039/ D0OB00403K
- Renault K., Jouanno L.-A., Lizzul-Jurse A., Renard P.-Y., Sabot C. // Chem. Eur. J. 2016. Vol. 22. N 51. P 18522. doi 10.1002/chem.201603617
- Dubois K.J., Fannes Ch.C., Compernolle F., Hoornaert G.J. // Tetrahedron. 1996. Vol. 52. N 7. P. 2591. doi 10.1016/0040-4020(95)01084-X
- 29. *Климова, В.А.* Основные микрометоды анализа органических соединений. М.: Химия, 1975.
- Demydchuk B.A., Kondratyuk K.M., Korniyenko A.N., Brovarets V.S., Vasylyshyn R.Y., Tolmachev A., Lukin O. // Synth. Commun. 2012. Vol. 42. P. 2866. doi 10.1080/00397911.2011.571356
- Guirado A., Andreu R., Cerezo A., Galvez J. // Tetrahedron. 2001. Vol. 57. N 23. P. 4925. doi 10.1016/ S0040-4020(01)00434-3
- Kasper F., Bottger H. // Zeit. Chem. 1987. Vol. 27. N 2. P 70. doi 10.1002/zfch.19870270215
- Bohme H., Eiden F., Schunemann D. // Arch. Pharm. 1961. Vol. 294. N 5. P 307. doi 10.1002/ ardp.19612940509
- 34. Драч Б.С., Свиридов Э.П., Кисиленко А.А., Кирсанов А.В. // ЖОрХ. 1973. Т. 9. Вып. 9. С. 1818.
- 35. Драч Б.С., Свиридов Э.П., Лавренюк Т.Я. // ЖОрХ. 1974. Т. 10. Вып. 6. С. 1271.
- 36. *Драч Б.С., Миськевич Г.Н. //* ЖОрХ. 1974. Т. 10. Вып. 11. С. 2315.

ЖУРНАЛ ОБЩЕЙ ХИМИИ том 91 № 3 2021

- 37. Драч Б.С., Седлов А.И., Миськевич Г.Н. // ЖОХ. 1978. Т. 14. Вып. 9. С. 1827.
- Noland W.E., Lanzatella N.P., Venkatraman L., Anderson N.F., Gullickson G.C. // J. Heterocycl. Chem. 2009. Vol. 46. P 1154. doi 10.1002/jhet.198
- Tawney P.O., Snyder R.H., Bryan C.E., Conger R.P., Dovell F.S., Kelly R.J., Stiteler C.H. // J. Org. Chem. 1960. Vol. 25. N 1. P 56. doi 10.1021/j001071a017
- Mehta N.B., Philips A.P., Lui F.F., Brooks R.E. // J. Org. Chem. 1960. Vol. 25. N 6. P 1012. doi 10.1021/ jo01076a038
- Lu Ch.-D., Chen Zh.-Y., Liu H., Hu W.-H., Mi A.-Q., Doyle M. P. // J. Org. Chem. 2004. Vol. 69. N 14. P 4856. doi 10.1021/j00497508

- 42. *Pal B., Pradhan P.K., Jaisankar P., Giri V.S.* // Synthesis. 2003. Vol. 10. P 1549. doi 10.1055/s-2003-40523
- Колямиин О.А., Данилов В.А., Кольцов Н.И. // ЖОрХ.
 2007. Т. 43. Вып. 3. С. 395; Kolyamshin O.A., Danilov V.A., Kol'tsov V.I. // Russ. J. Org. Chem. 2007. Vol. 43.
 N 3. P 393. doi 10.1134/S1070428007030104
- 44. *Roderick W.R.* // J. Am. Chem. Soc. 1957. Vol. 79. N 7. P 1710. doi 10.1021/ja01564a050
- Jha A., Mukherjee Ch., Prasad A.K., Parmar V.S., Vadaparti M., Das U., De Clercq E., Balzarini J., Stables J.P., Shrivastav A., Sharma R.K., Dimmock J.R. // Bioorg. Med. Chem. Lett. 2010. Vol. 20. N 5. P 1510. doi 10.1016/j.bmcl.2010.01.098

Synthesis of New 1*H*-Pyrrolo[3,4-*c*]pyridine-1,3(2*H*)-diones

S. V. Klyuchko, S. A. Chumachenko, O. V. Shablykin, and V. S. Brovarets*

V. P. Kukhar Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry, National Academy of Science of Ukraine, Kyiv, 02094 Ukraine *e-mail: brovarets@bpci.kiev.ua

Received December 23, 2020; revised December 23, 2020; accepted December 30, 2020

A method for the synthesis of new substituted 1H-pyrrolo[3,4-*c*]pyridine-1,3(2*H*)-dions was proposed based on the Diels–Alder type reaction of 4-methoxy-1,3-oxazoles with maleimide derivatives.

Keywords: 4-methoxy-1,3-oxazole, pyrrolo[3,4-c]pyridine, maleimide, Diels-Alder reaction

УДК 547.789.11:547.789.14

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ (2*E*)-3-АРИЛ(ГЕТАРИЛ)-2-[5-БРОМ-4-АРИЛ(ГЕТАРИЛ)-1,3-ТИАЗОЛ-2-ИЛ]-АКРИЛОНИТРИЛОВ

© 2021 г. Н. А. Пахолка^{*a*}, В. Л. Абраменко^{*a*}, В. В. Доценко^{*b,c*}, Н. А. Аксенов^{*c*}, И. В. Аксенова^{*c*}, С. Г. Кривоколыско^{*a,d,**}

^а Лаборатория «ХимЭкс», Луганский государственный университет имени В. Даля, Луганск, 91034 Украина

^b Кубанский государственный университет, Краснодар, 350040 Россия

с Северо-Кавказский федеральный университет, Ставрополь, 355009 Россия

^d Луганский государственный медицинский университет имени Святителя Луки,

кв. 50-летия Обороны Луганска 1-г, Луганск, 91045 Украина *e-mail: ksg-group-lugansk@mail.ru

> Поступило в Редакцию 28 декабря 2020 г. После доработки 28 декабря 2020 г. Принято к печати 20 января 2021 г.

Бромирование (2*E*)-3-арил(гетарил)-2-[4-арил(гетарил)-1,3-тиазол-2-ил]акрилонитрилов протекает региоселективно по положению С⁵ тиазольного цикла с образованием ранее не описанных (2*E*)-3-арил-(гетарил)-2-[5-бром-4-арил(гетарил)-1,3-тиазол-2-ил]акрилонитрилов. Последние альтернативно были получены реакцией альдегидов, цианотиоацетамида, α-бромкетонов и брома в присутствии триэтиламина в ДМФА. Строение ключевых соединений доказано с привлечением методов спектроскопии 2D ЯМР и рентгеноструктурного анализа.

Ключевые слова: 1,3-тиазолы, 5-бром-1,3-тиазолы, цианотиоацетамид, 2-цианотиоакриламиды, бромирование

DOI: 10.31857/S0044460X21030033

Функционально замещенные тиазолы являются важными реагентами для тонкого органического синтеза [1-4], а также характеризуются широким спектром биологической активности и практического применения (недавние обзорные работы см. [5–10]). В литературе широко представлены многочисленные производные тиазола, обнаруживающие антибактериальные, противогрибковые, противовоспалительные, противоопухолевые, противотуберкулезные, антидиабетические, противовирусные и антиоксидантные и др. практически полезные свойства. В числе наиболее значимых представителей этой группы соединений стоит упомянуть витамин В₁ – тиамин, низатидин, пенициллин, фанетизол, мелоксикам, ритонавир [11-14]. По этой причине разработка доступных подходов к синтезу новых производных 1,3-тиазола представляется весьма актуальной задачей.

Для наших исследований в качестве модельных соединений были выбраны (2E)-3-арил(гетарил)-2-[4-арил(гетарил)-1,3-тиазол-2-ил]акрилонитрилы общей формулы 1 (схема 1). Эти соединения легко доступны по реакции Ганча или различным вариантам этого синтеза с участием α-галогенкетонов с различными производными цианотиоацетамида [15, 16] – (2E)-3-арил(гетарил)-2-цианотиоакриламидами 2 [17–31], 4-арил-2,6-диамино-3,5-дициано-4*H*-тиопиранами [29, 32–34], 4-арил-6-гидрокси-6-метил-5-[(ариламино)карбонил]-3-циано-1,4,5,6-тетрагидропиридин-2-тиолатами пиперидиния [22, 30] в присутствии оснований (схема 1).

[4-Арил(гетарил)-1,3-тиазол-2-ил]ацетонитрилы вступают в реакцию Кнёвенагеля с альдегидами в присутствии AcONa в AcOH также с образова-



нием 2-тиазолилакрилонитрилов 1 [17–20, 27, 28, 34–40]. Авторами работы [39] была показана возможность получения 1,3-тиазолов 1 из продуктов присоединения циклопентан(гексан)-1,1-дитиолов к арилиденмалононитрилам – 1,3-дитиа-4-циклогексенов, при нагревании их с фенацилбромидами в этаноле. Приведены два примера многокомпонентного синтеза соединений 1 из ароматических альдегидов, цианотиоацетамида, фенацилбромидов при 25°C в ДМФА в присутствии морфолина [41].

Данные по биологической активности 2-тиазолилакрилонитрилов 1 ограничиваются несколькими сообщениями об использовании их в качестве антибиотиков [28], ингибиторов сфингозинкиназы [42, 43] и онкогенной тирозинкиназы ALK [44, 45], пригодных для лечения или профилактики гиперпролиферативных процессов, воспалительных заболеваний и аллергии.

Реакцией 2-цианотиоакриламидов 2 с α-бромкетонами 3 (схема 2, способ 1) или многокомпонентным взаимодействием альдегида 4а,

ЖУРНАЛ ОБЩЕЙ ХИМИИ том 91 № 3 2021

цианотиоацетамида 5 и α-бромкетонов За-г в присутствии каталитических количеств триэтиламина (способ 2) при кратковременном нагревании в ДМФА нами была синтезирована небольшая библиотека исходных 2-тиазолилакрилонитрилов 1а-т. Показано, что бромирование соединений 1 в ДМФА или спиртах (метаноле, этаноле, н-бутаноле) при действии эквимолярного или двухкратного количества брома как при комнатной температуре, так и при нагревании не затрагивает С=С связь акрилонитрильного фрагмента и региоселективно приводит к продуктам бромирования по C⁵-положению тиазольного цикла – 5-бромтиазолам 6 с высокими выходами (75–92%) (схема 2, метод а). Выбор ДМФА в качестве предпочтительного растворителя обусловлен тем, что исходные 2-тиазолилакрилонитрилы 1 очень плохо растворимы в спиртах. В этих случаях реакцию с бромом приходится проводить при кипячении и/или в условиях гетерогенной среды, что отражается на чистоте и выходах целевых продуктов 6.

В случае тиазолов **1н**, **о**, **с**, **т** бромирование ведет к осмолению и образованию продуктов неу-



1, **6**: R^1 = тиен-2-ил, R^2 = 4-BrC₆H₄ (**a**), 4-ClC₆H₄ (**б**), 4-PhC₆H₄ (**b**), тиен-2-ил (**г**); R^1 = 4-BrC₆H₄, 4-ClC₆H₄ (**д**), 4-MeOC₆H₄ (**e**); R^1 = 2,5-(MeO)₂C₆H₃, R^2 = 4-MeOC₆H₄ (**ж**); R^1 = 4-EtOC₆H₄, R^2 = 4-MeC₆H₄ (**3**); R^1 = 3-Br-4-OH-5-MeOC₆H₂, R^2 = 3,4-Me₂C₆H₃ (**u**); R^1 = 4-ClC₆H₄, R^2 = Ph (**к**); R^1 = 3-BrO-4-MeOC₆H₃, R^2 = 4-MeC₆H₄ (**n**); R^1 = 8-BrC₆H₄ (**n**); R^1 = 2,5-(MeO)₂C₆H₃, R^2 = 3,4-(MeO)₂C₆H₃ (**h**); R^1 = 3-Br-4-OH-5-MeOC₆H₄ (**n**); R^1 = 3-Br-4-OH-5-MeOC₆H₂, R^2 = 4-EtC₆H₄ (**o**); R^1 = 3-Br-4-OH-5-MeOC₆H₂, R^2 = 2-оксо-2H-хромен-3-ил (**n**); R^1 = 3-BrO-4-MeOC₆H₃, R^2 = 2-оксо-2H-хромен-3-ил (**n**); R^1 = 3-BrO-4-MeOC₆H₃, R^2 = 2-оксо-2H-хромен-3-ил (**n**); R^1 = 3-BrO-4-MeOC₆H₃, R^2 = 2-оксо-2H-хромен-3-ил (**n**); R^1 = 3-BrO-4-MeOC₆H₄ (**s**), R^2 = 2-оксо-2H-хромен-3-ил (**n**); R^1 = 3-BrO-4-MeOC₆H₃, R^2 = 4-EtC₆H₄ (**o**); R^1 = 3-BrO-4-MeOC₆H₂, R^2 = 4-EtC₆H₄ (**s**), R^1 = 3-BrO-4-MeOC₆H₃, R^2 = 2-оксо-2H-хромен-3-ил (**n**); R^1 = 3-BrO-4-MeOC₆H₃, R^2 = 2-оксо-2H-хромен-3-ил (**n**); R^1 = 3-BrO-4-MeOC₆H₄ (**s**), R^2 = 4-EtC₆H₄ (

становленного строения. При введении в реакцию соединений **1п**, **p** бромирование, очевидно, затрагивает 2-оксо-2*H*-хроменовый фрагмент (положения C⁴ или C⁴, C⁷). При этом образуются смеси нескольких соединений, которые не удалось разделить из-за плохой растворимости ее компонентов в доступных растворителях, включая ацетон, ДМСО и кипящий ДМФА. В связи с низкой растворимостью продуктов спектры ЯМР оказались малоинформативными для отнесения всех сигналов к структуре индивидуальных продуктов реакции. В качестве альтернативного способа получения 5-бромтиазолов **6а–е** (выход 75–81%) нами предложено многокомпонентное взаимодействие альдегидов **4a**, **б** с цианотиоацетамидом **5**, α -бром-кетонами **3а–д** и бромом в ДМФА в присутствии триэтиламина (схема 2, метод δ). Такой подход позволяет существенно сократить время и расходы, связанные с синтезом, очисткой и выделением 2-цианотиоакриламидов **2** и исходных тиазолила-крилонитрилов **1**.

Синтезированные соединения 1 и 6 представляют собой мелкокристаллические порошко-

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ (2Е)-3-АРИЛ(ГЕТАРИЛ)-...

S	δ, м. д.		
о _Н , м. д.	¹ H– ¹³ C HSQC	¹ H– ¹³ C HMBC ^a	¹ H– ¹⁵ N HMBC
7.32 д. д (1Н, Н ⁴ , тиен-2-	128.6 (С ⁴ , тиен-2-ил)	134.3 (С ³ , тиен-2-ил),	_
ил)		137.3 (С ⁵ , тиен-2-ил)	
7.52 д (2H, H ³ , H ⁵ , Ar)	$128.9 (C^3, C^5, Ar)$	127.9 (C ² , C ⁶ , Ar), 132.2* (C ¹ , Ar), 133.1*	_
		(CCl), 154.0* (С ⁴ , тиазол-2-ил)	
7.95 д (1Н, Н ⁵ , тиен-2-ил)	137.3 (С ⁵ , тиен-2-ил)	128.6 (С ⁴ , тиен-2-ил), 134.3 (С ³ , тиен-2-ил),	_
		136.5* (С ² , тиен-2-ил)	
8.04 д (2H, H ² , H ⁶ , Ar)	$127.9 (C^2, C^6, Ar)$	116.3 (С ⁵ , тиазол-2-ил), 128.9 (С ³ , С ⁵ , Аг),	_
		133.1* (CCl), 154.0* (С ⁴ , тиазол-2-ил)	
8.06 д (1Н, Н ³ , тиен-2-ил)	134.3 (С ³ , тиен-2-ил)	136.5* (С ² , тиен-2-ил), 128.6 (С ⁴ , тиен-2-ил)	_
8.29 с (1Н, Н ⁵ , тиазол-2-ил)	116.3 (С ⁵ , тиазол-2-ил)	132.2* (С ¹ , Аг), 154.0* (С ⁴ , тиазол-2-ил),	311.4 (N)
		162.2* (С ² , тиазол-2-ил)	
8.59 c (1H, =CH)	138.4 (=CH)	100.7* (<u>C</u> C≡N), 116.5* (C≡N), 136.5* (C ² ,	_
		тиен-2-ил), 162.2* (С ² , тиазол-2-ил)	

Основные корреляции в спектрах ЯМР HSQC и HMBC ¹H-¹³C и ¹H-¹⁵N соединения 16

^а Звездочкой обозначены сигналы атомов углерода, находящиеся в противофазе в спектре ЯМР ¹³С DEPTQ.

образные вещества различных оттенков желтого, зеленого, реже коричневого цвета, хорошо растворимые в ацетоне, ДМФА, умеренно – в хлороформе и ДМСО. Строение полученных соединений доказано с привлечением методов спектроскопии ЯМР на ядрах 1 Н и 13 С (DEPTO), ИК спектрометрии. Характерной особенностью спектров ЯМР ¹Н полученных соединений является наличие сигналов водорода акрилонитрильного фрагмента – CH=C(CN) в области 8.05-8.62 м. д. и Н⁵ тиазола (для соединений 1) при 8.04-8.33 м. д. В спектрах ЯМР ¹³С сигналы углеродов =С–Н акрилонитрильного фрагмента проявляются в области 122.9-151.1 м. д., С² тиазола – при 154.4–162.6 м. д., С⁴ тиазола – при 148.2–155.4 м. д. Сигналы атома С⁵ тиазола соединений 1 представлены в области 113.8–117.1 м. д., для 5-бромтиазолов 6 они ожидаемо смещаются в область сильного поля (103.7–113.8 м. д.). В ИК спектрах соединений 1 и 6 обнаруживаются полосы поглощения, соответствующие валентным колебаниям сопряженной нитрильной группы (v 2206–2229 см⁻¹).

Соотнесение сигналов ядер углерода со структурой соединения **16** проводили с применением гетероядерной корреляционной спектроскопии ЯМР (см. таблицу). В спектрах ЯМР HSQC ¹H–¹³C наблюдаются все корреляции ¹H–¹³C через одну связь, которые позволили однозначно соотнести сигналы химических сдвигов ядер углерода, связанных с водородом. Наличие в спектрах ЯМР НМВС кросс-пиков для корреляций ¹H–¹³C позволило соотнести атомы углерода соединения



Рис. 1. Общий вид молекулы соединения **16**. Тепловые эллипсоиды неводородных атомов показаны на уровне 50%-ной вероятности нахождения атома.



Рис. 2. Общий вид молекулы соединения **63**. Тепловые эллипсоиды неводородных атомов показаны на уровне 50%-ной вероятности нахождения атома.

389

16 с наблюдаемой картиной спектров ЯМР 13 С (DEPTQ). В спектре 1 H $^{-15}$ N HMBC обнаруживается одиночный кросс-пик для корреляции ядер водорода и атома азота тиазольного кольца. Помимо этого, строение соединений 16 и 63 было изучено с привлечением рентгеноструктурного анализа (рис. 1, 2).

Таким образом, нами показано, что бромирование (2*E*)-3-арил(гетарил)-2-[4-арил(гетарил)-1,3-тиазол-2-ил]акрилонитрилов носит региоселективный характер и приводит к образованию ранее не описанных (2*E*)-3-арил(гетарил)-2-[5-бром-4-арил(гетарил)-1,3-тиазол-2-ил]акрилонитрилов с высокими выходами. Полученные соединения представляют собой перспективные объекты для биоскрининга, их профиль биологической активности в настоящее время находится в стадии изучения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ¹Н записаны на ЯМР спектрометре Bruker DPX-400 [400.40 (¹H), 100.63 (¹³C), 40.55 МГц (¹⁵N)] в ДМСО- d_6 или CDCl₃. Внутренний стандарт – ТМС или остаточные сигналы растворителя. ИК спектры регистрировали на ИК Фурье-спектрометре Bruker Vertex 70 с приставкой НПВО на кристалле алмаза, спектральное разрешение ±4 см⁻¹. Элементный анализ проводили на C,H,N-анализаторе Carlo Erba 1106. Контроль чистоты полученных соединений осуществляли методом TCX на пластинах Silufol UV254, элюент – ацетон–гексан (1:1), проявитель – пары иода, УФ детектор. Температуры плавления определяли на столике Кофлера и не корректировали.

2-Цианотиоакриламиды 2 и цианотиоацетамид 5 были получены по известным методикам [46, 47], в других случаях использовали коммерчески доступные реагенты.

Общая методика синтеза (2*E*)-3-арил(гетарил)-2-[4-арил(гетарил)-1,3-тиазол-2-ил]акрилонитрилов (1а-т). Способ 1. Смесь 5 ммоль 2-цианотиоакриламида 2, 5 ммоль α-бромкетона 3 в 10 мл ДМФА доводили до кипения и фильтровали через складчатый бумажный фильтр. Через 12 ч осадок отфильтровывали, промывали этанолом и гексаном, сушили 3 ч при 60°С.

Способ 2. Смесь 0.46 мл (5 ммоль) 2-тиофенкарбальдегида 1а, 0.5 г (5 ммоль) цианотиоацетамида 5 и 1 капли триэтиламина в 10 мл ДМФА перемешивали 5 мин, затем добавляли 5 ммоль α-бромкетона **За–г**. Полученную смесь доводили до кипения, фильтровали через складчатый бумажный фильтр. Через 12 ч осадок отфильтровывали, промывали этанолом и гексаном, сушили 3 ч при 60°С.

(2Е)-2-[4-(4-Бромфенил)-1,3-тиазол-2-ил]-3-(тиен-2-ил)акрилонитрил (1а). Выход 86% (способ 1), 81% (способ 2), желтый мелкокристаллический порошок, т. пл. 186-188°С (т. пл. 175-177°С [30]). ИК спектр, v, см⁻¹: 2219 сл (С≡N). Спектр ЯМР ¹Н (ДМСО-*d*₆), б, м. д.: 7.31 д. д (1Н, Н⁴, тиен-2-ил, ³*J*_{HH} 4.3, ³*J*_{HH} 4.7 Гц), 7.66 д (2H, H³, H⁵, Ar, ³*J*_{HH} 8.4 Гц), 7.96 м (3H, H⁵, тиен-2-ил, H², H⁶, Ar), 8.06 д (1Н, Н³, тиен-2-ил, ³J_{нн} 4.7 Гц), 8.29 с (1Н, H⁵, тиазол-2-ил), 8.57 с (1H, =CH). Спектр ЯМР ¹³С DEPTQ (ДМСО-*d*₆), δ_C, м. д.: 100.6* (<u>C</u>C≡N), 116.4 (С⁵ тиазол), 116.5* (С≡N), 121.7* (СВг), 128.2 (C², C⁶, Ar), 128.6 (C⁴, тиен-2-ил), 131.8 (C⁵, C⁵, Ar), 132.6* (С¹, Ar), 134.2 (С³, тиен-2-ил), 136.4* (C², тиен-2-ил), 137.3 (C⁵, тиенил), 138.3 (=CH), 154.0* (С⁴, тиазол), 162.2* (С², тиазол). Здесь и далее звездочкой обозначены сигналы в противофазе. Найдено, %: С 51.60; Н 2.58; 7.69. С₁₆Н₀BrN₂S₂. Вычислено, %: С 51.48; Н 2.43; N 7.50. М 373.3

(2Е)-3-(Тиен-2-ил)-2-[4-(4-хлорфенил)-1,3тиазол-2-ил]акрилонитрил (16). Выход 79% (способ 1), 75% (способ 2), оранжевый мелкокристаллический порошок, т. пл. 191-193°С (т. пл. 173–175°С [30]). ИК спектр, v, см⁻¹: 2210 сл (С≡N). Спектр ЯМР ¹Н (ДМСО-*d*₆), б, м. д.: 7.32 д. д (1Н, Н⁴, тиен-2-ил, ³*J*_{HH} 3.4, ³*J*_{HH} 5.0 Гц), 7.52 д (2Н, Н³, H⁵, Ar, ³*J*_{HH} 8.6 Гц), 7.95 д (1H, H⁵, тиен-2-ил, ³*J*_{HH} 3.4 Гц), 8.04 д (2H, H², H⁶, Ar, ³J_{HH} 8.6 Гц), 8.06 д (1H, H³, тиен-2-ил, ³J_{HH} 5.0 Гц), 8.29 с (1H, H⁵, тиазол), 8.59 с (1H, =CH). Спектр ЯМР ¹³С DEPTQ (ДМСО-*d*₆), δ_C, м. д.: 100.7* (<u>C</u>C≡N), 116.3 (С⁵, тиазол), 116.5* (C≡N), 127.9 (C², C⁶, Ar), 128.6 (C⁴, тиен-2-ил), 128.9 (C³, C⁵, Ar), 132.2* (C¹, Ar), 133.1* (CCl), 134.3 (С³, тиен-2-ил), 136.5* (С², тиен-2-ил), 137.3 (C⁵, тиен-2-ил), 138.4 (=CH), 154.0* (C⁴, тиазол), 162.2* (С², тиазол). Найдено, %: 58.57; Н 2.87; N 8.73. С₁₆Н₉СlN₂S₂. Вычислено, %: С 58.44; H 2.76; N 8.52. M 328.84.

(2*E*)-3-(Тиен-2-ил)-2-[4-(1,1'-бифенил-4-ил)-1,3-тиазол-2-ил]акрилонитрил (1в). Выход 88%

(способ 1), 77% (способ 2), ярко-желтый мелкокристаллический порошок, т. пл. 203-205°С (т. пл. 190–191°С [29]). ИК спектр, v, см⁻¹: 2214 сл (C≡N). Спектр ЯМР ¹Н (ДМСО-*d*₆), δ, м. д.: 7.32 д. д (1H, H⁴, тиен-2-ил, ³*J*_{HH} 3.9, ³*J*_{HH} 4.8 Гц), 7.38 т (1H, Ph, ³*J*_{HH} 7.3 Гц), 7.48 д. д (2H, Ph, ³*J*_{HH} 7.3, ³*J*_{HH} 7.5 Гц), 7.73 д (2H, Ph, ³J_{HH} 7.5 Гц), 7.79 д (2H,, Ar, ${}^{3}J_{\text{HH}}$ 8.3 Гц), 7.97 д (1H, H⁵, тиен-2-ил, ${}^{3}J_{\text{HH}}$ 3.9 Гц), 8.07 д (1Н, Н³, тиен-2-ил, ³*J*_{НН} 4.8 Гц), 8.11 д (2H,, Ar, ³*J*_{HH} 8.3 Гц), 8.30 с (1H, H⁵, тиазол), 8.62 с (1H, =CH). Спектр ЯМР ¹³С DEPTQ (ДМСО- d_6), δ_C, м. д.: 100.8* (<u>С</u>С≡N), 115.8 (С⁵, тиазол), 116.6* (C≡N), 126.6 (2C, Ar), 126.8 (2C, Ar), 127.1 (2C, Ar), 127.7 (С⁴′, Ar), 128.6 (С⁴, тиен-2-ил), 129.0 (2C, Ar), 132.5* (Ar), 134.2 (C³, тиен-2-ил), 136.5* (C², тиен-2-ил), 137.4 (C⁵, тиен-2-ил), 138.3 (=CH), 139.5* (Ar), 140.1* (Ar), 154.9* (С⁴, тиазол), 162.1* (C², тиазол). Найдено, %: С 71.56; Н 3.96; N 7.81. С₂₂Н₁₄N₂S₂. Вычислено, %: С 71.32; Н 3.81; N 7.56. M 370.50.

(2Е)-3-(Тиен-2-ил)-2-(4-тиен-2-ил-1,3-тиазол-2-ил)акрилонитрил (1г). Выход 78% (способ 1), 74% (способ 2), желтый мелкокристаллический порошок, т. пл. 134–136°С. ИК спектр, v, см⁻¹: 2212 сл (C≡N). Спектр ЯМР ¹Н (ДМСО-*d*₆), δ, м. д.: 7.16 д. д (1Н, Н⁴, тиен-2-ил¹, ³*J*_{HH} 3.6, ³*J*_{HH} 4.9 Гц), 7.33 д. д (1H, H⁴, тиен-2-ил², ³J_{HH} 3.0, ³J_{HH} 4.7 Гц), 7.60 д (1H, H³, тиен-2-ил¹, ³J_{HH} 4.9 Гц), 7.66 д (1H, H⁵, тиен-2-ил², ³*J*_{HH} 3.0 Гц), 7.98 д (1Н, Н⁵, тиен-2-ил¹, ³*J*_{HH} 3.6 Гц), 8.09 м (2H, H³, тиен-2-ил², H⁵, тиазол), 8.53 с (1H, =CH). Спектр ЯМР ¹³С DEPTQ (ДМСО-*d*₆), δ_С, м. д.: 100.5 (<u>С</u>С≡N), 114.1* (С⁵, тиазол), 116.5 (C≡N), 125.1*, 126.6*, 128.1*, 128.6* (4С, тиен-2-ил), 134.3* (тиен-2-ил), 136.4, 136.9 (2C², тиен-2-ил), 137.4* (тиен-2-ил), 138.3* (=CH), 150.1 (C⁴, тиазол), 162.1 (C², тиазол). Найдено, %: С 56.14; Н 2.93; N 9.51. С₁₄Н₈N₂S₃. Вычислено, %: C 55.97; H 2.68; N 9.32. M 300.43.

(2*E*)-3-(4-Бромфенил)-2-[4-(4-хлорфенил)-1,3-тиазол-2-ил]акрилонитрил (1д). Выход 91%, желто-зеленый мелкокристаллический порошок, т. пл. 164–166°С (т. пл. 160–161°С [39]). ИК спектр, v, см⁻¹: 2215 сл (С≡N). Спектр ЯМР ¹Н (ДМСО-*d*₆), δ, м. д.: 7.55 д (2H, H³, H⁵, 4-ClC₆H₄, ³*J*_{HH} 8.6 Гц), 7.81 д (2H, H³, H⁵, 4-BrC₆H₄, ³*J*_{HH} 8.6 Гц), 7.98 д (2H, H², H⁶, 4-BrC₆H₄, ³*J*_{HH} 8.6 Гц), 8.06 д (2H, H², H⁶, 4-ClC₆H₄, ³*J*_{HH} 8.6 Гц), 8.35 с и 8.37 с (2H, H⁵, тиазол, =CH). Спектр ЯМР ¹³С DEPTQ (ДМСО-*d*₆),

ЖУРНАЛ ОБЩЕЙ ХИМИИ том 91 № 3 2021

 $\delta_{\rm C}$, м. д.: 100.7 (<u>С</u>С=N), 116.1 (С=N), 117.0* (С⁵, тиазол), 125.5 (С–Вг), 127.9* (С², С⁶, Ar¹), 128.9* (С³, С⁵, Ar¹), 131.6* (С², С⁶, Ar²), 131.7, 132.2 (2С¹, Ar¹ и Ar²), 133.3* (С³, С⁵, Ar²), 133.1 (С–СІ), 144.2* (=СН), 154.1 (С⁴, тиазол), 162.3 (С², тиазол). Найдено, %: С 53.95; Н 2.77; N 7.09. С₁₈Н₁₀BrClN₂S. Вычислено, %: С 53.82; Н 2.51; N 6.97. *M* 401.71.

(2Е)-3-(4-Бромфенил)-2-[4-(4-метоксифенил)-1,3-тиазол-2-ил]акрилонитрил (1е). Выход 86%, лимонно-зеленый мелкокристаллический порошок, т. пл. 177–179°С. ИК спектр, v, см⁻¹: 2229 сл (C≡N). Спектр ЯМР ¹Н (ДМСО-*d*₆), δ, м. д.: 3.80 с (3H, MeO), 7.02 д [2H, H³, H⁵, Ar¹ (4-MeOC₆H₄), ³*J*_{HH} 8.9 Гц], 7.79 д [2H, H³, H⁵, Ar² (4-BrC₆H₄), ³*J*_{HH} 8.6 Гц], 7.94–7.97 м (4H, наложение двух дублетов, H², H⁶, Ar¹, ${}^{3}J_{HH}$ 8.9 Γц + H², H⁶, Ar², ${}^{3}J_{HH}$ 8.6 Γц), 8.14 с (1Н, Н⁵, тиазол), 8.32 с (1Н, =СН). Спектр ЯМР ¹³С DEPTQ (ДМСО-*d*₆), *б*_с, м. д.: 55.2* (MeO), 105.6 ($\underline{CC} \equiv N$), 114.2* (2C, Ar¹), 114.4* (C⁵, тиазол), 116.2 (С≡N), 125.3, 126.1 (С–Вг и С^{1,} Аг¹), 127.6* (2C, Ar¹), 131.6* (C², C⁶, Ar²), 131.8 (C¹, Ar²), 132.4* (C³, C⁵, Ar²), 143.7* (=CH), 155.4 (C⁴, тиазол), 159.6 (<u>С</u>-ОМе), 161.7 (С², тиазол). *Сигналы в противофазе. Найдено, %: С 57.72; Н 3.47; N 7.26. С₁₉Н₁₃BrN₂OS. Вычислено, %: С 57.44; Н 3.30; N 7.05. M 397.30.

(2Е)-3-(2,5-Диметоксифенил)-2-[4-(4-метоксифенил)-1,3-тиазол-2-ил]акрилонитрил (1ж). Выход 83%, оранжевый мелкокристаллический порошок, т. пл. 154–156°С. ИК спектр, v, см⁻¹: 2208 сл (C≡N). Спектр ЯМР ¹Н (ДМСО-*d*₆), δ, м. д.: 3.78 с, 3.80 с, 3.87 с (9Н, 3МеО), 7.04 д [2Н, H³, H⁵, Ar¹ (4-MeOC₆H₄), ${}^{3}J_{HH}$ 8.8 Γ u], 7.15–7.17 м {2H, H³, H⁴, Ar² [2,5-(MeO)₂C₆H₃]}, 7.67 д (1H, H⁶, Ar², ⁴*J*_{HH} 2.7 Гц), 7.94 д (2H, H², H⁶, Ar¹, ³*J*_{HH} 8.8 Гц), 8.12 с (1Н, Н⁵, тиазол), 8.42 с (1Н, =СН). Спектр ЯМР ¹³С DEPTQ (ДМСО- d_6), δ_C , м. д.: 55.2*, 55.6*, 56.3* (3MeO), 105.1 (<u>C</u>C≡N), 112.7*, 113.1* (C³, C⁴, Ar²), 114.0* (C⁵, тиазол), 114.3* (2С, Ar¹), 116.5 (C≡N), 119.4* (C⁶Ar²), 121.3, 126.1 (2C¹, Ar¹ и Ar²), 127.6* (2С, Ar¹), 138.9* (=СН), 152.6, 152.8 (2СОМе), 155.5 (С⁴, тиазол), 159.6 (СОМе), 161.9 (С², тиазол). Найдено, %: С 66.77; Н 4.98; N 7.58. С₂₁Н₁₈N₂O₃S. Вычислено, %: С 66.65; Н 4.79; N 7.40. M 378.45.

(2*E*)-2-[4-(4-Метилфенил)-1,3-тиазол-2-ил]-3-(4-этоксифенил)акрилонитрил (1з). Выход 91%, ярко-желтый мелкокристаллический поро-

шок, т. пл. 118–120°С. ИК спектр, v, см⁻¹: 2219 сл (C≡N). Спектр ЯМР ¹Н (ДМСО-*d*₆), δ, м. д.: 1.34 т (3H, OCH₂<u>Me</u>, ³*J*_{HH} 6.8 Гц), 2.34 с (3H, Me), 4.12 к (2H, OCH₂Me, ³J_{HH} 6.8 Гц), 7.11 д [2H, H³, H⁵, Ar¹ (4-MeC₆H₄), ³J_{HH} 8.8 Гц], 7.27 д [2H, H³, H⁵, Ar² (4-EtOC₆H₄), ³*J*_{HH} 7.8 Гц], 7.91 д (2H, H², H⁶, Ar², ³*J*_{HH} 7.8 Гц), 8.04 д (2H, H², H⁶, Ar¹, ³*J*_{HH} 8.8 Гц), 8.14 с, 8.23 с (2H, H⁵, тиазол и =С-H). Спектр ЯМР ¹³C DEPTQ (ДМСО-*d*₆), δ_C, м. д.: 14.5 (OCH₂Me), 20.9 (Me), 63.6* (O<u>C</u>H₂Me), 101.4* (<u>C</u>C≡N), 114.5 (C⁵, тиазол), 115.2 (2С, Ar²), 117.0* (C≡N), 124.9* (C¹Ar²), 126.1 (2C, Ar²), 129.4 (2C, Ar¹), 130.8* $(C^{1}Ar^{1}), 132.2 (2C, Ar^{1}), 137.9^{*} (C^{4}, Ar^{1}), 144.8$ (=CH), 155.3* (C⁴, тиазол), 161.5*, 162.6* (C⁴, Ar² и С², тиазол). Найдено, %: С 73.02; Н 5.39; N 8.38. C₂₁H₁₈N₂OS. Вычислено, %: С 72.80; Н 5.24; N 8.09. M 346.45.

(2Е)-3-(3-Бром-4-гидрокси-5-метоксифенил)-2-[4-(3,4-диметилфенил)-1,3-тиазол-2-ил]акрилонитрил (1и). Выход 81%, ярко-желтый мелкокристаллический порошок, т. пл. 207-209°С. ИК спектр, v, см⁻¹: 3300 ш (ОН), 2224 сл (С≡N). Спектр ЯМР ¹Н (ДМСО-*d*₆), δ, м. д.: 2.25 с и 2.29 с (6H, 2Me), 3.90 с (3H, MeO), 7.22 ди 7.75 д [2H, H⁵, Н⁶, Ar¹ (3,4-Me₂C₆H₃), ³J_{HH} 7.7 Гц], 7.76 с, 7.79 с и 7.94 с (3H, H², Ar¹ и H², H⁶, Ar²), 8.13 с и 8.22 с (2H, H⁵, тиазол, =C-H), 10.66 уш. с (1H, OH). Спектр ЯМР ¹³С DEPTQ (ДМСО-*d*₆), δ_C, м. д.: 19.2*, 19.5* (2Me), 56.3* (MeO), 102.0 (<u>C</u>C≡N), 109.6 (C-Br), 112.3* (Ar²), 114.6* (С⁵, тиазол), 116.9 (С≡N), 123.7* (Ar¹), 124.6 (С¹, Ar¹ или, Ar²), 127.2* (Ar¹), 127.4* (Ar¹), 129.9* (Ar²), 131.1 (C^{1,} Ar² или Ar¹), 136.6, 136.7 (2CMe), 143.8* (=CH), 147.5, 148.2 (С-ОМе, С-ОН), 155.5 (С⁴, тиазол), 162.2 (С², тиазол). Найдено, %: С 57.25; Н 4.04; N 6.59. С₂₁Н₁₇Вг N₂O₂S. Вычислено, %: С 57.15; Н 3.88; N 6.35. М 441.35.

(2*E*)-2-(4-Фенил-1,3-тиазол-2-ил)-3-(4-хлорфенил)акрилонитрил (1к). Выход 94%, светло-зеленый мелкокристаллический порошок, т. пл. 133–135°С (т. пл. 123–125°С [37, 39], 235– 237°С [36], очевидно, недостоверные данные). ИК спектр, v, см⁻¹: 2216 сл (С=N). Спектр ЯМР ¹Н (ДМСО- d_6), δ , м. д.: 7.38 т (1H, H⁴ Ph, ³ $J_{\rm HH}$ 7.1 Гц), 7.47 д. д (2H, H³, H⁵ Ph, ³ $J_{\rm HH}$ 7.1, ³ $J_{\rm HH}$ 7.5 Гц), 7.65 д (2H, H³, H⁵, Ar, ³ $J_{\rm HH}$ 8.3 Гц), 8.01–8.06 м (4H, H², H⁶, Ar и H², H⁶ Ph), 8.29 с и 8.34 с (2H, H⁵, тиазол и =CH). Спектр ЯМР ¹³С DEPTQ (ДМСО- d_6), δ_C , м. д.: 105.5* (<u>C</u>C≡N), 116.2* (C≡N), 116.4 (C⁵, тиазол), 126.2 (2С, Ph), 128.6 (C⁴, Ph), 128.9 (2С, Ph), 129.3 (2С, Ar), 131.4* (CCl), 131.5 (2С, Ar), 133.3* (C¹, Ph), 136.4* (C¹, Ar), 143.8 (=C−H), 155.4* (C⁴, тиазол), 162.0* (C², тиазол). Найдено, %: С 67.18; Н 3.62; N 8.79. С₁₈H₁₁ClN₂S. Вычислено, %: С 66.97; H 3.43; N 8.68. *M* 322.82.

(2Е)-3-(3-Бензилокси-4-метоксифенил)-2-[4-(4-метилфенил)-1,3-тиазол-2-ил]акрилонитрил (1л). Выход 89%, желто-зеленый мелкокристаллический порошок, т. пл. 174-176°С. ИК спектр, v, см⁻¹: 2214 сл (С≡N). Спектр ЯМР ¹Н (ДМСО-*d*₆), δ, м. д.: 2.35 с (3Н, Ме), 3.88 с (3Н, МеО), 5.14 с (2Н, OCH₂Ph), 7.21 μ [1H, H⁵, Ar¹ (3-BnO-4-MeOC₆H₃), ³*J*_{HH} 8.7 Гц], 7.29 д [2H, H³, H⁵, Ar² (4-MeC₆H₄), ³*J*_{HH} 8.2 Гц], 7.35 т (1Н, Н⁴, Рh, ³*J*_{HH} 7.1 Гц), 7.41 д. д (2H, H³, H⁵, Ph, ³*J*_{HH} 7.1, ³*J*_{HH} 7.5 Гц), 7.48 д (2H, H², Н⁶, Ph, ³*J*_{HH} 7.5 Гц), 7.76 д. д (1H, H⁶, Ar¹, ³*J*_{HH} 8.7, ⁴*J*_{нн} 1.8 Гц), 7.85 д (1Н, Н², Ar¹, ⁴*J*_{нн} 1.8 Гц), 7.92 д (2H, H², H⁶, Ar², ³J_{HH} 8.2 Гц), 8.16 с (1H, =CH), 8.26 с (1Н, Н⁵, тиазол). Спектр ЯМР ¹³С DEPTQ (ДМСО-*d*₆), $\delta_{\rm C}$, м. д.: 20.9* (Me), 55.9* (MeO), 70.0 (OCH_2Ph) , 101.6 (<u>C</u>C=N), 112.3* (Ar¹), 114.4* (Ar¹), 114.6* (С⁵, тиазол), 117.1 (С≡N), 124.9* (С, Аг¹), 125.1 (C^{1, Ar2}), 126.1* (2C, Ar²), 128.0* (2C, Ph), 128.1* (C⁴, Ph), 128.5* (2C, Ph), 129.4* (2C, Ar²), 130.8 (C¹, Ar¹), 136.5 (C¹, Ph), 137.9 (C⁴Ar²), 144.9* (=C-H), 147.7 (C³, Ar¹), 152.5 (C-OMe), 155.3 (C⁴, тиазол), 162.6 (С², тиазол). Найдено, %: С 73.83; Н 5.19; N 6.52. С₂₇Н₂₂N₂O₂S. Вычислено, %: С 73.95; H 5.06: N 6.39. M 438.55.

(2Е)-3-(4-Бромфенил)-2-[4-(4-бромфенил)-1,3-тиазол-2-ил]акрилонитрил (1м). Выход 93%, желто-зеленый мелкокристаллический порошок, т. пл. 170-172°С (т. пл. 157-158°С [39]). ИК спектр, v, см⁻¹: 2214 сл (С≡N). Спектр ЯМР ¹Н (ДМСО-*d*₆), δ, м. д.: 7.67 д (2H, H³, H⁵, Ar¹, ³J_{HH} 8.6 Гц), 7.79 д (2H, H³, H⁵, Ar², ³*J*_{HH} 8.6 Гц), 7.96 д (2H, H², H⁶, Ar¹, ³*J*_{HH} 8.6 Гц), 7.98 д (2H, H², H⁶, Ar², ³*J*_{HH} 8.6 Гц), 8.33 с, 8.36 с (2H, H⁵, тиазол, =CH). Спектр ЯМР ¹³С DEPTQ (ДМСО- d_6), δ_C , м. д.: 105.5 (<u>C</u>C=N), 116.1 (C≡N), 117.1* (С⁵, тиазол), 121.8 (С–Вг), 125.5 (C-Br), 128.2* (2C, Ar), 131.6* (2C, Ar), 131.7 (C¹, Ar), 131.8* (2C, Ar), 132.3* (2C, Ar), 132.5 (C¹, Ar), 144.2* (=CH), 154.1 (С⁴, тиазол), 162.3 (С², тиазол). Найдено, %: С 48.60; Н 2.37; N 6.14. С₁₈Н₁₀Вг₂N₂S. Вычислено, %: С 48.46; Н 2.26; N 6.28. M 446.17.

(2Е)-3-(2.5-Диметоксифенил)-2-[4-(3,4-диметоксифенил)-1,3-тиазол-2-ил]акрилонитрил (1н). Выход 90%, оранжевый мелкокристаллический порошок, т. пл. 148–150°С. ИК спектр, v. см⁻¹: 2210 сл (С≡N). Спектр ЯМР ¹Н (ДМСО- d_6), δ , м. д.: 3.77 с, 3.80 с, 3.84 с, 3.87 с (12Н, МеО), 7.05 д {1H, H⁵, Ar¹ [3,4-(MeO)₂C₆H₃], ${}^{3}J_{\text{HH}}$ 8.4 Гц}, 7.13 д. д (1H, H⁴, Ar², ³J_{HH} 8.9, ⁴J_{HH} 2.7 Гц), 7.54 д (1H, H², Ar¹, ⁴*J*_{HH} 2.1 Гц), 7.57 д. д (1H, H⁶, Ar¹, ³*J*_{HH} 8.4, ⁴*J*_{HH} 2.1 Гц), 7.67 д (1Н, Н⁶, Ar², ⁴*J*_{HH} 2.7 Гц), 8.18 с, 8.42 с (2H, H⁵, тиазол, =CH). Спектр ЯМР ¹³С DEPTQ (ДМСО-*d*₆), $\delta_{\rm C}$, м. д.: 55.5*, 55.6*, 55.6* (3MeO), 56.3* (MeO), 105.1 (<u>C</u>C≡N), 109.8* (Ar¹), 111.9* (Ar¹), 112.7* (Ar²), 113.1* (Ar²), 114.3* (C⁵, тиазол), 116.5 (C≡N), 119.0* (Ar¹), 119.3* (Ar²), 121.3 (C¹, Ar¹ или Ar²), 126.3 (C¹, Ar² или Ar¹), 138.9* (=CH), 148.9, 149.3, 152.6, 152.8 (4<u>C</u>-OMe), 155.6 (С⁴, тиазол), 161.8 (С², тиазол). Найдено, %: С 64.54; Н 5.07; N 7.00. С₂₂Н₂₀N₂O₄S. Вычислено, %: C 64.69; H 4.94; N 6.86. *M* 408.48.

(2Е)-3-(3-Бром-4-гидрокси-5-метоксифенил)-2-[4-(4-этилфенил)-1,3-тиазол-2-ил]акрилонитрил (10). Выход 77%, ярко-желтый мелкокристаллический порошок, т. пл. 203-205°С. ИК спектр, v, см⁻¹: 3292 ш (ОН), 2222 сл (С≡N). Спектр ЯМР ¹Н (ДМСО-*d*₆), б, м. д.: 1.20 т (3Н, CH₂Me, ³*J*_{HH} 7.6 Гц), 2.64 к (2H, C<u>H</u>₂Me, ³*J*_{HH} 7.6 Гц), 3.90 с (3H, MeO), 7.30 π [2H, H³, H⁵, Ar¹ (4-EtC₆H₄), ³J_{HH} 8.2 Гц], 7.75 д [1H, H^{6, Ar2} (3-Br-4-HO-5-MeC₆H₂), ⁴*J*_{HH} 2.0 Гц], 7.91–7.93 м (3H, H², Ar² и H², H⁶, Ar¹), 8.15 с, 8.21 с (2Н, Н⁵, тиазол, =СН), 10.65 уш. с (1H, OH). Спектр ЯМР ¹³С DEPTQ (ДМСО- d_6), δ_C , м. д.: 15.4 (СН₂<u>Me</u>), 27.9* (<u>С</u>Н₂Me), 56.3 (MeO), 102.1* (<u>C</u>C≡N), 109.6* (CBr), 112.3 (Ar²), 114.7 (C⁵, тиазол), 116.9* (С≡N), 124.6* (С¹, Ar²), 126.2 (2С, Ar¹), 127.4 (C, Ar²), 128.2 (2C, Ar¹), 131.0* (C¹, Ar¹), 143.8 (=CH), 144.2* (C⁴, Ar¹), 147.5*, 148.2*, 155.4* (C⁴, тиазол, <u>C</u>-OMe, OH), 162.4* (C², тиазол). Найдено, %: С 57.43; Н 4.05; N 6.66. С₂₁Н₁₇BrN₂O₂S. Вычислено, %: C 57.15; H 3.88; N 6.35. M 441.35.

(2*E*)-3-(3-Бром-4-гидрокси-5-метоксифенил)-2-[4-(2-оксо-2*H*-хромен-3-ил)-1,3-тиазол-2ил]акрилонитрил (1п). Выход 95%, ярко-желтый мелкокристаллический порошок, т. пл. > 300°С (разл.). ИК спектр, v, см⁻¹: 3423 ш (ОН), 2206 сл (С≡N), 1700 ср (С=О). Спектр ЯМР ¹Н (ДМСО-*d*₆), δ, м. д.: 3.90 с (3H, MeO), 7.41 д. д (1H, H⁶, хромен-

ЖУРНАЛ ОБЩЕЙ ХИМИИ том 91 № 3 2021

3-ил, ³*J*_{HH} 7.3, ³*J*_{HH} 7.6 Гц), 7.48 д (1H, H⁸, хромен-3-ил, ³*J*_{HH} 8.3 Гц), 7.66 м (1H, H⁷, хромен-3-ил, ³*J*_{HH} 7.3, ³*J*_{HH} 8.3, ⁴*J*_{HH} 1.1 Гц), 7.76 д (1H, H⁶, Ar, ⁴*J*_{HH} 1.5 Гц), 7.93–7.94 м (2H, H², Ar, H⁵ хромен-3-ил), 8.28 с, 8.51 с, 8.86 с (3H, =CH-, H⁴, хромен-3-ил, H⁵, тиазол), 10.71 уш. с (1H, OH). Спектр ЯМР ¹³С DEPTQ (ДМСО-*d*₆), δ_C, м. д.: 56.3* (MeO), 101.4 (<u>С</u>С≡N), 109.7 (СВг), 112.1* (Аг), 116.0* (С⁵, тиазол), 116.9 (С≡N), 119.0, 119.9 (С³, С⁴⁽¹⁾, хромен-3ил), 121.1* (хромен-3-ил), 124.3 (С¹, Аг), 124.9 (С⁶, хромен-3-ил), 127.8* (Ar), 129.2* (хромен-3-ил), 132.3 * (хромен-3-ил), 140.1* (С⁴, хромен-3-ил), 144.8* (=CH-), 148.2, 148.3 (С⁴, тиазол, С⁸⁽¹⁾, хромен-3-ил), 152.7 (С-ОМе), 158.8 (С-ОН, С², хромен-3-ил), 162.5 (С², тиазол). Найдено, %: С 54.74; H 2.61; N 6.01. С₂₂H₁₃BrN₂O₄S. Вычислено, %: С 54.90; H 2.72; N 5.82. M 481.33.

(2Е)-3-(3-Бензилокси-4-метоксифенил)-2-[4-(2-оксо-2Н-хромен-3-ил)-1,3-тиазол-2-ил]акрилонитрил (1р). Выход 93%, желто-зеленый мелкокристаллический порошок, т. пл. 261-263°С. ИК спектр, v, см⁻¹: 2218 сл (С≡N), 1720 ср (С=О). Спектр ЯМР ¹Н (ДМСО-*d*₆), б, м. д.: 3.88 с (3Н, MeO), 5.15 c (2H, OC \underline{H}_2 Ph), 7.23 g (1H, H⁵, Ar, ${}^{3}J_{HH}$ 8.8 Гц), 7.35 т (1H, H⁴, Ph, ³J_{HH} 7.2 Гц), 7.40–7.44 м (3H, H³, H⁵, Ph и H⁶, хромен-3-ил), 7.48–7.50 м (3H, H², H⁶, Ph и H⁸, хромен-3-ил), 7.67 д. д (1H, H⁷, хромен-3-ил, ³J_{HH} 7.6, ³J_{HH} 8.1 Гц), 7.77 д. д (1H, H⁶, Ar, ${}^{3}J_{HH}$ 8.8, ${}^{4}J_{HH}$ 1.5 Гц), 7.86 д (1H, H², Аг, ⁴*J*_{HH} 1.5 Гц), 7.95 уш. д (1Н, Н⁵, хромен-3-ил, ³*J*_{HH} 8.1 Гц), 8.33 с, 8.52 с, 8.88 с (3H, =CH, H⁵, тиазол, Н⁴, хромен-3-ил). Спектр ЯМР ¹³С DEPTQ (ДМСО-*d*₆), δ_{C} , м. д.: 55.9* (MeO), 70.0 (ОС<u>H</u>₂Ph), 101.2 ($\underline{CC} \equiv N$), 112.3* (Ar), 114.3* (Ar), 116.0* (\underline{C}^5 , тиазол), 117.0 (С≡N), 119.0 (хромен-3-ил), 121.0* (хромен-3-ил), 124.9* (Ar), 125.0 (С⁴⁽¹⁾, хромен-3ил), 125.2* (хромен-3-ил), 128.0* (2С, Рh), 128.1* (C⁴, Ph), 128.5* (2C, Ph), 129.2* (хромен-3-ил), 129.7 (С¹, Ar), 132.3* (хромен-3-ил), 136.4 (С^{1, Ph}), 140.1* (C⁴, хромен-3-ил), 146.0* (=CH-), 147.7 (C³, Ar), 148.2 (C⁴, тиазол), 152.7 (<u>C</u>-OMe), 158.3 (C⁸⁽¹⁾, хромен-3-ил), 158.8 (С², хромен-3-ил), 162.8 (С², тиазол). Найдено, %: С 70.94; Н 4.37; N 5.56. С₂₉Н₂₀N₂O₄S. Вычислено, %: С 70.72; Н 4.09; N 5.69. M 492.56.

(2*E*)-3-(5-Бромфур-2-ил)-2-[4-(4-фторфенил)-1,3-тиазол-2-ил]акрилонитрил (1с). Выход 75%, бежево-оранжевый мелкокристаллический порошок, т. пл. 160–162°С. ИК спектр, v, см⁻¹: 2214 сл (C=N). Спектр ЯМР ¹Н (ДМСО- d_6), δ , м. д.: 6.95 д (1H, H³, фур-2-ил, ³ J_{HH} 3.4 Гц), 7.28 д и 7.30 д (2H, H³, H⁵, Ar, ³ J_{HH} 8.8 Гц), 7.33 д (1H, H⁴, фур-2-ил, ³ J_{HH} 3.4 Гц), 8.03 д и 8.05 д (2H, H², H⁶, Ar, ³ J_{HH} 8.8 Гц), 8.08 с, 8.22 с (2H, H⁵, тиазол, =CH). Спектр ЯМР ¹³С DEPTQ (ДМСО- d_6), δ_C , м. д.: 100.1* (<u>C</u>C=N), 115.6, 115.9 (2C, Ar), 115.8 (C⁵, тиазол), 115.9* (наложение сигналов C=N и CBr), 116.1 (C⁴, фур-2-ил), 123.0 (=CH), 128.3 (C³, фур-2-ил), 128.4, 128.6 (2C, Ar), 150.7*, 154.4* (C², тиазол), 161.0*, 163.4* (C–F), 161.9* (C², фур-2-ил). Найдено, %: С 51.8; H 2.00; N 7.65. C₁₆H₈BrFN₂OS. Вычислено, %: C 51.22; H 2.15; N 7.47. *M* 375.22.

(2Е)-2-[4-(3,4-Метилендиоксифенил)-1,3-тиазол-2-ил]-3-(5-метилфур-2-ил)акрилонитрил (1т). Выход 76%, желто-оранжевый мелкокристаллический порошок, т. пл. 167–169°С. ИК спектр, v, см⁻¹: 2220 сл (С≡N). Спектр ЯМР ¹Н (ДМСО-*d*₆), δ, м. д.: 2.41 с (3Н, Ме), 6.06 с (2Н, СН₂), 6.48 д (1H, H⁴, фур-2-ил, ³*J*_{HH} 3.0 Гц), 6.99 д (1H, H⁵, Ar, ³*J*_{HH} 8.6 Гц), 7.26 д (1Н, Н³, фур-2-ил, ³*J*_{HH} 3.0 Гц), 7.55-7.56 м (2Н, Н², Н⁶, Аг), 8.04 с, 8.05 с (2Н, Н⁵, тиазола, =CH). Спектр ЯМР ¹³С DEPTQ (ДМ-СО-*d*₆), δ_C, м. д.: 13.9 (Ме), 97.7* (<u>C</u>C≡N), 101.3* (OCH₂O), 106.5 (Ar), 108.5 (Ar), 110.9 (C⁴, Het), 113.8 (С⁵, тиазол), 116.6* (С≡N), 120.3 (Аг), 122.9 (=CH-), 127.8* (C¹, Ar), 129.4 (C³, Het), 147.5*, 147.6*, 147.8*, 155.1*, 158.3*, 162.0* (C³, C⁴, Ar; C², C⁵, Het; C², C⁴, тиазол). Найдено, %: C 64.56; Н 3.77; N 8.47. С₁₈Н₁₂N₂O₃S. Вычислено, %: С 64.27; H 3.60; N 8.33. M 336.37.

Общая методика синтеза (2*E*)-3-арил(гетарил)-2-[5-бром-4-арил(гетарил)-1,3-тиазол-2ил]акрилонитрилов (ба-м). *а*. К раствору или суспензии 5 ммоль, тиазолилакрилонитрила 1а-м в 10 мл ДМФА медленно по каплям добавляли 0.31 мл (6 ммоль) брома. Реакционную смесь незамедлительно фильтровали через складчатый бумажный фильтр. Через 12 ч осадок 5-бромтиазола отфильтровывали, промывали этанолом и гексаном, сушили 3 ч при 60°С.

б. Смесь 5 ммоль альдегида 1а, б, 0.5 г (5 ммоль) цианотиоацетамида 5 и 1 капли триэтиламина в 10 мл ДМФА перемешивали 5 мин, затем добавляли 5 ммоль α-бромкетона 3а–д. Полученную смесь доводили до кипения, затем охлаждали до комнатной температуры, добавляли 0.31 мл (6 ммоль) брома и незамедлительно фильтровали через складчатый бумажный фильтр. Через 12 ч осадок отфильтровывали, промывали этанолом и гексаном, сушили при 3 ч при 60°С.

(2Е)-2-[5-Бром-4-(4-бромфенил)-1,3-тиазол-2-ил]-3-тиен-2-илакрилонитрил (6а). Выход 79% (метод а), 75% (метод б), ярко-желтый мелкокристаллический порошок, т. пл. 215-217°С. ИК спектр, v, см⁻¹: 2210 сл (С≡N). Спектр ЯМР ¹Н (ДМСО-*d*₆), б, м. д.: 7.33 д. д (1Н, Н⁴, тиен-2-ил, ${}^{3}J_{\text{HH}}$ 3.9, ${}^{3}J_{\text{HH}}$ 4.8 Гц), 7.74 д (2H, H³, H⁵, Ar, ${}^{3}J_{\text{HH}}$ 8.4 Гц), 7.87 д (2H, H², H⁶, Ar, ³J_{HH} 8.4 Гц), 7.95 д (1H, H⁵, тиен-2-ил, ³J_{HH} 3.9 Гц), 8.10 д (1H, H³, тиен-2-ил, ³*J*_{НН} 4.8 Гц), 8.54 с (1Н, =СН). Спектр ЯМР ¹³С DEPTQ (ДМСО-*d*₆), *б*_с, м. д.: 100.6 (CC≡N), 105.7 (C⁵, тиазол-2-ил), 116.4 (C≡N), 122.9 (C-Br, Ar), 129.2* (C², C⁶, Ar), 130.7* (C⁴, тиен-2ил), 132.0 (С¹, Ar), 132.1* (С³, С⁵, Ar), 135.4* (С³, тиен-2-ил), 136.8 (С², тиен-2-ил), 138.4* (С⁵, тиен-2-ил), 139.9* (=СН), 151.8 (С⁴, тиазол-2-ил), 162.6 (C², тиазол-2-ил). Найдено, %: С 42.29; Н 2.02; N 6.45. С₁₆Н₈Вг₂N₂S₂. Вычислено, %: С 42.50; Н 1.78; N 6.20. M 452.19.

(2Е)-2-[5-Бром-4-(4-[4-хлорфенил)-1,3-тиазол-2-ил]-3-тиен-2-илакрилонитрил (6б). Выход 85% (метод а), 81% (метод б), ярко-желтый мелкокристаллический порошок, т. пл. 205-207°С. ИК спектр, v, см⁻¹: 2220 сл (С≡N). Спектр ЯМР ¹Н (ДМСО-*d*₆), б, м. д.: 7.32 д. д (1H, H⁴, тиен-2-ил, ³*J*_{HH} 3.7, ³*J*_{HH} 4.9 Гц), 7.60 д (2H, H³, H⁵, Ar, ³*J*_{HH} 8.7 Гц), 7.95–7.97 м (3H, H², H⁶, Ar; H⁵, тиен-2-ил), 8.10 д (1Н, Н³, тиен-2-ил, ³*J*_{НН} 4.9 Гц), 8.54 с (1Н, =CH). CIERTP SMP ¹³C DEPTQ (\square MCO- d_6), δ_C , м. д.: 100.1 (<u>C</u>C≡N), 105.1 (C⁵, тиазол-2-ил), 116.0 (C≡N), 128.7* (C², C⁶, Ar), 130.0* (C⁴, тиен-2-ил; C³, C⁵, Ar), 131.2 (C¹, Ar), 133.7 (C–Cl), 134.9* (C³, тиен-2-ил), 136.3 (С², тиен-2-ил), 137.8* (С⁵, тиен-2-ил), 139.4* (=СН), 151.3 (С⁴, , тиазол-2-ил), 162.1 (C², тиазол-2-ил). Найдено, %: С 47.38; Н 2.12; N 6.98. С₁₆Н₈BrClN₂S₂. Вычислено, %: С 47.13; Н 1.98; N 6.87. M 407.74.

(2*E*)-2-[5-бром-4-(1,1'-бифенил-4-ил)-1,3-тиазол-2-ил]-3-тиен-2-илакрилонитрил (6в). Выход 82% (метод *a*), 75% (метод *б*), желто-оранжевый мелкокристаллический порошок, т. пл. 190–192°С. ИК спектр, v, см⁻¹: 2216 сл (С≡N). Спектр ЯМР ¹Н (ДМСО-*d*₆), δ, м. д.: 7.32 д. д (1H, H⁴, тиен-2-ил, ³J_{HH} 3.7, ³J_{HH} 4.9 Гц), 7.40 т (1H, Ph, ³J_{HH}

7.5 Гц), 7.49 д. д (2H, Ph, ${}^{3}J_{\rm HH}$ 7.5, ${}^{3}J_{\rm HH}$ 7.9 Гц), 7.74 д (2H, Ph, ${}^{3}J_{\rm HH}$ 7.9 Гц), 7.82 д (2H, Ar, ${}^{3}J_{\rm HH}$ 8.3 Гц), 7.95 д (1H, H⁵, тиен-2-ил, ${}^{3}J_{\rm HH}$ 3.7 Гц), 8.04 д (2H, Ar, ${}^{3}J_{\rm HH}$ 8.3 Гц), 8.10 д (1H, H³, тиен-2-ил, ${}^{3}J_{\rm HH}$ 4.9 Гц), 8.54 с (1H, =CH). Спектр ЯМР 13 C DEPTQ (ДМСО- d_6), $\delta_{\rm C}$, м. д.: 100.3 (<u>C</u>C=N), 104.6 (C⁵, тиазол-2-ил), 116.0 (C=N), 126.7* (2C, Ar), 126.8* (2C, Ar), 127.9* (C⁴, Ar), 128.7* (C⁴, тиен-2-ил), 128.8* (2C, Ar), 129.0* (2C, Ar), 131.4 (Ar), 134.8* (C³, тиен-2-ил), 136.4 (C², тиен-2-ил), 137.8* (C⁵, тиен-2-ил), 139.2* (=CH), 139.3 (Ar), 140.5 (Ar), 152.1 (C⁴, тиазол-2-ил), 161.9 (C², тиазол-2-ил). Найдено, %: C 59.06; H 3.09; N 6.39. C₂₂H₁₃BrN₂S₂. Вычислено, %: C 58.80; H 2.92; N 6.23. *M* 449.39.

(2Е)-2-(5-Бром-4-тиен-2-ил-1,3-тиазол-2-ил)-3-тиен-2-илакрилонитрил (6г). Выход 85% (метод а), 78% (метод б), желтый мелкокристаллический порошок, т. пл. 185-187°С. ИК спектр, v, см⁻¹: 2221 сл (С≡N). Спектр ЯМР ¹Н (ДМСО-*d*₆), δ, м. д.: 7.31–7.34 м (2H, H⁴, тиен-2-ил¹, H⁴, тиен-2-ил²), 7.67 д (1Н, Н³, тиен-2-ил¹, ³*J*_{НН} 4.0 Гц), 7.76 д (1H, H⁵, тиен-2-ил², ³J_{HH} 3.9 Гц), 7.95 д (1H, H⁵, тиен-2-ил¹, ³*J*_{HH} 3.4 Гц), 8.11 д (1H, H³, тиен-2-ил², ³*J*_{HH} 4.9 Гц), 8.49 с (1Н, =СН). Спектр ЯМР ¹³С DEPTQ (ДМСО-*d*₆), δ_C, м. д.: 99.8 (<u>С</u>С≡N), 113.8 (С⁵, тиазол-2-ил), 115.8 (С≡N), 127.8*, 128.2*, 131.4* (3С, тиен-2-ил), 135.2* (тиен-2-ил), 136.3, 136.8 (2С², тиен-2-ил), 138.0*, 139.6* (2С, тиен-2ил), 140.6* (=СН), 146.0 (С⁴, тиазол-2-ил), 162.5 (C², тиазол-2-ил). Найдено, %: С 44.18; Н 2.01; N 7.26. С₁₄H₇BrN₂S₃. Вычислено, %: С 44.33; Н 1.86; N 7.39. M 379.32.

(2Е)-3-(4-Бромфенил)-2-[5-бром-4-(4-хлорфенил)-1,3-тиазол-2-ил]акрилонитрил (6д). Выход 89% (метод *a*), 74% (метод б), светло-зеленый мелкокристаллический порошок, т. пл. 141-143°С. ИК спектр, v, см⁻¹: 2223 сл (С≡N). Спектр ЯМР ¹Н (CDCl₃), δ, м. д.: 7.50 д [2H, H³, H⁵, Ar¹ (4-ClC₆H₄), ³*J*_{HH} 8.4 Гц], 7.67 д (2Н, Н², Н⁶, Аг¹, ³*J*_{HH} 8.4 Гц), 7.71 д [2H, H³, H⁵, Ar² (4-BrC₆H₄), ³J_{HH} 8.4 Гц], 7.82 д (2H, H², H⁶, Ar¹, ${}^{3}J_{HH}$ 8.4 Гц), 8.18 с (1H, =CH). Спектр ЯМР ¹³С DEPTQ (CDCl₃), $\delta_{\rm C}$, м. д.: 102.1 (<u>C</u>C≡N), 109.6 (C⁵, тиазол-2-ил), 115.9 (C≡N), 128.8 (CBr), 130.9* (C², C⁶, Ar¹), 131.4, 131.6 (2 C¹, Ar¹ и Ar²), 131.9* (C³, C⁵, Ar¹), 133.7* (C², C⁶, Ar²), 134.9* (C³, C⁵, Ar²), 138.9 (CCl), 151.1* (=CH), 153.1 (C⁴, тиазол-2-ил), 166.2 (С², тиазол-2-ил). Найдено, %: С 44.81; Н 2.01; N 5.63. С₁₈Н₉Вг₂СlN₂S. Вычисле-

ЖУРНАЛ ОБЩЕЙ ХИМИИ том 91 № 3 2021

но, %: 44.98; Н 1.89; N 5.83. *М* 480.61.

(2*E*)-2-[5-Бром-4-(4-метоксифенил)-1,3-тиазол-2-ил]-3-(4-бромфенил)-акрилонитрил (бе). Выход 88% (метод *a*), 79% (метод *б*), мелкокристаллический порошок лимонного цвета, т. пл. 208–210°С. ИК спектр, v, см⁻¹: 2221 сл (С=N). Спектр ЯМР ¹Н (ДМСО- d_6), δ, м. д.: 3.82 с (3H, MeO), 7.08 д [2H, H³, H⁵, Ar¹ (4-MeOC₆H₄), ³J_{HH} 8.7 Гц], 7.80 д [2H, H³, H⁵, Ar² (4-BrC₆H₄), ³J_{HH} 8.6 Гц], 7.88 д (2H, H², H⁶, Ar¹, ³J_{HH} 8.7 Гц), 7.96 д (2H, H², H⁶, Ar², ³J_{HH} 8.6 Гц), 8.27 с (1H, =CH). Найдено, %: С 48.16; H 2.66; N 6.10. С₁₉H₁₂Br₂N₂OS. Вычислено, %: С 47.92; H 2.54; N 5.88. *М* 476.19.

(2Е)-2-[5-Бром-4-(4-метоксифенил)-1,3-тиазол-2-ил]-3-(2,5-диметоксифенил)акрилонитрил (6ж). Выход 82% (метод а), желто-коричневый мелкокристаллический порошок, т. пл. 171-173°С. ИК спектр, v, см⁻¹: 2212 сл (С≡N). Спектр ЯМР ¹Н (ДМСО-*d*₆), б, м. д.: 3.77 с, 3.82 с, 3.85 с (9H, 3MeO), 7.08 д [2H, H³, H⁵, Ar¹ (4-MeOC₆H₄), ³J_{HH} 8.7 Гц], 7.14 д {1H, H³, Ar² [2,5-(MeO)₂C₆H₃], ³J_{HH} 9.0 Гц}, 7.19 д. д (1H, H⁴, Ar², ³J_{HH} 9.0, ⁴J_{HH} 2.7 Гц), 7.66 д (1H, H⁶, Ar², ⁴J_{HH} 2.7 Гц), 7.86 д (2H, H², H⁶, Ar¹, ³J_{HH} 8.7 Гц), 8.32 с (1H, =CH). Спектр ЯМР ¹³С DEPTQ (ДМСО- d_6), δ_с, м. д.: 55.3*, 55.6*, 56.4* (3МеО), 103.7, 104.6 (C⁵, тиазол-2-ил и <u>C</u>C≡N), 112.6*, 113.2* (C³, C⁴, Ar^{2} , 114.0* (2C, Ar^{1}), 116.0 (C=N), 119.9* (C⁶, Ar^{2}), 121.1, 124.8 (2C¹, Ar¹ и Ar²), 129.8* (2C, Ar¹), 139.8* (=CH), 152.8 (2<u>C</u>-OMe), 155.4 (С⁴, тиазол-2-ил), 159.7 (С-ОМе), 161.7 (С², тиазол-2-ил). Найдено, %: С 55.36; Н 3.92; N 6.32. С₂₁Н₁₇BrN₂O₃S. Вычислено, %: С 55.15; Н 3.75; N 6.13. М 457.35.

(2Е)-2-[5-Бром-4-(4-метилфенил)-1,3-тиазол-2-ил]-3-(4-этоксифенил)-акрилонитрил (63). Выход 88% (метод а), желтый мелкокристаллический порошок, т. пл. 163-165°С. ИК спектр, v, см⁻¹: 2215 сл (С≡N). Спектр ЯМР ¹Н (ДМСО-*d*₆), δ, м. д.: 1.35 т (3H, OCH₂<u>Me</u>, ³J_{HH} 7.0 Гц), 2.37 с (3H, Me), 4.14 к (2H, OCH₂Me, ³J_{HH} 7.0 Гц), 7.13 д [2H, H³, H⁵, Ar¹ (4-MeC₆H₄), ³J_{HH} 8.8 Гц], 7.33 д [2H, H³, H⁵, Ar² (4-EtOC₆H₄), ${}^{3}J_{\text{HH}}$ 8.1 Гц], 7.83 д (2H, H², H⁶, Ar², ³J_{HH} 8.1 Гц), 8.04 д (2H, H², H⁶, Ar¹, ³*J*_{HH} 8.8 Гц), 8.17 с (1Н, =CH). Спектр ЯМР ¹³С DEPTQ (ДМСО-*d*₆), δ_C, м. д.: 14.5* (ОСН₂<u>Me</u>), 20.9* (Me), 63.7 (OCH₂Me), 100.9 (CC≡N), 103.7 (C⁵, тиазол-2-ил), 115.3* (2С, Ar²), 116.4 (C≡N), 124.8 (C¹, Ar²), 128.2* (2C, Ar²), 129.1* (2C, Ar¹),

129.7 (С¹Аг¹), 132.5* (2С, Аг¹), 138.6 (С⁴, Аг¹), 145.9* (=СН), 152.5 (С⁴, тиазол-2-ил), 161.9, 162.6 (С⁴, Аг² и С², тиазол-2-ил). Найдено, %: С 59.11; Н 4.20; N 6.76. С₂₁Н₁₇ВгN₂OS. Вычислено, %: С 59.30; Н 4.03; N 6.59. *M* 425.35.

(2Е)-3-(3-Бром-4-гидрокси-5-метоксифенил)-2-[5-бром-4-(3,4-диметилфенил)-1,3-тиазол-2-ил]акрилонитрил (би). Выход 75% (метод а), коричневый мелкокристаллический порошок, т. пл. 187–189°С. ИК спектр, v, см⁻¹: 3301 ш (ОН), 2222 сл (C≡N). Спектр ЯМР ¹Н (ДМСО-*d*₆), δ, м. д.: 2.28 уш. с (6Н, Ме), 3.88 с (3Н, МеО), 7.26 уш. псевдосинглет (1H), 7.63-7.72 м (3H), 7.88 с (1H) (Ar¹ и Ar²), 8.09 с (1H, =CH), 10.75 уш. с (1H, OH). Спектр ЯМР ¹³С DEPTQ (ДМСО- d_6), δ_C , м. д.: 19.3*, 19.5* (2Me), 56.2* (MeO), 101.4 (<u>C</u>C≡N), 103.8 (С⁵, тиазол-2-ил), 109.6 (СВг), 112.1* (Аг²), 116.3 (C≡N), 124.4 (C¹, Ar¹), 125.7* (Ar¹ или Ar²), 127.8* (Ar¹), 129.1* (Ar¹), 129.5* (Ar²), 129.9 (C¹, Ar² или Ar¹), 136.3, 137.3 (2СМе), 144.7* (=СН), 147.9, 148.1 (С-ОМе, С-ОН), 152.7 (С⁴, тиазол-2-ил), 162.1 (С², тиазол-2-ил). Найдено, %: С 48.76; Н 3.34; N 5.49. С₂₁Н₁₆Вг₂ N₂O₂S. Вычислено, %: С 48.48; H 3.10; N 5.38. M 520.25.

(2Е)-2-(5-Бром-4-фенил-1,3-тиазол-2-ил)-3-(4-хлорфенил)акрилонитрил (6к). Выход 92% (метод а), светло-зеленый мелкокристаллический порошок, т. пл. 175–177°С. ИК спектр, v, см⁻¹: 2224 сл (C≡N). Спектр ЯМР ¹Н (ДМСО-*d*₆), δ, м. д.: 7.48 т (1Н, Н⁴, Рh, ³J_{HH} 6.5 Гц), 7.54 д. д (2Н, H³, H⁵, Ph, ³J_{HH} 6.5, ³J_{HH} 7.1 Гц), 7.66 д (2H, H³, H⁵, Ar, ³J_{HH} 8.3 Гц), 7.92 д (2H, H², H⁶, Ph, ³J_{HH} 7.1 Гц), 8.04 д (2H, H², H⁶, Ar, ³J_{HH} 8.3 Гц), 8.29 с (1H, =CH). Спектр ЯМР ¹³С DEPTQ (ДМСО-*d*₆), δ_C, м. д.: 105.1, 105.6 (<u>С</u>С=N и С⁵, тиазол-2-ил), 115.6 $(C \equiv N)$, 128.3* (2C, Ph), 128.6* (2C, Ph), 129.1* (C⁴, Ph), 129.4* (2C, Ar), 131.2 (CCl), 131.6* (2C, Ar), 132.3 (C¹, Ph), 136.7 (C¹, Ar), 144.9* (=CH), 152.7 (C⁴, тиазол-2-ил), 161.9 (C², тиазол-2-ил). Найдено, %: С 54.00; Н 2.75; N 7.10. С₁₈Н₁₀BrClN₂S. Вычислено, %: С 53.82; Н 2.51; N 6.97. М 401.71.

(2*E*)-3-(3-Бензилокси-4-метоксифенил)-2-[5бром-4-(4-метилфенил)-1,3-тиазол-2-ил]акрилонитрил (бл). Выход 88% (метод *a*), оранжевый мелкокристаллический порошок, т. пл. 159–161°С. ИК спектр, v, см⁻¹: 2208 сл (С≡N). Спектр ЯМР ¹Н (ДМСО-*d*₆), δ, м. д.: 2.37 с (3H, Me), 3.87 с (3H, MeO), 5.13 с (2H, ОС<u>Н</u>₂Ph), 7.21 д [1H, H⁵, Ar¹ (3-BnO-4-MeOC₆H₃), ³*J*_{HH} 8.7 Гц], 7.33–7.36 м [3H, H³, H⁵, Ar² (4-MeC₆H₄) и H⁴, Ph], 7.40 д. д (2H, H³, H⁵, Ph, ³*J*_{HH} 7.1, ³*J*_{HH} 7.3 Гц), 7.47 д (2H, H², H⁶, Ph, ³*J*_{HH} 7.3 Гц), 7.74 д. д (1H, H⁶, Ar¹, ³*J*_{HH} 8.7, ⁴*J*_{HH} 1.6 Гц), 7.80–7.84 м (3H, H², Ar¹ и H², H⁶, Ar²), 8.17 с (1H, =CH). Спектр ЯМР ¹³С DEPTQ (ДМСО- d_6), δ_C, м. д.: 20.9* (Me), 55.9* (MeO), 70.0 (O<u>C</u>H₂Ph), 101.0 (<u>С</u>С≡N), 103.7 (С⁵, тиазол-2-ил), 112.3* (Ar¹), 114.3* (Ar¹), 116.5 (C=N), 124.9 (C¹, Ar²), 125.3* (Ar¹), 128.0* (2C, Ar²), 128.1* (C⁴, Ph),128.2* (2C, Ph), 128.6* (2C, Ar²), 129.2* (2C, Ph), 129.7 (C¹, Ar¹), 136.4 (C¹, Ph), 138.6 (C⁴Ar²), 146.0* (=CH), 147.7 (С³, Ar¹), 152.5, 152.8 (С-ОМе, С⁴, тиазол-2-ил), 162.5 (С², тиазол-2-ил). Найдено, %: С 62.44; Н 4.23; N 5.60. С₂₇Н₂₁BrN₂O₂S. Вычислено, %: С 62.67; H 4.09; N 5.41. M 517.45.

(2*E*)-2-[5-Бром-4-(4-бромфенил)-1,3-тиазол-2-ил]-3-(4-бромфенил)акрилонитрил (6м). Выход 88% (метод *a*), светло-зеленый мелкокристаллический порошок, т. пл. 252–254°С. ИК спектр, v, см⁻¹: 2224 сл (С \equiv N). Информативные спектры ¹Н и ¹³С ЯМР в ДМСО-*d*₆ или CDCl₃ получить не удалось из-за очень плохой растворимости соединения в этих растворителях. Найдено, %: С 41.46; Н 1.88; N 5.59. С₁₈Н₉Вг₃N₂S. Вычислено, %: С 41.18; Н 1.73; N 5.34. *M* 525.06.

Рентгеноструктурный анализ. Экспериментальный материал для соединения $16(C_{16}H_9CIN_2S_2)$ получен на автоматическом четырехкружном дифрактометре Agilent Super Nova, Dual, Cu at zero, Atlas S2 при 293(2) К. Структура расшифрована прямым методом в комплексе программ Olex2 [48] и ShelXD [49], и уточнена с помощью пакета SHELXL [50]. Структура уточнена полноматричным МНК в анизотропном приближении для неводородных атомов по F^2 . Основные характеристики эксперимента и параметры элементарной ячейки соединения 16: размер $0.551 \times 0.138 \times 0.125$ мм, кристаллическая система моноклинная, пространственная группа P2₁/c, M 328.82; параметры ячейки: *a* 17.6811(2) Å, *b* 5.56070(10) Å, *c* 16.5165(2) Å, β 112.563(2)°, V 1499.59(4) Å³, Z 4, d_{выч} 1.456 г/см³, µ(СиК_а) 4.793 мм⁻¹, F(000) 672.0, область углов съемки в 5.412-152.79°; интервалы индексов отражений: $-22 \le h \le 22, -6 \le k \le 4, -20 \le l \le 20;$ число измеренных отражений 16443, число независимых отражений 3123 (R_{int} 0.0226, R_{sigma} 0.0132), число отражений с $I > 2\sigma(I)$ 3123, число уточняемых па-

раметров 191; *R*-факторы [$I > 2\sigma(I)$]: R_1 0.0301 (wR_2 0.0816), *R*-факторы по всем отражениям: R_1 0.0323 (wR_2 0.0838), GOOF по F^2 1.053, $\Delta\rho_{max}$ и $\Delta\rho_{min}$ 0.24 и -0.30 $e \cdot Å^{-3}$. Результаты РСА соединения **16** депонированы в Кембриджский банк структурных данных (ССDC 2047238).

Экспериментальный материал для соединения 63 (C₂₁H₁₇BrN₂OS) получен на автоматическом четырехкружном дифрактометре Agilent Super Nova, Dual, Cu at zero, Atlas S2 при 293(2) К. Структура расшифрована прямым методом в комплексе программ Olex2 [48] и ShelXD [49], и уточнена с помощью пакета SHELXL [50]. Структура уточнена полноматричным МНК в анизотропном приближении для неводородных атомов по F^2 . Основные характеристики эксперимента и параметры элементарной ячейки соединения 63: размер $0.38 \times 0.134 \times 0.067$ мм, кристаллическая система моноклинная, пространственная группа P2₁/n, M 425.33; параметры элементарной ячейки: a 6.1987(2) Å, b 20.4716(8) Å, c 15.1233(5) Å, β 95.974(3)°, V 1908.68(12) Å³, Z 4, d_{выч} 1.480 г/см³, μ(CuK_α) 4.049 мм⁻¹, F(000) 864.0, область углов съемки в 7.294–152.73°; интервалы индексов отражений: $-7 \le h \le 7, -25 \le k \le 25, -19 \le l \le 18$; число измеренных отражений 37966, число независимых отражений 3982 (R_{int} 0.0974, R_{sigma} 0.0407), число отражений с I>2 σ(I) 3982, число уточняемых параметров 237; *R*-факторы [*I*>2 σ (*I*)]: *R*₁ 0.0478 (w*R*₂ 0.1347), *R*-факторы по всем отражениям: *R*₁ 0.0537 (wR₂ 0.1387), GOOF по F² 1.028, Δρ_{max} и Δρ_{min} 0.38 и –1.01 еÅ⁻³. Результаты РСА соединения 63 депонированы в Кембриджский банк структурных данных (СССС 2047245).

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Исследование выполнено при финансовой поддержке Кубанского научного фонда в рамках научного проекта МФИ-20.1-26/20 (заявка № МФИ-20.1/45) и Министерства образования и науки Российской Федерации (тема 0795-2020-0031).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ЖУРНАЛ ОБЩЕЙ ХИМИИ том 91 № 3 2021

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Paladhi S., Jana B., Pathak S., Mannab S.K. // Arkivoc. 2019. P. 256. doi 10.24820/ark.5550190.p010.911
- Alneyadi S.S. // Heterocycles. 2018. Vol. 96. N 5. P. 803. doi 10.3987/REV-17-878
- Metwally M.A., Farahat A.A., Abdel-Wahab B.F. // J. Sulfur Chem. 2010. Vol. 31. N 4. P. 315. doi 10.1080/17415993.2010.482155
- Song Y.X., Du D.M. // Org. Biomol. Chem. 2020. Vol. 18. N 31. P. 6018. doi 10.1039/D0OB01261K
- Rouf A., Tanyeli C. // Eur. J. Med. Chem. 2015. Vol. 97. P. 911. doi 10.1016/j.ejmech.2014.10.058
- Tawfik S.S., Liu M., Farahat A.A. // Arkivoc. 2020. P. 180. doi 10.24820/ark.5550190.p011.308
- Chhabria M.T., Patel S., Modi P., Brahmkshatriya P.S. // Curr. Top. Med. Chem. 2016. Vol. 16. N 26. P. 2841. doi 10.2174/1568026616666160506130731
- Ali S.H., Sayed A.R. // Synth. Commun. 2020. doi 10.1080/00397911.2020.1854787
- de Souza M.V.N. // J. Sulfur Chem. 2005. Vol. 26. N 4–5. P. 429. doi 10.1080/17415990500322792
- Mishra R., Sharma P.K., Verma P.K., Tomer I., Mathur G., Dhakad P.K. // J. Heterocycl. Chem. 2017. Vol. 54. N 4. P. 2103. doi 10.1002/jhet.2827
- Zhong J. // Nat. Prod. Rep. 2013. Vol. 30. P. 869. doi 10.1039/c3np70006b
- Sundeep K.M., Ramandeep K., Rohit B., Kapil K., Virender S., Ravi S., Rupinder K., Ravindra K.R. // Bioorg. Chem. 2017. Vol. 75. P. 406. doi 10.1016/j. bioorg.2017.10.014
- Hui-Zhen Z., Lin-Ling G., Hui W., Cheng-He Z. // Mini Rev. Med. Chem. 2017. Vol. 17. N 2. P. 122. doi 10.21 74/1389557516666160630120725
- Preeti A., Rakesh N., Surendra K.N., Sachin K.S., Vikramjeet J. // Med. Chem. Res. 2016. Vol. 25. P.1717. doi 10.1007/s00044-016-1610-2
- 15. Дяченко В.Д., Дяченко И.В., Ненайденко В.Г. // Усп. хим. 2018. Т. 87. № 1. С. 1; Dyachenko V.D., Dyachenko I.V., Nenajdenko V.G. // Russ. Chem. Rev. 2018. Vol. 87. N 1. P. 1. doi 10.1070/RCR4760
- Магерамов А.М., Шихалиев Н.Г., Дяченко В.Д., Дяченко И.В., Ненайденко В.Г. α-Цианотиоацетамид. М.: Техносфера, 2018. 224 с.
- Abd El-Gilil Sh.M. // J. Mol. Struct. 2019. Vol. 1194.
 P. 144. doi 10.1016/j.molstruc.2019.04.048
- Suntsova P.O., Eltyshev A.K., Pospelova T.A., Slepukhin P.A., Benassi E., Belskaya N.P. // Dyes Pigm. 2019. Vol. 166. P. 60. doi 10.1016/j.dyepig.2019.02.051
- Bashandy M.S., Abd El-Gilil Sh.M. // Heterocycles. 2016. Vol. 92. N 3. P. 431. doi 10.3987/COM-15-13384
- Hussain S.M., El-Reedy A.M., El-Sharabasy S.A. // Tetrahedron. 1988. Vol. 44. N 1. P. 241. doi 10.1016/ S0040-4020(01)85113-9

- Дяченко В.Д. Литвинов В.П. // ХГС. 1998. № 2. С. 213; Dyachenko V.D., Litvinov V.P. // Chem. Heterocycl. Compd. 1998. Vol. 34. N 2. P. 188. doi 10.1007/BF02315182
- Кривоколыско С.Г., Дяченко В.Д., Нестеров В.Н., Литвинов В.П. // ХГС. 2001. № 7. С. 929; Krivokolysko S.G., Dyachenko V.D., Nesterov V.N., Litvinov V.P. // Chem. Heterocycl. Compd. 2001. Vol. 37. N 2. P. 855. doi 10.1023/A:1012499424379
- 23. Дяченко В.Д., Литвинов В.П. // ЖОрХ. 1998. Т. 34. Вып. 4. С. 592; Dyachenko V.D., Litvinov V.P. // Russ. J. Org. Chem. 1998. Vol. 34. N 4. P. 557.
- Дяченко В.Д., Кашнер А.Ю., Самусенко Ю.В. // ЖОХ.
 2014. Т. 84. № 2. С. 266.; Dyachenko V.D., Kashner A.Yu., Samusenko Yu. V. // Russ. J. Gen. Chem. 2014.
 Vol. 84. N 2. P. 259. doi 10.1134/S1070363214020169
- Гончаренко М.П., Шаранин Ю.А., Туров А.В. // ЖОрХ. 1993. Т. 29. № 8. С. 1610; Goncharenko М.Р., Sharanin Yu.A., Turov A.V. // Russ. J. Org. Chem. 1993. Vol. 29. N. 8. P. 1341.
- Nesterov V.N., Montoya N.G., Antipin M.Yu., Sanghadasa M., Clark R.D., Timofeeva T.V. // Acta Crystallogr. (C). 2002. Vol. 58. P. o72. doi 10.1107/ S0108270101020170
- Khafagy M.M., El-Maghraby A.A., Hassan S.M., Bashandy M.S. // Phosphorus, Sulfur, Silicon, Relat. Elem. 2004. Vol. 179. P. 2113. doi 10.1080/10426500490475049
- Hassan S.M., Abdel Aal M.M., El-Maghraby A.A., Bashandy M.S. // Phosphorus, Sulfur, Silicon, Relat. Elem. 2009. Vol. 184. P. 427. doi 10.1080/10426500802176523
- 29. Дяченко В.Д. // ЖОХ. 2015. Т. 85. № 4. С. 618; Dyachenko V.D. // Russ. J. Gen. Chem. 2015. Vol. 85. N. 4. P. 861. doi 10.1134/S1070363215040167
- 30. Кривоколыско С.Г., Дяченко В.Д., Литвинов В.П. // ХГС. 1999. № 10. С. 1370; Krivokolysko S.G., Dyachenko V.D., Litvinov V.P. // Chem. Heterocycl. Compd. 1999. Vol. 35. N 10. P. 1190. doi 10.1007/ BF02323378
- 31. Дяченко И.В., Рамазанова Е.Ю., Дяченко В.Д. // ЖОрХ. 2014. Т. 50. № 12. С. 1839; Dyachenko I.V., Ramazanova E.Yu., Dyachenko V.D. // Russ. J. Org. Chem. 2014. Vol. 50. N 12. P. 1821. doi 10.1134/ S1070428014120185
- Дяченко В.Д., Чернега А.Н., Гарасевич С.Г. // ЖОХ.
 2005. Т. 75. № 10. С. 1688; Dyachenko V.D., Chernega A.N, Garasevich S.G. // Russ. J. Gen. Chem. 2005.
 Vol. 75. N 10. Р. 1610. doi 10.1007/s11176-005-0475-8
- 33. Дяченко В.Д. // ЖОрХ. 2006. Т. 42. № 5. С. 741; Dyachenko V.D. // Russ. J. Org. Chem. 2014. Vol. 42. N 5. P.724. doi 10.1134/S1070428006050137

- 34. Дяченко В.Д., Рыльская Т.А., Савчук С.В. // Вісн. Харків. нац. унів. 2006. № 731. Хімія. Вип. 14(37). С. 86.
- Ahmed A.A.M., Mekky A.E.M., Elwahy A.H.M., Sanad S.M.H. // Synth. Commun. 2020. Vol. 50. N 6. P. 796. doi 10.1080/00397911.2019.1689269
- Abdelhamid A.O., Zohdi H.F., Rateb N.M. // J. Chem. Res. (S). 1995. P. 144.
- Abdelhamid A.O., Zohdi H.F., Rateb N.M., Abdelhamid A.O. // Phosphorus, Sulfur, Silicon, Relat. Elem. 1998. Vol. 133. N 1. P. 103. doi 10.1080/ 10426509808032458
- Abdelbamid A.O., Al-Shehri S.M. // J. Chem. Res. Miniprint. 1997. N 7. P. 1681.
- Шаранин Ю.А., Шестопалов А.М., Промоненков В.К., Родиновская Л.А. // ЖОрХ. 1984. Т. 20. Вып. 7. С. 1539; Sharanin Yu.A., Shestopalov A.M., Promonenkov V.K., Rodinovskaya L.A. // J. Org. Chem. USSR. 1984. Vol. 20. N 7. P. 1402.
- Schäfer V.H., Gewald K. // J. Prakt. Chem. 1974. Vol. 316. N 4. P. 684. doi 10.1002/prac.19743160421
- Дяченко И.В., Дяченко В.Д., Дороватовский П.В., Хрусталев В.Н., Ненайденко В.Г. // ЖОрХ. 2019. Т. 55. № 2. С. 266; Dyachenko I.V., Dyachenko V.D., Dorovatovskii P.V., Khrustalev V.N., Nenaidenko V.G. // Russ. J. Org. Chem. 2019. Vol. 55. N 2. P. 215. doi 10.1134/S1070428019020131
- 42. Smith C.D., French K.J., Yun J.K. Pat. US 2004/0034075 A1 (2004).
- 43. *Smith C.D., French K.J., Yun J.K.* Pat. WO 03/105840 A2 (2003). USA.
- Gambacorti Passerini C., Gunby R.H., Zambon A., Scapozza L., Ahmed S., Goekjian P.G., Gueyrard D., Popowycz F., Schneider C. Pat. EP 2 107 054 A1 (2009).
- Gambacorti Passerini C., Gunby R.H., Zambon A., Scapozza L., Ahmed S., Goekjian P.G., Gueyrard D., Popowycz F., Schneider C. Pat. WO 2009/121535 A2 (2009). USA.
- Brunskill J.S.A., De A., Ewing D.F. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1. 1978. N 6. P. 629. doi 10.1039/ P19780000629
- Доценко В.В., Кривоколыско С.Г., Половинко В.В., Литвинов В.П. // ХГС. 2012. № 2. С. 328; Dotsenko V.V., Krivokolysko S.G., Polovinko V.V., Litvinov V.P. // Chem. Heterocycl. Compd. 2012. Vol. 48. Р. 309. doi 10.1007/s10593-012-0991-5
- Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J., Howard J.A.K., Puschmann H. // J. Appl. Cryst. 2009. Vol. 42. P. 339. doi 10.1107/S0021889808042726
- Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. (A). 2008. Vol. 64.
 P. 112. doi 10.1107/S0108767307043930
- Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. (C). 2015. Vol. 71. P. 3. doi 10.1107/S2053229614024218

Synthesis and Structure of (2*E*)-3-Aryl(hetaryl)-2-[5-bromo-4-aryl(hetaryl)-1,3-thiazol-2-yl]acrylonitriles

N. A. Pakholka^{*a*}, V. L. Abramenko^{*a*}, V. V. Dotsenko^{*b,c*}, N. A. Aksenov^{*c*}, I. V. Aksenova^{*c*}, and S. G. Krivokolysko^{*a,d,**}

^a Laboratory KhimEx, V. Dal Lugansk State University, Lugansk, 91034 Ukraine
 ^b Kuban State University, Krasnodar, 350040 Russia
 ^c North Caucasus Federal University, Stavropol, 355009 Russia
 ^d St. Luke Lugansk State Medical University, Lugansk, 91045 Ukraine
 *e-mail: ksg-group-lugansk@mail.ru

Received December 28, 2020; revised December 28, 2020; accepted January 20, 2021

Bromination of (2*E*)-3-aryl(hetaryl)-2-[4-aryl(hetaryl)-1,3-thiazol-2-yl]acrylonitriles proceeds regioselectively at the C⁵ atom of the thiazole ring with the formation of new (2*E*)-3-aryl(hetaryl)-2- [5-bromo-4-aryl(hetaryl)-1,3-thiazol-2-yl]acrylonitriles. The latter were alternatively obtained by the reaction of aldehydes, cyanothioacetamide, α -bromoketones and bromine in the presence of triethylamine in DMF. Structure of the key compounds was confirmed using 2D NMR spectroscopy and single crystal X-ray diffraction analysis.

Keywords: 1,3-thiazoles, 5-bromo-1,3-thiazoles, cyanothioacetamide, 2-cyanothioacrylamides, bromination

УДК 547.854.4

ОКИСЛЕНИЕ 5-ГИДРОКСИ-6-МЕТИЛУРАЦИЛА В ЩЕЛОЧНЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

© 2021 г. С. Ф. Петрова*, Т. Р. Нугуманов, А. В. Антипин, Н. Н. Кабальнова, Ю. И. Муринов, С. П. Иванов

Уфимский Институт химии Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук, пр. Октября 71, Уфа, 450054 Россия *e-mail: petrova sf89@anrb.ru

> Поступило в Редакцию 18 декабря 2020 г. После доработки 18 декабря 2020 г. Принято к печати 30 декабря 2020 г.

5-Гидрокси-6-метилурацил в щелочном водном растворе окисляется молекулярным кислородом. Методами УФ спектроскопии и дифференциальной манометрии изучено влияние температуры, концентрации щелочи и кислорода на скорость реакции. С увеличением концентрации щелочи стехиометрия реакции по кислороду приближается к 1. Расходование 5-гидрокси-6-метилурацила в водно-щелочной среде связано с образованием анионной формы по гидроксильной группе.

Ключевые слова: 5-гидрокси-6-метилурацил, окисление, молекулярный кислород, щелочной водный раствор

DOI: 10.31857/S0044460X21030045

Изучение стабильности лекарственных препаратов в водных растворах необходимо для определения условий их использования и хранения, поскольку продукты превращения могут оказывать существенное влияние на биологическую активность. 5-Гидрокси-6-метилурацил 1 – терапевтическая субстанция широкого спектра действия [1, 2]. Данные о стабильности 5-гидроксипроизводных урацила в щелочной среде немногочисленны. Ранее спектрально-люминесцентным методом было установлено, что при окислении соединения 1 в водно-щелочных растворах образуется интермедиат 5,5,6-тригидрокси-6-метилпиримидин-2,4-дион 2 [3]. По данным ВЭЖХ и ЯМР, соединение 1 взаимодействует со щелочью в водной среде с образованием 4-гидрокси-6-метилпиримидин-2,5-диона **3** (схема 1) [4, 5].

5-Гидроксиурацил (изобарбитуровая кислота) в анаэробных условиях в щелочной среде термически стабилен даже при повышенных температурах, но подвергается окислительной деструкции при действии кислорода воздуха [6]. В присутствии кислорода расходование 5-гидроксиурацила зависит от концентрации щелочи. При действии атмосферного кислорода в присутствии щелочи образуются 3-оксо-2-гидроксипропановая кислота и мочевина [7]. Для некоторых производных 5-гидроксиурацила в атмосфере азота в 0.1 М. раство-




Рис. 1. Кинетические кривые расходования 5-гидрокси-6-метилурацила: 1 -аргон; 2 -воздух; 3 -кислород ($\lambda_{max} 278$ нм, $[1]_0 = 1 \times 10^{-3}$ моль/л, $[KOH]_0 = 2 \times 10^{-3}$ моль/л, 40° С).

ре NaOH наблюдали трансформацию пиримидинового цикла в имидазолиновый [8].

При исследовании окисления соединения 1 в щелочном водном растворе методом УФ спектроскопии обнаружена линейная зависимость начальной скорости расходования исходного 1 при увеличении концентрации щелочи (r² 0.993). Для определения роли кислорода при расходовании соединения 1 в водно-щелочной среде реакцию проводили в атмосфере аргона, кислорода и воздуха (рис. 1); при пропускании кислорода через реакционную массу (кривая 3) начальная скорость расходования соединения 1 увеличивается. Количество кислорода, израсходованного в реакции, определяли на универсальной манометрической установке. Типичные кинетические кривые поглощения кислорода при различной концентрации щелочи приведены на рис. 2. С увеличением концентра-



Рис. 2. Кинетические кривые поглощения кислорода. $[1]_0 = 1 \times 10^{-2}$ моль/л; $[\text{KOH}]_0 = 4 \times 10^{-2}$ (1), 2×10^{-2} (2), 1×10^{-2} моль/л (3), 45°С.

ции щелочи возрастает количество поглощенного кислорода (табл. 1). Из количества поглощенного кислорода следует, что с увеличением концентрации щелочи стехиометрия реакции приближается к 1. Начальная скорость расходования соединения 1 увеличивается с повышением температуры (табл. 2). Таким образом, начальная скорость расходования 1 в водном щелочном растворе увеличивается с возрастанием количества кислорода, щелочи и температуры.

Согласно полученным ранее результатам, в щелочной среде на первой ступени диссоциации соединения 1 происходит отрыв протона от гидроксильной группы в положении 5 урацила с образованием аниона A (pK_{a1} 8.93±0.02, схема 2) [9, 10].

В аналогичных условиях методом ВЭЖХ изучено расходование метоксипроизводных: 5-метокси-1,3,6-триметилурацила 4, 5-метокси-3,6-ди-

Таблица 1. Зависимость количества израсходованного кислорода при окислении 5-гидрокси-6-метилурацила от концентрации щелочи^а

[КОН] ₀ , моль/л	Δ[O ₂]×10 ³ , моль/л	∆[1]×10 ³ , моль/л	$\Delta[O_2]/\Delta[1]$	<i>w</i> ₀ (O ₂)×10 ⁷ , моль/(л∙с)	$k_{\rm eff} \times 10^4$, c ⁻¹
0.01	0.41±0.06	0.96±0.08	0.42±0.08	0.36±0.03	0.036
0.02	3.00±0.10	5.60±0.10	$0.54{\pm}0.08$	9.80±0.10	0.98
0.04	6.30±0.10	8.00±0.06		13.40±0.50	1.34
0.08	5.30±0.10	8.00±0.06	0.78±0.12	12.80±0.50	1.28
0.10	7.20±0.10	8.00±0.05		11.70±0.80	1.17

^а 45°С, $[1]_0 = 1 \times 10^{-2}$ моль/л, $k_{\text{eff}} = w_0(O_2)/[1]_0$.



метилурацила 5, 5-метокси-1,6-диметилурацила 6, 5-метокси-6-метилурацила 7, а также 5-гидрокси-3,6-диметилурацила 8 (схема 3), синтезированных по методикам [11, 12].

Как видно из кинетических кривых (рис. 3), в водной щелочной среде в присутствии эквимолярного количества КОН расходуются соединения 1 (кривая 6) и 8 (кривая 5), а концентрации 5-метоксипроизводных 4–7 не изменяются. Начальная скорость расходования соединения 8 значительно меньше начальной скорости расходования 5-гидрокси-6-метилурацил 1. Следовательно, расходование соединения 1 обусловлено образованием анионной формы по гидроксильной группе.

Таким образом, в щелочном водном растворе 5-гидрокси-6-метилурацил нестабилен: его анионная форма реагирует с кислородом, при этом скорость реакции возрастает с увеличением концентрации щелочи и температуры.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходного вещества использовали 5-гидрокси-6-метилурацил, синтезированный по методике [12], с чистотой более 95% (ВЭЖХ [13]). Гидроксид калия квалификации ХЧ (Реахим) использовали без дополнительной очистки. Для приготовления растворов и элюента применяли бидистиллированную воду и ацетонитрил квалификации ОСЧ (Криохром, Россия), которые фильтровали через мембранный фильтр ФМПА-0.45-47 (ВЛАДиСАРТ, Россия).

Реакцию соединения 1 в водно-щелочной среде проводили в двугорлом термостатируемом реакторе. К 7.5 мл раствора соединения 1 (4×10^{-3} моль/л) добавляли 0.75–7.5 мл раствора гидроксида калия (4×10^{-2} моль/л). Исходную концентрацию щелочи определяли кислотно-основным титрованием фиксаналом HCl (0.01–0.1 моль/л) с использованием индикатора – фенолфталеина. С целью устра-

Таблица 2. Температурная зависимость начальной скорости расходования 5-гидрокси-6-метилурацила^а

<i>T</i> , °C	<i>w</i> ₀ ×10 ⁷ , моль/(л·с)	$k_{\rm eff} \times 10^4$, c ⁻¹		
40	0.84±0.03	0.84		
50	1.16 ± 0.07	1.16		
60	$1.38{\pm}0.11$	1.38		
70	1.65 ± 0.10	1.65		
$[1]_{0} = 1 \times 10^{-3} \text{ моль/л } [\text{KOH}]_{0} = 2 \times 10^{-3} \text{ моль/л } k_{m} = w_{0} / [1]_{0}$				

нения влияния следовых количеств 3*d*-металлов добавляли 7.5 мл трилона Б (Уралхиминвест) (8×10^{-4} моль/л). Через определенные промежутки времени из реакционной смеси отбирали пробы и спектрофотометрически определяли концентрацию соединения **1** на максимуме длины волны полосы поглощения (λ 278 нм). Спектры поглощения снимали на спектрофотометре Shimadzu UV-1800 в области 200–340 нм в кварцевых кюветах толщиной 0.1 см, растворитель – бидистиллированная вода.

Аналогично проводили опыты в атмосфере аргона и кислорода, при этом предварительно пропуская аргон или кислород через растворы соединения 1 и щелочи в течение 15 мин. Опыты проводили в интервале температуру 40–70°С при атмосферном давлении. Температуру поддерживали постоянной с помощью термостата LOIP LT–205 (Россия).

За расходованием соединений 1, 4–8 в водной щелочной среде следили методом ВЭЖХ на хро-



Рис. 3. Кинетические кривые расходования соединений 1, 4–8 ([1, 4–8]₀ = 1×10^{-3} моль/л, [KOH]₀ = 1×10^{-3} моль/л, 50°С): l - 4; 2 - 5; 3 - 6; 4 - 7; 5 - 8; 6 - 1.



матографе Waters Breeze (США) со спектрофотометрическим детектором при λ 215 нм. Использовали колонку Zorbax RX C18 250×4.6 мм, 5 мкм (Agilent, США), подвижная фаза - элюент СН₃СN-H₂O, 3:97 (об%), скорость потока -1 мл/мин. Реакции проводили при 50°С. К 7.5 мл раствора соединения 1, 4-8 (4×10⁻³ моль/л) добавляли 7.5 мл раствора гидроксида калия (4× 10⁻³ моль/л) и 15 мл бидистиллированной воды. Концентрацию соединений 1, 4-8 определяли по градуировочным графикам. Например, для построения градуировочного графика навески 12.5. 5 и 3.6 мг соединения 1 переносили в мерные колбы на 25 мл. Добавляли 15 мл элюента (CH₃CN-H₂O, 3:97, об%) и растворяли при перемешивании. Доводили объем растворителем до метки. Для полученных растворов с концентрациями 3.5×10⁻³, 1.4×10⁻³ и 1.0×10⁻³ моль/л записывали хроматограммы. По средним значениям площадей пиков соединения 1 для каждой концентрации строили градуировочный график.

Определение количества поглощенного кислорода при окислении соединения 1 в щелочном водном растворе проводили на универсальной манометрической дифференциальной установке [14, 15], коэффициент Генри 0.0256 [16]. Изменение давления регистрировали в автоматическом режиме. К 3.3 мл термостатированного раствора соединения 1 (1.2×10⁻² моль/л) в воде добавляли 0.065–0.6 мл раствора гидроксида калия (0.6 моль/л) и 0.1 мл трилона Б (0.1 моль/л). Общий объем раствора 4 мл. Кинетику скорости поглощения кислорода рассчитывали дифференцированием сглаженной усреднением кинетической кривой, после повторного сглаживания находили скорость на начальный момент времени.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена в рамках государственных заданий Министерства науки и высшего образования (№ АААА-А20-120012090029-0 и АААА-А20-120012090025-2) с использованием оборудования Центров коллективного пользования «Химия» и «Агидель» Уфимского федерального исследовательского центра РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Мышкин В.А., Бакиров А.Б. Оксиметилурацил (Очерки экспериментальной фармакологии). Уфа: ДАР, 2001. 218 с.
- Гимадиева А.Р., Чернышенко Ю.Н., Абдрахманов И.Б., Мустафин А.Г. Синтез, модификации и биологическая активность урацилов. Уфа: Гилем, 2013. 176 с.
- Петрова С.Ф., Остахов С.С., Иванов С.П., Нугуманов Т.Р., Муринов Ю.И., Хурсан С.Л. // Химия высоких энергий. 2018. Т. 52. Вып. 6. С. 468; Petrova S.F., Ostakhov S.S., Ivanov S.P., Nugumanov T.R., Murinov Y.I., Khursan S.L. // High Energy Chem. 2018. Vol. 52. N 6. P. 480. doi 10.1134/ S0023119318060116

- Иванов С.П., Конкина И.Г., Байкова И.П., Спирихин Л.В., Муринов Ю.И. // ХГС. 2002. № 11. С. 1609; Ivanov S.P., Konkina I.G., Baikova I.P., Spirikhin L.V., Murinov Yu.I. // Chem. Heterocycl. Compd. 2002. N 11. P. 1424. doi 10.1002/chin.200327138.
- Петрова С.Ф., Нугуманов Т.Р., Лобов А.Н., Иванов С.П., Муринов Ю.И. // Вестн. Баш. унив. 2016. Т. 21. Вып. 3. С. 626.
- Garretth E., Nestleran H.J., Somodi A. // J. Org. Chem. 1968. Vol. 33. N 9. P. 3460. doi 10.1021/jo01273a022
- Legay R., Massou S., Azéma J., Martino R., Malet-Martino M. // J. Pharm. Biomed. Anal. 2014. Vol. 98. P. 446. doi 10.1016/j.jpba.2014.06.015
- Otter B.A., Falco E.A., Fox J.J. // J. Org. Chem. 1969. Vol. 34. N 9. P. 2636. doi 10.1021/jo01261a032
- Петрова С.Ф., Нугуманов Т.Р., Хазимуллина Ю.З., Гимадиева А.Р. Иванов С.П. // ЖОХ. 2020.
 Т. 90. Вып. 5. С. 690; Petrova S.F., Nugumanov T.R., Khazimullina Yu.Z., Gimadieva A.R., Ivanov S.P. // Russ.
 J. Gen. Chem. 2020. Vol. 90. N 5. P. 690. doi10.1134/ S1070363220050059
- Петрова С.Ф., Нугуманов Т.Р., Спирихин Л.В., Муринов Ю.И., Иванов С.П. // ЖОХ. 2018. Т. 88. Вып. 6. С. 895; Petrova S.F., Nugumanov T.R., Spirikhin L.V., Murinov Y.I., Ivanov S.P. // Russ. J. Gen. Chem. 2018. Vol. 88. N 6. P. 1076. doi 10.1134/ S107036321806004X

- Кривоногов В.П., Толстиков Г.А., Муринов Ю.И., Зарудий Ф.А., Лазарева Д.Н., Исмагилова А.Ф., Волкова С.С., Сахаутдинова Г.М., Спирихин Л.В., Абдрахманов И.Б., Кривоногова И.И. // Хим.-фарм. ж. 1993. Т. 27. № 2. С. 38; Krivonogov V.P., Tolstikov G.A., Murinov Yu.I., Zarudii F.S., Lazareva D.N., Ismagilova A.F., Volkova S.S., Sakhautdinova G.M., Spirikhin L.V., Abdrakhmanov I.B., Krivonogova I.I. // Pharm. Chem. J. 1993. Vol. 27. N 2. P. 112. doi 10.1007/ BF00781072
- Петрова С.П., Нугуманов Т.Р., Лобов А.Н., Спирихин Л.В., Муринов Ю.И., Иванов С.П. // ЖОХ. 2018.
 Т. 88. Вып. 1. С. 143; Petrova S.F., Nugumanov T.R., Lobov A.N., Spirikhin L.V., Murinov Y.I., Ivanov S.P. // Russ. J. Gen. Chem. 2018. Vol. 88. N 1. P. 143. doi 10.1134/S1070363218010231
- 13. Иванов С.П., Нугуманов Т.Р., Муринов Ю.И. // Баш. хим. ж. 2007. Т. 14. Вып. 1. С. 42.
- Эмануэль Н.М., Денисов Е.Т., Майзус З.К. Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе. М: Наука, 1965. 369 с.
- 15. *Эмануэль Н.М., Галл Д.* Окисление этилбензола. М.: Наука, 1984. 376 с.
- Коган В.Б., Фридман В.М., Кафаров В.В. Справочник по растворимости. М.: АН СССР, 1961. Т. 1. Кн. 1. 970 с.

Oxidation of 5-Hydroxy-6-methyluracil in Alkaline Aqueous Solutions

S. F. Petrova*, T. R. Nugumanov, A. V. Antipin, N. N. Kabal'nova, Yu. I. Murinov, and S. P. Ivanov

Ufa Institute of Chemistry, Ufa Federal Research Centre of the Russian Academy of Sciences, Ufa, 450054 Russia *e-mail: petrova_sf89@anrb.ru

Received December 18, 2020; revised December 18, 2020; accepted December 30, 2020

5-Hydroxy-6-methyluracil was found to be oxidized by molecular oxygen in an alkaline aqueous solution. The effect of temperature, concentration of alkali and oxygen on the reaction rate was revealed by UV spectroscopy and differential manometry. The reaction stoichiometry with respect to oxygen approaches 1 with an increase in the alkali concentration. Using methylated model compounds, it was shown that the consumption of 5-hydroxy-6-methyluracil in an aqueous alkaline medium is associated with the formation of the anionic form at the hydroxyl group.

Keywords: 5-hydroxy-6-methyluracil, oxidation, molecular oxygen, alkaline aqueous solution

УДК 544.431

МЕХАНИЗМ ДЕГИДРОГАЛОГЕНИРОВАНИЯ 2,2-ДИ(4-ХЛОРФЕНИЛ)-1,1,1-ТРИХЛОРЭТАНА В СРЕДЕ NaOH–ДИМЕТИЛФОРМАМИД: КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЙ ПОДХОД

© 2021 г. Е. А. Гузов, М. Б. Кужин, М. П. Копыткова, С. Г. Сибриков, В. Н. Казин*

Ярославский государственный университет имени П. Г. Демидова, ул. Советская 14, Ярославль, 150003 Россия *e-mail: kaz@uniyar.ac.ru

> Поступило в Редакцию 26 ноября 2020 г. После доработки 28 декабря 2020 г. Принято к печати 30 декабря 2020 г.

Проведено моделирование щелочного гидролиза амидного растворителя и реакции дегидрохлорирования 2,2-ди-(4-хлорфенил)-1,1,1-трихлорэтана в среде NaOH–ДМФА. С использованием квантово-химического анализа термодинамических параметров процесса, протекающего с участием конкурирующих реагентов – гидроксид-аниона и аниона-интермедиата, предложен наиболее вероятный дегидрохлорирующий реагент и механизм реакции.

Ключевые слова: 2,2-диарил-1,1,1-трихлорэтаны, метод функционала плотности, щелочной гидролиз ДМФА, гидроксид-анион, анионный комплекс, механизм дегидрохлорирования

DOI: 10.31857/S0044460X21030057

2,2-Диарил-1,1,1-трихлорэтаны и их производные используются при производстве разнообразных красителей и пигментов, биологически активных добавок, полифункциональных органических реактивов, а также мономеров [1–3]. Полимеры с трихлорэтандиильной группой обладают негорючестью, однако не отличаются высокой термостойкостью. Увеличение термостойкости достигается трансформацией трихлорэтандиильной группы в дихлорэтендиильную и карбонильную [4].

Среди превращений различных типов наиболее важны реакции элиминирования и активированного ароматического нуклеофильного замещения атомов галогена анионными реагентами [5]. В качестве дегидрохлорирующих агентов используются безводные алкоголяты щелочных металлов, твердые щелочи и их растворы в воде или в органических растворителях, пиридин, ароматические и алифатические амины. В обзоре [6] рассмотрено разнообразие механизмов реакции дегидрохлорирования 2,2-диарил-1,1,1-трихлорэтанов, влияние на них строения субстрата, природы реагента и растворителя. Исследован механизм реакции дегидрохлорирования 2,2-диарил-1,1,1-трихлорэтанов с использованием неорганических солей в различных растворителях [7–10].

Несмотря на обилие информации по функционализации и преобразованию функций в производных 2,2-диарил-1,1,1-трихлорэтана, число публикаций о их реакционной способности при взаимодействии со щелочами в амидных растворителях ограничено. N,N-Диметилформамид (ДМФА) и N,N-диметилацетамид (ДМАА), не будучи полностью инертными растворителями, могут взаимодействовать с нуклеофильными реагентами. Образующиеся продукты щелочного гидролиза амидных растворителей, прежде всего, промежуточный анион и диметиламин, могут участвовать в качестве реагентов в процессах, протекающих наряду с основной реакцией. Система ще-







CCl₂

 O_2N

лочь–амидный растворитель широко применяется для введения диметиламиногруппы в различные молекулы [11–13].

Закономерности взаимодействия 2,2-ди-(4-хлорфенил)-1,1,1-трихлорэтана и его нитрозамещенных аналогов со щелочью в амидном растворителе исследованы при 40–130°С и соотношениях субстрат–щелочь–растворитель 1:(4–8):(30–40) [14], в частности рассматривалось поведение двух потенциальных реакционных центров – атомов углерода трихлорэтандиильной мостиковой группы и атомов углерода бензольных циклов, связанных с галогеном.

При взаимодействии 2,2-ди-(4-хлорфенил)-1,1,1-трихлорэтана с NaOH (КОН) в ДМФА (ДМАА) при 70–80°С происходит дегидрохлорирование, и образуется 2,2-ди-(4-хлорфенил)-1,1дихлорэтен с выходом 94–97% (схема 1).

В присутствии активирующих нитрогрупп наряду с дегидрохлорированием 2,2-ди-(3-нитро-4хлорфенил)-1,1,1-трихлорэтана протекает реакция нуклеофильного замещения атомов хлора на N,N-диметиламиногруппы, и образуется 4,4'-(2,2дихлорэтен-1,1-диил)бис(N,N-диметил-2-нитроанилин) с выходом 96–98% [15, 16].

При взаимодействии 2,2-бис(3,5-динитро-4-хлорфенил)-1,1,1-трихлорэтана со щелочью в амидном растворителе, кроме дегидрохлорирования, протекают реакции нуклеофильного замещения активированных атомов хлора на диметиламино- и гидроксигруппы с образованием смеси 4,4'-(2,2-дихлорэтен-1,1-диил)бис(N,N-диметил-2,6-динитроанилина) и 4,4'-(2,2-дихлорэтен-1,1-диил)бис(2,6-динитрофенола). Соотношение продуктов реакции зависит от температуры: при 40-45°С выход производного диметиланилина составляет 61-64%, а при 100-110°С - 90-93%, что можно объяснить увеличением скорости гидролиза ДМФА и возрастанием концентрации нуклеофила Me₂NH с повышением температуры.

 NO_2

При наличии в исходных соединениях нескольких реакционных центров возникает необходимость оценки реакционной способности субстратов, конкурирующих реагентов, возможности преимущественного протекания реакции по тому или иному реакционному центру и определения механизмов различных типов реакций.

В качестве модельного соединения для квантово-химического исследования процессов, протекающих при взаимодействии со щелочью в амидном растворителе, и для установления наиболее веро-



Рис. 1. Структуры и длины связей предреакционного комплекса (а), переходного состояния (б), постреакционного комплекса (в) в реакции дегидрохлорирования 2,2-ди-(4-хлорфенил)-1,1,1-трихлорэтана гидроксид-анионом.

ятного дегидрохлорирующего реагента и механизма реакции нами выбран 2,2-ди-(4-хлорфенил)-1,1,1-трихлорэтан. Рассмотрены протекающие в данной системе реакции дегидрохлорирования 2,2-ди-(4-хлорфенил)-1,1,1-трихлорэтана гидроксид-анионом, щелочной гидролиз ДМФА, дегидрохлорирование анионным комплексом (интермедиат щелочного гидролиза).

Гидроксид-анион – эффективный дегидрохлорирующий агент. К реакционным центрам при взаимодействии 2,2-ди-(4-хлорфенил)-1,1,1-трихлорэтана, находящегося в антиперепланарной конформации, с гидроксид-анионом относятся атомы кислорода реагента и водорода трихлорэтандиильной мостиковой группы.

Моделирование реакции дегидрохлорирования предполагает формирование активированного

комплекса (переходное состояние с одной мнимой частотой 646.46 см⁻¹). Визуализация результатов моделирования представлена на рис. 1. В структуре переходного состояния уменьшаются длины связей H^{26} – O^{29} и C^2 – C^4 с 1.78 до 1.40 и с 1.53 до 1.49 Å соответственно, а длина связи C^2 – H^{26} увеличивается с 1.12 до 1.25 Å. Происходит перераспределение электронной плотности и увеличение длины связи C^4 – Cl^{21} с 1.84 до 1.93 Å.

В постреакционном комплексе происходит дальнейшее сокращение межатомного расстояния C^2-C^4 с 1.49 до 1.34 Å. Образование кратной связи $C^2=C^4$ (порядок связи 1.64) приводит к перераспределению электронной плотности. Гидроксид-анион образует молекулу воды (длина связи $H^{26}-O^{29}$ сокращается с 1.40 до 0.97 Å). Одновременное увеличение длины связи C^4-Cl^{21} с 1.93 до





Рис. 2. Схема щелочного гидролиза ДМФА. (а) исходные реагенты, (б) промежуточный анионный комплекс, (в) переходное состояние стадии разложения промежуточного аниона, (г) диметиламин и формиат-анион.

3.33 Å приводит к отщеплению атома Cl^{21} в виде хлорид-аниона (схема 2, *a*).

Энергия активации дегидрохлорирования 2,2ди-(4-хлорфенил)-1,1,1-трихлорэтана гидроксиданионом равна E_a 7.87 кДж/моль, а тепловой эффект – ΔH –194.24 кДж/моль (экзотермический процесс).

По результатам квантово-химического исследования, щелочной гидролиз ДМФА (рис. 2) протекает в две стадии с образованием анионного комплекса между растворителем и гидроксид-анионом с последующим разложением интермедиата до диметиламина и формиат-аниона. Атака гидроксид-иона на атом углерода ДМФА (рис. 2а) приводит к образованию анионного комплекса (рис. 2б). Этот экзотермический процесс (ΔH –43.9 кДж/моль) протекает безбарьерно, приводит к незначительному удлинению связи C²–N⁴ на 0.11 Å и к локализации отрицательного заряда на атоме кислорода (–0.952 *е*) карбонильной группы, что придает комплексу значительную стабильность.

Далее по координате реакции следует переходное состояние разложения промежуточного аниона (рис. 2в). Величина торсионного угла $N^4C^2O^{13}H^{14}$ изменяется на 91.4° по сравнению со структурой аниона (рис. 2б), связь $O^{13}-H^{14}$ удлиняется с 0.97 до 1.20 Å, а связь C^2-N^4 разрывается (межатомное расстояние изменяется с 1.50 до 1.84 Å). В переходном состоянии образуется связь N^4-H^{14} , длина которой составляет 1.32 Å. Из-за перераспределения электронной плотности происходит уменьшение длины связи C^2-O^{13} с 1.48 до 1.39 Å. Длина связи N^4-C^2 увеличивается с 1.50 до 1.84 Å. В постреакционном комплексе сокращается межатомное расстояние C^2-O^{13} в формиат-ионе с 1.39 до

1.26 Å и разрывается связь O^{13} – H^{14} . В результате образуются два молекулярных фрагмента – формиат-анион и диметиламин.

По результатам квантово-химического моделирования щелочного гидролиза ДМФА, гидроксид-анион, присутствующий первоначально в системе NaOH–ДМФА, безбарьерно образует с растворителем промежуточный анион, энергетический барьер последующего разложения анионного комплекса составляет 99.77 кДж/моль. Это свидетельствует о стабильности комплекса, о возможности накапливаться в реакционной среде и выступать в качестве дегидрохлорирующего агента (процесс экзотермический, ΔH –105.02 кДж/моль).

С учетом полученных результатов смоделировано взаимодействие 2,2-ди-(4-хлорфенил)-1,1,1-трихлорэтана с промежуточным амбидентным анионным комплексом. Возможны два направления его атаки на трихлорэтандиильную мостиковую группу 2,2-ди-(4-хлорфенил)-1,1,1-трихлорэтана: атомом кислорода (О-атака) и атомом азота (N-атака) (схема 2, б, в). Структуры предреакционного комплекса, переходного состояния и продуктов реакции дегидрохлорирования 2,2-ди-(4-хлорфенил)-1,1,1-трихлорэтана, образующихся в результате взаимодействия с промежуточным анионом (О-атака), приведены на рис. 3, с указанием длин связей.

В структуре переходного состояния (рис. 3б) уменьшается длина связи между атомом водорода (H^{26}) трихлорэтандиильной мостиковой группы и атомом кислорода (O^{29}) аниона с 1.69 до 1.33 Å, а связи C^2-C^4 – с 1.53 до 1.47 Å. Длины связей C^4 – Cl^{21} и C^2-H^{26} возрастают с 1.84 до 1.98 и с 1.13 до 1.31 Å соответственно.



Рис. 3. Длины связей в предреакционном комплексе (а), переходном состоянии (б) и постреакционном комплексе (в) при О-атаке 2,2-ди-(4-хлорфенил)-1,1,1-трихлорэтана промежуточным анионом.



Рис. 4. Длины связей в предреакционном комплексе (а), переходном стоянии (б) и постреакционном комплексе (в) при N-атаке 2,2-ди-(4-хлорфенил)-1,1,1-трихлорэтана промежуточным анионом.

В постреакционом комплексе (рис. 3в) происходит отщепление хлора (Cl^{21}) в виде хлорид-аниона с образованием кратной связи $C^2=C^4$ (1.34 Å), что приводит к перераспределению электронной плотности и образованию 2,2-ди-(4-хлорфенил)-1,1-дихлорэтена. Связь C^2-H^{26} разрывается, длина связи $H^{26}-O^{29}$ уменьшается с 1.33 до 0.97 Å, и образуется N,N-диметиламинометандиол, который распадается на воду и N,N-диметилформамид.

Энергия активации реакции дегидрохлорирования 2,2-ди-(4-хлорфенил)-1,1,1-трихлорэтана при О-атаке составляет 18.37 кДж/моль, а тепловой эффект – ΔH –173.28 кДж/моль (экзотермический процесс).

По результатам расчета энергетического профиля реакции дегидрохлорирования промежуточным анионом при N-атаке, в структуре предреакционного комплекса (рис. 4) происходит сближение атома азота N³² аниона и атома водорода H²⁶ 2,2-ди-(4-хлорфенил)-1,1,1-трихлорэтана. В переходном состоянии увеличены длины связей C⁴–Cl²¹ и C²–H²⁶ с 1.85 до 2.09 Å и с 1.18 до 1.39 Å соответственно. В результате N-атаки происходит уменьшение длины связи $\rm N^{32}{-}H^{26}$ с 1.94 до 1.42 Å.

В постреакционном комплексе по сравнению с переходным состоянием происходит дальнейшее сокращение межатомного расстояния между атомами C² и C⁴ с 1.47 до 1.36 Å с образованием кратной связи межу ними, а также разрыв связей C²–H²⁶ (2.14 Å) и C⁴–Cl²¹ (2.81Å) с отщеплением хлорид-аниона. Сокращается длина связи H²⁶–N³² с 1.42 до 1.02 Å и разрывается связь C³⁰–N³² (1.86 Å). Продукты реакции – 2,2-ди-(4-хлорфенил)-1,1-дихлорэтен, муравьиная кислота и диметиламин. Энергия активации реакции дегидрохлорирования при N-атаке составляет 60.65 кДж/моль, а тепловой эффект – ΔH –113.42 кДж/моль (экзотермический процесс).

Таким образом, квантово-химические расчеты показали, что гидроксид анион, образующийся при диссоциации гидроксида натрия в ДМФА, участвует в реакции щелочного гидролиза растворителя, образуя безбарьерно анионный комплекс. Учитывая стехиометрическое соотношение NaOH:ДМФА = (4–8):(30–40), можно предположить, что щелочь расходуется на образование промежуточного аниона, который накапливается в реакционной среде и является основным дегидрохлорирующим реагентом при взаимодействии с 2,2-ди-(4-хлорфенил)-1,1,1-трихлорэтаном.

Участие формиат-аниона и диметиламина в качестве дегидрохлорирующих агентов маловероятно в связи с высокой энергией разложения промежуточного аниона (E_a 99.77 кДж/моль). Скорее всего, реакция дегидрохлорирования 2,2-ди-(4-хлорфенил)-1,1,1-трихлорэтана протекает при О-атаке анионным комплексом на атом водорода трихлорэтандиильной мостиковой группы.

По результатам квантово-химического исследования реакции дегидрохлорирования 2,2-ди-(4-хлорфенил)-1,1,1-трихлорэтана как гидроксид-анионом, так и промежуточным анионом, отмечен ряд закономерностей, характерных для механизма бимолекулярного элиминирования (E_2) . Это синхронное отщепление атомов хлора и водорода от α - и β -углеродных атомов, одностадийность процесса, которой соответствует единственный максимум на профиле потенциальной энергии; пять атомов переходного состояния О…H…C–C–Cl расположены практически в одной плоскости.

В дальнейшем мы предполагаем изучить методами квантовой химии реакции дегидрохлорирования и активированного нуклеофильного замещения атомов хлора на диметиламино- и гидроксигруппы при взаимодействии нитрозамещенных 2,2-ди-(4-хлорфенил)-1,1,1-трихлорэтанов с системой щелочь–амидный растворитель.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Оптимизацию геометрии и расчет термодинамических параметров, поиск переходного состояния и спуск по внутренней координате реакции выполняли в программном пакете Firefly 8.2 методом функционала плотности, обменно-корреляционным потенциалом B3LYP с базисным набором 6-31G++(d,p). Использована континуальная сольватационная модель PCM. Визуализация полученных расчетов выполнена в программном пакете Chemcraft.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Русанов А.Л., Кештов М.Л., Кештова С.В., Петровский П.В., Кундина Ю.Ф. // Высокомол. соед. 2000.
 Т. 42. № 11. С. 1931; Rusanov A.L., Keshtov M.L., Keshtova S.V., Petrovskii P.V., Kundina Yu.F. // Polymer Sci. (B). 2000. Vol. 42. N 11. P. 314.
- Кештов М.Л., Русанов А.Л., Киреев В.В., Кештова С.В., Петровский П.В., Кириллов А.А. // Высокомол. соед. 2001. Т. 43. № 6. С. 963; Keshtov M.L., Rusanov A.L., Kireev V.V., Keshtova S.V., Petrovskii P.V., Kirillov А.А. // Polym. Sci. (А). 2001. Vol. 43. N 6. Р. 588.
- 3. *Batanero B., Ramirez-Moreno M., Barba F. //* Tetrahedron Lett. 2016. Vol. 57. P. 2290. doi 10.1016/j. tetlet.2016.04.046
- Русанов А.Л., Булычева Е.Г., Казакова Г.В., Копейкин В.В., Казин В.Н., Сибриков С.Г., Кештов М.Л., Микитаев А.К. // Высокомол. соед. (Б). 1997. Т. 39.
 №2. С. 327; Rusanov A.L., Bulycheva E.G., Kazakova G.V., Kopeikin V.V., Kazin V.N., Sibrikov S.G., Keshtov M.L., Mikitaev A.K. // Polymer Sci. (В). 1997. Vol. 39. N 1–2. P. 38.
- Власов В.М. // Усп. хим. 2003. Т. 72. № 8. С. 764; Vlasov V.M. // Russ. Chem. Rev. 2003. Vol. 72. N 8. P. 681. doi 10.1070/RC2003v072n08ABEH000809
- 6. Сибриков С.Г., Казин В.Н., Копейкин В.В. // Изв. вузов. Сер. хим. и хим. технол. 1994. Т. 37. Вып. 10–12. С. 3.
- 7. *Казин В.Н., Сибриков С.Г., Кужин М.Б., Савинский Н.Г. //* Баш. хим. ж. 2011. Т. 18. Вып. 3. С. 156.
- Казин В.Н., Кужин М.Б., Сирик А.В., Гузов Е.А. // ЖОрХ. 2016. Т.52. Вып. 9. С. 1290; Kazin V.N., Kuzhin M.B., Sirik A.V., Guzov E.A. // Russ. J. Org. Chem. 2016. Vol. 52. N 9. P. 1277. doi 10.1134/ S1070428016090049
- Казин В.Н., Кужин М.Б., Сибриков С.Г., Сирик А.В., Гузов Е.А., Плахтинский В.В. // ЖОХ. 2017. Т. 87. Вып. 3. С. 371; Kazin V.N., Kuzhin M.B., Sibrikov S.G., Sirik A.V., Guzov E.A., Plakhtinskii V.V. // Russ. J. Gen. Chem. 2017. Vol. 87. N 3. P. 381. doi 10.1134/ S1070363217030033
- Гузов Е.А., Казин В.Н., Жукова А.А. // ЖОХ. 2018.
 Т. 88. Вып. 10. С. 1595; Guzov E.A., Kazin V. N., Zhukova A.A. // Russ. J. Gen. Chem. 2018. Vol. 88. N 10. P. 2044. doi 10.1134/S1070363218100031

МЕХАНИЗМ ДЕГИДРОГАЛОГЕНИРОВАНИЯ 2,2-ДИ-(4-ХЛОРФЕНИЛ)-1,1,1-ТРИХЛОРЭТАНА 411

- Yi P., Wei C., Yong T. // Jingxi Huagong Zhongjianti. 2008. Vol. 38. N 5. P. 25.
- Deau E., Hedou D., Chosson E., Levacher V., Besson T. // Tetrahedron Lett. 2013. Vol. 54. P. 3518. doi 10.1016/j. tetlet.2013.04.096
- Belov P., Campanella V.L., Smith A.W., Priefer R. // Tetrahedron Lett. 2011. Vol. 52. P. 2776. doi 10.1016/j. tetlet.2011.03.111
- 14. Сибриков С.Г., Казин В.Н., Копейкин В.В., Миронов Г.С., Орлова Т.Н. // ЖОрХ. 1991. Т. 27. Вып. 2. С. 382.
- Казин В.Н., Сибриков С.Г., Кужин М.Б., Митрофанова Г.П., Казина Е.Г., Сирик А.В. Пат. РФ № 2522553 (2014) // Б. И. 2014. № 18.
- Сибриков С.Г., Казин В.Н., Копейкин В.В., Толмачева И.М. // Изв. вузов. Сер. хим. и хим. технол. 1994. Т. 37. Вып. 4–6. С. 59.

Mechanism of Dehydrohalogenation of 2,2-Di(4-chlorophenyl)-1,1,1-trichloroethane in NaOH–*N*,*N*-Dimethylformamide System: A Quantum-Chemical Approach

E. A. Guzov, M. B. Kuzhin, M. P. Kopitkova, S. G. Sibrikov, and V. N. Kazin*

Demidov Yaroslavl State University, Yaroslavl, 150003 Russia *e-mail: kaz@uniyar.ac.ru

Received November 26, 2020; revised December 28, 2020; accepted December 30, 2020

The processes of alkaline hydrolysis of an amide solvent and the dehydrochlorination reaction of 2,2-di(4-chlorophenyl)-1,1,1-trichloroethane in NaOH–DMF system were simulated. A quantum-chemical analysis of the thermodynamic parameters of the processes proceeding with the participation of competing reagents such as the hydroxide anion and the intermediate anion of the DMF alkaline hydrolysis process in the system was carried out. The most probable dehydrochlorinating reagent and the reaction mechanism were proposed.

Keywords: 2,2-diaryl-1,1,1-trichloroethanes, density functional theory, alkaline hydrolysis of DMF, hydroxide anion, anionic complex, dehydrochlorination mechanism

УДК 547.495.2

СОЛИ МОЧЕВИНЫ С 1-ГИДРОКСИЭТИЛИДЕНДИФОСФОНОВОЙ КИСЛОТОЙ

© 2021 г. С. Ю. Паньшина^{*a,b,**}, А. А. Бакибаев^{*a*}, В. С Мальков^{*a*}, С. И. Белых^{*a*}, К. Б. Жуманов^{*c*}, С. И. Горбин^{*a*}, Н. В. Понарин^{*a*}, О. А. Котельников^{*a*}

^а Национальный исследовательский Томский государственный университет, пр. Ленина 36, Томск, 634050 Россия ^b Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск, 634050 Россия ^c Таразский региональный университет имени М. Х. Дулати, Тараз, 080020 Казахстан *e-mail: janim_svetatusik@mail.ru

> Поступило в Редакцию 8 декабря 2020 г. После доработки 8 декабря 2020 г. Принято к печати 21 декабря 2020 г.

Впервые изучено взаимодействие мочевины с 1-гидроксиэтилидендифосфоновой кислотой в соотношениях 1:1, 1:2, 1:3, в результате которых показано, что продуктами реакций являются соли состава 1:2 или 2:1 – потенциально биологически активные комплексы. Полученные соединения охарактеризованы методами атомно-эмиссионной спектроскопии, ИК и ЯМР спектроскопии. По данным атомно-эмиссионного анализа установлено, что увеличение количества мочевины от 3 молей и более на 1 моль 1-гидроксиэтилидендифосфоновой кислоты не вызывает повышения содержания мочевины в конечных продуктах. По данным ЯМР, исследуемые соединения, в образовании которых участвуют фосфорильные группы 1-гидроксиэтилидендифосфоновой кислоты, находятся в динамическом равновесии соль–свободная кислота.

Ключевые слова: мочевина, 1-гидроксиэтилидендифосфоновая кислота, комплексообразующие свойства, фосфорильная группа

DOI: 10.31857/S0044460X21030069

Благодаря уникальным комплексообразующим свойствам 1-гидроксиэтилидендифосфоновой кислоты 1 на их основе создано множество новых фосфорорганических соединений, обладающих практически важными свойствами: регуляторов содержания кальция в организме человека, бактерицидных средств, ингибиторов коррозии, вспомогательных веществ в нефтедобыче и теплоэнергетике и др. [1].

Среди многочисленных фосфорорганических соединений, полученных на основе 1-гидроксиэтилидендифосфоновой кислоты 1, в гораздо меньшей степени представлены вещества, содержащие азотистый фрагмент. Так, в ряде работ показано солеобразование 1-гидроксиэтилидендифосфоновой кислоты 1 с некоторыми высоконуклеофильными арилалкиламинами в различных соотношениях, а также с аминометилированными каликс[4]резорцинаренами [2]. Сравнительно недавно установлено, что 1-гидроксиэтилидендифосфоновая кислота 1 является удобным катализатором в реакциях образования дигидропиримидонов и гликолурилов из карбонильных соединений с активной метиленовой группой, мочевины и альдегидов как в традиционных условиях [3-5], так и в условиях микроволнового синтеза [6]. С другой стороны, на основе мочевины (схема 1) создан не один десяток высокоэффективных лекарственных препаратов [7], гербицидов [8], удобрений [9] и других биологически активных соединений, нашедших применение в повседневной жизнедеятельности человека, а для самой мочевины установлена самостоятельная биологическая роль [10, 11]. Созда-



ны новые материалы на основе акрилатов мочевин, функционализированных бисфосфонатами кислот [12]. Также имеются сведения о получении разнообразных фосфазасоединений на основе мочевины с фосфорилирующими реагентами [13, 14], а о взаимодействии 1-гидроксиэтилидендифосфоновой кислоты 1 с мочевиной есть упоминания [4, 5], однако прямого изучения данного взаимодействия не проводилось.

Мочевина склонна к комплексообразованию с кислотами, причем состав полученных солей зависит от кислотности последних [15, 16]. В развитие этих работ сравнительно недавно были получены и изучены комплексы мочевины с высоколипофильными органическими кислотами [17].

Прежде всего, отметим, что ОЭДФ 1 от карбоновых кислот отличается некоторыми стереохимическими особенностями, а именно тетраэдрическим строением фосфорильной группы, что в конечном итоге определяет различие валентных углов и длин связей по сравнению с карбоксильной группой в органических кислотах [18].

Поскольку мочевина и 1-гидроксиэтилидендифосфоновая кислота 1 имеют множество полезных свойств, в том числе обладают биологической активностью, на наш взгляд, значительный интерес представляет изучение взаимодействия данных соединений и получение продуктов с потенциальной биологической активностью на их основе.

С учетом вышесказанного целью нашего исследования явилось изучение взаимодействия 1-гидроксиэтилидендифосфоновой кислоты 1 с мочевиной 2 с в различных соотношениях (1:1, 1:2 и 1:3). Пути данных реакций и соответствующие продукты 3, 4 представлены на схеме 1.

Взаимодействие 1-гидроксиэтилидендифосфоновой кислоты 1 с мочевиной 2 в соотношениях 1:1, 1:2, 1:3 приводит к образованию солей **3** и **4**. Полученные соединения охарактеризованы методами ИК и ЯМР спектроскопии (табл. 1), а также атомно-эмиссионной спектроскопии (табл. 2) В ИК спектрах полученных соединений **3** и **4** имеются полосы поглощения в областях 2020– 3030 см⁻¹ (NH₃⁺), 1695 (C=O) и 3345, 3420 (NH₂), что, в первую очередь, свидетельствует о солеобразной природе полученных соединений.

Совокупный анализ экспериментальных данных, приведенных в табл. 1 и 2, позволяет отметить

Mo	б, м. д. (Ј, Гц)				
JNG	¹ H	¹³ C	³¹ P		
1	0.52 т (3Н, CH ₃ , <i>J</i> 16.4)	18.22 (CH ₃), 70.52, 69.01, 67.49	18.81 (Р _{кислота})		
2	5.75 уш. с (4H, NH ₂)	162.74 (C=O)	-		
3	1.34 т. т (6Н, СН ₃ , <i>J</i> 16.0, 2.3),	19.11 (CH ₃), 71.56, 70.09, 68.61,	18.34 (Р _{кислота}), 3.95 д (Р _{соль} , <i>J</i>		
	6.84 д. т (4Н, NH ₂ , <i>J</i> 52.0, 9.1)	162.45 (C=O)	142.7), 4.48 д (Р _{соль} , <i>J</i> 104.6)		
4	1.31 т. д (3Н, СН ₃ , <i>J</i> 16.0, 2.3),	19.11 (CH ₃), 71.56, 70.09, 68.61,	19.04 (Р _{кислота}), 11.52 д. д (Р _{соль} ,		
	6.83 д. т (8H, NH ₂ , <i>J</i> 52.2, 10.1)	162.45 (C=O)	J 25.7, 11.4)		

Таблица 1. Данные ЯМР (D₂O) для соединений 1-4

Mo	Т. пл.,	Выход,	Содержание фосфора, %		
JN⊡	°C	%	вычислено	найдено	
1	198	_	30.07	30.05	
2	133	_	_	_	
3	172	82	26.24	25.50	
4	160	89	19.00	19.75	

Таблица 2. Данные атомно-эмиссионного анализа соединений 1–4

следующее. В спектрах ЯМР ¹Н химический сдвиг NH₂-групп фрагмента мочевины 2 в синтезированных соединениях 3, 4 сдвигается в область слабого поля (на 1.1 м. д. по сравнению с самой мочевиной) за счет протонирования. В спектре ЯМР ¹Н соли 3 сигнал NH₃-группы мочевины проявляется я виде уширенного дублета триплетов при 6.84 м. д с Ј 52.0, 9.1 Гц, что указывает на наличие ионов NH₃⁺ в исследуемом соединении, сигналы которых накладываются друг на друга. Сигнал NH₃-группы мочевинного фрагмента соединения 4 присутствует в спектре ЯМР ¹Н в виде дублета триплетов при 6.83 м. д. с константами спин-спинового взаимодействия J 52.2, 10.1 Гц, что свидетельствует об участии двух ионов NH₃⁺ в солеобразовании соединения 4 и наложении их сигналов друг на друга.

Согласно данным ЯМР ¹³С, сигналы четвертичного атома углерода (до 2 м. д.) и СН₃-группы (до 1.5 м. д.) фрагмента 1-гидроксиэтилидендифосфоновой кислоты в соединениях **3** и **4** смещаются, вследствие появления дезэкранирующего эффекта при солеобразовании с мочевиной.

В спектрах ЯМР ³¹Р соединения **3** обнаружены 2 типа сигналов атомов фосфора: синглет при 18.34 м. д. (близкий к химическому сдвигу фосфорильной группы 1-гидроксиэтилидендифосфоновой кислоты **1**) и два дублета при 3.95 (J 142.7 Гц) и 4.48 м. д. (J 104.6 Гц) двух неэквивалентных атомов фосфора фосфорильной группы, так как при солеобразовании кислоты **1** с мочевиной **2** для однозарядного аниона возможны два варианта распределения заряда. Так, две РО₃-группы могут быть неэквивалентны: одна из них (фосфонатная группа) монопротонирована, а другая (фосфоновая группа) – дипротонирована [17].

В спектрах ЯМР ³¹Р соединения **4** обнаружены также 2 типа сигналов: синглет при 19.04 м. д.,

схожий с фосфорильным сигналом 1-гидроксиэтилидендифосфоновой кислоты 1, дублет дублетов при 11.52 м. д. с J 25.7, 11.4 Гц. Мультиплетность данных сигналов, вероятно, обусловлена наложением сигналов неэквивалентных атомов фосфора PO₃-группы.

Наличие в спектрах ³¹Р соединений **3** и **4**, синглета схожего с сигналом самой 1-гидроксиэтилидендифосфоновой кислоты **1**, и сигналов мультиплетного типа, вероятно, связано с динамическим равновесием в растворе между солью и свободной кислотой **1**, не связанной с непротонированной мочевиной.

Данные атомно-эмиссионного анализа (табл. 2) по определению содержания фосфора и спектроскопии ЯМР (табл. 1) полученных соединений свидетельствуют о том, что при эквимолярных соотношениях реагентов образуются соединения типа 3 (схема 1), в которых на молекулу мочевины 2 приходится 2 молекулы 1-гидроксиэтилидендифосфоновой кислоты 1. Увеличение количества мочевины 2 до 2 молей на 1 моль кислоты 1 дает соединение типа 4 (схема 1), а увеличение количества мочевины до 3 молей не вызывает симбатного повышения ее содержания в конечном продукте. Следует отдельно отметить, что дальнейшее увеличение количества мочевины вплоть до 8-кратного избытка, не позволило нам выделить устойчивые соли с 1-гидроксиэтилидендифосфоновой кислотой, так как в этих случаях были получены аддукты неустановленного состава, которые при сушке или хранении быстро разлагались с обильным выделением аммиака.

В процессе изучения солей мочевины с 1-гидроксиэтилидендифосфоновой кислотой 3 и 4 установлено, что последние визуально образуют стабильные эмульсии и увеличивают гомогенность модельных косметических составов (кремов). Можно предположить, что полученные комплексы 1-гидроксиэтилидендифосфоновой кислоты 1 с мочевиной (которая используется в косметических составах для улучшения проникновения косметических веществ через дермальный барьер [11]), могут приводить к улучшению проникновения косметического средства в кожу, способствовать регулированию минерального обмена в организме, замедлять окисление жирных кислот и способствовать увлажнению. Получен-

ные комплексы 1-гидроксиэтилидендифосфоновой кислоты с мочевиной могут быть использованы в качестве специальных добавок, которые способны даже в малых дозировках увеличивать эффективность природных компонентов и одновременно уменьшать их количество в составе косметического средства.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Температуры плавления определяли в открытых капиллярах с использованием анализатора температур плавления Büchi M560 (Büchi, Швейцария). Спектры ЯМР регистрировали на спектрометре Bruker AVANCE III HD (Bruker Corporation, Германия) с рабочей частотой 400 МГи в дейтерированной воде. В качестве внутренних стандартов для спектров ЯМР ¹Н и ¹³С использовали тетраметилсилан, для спектров ЯМР ³¹Р – 80%-ную фосфорную кислоту. Количественное содержание фосфора в полученных соединениях определяли на атомно-эмиссионном спектрометре микроволновой плазмы Agilent 4100 MP-AES (Agilent Technologes, США). ИК спектры регистрировали на спектрометре FTIR Bruker Alpha в диапазоне 400–4000 cm⁻¹.

Методика получения солей. Смесь 20.6 г (0.1 моль) кислоты 1 и 50 мл воды нагревали при перемешивании до 90°С. Далее, вследствие эндотермичности процесса, порционно добавляли 12.0 г (0.2 моль) мочевины 2. По окончании прибавления мочевины 2 выдерживали реакционную смесь при 90°С в течение 2 ч. По завершении процесса отгоняли 25 мл воды, и смесь охлаждали. Образовавшийся белый осадок отфильтровывали, промывали 30 мл ацетона и сушили. Выход соединения 4 28.6 г (89%). Синтез при соотношениях 1:2 = 1:1 и 1:3 проводили аналогично. Выход соединения 3 составил 82%. При соотношении 1:2 = 1:3 образовалась смесь соединений 3 и 4 в соотношении 25:75, согласно данным ЯМР ³¹Р.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке Томского государственного университета

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ЖУРНАЛ ОБЩЕЙ ХИМИИ том 91 № 3 2021

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Дополнительные материалы для этой статьи доступны по doi 10.31857/S0044460X21030069 для авторизованных пользователей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Кабачник М.И., Дятлова Н.М., Медведь Т.Я., Бихман Б.И., Уринович Е.М., Колпакова И.Д., Криницкая Л.В., Вельтицев Ю.Е., Юрьева Э.А., Ластовский Р.П. // Хим. пром. 1975. № 4. С. 254.
- Вагапова Л.И., Насирова З.А., Бурилова Е.А., Зобов В.В., Бурилов А.Р., Амиров Р.Р., Пудовик М.А. // ЖОрХ. 2017. Т. 53. № 2. С. 310; Vagarova L.I., Nasirova Z.H., Burilova E.A., Zobov V.V., Burilov A.R., Amirov R.R., Pudovik N.A. // Russ. J. Org. Chem. 2017. Vol. 53. N 2. P. 312. doi 10.1134/S1070428017020324
- Pansuriya A.M., Savant M.M., Bhuva C.V., Singh J., Naliapara Y.T. // Arkivoc. 2009. N 7. P. 79. doi 10.3998/ ark.5550190.0010.707
- 4. Panshina S., Bakibaev A., Uhov A., Malkov V. // J. Heterocycl. Chem. 2020. P. 1 doi 10.1002/jhet.4132
- Паньшина С.Ю., Пономаренко О.В., Бакибаев А.А., Мальков В.С. // ЖОрХ. 2020. Т. 56. № 12. С. 1836; Panshina S.Yu., Ponomarenko O.V., Bakibaev A.A., Malkov V.S. // Russ. J. Org. Chem. 2020. Vol. 56. N 12. P. 2067. doi 10.1134/S1070428020120039
- Savant M.M., Pansuriya A.M., Bhuva C.V., Kapuriya N.P., Naliapara Y.T. // Catal. Lett. 2009. Vol. 132. P. 281. doi 10.1007/s10562-009-0112-y
- 7. *Машковский М.Д.* Лекарственные средства. М.: Новая волна, 2012. С. 84
- 8. *Захаренко В.А.* Гербициды. М.: Агропромиздат, 1990. 240 с.
- 9. *Kiss S., Simihaian M.* Improving Efficiency of Urea Fertilizers by Inhibition of Soil Urease Activity. Amsterdam: Springer, 2002. P. 43. doi 10.0.3.239/978-94-017-1843-1
- Williams A.C. In: Percutaneous Penetration Enhancers Chemical Methods in Penetration Enhancement / Eds N. Dragicevic, H. Maibach. Heidelberg: Springer, 2015. P. 301. doi 10.1007/978-3-662-47039-8_18
- Decaux G., Fabrice C.A., Kengne G., Soupart A. // Critical Care. 2010. Vol. 14. N 5. P. 1. doi 10.1186/ cc9292
- Guven M.N., Akyol E., Duman F.D., Yagci H.A., Karahan O., Avci D. // J. Polymer Sci. (A). 2017. Vol. 55. N 19. P. 3195. doi 10.1002/pola.28684
- Gholivand K., Dorosti N., Shariatinia Z., Ghaziany F., Sarikhani S., Mirshahi, M. // Med. Chem. Res. 2011. Vol. 20. P. 1287. doi 10.1007/s00044-010-9466-3
- Markalous F., Jerman Z., Beranek J., Cernik M., Touzin J. // Collect. Czech. Chem. Commun. 1972. Vol. 37. P. 725. doi 10.1135/cccc19720725
- Smith A.E. // Acta. Crystallogr. 1952. Vol. 5. P. 224. doi 10.1107/S0365110X52000629

ПАНЬШИНА и др.

- Боховкин И.М., Боховкина Ю.И. // ЖОХ. 1947. Т. 17.
 Вып. 4. С. 621; Bokhovkin I.M. Bokhovkina Yu.I. // USSR J. Gen. Chem. 1949. Vol. 19. N 5. P. 1002.
- 17. Ahmad J., Freestone A. J., Hussain A. // J. Incl. Phenom.

Mol. Recogn. Chem. 1994. Vol. 18. P. 115. doi 10.1007/ BF00705815

 Uchtman V.A., Gloss R.A. // J. Phys. Chem. 1972. Vol. 76. N 9. P. 1298. doi 10.1021/j100653a013

Urea Salts with 1-Hydroxyethylidenediphosphonic Acid

S. Yu. Panshina^{*a,b,**}, A. A. Bakibaev^{*a*}, V. S. Malkov^{*a*}, S. I. Belykh^{*a*}, K. B. Zhumanov^{*c*}, S. I. Gorbin^{*a*}, N. V. Ponarin^{*a*}, and O. A. Kotelnikov^{*a*}

^a National Research Tomsk State University, Tomsk, 634050 Russia ^b National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, 634050 Russia ^c M.Kh. Dulaty Taraz State University, Taraz, 080012 Kazakhstan *e-mail: janim svetatusik@mail.ru

Received December 8, 2020; revised December 8, 2020; accepted December 21, 2020

The reaction of urea with 1-hydroxyethylidenediphosphonic acid in the ratios of 1:1, 1:2, 1:3 was first studied. As a result of the reactions, the corresponding 1:2 or 2:1 salts were formed, which can exhibit biological activity. The synthesized compounds were characterized by atom emission spectroscopy, IR and NMR spectroscopy. According to atom emission analysis, an increase in the amount of urea from 3 moles or more per 1 mole of 1-hydroxyethylidenediphosphonic acid does not cause an increase in the urea content in the final products. According to NMR spectroscopy data, compounds in the formation of which phosphoryl groups of 1-hydroxyethylidenediphosphonic acid are involved are in dynamic equilibrium salt–free acid.

Keywords: urea, 1-hydroxyethylidenediphosphonic acid, complexing properties, phosphoryl group

УДК 542.61:546.65/66

ЭКСТРАКЦИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ(III) СМЕСЯМИ НОВЫХ ТРИДЕНТАТНЫХ КАРБАМОИЛМЕТИЛФОСФИНОКСИДОВ И 1-ФЕНИЛ-3-МЕТИЛ-4-БЕНЗОИЛ-5-ПИРАЗОЛОНА ИЗ СОЛЯНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ

© 2021 г. А. Н. Туранов^{*a*}, В. К. Карандашев^{*b*}, В. А. Хвостиков^{*b*}, О. И. Артюшин^{*c*}, Н. А. Бондаренко^{*d,e,**}

^а Институт физики твердого тела Российской академии наук, Черноголовка, 142432 Россия ^b Институт проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов Российской академии наук, Черноголовка, 142432 Россия

^с Институт элементоорганических соединений имени А. Н. Несмеянова Российской академии наук, Москва, 119991 Россия

^d Институт химических реактивов и особо чистых химических веществ, Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», ул. Богородский вал 3, Москва, 107076 Россия

^е Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», Москва, 123182 Россия *e-mail: bond039@mail.ru

> Поступило в Редакцию 25 ноября 2020 г. После доработки 21 декабря 2020 г. Принято к печати 30 декабря 2020 г.

Изучена экстракция ионов редкоземельных элементов(III) из солянокислых растворов смесями новых тридентатных карбамоилметилфосфиноксидов общей формулы $Ph_2P(O)CH_2CON(R)CH_2CH_2P(O)Ph_2$, где R = Me, Bu, Oct, содержащих фосфорильную группу в амидной части молекулы, и 1-фенил-3-метил-4-бензоил-5-пиразолона в органических растворителях. Наблюдаемый значительный синергетический эффект связан с образованием в органической фазе гидрофобных смешанно-лигандных комплексов редкоземельных элементов(III). Определена стехиометрия экстрагируемых комплексов, рассчитаны константы экстракции. Рассмотрено влияние природы органического растворителя и состава водной фазы на эффективность извлечения ионов редкоземельных элементов(III) в органическую фазу.

Ключевые слова: карбамоилметилфосфиноксиды, редкоземельные элементы(III), экстракция, синергизм, 1-фенил-3-метил-4-бензоил-5-пиразолон

DOI: 10.31857/S0044460X21030070

В настоящее время при выделении и разделении редкоземельных элементов, а также при их отделении от актинидов при глубокой переработке отработанного ядерного топлива, экстракционные технологии являются основными [1, 2]. Высокой экстракционной способностью по отношению к редкоземельным элементам(III) обладают полидентатные нейтральные фосфорорганические соединения, среди которых особенно выделяются карбамоилметилфосфиноксиды [3–8]. С целью увеличения эффективности экстракции редкоземельных элементов(III) из водных растворов с середины прошлого века широко исследуется и используется эффект синергизма – неаддитивное увеличение коэффициентов распределения ионов металлов при экстракции ионов металлов смесями кислотного и нейтрального экстрагентов в малополярном растворителе [9–11]. Синергетический эффект был обнаружен при экстракции редкоземельных элементов(III) смесями



R = Me(1), Bu(2), Oct(3).

хелатообразующих кислотных реагентов, таких как β-дикетоны, 4-ацил-5-пиразолоны, 4-ацил-5-изоксазолоны, пикролоновая кислота с нейтральными донорноактивными экстрагентами (краунэфиры [9], каликсарены [10, 12, 13] монодентатные фосфорилсодержащие соединения [14-16], а также би- и полидентатные карбамоилметилфосфиноксиды [15, 17-21]). По данным многочисленных исследований, проявление наблюдаемого синергетического эффекта обусловлено образованием экстрагируемого из органической фазы смешанно-лигандного комплекса редкоземельных элементов(III), более гидрофобного, чем комплексы с участием одного из использованных лигандов [10, 16]. Образованию таких комплексов способствует увеличение кислотных свойств хелатообразующих кислотных реагентов и повышение комплексообразующей способности нейтральных экстрагентов [10]. К усилению синергетического эффекта обычно приводит и увеличение числа донорноактивных групп в молекуле нейтрального экстрагента [13, 20].

С целью изучения влияния строения карбамоилметилфосфиноксидов на эффективность экстракции редкоземельных элементов(III) нами были синтезированы тридентатные карбамоилметилфосфиноксиды нового типа – дифенил{[N-(2-дифенилфосфинилэтил)-N-алкил]карбамоилметил}фосфиноксиды, амиды дифенилфосфинилуксусной кислоты 1–3, содержащие в амидной части молекулы дополнительную фосфорильную группу (схема 1) [22]. Изучение экстракции микроколичеств U(VI), Th(IV) и редкоземельных элементов(III) растворами этих экстрагентов показало, что увеличение числа координирующих групп Р=О в молекуле приводит к существенному усилению способности модифицированных карбамоилметилфосфиноксидов 1–3 извлекать ионы редкоземельных элементов(III) из азотнокислых растворов в сравнении с таковой аналогичных по строению бидентатных карбамоилметилфосфиноксидов [23].

В настоящей работе представлены результаты исследования экстракции ионов редкоземельных элементов(III) из хлоридсодержащих растворов смесями тридентатных фосфиноксидов 1–3 [22] и 1-фенил-3-метил-4-бензоил-5-пиразолона 4, ранее успешно использованного в смеси с аналогичными по строению бидентатными карбамоилметил-фосфиноксидами 5–7 (схема 1) [21].

Влияние структуры амидов 1-3 на эффективность синергетической экстракции редкоземельных элементов(III) смесями этих соединений и пиразолона 4 в толуоле рассмотрено путем сопоставления величины коэффициентов распределения ионов редкоземельных элементов (D_{Ln}) , найденных в одинаковых экспериментальных условиях. Прежде всего было установлено, что редкоземельные элементы(III) практически не экстрагируются 0.03 М. растворами пиразолона 4 в толуоле при pH 2 (значения D_{Ln} не превышают 10⁻²). Соединения 1-3 также практически не экстрагируют редкоземельные элементы(III) в этих условиях. Однако при использовании смесей соединений 1-3 и пиразолона 4 извлечение ионов редкоземельных элементов(III) в органическую фазу значительно возрастает.



Рис. 1. Зависимость величины lgD_{Ln} ионов редкоземельных элементов(III) при их экстракции 0.03 М. растворами пиразолона 4 в толуоле, содержащими 0.002 моль/л соединений 1–3 и карбамоилметилфосфиноксида 5 при pH 2.0.

Тридентатные карбамоилметилфосфиноксиды 1–3 в смеси с пиразолоном 4 экстрагируют редкоземельные элементы(III) значительно более эффективно, чем бидентатный карбамоилметилфосфиноксид 5 (рис. 1), что, по-видимому, связано с участием в комплексообразовании с ионами редкоземельных элементов(III) еще одной электронодонорной группы Р=О молекулы.

Различие в эффективности экстракции La(III) и Lu(III) карбамоилметилфосфиноксидами **3** и **5** $D_{\rm Ln}(3)/D_{\rm Ln}(5)$ уменьшается от 28.8 до 3.3 соответственно по мере уменьшения ионных радиусов редкоземельных элементов(III). Следует отметить, что длина углеводородной цепочки при атоме азота в молекуле соединений **1–3** не оказывает заметного влияния на эффективность экстракции редкоземельных элементов(III) (рис. 1). По-видимому, действие стерических факторов, препятствующих комплексообразованию с ионами металлов, компенсируется увеличением гидрофобности этих лигандов.

Существенное влияние на эффективность экстракции редкоземельных элементов(III) смесями соединений 1–3 и пиразолона 4 оказывает природа органического растворителя. Так, при экстракции растворами смеси соединения 3 и пирозолона 4 величина D_{Ln} возрастает в ряду 1,2-дихлорэтан < толуол < CCl₄ по мере снижения полярности органических растворителей (рис. 2). Подобная

ЖУРНАЛ ОБЩЕЙ ХИМИИ том 91 № 3 2021



Рис. 2. Зависимость величины lgD_{Ln} ионов редкоземельных элементов(III) при их экстракции раствором смеси соединений **3** (0.002 моль/л) и **4** (0.02 моль/л) в CCl₄ (1), толуоле (2), дихлорэтане (3) и хлороформе (4) при pH 2.0.

тенденция наблюдалась при экстракции смесями хелатирующих агентов и монодентатных нейтральных экстрагентов типа триалкилфосфиноксидов Alk₃P=O [16, 24]. Значительное снижение эффективности экстракции редкоземельных элементов(III) при использовании хлороформа в качестве растворителя, по-видимому, связано с сольватацией хлороформом фосфорильных и карбонильных групп молекулы **3**, и поэтому с уменьшением концентрации енольной формы молекулы пиразолона **4** в органической фазе.

Известно, что редкоземельные элементы(III) экстрагируются растворами пиразолона **4** в инертных органических растворителях в виде пиразолонатов (LnP₃), сольватированных молекулой **4** [18, 25], в результате реакции (1).

$$\text{Ln}^{3+}_{(B)} + 4 \mathbf{4}_{(0)} \leftrightarrow \text{LnP}_{3}\mathbf{4}_{(0)} + 3\text{H}^{+}_{(B)}, K_{\text{Ln},4}.$$
 (1)

Здесь символы (в) и (о) относятся к компонентам водной и органической фаз соответственно; $K_{Ln,4}$ – константа экстракции редкоземельных элементов(III) растворами пиразолона 4.

При экстракции редкоземельных элементов(III) смесью карбамоилметилфосфиноксидов 1–3 и пиразолона 4 происходит образованием гидрофобных смешанно-лигандных комплексов редкоземельных элементов(III) в органической фазе в результате вытеснения молекулы пиразолона 4 из координационной сферы комплекса LnP₃ 4.



Рис. 3. Зависимость величины коэффициентов распределения ионов Tb (1, 7), Ho (2), Er (3), Yb (4), Ce (5) и La (6) при их экстракции раствором 0.03 моль/л пиразолона **4** в толуоле (7) и смесью соединений **3** (0.002 моль/л) и **4** (0.03 моль/л) в толуоле (1-6) от величины pH равновесной водной фазы.

Эффективность извлечения редкоземельных элементов(III) в органическую фазу смесью соединения 3 и пиразолона 4 возрастает с увеличением значения рН равновесной водной фазы (рис. 3). При этом тангенс угла наклона зависимости $\lg D_{I_n}$ - рН близок к значению 3 для всех редкоземельных элементов(III), что соответствует переходу трех ионов H⁺ в водную фазу в процессе экстракции. Смещение зависимости lgD_{Ln}-pH в область более высокой кислотности водной фазы при экстракции редкоземельных элементов(III) смесями карбамоилметилфосфиноксида 3 и пиразолона 4 по сравнению с таковой при экстракции раствором пиразолона 4 указывает на значительный синергетический эффект в системе редкоземельный элемент(III)-пиразолон 4-лиганд 3.

Для определения стехиометрического соотношения редкоземельный элемент(III)–лиганд **3** в экстрагируемых комплексах редкоземельных элементов(III) использовали метод сдвига равновесия. При постоянной концентрации пиразолона **4** в толуоле и постоянном значении pH водной фазы тангенс угла наклона зависимости lgD_{Ln} –lg[L(3)]близок к значению 1 (рис. 4), что соответствует извлечению комплексов с соотношением редкоземельный элемент(III):L = 1:1. При извлечении смесью октил(фенил)-N,N-диизобутилкарбамо-



Рис. 4. Зависимость коэффициентов распределения ионов Eu (1), Dy (2), Nd (3), Lu (4) и La (5) от концентрации раствора соединения **3** в толуоле, содержащего 0.03 моль/л пиразолона **4**, при pH 2.0

илметилфосфиноксида 6 и пиразолона 4 также отмечено образование комплексов с соотношением редкоземельный элемент(III):карбамоилметилфосфиноксид 6 = 1:1 [18], тогда как при экстракции Eu(III) смесью монодентатного триоктилфосфиноксида и пиразолона 4 в хлороформе получено соотношение Eu(III):Oct₃P=O = 1:2 [18].

При постоянной концентрации карбамоилметилфосфиноксида **3** в органической фазе и по-



Рис. 5. Зависимость коэффициентов распределения ионов Sm (1), Ho (2), Er (3), Yb (4) и Ce (5) от концентрации раствора пиразолона 4 в толуоле, содержащего 0.005 моль/л соединения 3, при pH 2.0.

Ln(III)	lg <i>K</i> _{Ln,4} [21]	$\lg K_{\mathrm{Ln},4,\mathrm{L}}$	$lg\beta_{4,L}$	lgSC ^a
La	-5.56 ± 0.03	1.61 ± 0.03	7.17 ± 0.06	6.39
Ce	-4.83 ± 0.03	2.37 ± 0.03	7.20 ± 0.06	6.42
Pr	-4.36 ± 0.03	2.71 ± 0.03	7.07 ± 0.06	6.29
Nd	-4.08 ± 0.04	2.84 ± 0.04	6.92 ± 0.08	6.14
Sm	-3.48 ± 0.03	3.24 ± 0.03	6.72 ± 0.06	5.94
Eu	-3.35 ± 0.03	3.28 ± 0.03	6.63 ± 0.06	5.85
Gd	-3.44 ± 0.04	3.03 ± 0.04	6.47 ± 0.08	5.69
Tb	-3.17 ± 0.03	3.17 ± 0.0	6.34 ± 0.03	5.56
Dy	-3.06 ± 0.04	3.08 ± 0.04	6.14 ± 0.04	5.36
Но	-3.07 ± 0.03	2.91 ± 0.03	5.98 ± 0.06	5.20
Er	-2.94 ± 0.03	2.79 ± 0.03	5.73 ± 0.06	4.95
Tm	-2.67 ± 0.03	2.73 ± 0.03	5.40 ± 0.06	4.63
Yb	-2.43 ± 0.04	2.67 ± 0.04	5.10 ± 0.08	4.32
Lu	-2.46 ± 0.03	2.54 ± 0.03	5.00 ± 0.06	4.22

Константы равновесия и величины синергетического эффекта в системе редкоземельный элемент(III)-пиразолон 4-карбамоилметилфосфиноксид 3-толуол

^а [**4**] = 0.03 моль/л, [**3**] = 0.005 моль/л, рН 2.0.

стоянной величине pH водной фазы тангенс угла наклона зависимости lgD_{Ln} -lg[4] близок к значению 3 (рис. 5), что соответствует извлечению комплексов с соотношением редкоземельный элемент(III):P⁻ = 1:3.

С учетом найденных стехиометрических коэффициентов межфазное распределение ионов редкоземельных элементов(III) в процессе их экстракции растворами смеси соединений **3** и **4** в толуоле может быть описано уравнением (2).

Ln ${}^{3+}_{(B)}$ + 3 $4_{(o)}$ + $L_{(o)} \leftrightarrow$ LnP₃ $L_{(o)}$ + 3H ${}^{+}_{(B)}$, $K_{Ln,4,L}$. (2) Здесь $K_{Ln,4,L}$ – константа экстракции редкоземельных элементов(III) в виде смешанно-лигандных комплексов. Образование таких комплексов в органической фазе в результате вытеснения молекулы пиразолона 4 из координационной сферы комплекса LnP₃4 может быть описано уравнением (3).

$$LnP_{3}\mathbf{4}_{(0)} + L_{(0)} \leftrightarrow LnP_{3}L_{(0)} + \mathbf{4}_{(0)}, \beta_{4,L}.$$
 (3)

Здесь $\beta_{4,L}$ – константа образования смешанно-лигандных комплексов редкоземельных элементов(III). Взаимосвязь $K_{Ln,4,L}$ и $\beta_{4,L}$ выражается уравнением (4).

$$\beta_{4,\mathrm{L}} = K_{\mathrm{Ln},4,\mathrm{L}} / K_{\mathrm{Ln},4}. \tag{4}$$

Зависимость коэффициентов распределения редкоземельных элементов(III) от равновесной концентрации компонентов в органической и водной фазах при экстракции смесями соединений 1–3 и пиразолона 4 может быть выражена уравнением (5).

$$D_{\rm Ln} = K_{\rm Ln,4,L} [4]^{3}{}_{(0)} [L]_{(0)} [{\rm H}^{+}]^{-3}{}_{({\rm B})}.$$
(5)

Константы экстракции редкоземельных элементов(III) смесями карбамоилметилфосфиноксида 3 и пиразолона 4 в толуоле, а также константы образования смешанно-лигандных комплексов редкоземельных элементов(III), рассчитанные методом наименьших квадратов по уравнениям (5) и (4), представлены в таблице. Можно видеть, что значения K_{In4} и β_{4I} увеличиваются с ростом атомного номера (Z) редкоземельного элемента. Это связано с увеличением устойчивости комплексов редкоземельных элементов(III) с жесткими (по Пирсону) лигандами по мере увеличения плотности заряда ионов Ln³⁺ вследствие уменьшения их ионных радиусов с увеличением Z [26]. Значения $K_{\text{Ln 4 L}}$ увеличиваются в ряду редкоземельных элементов(III) от La(III) до Eu(III), а затем наблюдается немонотонное изменение величин $K_{\text{Ln 4 L}}$, связанное с проявлением тетрадного эффекта при экстракции редкоземельных элементов(III) [27, 28]. Такой же характер зависимости К_{Ln 4 L}-Z отмечался при экстракции редкоземельных элементов(III) смесями пиразолона 4 с дибутил-(N,N-дибутилкарбамоилметоксиметил)фосфиноксидом 7 [21].

Величина синергетического эффекта *SC* (6) определяется устойчивостью смешанно-лигандных комплексов редкоземельных элементов(III) и зависит от концентрации карбамоилметилфосфиноксида **3** и пиразолона **4** в органической фазе (7).

$$SC = D(D_{\rm L} + D_4)^{-1}.$$
 (6)

Здесь *D*_L, *D*₄ и *D* – коэффициенты распределения редкоземельных элементов(III) при экстракции карбамоилметилфосфиноксидом **3**, пиразолоном **4** и их смесью соответственно.

$$SC = \beta_{4,L}[4]^{-1}{}_{(0)}[L]_{(0)}.$$
 (7)

При постоянной концентрации соединений **3** и **4** в органической фазе величина синергетического эффекта уменьшается в ряду редкоземельных элементов(III) от La(III) к Lu(III) (см. таблицу). Такой же характер зависимости *SC–Z* отмечался при экстракции редкоземельных элементов(III) смесями дибутил-(N,N-дибутилкарбамоилметоксиметил)фосфиноксида **7** [21] или фосфорилсодержащим каликс[6]ареном [13] с пиразолоном **4**.

Представленные данные показали, что эффективность экстракции ионов редкоземельных элементов(III) тридентатными карбамоилметилфосфиноксидами 1-3 значительно увеличивается в присутствии 1-фенил-3-метил-4-бензоил-5-пиразолона. Обнаруженный синергетический эффект связан с образованием в органической фазе гидрофобных смешанно-лигандных комплексов редкоземельных элементов(III) состава LnP₃L. Введение дополнительной координирующей группы P=О в амидную часть молекулы нейтрального экстагента приводит к увеличению экстракционной способности модифицированных тридентатных карбамоилметилфосфиноксидов 1-3 по сравнению с таковой аналогичных по строению бидентатных карбамоилметилфосфиноксидов. Аналогичное влияние строения фосфорилсодержащего экстрагента на эффективность синергетической экстракции было показано в случае использования бис- [19] и триподандных карбамоилметилфосфиноксидов [19, 20], а также каликсаренов с Me₂P(O)CH₂-группами [13].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез дифенил {[N-алкил-N-(2-дифенилфосфинилэтил)]карбамоилметил} фосфиноксидов 1–3 [22] и дифенил(N,N-дибутилкарбамоилметил)фосфиноксида 5 [29] описан ранее. 1-Фенил-3-метил-4-бензоил-5-пиразолон марки ХЧ (Вектон) использовали без дополнительной очистки. В качестве органических растворителей использовали хлороформ, 1,2-дихлорэтан, четыреххлористый углерод и толуол марки ХЧ или ЧДА без дополнительной очистки. Растворы экстрагентов в органических растворителях готовили по точным навескам.

Исходные водные растворы хлоридов редкоземельных элементов готовили растворением соответствующих солей в воде с последующим добавлением растворов HCl до требуемой концентрации. Постоянную ионную силу полученных растворов (0.1 М.) поддерживали с помощью NaCl. Концентрация каждого из редкоземельных элементов(III) в исходных водных растворах составляла 2 × 10⁻⁶ моль/л. Все используемые реактивы соответствовали марке XЧ.

Опыты по экстракции проводили в пробирках с притертыми пробками при температуре $22\pm1^{\circ}$ С и соотношении объемов органической и водной фаз 1:1. Контакт фаз осуществляли на роторном аппарате для перемешивания со скоростью вращения 60 об/мин в течение 1 ч. Предварительно было установлено, что этого времени достаточно для установления постоянных значений $D_{\rm Ln}$.

Концентрацию редкоземельных элементов(III) в исходных и равновесных водных растворах определяли масс-спектральным методом с ионизацией пробы в индуктивно связанной плазме с использованием масс-спектрометра X-7 (Thermo Electron, США) по ранее описанной методике [30]. Концентрацию редкоземельных элементов(III) в органической фазе определяли после двукратной реэкстракции 1 М. раствором HCl. Величины $D_{\rm Ln}$ рассчитывали как отношение концентрации редкоземельных элементов(III) в равновесных органической и водной фазах. Погрешность определения $D_{\rm Ln}$ не превышала 5%. Величину pH равновесных водных фаз определяли с использованием pH-метра pH 150 со стеклянным электродом.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания Института физики твердого тела РАН, Института проблем технологии микроэлектроники и особо

чистых материалов РАН, Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова и Национального исследовательского центра «Курчатовский институт-ИРЕА».

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Михайличенко А.И., Михлин Е.Б., Патрикеев Ю.Б. Редкоземельные металлы. М.: Металлургия, 1987. 232 с.
- 2. Ягодин Г.А., Каган С.З., Тарасов В.В. Основы жидкостной экстракции. М.: Химия, 1981. 400 с.
- Медведь Т. Я., Чмутова М. К., Нестерова Н. П., Койро О.Э., Кочеткова Н.Е., Мясоедов Б.Ф., Кабачник М.И. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1981. N 9. С. 2121.
- Myasoedov B. F., Chmutova M. K., Kochetkova N. E., Koiro O.E., Pribylova G.A., Nesterova N.P., Medved T.Y., Kabachnik M.I. // Solvent Extr. Ion Exch. 1986. Vol. 4. N 1. P. 61.
- 5. Horwitz E. P., Martin K. A., Diamond H., Kaplan L. // Solvent Extr. Ion Exch. 1986. Vol. 4. N 3. P. 449.
- 6. Мастрюкова Т.А., Артюшин О.И., Одинец И.Л., Тананаев И.Г. // Рос. хим. ж. 2005. Т. 49. № 2. С. 86.
- Туранов А.Н., Карандашев В.К., Шарова Е.В., Артюшин О.И., Одинец И.Л. // Цветные металлы. 2012. № 3. С. 51.
- Turanov A.N., Karandashev V.K., Kharlamov A.V., Bondarenko N.A., Khvostikov V.A. // Solv. Extr. Ion Exch. 2019. Vol. 37. N 1. P. 65. doi 10.1080/07366299.2019.1592923
- Bond A.H., Dietz M.L., Chiarizia R. // Ind. Eng. Chem. Res. 2000. Vol. 39. N 10. P. 3442. doi 10.1021/ie000356j
- Atanassova M., Kurteva V. // RSC Adv. 2016. Vol. 6. P. 11303. doi 10.1039/c5ra22306g
- Atanassova M., Kurteva V., Dukov I. // RSC Adv. 2016. Vol. 6. P. 81250. doi 10.1039/C6RA18478B
- Tashev E., Atanassova M., Varbanov S., Tosheva T., Shenkov S., Chauvin A.-S., Dukov I. // Sep. Purif. Technol. 2008. Vol. 64. P. 170. doi 10.1016/j. seppur.2008.09.011
- Varbanov S., Tashev E., Vassiliev N., Atanassova M., Lachkova V., Tosheva T., Shenkov S., Dukov I.L. // Polyhedron. 2017. Vol. 134. P. 135. doi 10.1016/j. poly.2017.06.013
- Petrova M.A., Kurteva V.B., Lubenov L.A. // Ind. Eng. Chem. Res. 2011. Vol. 50. P. 12170. doi 10.1021/ ie201207n
- Pavithran R., Reddy M.L.P. // Anal. Chim. Acta. 2005. Vol. 536. P. 219. doi 10.1016/j.aca.2004.12.042
- 16. Шмидт В.С., Рыбаков К.А., Рубисов В.Н. // Радиохимия. 1982. Т. 24. № 1. С. 25; Shmidt V.S., Rybakov K.A., Rubisov V.N. // Radiochemistry. 1982. Vol. 24. N 1. P. 25.

- Rao L., Xia Y., Rapko B.M., Martin P.F. // Solvent Extr. Ion Exch. 1998. Vol. 16. P. 913. doi 10.1080/07366299808934560
- Santhi P.B., Reddy M.L.P., Ramamohan T.R., Damodaran A.D. Mathur J.N., Murali M.S., Iyer R.H. // Solv. Extr. Ion Exch. 1994. Vol. 12. N 3. P. 633. doi 10.1080/07366299408918229
- Туранов А.Н., Карандашев В.К., Шарова Е.В., Артюшин О.И., Одинец И.Л. // Радиохимия. 2013. Т. 55. № 2. С. 156; Turanov A.N., Karandashev V.K., Sharova E.V., Artyushin O.I., Odinets I.L. // Radiochemistry. 2013. Vol. 55. N 2. P. 203. doi 10.1134/ S1066362213020100
- Turanov A.N., Matveeva A.G., Kudryantsev I.Yu, Pasechnik M.P, Matveev S.V., Godovikova M.I., Baulina T.V., Karandashev V.K, Brel V.K. // Polyhedron. 2019. Vol. 161. P. 276. doi 10.1016/j.poly.2019.01.036
- Turanov A.N., Karandashev V.K., Kharlamov A.V., Bondarenko N.A. // Solv. Extr. Ion Exch. 2014. Vol. 32. N 5. P. 492. doi 10.1080/07366299.2014.908584
- Бондаренко Н.А., Белусь С.К., Артюшин О.И., Перегудов А.С. // ЖОХ. 2020. Т. 90. Вып. 12. С 1867. doi 10.31857/S004444 60X201200094; Bondarenko N.A., Belus' S.K., Artyushin O.I., Peregudov A.S. // Russ. J. Gen. Chem. 2020. Vol. 90. N 12. P. 2273. doi 10.1134/ S1070363220120099
- Туранов А.Н., Карандашев В.К., Артюшин О.И., Перегудов А.С., Хвостиков В.А., Бондаренко Н.А. // ЖНХ. 2020. Т. 65. № 6. С. 837. doi 10.31857/ S0044457X20060240; Turanov A.N., Karandashev V.K., Artyushin O.I., Peregudov A.S., Khvostikov V.A., Bondarenko N.A. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. Vol. 65. N 6. P. 905. doi 10.1134/S0036023620060248
- Akiba K., Wada M., Kanno T. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1981. Vol. 43. N 5. P. 1031. doi 10.1016/0022-1902(81)80169-8
- Jordanov V.M., Atanassova M., Dukov I.L. // Sep. Sci. Technol. 2002. Vol. 37 N 14. P. 3349. doi 10.1081/SS-120006166
- Nash K.L., Jensen M.P. // Sep. Sci. Technol. 2001. Vol. 36. N 5–6. P. 1257. doi 10.1081/SS-100103649
- Peppard D.F., Mason G.W., Lewey S. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1969. Vol. 31. N 7. P. 2271. doi 10.1016/0022-1902(69)90044-X
- Михайличенко А.И. // Радиохимия. 1975. Т. 17. № 3. C. 352; Mikhaylichenko A.I. // Radiochemistry. 1975. Vol. 17. N 3. P. 352.
- Туранов А.Н., Карандашев В.К., Харитонов А.В., Лежнев А.Н., Сафронова З.В., Яркевич А.Н., Цветков Е.Н. // ЖОХ. 1999. Т. 69. Вып. 7. С. 1109; Turanov A.N., Karandashev V.K., Kharitonov A.V., Lezhnev A.N., Safronova Z.V., Yarkevich A.N., Tsvetkov E.N. // Russ. J. Gen. Chem. 1999. Vol. 69. N 7. P. 1068.
- Туранов А.Н., Карандашев В.К., Баулин В.Е., Цветков Е.А. // ЖНХ. 1995. Т. 40. № 11. С. 1926; Turanov A.N., Karandashev V.K., Baulin V.E., Tsvetkov E.N. // Russ. J. Inorg. Chem. 1995. Vol. 40. N 11. P. 1854.

ТУРАНОВ и др.

Extraction of Rare-Earth Elements(III) Ions with Mixtures of Some Novel Carbamoymethylphosphine Oxides and 4-Benzoyl-3-methyl-1-phenylpyrazol-5-one from Hydrochloric Acid Solutions

A. N. Turanov^{*a*}, V. K. Karandashev^{*b*}, V. A. Khvostikov^{*b*}, O. I. Artyushin^{*c*}, and N. A. Bondarenko^{*d*,*e*,*}

^a Institute of Solid State Physics, Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, 142432 Russia ^b Institute of Microelectronics Technology and High Purity Materials, Russian Academy of Sciences, Chernogolovka,

142432 Russia

^c A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences, Moscow, 119991 Russia ^d Institute of Chemical Reagents and High Purity Chemical Substances of National Research Centre "Kurchatov Institute", Moscow, 107076 Russia ^e National Research Centre "Kurchatov Institute", Moscow, 123182 Russia

*e-mail: bond039@mail.ru

Received November 25, 2020; revised December 21, 2020; accepted December 30, 2020

The solvent extraction of rare-earth elements(III) ions from hydrochloric acid solutions into an organic phase with mixtures of 4-benzoyl-3-methyl-1-phenylpyrazol-5-one and novel tridentate carbamoylmethylphosphine oxides $Ph_2P(O)CH_2CON(R)CH_2CH_2P(O)Ph_2$ (R = Me, Bu, Oct) has been studied. The observed significant synergistic effect is due to the formation of hydrophobic mixed-ligand complexes of rare-earth elements(III) ions in the organic phase. The stoichiometry of extracted complexes was determined and the equilibrium constants were calculated. The effect of the organic solvent nature and the composition of the aqueous phase on the extraction efficiency of rare-earth elements(III) ions into the organic phase is considered.

Keywords: tridentate carbamoylmethylphosphine oxides, rare-earth elements(III), synergistic extraction, 4-benzoyl-3-methyl-1-phenylpyrazol-5-one

УДК 539.19;546.6;546.78

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ КЛАСТЕРА МИНИМАЛЬНОГО РАЗМЕРА В КСЕНОТИМЕ

© 2021 г. С. Г. Семенов^{*a*}, М. В. Макарова^{*a*,*}, М. Е. Бедрина^{*b*}, А. В. Титов^{*a*}

^а Петербургский институт ядерной физики имени Б. П. Константинова

Национального исследовательского центра «Курчатовский институт», Орлова роща 1, Гатчина, 188300 Россия ^b Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, 199034 Россия *e-mail: mcmurv@yandex.ru

> Поступило в Редакцию 3 декабря 2020 г. После доработки 3 декабря 2020 г. Принято к печати 18 декабря 2020 г.

Предложена квантово-химическая модель минимального кластера в составе ксенотима с учетом потенциала ионно-кристаллической среды. Кластер $[YO_8]^{5-}$ включает атомы кислорода от шести фосфатных анионов. Вследствие разрыва ковалентных связей Р–О атомы кислорода вносят в кластер по одному неспаренному электрону. Спиновое состояние характеризуется нулевым вектором $\langle \hat{S} \rangle$ и удвоенной дисперсией $D = 2 (\langle \hat{S}^2 \rangle - \langle \hat{S} \rangle^2) = 7.98$ а. е. Структура кластера $[YO_8]^{5-}$ не благоприятна для замещения иттрия(III) на торий(III) или уран(III). Расчеты выполнены методом DFT с использованием функционала (U)PBE0.

Ключевые слова: фосфат иттрия, ксенотим, кластерная модель, замещение актинидом, квантово-химические расчеты

DOI: 10.31857/S0044460X21030082

Ксенотим – природный ортофосфат иттрия, пригодный для иммобилизации высокоактивных продуктов ядерного деления [1, 2]. Для описания локальных свойств ксенотима применялась модель 31-атомного 15-зарядного аниона [Y(PO₄)₆]^{15–} (см. рисунок), стабилизированного линейной комбинацией внешних сферических полулокальных «безэлектронных псевдопотенциалов встраивания» и оптимизированных дробных зарядов, локализованных на атомах ближнего окружения [3]. Мы



Кластер [Y(PO₄)₆]¹⁵⁻ (а) и кластер [YO₈]⁵⁻ (б).

смоделировали химические связи иттрия в этом минерале, ограничив их соседними атомами кислорода с учетом потенциала ионно-кристаллической среды. Аналогичный подход к описанию локальных свойств минералов применялся при исследовании монацита [4]. В отличие от модели идеального кристалла кластерная модель не предполагает трансляционной симметрии.

Модельный кластер $[YO_8]^{5-}$ состоит из атома иттрия и восьми ближайших к нему атомов кислорода от шести соседних фосфатных анионов. Предполагается, что вместе с зарядом (-1 а. е.) каждый атом кислорода вносит в кластер единичную свободную валентность, образующуюся вследствие разрыва ковалентной связи P^+ – O^- в анионе $[PO_4]^{3-}$.

В предлагаемой модели (см. рисунок) при разрыве фосфор-кислородных связей исключаются ядра атомов фосфора и принадлежащие им электроны, но для более точного представления электронной плотности в отрицательно заряженном 9-атомном кластере сохраняются центрированные на ядрах фосфора базисные орбитали.

Поле ионно-кристаллической среды, окружающей выделенный кластер, заменено реактивным полем модельного континуума с предельно высокой диэлектрической проницаемостью $\varepsilon \rightarrow \infty$.¹ Поверхность полости, в которую заключен кластер, составляют фрагменты сфер, центрированных на ядрах кислорода внутри кластера и в точках расположения ядер фосфора вблизи кластера (с радиусами 192 и 228 пм соответственно).² Дополнительная сфера, центрированная на ядре атома металла, гарантирует связность модельного континуума и отсутствие его фрагментов внутри кластера.

Минимизация энергии кластера с варьированием координат ядер кислорода при отсутствии электронов и ядер фосфора привела бы к возникновению ковалентных связей О–О, которых в кристалле нет. Поэтому структурные параметры кластера отождествлены с рентгеноструктурными параметрами кристалла [9].

Электронная плотность ρ , представленная в ортонормированном базисе спин-орбиталей эрмитовой матрицей R, строго говоря, должна обеспечивать отсутствие сил $\langle f_q \rangle$, действующих на атомные ядра в равновесной конфигурации кластера, т. е. удовлетворять равенству (1).

$$Spur(F_{a}R) = 0.$$
(1)

Здесь F_{q} – матрица оператора силы f_{q} .

Вычитая из функционала энергии кластера в поляризующейся среде произведение левой части равенства (1) на множитель Лагранжа λ_q , мы изменяем потенциальную составляющую гамильтониана: включаем в нее линейную комбинацию операторов сил с коэффициентами λ_q . Так уточняется воздействие на кластер той части кристалла, которая не вошла в его состав и рассматривается как поляризованный континуум. В случае исключения последнего из нашей модели (ε 1) линейная комбинация (2) матриц F_q с коэффициентами λ_q , обеспечивающими выполнение условий $\langle f_q \rangle = 0$, представляла бы матрицу оптимального потенциала встраивания модельного кластера в реальный кристалл.

$$V_{emb} = \Sigma_q \lambda_q F_q.$$
 (2)

Для свободных двухатомных молекул расчеты молекулярных орбиталей с экспериментальными межъядерными расстояниями и нулевыми силами на ядрах выполнены ранее [10, 11]. Метод решения обобщенных уравнений самосогласованного поля в формализме матрицы плотности, учитывающем дополнительные условия, накладываемые на идемпотентную одноэлектронную матрицу плотности R, был предложен в работе [12].

Предложено простое и общее решение проблемы оптимизации матрицы R при сохранении натуральных электронных заселенностей [13]. Минимальная (в смысле евклидовой нормы ||δR||) поправка δR к матрице R, не удовлетворяющей равенству (1)³, вычисляется как линейная комбинация (3) двойных матричных коммутаторов [13].

$$\delta \mathbf{R} = \Sigma_{\mathbf{p}} \{ \mathbf{R}, \{ \mathbf{R}, \mathbf{F}_{\mathbf{p}} \} \} \mathbf{C}_{\mathbf{p}}. \tag{3}$$

¹ Возможность эффективной стабилизации многозарядного аниона реактивным полем (С-РСМ [5]) подтверждена расчетом кластера [O@Nb₆O₁₈]^{8–} [3, 6].

² Дополнительные сферы без атомных ядер применялись при квантово-химическом исследовании монацита [3], производных бакминстерфуллерена [7] и эндоэдральных металлофуллеренов [8].

³ Минимизация евклидовой нормы $||\delta R||$ эквивалентна минимизации функционала энергии E(R), если $\delta E(R) = 0$ и величина $||\delta R||$ достаточно мала.

Коэффициенты С_р определяются решением системы линейных уравнений (4) [13].

$$\Sigma_{p} Spur(\{R, F_{p}\}\{R, F_{q}\}) C_{p} = Spur(RF_{q}).$$
(4)

Однако, как и ранее [3], мы сохраняем небольшие силы $< f_q >$, предполагая возможность использования их для оценки сопротивления, которое кристаллическая решетка минерала оказывает замещению иттрия на актинид.

Квантово-химические расчеты выполнены использованием компьютерной с программы GAUSSIAN-09 [14] «неограниченным» методом DFT с гибридным функционалом (U)PBE0 [15, 16] при квантовом числе проекции многоэлектронного спина $M_{\rm S}$ 0.⁴ Для вектора спина Ŝ соблюдается соотношение $\langle \hat{S}^4 \rangle - \langle \hat{S}^2 \rangle^2 > 0$, которое в «ограниченных» методах заменяется равенством $\langle \hat{S}^4 \rangle =$ <Ŝ²>². Вследствие очень слабого взаимодействия восьми одноэлектронных спинов Ŝ_i, локализованных на атомах кислорода О_i, вычисленная в коллинеарном приближении величина $\langle \hat{S}^2 \rangle$ 3.99 а. е. практически не отличается от максимального значения (5).

$$\langle (\Sigma_{i} \hat{S}_{i})^{2} \rangle = \langle \Sigma_{i} \hat{S}_{i} \Sigma_{j} \hat{S}_{j} \rangle$$

= 8 \cdot \lambda_{2} (\frac{1}{2} + 1) + \Sigma \Sigma_{i \neq j} m_{si} m_{sj} = 4 \text{ a. e. } (5)

Базис сферических гауссовых функций, в котором представлены спин-орбитали и электронная плотность, включает SDD-орбитали валентных и субвалентных оболочек катиона [17, 18] и сс-pVDZ-орбитали кислорода и фосфора [19–21]. Релятивистские электроны близких к ядру катиона оболочек учитываются посредством замены кулоновского потенциала ядра SDD-псевдопотенциалом атомного остова.

Величина атомного заряда определяется как треть следа атомного полярного тензора, т. е. как результат усреднения производных трех компонент вектора дипольного момента кластера по соответствующим декартовым координатам атомного ядра [22].

Нелинейные уравнения самосогласованного поля наряду с искомыми физически корректными решениями имеют ложные решения, которые выбраковываются после сопоставления расчетных величин атомных зарядов и свободных валентностей с величинами, постулированными при подсчете заряда и свободной валентности модельного кластера.

Свободная валентность кластера (6), определяемая как удвоенная дисперсия спина [23–25], соответствует средней свободной валентности атома кислорода D_0 1.00.

$$D = 2 (\langle \hat{S}^2 \rangle - \langle \hat{S} \rangle^2) = 2 \langle \hat{S}^2 \rangle = 7.98 \text{ a. e.}$$
 (6)

Заряд иттрия (3.19 а. е.), заряды кислорода (от –0.91 а. е. до –1.11 а. е., в среднем –1.04 а. е.) и вклады экстра-орбиталей (не более 0.02 а. е.) соответствуют ожидаемым величинам. При связывании атома иттрия и атома фосфора двумя атомами кислорода фосфатной группы (рис. 1) абсолютная величина заряда каждого из этих двух атомов кислорода меньше, чем при связывании одним атомом кислорода. Векторы сил, действующих на ядра кислорода O_i, удовлетворяют неравенству $|<f_i>| < 0.023$ а. е., для ядра иттрия $|<f_Y>| = 0.005$ а. е.

При замещении иттрия в кластере на торий(III) или уран(III) в низшей степени окисления для любых квантовых чисел проекции спина расчетные характеристики валентных состояний атомов в модельном кластере даже при учете потенциала ионно-кристаллической среды принимают абсурдные значения. Препятствием для замещения наряду с существенным различием в ионных радиусах может быть избыточное число электронов у тория(III) или урана(III).

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 20-13-00225).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Spear F.S., Pyle J.M. // Rev. Mineral. Geochem. 2002.
 Vol. 48. N 1. P. 293. doi 10.2138/rmg.2002.48.7
- Puchkova E.V., Bogdanov R.V., Giere R. // Am. Mineralogist. 2016. Vol. 101. N 8. P. 1884.
- Lomachuk Y.V., Maltsev D.A., Mosyagin N.S., Skripnikov L.V., Bogdanov R.V., Titov A.V. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2020. Vol. 22. P. 17922. doi 10.1039/d0cp02277b

⁴ Задание максимального квантового числа $M_{\rm S}$ 4 влечет ложную спиновую поляризацию связей иттрий–кислород, характеризующуюся спиновой заселенностью $|n_{\rm Y}^{\rm s}| = 0.77$.

- Макарова М.В., Семенов С.Г., Бедрина М.Е., Титов А.В. // ЖОХ. 2019. Т. 89. Вып. 1. С. 155. doi 10.1134/ S0044460X19010268; Makarova M.V., Semenov S.G., Bedrina M.E., Titov A.V. // Russ. J. Gen. Chem. 2019. Vol. 89. N 1. P. 165. doi 10.1134/S1070363219010316
- Tomasi J., Mennucci B., Cammi R. // Chem. Rev. 2005. Vol. 105. N 8. P. 2999. doi 10.1021/cr9904009
- Макарова М.В., Семенов С.Г., Бедрина М.Е., Титов А.В. // ЖОХ. 2018. Т. 88. Вып. 11. С. 1908. doi 10.1134/S0044460X18110288; Makarova M.V., Semenov S.G., Bedrina M.E., Titov A.V. // Russ. J. Gen. Chem. 2018. Vol. 88. N 11. P. 2432. doi 10.1134/ S1070363218110282
- Макарова М.В., Семенов С.Г., Костиков Р.Р. // ЖСХ. 2018. Т. 59. № 1. С. 51. doi 10.26902/JSC20180107; Makarova M.V., Semenov S.G., Kostikov R.R. // J. Struct. Chem. 2018. Vol. 59. N 1. P. 43. doi 10.1134/ S0022476618010079
- Семенов С.Г., Макарова М.В. // ЖОХ. 2015. Т. 85. Вып. 4. С. 648; Semenov S.G., Makarova M.V. // Russ. J. Gen. Chem. 2015. Vol. 85. N 4. P. 889. doi 10.1134/ S1070363215040210
- Ni Y., Hughes J. M., Mariano A.N. // Am. Mineralogist. 1995. Vol. 80. N 1–2. P. 21.
- Mukherji A., Karplus M. // J. Chem. Phys. 1963. Vol. 38. N 1. P. 44. doi 10.1063/1.1733493
- Loeb R.J., Rasiel Y. // J. Chem. Phys. 1970. Vol. 52. N 10. P. 4995. doi 10.1063/1.1672735
- 12. Семенов С.Г. // ТЭХ. 1982. Т. 18. № 1. С.76; Semenov S.G. // Teor. Exp. Khim. 1982. Vol. 18. N 1. P. 61.
- 13. Семенов С.Г. // ТЭХ. 1976. Т. 12. № 5. С.586; Semenov S.G. // Teor. Exp. Khim. 1977. Vol. 12. N 5. P. 453.
- Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Scalmani G., Barone V., Mennucci B., Petersson G.A., Nakatsuji H., Caricato M., Li X., Hratchian H.P., Izmaylov A.F., Bloino J., Zheng G., Sonnenberg J.L., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Montgomery J.A., Jr., Peralta J.E., Ogliaro F., Bearpark M., Heyd J.J., Brothers E., Kudin K.N., Staroverov V.N., Keith T., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A., Burant J.C., Iyengar S.S., Tomasi J., Cossi M., Rega N., Millam J.M., Klene M., Knox J.E., Cross J.B., Bakken V., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R.E., Yazyev O., Austin A.J., Cammi R.,

Pomelli C., Ochterski J.W., Martin R.L., Morokuma K., Zakrzewski V.G., Voth G.A., Salvador P., Dannenberg J.J., Dapprich S., Daniels A.D., Farkas Ö., Foresman J.B., Ortiz J.V., Cioslowski J., Fox D.J. Gaussian 09, Rev. C.01. Wallingford CT: Gaussian, Inc., 2010.

- Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. // Phys. Rev. Lett. 1996. Vol. 77. N 18. P. 3865. doi 10.1103/ PhysRevLett.77.3865
- Adamo C., Barone V. // J. Chem. Phys. 1999. Vol. 110. N 13. P. 6158. doi 10.1063/1.478522
- Andrae D., Häussermann U., Dolg M., Stoll H., Preuss H. // Theor. Chim. Acta. 1990. Vol. 77. N 2. P. 123. doi 10.1007/BF01114537
- Cao X., Dolg M. // J. Chem. Phys. 2001. Vol. 115. N 16.
 P. 7348. doi 10.1063/1.1406535
- Dunning T.H., Jr. // J. Chem. Phys. 1989. Vol. 90. N 2. P. 1007. doi 10.1063/1.456153
- Kendall R.A., Dunning T.H., Jr., Harrison R.J. // J. Chem. Phys. 1992. Vol. 96. N 9. P. 6796. doi 10.1063/1.462569
- Woon D.E., Dunning T.H., Jr. // J. Chem. Phys. 1993.
 Vol. 98. N 2. P. 1358. doi 10.1063/1.464303
- Cioslowski J. // J. Am. Chem. Soc. 1989. Vol. 111. N 22. P. 8333. doi 10.1021/ja00204a001
- Takatsuka K., Fueno T., Yamaguchi K. // Theor. Chim. Acta 1978. Vol. 48. N 3. P. 175. doi 10.1007/ BF00549017
- 24. Семенов С.Г., Бедрина М.Е., Клемешев В.А., Макарова М.В. // Оптика и спектр. 2014. Т. 117. № 4.
 С. 534. doi 10.7868/S0030403414100195; Semenov S.G., Bedrina M.E., Klemeshev V.A., Makarova M.V. // Opt. Spectrosc. 2014. Vol. 117. N 4. Р. 173. doi 10.1134/ S0030400X14100191
- Семенов С.Г., Бедрина М.Е., Макарова М.В., Титов А.В. // ЖСХ. 2017. Т. 58. № 3. С. 475. doi 10.15372/JSC20170304; Semenov S.G., Bedrina M.E., Makarova M.V., Titov A.V. // J. Struct. Chem. 2017. Vol. 58. N 3. P. 447. doi 10.1134/S0022476617030040

Quantum-Chemical Model of Minimal Cluster in Xenotime

S. G. Semenov^a, M. V. Makarova^{a,*}, M. E. Bedrina^b, and A. V. Titov^a

^a B.P. Konstantinov Petersburg Institute of Nuclear Physics, National Research Center "Kurchatov Institute", Gatchina, 188300 Russia

^b St. Petersburg State University, St. Petersburg, 199034 Russia *e-mail: mcmury@yandex.ru

Received December 3, 2020; revised December 3, 2020; accepted December 18, 2020

A quantum-chemical model of the minimal cluster in xenotime was proposed taking into account the ionic-crystal medium potential. Cluster $[YO_8]^{5-}$ includes oxygen atoms from six phosphate anions. Owing to the breaking of covalent P–O bond, oxygen atom introduces one unpaired electron into the cluster. The spin state is characterized by a zero vector $\langle \hat{S} \rangle$ and a doubled variance $D = 2 (\langle \hat{S}^2 \rangle - \langle \hat{S} \rangle^2) = 7.98$ a. u. Structure of the $[YO_8]^{5-}$ cluster is not favorable for the replacement of yttrium(III) with thorium(III) or uranium(III). The calculations were performed by the DFT method using the (U)PBE0 functional.

Keywords: yttrium phosphate, xenotime, cluster model, actinide substitution, quantum chemical calculations

УДК 546.922;547-304.7;54.03

ЦИКЛОМЕТАЛЛИРОВАННЫЕ КОМПЛЕКСЫ ПЛАТИНЫ(II) С НИТРИЛЬНЫМИ И ИЗОЦИАНИДНЫМИ ЛИГАНДАМИ: СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И ФОТОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

© 2021 г. С. А. Каткова*, И. И. Елисеев, А. С. Михердов, Э. В. Соколова, Г. Л. Старова, М. А. Кинжалов

> Санкт-Петербургский государственный университет, Университетская наб. 7–9, Санкт-Петербург, 199034 Россия *e-mail: s.katkova@spbu.ru

> > Поступило в Редакцию 8 декабря 2020 г. После доработки 8 декабря 2020 г. Принято к печати 14 декабря 2020 г.

Синтезирована серия циклометаллированых комплексов платины(II) с нитрильными и изоцианидными лигандами (NCR и CNR; R = t-Bu, Bn, Ph) из димера [{Pt(ppy)Cl}₂] (Hppy – 2-фенилпиридин) и соответствующих нитрилов или изоцианидов с выходом 60–80%. Структура соединений установлена с помощью масс-спектрометрии, ИК и ЯМР спектроскопии, а также с помощью рентгеноструктурного анализа. С целью установления вклада различных межмолекулярных взаимодействий в кристаллическую упаковку для полученных рентгеновских структур проведен анализ поверхности Хиршфельда. Изучены фотофизические свойства полученных комплексов в растворе и твердой фазе.

Ключевые слова: комплексы платины, нитрилы, изоцианиды, люминесценция

DOI: 10.31857/S0044460X21030094

В последние годы изучение С, N-циклометаллированных комплексов платины(II) является интенсивно развивающимся направлением в координационной и металлорганической химии благодаря интересным фотофизическим свойствам этого класса соединений [1-4]. Рациональное варьирование циклометаллирующих (С^N) и вспомогательных (L¹, L²) лигандов в соединениях вида $[Pt(C^N)(L^1,L^2)]^Z$ обеспечивает тонкую настройку фотофизических свойств, что позволяет использовать соединения этого класса в качестве эмиссионного слоя в светоизлучающих устройствах [5, 6], фотокатализаторов в органическом синтезе и процессах получения водорода [7], сенсибилизированных красителей в солнечных батареях [8] и биосенсорах в диагностике заболеваний [9].

Одними из типов вспомогательных лигандов являются нитрилы и изоцианиды, линейная геометрия которых гарантирует отсутствие стерических затруднений для образования межмолекулярных нековалентных взаимодействий различных типов [10], что, в свою очередь, повышает структурную жесткость молекул в кристаллической упаковке, и тем самым снижает безызлучательное рассеивание энергии [4, 11–14]. Описанные в литературе примеры циклометаллированных комплексов платины(II) с нитрильными или изоцианидными лигандами являются высокоэффективными люминофорами [1, 15-20] и фотокатализаторами [21-23]. Однако количество работ, посвященных изучению циклометаллированных комплексов платины(II) с подобными лигандами значительно ограничено. При этом исследований, в которых одновременно изучены комплексы с изоструктурными нитрильными и изоцианидными лигандами в C,N-циклометаллированных комплексах платины(II) ранее не производилось.



В данной работе нами получены и охарактеризованы две серии циклометаллированных комплексов платины(II) с нитрильными [Pt(ppy)Cl{NCR}] и изоцианидными [Pt(ppy) Cl{CNR}] (R = t-Bu, Bn, Ph) лигандами (схема 1), а также изучены и сравнены их фотофизические свойства в твердой фазе и растворе.

Синтез нитрильных комплексов платины(II) $[Pt(ppy)Cl{NCR}] [R = t-Bu (2a), Bn (26), Ph (2B)]$ проводили при перемешивании суспензии хлормостикового димера [$\{Pt(ppy)Cl\}_2$] 1 в соответствующем нитриле, взятом в избытке, при 40°С в течение суток (схема 1). Соединения 2а-в выделены в виде аналитически чистых желтых мелкокристаллических порошков с препаративными выходами 60-70%. Комплексы 2а-в стабильны в твердом состоянии на воздухе при комнатной температуре, однако в растворах в CH₂Cl₂, CH(D)Cl₃ или MeOH они превращаются в исходный хлормостиковый димер 1 и соответствующий нитрил (полное превращение наблюдается через 6-24 ч, по данным спектроскопии ЯМР ¹Н). Как и в случае ранее опубликованного комплекса [Pt(ppy)Cl{NCMe}] [24], образование нитрильных комплексов 2а-в и их разложение в растворе – равновесные процессы, косвенным подтверждением чему является присутствие сигналов [Pt(ppy)Cl{NCR}]⁺ в масс-спек-

ЖУРНАЛ ОБЩЕЙ ХИМИИ том 91 № 3 2021

трах, зарегистрированных для суспензий стехиометрических количеств хлормостикового димера **1** и нитрилов в MeOH.

Изоцианидные комплексы [Pt(ppy)Cl{CNR}] [R = t-Bu (**3a**), Bn (**3б**), Ph (**3b**)] получены взаимодействием хлормостикового димера **1** с двумя эквивалентами CNR в 1,2-дихлорэтане. Соединения **3а**-в выделены в виде аналитически чистых желтых мелкокристаллических порошков с препаративными выходами 72–80%. В отличие от нитрильных комплексов **2а**-в, соединения **3а**-в стабильны как в твердом состоянии, так и в растворах CH₂Cl₂, CHCl₃, MeOH.

Ранее не описанные соединения **26**, **в** и **3а–в** охарактеризованы с помощью данных масс-спектрометрии высокого разрешения, ИК и ЯМР ¹H, $^{13}C{^{1}H}$, $^{195}Pt{^{1}H}$, $^{1}H-^{1}H$ COSY/¹H–¹H NOESY и ¹H–¹³C HSQC/¹H–¹³C HMBC спектроскопии, а также методом РСА для комплексов **2в** и **36**. По данным спектроскопии ЯМР ¹H, соединение **2а** в растворе в CDCl₃ частично превращается в соединение **1** и некоординированный нитрил уже спустя 15 мин после растворения, поэтому в растворе он изучен в только с помощью методов масс-спектрометрии и спектроскопии ЯМР ¹H. Спектральные данные для соединения **3в** полностью совпадают с опубликованными ранее [20].

В масс-спектрах растворов комплексов **2а–в** и **3а–в** в MeOH пик максимальной интенсивности соответствует иону $[M - Cl]^+$ и имеет характеристичное изотопное распределение. В ИК спектрах изоцианидных комплексов **3а–в** наблюдается интенсивная полоса валентных колебаний связи C≡N в области 2180–2200 см⁻¹, характерная для изоцианидных комплексов платины(II) [18, 25–28]. В случае нитрильных комплексов **2а–в** полоса валентных колебаний нитрильной группы находится около 2218–2277 см⁻¹.

Комплексы **2а**–в и **3а**–в демонстрируют один набор сигналов в спектрах ЯМР ¹H, ¹³C{¹H}, ¹⁹⁵Pt{¹H}, что свидетельствует о присутствии в растворе только одного изомера. Образование одного геометрического изомера в случае комплексов **2а–в** и **3а–в** с *транс*-(С_{рру},Cl)-конфигурацией может быть объяснено термодинамическим *транс*-влиянием, когда комбинация *транс*-расположенных донорных атомов С_{рру}/Cl и N_{рру}/С_{СNR}



Рис. 1. Общий вид молекул комплексов (а) 2в и (б) 3б в кристалле.

(или N_{ppy}/N_{NCR}) наиболее предпочтительна [26]. Сигналы фрагмента рру в спектрах ЯМР ¹Н и ¹³С{¹H} отнесены при помощи корреляционных методов 2D спектроскопии ЯМР (¹H-¹H COSY, ¹H-¹³C HSOC, ¹H-¹³C HMBC) и отнесение согласуется с имеющимися литературными данными для других комплексов с фрагментом [Pt(ppy)] [29–31]. В спектрах ЯМР ¹Н соединений **2а-в** и **3а-в** отличительным сигналом является высокочастотный пик при 9.50–9.70 м. д., соответствующий протону Н¹¹ фенилпиридинового фрагмента, высокочастотное смещение которого вызвано сильным дезэкранированием атома азота [30-33]. Мультиплетный характер сигнала обусловлен спин-спиновым взаимодействием с магнитно-активным ядром ¹⁹⁵Pt [30]. Аналогично в спектрах ЯМР ¹³С изоцианидных комплексов За-в сигналы атомов углерода фенилпиридинового фрагмента (С²⁻⁶, С⁸) имеют мультиплетный характер. Сигнал атома платины в спектрах ЯМР на ядрах ¹⁹⁵Рt имеет химический сдвиг в диапазоне -3945÷-3893 м. д., что является характерным для циклометаллированных комплексов платины(II) с изоцианидными лигандами [18, 25].

Для доказательства структуры соединений **2**в и **36** в твердой фазе использован метод рент-

геноструктурного анализа (рис. 1). Кристаллическая структура комплекса Зв ранее описана нами в работе [20] и ее обсуждение в данной работе приведено для сравнения. Кристаллографически независимая часть структур 2в и 36 представлена одной молекулой комплекса [Pt(ppy)Cl(L)] (рис. 1), а в случае комплекса Зв она состоит из 2 молекул. Значения наиболее важных длин связей и валентных углов в комплексах приведены в табл. 1 (для комплекса Зв выбрана молекула с самими короткими связями). Во всех случаях в твердой фазе координированный к платине(II) атом углерода фенилпиридинового фрагмента и нитрильный/изоцианидный лиганд находятся в иис-положении, что согласуется с ренгеноструктурными данными для других изоцианидных и нитрильных комплексов галогенидов платины с циклометаллированным фенилпиридиновым лингандом [16, 18]. Для изоцианидных комплексов 36 и 3в связь Pt-C с изоцианидным лигандом примерно на 0.1 Å короче, чем аналогичная связь с углеродом фенилпиридинового фрагмента. Аналогичная ситуация наблюдается для комплекса 2в: связь Pt-N с нитрильным лигандом примерно на 0.05 Å короче, чем связь Pt-N с азотом фенилпиридинового фрагмента. Во всех случаях тройная

Таблица 1. Значения некоторых длин связей и углов в комплексах 2в, 3б и 3в

N⁰	R	<i>d</i> (Pt–C≡N), нм	<i>d</i> (Pt–N≡C), нм	$d(Pt-C_{ppy})$	d(Pt-N _{ppy})	d(C≡N)	Угол (CPtN)	Угол (CPtCl)
2в	Ph	—	1.960(5)	1.987(6)	2.008(4)	1.133(7)	81.7(2)	95.7(13)
36	Bn	1.894(8)	_	2.009(9)	2.050(7)	1.148(11)	81.0(3)	94.7(2)
3в	Ph	1.891(4)	_	1.997(4)	2.068(4)	1.63(5)	81.3(1)	94.9(1)

ЦИКЛОМЕТАЛЛИРОВАННЫЕ КОМПЛЕКСЫ ПЛАТИНЫ(II)

,	
Комплекс	Вклады межатомных контактов в поверхность Хиршфельда, %
2в	H-H 38.7, C-H 28.1, Cl-H 13.8, C-C 5.6, N-H 4.5, C-N 2.9, Pt-C 2.5, Pt-H 2.2, C-Cl 1.3
36	H-H 38.7, C-H 30.3, Cl-H 13.8, C-C 5.6, N-H 5.0, Pt-H 4.0, C-N 0.6, Pt-C 0.4, Pt-N 0.3, C-Cl 0.2, N-Cl 0.2
3в	H-H 44.3, C-H 21.4, Cl-H 13.5, C-C 8.2, C-N 4.7, N-H 2.2, Pt-C 3.9, Pt-H 0.6, Pt-N 0.6, C-Cl 0.3, N-Cl 0.3

Таблица 2. Результаты анализа поверхности Хиршфельда для комплексов 2в, 3б и 3в

Таблица 3. Фотофизические характеристики комплексов 2а-в и 3а-в

Комплекс	λ_{\max} , HM ^a ($\epsilon \times 10^{-3}$, cm ⁻¹ ·M. ⁻¹)	λ_{ems} , нм (λ_{exc} , нм)	τ, мкс ^б
2a	276 (22.5), 325 (10.0), 350 (7.5), 385 пл (3.5)	480, 520, 560 пл (320) ^а	
		470, 520, 630 пл (350) ^б	0.1
26	270 (30.0), 326 (15.0), 380 (5.0)	480, 520, 550 пл (325) ^а	
		490, 518, 575 пл (350) ^б	0.9
2в	326 (26.0), 380 (5)	480, 510, 550 (330) ^a	
		480, 517, 570 ⁶	0.5
3 a	268 (37.2), 308 (10.0), 326 (9.3), 359 (3.9)	481, 512, 554 пл (350) ^а	
		592 пл (435) ^б	0.9
36	285 (21.5), 320 (9), 326 (8), 380 (3.7)	482, 515, 549 пл (300) ^а	
		485, 516, 571 пл (360) ⁶	1.2
3в	248 (36.5), 278 (19.6), 298 (15.6), 312 (12.2), 325 (10.1), 372 (3.4)	421, 446, 475, 506, 549 пл (320) ^а	
		480, 518, 548 пл (370) ^б	1.0

^а 293 К, раствор в CH₂Cl₂ (5×10⁻⁴ М.).

б Твердая фаза.

связь C≡N в нитрильном или изоцианидном фрагментах имеет длину, сходную с длинами аналогичных связей в других комплексах платины(II) [34, 35]. Все прочие длины связей хорошо согласуются со значениями межатомных расстояний в других циклометаллированных нитрильных и изоцианидных комплексах платины(II) [15, 19, 36].

Для того чтобы понять, какие именно межатомные контакты дают наибольший вклад в кристаллическую упаковку, мы провели анализ поверхности Хиршфельда [37, 38] (табл. 2) для полученных соединений 2в, 3б и ранее описанного комплекса Зв [20]. Для всех соединений анализ поверхности Хиршфельда показал, что наибольший вклад в кристаллическую упаковку вносят межатомные взаимодействия с участием атомов водорода. Однако стоит отметить, что превалирование данных контактов обусловлено большей фракцией атомов водорода во всех структурах. Помимо контактов с участием атомов водорода обнаружены взаимодействия между атомами углерода и атомами углерода и азота, отвечающими за п-п-взаимодействия, а также контактов с атомом платины, которые могут влиять на фотофизические свойства комплекса. В случае последних взаимодействий для всех комплексов наблюдаются взаимодействия Pt–H и Pt–C, однако не наблюдаются контакты Pt–Pt характерные для бисизоцианидных и -нитрильных комплексов платины(II) [26, 34–36, 39, 40].

Для комплексов **2а**–в и **3а**–в получены фотофизические характеристики в растворе в дихлорметане и в твердой фазе (табл. 3): зарегистрированы спектры поглощения и эмиссии, а также опреде-



Рис. 2. Спектры возбуждения (1) и эмиссии (2) в растворе CH₂Cl₂ (5×10⁻⁴ M., 293 K) комплекса **2**в.

лено время жизни возбужденного состояния люминесценции. Электронные спектры поглощения комплексов в растворе (табл. 3, рис. 2) характеризуются несколькими типами оптических переходов. Согласно литературным данным [15, 16, 18, 36, 41–43] высокоэнергетические интенсивные полосы поглощения в области λ 200–300 нм соответствуют внутрилигандным π – π * переходам. Менее интенсивные низкоэнергетические полосы поглощения при 320–380 нм соответсвуют спин-разрешенным переходам переноса заряда с лиганда на лиганд (¹LLCT, рру, π → π *) и с металла на лиганд [¹MLCT, $d\pi$ (Pt)→ π *(ppy)] [5–7, 18, 29].

В растворе нитрильные **2а–в** и изоцианидные **3а–в** комплексы имеют общий колебательно-структурированный профиль эмиссии. Вместе с имеющимися литературными данными, включающими данные по циклометаллированным комплексам платины(II) с изоцианидными лигандами [7, 15, 44], это показывает, что в полученных комплексах орбитали CNR и NCR лигандов не вносят вклад в излучательное возбужденное состояние, и эмиссия может быть связана с внутрилигандными ³LC (ppy) переходами (при участии влияния атома металла) с небольшим участием ³MLCT-переходов. В соответствии со смешанными ³LC/³MLCT-переходами, длины волн эмиссии λ_{max} для всех полученных соединений практически одинаковы.

Спектры эмиссии в твердой фазе имеют схожий профиль эмиссии с небольшим смещением максимумов эмисии в длиноволновую область спектра, что связано с присутствующими в твердой фазе невалентными взаимодействиями. Спектр эмиссии изоцианидного комплекса **3a** в твердой фазе представлен в виде широкой бесструктурной полосы с максимумом при 592 нм [25].

Большой стоксовский сдвиг полос излучения и значение времени жизни возбужденного состояния в микросекундном интервале (0.1–0.9 мкс) указывают на триплетное происхождение люминесценции, т. е. фосфоресценцию.

Таким образом, исследование C,N-циклометаллированных комплексов платины(II) с изомерными нитрильными [Pt(ppy)Cl{NCR}] и изоцианидными [Pt(ppy)Cl{CNR}] (R = t-Bu, Bn, Ph) лигандами показало, что оба типа лигандов оказывают схожее влияние на фотофизические свойства. Однако комплексы с изоцианидными лигандами стабильны в растворе в отличие от аналогичных комплексов с нитрильными лигандами, которые в растворе переходят в хлормостиковый димер с элиминированием нитрильного лиганда. Кроме того, полученные изоцианидные комплексы могут выступать в качестве прекурсоров в синтезе N-гетероциклических и ациклических аминокарбеновых комплексов [45–47] (M-NHC и M-ADC соответственно).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали коммерческие исходные вещества и растворители (Aldrich) без дополнительной очистки. 1,2-Дихлорэтан и CH₂Cl₂ перегоняли над P₂O₅, диэтиловый эфир перегоняли над металлическим натрием в присутствии бензофенона. Хлормостиковый комплекс 1 синтезировали из K₂[PtCl₄] по методике [29].

Масс-спектрометрический анализ проводили на спектрометре Bruker micrOTOF (Bruker Daltonics) с ионизацией электрораспылением. Растворитель – метанол. Значения *т/z* приведены для сигналов изотопологов с наибольшим содержанием. Инфракрасные спектры записаны на спектрометре Shimadzu FTIR-спектр 8400S (4000-400 см⁻¹, образцы таблетированы с КВг). Спектры ЯМР ¹Н, $^{13}C{^{1}H}$ и $^{195}Pt{^{1}H}$ регистрировали в растворе на спектрометре Bruker Avance II+ [400.13 (¹H), 100.61 (¹³С), 86 МГц (¹⁹⁵Рt)] при комнатной температуре, растворитель – CDCl₃. Спектры поглощения зарегистрированы на спектрофотометре UV-1800 (Shimadzu). Спектры возбуждения, эмиссии и расчетное время жизни возбужденного состояния получены с помощью спектрофлуориметра Fluorolog-3 (Horiba Jobin Yvon).

Синтез комплексов 2а–в. Суспензию $[{Pt(ppy)Cl}_2]$ 100 мг (0.13 ммоль) в 1 мл соответствующего нитрила RCN (R = 'Bu, PhCH₂, Ph) перемешивали при нагревании до 50°C в течение 24 ч до полной гомогенизации реакционной смеси, затем добавляли 4 мл смеси толуола и Et₂O (1:3). Осадок отфильтровывали, промывали Et₂O (2 × 4 мл) и сушили на воздухе. В случае 'BuCN образовывался люминесцирующий осадок светло-зеленого цвета, который от. деляли и промывали Et₂O (2 × 4 мл) и сушили на воздухе.

[Pt(ppy)Cl(NC^tBu)] (2a). Выход 73 мг (60%).

ИК спектр, v, см⁻¹: 2231 (C=N), 1485 (C=N). Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д.: 1.59 с (9H, ^{*I*}Bu), 7.10–7.17 м (3H, H³, H⁴, H¹⁰), 7.26–7.28 м (1H, H⁵), 7.43–7.45 м (1H, H²), 7.61–7.63 м (1H, H⁸), 7.82 т. д (1H, H⁹, ³J_{HH} 8.0, 1.5 Гц), 9.66 д. д (1H, H¹¹, ³J_{HH} 5.9, ³J_{PtH} 45.3 Гц). Масс-спектр, *m*/*z*: 432.1088 [*M* – Cl]⁺ (вычислено для C₁₆H₁₇N₂Pt: 432.1034).

[Pt(ppy)Cl(NCCH₂Ph)] (26). Выход 91 мг (70%). ИК спектр, v, см⁻¹: 2218 (С=N), 1485 (С=N). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д.: 4.22 с (2H, CH₂), 7.01 т. д (1H, H³, ³J_{HH} 8.0, 1.2 Гц), 7.11–7.17 м (2H, H⁴, H¹⁰), 7.33–7.47 м (7H, Ph, H², H⁵), 7.60–7.62 м (1H, H⁸), 7.81 т. д (1H, H⁹, ³J_{HH} = 8.0, 1.4 Гц), 9.63 д. д (1H, H¹¹, ³J_{HH} 5.3, ³J_{PtH} 45.8 Гц). Спектр ЯМР ¹³С, $\delta_{\rm C}$, м. д.: 25.58 (CH₂), 118.30 (C⁸), 121.86 (C¹⁰), 123.62 (C⁴), 124.13 (C⁵), 127.57 (Ph), 127.93 (Ph), 128.05 (Ph), 128.28 (Ph), 128.81 (Ph), 129.14, 129.60, 130.38 (C³), 131.84 (C²), 132.15 (CN), 139.34 (C⁹), 139.66 (C¹), 143.85 (C⁶), 150.83 (C¹¹), 167.69 (C⁷). Масс-спектр, *m*/*z*: 466.0865 [*M* – Cl]⁺ (вычислено для C₁₉H₁₅N₂Pt: 466.0877).

[Pt(ppy)Cl(NCPh)] (2в). Выход 86 мг (68%). ИК спектр, v, см⁻¹: 2278 (С=N), 1486 (С=N). Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д.: 7.10–7.16 м (3H, H³, H⁴, H¹⁰), 7.35–7.49 м (1H, H⁵, H²), 7.58–7.66 м (3H, Ph, H⁸), 7.77 т (1H, Ph, ³J_{HH} 7.6 Гц), 7.82–7.86 м (1H, H⁹), 7.90 д (2H, Ph, ³J_{HH} 7.6 Гц), 9.70 д. д (1H, H¹¹, ³J_{HH} 5.8, ³J_{PtH} 44.8 Гц). Спектр ЯМР ¹³С, $\delta_{\rm C}$, м. д.: 118.35 (С⁸), 121.91 (С¹⁰), 123.72 (С⁴), 124.27 (С⁵), 129.19, 129.58, 130.52 (С³), 131.79 (С²), 132.15 (CN), 133.14 (Ph), 134.65 (Ph), 139.42 (С⁹), 139.90 (С¹), 143.66 (С⁶), 150.90 (С¹¹), 167.70 (С⁷). Массспектр, *m*/*z*: 452.0703 [*M* – Cl]⁺ (вычислено для С₁₈H₁₃N₂Pt: 452.0721).

Синтез комплексов За–в. К суспензии [$\{Pt(ppy)Cl\}_2$] 100 мг (0.13 ммоль) в 20 мл 1,2-дихлорэтана при перемешивании и нагревании до 50°С прибавляли раствор изоцианида CNR (R = 'Bu, PhCH₂; 0.26 ммоль) в 10 мл 1,2-дихлорэтана в течение 1 ч. Смесь перемешивали при 80°С в течение 2 ч, затем упаривали до минимального объема и добавляли 10 мл Et₂O. Образованный осадок отделяли и очищали перекристаллизацией из смеси CH₂Cl₂–Et₂O (2:1). Комплекс Зв получен по методике, описанной в работе [20].

[Pt(ppy)Cl(CN'Bu)] (3a). Выход 88 мг (72%), т. разл. 165°С. ИК спектр, v, см⁻¹: 2206 (N≡C). Спектр ЯМР ¹Н, δ, м. д.: 1.69 с (9Н, ^tBu), 7.10 т. д

ЖУРНАЛ ОБЩЕЙ ХИМИИ том 91 № 3 2021

(1H, H³, ³ $J_{\rm HH}$ 7.4, 1.5 Гц), 7.16 т. д (1H, H⁴, $J_{\rm HH}$ 7.5, 1.4 Гц), 7.27 д. д. д (1H, H¹⁰, $J_{\rm HH}$ 7.3, 5.8, 1.4 Гц), 7.46 д. д (1H, H⁵, $J_{\rm HH}$ 7.4, 1.2 Гц), 7.53 д. д (1H, H², $J_{\rm HH}$ 7.6, 1.4 Гц), 7.71–7.73 м (1H, H⁸), 7.87 т. д (1H, H⁹, $J_{\rm HH}$ 7.9, 1.6 Гц), 9.50–9.59 м (1H, H¹¹). Спектр ЯМР ¹³С, $\delta_{\rm C}$, м. д.: 30.31 (CH₃), 58.50 [C(CH₃)], 118.39 (C⁸, $J_{\rm CPt}$ 35.4 Гц), 122.13 (C¹⁰, $J_{\rm CPt}$ 26.8 Гц, сателлиты от Pt), 124.08 с с сателлитами от Pt

(C⁵, J_{CPt} 40.0 Гц, сателлиты от Pt), 124.35 (C⁴), 131.20 (C³, J_{CPt} 72.9 Гц, сателлиты от Pt), 136.81 (C², J_{CPt} 106.9 Гц, сателлиты от Pt), 139.96 (C⁹), 140.98 (C¹), 144.11 (C⁶, J_{CPt} 34.3 Гц, сателлиты от Pt), 148.55 (C¹¹, J_{CPt} 22.2 Гц, сателлиты от Pt), 166.34 (C⁷); сигнал С_{изоцианид} не обнаружен. Спектр ЯМР ¹⁹⁵Pt{¹H}: δ_{Pt} –3945 м. д. Масс-спектр, m/z: 432.1038 [M – Cl]⁺ (вычислено для C₁₆H₁₇N₂Pt: 432.1034).

[Pt(ppy)Cl(CNCH₂Ph)] (36). Выход 104 мг (80%), т. разл. 160°С. ИК спектр, v, см⁻¹: 2220 (C≡N). Спектр ЯМР ¹Н, δ, м. д.: 5.01 с (2H, CH₂), 6.95 т (1H, H³, ³J_{HH} 7.1 Гц), 7.09 т (1H, H⁴, ³J_{HH} 7.3 Гц), 7.22–7.29 м (2Н, Н¹⁰, Рh), 7.38–7.48 м (6Н, H^2 , H^5 , Ph), 7.67–7.69 м (1H, H^8), 7.84 т (1H, H^9 , ${}^3J_{HH}$ 7.5 Гц), 9.50 д. д (1H, H¹¹, ${}^{3}J_{\rm HH}$ 5.5, ${}^{3}J_{\rm HPt}$ 32.4 Гц). Спектр ЯМР ¹³С, δ_{C} , м. д.: 48.57 (СН₂), 118.50 (С⁸, J_{CPt} 36.6 Гц, сателлиты от Pt), 122.14 (С¹⁰, J_{CPt} 25.5 Гц, сателлиты от Рt), 124.09 (С⁵), 124.42 (С⁴, J_{СРt} 15.6 Гц, сателлиты от Pt), 127.18 (Ph), 129.05 (Ph), 129.32 (Ph), 131.08 (Ph), 131.19 (C³, J_{CPt} 72.6 Гц, сателлиты от Pt), 136.13 (C^2 , J_{CPt} 106.5 Гц, сателлиты от Pt), 140.11 (С⁹), 140.97 (С¹), 143.94 (С⁶), 148.84 (С¹¹, *J*_{СРt} 23.0 Гц, сателлиты от Рt), 166.31 (С⁷); сигнал С_{изоцианид} не обнаружен. Спектр ЯМР ¹⁹⁵Pt{¹H}: δ_{Pt}-3943 м. д. Масс-спектр, *m/z*: 466.0875 $[M - Cl]^+$ (вычислено для $C_{19}H_{15}N_2ClPt$: 466.0867). Найдено, %: С 45.47; Н 3.01; N 5.58. С₁₉Н₁₅N₂ClPt. Вычислено, %: С 44.03; Н 3.12; N 5.33.

Рентгеноструктурный анализ. Рентгеноструктурный анализ комплексов **2в** (ССDС 1408594) и **36** (ССDС 1408607) выполняли на дифрактометре Xcalibur, Eos. Измерения проводили при 100 К с использованием монохроматического Мо K_{α} -излучения (λ 0.71073 нм). Структура решена прямыми методами и уточнена с использованием программы SHELX [48] встроенной в комплекс OLEX2 [49]. Поправка на поглощение введена в программном комплексе CrysAlisPro эмпирически с помощью сферических гармоник, реализованных в алгоритме шкалирования SCALE3 ABSPACK [50].

Комплекс 2в. $C_{18}H_{13}N_2ClPt$, M 487.84, сингония моноклинная, пространственная группа $P2_1/n$, *а* 8.1493(3) Å, *b* 18.7526(7) Å, *c* 10.4496(4) Å, β 105.839(4)°, V 1536.27(11) Å³, Z 4, $d_{выч}$ 2.109 г/см³, μ 9.304 мм⁻¹, размер кристалла 0.1×0.1×0.1 мм³; всего отражений 7103, независимых отражений с $I > 2\sigma(I)$ 3308 (R_{int} 0.0386), $R_1(|F_o| \ge 4\sigma F)/R_1$ (все данные) 0.0326/0.0395, $wR_2(|F_o| \ge 4\sigma F)/wR_2$ (все данные) 0.0678/0.0719, ρ_{min}/ρ_{max} 2.38/–2.68 $e/Å^3$.

Комплекс 36. $C_{19}H_{15}N_2ClPt$, *M* 501.87, сингония моноклинная, пространственная группа $P2_1/n$, *a* 5.3540(3) Å, *b* 14.3896(10) Å, *c* 21.1589(10) Å, β 90.169(5)°, *V* 1630.11(16) Å³, *Z* 4, $d_{выч}$ 2.045 г/см³, μ 8.771 мм⁻¹, размер кристалла 0.1×0.1×0.1 мм³; всего отражений 7327, независимых отражений с $I > 2\sigma(I)$ 3491 (R_{int} 0.0389), $R_1(|F_o| \ge 4\sigma F)/R_1$ (все данные) 0.0456/0.0616, $wR_2(|F_o| \ge 4\sigma F)/wR_2$ (все данные) 0.1084/0.1084, ρ_{min}/ρ_{max} 3.26/–1.33 *e*/Å³.

Анализ поверхностей Хиршфельда для кристаллических структур комплексов **2в**, **36** и **3в** был проведен в рамках формализма нормализованных длин контактов (*d*norm) [38], основанного на ван-дер-ваальсовых радиусах по Бонди [38] с помощью программы CrystalExplorer 3.1 [51].

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке Совета на науке при Президенте РФ (МК-1476.2019.3) с использованием оборудования ресурсных центров Санкт-Петербургского государственного университета «Магнитно-резонансные методы исследований», «Рентгенодифракционные методы исследования», «Методы анализа состава вещества» и «Образовательный центр по направлению химия», «Оптические и лазерные методы исследования вещества».

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

 Chen Y., Lu W., Che C.M. // Organometallics. 2013. Vol. 32. N 1. P. 350. doi 10.1021/om300965b

- Li K., Tong G.S.M., Wan Q.Y., Cheng G., Tong W.Y., Ang W.H., Kwong W.L., Che C.M. // Chem. Sci. 2016. Vol. 7. N 3. P. 1653. doi 10.1039/c5sc03766b
- Chi Y., Chou P.T. // Chem. Soc. Rev. 2010. Vol. 39. N 2. P. 638. doi 10.1039/b916237b
- Yam V.W.W., Law A.S.Y. // Coord. Chem. Rev. 2020. Vol. 414. doi 10.1016/j.ccr.2020.213298
- Yang S.Y., Meng F.Y., Wu X.G., Yin Z., Liu X.Z., You C.F., Wang Y.F., Su S.J., Zhu W.G. // J. Mater. Chem. (C). 2018. Vol. 6. N 21. P. 5769. doi 10.1039/c8tc01142g
- Chan A.K.W., Ng M., Wong Y.C., Chan M.Y., Wong W.T., Yam V.W.W. // J. Am. Chem. Soc. 2017. Vol. 139. N 31. P. 10750. doi 10.1021/jacs.7b04952
- Schneider J., Du P.W., Jarosz P., Lazarides T., Wang X.Y., Brennessel W.W., Eisenberg R. // Inorg. Chem. 2009. Vol. 48. N 10. P. 4306. doi 10.1021/ ic801947v
- Pashaei B., Shahroosvand H., Graetzel M., Nazeeruddin M.K. // Chem. Rev. 2016. Vol. 116. N 16. P. 9485. doi 10.1021/acs.chemrev.5b00621
- Wong K.M.C., Tang W.S., Lu X.X., Zhu N.Y., Yam V.W.W. // Inorg. Chem. 2005. Vol. 44. N 5. P. 1492. doi 10.1021/ ic049079p
- Kinzhalov M. A., Kashina M.V., Mikherdov A.S., Mozheeva E.A., Novikov A.S., Smirnov A.S., Ivanov D.M., Kryukova M.A., Ivanov A.Yu., Smirnov S.N., Kukushkin V.Yu., Luzyanin K.V. // Angew. Chem. Int. Ed. 2018. Vol. 57, N 39. P. 12785. doi 10.1002/anie.201807642
- Solomatina A.I., Aleksandrova I.O., Karttunen A.J., Tunik S.P.Koshevoy I.O. // Dalton Trans. 2017. Vol. 46. N 12. P. 3895. doi 10.1039/c7dt00349h
- Wang W.Z., Zhang Y., Jin W.J. // Coord. Chem. Rev. 2020. Vol. 404. P. 213107. doi 10.1016/j. ccr.2019.213107
- Koshevoy I.O., Krause M., Klein A. // Coord. Chem. Rev. 2020. Vol. 405. P. 213094. doi 10.1016/j. ccr.2019.213094
- Eremina A.A., Kinzhalov M.A., Katlenok E.A., Smirnov A.S., Andrusenko E.V., Pidko E.A., Suslonov V.V., Luzyanin K.V. // Inorg. Chem. 2020. Vol. 59. N 4. P. 2209. doi 10.1021/acs.inorgchem.9b02833
- Diez A., Fornies J., Fuertes S., Lalinde E., Larraz C., Lopez J.A., Martin A., Moreno M.T., Sicilia V. // Organometallics. 2009. Vol. 28. N 6. P. 1705. doi 10.1021/om800845c
- Fornies J., Sicilia V., Borja P., Casas J.M., Diez A., Lalinde E., Larraz C., Martin A., Moreno M.T. // Chem. Asian J. 2012. Vol. 7. N 12. P. 2813. doi 10.1002/ asia.201200585
- Shahsavari H.R., Aghakhanpour R.B., Hossein-Abadi M., Haghighi M.G., Notash B., Fereidoonnezhad M. // New J. Chem. 2017. Vol. 41. N 24. P. 15347. doi 10.1039/ c7nj03110f
- Martinez-Junquera M., Lara R., Lalinde E., Moreno M.T. // J. Mater. Chem. (C). 2020. Vol. 8. N 21. P. 7221. doi 10.1039/d0tc01163k
- Sivchik V.V., Grachova E.V., Melnikov A.S., Smirnov S.N., Ivanov A.Y., Hirva P., Tunik S.P., Koshevoy I.O. // Inorg. Chem. 2016. Vol. 55. N 7. P. 3351. doi 10.1021/ acs.inorgchem.5b02713
- Katkova S.A., Kinzhalov M.A., Novikov A.S., Luzyanin K.V. // New J. Chem. 2021. Vol. 45. N 6. P. 2948. doi 10.1039/D0NJ05457G
- Anderson C., Crespo M., Morris J., Tanski J.M. // J. Organomet. Chem. 2006. Vol. 691. N 26. P. 5635. doi 10.1016/j.jorganchem.2006.09.012
- Wang H., Bisoyi H.K., Wang L., Urbas A.M., Bunning T.J., Li Q. // Angew. Chem. Int. Ed. 2018. Vol. 57. N 6. P. 1627. doi 10.1002/anie.201712781
- Boterashvili M., Lahav M., Shankar S., Facchetti A., van der Boom M.E. // J. Am. Chem. Soc. 2014. Vol. 136. N 34. P. 11926. doi 10.1021/ja5066587
- 24. Zaitceva O., Beneteau V., Ryabukhin D.S., Eliseev I.I., Kinzhalov M.A., Louis B., Vasilyev A.V., Pale P. // Tetrahedron. 2020. Vol. 76. N 14. P. 131029. doi 10.1016/j.tet.2020.131029
- Каткова С.А., Лещев А.А., Михердов А.С., Кинжалов М.А. // ЖОХ. 2020. Т. 90. № 4. С. 648; Katkova S.A., Leshchev A.A., Mikherdov A.S., Kinzhalov М.А. // Russ. J. Gen. Chem. 2020. Vol. 90. N 4. P. 591. doi 10.1134/s1070363220040143
- Кинжалов М.А., Кашина М.В., Михердов А.С., Каткова С.А., Суслонов В.В. // ЖОХ, 2018. Т. 88. Вып. 6.
 С. 1000; Kinzhalov М.А., Kashina М.V., Mikherdov A.S., Katkova S.A., Suslonov V.V. // Russ. J. Gen. Chem. 2018.
 Vol. 88. N 6. P. 1180. doi 10.1134/s107036321806021x
- Кинжалов М.А., Золотарев А.А., Боярский В.П. // ЖСХ. 2016. Т. 57. № 4. С. 861; Kinzhalov М.А., Zolotarev A.A., Boyarskiy V.P. // J. Struct. Chem. 2016. Vol. 57. N 4. P. 822. doi 10.1134/s0022476616040302
- Kinzhalov M.A., Timofeeva S.A., Luzyanin K.V., Boyarskiy V.P., Yakimanskiy A.A., Haukka M., Kukushkin V.Y. // Organometallics. 2016. Vol. 35. N 2. P. 218. doi 10.1021/acs.organomet.5b00936
- Kinzhalov M.A., Katkova, S.A., Doronina E.P., Novikov A.S., Eliseev I.I., Ilichev V. A., Kukinov A.A., Starova G.L., Bokach N.A. // Z. Kristallogr. Cryst. Mater. 2018. Vol. 233. P. 795. doi 10.1515/zkri-2018-2075
- Pawlak T., Niedzielska D., Vícha J., Marek R., Pazderski L. // J. Organomet. Chem. 2014. Vol. 759. P. 58. doi 10.1016/j.jorganchem.2014.02.016
- Niedzielska D., Pawlak T., Wojtczak A., Pazderski L., Szlyk E. // Polyhedron. 2015. Vol. 92. P. 41. doi 10.1016/j.poly.2015.02.028

- Pazderski L., Pawlak T., Sitkowski J., Kozerski L., Szlyk E. // Magn. Reson. Chem. 2009. Vol. 47. N 11. P. 932. doi 10.1002/mrc.2491.
- Kashina M.V., Kinzhalov M.A., Smirnov A.S., Ivanov D.M., Novikov A.S., Kukushkin V.Yu. // Chem. Asian J. 2019. V. 14. N 21. P. 3915. doi 10.1002/ asia.201901127
- Михердов А.С., Тюфяков Н.Ю., Полукеев В.А., Боярский В.П. // ЖОХ. 2018. Т. 88. Вып. 4. С. 631; Mikherdov A.S., Tiuftiakov N.Yu., Polukeev V.A., Boyarskii V.P. // Russ. J. Gen. Chem. 2018. Vol. 88. N 4. P. 713. doi 10.1134/S1070363218040151
- Кинжалов М.А., Кашина М.В., Михердов А.С., Каткова С.А, Суслонов В.В. // ЖОХ, 2018. Т. 88. Вып.
 С. 1000; Kinzhalov М.А., Kashina М.V., Mikherdov A.S., Katkova S. A., Suslonov V.V. // Russ. J. Gen. Chem. 2018. Vol. 88. P. 1180. doi 10.1134/s107036321806021x
- Diez A., Fornies J., Larraz C., Lalinde E., Lopez J.A., Martin A., Moreno M.T., Sicilia V. // Inorg. Chem. 2010. Vol. 49. N 7. P. 3239. doi 10.1021/ic902094c
- McKinnon J.J., Jayatilaka D., Spackman M.A. // Chem. Commun. 2007. Vol. N 37. P. 3814. doi 10.1039/ b704980c
- Bondi A. // J. Phys. Chem. 1964. Vol. 68 P. 441. doi 10.1021/j100881a503
- Ivanov D.M., Kirina Y.V., Novikov A.S., Starova G.L., Kukushkin V.Y. // J. Mol. Struct. 2016. Vol. 1104. P. 19. doi 10.1016/j.molstruc.2015.09.027
- Михердов А.С., Орехова Ю.А., Боярский В.П. // ЖОХ. 2018. Т. 88. Вып. 10. С. 1677; Mikherdov A.S., Orekhova Yu.A., Boyarskii V.P. // Russ. J. Gen. Chem. 2018. Vol. 88. N. 10. P. 2119. doi 10.1134/ S1070363218100158
- Jamshidi M., Babaghasabha M., Shahsavari H.R., Nabavizadeh S.M. // Dalton Trans. 2017. Vol. 46. N 45. P. 15919. doi 10.1039/c7dt03599c
- Forniés J., Fuertes S., Larraz C., Martín A., Sicilia V., Tsipis A.C. // Organometallics. 2012. Vol. 31. N 7. P. 2729. doi 10.1021/om201036z.
- Solomatina A.I., Chelushkin P.S., Abakumova T.O., Zhemkov V.A., Kim M., Bezprozvanny I., Gurzhiy V.V., Melnikov A.S., Anufrikov Y.A., Koshevoy I.O., Su S.H., Chou P.T., Tunik S.P. // Inorg. Chem. 2019. Vol. 58. N 1. P. 204. doi 10.1021/acs.inorgchem.8b02204
- 44. Kui S.C.F., Hung F.-F., Lai S.-L., Yuen M.-Y., Kwok C.-C., Low K.-H., Chui S.S.-Y., Che C.-M. // Chem. Eur. J. 2012. Vol. 18. N 1. P. 96. doi 10.1002/ chem.201101880
- Mikherdov A.S., Kinzhalov M.A., Novikov A.S., Boyarskiy V.P., Boyarskaya I.A., Dar'in D.V., Starova G.L., Kukushkin V.Y. // J. Am. Chem. Soc. 2016. Vol. 138. N 42. P. 14129. doi 10.1021/jacs.6b09133

КАТКОВА и др.

- Кинжалов М.А., Боярский В.П. // ЖОХ. 2015. Т. 85. Вып. 10. С. 1681; *Kinzhalov M.A. Boyarskii V.P. //* Russ. J. Gen. Chem. 2015. Vol. 85. N 10. P. 2313. doi 10.1134/s1070363215100175
- Kinzhalov M.A. Luzyanin K.V. // Coord. Chem. Rev. 2019. Vol. 399. doi 10.1016/j.ccr.2019.213014
- Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. 2008. Vol. 64. N 1. P. 112. doi 10.1107/S0108767307043930
- Dolomanov O., Bourhis L., Gildea R., Howard J., Puschmann H. // J. Appl. Crystallogr. 2009. Vol. 42. P. 339. doi 10.1107/S0021889808042726
- 50. CrysAlisPro A.T., Version 1.171.36.20 (release 27-06-2012).
- Wolff S.K., Grimwood D.J., McKinnon J.J., Turner M.J., Jayatilaka D., Spackman M.A. Crystal Explorer, Version 3.1, University of Western Australia, 2012.

Cyclometallated Platinum(II) Complexes with Nitrile and Isocyanide Ligands: Synthesis, Structure, and Photophysical Properties

S. A. Katkova*, I. I. Eliseev, A. S. Mikherdov, E. V. Sokolova, G. L. Starova, and M. A. Kinzhalov

St. Petersburg State University, St. Petersburg, 199034 Russia *e-mail: sa_katkova@mail.ru

Received December 8, 2020; revised December 8, 2020; accepted December 14, 2020

A series of cyclometallated platinum(II) complexes with nitrile and isocyanide ligands (NCR and CNR; R = t-Bu, Bn, Ph) was synthesized from the dimer [{Pt(ppy)Cl}₂] (Hppy = 2-phenylpyridine) and the corresponding nitriles or isocyanides with a yield of 60–80%. Structure of the obtained compounds was established using mass spectrometry, IR and NMR spectroscopy, as well as X-ray diffraction analysis. In order to establish the contribution of various intermolecular interactions to the crystal packing for the obtained structures, the Hirsh-feld surface analysis was preformed. The photophysical properties of the obtained complexes in solution and solid phase were studied.

Keywords: platinum complexes, nitriles, isocyanides, luminescence

УДК 544.41:544.344:544.723.213

МЕХАНОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ КАТАЛИЗАТОРА ГИДРИРОВАНИЯ ИЗ ОКСИДА НИКЕЛЯ И СИЛИКАГЕЛЯ

© 2021 г. А. В. Афинеевский*, Д. А. Прозоров, К. А. Никитин, Т. Ю. Осадчая, А. Ю. Меледин

Ивановский государственный химико-технологический университет, пр. Шереметевский 7, Иваново, 153000 Россия *e-mail: afineevskiy@mail.ru

> Поступило в Редакцию 18 декабря 2020 г. После доработки 16 февраля 2021 г. Принято к печати 20 февраля 2021 г.

Впервые осуществлен синтез нанесенного на силикагель никелевого катализатора гидрирования непосредственно механохимическим методом из оксидов в одну стадию. Получен комплекс данных о влиянии условий механохимической активации катализатора на величины удельной поверхности, распределение пор, размер кристаллитов, дефектности кристаллической решетки. Исследована каталитическая активность полученного катализатора в реакции восстановления в мягких условиях кратных углеродных связей в молекулах стирола, проп-2-ен-1-ола и диэтилового эфира малеиновой кислоты. Даны рекомендации по установлению оптимальных параметров получения никелевого катализатора с помощью механохимического синтеза.

Ключевые слова: жидкофазная гидрогенизация, механохимический синтез катализатора, оксид никеля, нанесенный никель, активность катализатора

DOI: 10.31857/S0044460X21030100

В настоящее время в промышленности металл/ носитель - самый распространенный тип гетерогенных катализаторов [1]. Для производства нанесенных металлических никелевых катализаторов гидрирования в основном применяют осаждение компонентов из водных растворов и суспензий или пропитку сформированного, специально приготовленного носителя водными растворами соединений активных металлов. Одними из самых частых носителей являются силикагель, у-Al₂O₃, цеолит NaX, оксид магния MgO, угли, которые пропитывают водным раствором гексагидрата хлорида никеля(II) или раствором гексагидрата нитрата никеля(II) [2]. Активность гидрирующих катализаторов, полученных методом пропитки носителя, обычно выше активности катализаторов, приготовленных методом соосаждения [3].

Главная особенность нанесенных катализаторов состоит в том, что активный материал составляет лишь незначительную часть по массе и осаждается на поверхности носителя [4–7]. Носитель обеспечивает большую площадь поверхности и стабилизирует дисперсию (избыточную энергию поверхностного натяжения) активного компонента (например, металлов, нанесенных на оксиды). Взаимодействия активной фазы и носителя, которые определяются химией поверхности носителя для данной активной фазы, отвечают за дисперсию и химическое состояние последней.

Большой интерес для синтеза новых катализаторов представляет механохимическая активация. Роль ее заключается в увеличении поверхностных дефектов, что сопровождается увеличением глубины взаимодействия компонентов реакции,



Рис. 1. Изотермы низкотемпературной адсорбции (1) и десорбции (2) N₂ на (a) силикагеле, (б) оксиде никеля(II).

приводит к увеличению сорбционной способности, может влиять на температуру восстановления нанесенного металла, повышать каталитическую активность и селективность, а также повышает прочность катализатора (устойчивостью к истиранию) при этом снижаются трудо- и энергозатраты, уменьшается негативное воздействие на экологию (уменьшение стоков воды, отсутствие выделения парниковых газов).

Причиной увеличения сорбционной способности является образование «ювенильной» поверхности и появление на ней мест выхода дефектов кристаллической структуры [8].

Согласно данным [9–12], катализаторы, синтезированные методом механохимической активации, по активности и селективности зачастую превосходят образцы, приготовленные по традиционным технологиям пропитки и соосаждения. Повышение каталитической активности можно объяснить, как увеличением дисперсности нанесенного металла, так и влиянием дефектов носителя. Ряд свойств каталитических систем обусловлен только влиянием дефектов [13]. Также доказано, что механохимическая активация ведет к изменению распределения пор в носителе. Таким образом, механохимический способ получения катализаторов гидрирования потенциально должен позволить не только управлять активностью, но и селективностью для выбранных процессов.

Целью настоящей работы была разработка научных основ одностадийного, безотходного синтеза нанесенных никелевых катализаторов реакций жидкофазной гидрогенизации с помощью механоактивации оксида никеля(II) и силикагеля.

Активность катализаторов оценивали в реакции восстановления кратной углеродной связи в молекуле стирола, проп-2-ен-1-ола и диэтилового эфира малеиновой кислоты. Выбор гидрируемых соединений был обоснован практическим отсутствием промежуточных и побочных продуктов реакций, а также наличием достаточно обширной базы литературных данных о кинетических закономерностях их восстановления.

Известно [14–17], что кинетика гидрирования стирола и диэтилового эфира малеиновой кислоты носит однотипный характер. Однако стирол и диэтиловый эфир малеиновой кислоты имеют разное строение, а значит, изменяя распределение пор, можно добиться различной активности для разных веществ на одном катализаторе, что позволит управлять селективностью каталитической системы.

В работе был синтезирован ряд никелевых катализаторов гидрирования на основе оксида никеля и силикагеля. Ранее проведенные исследования позволили выбрать носитель и соотношение металл/носитель [17–19]. Поэтому в качестве основного варьируемого параметра было выбрано



Рис. 2. Изотермы низкотемпературной адсорбции (1) и десорбции (2) N₂ для катализаторов, подвергнутых механохимической активации в режимах: (а) 30 с/30 Гц, (б) 30 с/40 Гц, (в) 30 с/50 Гц.

количество подводимой энергии. Подвод различного количества энергии при механохимической активации удобно производить, изменяя время активации и/или частоту вращения барабанов в планетарной мельнице.

Увеличение мощности не оказывает однозначного эффекта на величину площади поверхности вследствие наличия параллельных процессов деструкции/агломерации. Тем не менее, можно сделать однозначный вывод о влиянии количества затраченной энергии на размер пор: чем больше подведено энергии, тем меньше становится поровое пространство. Далее, как суммарный объем пор рассматривается общий объем только для пор размером до 94.6 нм ($\sum V_{pore}$). Например, для

ЖУРНАЛ ОБЩЕЙ ХИМИИ том 91 № 3 2021

чистого силикагеля, который не подвергали механохимической активации $\sum V_{pore} 0.468 \text{ см}^3/\text{г}$, а для катализатора, подвергнутого механохимической активации с затраченной энергией в 40.8 кДж (режим: 40 Гц, 30 с) величина $\sum V_{pore}$ равна 0.322 см³/г, для затраченной энергии в 51 кДж (режим: 50 Гц, 30 с) $\sum V_{pore} 0.281 \text{ см}^3/\text{г}$.

Анализ изотерм адсорбции (рис. 1, 2) показывает, что они относятся к IV и V типу по С. Брунауэру. Характерная петля гистерезиса говорит о наличии мезопор. Распределение мезопор показано на гистограмме (рис. 3). Также на всех изотермах, кроме рис. 1б, отвечающего оксиду никеля, присутствует скачкообразный рост в начале изотермы адсорбции, характерный для IV типа по С. Брунау-



Рис. 3. Гистограммы распределения мезопор по радиусу для исходных компонентов и для катализаторов, подвергнутых механохимической активации в течение 30 с при различной частоте (указана в легенде, номера соответствуют номерам в табл. 1).

эру, что говорит о наличии небольшого количества микропор.

Анализ рис. 3 показывает, что увеличение затраченной энергии ведет к равномерному уменьшению объема пор до 5.86 нм и симбатному увеличению пор со средним диаметром 8.44 нм (d_{Di} 3.39 нм). Таким образом, изменяя количество затраченной энергии можно планомерно изменять распределение пор. Следовательно, регулируя распределение пор возможно регулировать «геометрическую» селективность катализатора. Выбранные нами модельные соединения имели различный размер молекул. В связи с размерами молекул гидрируемых веществ, активность катализаторов оказалась различной.

На рис. 4 приведены примеры рентгенограмм нанесенного NiO на силикагель непосредственно



Рис. 4. Рентгенограммы чистого силикагеля (1), бунзенита (2, данные из кристаллографической базы МИНКРИСТ) и механоактивированных смесей оксида никеля и силикагеля с режимами механохимической активации: 3 – 10 с/40 Гц, 4 – 30 с/40 Гц, 5 – 60 с/40 Гц, 6 – 120 с/40 Гц.

Mo		Режим	механохимической а			Dagwap	
опыта	время, с частота, Гц ^а		скорость вращения барабанов, об/мин	затраченная энергия, кДж	g^6	$S_{ m yд},{ m m}^2/{ m r}$	кристаллитов, нм ^в
1	Механич	еская смесь	_	—	_	282.8±0.8	44.2
2	10	20	400	6.8	9.4	265.2 ± 7.7	_
3	10	30	600	10.2	21.1	258.4 ± 0.6	_
4	10	40	800	13.6	37.6	273.7 ± 0.9	43.8
5	10	50	1000	17	58.7	258.4 ± 1.4	_
6	30	30	600	30.6	21.1	228.3 ± 7.8	_
7	30	40	800	40.8	37.6	270.2 ± 9.6	47.5
8	30	50	1000	51	58.7	210.7 ± 7.6	_
9	60	40	800	81.6	37.6	270.9±0.6	43.8
11	120	40	800	163.2	37.6	279.1±0.1	42.7
12	180	40	800	244.8	37.6	283.8 ± 1.3	_
13	240	40	800	326.4	37.6	279.3 ± 1.2	_
14	Чист	гый NiO	—	—	_	19.4 ± 0.5	44.2
15	Чистый	силикагель	_	_	_	367.3 ± 1.0	

Таблица 1. Параметры механохимической активаций и физические характеристики активированного катализатора

^а Частоту подводимого тока к мотору регулировали с помощью инвертора.

⁶ Центробежное ускорение, действующее на мелющие тела.

^в Размер кристаллитов рассчитан по уравнению Шеррера–Силякова.

после механохимической активации. По полученным данным были рассчитаны размеры областей когерентного рассеяния. Результаты расчетов приведены в табл. 1. Анализ полученных данных показывает, что режим механохимической активации практически не влияет на размер кристаллитов.

В Дополнительных материалах на рис. S1 приведен пример исследования элементного состава поверхности. Анализ производился с помощью синхронного построения микрофотографий посредством растровой электронной микроскопии и энтропийного дисперсионного анализа из точек набора растра. Анализ данных карт распределения элементов показал, что размер частиц чистого NiO с увеличением затраченной энергии симбатно уменьшается, соответственно, при малом подводе энергии никель неравномерно распределяется по поверхности и значительное его число остается в ненанесенном виде, однако при больших количествах подведенной энергии распределение никеля становится достаточно равномерным, что отражается в его активности. Также проведенные исследования показали, что режим помола при 40 Гц дает наилучшее нанесение металла на подложку.

На полученных при различных режимах механохимической активации образцах катализатора была исследована кинетика поглощения водорода в ходе реакции жидкофазной гидрогенизации стирола (рис. 5а), диэтилового эфира малеиновой кислоты (рис. 5б), проп-2-ен-1-ола (рис. 5в). На представленных рис. 5, 6 r – наблюдаемая скорость реакции см³(H₂)·[с·г(Ni)]⁻¹, α – количество поглощенного водорода, нормированное к единице.

На рис. 6 показан пример сопоставления кинетики поглощения водорода при гидрировании различных веществ (стирола, диэтилового эфира малеиновой кислоты, проп-2-ен-1-ола) на образце катализатора, полученном при одном режиме механохимической активации.

Таким образом, меняя режимы механохимической активации, можно в значительной степени варьировать скорость гидрирования выбранных веществ, при этом можно добиться варианта, когда скорости гидрирования для выбранных соединений будут близки (рис. 6б) или значительно различаться (рис. 6а), что позволяет управлять селективностью катализатора.

В табл. 2 приведены активность и время полуреакции для образцов катализаторов, полученных при различных режимах механохимической активации. Анализ данных показывает, что меньшее влияние режим механохимической активации ока-



Рис. 5. Скорость поглощения водорода при гидрогенизации (а) стирола, (б) диэтилового эфира малеиновой кислоты, (в) проп-2-ен-1-ола в воде на образцах катализатора, подвергнутого механохимической активации в различных условиях. (а) *I* – 30 с/40 Гц, *2* – 30 с/30 Гц, *3* – 30 с/50 Гц, *4* – 60 с/40 Гц, *5* – 120 с/40 Гц, *6* – 180 с/40 Гц, *7* – 240 с/40 Гц, *8* – 10 с/40 Гц; (б) *I* – 30 с/40 Гц, *2* – 30 с/30 Гц, *3* – 30 с/50 Гц, *4* – 60 с/40 Гц, *5* – 120 с/40 Гц, *6* – 240 с/40 Гц; (в) *I* – 30 с/40 Гц, *2* – 60 с/40 Гц, *3* – 120 с/40 Гц, *3* – 120 с/40 Гц, *4* – 60 с/40 Гц, *5* – 120 с/40 Гц, *6* – 240 с/40 Гц; (в) *I* – 30 с/40 Гц, *2* – 60 с/40 Гц, *3* – 120 с/40 Гц, *4* – 60 с/40 Гц, *5* – 120 с/40 Гц, *6* – 240 с/40 Гц; (в) *I* – 30 с/40 Гц, *2* – 60 с/40 Гц, *4* – 60 с/40 Гц, *5* – 120 с/40 Гц, *6* – 240 с/40 Гц; (в) *I* – 30 с/40 Гц, *2* – 60 с/40 Гц, *5* – 120 с/40 Гц, *6* – 240 с/40 Гц; (в) *I* – 30 с/40 Гц, *2* – 60 с/40 Гц, *4* – 60 с/40 Гц, *5* – 120 с/40 Гц, *6* – 240 с/40 Гц; (в) *I* – 30 с/40 Гц, *2* – 60 с/40 Гц, *4* – 60 с/40 Гц, *5* – 120 с/40 Гц, *6* – 240 с/40 Гц; (в) *I* – 30 с/40 Гц, *4* – 60 с/40 Гц, *5* – 120 с/40 Гц, *6* – 240 с/40 Гц; (в) *I* – 30 с/40 Гц, *4* – 60 с/40 Гц, *5* – 120 с/40 Гц, *6* – 240 с/40 Гц; (в) *I* – 30 с/40 Гц, *4* – 60 с/40 Гц,

зывает на гидрирование диэтилового эфира малеиновой кислоты и большее – в случае стирола.

Анализ данных табл. 1, 2 позволяет сделать вывод о симбатной зависимости активности катализаторов и удельной площади поверхности, что хорошо согласуется с постулатом об измерении активности катализатора через число активных атомов.

Механоактивация оказывает значительное влияние на площадь поверхности (табл. 1, 2). Так как молекулы используемых веществ различаются по размеру, то изменение морфологии частиц катализатора должно позволять дифференцировать по скоростям процесс их гидрирования. При использовании метода механохимической активации исключаются такие стадии синтеза катализатора, как осаждение, пропитка, фильтрация, сушка, прокаливание, используемые в традиционных промышленных технологиях. Таким образом, происходит резкое сокращение количества таких отходов, как стоки загрязненных вод и, что важно, растворителей, газов (например, оксиды азота при использовании нитрата никеля), а также уменьшается время необходимое для приготовления катализаторов.

Связь величины площади удельной поверхности и активности катализатора хорошо известна. Так как с увеличением площади идет увеличение



Рис. 6. Скорость поглощения водорода при гидрогенизации проп-2-ен-1-ола (1), стирола (2) и диэтилового эфира малеиновой кислоты (3) в воде на образцах катализатора, обработанных с режимом механохимической активации: (а) 30 с/40 Гц, (б) 60 с/40 Гц, (в) 120 с/40 Гц. Условия проведения гидрирования: 30°С, *m*_{кат} 1 г, массовая доля никеля – 25%.

числа активных центров, то и активность катализатора будет выше для всех выбранных гидрируемых веществ. Таким образом, подбор условий, приводящих к росту величины удельной поверхности катализатора, будет оказывать влияние на активность катализатора, но при этом не должен оказывать влияния на селективность работы катализатора. С другой стороны, при различной подводимой энергии к частицам при их механохимической активации будет приводить к изменению распределения пор по размерам и объему. Установлено, что с увеличением подводимой энер-

ЖУРНАЛ ОБЩЕЙ ХИМИИ том 91 № 3 2021

гии не только уменьшается общий объем пор, но и смещается распределение пор по размеру, тем самым обеспечивая доступ одним органическим субстратам и снижая доступ другим. Это хорошо объясняет, почему скорость гидрирования диэтилового эфира малеиновой кислоты в ряде случаев выше, чем скорость гидрирования стирола, несмотря на то, что адсорбция стирола выше.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали следующие вещества и реактивы: никеля(II) окись (ЧДА, ТУ-6-09-4125-80, ООО «Спектр-хим»), диэтиловый эфир ма-

Режим м	еханохимической акт	гивации катализатора	$\mathbf{A} = \frac{1}{2} \frac{1}{$
время, с	частота, Гц	$\tau_{\frac{1}{2}} c^{6}$	ARTUBHOCTE, $CM^{2}(H_{2})/[\Gamma(NI) \cdot C]^{2}$
	····	Проп-2-ен-1-ол	
30	40	1300	0.29
60	40	500	0.85
120	40	330	1.32
		Стирол	
10	40	1650	0.03
30	30	1260	0.32
30	40	900	0.30
30	50	1950	0.23
60	40	750	0.68
120	40	510	1.25
180	40	1650	0.51
240	40	850	0.50
	Д	иэтиловый эфир малеиновой кис	ЛОТЫ
30	30	300	1.54
30	40	3000	0.26
30	50	1800	0.32
60	40	750	0.92
120	40	510	1.12
240	40	3000	0.64

Таблица 2. Активность исследуемых образцов катализаторов для гидрирования различных веществ^а

^а Погрешность для определения τ_{1/2} составляла 5 с, а для активности – 7%. ⁶ Время полуреакции – время, за которое прореагировала половина от общего количества водорода. ^в Скорость реакции в начальный момент времени (0 < α ≤ 15%).

леиновой кислоты (ХЧ, ТУ 6-09-3932-87, ООО «Кристалл-Центр», *d* 1.064 г/см³), стирол стабилизированный гидрохиноном (Ч, ТУ 6-09-11-2034-87, ООО «Ангара-реактив»), проп-2-ен-1-ол (ЧДА, ООО «Ангара-реактив»), силикагель марки Л 5/40 мкм (ХЧ), водород электролитический марки Б (ГОСТ 3022-80), вода дистиллированная (ГОСТ 6709-72).

Удельную поверхность определяли методом низкотемпературной адсорбции азота по методу Брунауэра-Эммета-Теллера с помощью аппаратного комплекса Sorbi MS. Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре Bruker D8 Advance с использованием Си_{ка}-излучения (λ 0.15406 нм). Для идентификации данных рентгенофазового анализа использовали кристаллографическую базу данных МИНКРИСТ. Для проведения гранулометрического анализа использовали растровый электронный микроскоп VEGA 3 TESCAN. По микрофотографиям с помощью режима SE определяли морфологию частиц катализатора, с помощью режима BSE – дисперсию агломератов никеля по размеру. Для определения среднего размера агломерата никеля делали 200 замеров диаметра частицы. Для построения карт распределения элементов на поверхности использовали совмещенную с растровым электронным микроскопом приставку энергодисперсионного спектрометра (EDS) Oxford Instruments NanoAnalysis (Великобритания).

Механохимический синтез проводили на мельнице Активатор-2SL с техническими характеристиками: скорость вращения центральной оси -993-828 об/мин (мин), скорость вращения барабанов – 1490–1242 об/мин (мин), соотношение радиусов (центрального и барабанов) – 1.5, радиус планетарного вращения – 52.5 мм, внутренний радиус барабанов – 35 мм, объем барабанов – 220 см³, потребляемая мощность - 1.7 кВт, 380 В/3 фазы; мелющие тела: малые мелющие тела – диаметр 5 мм, масса 0.499 г; большие мелющие тела – диаметр 8 мм, масса 2.713 г; загрузка в каждом барабане мелющих тел и смесь оксидов: малые мелющие тела – 90 шт, большие мелющие тела – 90 шт, смесь оксидов – 41.369 г. Для регулировки мощности использовали инвертор TOSVERT VF-S11 Toshiba.

Механохимическую активацию проводили следующим образом. В барабан мельницы загружали смесь NiO и силикагеля. Проводили механохимическую активацию при 10–50 Гц в течение 10– 240 с, что соответствует 0.08–9.86 кДж/г кат. затраченной энергии соответственно.

Исследование кинетики реакции жидкофазной гидрогенизации проводили статическим методом в нестационарных условиях в герметичном жидкостном реакторе, обеспечивающем интенсивное перемешивание реакционной массы, при атмосферном давлении водорода. Данная установка позволяет проводить замеры поглощенного водорода в нестационарном режиме протекания реакции, а также проводить отбор проб из объема реактора в ходе проведения опыта [18].

Методика активации нанесенных каталитических систем. Активацию (восстановление) катализатора проводили следующим образом. Помещали в трубчатую печь носитель (подложку) с нанесенным оксидом никеля и восстанавливали в токе водорода со скоростью 30 см³/мин при 450°С. Подъем температуры осуществляли с 30 до 450°С со скоростью нагрева 4 град/мин. Далее охлаждали до комнатной температуры. В атмосфере водорода помещали под слой растворителя, затем под слоем растворителя переносили в реактор для кинетических исследований.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Измерение физических и физико-химических свойств (в том числе удельной площади поверхности, рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализ и др.) выполнены в рамках государственного задания на выполнение научно-исследовательской работы (тема № FZZW-2020-0010). Измерение каталитических свойств нанесенного никеля выполнено при финансовой поддержке гранта Президента для молодых ученых – кандидатов наук (проект МК-771.2020.3). Механохимический синтез выполнен Никитиным К.А. в рамках программы «УМНИК» (№ 15605ГУ/2020, код 0059080 от 07.07.2020). Исследование выполнено в рамках научно-исследовательской работы Научного совета РАН по физической химии на 2020 г. (№20-03-460-27) с использованием оборудования Центра коллективного пользования Ивановского государственного химико-технологического университета.

ЖУРНАЛ ОБЩЕЙ ХИМИИ том 91 № 3 2021

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Дополнительные материалы для этой статьи доступны по doi 10.31857/S0044460X21030100 для авторизованных пользователей

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Кулакова И.И., Лисичкин Г.В. Каталитическая химия.
 М.: МГУ им. М.В. Ломоносова, 2014. С. 113.
- Попов Ю.В., Мохов В.М., Небыков Д.Н., Ширханян П.М., Гендлер Т.А., Шемет В.В. // ЖОХ. 2020. Т. 90. № 6. С. 823; Popov Yu.V., Mokhov V.M., Nebykov D. N., Shirkhanyan P.M., Gendler T.A., Shemet V.V. // Russ. J. Gen. Chem. 2020. Vol. 90. N 6. P. 931. doi 10.1134/ S1070363220060018
- 3. Навалихина М.Д., Крылов О.В. // Усп. хим. 1998. Т. 67. №. 7. С. 656.
- Geus J.W., van Dillen J. Handbook of Heterogeneous Catalysis. Weinheim: Wiley-VCH, 1997. Vol. 1. P. 240. doi 10.1002/9783527610044hetcat0021
- *Abildin T.* // Chem. Bull. Kazakh Nat. Univ. 2013. N 3. P. 76.
- 6. Попов Ю.В., Мохов В.М., Щербакова К.В. // Изв. Волг. гос. техн. унив. 2015. № 4. С. 159.
- 7. Клюев М.В. // Вестн. Ивановск. гос. унив. Сер. Естественные, общественные науки. 2014. № 2. С. 36.
- Молчанов В.В., Буянов Р.А. // Кинетика и катализ. 2001. Т. 42. № 3 С. 406; Molchanov V.V., Buyanov R.A. // Kinetics and Catalysis. 2001. Vol. 42. N 3. P. 366. doi 10.1023/A:1010465315877
- 9. Молчанов, В.В., Буянов Р.А. // Усп. хим. 2000. Т. 69. № 5. С. 47.
- Фундаментальные основы механической активации, механосинтеза, механохимических технологий / Под ред. Е.Г. Аввакумова. Новосибирск: СО РАН, 2009. 343 с.
- Григорьева Т.Ф., Баринова А.П., Ляхов Н.З. Механохимический синтез в металлических системах. Новосибирск: Параллель, 2008. 311 с.
- Болдырев С.В. // Усп. хим. 2006. Т. 75. № 3. С. 203. Boldyrev V.V. //Russ. Chem. Rev. 2006. Vol. 75. N 3. P. 177. doi 10.1070/RC2006v075n03ABEH001205
- 13. *Молчанов В.В., Буянов Р.А., Гойдин В.В.* // Кинетика и катализ. 1998. Т. 39. № 3. С. 465.
- Betti C., Badano J., Lederhos C., Lederhos C., Maccarrone M., Carrara N., Coloma-Pascual F., Quiroga M., Vera C. // React. Kinet. Mech. Cat. 2016. Vol. 117. P. 283. doi 10.1007/s11144-015-0910-8

- Afineevskii A.V., Osadchaia T.Y., Prozorov D.A., Lukin M.V., Suhachev Y.P., Chelysheva M.D., Gundorov V.O. // J. Oil, Gas, Coal Eng. 2017. Vol. 5. N 6. P.153. doi 10.11648/j.ogce.20170506.15
- Афинеевский А.В., Прозоров Д.А., Осадчая Т.Ю., Лукин М.В. // Изв. вузов. Сер. хим. и хим. технол. 2015. Т. 58. № 3. С. 26. doi 10.60.60/ivkkt.20196206.58.78
- Прозоров Д.А., Афинеевский А.В., Князев А.В., Сухачев, Я.П., Сухачева М.Д. // ЖФХ. 2019. Т. 93. № 11. С. 1681; Prozorov D.A. Afineevskii A.V., Knyazev

A.V., Sukhachev Y.P., Sukhacheva M.D. // Russ. J. Phys. Chem. (A). 2019. Vol. 93. N 11. P. 2158. doi 10.1134/ S0036024419110220

- Афинеевский А.В., Прозоров Д.А., Осадчая Т.Ю., Румянцев Р.Н. Гидрирование на гетерогенных катализаторах. Казань: Бук, 2020. 475 с.
- Афинеевский А.В., Прозоров Д.А., Осадчая Т.Ю., Лукин М.В. // Изв. вузов. Сер. хим. и хим. технол. 2015. Т. 58. № 11. С. 40.

Mechanochemical Synthesis of A Hydrogenation Catalyst from Nickel Oxide and Silica Gel

A. V. Afineevskii*, D. A. Prozorov, K. A. Nikitin, T. Yu. Osadchaya, and A. Yu. Meledin

Ivanovo State University of Chemical Technology, Ivanovo, 153000 Russia *e-mail: afineevskiy@mail.ru

Received December 18, 2020; revised February 16, 2021; accepted February 20, 2021

For the first time, the synthesis of a nickel hydrogenation catalyst supported on silica gel was carried out directly by the mechanochemical method from oxides in one stage. A set of data on the effect of the conditions of mechanochemical activation of the catalyst on the specific surface area, pore distribution, crystallite size, and crystal lattice imperfection was obtained. The catalytic activity of the obtained catalyst in the reduction reaction under mild conditions of multiple carbon bonds in styrene, prop-2-en-1-ol, and diethyl ether of maleic acid was studied. Recommendations are given for establishing the optimal parameters for obtaining a nickel catalyst using mechanochemical synthesis.

Keywords: liquid-phase hydrogenation, mechanochemical synthesis, nickel oxide, supported nickel, catalyst activity

УДК 544.35;544.341.2;519.254

КОМПЬЮТЕРНЫЙ АНАЛИЗ УСТОЙЧИВОСТИ КРИПТАТОВ М[222]⁺ КАТИОНОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ В РАЗНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

© 2021 г. Н. В. Бондарев*

Харьковский национальный университет имени В. Н. Каразина, пл. Свободы 4, Харьков, 61022 Украина *e-mail: bondarev n@rambler.ru

> Поступило в Редакцию 22 декабря 2020 г. После доработки 22 декабря 2020 г. Принято к печати 15 января 2021 г.

Проведен компьютерный анализ термодинамических констант комплексообразования криптанда [222] с катионами щелочных металлов (криптаты M[222]⁺, где M = Li, Na, K, Rb, Cs) в воде и органических растворителях – метаноле, этаноле, 1-пропаноле, ацетонитриле, бензонитриле, ацетоне, N,N-диметилформамиде, N-метилпирролидоне, нитробензоле, нитрометане, 1,2-дихлорэтане, пропиленкарбонате при 298.15 К. Построены разведочные (факторная, кластерные, дискриминантная, каноническая, дерево решений), регрессионные и нейросетевые модели влияния свойств растворителей и катионов на устойчивость криптатов катионов. Обучены нейросетевые аппроксиматор MLP 4-7-1 и классификаторы констант устойчивости криптатов – многослойный персептрон MLP 4-7-4 и самоорганизующаяся сеть Кохонена SOFM 8-4. На независимых данных по константам устойчивости криптатов катионов щелочных металлов демонстрируются прогностические возможности обученного персептрона-аппроксиматора MLP 4-7-1.

Ключевые слова: криптанд [222], константа комплексообразования, разведочный анализ, множественная линейная регрессия, нейронные сети, моделирование, прогнозирование

DOI: 10.31857/S0044460X21030112

Открытие синтетических макроциклических соединений, таких как краун-эфиры, криптанды, сферанды [1–3], способных образовывать комплексы типа хозяин–гость с ионами металлов, анионами и органическими молекулами, положило начало супрамолекулярной химии [4, 5]. Связывание химических форм за счет нековалентного взаимодействия лежит в основе образования супрамолекул, которые характеризуются определенной термодинамической устойчивостью.

Несмотря на большой объем данных по константам устойчивости комплексов макроциклических лигандов с катионами металлов в растворах, остаются актуальными следующие вопросы термодинамики супрамолекулярных комплексов [6, 7]: прогнозирование констант устойчивости комплексов краун-эфиров и криптандов с катионами в зависимости от строения лиганда, что необходимо для практического конструирования лигандов с заданной селективностью комплексообразования и определенной устойчивостью их комплексов; оценка и прогнозирование устойчивости комплексов при замене растворителя, что требуется для практических целей разделения химических форм; оценка и прогнозирование констант устойчивости при переходе от одного катиона к другому, поскольку такие расчеты методами молекулярной динамики трудоемки.

В продолжение предыдущих работ [8–13] здесь сообщаются результаты компьютерного анализа термодинамических констант комплексообразования криптанда [222] (рис. 1) с катионами щелочных металлов (криптаты M[222]⁺, где M = Li, Na, K, Rb, Cs) в неводных растворителях с целью



Рис. 1. Криптанд [222] – (4,7,13,16,21,24-гексаокса-1,2,10-диазабицикло[8.8.8]гексакозан.

построения разведочных, регрессионных и нейросетевых моделей влияния свойств растворителей и катионов на устойчивость криптатов катионов и прогнозирования констант комплексообразования в еще не исследованных средах.

Для проведения компьютерного моделирования использованы литературные данные по константам устойчивости комплексов M[222]⁺ из обзора И. Маркуса [14].

Мерой устойчивости комплексов криптанда [222] (L) с катионами является термодинамическая константа устойчивости $K = [LM^+]\gamma_{IM^+}/$ [L]ү_L[M⁺]ү_{M+}, отвечающая простейшей схеме комплексообразования: $L_s + M_s^+ = LM_s^+$, где [L] и γ_L , $[M^+]$ и γ_{M^+} , $[LM^+]$ и γ_{LM^+} – равновесные концентрации и коэффициенты активности свободного лиганда (L), катиона и комплекса соответственно; s – растворитель. Заряд ионов, участвующих в равновесии комплексообразования, одинаков и не изменяется (+1), концентрационная константа устойчивости практически не зависит от ионной силы раствора при концентрациях < 0.01 моль дм⁻³, поэтому приравнивается термодинамической. Предполагается, что катионы M⁺_s и M[222]⁺_s не образуют ионные ассоциаты с анионами больших размеров(BF_4^- , ClO_4^- или $CF3SO_3^-$).

Значения констант устойчивости криптатов катионов, полученные разными авторами, обычно были в пределах \pm 0.2 лог. ед., для 3 < lgK < 10. Автором [14], отмечены выбросы из общей выборки констант устойчивости криптатов: заниженные значения для lgK Cs[222]⁺ в диметилсульфоксиде, завышенные значения lgK для Na[222]⁺ и Cs[222]⁺ и заниженные значения lgK для K[222]⁺ комплексов в ацетонитриле.

В криптанде [222] два атома азота третичного амина соединены тремя цепочками –

 $-C_2H_4OC_2H_4OC_2H_4-$, образующими клетку с десольватированным катионом металла, удерживаемым восьмью электронодонорными атомами – шестью атомами кислорода и двумя атомами азота. Известно, что криптанд [222] существует в трех конформациях: экзо-экзо, экзо-эндо и эндо-эндо, в зависимости от положения неподеленных электронных пар на третичных атомах азота, вне (экзо) или внутри (эндо) полости [14]. Поэтому образование комплексов катионов с криптандом [222] сопровождается конформационной предорганизацией последнего.

Для описания свойств растворителей использованы физические константы: ε – относительная диэлектрическая проницаемость [15]; $\Delta_v H$ – энтальпия испарения, кДж/моль [15]; δ^2 – плотность энергии когезии [15], Дж/см³; D_S – диаметр молекулы растворителя, нм [15]; V_{in} – внутренний объем одного моля растворителя, см³/моль [15]. Для количественной оценки донорной и акцепторной эффективности растворителей использованы спектроскопические эмпирические параметры полярности Камлета–Тафта β [15] и Димрота–Райхардта E_T [15]. Физические свойства катионов представлены в работе радиусом катиона r_M , нм [16] и энергией ионизации атомов щелочных металлов U_1 , эВ [17, 18].

Компьютерное моделирование констант устойчивости криптатов M[222]⁺ проведено в средах STATISTICA 12 и SPSS 23 на платформе Windows 10 для комплексов состава 1:1 криптанда [222] с катионами щелочных металлов в воде (W) и органических растворителях (метаноле, этаноле, 1-пропаноле, ацетонитриле, бензонитриле, ацетоне, N,N-диметилформамиде, N-метилпирролидоне, нитробензоле, нитрометане, 1,2-дихлорэтане, пропиленкарбонате) при 298.15 К.

Поставленная цель достигнута путем решения следующих задач: (1) первичный анализ данных, вычисление описательных статистик, проверка нормальности распределения; (2) факторный анализ – построение корреляционных матриц, выделение латентных факторов; (3) кластерный анализ – алгоритм древовидной кластеризации, итерационный алгоритм *k*-средних; (4) дискриминантный анализ Фишера – построение линейных классификационных функций; (5) канонический дискриминантный анализ – построение канони-

КОМПЬЮТЕРНЫЙ АНАЛИЗ УСТОЙЧИВОСТИ КРИПТАТОВ

Покоротони	Количество	Спотиоо	Минимальное	Максимальное	Стандартное	Стандартная
Показатель	значений	Среднее	значение	значение	отклонение	ошибка
lgK	64	7.3	1.0	13.6	3.4	0.42
r _M	5	0.1	0.1	0.2	0.0	0.00
3	13	35.7	10.4	78.4	18.1	2.27
$D_{\rm S}$	13	0.5	0.3	0.6	0.1	0.01
V_{in}	13	54.6	16.7	87.1	19.2	2.40
β	13	0.5	0.1	0.9	0.3	0.03
E_{T}	13	0.5	0.3	1.0	0.2	0.02
δ^2	13	724.5	400.0	2294.4	474.6	59.33
$\Delta_{\rm v} H$	13	44.8	31.0	65.3	9.7	1.22
U_1	5	4.6	3.9	5.4	0.6	0.07

Таблица 1. Описательная статистика показателей комплексообразования, отобранных для разведочного анализа

ческих линейных дискриминантных функций; (6) деревья классификации – построение дендрограммы и правила кластеризации устойчивости криптатов; (7) регрессионный анализ зависимости устойчивости криптатов от свойств растворителей и катионов; (8) нейросетевой анализ – нейросетевые классификатор, нейросетевой аппроксиматор; (9) аппроксимирующие и прогностические возможности регрессионных и нейросетевых моделей.

Первичный анализ данных. В табл. 1 приведены количественные параметры описательной статистики [19] отобранных для анализа показателей. Распределение данных можно считать симметричным, если среднее квадратическое отклонение (стандартное отклонение) данных меньше половины среднего арифметического. Проверка гипотезы нормального распределения анализируемых данных (табл. 2) выполнена по критериям Шапиро–Уилка (8 < n < 50) и Колмогорова–Смирнова (n > 50) [20].

В основу компьютерного анализа данных положены математические приемы, статистические методы и практические рекомендации, изложенные в [21–24].

Факторный анализ. Задача анализа состояла в изучении структуры взаимосвязей признаков (свойств системы в метрической шкале), уменьшении их исходного количества путем перехода к новым переменным – факторам и отборе ортогональных дескрипторов. Фактор при этом интерпретируется как причина совместной изменчивости нескольких исходных переменных. В один фактор объединяются переменные, сильно коррелирующие между собой. Поэтому основное назначение факторного анализа – анализ корреляций множества переменных, не разделяемых на независимые и зависимые.

В ходе проведения факторного анализа были рассчитаны: а) критерий КМО – мера адекватности выборки Кайзера–Мейера–Олкина [19] – показатель, используемый для оценки применимости факторного анализа. Значения от 0.5 до 1 свидетельствуют об адекватности факторного анализа, значения меньше 0.5 указывают на то, что факторный анализ неприменим к выборке; б) критерий сферичности Бартлетта [19] – показатель, который позволяет проверить, отличаются ли корреляции от 0. Если коэффициент корреляции близок к

Таблица 2. Расчетные и табличные (критические) значения критериев проверки гипотезы нормальности распределения переменных^а

Переменная, (n)	Критерий Шапиро–Уилка, $W_{ m pac4} \left(W_{ m табл} ight)$
lgK (64)	б
ε(13)	0.868 (0.874)
$D_{\rm S}(13)$	0.939 (0.874)
$V_{in}(13)$	0.955 (0.874)
β(13)	0.910 (0.874)
$E_{\rm T}(13)$	0.824 (0.874)
δ ² (13)	0.517 (0.874)
$\Delta_{\rm v} H(13)$	0.933 (0.874)

^а n -объем выборки, p -уровень значимости. Если табличное значение $W_{\text{табл}}$ меньше расчетного значения $W_{\text{расч}}$, а $D_{\text{табл}} > D_{\text{расч}}$, то распределение считается соответствующим нормальному на уровне значимости p 0.05.

⁶ Критерий Колмогорова–Смирнова, $D_{\text{расч}}(D_{\text{табл}})$ 0.091 (0.166).

Переменная	lgK	r _M	3	$D_{\rm S}$	V _{in}	β	E _T	δ^2	$\Delta_{\rm v} H$	U_1
lgK	1.00	0.03	-0.36	0.22	0.23	-0.46	-0.35	-0.41	-0.11	-0.02
r _M	0.03	1.00	0.00	0.01	0.00	0.02	-0.02	-0.01	0.01	-0.99
3	-0.36	0.00	1.00	-0.39	-0.38	0.00	0.55	0.70	0.44	-0.00
$D_{\rm S}$	0.22	0.01	-0.39	1.00	0.99	0.13	-0.79	-0.74	0.59	-0.01
$V_{\rm in}$	0.23	0.00	-0.38	0.99	1.00	0.06	-0.80	-0.68	0.57	-0.00
β	-0.46	0.02	0.00	0.13	0.06	1.00	0.24	0.05	0.29	-0.01
E_{T}	-0.35	-0.02	0.55	-0.79	-0.80	0.24	1.00	0.84	-0.10	0.01
δ^2	-0.41	-0.01	0.70	-0.74	-0.68	0.05	0.84	1.00	-0.06	0.01
$\Delta_{\rm v} H$	-0.11	0.01	0.44	0.59	0.57	0.29	-0.10	-0.06	1.00	-0.01
U_1	-0.02	-0.99	-0.00	-0.01	-0.00	-0.01	0.01	0.01	-0.01	1.00

Таблица 3. Корреляционная матрица переменных

Таблица 4. Матрица компонентных нагрузок (факторная структура) до вращения факторов

	Факторные нагрузки до вращения (<i>a_{ik}</i>) Извлечение факторов методом главных компонент						
Переменная (своиство)	Фактор 1	Фактор 2	Фактор 3	Фактор 4			
lgK	-0.440	0.225	-0.489	-0.437			
r _M	-0.023	-0.889	-0.452	0.002			
3	0.619	-0.251	0.455	-0.528			
D_{S}	-0.927	-0.156	0.327	-0.036			
V_{in}	-0.915	-0.137	0.306	-0.082			
β	0.067	-0.297	0.541	0.689			
E_{T}	0.919	-0.068	0.119	0.041			
δ^2	0.900	-0.096	0.159	-0.183			
$\Delta_{ m v} H$	-0.289	-0.394	0.769	-0.367			
U_1	0.022	0.889	0.452	-0.004			
Собственное значение ^а	4.018	1.993	1.979	1.122			
Доля дисперсии	0.402	0.199	0.198	0.112			

^а Сумма квадратов факторных нагрузок (a_{ik}^2) .

нулю, то выбранная переменная не взаимосвязана с другими. Уровень значимости р меньше 0.05 указывает, на то что проведение факторного анализа приемлемо; в) корреляционная матрица [19] – матрица, содержащая все возможные коэффициенты парных корреляций между анализируемыми переменными (свойствами) табл. 3. Рассчитанная мера выборочной адекватности Кайзера-Мейера-Олкина равна 0.520; значения критерия сферичности Бартлетта: Хи-квадрат (приближенный) -977.0 для числа степеней свободы 45, уровень значимости, р 0.000. Величина КМО показывает приемлемую адекватность выборки для факторного анализа КМО 0.520 > 0.5. Критерий Бартлетта p < 0.05, что свидетельствует о целесообразности факторного анализа в силу наличия достаточной коррелированности переменных [24].

Матрица интеркорреляций исходных данных (табл. 3) обработана с использованием анализа главных компонент [21, 22]. Основной принцип выделения латентных факторов методом главных компонент - представление двух или более зависимых переменных одним фактором. В основе анализа главных компонент лежит математический метод нахождения собственных значений и собственных векторов корреляционной матрицы. Собственные значения λ – дисперсии (изменчивости), выделяемые факторами. Название связано с алгебраическим способом вычисления λ при решении матрично-векторного уравнения $AV = \lambda V$ [25], где А – линейный оператор в матричной форме (матрица корреляций), V – собственный вектор линейного преобразования А, λ – собственное значение (число) линейного оператора А, λV – колли-

	1	,				
Номер переменной	Переменная	Фактор 1	Фактор 2	Фактор 3	Фактор 4	$R^{2 a}$
1	lgK	0.194	0.245	0.484	0.675	0.423
2	r _M	0.001	0.790	0.995	0.995	0.979
3	3	0.384	0.446	0.654	0.933	0.969
4	$D_{\rm S}$	0.858	0.883	0.990	0.991	0.996
5	V _{in}	0.838	0.857	0.950	0.957	0.988
6	β	0.005	0.092	0.385	0.860	0.617
7	E_{T}	0.844	0.849	0.863	0.865	0.977
8	δ^2	0.811	0.820	0.845	0.879	0.917
9	$\Delta_{\rm v} H$	0.084	0.239	0.829	0.964	0.986
10	U_1	0.000	0.790	0.995	0.995	0.979

Таблица 5. Общности переменны a_{ik}^2 (свойств системы)

^а *R*² – коэффициент множественной детерминации.

неарный вектор. Результатом решения уравнения является матрица компонентных нагрузок (табл. 4).

Различия в методах факторного анализа определяются тем, как решается проблема общностей. Единичная дисперсия каждой переменной представлена в факторном анализе как сумма ее общности и характерности [21, 22].

$$1 = h_i^2 + e_i^2$$
.

Здесь h^2 – общность переменной с номером *i* (от 1 до 10) для фактора *k* (от 1 до 4) табл. 5; e^2 – ее характерность.

Общность – это часть дисперсии переменной, обусловленная действием общих факторов, иначе говоря общность является квадратом множественной корреляции переменной как зависимой, использующей факторы как предикторы.

Общность переменной *i* равна сумме квадратов ее нагрузок (табл. 4) по общим факторам (по строке факторных нагрузок) [21, 22]:

$$h_i^2 = \sum_{k=1}^4 a_{ik}^2.$$

Характерность – часть ее дисперсии, обусловленная спецификой данной переменной и ошибками измерения (разность полной единичной дисперсии переменной и ее общности).

Любой элемент факторной структуры – факторная нагрузка переменной (табл. 4), возведенная в квадрат (табл. 5) – приобретает смысл доли дисперсии переменной, обусловленной данным фактором [19]. Суммирование этих долей по строке дает общность – долю дисперсии (изменчивости)

ЖУРНАЛ ОБЩЕЙ ХИМИИ том 91 № 3 2021

переменной, обусловленную влиянием четырех общих факторов. Суммирование долей дисперсии всех переменных по одному фактору дает суммарную дисперсию всех переменных, обусловленную действием этого фактора, что равно количеству переменных (10).

Факторная структура до вращения не интерпретируется, однако содержит важную информацию – суммарную долю дисперсии (информативность) факторов и значения общностей переменных (свойств системы). Суммарная доля дисперсии – показатель того, насколько полно выделяемые факторы могут представить данный набор свойств системы и наоборот, набор свойств – выделяемые факторы. Общность переменной (строки табл. 5) – показатель влияния переменной (свойства) на факторную структуру [21, 22].

Сумма квадратов всех элементов факторной структуры (факторных нагрузок) – равна сумме всех общностей и суммарной дисперсии всех переменных, обусловленной общими факторами. Эта величина, деленная на количество переменных, известна как полнота факторизации V [21, 22]:

$$V = \sum_{k=1}^{M} V_{k} = \frac{1}{P} \sum_{k=1}^{M} \lambda_{k} = \frac{1}{P} \sum_{k=1}^{M} h_{i}^{2},$$

где V_k – мощность фактора с номером k; λ_k – собственное число фактора с номером k; h_i^2 – общность переменной i; M = 4 – число факторов; P = 10 – число переменных (свойств).

Для упрощения интерпретации выделенных факторов в работе использован ортогональный ме-

БОНДАРЕВ

	Начальные собственные			Начал	Начальные собственные			Собственные значения главных		
	значения выделенных факторов			значения главных факторов до			факторов после врашения			
	до вращения))		вращения		факторов после вращения			
Компонент	Собственное значение, λ	% объясненной дисперсии (изменчивости)	% совокупного собственного значения	Собственное значение, λ	% объясненной дисперсии (изменчивости)	% совокупного собственного значения	Собственное значение, λ	% объясненной дисперсии (изменчивости)	% совокупного собственного значения	
1	4.018	40.184	40.184	4.018	40.184	40.184	3.944	39.442	39.442	
2	1.993	19.928	60.113	1.993	19.928	60.113	1.991	19.906	59.348	
3	1.979	19.789	79.902	1.979	19.789	79.902	1.640	16.401	75.749	
4	1.122	11.216	91.118	1.122	11.216	91.118	1.537	15.369	91.118	
5	0.545	5.453	96.570							
6	0.200	2.001	98.571							
7	0.120	1.205	99.776							
8	0.011	0.105	99.882							
9	0.009	0.091	99.973							
10	0.003	0.027	100.0							

Таблица 6. Объясненная совокупная дисперсия (изменчивость)

тод вращения (метод варимакс) [21, 22]), минимизирующий число переменных с высокими нагрузками на каждый фактор. Такое вращение факторов ведет к максимизации дисперсии (изменчивости) «новой» переменной (фактора) и минимизации разброса переменных вокруг нее. Факторы последовательно выделяются один за другим. Каждый последующий фактор определяется так, чтобы максимизировать изменчивость (варимакс), оставшуюся от выделения предыдущих факторов. Поэтому факторы оказываются независимыми друг от друга – некоррелированными (ортогональными).

При повторных итерациях выделяются факторы с все меньшей и меньшей дисперсией (табл. 4). Итерационная процедура начиналась с матрицы, в которой дисперсия (изменчивость) каждой переменной равна 1. Поэтому общая дисперсия равна числу переменных – 10, т. е. наибольшей изменчивости, которая может быть выделена. Изменчивость, объясненная последовательно выделяемыми факторами до и после вращения, представлена в табл. 6.

Наличие информации о том, сколько дисперсии (изменчивости) выделил каждый фактор (табл. 4)

позволило оставить 4 фактора (четыре главные компоненты) на основе критерия Х. Кайзера [26] и графического метода Р. Кэттелля [27] – критерия каменистой осыпи. По критерию Кайзера отбираются факторы с собственными значениями больше 1. Согласно Кэттеллю, на графике зависимости собственных значений от числа факторов находится точка, где убывание собственных значений слева направо замедляется.

Качество факторного анализа тем выше, чем выше полнота факторизации. Построенная факторная модель сохраняет 91.12% (табл. 4, 6) исходной информации, при этом число факторов сокращается в два с половиной раза с 10 до 4.

Результат варимакс-вращения главных факторов представлен в табл. 7. Как отмечено ранее, строки таблицы содержат факторные нагрузки переменных (10 свойств изучаемой системы) по четырем факторам (столбцам). Факторные нагрузки в этом случае, являющиеся аналогом коэффициента корреляции, изменяются от –1 до +1 и показывают степень взаимосвязи соответствующих переменных и факторов – чем больше абсолютная величина факторной нагрузки, тем сильнее связь

Ποτοικοιμος (οροχοπρο)	Факторные нагрузки (<i>a_{ik}</i>)							
Переменная (своиство)	Фактор 1	Фактор 2	Фактор 3	Фактор 4				
lgK	0.306	0.029	-0.210	-0.732				
r _M	0.005	0.997	0.002	0.000				
3	-0.477	0.002	0.840	-0.001				
$D_{\rm S}$	0.986	0.007	0.123	0.064				
V _{in}	0.969	-0.001	0.133	0.014				
β	0.073	0.018	0.040	0.923				
E_{T}	-0.862	-0.010	0.248	0.246				
δ^2	-0.831	-0.004	0.422	0.100				
$\Delta_{\rm v} H$	0.486	0.004	0.827	0.207				
U_1	-0.004	-0.997	-0.001	-0.002				
Собственноезначение, λ	3.906	1.991	1.708	1.507				
Доля дисперсии	0.391	0.199	0.171	0.151				

Таблица 7. Факторные нагрузки после варимакс-вращения

переменной с фактором, тем больше данная переменная обусловлена действием соответствующего фактора [21, 22].

Поскольку по Фактору 1 максимальные нагрузки имеют переменные $D_{\rm S}$, $V_{\rm in}$, $E_{\rm T}$, δ^2 , то Фактору 1 (новой переменной) может быть присвоено название «свойства растворителя 1». Фактору 2 можно присвоить название «свойства катиона» ($r_{\rm M}$ и U_1). Аналогично Фактор 3 можно назвать «свойства растворителя 2» – ε и Δ_vH. Фактор 4 коррелирует со свойствами равновесия комплексообразования и растворителя – $\lg K$ и β . Нетрудно заметить, что переменные, определяющие фактор, сильнее связаны друг с другом, чем с другими переменными (табл. 3). Таким образом, за взаимосвязью десяти исходных показателей исследуемого процесса образования криптатов катионов в разных средах при помощи факторного анализа обнаруживается действие четырех новых латентных переменных (факторов), объединяющих переменные (свойства системы) в группы по степени влияния на факторы.

На заключительном этапе факторного анализа, вместо вычисления значений факторов, выбраны переменные-заменители (surrogate variables), характеризуемые большими нагрузками (высокими коэффициентами корреляции) на каждый ортогональный фактор, для использования их в последующем анализе.

Перебор возможных комбинаций ортогональных дескрипторов показал, что оптимальными и наиболее информативными с точки зрения химической природы (химизма) исследуемой зависимости устойчивости криптатов M[222]⁺ от свойств среды (растворителей различной химической природы) и реагентов (катионов щелочных металлов) являются эмпирические параметры: из Фактора 1 – $E_{\rm T}$ (-0.862), из Фактора 2 – U_1 (-0.997), из Фактора 3 – ε (0.840), из Фактора 4 – β (0.923) (табл. 7).

Результаты факторного анализа были положены в основу проведения кластерного, дискриминантного, канонического, построение дерева классификации, регрессионного и нейросетевого анализа влияния свойств растворителя и катиона на константу комплексообразования криптанда [222] с катионами щелочных металлов.

Кластерный анализ. На языке математики задача кластерного анализа заключается в том, чтобы на основании данных, содержащихся во множестве X, разбить множество объектов $X_i \in X$ на m (m - целое) кластеров (подмножеств) $Q_1, Q_2, ..., Q_m$ так, чтобы каждый объект X_j принадлежал одному и только одному подмножеству разбиения (кластеру Q_i) и чтобы объекты, принадлежащие одному и тому же кластеру, были сходными, а объекты, принадлежащие разным кластерам – разнородными [21, 22].

Кластер имеет следующие математические характеристики [21, 22]: центр, радиус, среднеквадратическое отклонение, размер кластера. Центр кластера – это среднее геометрическое место точек в пространстве переменных. Радиус кластера – максимальное расстояние точек от центра кластера. Кластеры могут быть перекрывающимися, если они содержат спорные объекты. Размер кластера определяется либо по радиусу кластера, либо по среднеквадратичному отклонению объектов для этого кластера. Объект относится к кластеру, если расстояние от объекта до центра кластера меньше радиуса кластера. Если это условие выполняется для двух и более кластеров, объект является спорным.

Применительно к рассматриваемому равновесию комплексообразования, множество X – это перечень из n = 64 наблюдений констант устойчивости криптатов катионов M[222]⁺ (объектов K_1 , $K_2, K_3, ..., K_n$) в разных растворителях, выбранных для кластерного анализа. Каждое из этих наблюдений охарактеризовано набором химических показателей (5 свойств –признаков), выраженных в числовой форме: величина константы устойчивости и связанные с ней свойства растворителей – ε , $E_{\rm T}$, β и катионов – U_1 . Тогда X_1 (вектор измерений) представляет собой набор указанных характеристик для первого наблюдения: $X_1 = (x_{1,1}, x_{1,2}, x_{1,3}, x_{1,4}, x_{1,5}), X_2$ – для второго, X_3 – для третьего, и т. д.

Решением задачи кластерного анализа является разбиение множества элементов матрицы признаков размером 64×5 на *m* групп (*m* кластеров) – подмножеств, удовлетворяющих критерию оптимальности:

 каждая константа комплексообразования (объект) должна принадлежать одному и только одному подмножеству разбиения (кластеру);

– константы комплексообразования, принадлежащие одному и тому же кластеру, должны быть сходными – количественно характеризовать равновесие комплексообразования $M_s^+ + [222]_s = M[222]_s^+$ в одних и тех же растворителях (растворителе);

 константы устойчивости криптатов, принадлежащие разным кластерам, должны быть разнородными – содержать разные наборы как констант устойчивости криптатов, так и растворителей.

Константы устойчивости криптатов, подлежащие кластеризации, представляются точками в *p*-мерном пространстве признаков. Тогда сходство между объектами определяется через понятие расстояния между точками, чем меньше расстояние между объектами, тем они более схожи [21, 22]. В качестве меры сходства констант устойчивости криптатов использована евклидова метрика [22, 23]. Евклидово расстояние $d(X_i, X_j)$ – геометрическое расстояние между парами векторов X_i и X_j (константами устойчивости) в *p*-мерном пространстве признаков (свойств растворителей и катионов (x_{ki} и x_{kj}), по которым сравниваются константы устойчивости. Евклидово расстояние равно квадратному корню из суммы квадратов разностей значений для каждой переменной (свойства) [19]:

$$d(X_i, X_j) = \left[\sum_{k=1}^n (x_{ki} - x_{kj})^2\right]^{\frac{1}{2}},$$

Перед проведением кластерного анализа констант устойчивости комплексов M[222]⁺ была выполнена стандартизация данных [19, 23]. При этом шкала измерения каждой переменной изменяется таким образом, чтобы среднее равнялось нулю, а стандартное отклонение – единице (*z* преобразование):

$$z = (x - \overline{x}) / \sigma_{z}$$

где \bar{x} и σ – среднее и среднеквадратическое отклонение переменной *x* соответственно.

Кластеризация констант устойчивости криптатов по свойствам растворителей и катионов проведена двумя методами: агломеративным – метод Варда и итеративным – метод *k*-средних [21].

Агломеративная кластеризация начинается с размещения каждой константы устойчивости (объекта) в отдельном кластере. Затем кластеры объединяются, группируя константы устойчивости каждый раз во все более и более крупные кластеры. Этот процесс продолжается до тех пор, пока все константы устойчивости (объекты) не станут набором одного единственного кластера рис. 2. Наблюдаемые (экспериментальные) константы устойчивости обозначены как С_*i*, где *i* – номер константы комплексообразования.

В качестве целевой функции, представляющей собой функционал, выражающий уровни желательности различных разбиений и группировок, в методе Варда применяется внутригрупповая сумма квадратов отклонений, вычисляемая как сумма квадратов расстояний между каждой точкой (константой устойчивости криптата) и средней по кластеру, содержащему эту константу [21]:

$$W = \sum_{j=1}^{n} (x_j - \overline{x})^2 = \sum_{j=1}^{n} x_j^2 - \frac{1}{n} \left(\sum_{j=1}^{n} x_j \right)^2,$$

где *x_j* – свойства растворителей и катионов, связанные с *j*-ой константой устойчивости криптата.

В качестве расстояния dis(X,Y) между кластерами X и Y берется прирост суммы квадратов расстояний объектов (констант устойчивости) до центров кластеров, получаемый в результате их объединения [21, 22]:

$$dis(X,Y) = \frac{n_x n_y}{n_x + n_y} (\overline{X} + \overline{Y})^T (\overline{X} + \overline{Y}),$$

где X, Y – радиусы-векторы центров кластеров, n_x , n_y – число элементов в них, верхний индекс T означает транспонирование. Метод Варда [21, 22] минимизирует сумму квадратов отклонений для любых двух (гипотетических) кластеров, которые могут быть сформированы. На каждом шаге объединяются такие два кластера, которые приводят к минимальному увеличению целевой функции, т. е. внутригрупповой суммы квадратов отклонений.

Дендрограмма (рис. 2) показывает, что в результате кластеризации константы устойчивости коронатов M[222]⁺ группируются в два, три или четыре явно выраженных кластера в зависимости от расстояния объединения.

Важно отметить, если число кластеров определено, то можно получить прогнозную информацию о принадлежности константы устойчивости к определенному классу (группе) по свойствам растворителей и катионов.

Метод *k*-средних. Начальные разбиения на кластеры, требующие детального распределения данных о константах устойчивости по группам, задавались не случайным образом, а на основе решения, полученного иерархической кластеризацией [21] методом Варда – 2, 3 или 4 кластера (рис. 2). Итерации по принципу *k*-средних начинались последовательно с двух, трех или четырех выбранных кластеров, а затем изменялась принадлежность объектов к ним, чтобы, во-первых – минимизировать изменчивость внутри кластеров и, во-вторых – максимизировать изменчивости выступает сумма квадратов (Sum Squeres) отклонений от среднего:



Рис. 2. Дендрограмма кластеризации констант устойчивости криптатов катионов по методу Варда в пакете STATISTICA 12.

 $SS = \sum (x_i - \overline{x})^2$.

Анализ результатов метода *k*-средних показал, что в наибольшей мере критерию оптимальности отвечает разбиение множества Х на четыре кластера: 1 кластер – содержит 29 констант устойчивости криптатов M[222]⁺ (M = Li, Na, K, Rb, Cs) в протолитических (MeOH, EtOH, PrOH) и апротонных (N-метилпирролидон, ДМСО, ДМФА) растворителях; 2 кластер – содержит 5 констант устойчивости коронатов M[222]⁺ (M = Li, Na, K, Rb, Cs) в воде; 3 кластер - содержит 12 констант устойчивости коронатов Li[222]⁺ и Na[222]⁺ в апротонных растворителях: ацетоне, пропиленкарбонате, нитрометане, ацетонитриле, бензонитриле, 1,2-дихлорэтане; 4 кластер – содержит 18 констант устойчивости коронатов К[222]⁺, Rb[222]⁺ и Cs[222]⁺ в тех же апротонных растворителях: ацетоне, пропиленкарбонате, нитрометане, ацетонитриле, бензонитриле, 1,2-дихлорэтане.

В табл. 8 приведены значения межгрупповых SS_B и внутригрупповых SS_W сумм квадратов отклонений от среднего для каждой переменной. Чем меньше SS_W и больше значение SS_B , тем лучше переменная характеризует принадлежность объектов к кластеру и тем качественнее кластеризация. SS_W – сумма квадратов отклонений значений каждого из предикторов (свойства растворителей и катионов) от группового среднего значения предиктора внутри группы (кластера) – мера внутригрупповой из-

БОНДАРЕВ

1						
Переменная	SSB	df_B	SS_W	df_W	<i>F</i> (3, 60)	р
lgK	20.51	3	42.49	60	9.65	0.000
3	29.98	3	33.02	60	18.15	0.000
β	48.22	3	14.78	60	65.23	0.000
E_{T}	41.86	3	21.14	60	39.62	0.000
U_1	27.61	3	35.39	60	15.60	0.000

Таблица 8. Результаты дисперсионного анализа стандартизированных показателей комплексообразования методом *k*-средних

Габлица 9. Центры четырех кластеров констант устойчивости криптатов катионов^а

Кластер	Cluster 1	Cluster 2	Cluster 3	Cluster 4
Cluster 1	0.00	2.84	1.23	1.02
Cluster 2	1.69	0.00	4.22	4.03
Cluster 3	1.11	2.05	0.00	0.77
Cluster 4	1.01	2.01	0.88	0.00

^а Евклидовы расстояния (ниже диагонали) и квадраты евклидовых расстояний (выше диагонали).

менчивости:

где σ_{SSW}^2 – внутригрупповая дисперсия; SS_B – ме- $\sigma_{SSW}^2 = SS_W / (n-1)$,

жгрупповая сумма квадратов отклонений средних значений предикторов в каждой из групп от суммарного среднего значения предикторов по всем группам – мера межгрупповой изменчивости: $\sigma_{SSB}^2 = SS_B/(n-1)$, где σ_{SSB}^2 – межгрупповая дисперсия; значение критерия Фишера $F = MS_B/MS_W$, где $MS_B = SS_B/df_B$, $MS_W = SS_W/df_W$; MS_W и MS_B – средние значения квадратов отклонений внутри групп и между ними; $df_W = (n - m - 1)$ и $df_B = (m - 1)$ – соответствующие степени свободы (m – число групп, n – количество наблюдений в каждой из групп); F(3, 60) – наблюдаемый критерий Фишера. $[F_{\kappa p}(3, 60, p \ 0.05) = 2.76]$; p – наблюдаемый уровень значимости [21–23].

По статистическим показателям, полученным в результате дисперсионного анализа (табл. 8), кластеры являются различимыми, так как для всех переменных $F_{\text{набл}}(3, 60) > F_{\text{кр}}(3, 60)$, а p < 0. Однако близкие значения центров второго и четвертого кластеров (табл. 9), а также значения межгрупповых SS_B , которые меньше внутригрупповых SS_W для свойств ε и U_1 (табл. 8), свидетельствуют о том, что для подтверждения результатов методов Варда и *k*-средних, необходимо другими методами предоставить убедительные доказательства правильности разделения констант устойчивости на четыре группы.

С этой целью проведены дискриминантный, канонический, нейросетевой анализы и построено дерево классификации.

Множественный дискриминантный анализ. Дискриминантный анализ используется для изучения различий между несколькими группами по определенному набору дискриминантных переменных. Математические дефиниции и допущения дискриминантного анализа [21]: g – число классов (кластеров); р – число дискриминантных переменных; n_i – число объектов (наблюдений) класса *i*; *n* – общее число объектов всех классов. В модели дискриминантного анализа должно быть: (а) два или более классов – $g \ge 2$; (б) по крайней мере наличие двух объекта в каждом классе $n_i \ge 2$; (в) любое число дискриминантных переменных при условии, что оно не превосходит общее число объектов за вычетом двух -0 ;(г) измерение дискриминантных переменных по интервальной шкале; (д) линейная независимость дискриминантных переменных; (е) приблизительное равенство ковариационных матриц для каждого класса; (ж) многомерная нормальность закона распределения.

Математическая постановка задачи дискриминантного анализа состояла в следующем [21, 22]. Имеется *n* объектов с *m* характеристиками. В результате измерений каждый объект характеризует-

0	Группир прибл	ующая переменна иженное значение	я: 4 кластера констан 2 F _{набл} (28, 151) 32.119	т устойчивост , <i>p</i> < 0.000; <i>F</i> _к	ти криптатов; А-Уил _p (28, 151) 1.8, <i>F</i> _{кр} (3, 5	ікса 0.035; 57) 2.76
Своиство	Л Уилкса	частная Л Уилкса	<i>F</i> _{исключить} (3, 57)	<i>р</i> -уровень	толерантность,1- <i>R</i> ²	R^2
3	0.047	0.750	6.335	0.001	0.970	0.030
β	0.140	0.249	57.157	0.000	0.977	0.023
E_{T}	0.068	0.516	17.857	0.000	0.983	0.017
U_1	0.062	0.561	14.876	0.000	0.998	0.002

Таблица 10. Достоверность различения четырех групп констант устойчивости криптатов М[222]⁺ по каждой переменной

ся вектором $X_1, X_2, ..., X_m, m > 1$. Задача состоит в том, чтобы по результатам измерений отнести объект к одной из нескольких групп (классов) G_1 , $G_2, ..., G_k, k \ge 2$, т. е. нужно построить решающее правило, позволяющее по результатам измерений параметров объекта указать группу, к которой он принадлежит. Число групп заранее известно, также известно, что объект заведомо принадлежит к определенной группе.

Применительно к решаемой химической задаче цель анализа состояла в том, чтобы на основе известных свойств растворителей и катионов классифицировать константы устойчивости коронатов катионов щелочных металлов M[222]⁺, иначе говоря, оптимальным способом отнести константы к одной из четырех групп (классов, кластеров), выявленных методами кластерного анализа.

В табл. 10 приведены итоги дискриминантного анализа. Достаточно малое значение общей Λ -Уилкса = 0.035; приближенное значение общего критерия Фишера $F_{\text{набл}}(28, 151) = 32.119$ и p < 0.000 свидетельствуют об успешности проведенной классификации методом дискриминантного анализа.

А-Статистика Уилкса (лямбда Уилкса) – это мера различий между 4 классами констант устойчивости по четырем дискриминантным переменным: ε , β , $E_{\rm T}$, U_1 . Существует несколько способов ее вычисления, один из них – расчет по формуле [19]:

где *k* – число уже вычисленных функций; символ

$$\Lambda = \prod_{i=k+1}^{g} \frac{1}{1+\lambda_i}$$

П означает, что для получения окончательного результата необходимо перемножить все члены; λ_i –

ЖУРНАЛ ОБЩЕЙ ХИМИИ том 91 № 3 2021

собственные значения функции. А-статистика Уилкса учитывает, как различия между классами, так и когезивность или однородность каждого класса. Под когезивностью понимается степень скопления констант устойчивости (объектов) вокруг центроида их класса [19].

Величины Л, близкие к нулю, говорят о высоком различении, т. е. центроиды классов хорошо разделены и сильно отличаются друг от друга по отношению к степени разброса констант устойчивости криптатов внутри классов. Увеличение Л до ее максимального значения, равного 1, приводит к постепенному ухудшению различения, так как центроиды групп совпадают (нет групповых различий).

Значение частной Λ -Уилкса равно отношению лямбда Уилкса после добавления соответствующей переменной к лямбде Уилкса до добавления этой переменной. Частная лямбда характеризует единичный вклад соответствующей переменной в разделительную силу модели. Чем больше частная лямбда Уилкса, тем больше вклад переменной в общую дискриминацию [21, 22]. Из табл. 10 видно, что переменная ε дает наибольший вклад, переменная U_1 – вторая по значению вклада, а переменная β вносит наименьший вклад в общую дискриминацию.

F-исключить – это значения *F*-критерия, связанные с соответствующей частной лямбда Уилкса [21, 22]. Значения *p*-уровень – это уровни значимости критериев *F*-исключить. Значения p < 0.05 подтверждают статистическую значимость критериев *F*-исключить и желательность переменных в дискриминантной модели.

	1 1 1 2	15	1 1	
Π	G_1	G_2	G_3	G_4
переменная	p 0.453	p 0.078	p 0.188	p 0.281
ε, b_{k1}	0.092	0.346	0.143	0.140
β, b_{k2}	47.745	27.513	17.056	17.488
E_{T}, b_{k3}	39.641	70.209	26.004	26.986
U_1, b_{k4}	22.656	22.647	26.553	20.783
b_{k0}	-82.717	-109.613	-81.695	-54.592

Таблица 11. Коэффициенты классифицирующих функций на основе дискриминантных переменных^а

^а *p* – апостериорная (послеопытная) вероятность, пропорциональная количеству констант устойчивости криптатов в каждой группе (кластере).

Толерантность определяется как $(1 - R^2)$, где R – это коэффициент множественной корреляции данной переменной со всеми другими переменными в модели. Толерантность является мерой избыточности переменной в модели [21, 22]. Чем меньше значение толерантности, тем избыточнее переменная в модели, т.е. переменная несет малую дополнительную информацию. Формулы для толерантности, статистик *F*-включения и *F*-исключения довольно сложны [21], поэтому не приводятся.

На этой стадии дискриминантного анализа можно предположить, что электрические свойства растворителя (ε) и энергия ионизации атомов щелочных металлов (U_1) являются главными переменными, которые позволяют провести дискриминацию между различными классами криптатов $M[222]^+$.

Как следует из табл. 10, позиции четырех групп констант устойчивости сильно различаются по выбранным переменным, поэтому имеет смысл найти дискриминантные функции (классифицирующие функции) для каждой группы.

Р. Фишер [28] первым предположил, что классификация должна проводиться с помощью линейной комбинации дискриминантных переменных (предикторов), которая максимизирует различия между классами, но минимизирует дисперсию внутри классов. Разработка его предложения приводит к определению особой линейной комбинации для каждого класса, которая называется «классифицирующая функция» [21], и имеет вид (табл. 11):

$$f_k = b_{k0} + b_{k1}X_1 + b_{k2}X_2 + \dots + b_{kp}X_p,$$

где f_k – значение функции для класса k, а b_{ki} – коэффициенты, которые необходимо определить, X_i – дискриминантные переменные: ε , β , E_T , U_1 (здесь p = 4 – число дискриминирующих переменных). Прогнозируемая по свойствам растворителя и катиона константа устойчивости криптата будет отнесена к классу с наибольшим значением *f*. Коэффициенты для классифицирующих функций определяются с помощью соотношения:

$$b_{ki} = (n_0 - g) \sum_{j=1}^p a_{ij} X_{jk},$$

где n_0 – общее количество констант устойчивости криптатов, иначе говоря наблюдений (64), в четырех группах g; b_{ki} – коэффициент для переменной *i* в выражении, соответствующему классу k; a_{ij} – элемент матрицы, обратной к внутригрупповой матрице сумм попарных произведений. Постоянный член рассчитывается по формуле:

$$b_{k0} = -0.5 \sum_{j=1}^{p} b_{kj} X_{jk}.$$

Процедуры классификации могут использовать не только дискриминантные переменные, но и канонические дискриминантные функции, полученные с использованием алгоритмов канонического корреляционного анализа [21, 22].

Канонический анализ позволяет проанализировать природу различий между группами (кластерами). Согласно геометрической интерпретации анализа, дискриминантные переменные [21] – это оси *p*-мерного евклидова пространства. Каждый объект (наблюдение) является точкой этого пространства с координатами, представляющими собой наблюдаемые значения каждой переменной. Если классы отличаются друг от друга по наблюдаемым переменным, их можно представить скоплением точек в некоторых областях рассматриваемого пространства. Для определения положения класса вычисляется его центроид. Центроид класса является воображаемой точкой, координаты ко-

Извлеченокорней	Критерий Хи-квадрат последовательности извлечения корней						
	λ	R	Λ	χ	ν	р	
0	3.952	0.893	0.035	197.805	12	0.000	
1	2.245	0.832	0.173	103.420	6	0.000	
2	0.779	0.662	0.562	33.971	2	0.000	

Таблица 12. Статистические показатели извлекаемых (ортогональных) дискриминантных функций (корней)

^а λ – собственное значение дискриминантной функции D, R – коэффициент канонической корреляции, Λ – значение статистики Λ Уилкса, χ² – значение статистики Хи-квадрат Пирсона, ν – число степеней свободы, p – уровень значимости соответствующего канонического корня.

торой есть средние значения переменных в данном классе [22].

В рассматриваемом случае константы устойчивости криптатов принадлежат 4-мерному пространству. Следовательно, четыре переменных – ε , β , $E_{\rm T}$, U_1 определяют координаты центроида для каждого из четырех классов.

Каноническая дискриминантная функция является линейной комбинацией дискриминантных переменных. Она имеет следующее математическое представление [21, 22]:

$$D_{km} = u_0 + u_1 X_{1km} + u_2 X_{2km} + \ldots + u_p X_{pkm},$$

где D_{km} – значение канонической дискриминантной функции для *m*-го объекта в группе k; X_{ikm} – значение дискриминантной переменной X_i для *m*-го объекта в группе k; u_i – коэффициенты дискриминантных функций. Коэффициенты u_i для первой функции выбираются таким образом, чтобы ее средние значения для различных классов как можно больше отличались друг от друга [19, 21]. Коэффициенты второй функции выбираются так же, т. е. соответствующие средние значения должны максимально отличаться по классам, при этом налагается дополнительное условие, чтобы значения второй функции не коррелировали со значениями первой. Аналогично третья функция должна быть ортогональной первой и второй и т. д. Максимальное число дискриминантных функций, которое можно получить описанным способом, равно числу классов без единицы или числу дискриминантных переменных, в зависимости от того, какая из этих величин меньшая [19, 22].

В табл. 12 представлены результаты канонического анализа с пошаговым критерием χ² для канонических корней (Root) – канонических линейных дискриминантных функций *D* [19, 21–23].

ЖУРНАЛ ОБЩЕЙ ХИМИИ том 91 № 3 2021

Собственное (характеристическое) значение для каждой дискриминантной функции λ [19, 22] – это отношение межгрупповой суммы квадратов отклонений SS_B к внутригрупповой сумме квадратов отклонений SS_W . Большие собственные значения свидетельствуют о высокой статистической значимости извлеченных дискриминантных корней (функций).

Мощность вклада функции оценивается по критерию Хи-квадрат. Значение *p* < 0.05 указывает на статистически значимую мощность извлеченных дискриминантных функций [19]. Чем больше теоретические числа, рассчитанные на основе нулевой гипотезы (отсутствие различий между кластерами), будут отличаться от фактических, тем сильнее критерий Хи - квадрат будет отличаться от 0 (Л Уилкса, наоборот, будет приближаться к 0), тем с большей вероятностью можно принять альтернативную статистическую гипотезу и говорить о статистической достоверности имеющихся различий в сравниваемых группах (кластерах) констант устойчивости криптатов. Величина χ^2 имеет Хи-квадрат распределение с (p-k)(g-k-1)степенями свободы [21].

$$\chi^2 = -\left\{n - \left[\frac{(p+g)}{2}\right] - 1\right\} \ln \Lambda_k,$$

где k — число извлеченных дискриминантных функций, равное (g — 1).

Первая строка дает критерий значимости для всех дискриминантных функций (корней). Вторая строка содержит значимость дискриминантных функций, оставшихся после удаления первой функции и т. д. Таким образом, данные, приведенные в табл. 12 позволяет оценить, сколько значимых дискриминантных функций нужно интерпретировать. Как следует из табл. 12, статистически значимыми являются три дискриминантные функции.

БОНДАРЕВ

	$D_{km} = u_0 + u_1 X_{1km} + u_2 X_{2km} + \dots + u_p X_{pkm}$				
Переменная	Root 1	Root 2	Root 3		
ε, <i>u</i> ₁	-0.004	-0.045	0.001		
β, u_2	7.205	3.281	0.266		
$E_{\mathrm{T}}, u_{\mathrm{3}}$	4.411	-5.639	-0.085		
U_{1}, u_{4}	-0.141	0.010	2.257		
u_0	-5.221	2.746	-10.466		
λ	3.952	2.245	0.779		
Доля объясненнойдисперсии, %	56.700	88.800	100.000		

Таблица 13. Коэффициенты канонических линейных классификационных функций D_{km} (Root)

Таблица 14. Координаты центроидов четырех групп констант устойчивости криптатов катионов

Группа	Средние канонических переменных					
	Root 1	Root 2	Root 3			
G_1	1.843	0.780	0.021			
G_2	1.592	-4.837	0.027			
G_3	-2.143	0.059	1.502			
G_4	-1.984	0.047	-1.044			

В табл. 13 приведены коэффициенты *u_i* канонических линейных дискриминантных функций (корней) для исходных (нестандартизированных) свойств катионов и растворителей.

Первая дискриминантная функция Root 1 наиболее важная, так как отвечает за 56.7% объясненной дисперсии свойств растворителей и катионов. Вторая Root 2 отвечает за 32.1%, а третья Root 3 – за 11.2% объясненной дисперсии. Подставив в дискриминантные уравнения значения свойств растворителя и катиона (ε , β , $E_{\rm T}$, U_1) можно рассчитать значения дискриминатных функций – D_{km} .



Рис. 3. Диаграмма рассеяния канонических значений констант устойчивости криптатов для пар значений дискриминантных функций Root 1–Root 2.

Прогнозируемая константа устойчивости криптата, для которой рассчитаны Root 1, Root 2 и Root 3, будет отнесена к группе по минимальному расстоянию до соответствующего центроида группы (кластера). Координаты центроидов кластеров (средних значений канонических переменных) приведены в табл. 14.

По данным табл. 14 трудно судить о результатах разделения констант устойчивости криптатов по группам в многомерном пространстве переменных. Поэтому на рис. 3–5 приведены диаграммы рассеяния канонических значений констант устой-



Рис. 4. Диаграмма рассеяния канонических значений констант устойчивости криптатов для пар значений дискриминантных функций Root 1–Root 3.



Рис. 5. Диаграмма рассеяния канонических значений констант устойчивости криптатов для пар значений дискриминантных функций Root 2–Root 3.

чивости криптатов для пар значений дискриминантных функций – Root.

Первая дискриминантная функция, определяющая 56.7% дискриминирующей мощности, в координатах Root 1 – Root 2 дискриминирует константы устойчивости криптатов между парами групп G_1, G_2 и G_3, G_4. Вторая дискриминантная функция (Root 2, 32.1% дискриминирующей мощности) дает основную дискриминацию между второй G_2 и первой G_1 группами. Третья дискриминантная функция в координатах Root 1 – Root 3 (Root 3, 11.2% дискриминирующей мощности) разделяет третью G_3 и G_4 группы. Вторая дискриминантная функция в координатах Root 2 – Root 3 идентифицирует константы устойчивости второй группы.

В табл. 15 приведены стандартизированные коэффициенты для канонических переменных. Стандартизованные коэффициенты применяются для выявления тех переменных (свойств), которые вносят наибольший вклад в значение дискриминантной функции. Чем больше абсолютная величина коэффициента, тем больше вклад этой переменной в значение дискриминантной функции.

Для первой дискриминантной функции вклад переменной β максимален, переменная $E_{\rm T}$ занимает второе место по значимости, остальные две переменные второстепенны. Для второй функции переменные ε , $E_{\rm T}$ вносят приблизительно одинаковый вклад, а переменная U_1 является доминантной для третьей функции.

Для выявления химической природы дискриминантных функций (взаимной зависимости отдельной переменной и дискриминантной функции) рассмотрим их корреляцию. Значения таких корреляций являются косинусами углов между векторами переменных и осями дискриминантных функций в многомерном пространстве [21]. Коэффициенты корреляции, называемые полными структурными коэффициентами, приведены в табл. 16.

Переменная	Root 1	Root 2	Root 3
3	-0.058	-0.607	0.017
β	0.903	0.411	0.033
E _T	0.506	-0.646	-0.010
U ₁	-0.062	0.004	0.999
λ	3.952	2.245	0.779
Доля объясненнойдисперсии	0.567	0.888	1.000

Таблица 15. Стандартизованные дискриминантные коэффициенты

Таблица 16. Полные структур	ные коэффициенты
-----------------------------	------------------

	Корреляции: переменные – канонические дискриминантные функции				
Переменная	(0606	щенные внутригрупповые коррел	іяции)		
	Root 1	Root 2	Root 3		
3	0.113	-0.618	0.010		
β	0.864	0.369	0.052		
E_{T}	0.444	-0.732	0.031		
U_1	-0.026	-0.009	0.999		

БОНДАРЕВ

	1 1				
Группы	Точностьпредсказания, %	G_1 p 0.453	G_2 p 0.078	G_3 p 0.188	G_4 p 0.281
G_1	100.0	29	0	0	0
G_2	100.0	0	5	0	0
G_3	100.0	0	0	12	0
G_4	100.0	0	0	0	18
Всего	100.0	29	5	12	18

Таблица 17. Классификационная матрица дискриминантного анализа^а

^а Строки – наблюдаемая классификация, колонки – предсказанная классификация.

Если абсолютная величина такого коэффициента велика, вся информация о дискриминантной функции заключена в этой переменной. Если же коэффициент близок к нулю – их зависимость мала. Таким образом, коэффициенты корреляции, приведенные в табл. 16, свидетельствуют о том, что дискриминирующая мощь первой дискриминантной функции преимущественно определяется электронодонорными свойствами растворителей β (0.864), а третьей – свойствами катионов U_1 (0.999). Разделяющая мощь второй дискриминантной функции обусловлена главным образом электрическими ε (–0.618) и электроакцепторными $E_{\rm T}$ (–0.732) свойствами растворителей.

Таблица 17 представляет собой классификационную матрицу, которая позволяет говорить о точности дискриминантной процедуры, количестве правильно классифицированных констант устойчивости криптатов и тем самым косвенно подтвердить степень разделения классов. Четыре переменных правильно предсказывают распределение по группам всех констант устойчивости криптатов. Точность предсказания в этом случае – 100% (сумма правильных предсказаний 64, поделенная на общее число наблюдаемых констант устойчивости – 64). Процент наблюдаемых констант устойчивости, которые были классифицированы правильно, является дополнительной мерой различий между группами [21, 22].

Таким образом, дискриминантная модель классификации констант устойчивости криптатов M[222]⁺ по свойствам растворителей и катионов на 100% подтвердила результаты кластеризации констант устойчивости методом *k*-средних.

Деревья классификации представляют собой последовательные иерархические структуры, со-

стоящие из узлов, которые содержат правила, т. е. логические конструкции вида «если ..., то ...». Конечными узлами дерева являются «листья», соответствующие найденным решениям и объединяющие некоторое количество объектов (наблюдений) в группы (классы) [19, 29].

Химическая задача состояла в построении дерева классификации констант устойчивости криптатов катионов щелочных металлов (зависимая категориальная переменная, характеризуемая четырьмя группами) по четырем свойствам растворителей ε , β , $E_{\rm T}$ и катионов U_1 (независимые переменные в порядковой шкале).

Процесс построения дерева классификации состоял из четырех основных этапов [19]: (1) выбор критерия точности прогноза, (2) выбор вариантов ветвления, (3) определение момента, когда дальнейшие ветвления следует прекратить, (4) определение «подходящего размера» дерева.

Цель анализа с помощью деревьев классификации заключалась в том, чтобы получить максимально точный прогноз (первый этап). Наиболее точным прогнозом считается такой, который связан с наименьшей ценой ошибки классификации. В программе STATISTICA [19] под ценой ошибки классификации понимается доля неправильно классифицированных наблюдений – неправильных распределений констант устойчивости криптатов в группы, которые, как отмечено ранее, были сформированы методом *k*-средних кластерного анализа. Как правило, самый лучший прогноз – такой, который дает наименьший процент неправильных классификаций.

В работе выбран вариант анализа, когда цена ошибки классификации для всех классов одинаковая (Equal); все внедиагональные элементы

	Дочерние вершины, наблюдаемые, предсказанные классы, условия ветвления								
Вершина	левая ветвь	правая ветвь	Класс 1	Класс 2	Класс 3	Класс 4	предсказанный класс	значение переменной ветвления	ветвление по переменной
1	2	3	29	5	12	18	1	0.57	β
2	4	5	0	5	12	18	4	4.739	U_1
3			29	0	0	0	1		
4	6	7	0	3	0	18	4	0.74	E_{T}
5	8	9	0	2	12	0	3	0.74	E_{T}
6			0	0	0	18	4		
7			0	3	0	0	2		
8			0	0	12	0	3		
9			0	2	0	0	2		

Таблица 18. Структура дерева классификации

матрицы цен ошибок классификации (прогнозируемые классы – по строкам, наблюдаемые классы – по столбцам) принимались равными 1; в выбранные значения априорных вероятностей (Prior probabilities) для всех классов зависимой переменной поправки не вводились.

Второй этап анализа заключался в том, чтобы выбрать способ ветвления по значениям предикторных переменных (свойств растворителей и катионов), Ветвления последовательно начинаются с корневой вершины, затем переходят к вершинам потомкам, пока дальнейшее ветвление не прекратится и «неразветвленные» вершины потомки станут терминальными. Терминальные вершины (или листья) – это узлы дерева, начиная с которых никакие решения больше не принимаются. Началом дерева считается самая верхняя решающая вершина, которую иногда также называют корнем дерева [19, 23].

Выбран тип ветвления C&RT (Classification and Regression Trees) – полный перебор вариантов одномерного ветвления методом C&RT (Style Exhaustive Search for Univariate Splits). Этот метод можно использовать для всех типов предикторных переменных. В отличие от дискриминантных методов ветвления, в методе C&RT, для того чтобы найти наилучший вариант ветвления, проводится последовательный перебор всех возможных комбинаций уровней предикторных переменных. Количество уровней, образующихся от узлов, не считая корневую вершину, характеризуют глубину дерева [29].

ЖУРНАЛ ОБЩЕЙ ХИМИИ том 91 № 3 2021

В качестве критерия согласия была выбрана мера Джини (Gini measure) [19]. Критерии согласия используются для выбора наилучшего из всех возможных вариантов ветвления. Мера Джини однородности вершины принимает нулевое значение, когда в данной вершине имеется всего один класс.

Третий этап анализа заключался в выборе момента, когда следует прекратить дальнейшие ветвления. Выбран вариант остановки: отсечение по ошибке классификации (Prune on Misclassification Error) [19, 29].

С определением момента, когда дальнейшие ветвления следует прекратить, непосредственно связан четвертый этап – определение «подходящих размеров» дерева. Очевидно, что чем больше размерность дерева классификации, тем точнее прогноз.

В табл. 18 представлены номера вершин (node); номера дочерних вершин (child nodes) на левой и правой ветвях (left, right branch); исходное количество объектов (observed) в классах; предсказанные классы (predicted classes); условия ветвления (split conditions).

Из табл. 18 следует, что левая ветвь содержит четыре узла под номерами 2, 4, 6, 8; правая – четыре узла под номерами 3, 5, 7, 9. Пять вершины 3, 6, 7, 8 и 9 являются терминальными. Из строки 1 таблицы вытекает, что в первой вершине все константы устойчивости криптатов классифицированы (предсказаны) как Класс 1 (обозначения классов в правом верхнем углу вершин рис. 6), по



Рис. 6. Граф дерева классификации констант устойчивости криптатов М[222]⁺.

наибольшему числу констант в первом классе (29). Из вершины 1 выходят две ветви (правая и левая) с соответствующими вершинами 2 и 3 (обозначения в левом верхнем углу вершин).

Условие (правило) разделения констант устойчивости по вершинам 2 и 3 следующее: если значение переменной $\beta \le 0.57$, то константы устойчивости классифицируются как Класс 4, в противном случае – как Класс 1. Из строк 2 и 3 следует, что по данному правилу 5, 12, и 18 (всего 35) наблюдаемых констант устойчивости Классов 2, 3 и 4 предсказаны как Класс 4, а 29 констант устойчивости Класса 1 правильно классифицированы как Класс 1. Из вершины 2 также выходят две ветви (правая и левая) с соответствующими вершинами 4 и 5. Условие разделения констант устойчивости по вершинам 4 и 5 подчиняется правилу: если $U_1 \le 4.739$, то константы устойчивости классифицируются как Класс 4, в противном случае – как Класс 3. Из строк 4 и 5 таблицы вытекает, что по данному правилу 3 и 18 (всего 21) наблюдаемых констант устойчивости Классов 2 и 4 предсказаны как Класс 4, а 2 и 12 (всего 14) наблюдаемых констант устойчивости Классов 2 и 3 предсказаны как Класс 3.

Дальнейшая интерпретация результатов табл. 18 значительно упрощается, если воспользоваться графом дерева классификации, приведенным на рис. 6.

В табл. 19 приведены результаты деревьев классификации для правила остановки ветвления – отсечение по ошибке классификации констант устойчивости криптатов (выбранное дерево классификации отмечено *звездочкой*) [19, 29].

В табл. 20 приведена матрица ошибок классификации глобальной кросс-проверки [19, 29]. Из данной таблицы следует, что при глобальной кросс-проверке две константы устойчивости Класса 3 неверно классифицированы как Класс 2, все остальные константы устойчивости классифицированы верно. При этом цена глобальной кросс-проверки (Global CV cost) составила 0.031250, стандартное отклонение (s.d. Global CV cost) цены – 0.02175 и эти величины совпадают с

Таблица 19. Статистика для последовательности деревьев классификации

Номер	Терминальные	Цена	Стандартная	Цена	Сложность
вершины	вершины	кросс-проверки	ошибка	обучения	усеченного дерева
1*	5	0.031250	0.021749	0.000000	0.000000
2	4	0.062500	0.030258	0.031250	0.031250
3	3	0.078125	0.033546	0.078125	0.046875
4	2	0.265625	0.055208	0.265625	0.187500
5	1	0.546875	0.062225	0.546875	0.281250

Таблица 20. Матрица ошибок классификации глобальной кросс-проверки^а

Класс	Класс 1	Класс 2	Класс 3	Класс 4
1		0	0	0
2	0		0	0
3	0	2		0
4	0	0	0	

^а Матрица: предсказанные ошибки (строки) × наблюдаемые ошибки (колонки); цена глобальной кросс-проверки = 0.03125; стандартное отклонение цены = 0.02175.

КОМПЬЮТЕРНЫЙ АНАЛИЗ УСТОЙЧИВОСТИ КРИПТАТОВ

		1 1		1 1		
Число наблюдений	Beta	Стандартная ошибка Beta	Ь	Стандартная ошибка <i>b</i>	t(61)	<i>р</i> -Уровень
b_0			12.85	1.06	12.15	0.000
β	-0.46	0.10	-6.06	1.39	-4.37	0.000
3	-0.35	0.10	-0.07	0.02	-3.39	0.001
	2					

Таблица 21. Статистические показатели прямой и обратной пошаговой регрессии^а

^а R 0.578, R^2 0.334, R^2_a 0.313, F(2.61) 15.32 p < 0.000, стандартная ошибка аппроксимации – 2.78.

Таблица 22. Показатели частной корреляции

Переменная	Beta	Частная корреляция	Получастная корреляция	Толерантность	<i>R</i> ²	t _{набл} (61)	<i>р</i> -Уровень
β	-0.46	-0.488	-0.456	1.0	0.000	4.37	0.000
3	-0.35	-0.399	-0.354	1.0	0.000	3.39	0.001

ценой кросс-проверки (табл. 19). Таким образом, процедура классификации констант устойчивости криптатов методом Дерева классификации проведена успешно и ее результаты на 96.9% (62/64) подтвердили результаты кластерного, дискриминантного и канонического анализа.

Получено решающее правило, состоящее из четырех этапов (табл. 18, рис. 6), которое произвольную (прогнозируемую) константу устойчивости криптата относит к одному из четырех классов по значениям свойств растворителя (β , $E_{\rm T}$) и катиона (U_1).

Множественная линейная регрессия. Краткое описание модуля множественная регрессия (Multiple Regression) [19, 29] в программе STATISTICA 12, применительно к рассматриваемой задаче аппроксимации констант устойчивости криптатов катионов по свойствам растворителей и катионов: Y_i – наблюдаемые значения константы устойчивости криптатов lgK_i; PrY_i – предсказанные значения (predictable values) lgK, вычисленные по уравнению регрессии: $PrY_i = b_0 + b_1X_1 + b_1X_1$ $b_2X_2 + ... + b_nX_n$, где X_i – свойства растворителей и катионов, b_i - коэффициенты уравнения регрессии, i = 1, 2, ..., n), n – количество переменных (ε , β , $E_{\rm T}$, U_1), b_0 – свободный член; $Res = (Y_i - PrY_i)$ - остатки (residuals), разность между наблюдаемыми значениями $\lg K$ и предсказанными; SS = $\Sigma_i (Y_i - \bar{Y})^2$ – сумма квадратов Y_i , скорректированная на среднее, где среднее $\overline{Y} = \sum_i Y_i/n$; SSPr = $\Sigma_i (PrY_i - \bar{Y})^2$ – сумма квадратов PrY_i , скорректированная на среднее; $SSRes = \sum_i (PrY_i - \overline{Y})^2 - сумма$ квадратов остатков; $R^2 = (1 - SSRes/SS) - коэф фициент детерминации; <math>R = \sqrt{R^2} - коэффици-$ ент множественной корреляции, характеризует тесноту связи между предикторами и константой устойчивости криптата (откликом), а также является оценкой качества предсказания, изменяется в пределах от 0 до 1; $R_a^2 = 1 - (1 - R^2)[n/(n - k)] -$ скорректированное (adjusted) значение R^2 , где k – число параметров (коэффициентов b_i) в регрессионном уравнении без учета свободного члена.

Для получения регрессионных уравнений (математических моделей) использован метод пошаговой регрессии. Эта процедура вводит или выводит предикторы (свойства растворителей и катионов) из уравнения регрессии по очереди, основываясь на серии *F*-тестов, t-тестов или других подходах [19].

В табл. 21 представлены результаты прямой и обратной пошаговой регрессии. Таблица содержит стандартизованные (Beta) и нестандартизованные (b) регрессионные коэффициенты, их стандартные ошибки и уровни значимости. Коэффициенты Beta оцениваются по стандартизованным данным, имеющим выборочное среднее, равное 0, и стандартное отклонение, равное 1. Близкие значения коэффициентов Beta позволяют заключить, что вклады каждого предиктора (β и ε) в предсказание константы устойчивости криптатов практически одинаковые. Отрицательный знак коэффициентов при этих переменных означает, что с увеличением значений β и ε, устойчивость комплексов катионов с криптандом [222] уменьшается. Коэффициенты уравнения регрессии b_1 , b_2 и свободный член b_0 статистически значимы при уровне значимости р 0.05, так как *p* < 0.05.

Таблица 22 содержит коэффициенты *Beta*, частные коэффициенты корреляции, получастные коэффициенты корреляции (Semipart Cor), толерантности (Tolerance), коэффициенты детерминации (*R*-square), значения t-критерия и уровни значимости *p* – вероятности отклонения гипотезы о значимости частного коэффициента корреляции.

Частные коэффициенты корреляции (Partial Cor) показывают степень влияния одного предиктора на константу устойчивости криптата (отклик) в предположении, что остальные предикторы закреплены на постоянном уровне, т. е. контролируется их влияние на отклик [19, 29]. Из табл. 22 следует, что возрастание электронодонорной способности растворителей в большей степени влияет на снижение устойчивости криптатов М[222]⁺, чем возрастание диэлектрической проницаемости.

Получастная корреляция – корреляция предиктора и константы устойчивости криптата в предположении, что контролируется влияние других предикторов на данный предиктор, но не контролируется влияние предикторов на отклик [19, 29] (константу устойчивости комплексов М[222]⁺). Если получастная корреляция мала, в то время как частная корреляция относительно велика, то соответствующий предиктор может иметь самостоятельную часть в объяснении изменчивости константы устойчивости (зависимой переменной), т. е. часть, которая не объясняется другими предикторами. Из данных табл. 22 видно, что предикторы β и ε не имеют самостоятельной части в объяснении изменчивости устойчивости криптатов, так как их частные и получастные корреляции достаточно близки.

Коэффициент детерминации – квадрат коэффициента множественной корреляции между данной переменной и всеми остальными переменными, входящими в уравнение регрессии. Из таблицы следует, что коэффициенты детерминации близки к нулю, что свидетельствует об ортогональности предикторов β и ε по отношению к другим свойствам растворителей и катионам. Толерантность $(1 - R^2)$, как мера избыточности переменной, подтверждает этот вывод. $t_{\text{набл}}(61)$ – значение критерия Стьюдента для проверки гипотезы о значимости частного коэффициента корреляции с указанным (в скобках) числом степеней свободы. Из табл. 22 следует, что $t_{\text{набл}}(61) > t_{\text{кр}}(61) = 2.00 - это означает,$

что коэффициенты корреляции статистически значимы для переменных β и ε.

Значение коэффициента множественной корреляции R = 0.578 (табл. 21) свидетельствует о том, что построенная регрессионной модель обладает недостаточной прогностической мощностью для предсказания устойчивости криптатов M[222]⁺ по свойствам растворителей и катионов. Поэтому были привлечены нейросетевые технологии.

Нейросетевой анализ. Процесс обучения нейронной сети [19, 30] заключался в подстройке ее внутренних параметров под конкретную задачу [19] – построение нейросетевого аппроксиматора и классификаторов констант устойчивости криптатов по свойствам растворителей и катионов. Алгоритм работы нейронной сети является итеративным, его шаги называют эпохами или циклами. Эпоха – одна итерация в процессе обучения, включающая предъявление к обучению всех наблюдений (примеров) из обучающего множества. Сеть обучалась на выборке (train), включающей 70% наблюдений, процесс обучения контролировался (test) на контрольной выборке (15% наблюдений), обученная сеть проверялась на проверочной (validation) выборке (15% наблюдений). Контрольная выборка используется для остановки обучения в момент наилучшей обучающей способности нейронной сети (минимальная ошибка на контрольной выборке). Проверочная выборка не участвует в обучении вообше, после завершения обучения она используется для оценки производительности полученной сети.

В табл. 23 приведены основные характеристики лучшего (из 1000 обученных) нейросетевого аппроксиматора – многослойного персептрона MLP 4-7-1. Архитектура MLP 4-7-1 обозначает: многослойный персептрон с 4-мя входными и 1-й выходной переменными, и тремя слоями: входной – 4 нейрона, промежуточный – 7 нейронов и выходной – 1 нейрон.

Коэффициенты корреляции на обучающем, контрольном и тестовом множествах равны 0.9897, 0.9851 и 0.9930 соответственно. Статистические характеристики обученной нейросетевой модели персептронного типа MLP 4-7-1 (табл. 23) отражают успешность проведенного обучения. Так, качество обучения на различных множествах больше

Архитектура	Производительность обучения	Контрольная произ- водительность	Тестовая производительность	Ошибка обучения	Контрольная ошибка	Тестовая ошибка	Алгоритм обучения	Функция ошибки	Функция активации скрытых нейронов	Функция активации выходных нейронов
MLP 4-7-1	0.990	0.993	0.985	0.105	0.160	0.117	BFGS 112	SOS	Lgistic	Identity

Таблица 23. Итоги обучения нейросетевого аппроксиматора MLP 4-7-1^а

^а Производительность обучения, контрольная производительность, тестовая производительность – отношение стандартного отклонения ошибки прогноза к стандартному отклонению исходных данных на соответствующих выборках; Ошибка обучения, контрольная ошибка, тестовая ошибка – ошибки сети на соответствующих выборках; BFGS – алгоритм Бройдена–Флетчера– Гольдфарба–Шанно [31, 32]; SOS – среднеквадратичная ошибка $E = \frac{1}{P} \sum_{i=1}^{P} (1gK_{pacч,i} - 1gK_{3KC\Pi,i})^2$, P – количество обработанных примеров в выборке; Identity – тождественная $\varphi(x) = x$, Lgistic – логистическая $\varphi(x) = 1/(1 + exp(-tx) [19]$.

Таблица 24. Итоги кластеризации констант устойчивости криптатов M[222]⁺ многослойным персептроном MLP 4-7-4

Архитектура	Показатели кластеризации	Класс 1	Класс 2	Класс 3	Класс 4	Bce
MLP 4-7-4	Bce	29	5	12	18	64
	Правильно	29	5	12	18	64

98%, ошибка обучения на обучающем множестве 0.105, на контрольном 0.160, на тестовом – 0.117. Эти данные также свидетельствуют о том, что нейросетевая модель обладает большей прогнозирующей силой, чем модель множественной линейной регрессии, коэффициент корреляции которой 0.578.

Обученный нейросетевой классификатор MLP 4-7-4 (табл. 24) имеет следующие основные характеристики: производительность обучения – 100%, контрольная производительность – 100%, тестовая производительность – 100%; алгоритм обучения – BFGS 8; функция ошибки Entropy - кросс-энтропийные потери

$$H(p,q) = -\sum_{x} p(x) \lg q(x),$$

р и *q* – несвязанные друг с другом случайные переменные [19]; функции активации нейронов: скрытых – Identity $\varphi(x) = e^x$; выходных – Softmax

ЖУРНАЛ ОБЩЕЙ ХИМИИ том 91 № 3 2021

$$\sigma(\vec{z})_i = \frac{e^{z_i}}{\sum_{j=1}^{K} e^{z_j}},$$

где \vec{z} – входной вектор функции softmax, z_i – элементы входного вектора, K – количество классов в мультиклассификаторе [19, 33].

Алгоритм многослойного персептрона MLP 4-7-4 на 100% подтвердил правомочность кластеризации методом *k*-средних (табл. 24).

По степени влияния на классификацию (группирование) констант устойчивости криптатов свойства растворителей и катионов располагаются в следующий ряд: $\beta(1.33) > U_1(1.13) > \epsilon(0.90) > E_T(0.79)$. Техника проведения анализа чувствительности состоит в изменении выбранных параметров в определенных пределах, при условии, что остальные параметры остаются неизменными [19]. Таким образом, электронодонорные свойства растворителей и энергия ионизации атомов щелочных металлов – наиболее критические пере-

БОНДАРЕВ

Таблица 25. Итоги кластеризации конст	ант устойчивости криптатов	$M[222]^+$	самоорганизующейся сетью Кохонена
SOFM 8-4			

		Ошибка			Количественный состав кластеров				
Сеть	обучающая выборка, 70%	контрольная выборка, 15%	тестовая выборка, 15%	Алгоритм обучения	Класс 1	Класс 2	Класс 3	Класс 4	
	M[222] ⁺ , M = Li, Na, K, Rb или Cs								
SOFM	0.1578	0.2547	0.2008	Kohonen 1000	29	5	12	18	
8-4									

Таблица 26. Наблюдаемые ($\lg K_{_{3KCI}}$) и аппроксимированные ($\lg K_{MLP}$) персептроном MLP 4-7-1 значения констант комплекообразования ($\lg K$) катионов с криптандом [222]

Растворитель	$\lg K_{ m secn}$ Li $[222]^+$	lgK _{MLP} Li[222] ⁺	lgK _{эксп} - Na[222] ⁺	lgK _{MLP} Na[222] ⁺	$\lg K_{ m secn}$ K[222] ⁺	lgK _{MLP} K[222] ⁺	$\lg K_{ m secn}$ Rb[222] ⁺	$\lg K_{ m MLP}$ Rb[222] ⁺	$\lg K_{ m secn}$ Cs[222] ⁺	lgK _{MLP} Cs[222] ⁺
Вода	0.98	0.62	3.98	4.92	5.47	5.82	4.24	4.29	1.47	1.15
Метанол	2.59	3.22	7.98	7.97	10.41	9.98	9.10	8.15	4.00	4.15
Этанол	2.57	3.18	8.57	7.99	10.50	10.48	9.28	8.72	4.17	4.82
н-Пропанол	2.49	3.00	8.39	7.85	10.80	10.58	9.09	9.06	4.55	5.73
Ацетон	4.62	5.11	8.89	8.43	10.04	10.31	8.39	8.37	3.96	4.16
Пропиленкарбонат	6.94	7.22	10.54	10.73	11.19	11.00	9.02	8.85	4.00	4.37
N-Метилпирролидон	2.97	2.31	5.83	6.56	8.41	8.82	7.28	7.02	4.38	3.08
ДМСО	1.05	0.75	5.32	5.02	7.11	7.17	5.85	5.60	2.19	2.23
ДМФА		2.80^{*}	6.17	6.88	7.98	8.74	6.78	6.84	2.16	2.71
Нитрометан	11.47	11.06	13.56	13.34	12.58	12.70	10.30	10.28	5.10	5.43
Ацетонитрил	6.98	6.26	9.63	9.78	11.01	11.29	9.50	9.26	4.57	4.87
Бензонитрил	9.14	8.51	11.56	11.78	13.06	13.11	11.00	10.92	6.59	6.24
1,2-Дихлорэтан	7.90	8.58	10.60	10.59	13.00	13.08	12.49	11.54	8.50	8.26

менные, которые в наибольшей степени влияют на осуществимость и эффективность разделения констант устойчивости криптатов катионов на четыре класса.

В табл. 25 приведены основные характеристики самоорганизующего классификатора SOFM 8-4, на 100 % подтвердившего результаты кластеризации методом *k*-средних.

Аппроксимирующие и прогностические возможности персептрона MLP 4-7-1. В табл. 26 приведены результаты применения обученного персептрона MLP 4-7-1 для аппроксимации зависимости экспериментальных констант устойчивости криптатов катионов щелочных металлов от свойств растворителей и катионов.

В табл. 27 приведены результаты прогнозирования обученным персептроном MLP 4-7-1 констант устойчивости криптата К[222]⁺ по свойствам смешанных растворителей вода-ацетонитрил и катиона калия. Экспериментальные константы комплексообразования $\lg K_{\operatorname{эксп}}$, взятые из работы [34], не использовались в обучении нейронной сети.

В табл. 28 приведены прогнозные lgK_{MLP} и литературные $lgK_{3\kappaсn}$ значения констант устойчивости криптатов Na[222]⁺ и K[222]⁺ в органических растворителях [35].

Из анализа прогнозных данных, приведенных в табл. 27 и 28, вытекают возможные пути повышения прогностической мощности нейросетевой модели MLP 4-7-1: (1) введение в обучающую выборку данных по константам комплексообразования M[222]⁺ в смешанных растворителях разного состава (табл. 27) и (2) пополнение обучающей выборки паттерновыми растворителями, свойства которых изменяются в широких пределах.

Обучение персептрона-аппроксиматора MLP 4-7-1 проведено на свойствах растворителей, диэлектрическая проницаемость которых изменялась

lgK_{эксп} $\lg K_{\rm MLP}$ Мол. доля MeCN 3 β $E_{\rm T}$ U_1 Остатки K[222]⁺ K[222] 0.47 1.000 -0.22H₂O 78.36 4.34 5.60 5.82 0.1 70.47 0.34 0.890 4.34 6.50 8.32 -1.820.2 62.29 0.39 4.34 8.48 -1.380.830 7.10 4.34 0.3 55.69 0.41 0.810 7.70 8.80 -1.100.4 50.78 0.40 0.790 4.34 8.10 9.19 -1.099.33 0.5 47.06 0.40 0.770 4 3 4 8.60 -0.739.29 -0.390.6 44.02 0.42 0.750 4.34 8.90 0.7 41.42 0.44 0.730 4.34 9.20 9.26 -0.06 0.8 39.26 0.43 0.700 4.34 9.70 9.34 0.36 0.9 37.60 0.40 0.640 4.34 10.30 9.67 0.63 MeCN 35.86 0.37 0.460 4.34 11.40 11.80 -0.40

Таблица 27. Наблюдаемые ($\lg K_{scn}$) [34] и предсказанные ($\lg K_{MLP}$) персептроном MLP 4-7-1 значения констант устойчивости криптатов K[222]⁺ в смешанных растворителях вода–ацетонитрил

Таблица 28. Наблюдаемые ($\lg K_{secn}$) [35] и предсказанніе ($\lg K_{MLP}$) персептроном MLP 4-7-1 значения констант устойе чивости криптатов Na[222]⁺ и K[222]⁺ в органических растворителях

Криптат	Растворитель	3	β	E_{T}	U_1	lg <i>К_{эксп}</i> M[222] ⁺	$\lg K_{ m MLP}$ M[222] ⁺	Остатки
Na[222] ⁺	Тетраметиленсульфон	43.26	0.39	0.410	5.14	10.50	11.79	-1.29
K[222] ⁺	Тетраметиленсульфон	43.26	0.39	0.410	4.34	11.30	12.79	-1.49
Na[222] ⁺	Формамид	109.50	0.48	0.775	5.14	6.20	-0.21	6.41
K[222] ⁺	Формамид	109.50	0.48	0.775	4.34	7.90	3.38	4.52
Na[222] ⁺	N,N-Диметилацетамид	37.78	0.76	0.377	5.14	5.70	6.12	-0.42
K[222] ⁺	N,N-Диметилацетамид	37.78	0.76	0.377	4.34	8.00	8.23	-0.23

в пределах от 10.36 ($C_2H_4Cl_2$) до 78.36 (H_2O). Диэлектрическая проницаемость формамида – 109.50 (табл. 28). Это одна из причин неудовлетворительного прогнозирования констант устойчивости криптатов в формамиде.

Представлена методология кластеризации (группирования) и прогнозирования устойчивости криптатов катионов щелочных металлов по свойствам растворителей и катионов на основе компьютерного анализа экспериментальных данных по константам устойчивости комплексов состава 1:1 криптанда [2.2.2] с катионами Li⁺, Na⁺, K⁺, Rb⁺, Cs⁺.

Методологическую основу классификации и прогнозирования устойчивости криптатов составляет сочетание алгоритмов разведочных методов анализа, множественной линейной регрессии, многослойных искусственных нейронных сетей и самоорганизующихся сетей Кохонена. Совместное использование разведочных методов анализа дает возможность обосновать статистическую значимость свойств растворителей и катионов, влияющих на устойчивость криптатов катионов щелочных металлов в разных растворителях и осуществить отбор дескрипторов для построения нейросетевых прогнозных моделей аппроксимации и классификации устойчивости катионных комплексов M[2.2.2]⁺.

Построенные разведочные и нейросетевые модели позволяют предсказывать константы устойчивости коронатов катионов щелочных металлов в органических и водно-органических средах по свойствам растворителей и катионов, а также оптимизировать планирование экспериментов в растворителях, в которых комплексообразование криптандов с катионами еще не изучено, либо исследовано недостаточно полно.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Pedersen C.J. // Science. 1988 Vol. 241. N 4865.
 P. 536. doi 10.1126/science.241.4865.536
- Lehn J.-M. // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1988. Vol. 27. N 1. P. 89. doi 10.1002/anie.198800891
- Cram D.J. // J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem. 1988. Vol. 6. N 4. P. 397. doi 10.1007/bf00658982
- Лен Ж.-М. Супрамолекулярная химия: Концепции и перспективы. Новосибирск: Наука. Сиб. предприятие РАН, 1998. 334 с.
- 5. Стид Дж.В., Этвуд Дж.Л. Супрамолекулярная химия. М.: ИКЦ «Академкнига», 2007. Т. 1. 2007. 480 с.
- 6. Цивадзе А.Ю., Ионова Г.В., Михалко В.К., Кострубов Ю.Н. // Усп. хим. 2007. Т. 76. № 3. С. 237; *Tsivadze A.Yu, Ionova G.V., Mikhalko V.K., Kostrubov Yu.N.* // Russ. Chem. Rev. 2007. Vol. 76. N 3. P. 213. doi 10.1070/RC2007v076n03ABEH003628
- 7. Соловьев И.П. Дис. ... докт. хим. наук. М., 2007. 350 с.
- Бондарев Н.В. Термодинамика равновесий. Эффекты среды и нейросетевой анализ. Saarbrucken: LAP LAMBERT Academic Publishing, 2012. 380 с.
- Бондарев Н.В. // ЖОХ. 2019. Т. 89. № 2. С. 288. doi 10.1134/S0044460X19020197; Bondarev N.V. // Russ. J. Gen. Chem. 2019. Vol. 89. N 2. P. 281. doi 10.1134/ S1070363219020191
- Бондарев Н.В. // ЖОХ. 2019. Т. 89. № 7. С. 1085. doi 10.1134/S0044460X1907014X; Bondarev N.V. // Russ. J. Gen. Chem. 2019. Vol. 89. N 7. P. 1438. doi 10.1134/S1070363219070144
- Бондарев Н.В. // ЖОХ. 2020. Т. 90. № 6. С. 953. doi 10.31857/S0044460X20060170; Bondarev N.V. // Russ. J. Gen. Chem. 2020. Vol. 90. N 6. P. 1040. doi 10.1134/ S1070363220060171
- Бондарев Н.В. // ЖОХ. 2020. Т. 90. № 8. С. 1272; Bondarev N.V. // Russ. J. Gen. Chem. 2020. Vol. 90. N 8. P. 1476. doi 10.1134/S1070363220080149
- Бондарев Н.В. // ЖОХ. 2020. Т. 90. № 10. С. 1583. doi 10.31857/S0044460X20100145; Bondarev N.V. // Russ. J. Gen. Chem. 2020. Vol. 90. N 10. P. 1906. doi 10.1134/ S107036322010014X
- Marcus Y. // Rev. Anal. Chem. 2004. Vol. 23. N 4. P. 269. doi 10.1515/REVAC.2004.23.4.269
- Marcus Y. The Properties of Solvents. Chichester: John Wiley & Sons. 1999. Vol. 4. 399 p.
- Shannon R.D., Prewitt C.T. // Acta Crystallgr. (B). 1969. Vol. 25. N 5. P. 925. doi 10.1107/ s0567740869003220
- 17. Таблицы физических величин. Справочник / Под ред. И.К. Кикоина. М.: Атомиздат, 1976. 1008 с.

- Физические величины. Справочник / Под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. М.: Энергоатомиздат, 1991. 1232 с.
- 19. StatSoft Электронный учебник по статистике. http://statsoft.ru/home/textbook/
- 20. *Лемешко Б.Ю.* Критерии проверки отклонения распределения от нормального закона. Руководство по применению. 2014. Новосибирск: НГТУ. 192 с.
- 21. *Ким Дж.-О., Мьюллер Ч.У., Клекка У.Р.* Факторный, дискриминантный и кластерный анализ. М.: Финансы и статистика. 1989. 216 с.
- 22. *Малхорта Н.К.* Маркетинговые исследования. Практическое руководство. М.: Издательский дом «Вильямс», 2002. 960 с.
- 23. *Боровиков В.П.* STATISTICA. Искусство анализа данных на компьютере: Для профессионалов. СПб: Питер, 2003. 686 с.
- 24. *Наследов А*. IBM SPSS Statistics 20 и AMOS: профессиональный статистический анализ данных. СПб: Питер, 2013. 416 с.
- 25. Винберг Э.Б. Курс алгебры. М.: МЦНМО, 2019. 592 с.
- Kaiser H.F. // Educ. Psych. Measur. 1960. Vol. 20. N 1. P. 141. doi 10.1177/001316446002000116
- Cattell R.B. // Multivariate Behav. Res. 1966. Vol. 1. N 2. P. 245. doi 10.1207/s15327906mbr0102 10
- Fisher R.A. // Ann. Eugen. 1936. Vol. 7. N 2. P. 179. doi 10.1111/j.1469-1809.1936.tb02137.x
- 29. Халафян А.А. Современные статистические методы медицинских исследований. М.: ЛКИ, 2008. 320 с.
- Боровиков В.П. Нейронные сети. Statistica Neural Networks. Методология и технологии современного анализа данных. М.: Горячая линия – Телеком, 2008. 392 с.
- Nocedal J., Wright S.J. Numerical Optimization. Dordrecht: Springer, 2006. 683 p.
- Al-Baali M., Spedicato E., Maggioni F. // Optimization Methods and Software. 2013. Vol. 29. N 5. P. 937. doi 10.1080/10556788.2013.856909
- 33. Aggarwal C.C. An Introduction to Neural Networks. In: Neural Networks and Deep Learningto New York: Springer, 2018. P. 1. doi 10.1007/978-3-319-94463-0_1752
- Izatt R.M., Bradshaw J.S., Nielsen S.A., Lamb J.D., Christensen J. J., Sen D. // Chem. Rev. 1985. Vol. 85. N 4. P. 271. doi 10.1021/cr00068a003
- Filipek S., Wagner-Czauderna E., Kalinowski M.K. // J. Coord. Chem. 1999. Vol. 48. N 2. P. 147. doi 10.1080/00958979908027962
Computer Analysis of Stability of Alkaline Metal Cation M[222]⁺ Cryptates in Different Solvents

N. V. Bondarev*

V.N. Karazin Kharkiv National University, Kharkiv, 61022 Ukraine *e-mail: bondarev_n@rambler.ru

Received December 22, 2020; Revised December 22, 2020; accepted January 15, 2021

Computer analysis of the thermodynamic constants of complexation of cryptand [222] with alkali metal cations (cryptates M[222]⁺, where M = Li, Na, K, Rb, Cs) in water and organic solvents such as methanol, ethanol, 1-propanol, acetonitrile, benzonitrile, acetone, *N*,*N*-dimethylformamide, *N*-methylpyrrolidone, nitrobenzene, nitromethane, 1,2-dichloroethane, and propylene carbonate at 298.15 K was performed. Exploratory (factorial, cluster, discriminant, canonical, decision tree), regression and neural network models of effects of the properties of solvents and cations on the cation cryptates stability were created. The neural network approximator MLP 4-7-1 and the classifiers of the stability constants of cryptates – the multilayer perceptron MLP 4-7-4 and the self-organizing Kohonen network SOFM 8-4 – were trained. Independent data on the stability constants of alkali metal cations cryptates demonstrate the predictive capabilities of the trained MLP 4-7-1 perceptron approximator.

Keywords: cryptand [222], complex formation constant, exploratory analysis, multiple linear regression, neural networks, modeling, forecasting

ЖУРНАЛ ОБЩЕЙ ХИМИИ, 2021, том 91, № 3, с. 474–486

ОБЗОРНАЯ СТАТЬЯ

УДК 541.8:539:266

СТРУКТУРА БЛИЖНЕГО ОКРУЖЕНИЯ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ ВТОРОЙ ГРУППЫ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ ЭЛЕМЕНТОВ В КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

© 2021 г. П. Р. Смирнов*

Институт химии растворов имени Г. А. Крестова Российской академии наук, ул. Академическая, 1, Иваново, 153045 Россия *e-mail: prs@isuct.ru

> Поступило в Редакцию 20 ноября 2020 г. После доработки 20 ноября 2020 г. Принято к печати 4 декабря 2020 г.

Обобщены и проанализированы опубликованные данные по структурным характеристикам ближнего окружения ионов металлов второй группы периодической системы элементов в различных кислородсодержащих растворителях: координационному числу катионов, межчастичным расстояниям и типам ионной ассоциации. Сопоставлены структуры формируемого катионами ближнего окружения в воде и в некоторых неводных системах. Количество молекул растворителя и расстояния от катиона до атомов кислорода в первой координационной сфере не зависят от физико-химических свойств растворителей, а определяются свойствами ионов.

Ключевые слова: координационное число, межчастичное расстояние, ионная пара

DOI: 10.31857/S0044460X21030124

1.	Введение	474
2.	Структура ближнего окружения иона Mg ²⁺	475
3.	Структура ближнего окружения иона Ca ²⁺	476
4.	Структура ближнего окружения иона Sr ²⁺	479
5.	Структура ближнего окружения иона Ва ²⁺	480
6.	Структура ближнего окружения иона Zn ²⁺	481
7.	Структура ближнего окружения иона Cd ²⁺	482
8.	Структура ближнего окружения иона Hg ²⁺	483
9.	Заключение	484

1. ВВЕДЕНИЕ

Ионы металлов второй группы периодической системы играют важную роль в различных биологических процессах. Например, ион Mg^{2+} стабилизирует трехмерную структуру рибонуклеиновой кислоты, а ион Ca^{2+} необходим для формирования костных клеток и играет незаменимую роль при свертываемости крови, в работе мускулов и передаче нервных импульсов.

Широкое использование растворов солей металлов второй группы в народном хозяйстве определяет актуальность их всестороннего исследования. Макросвойства растворов электролитов во многом исследованы, однако при изучении микросвойств остается много открытых вопросов. Количественные параметры ближнего окружения ионов в водных растворах солей металлов второй группы в первом приближении установлены [1–3]. Но в отношении структуры неводных растворов остается много неясностей. Актуально установление корреляций между структурными свойствами ионов обсуждаемых металлов в воде и в неводных растворах для того, чтобы можно было предсказывать физико-химическое поведение этих ионов в неизученных неводных системах.

В настоящем обзоре рассмотрены современные работы по водным растворам солей металлов второй группы периодической системы элементов с целью уточнения их структурных параметров в воде, а также работы по неводным системам, выявлены корреляции между структурой ближнего окружения обсуждаемых ионов в воде и в неводных растворителях. При описании структуры ближнего окружения каждого иона в воде приводятся сначала выводы обзорных статей, затем анализируются более поздние работы.

2. СТРУКТУРА БЛИЖНЕГО ОКРУЖЕНИЯ ИОНА Mg²⁺

Структура ближнего окружения иона Mg^{2+} в воде. В водных растворах без дефицита растворителя ионы Mg^{2+} координируют 6 молекул воды, располагающихся в форме октаэдра вокруг катиона на среднем расстоянии 0.209–0.215 нм [1]. Катион Mg^{2+} образует устойчивую вторую координационную сферу из 12 молекул воды, расположенных на среднем расстоянии 0.410 нм. Концентрирование растворов ведет к уменьшению числа молекул воды во второй координационной сфере вплоть до полного ее исчезновения. Формирование ионных пар происходит лишь в концентрированных растворах и зависит от химической природы анионов.

Значительное количество современных исследований проведено методом молекулярной динамики. В разбавленных растворах сульфата магния ион Mg²⁺ координирует 6 молекул воды. При увеличении концентрации количество молекул растворителя в координационной сфере катиона уменьшается до 3, и ионы образуют контактные ионные ассоциаты [4]. В системе 1 ион Mg²⁺–499 мо-

ЖУРНАЛ ОБЩЕЙ ХИМИИ том 91 № 3 2021

лекул H_2O первая координационная сфера, состоящая из 6 молекул воды, находится на расстоянии 0.208 нм от катиона, а вторая, состоящая из 6 молекул растворителя, – на расстоянии 0.425 нм [5]. Координационное число иона Mg^{2+} 6 и расстояние Mg^{2+} – $O(H_2O)$ 0.211 нм подтверждены в работе [6].

Исследована зависимость гидратных чисел индивидуальных ионов, ионных пар и более значительных кластеров от концентрации в растворах хлорида магния. Координационное число иона Mg^{2+} практически не зависит от концентрации раствора в диапазоне от 0.1 до 1 моль/л и составляет 5.6–5.7 [7]. В растворах $MgCl_2$ в диапазоне концентраций от 0.5 до 3.0 моль/л координационное число катиона равно 6 с расстоянием до координированных молекул воды 0.197 нм [8]. По мнению авторов, гидратная структура мало зависит от концентрации.

С использованием теории функционала плотности подтверждена предпочтительность координационного числа 6 для координационной сферы иона Mg²⁺ [9–11]. Расчетным методом было получено координационное число катиона 5.8–5.9 в 1 М. растворах хлорида, бромида и иодида магния, и 5.3–5.4 – в 3 М. растворах. Расстояние до координированных в первой сфере молекул воды во всех системах 0.20 нм, а во второй сфере – 0.420 нм [12].

Сочетанием методов нейтронографии и Монте-Карло определены параметры первой координационной сферы иона Mg²⁺ в растворах с мольными соотношениями Mg²⁺-H₂O 1:17, 1:40 и 1:83. Она состоит из 6 молекул воды, располагающихся вокруг катиона в форме октаэдра на расстоянии 0.210 нм [13]. Методом молекулярного моделирования найдено координационное число иона Mg²⁺ 6 с диапазоном расстояний до координируемых молекул воды 0.195-0.212 нм [14, 15]. Присутствие в системе анионов Cl^- и SO_4^{2-} не ведет к структурным изменениям в первой координационной сфере катиона. На основе разработанной многосторонней модели было найдено, что в растворах MgCl₂ с концентрацией меньше 3 моль/л ионы формируют сольваторазделенные ионные ассоциаты, в которые входят два иона Cl-, с расстоянием Mg²⁺–Cl⁻ 0.450 нм [16].

По расчетам методом молекулярной динамики, в водных растворах нитрата магния в концентра-

ционном интервале 0.1-4.4 моль/кг катион формирует лишь незначительное количество неконтактных ионных пар [17]. Контактные ионные пары образуются в незначительном количестве лишь в концентрированном растворе. Методом диэлектрической релаксационной спектроскопии установлено, что в 1.8 М. растворе хлорида магния преобладают сольваторазделенные ионные пары [18]. Доказательств существования в растворах контактных ионных пар не найдено. Аналогичные выводы сделаны по данным абсорбционной спектроскопии в терагерцевом диапазоне для растворов сульфата магния в концентрационном диапазоне 0.1-2.4 моль/л [19]. Доказательств существования в растворах контактных ионных пар не обнаружено вплоть до предела растворимости MgSO₄, в системах существуют только гидраторазделенные ионные пары различных типов.

Таким образом, ион Mg^{2+} координирует в первой сфере 6 молекул воды на расстоянии Mg^{2+} – $OH_2 0.200-0.215$ нм, во второй сфере – 12 молекул растворителя (в разбавленных растворах) на расстоянии 0.410-0.420 нм. Ионная ассоциация возникает в концентрированных растворах, а тип ионных пар зависит от химической природы анионов.

Структура ближнего окружения иона Mg^{2+} в метаноле. Ион Mg^{2+} в метаноле координирует 6 молекул растворителя [20]. Расстояния до первой координационной сферы находятся в интервале 0.200–0.215 нм. Катион формирует вторую сферу из ~7 молекул растворителя на расстоянии Mg^{2+} –О 0.400 нм. Вероятно, ассоциация солей магния в метаноле характеризуется формированием сольваторазделенных ионных пар.

Следовательно, ион магния в воде и в метаноле образует однотипные первые координационные сферы, а также формирует вторую сферу координации. Так как образование ионных пар зафиксировано в концентрированных водных растворах и в разбавленных метанольных растворах солей магния, можно отметить увеличение степени ионной ассоциации в спирте по сравнению с водой.

Структура ближнего окружения иона Mg^{2+} в этаноле. По данным исследования, проведенного методом ЯМР ¹H, ион Mg^{2+} координирует в этаноле 6 молекул растворителя [21]. Методом молекулярной динамики установлено, что количество контактных и сольваторазделенных ионных пар между ионами Mg²⁺ и Cl⁻ в смеси этанола и воды возрастает с увеличением мольной доли этанола [22].

Структура ближнего окружения иона Mg^{2+} в ДМСО. Методом РСА исследован 0.778 М. раствор перхлората магния в ДМСО [23]. Катион координируют 6 молекул растворителя с расстоянием Mg^{2+} –О 0.207 нм. Координационное число 6 подтверждено и на основании исследований кажущихся мольных объемов в растворах перхлората магния в ДМСО [24]. Из полученных результатов следует вывод о сходстве структурных параметров первой координационной сферы иона Mg^{2+} в воде и в ДМСО.

Структура ближнего окружения иона Mg^{2+} в формамиде. По данным спектроскопии КРС, в растворе перхлората магния в формамиде катион координирует 6 молекул растворителя через атомы кислорода [25]. Количественный анализ показал формирование комплексов [Mg(HCONH₂)₆]· (ClO₄)₂, в которых перхлорат-ионы входят во вторую координационную сферу катиона.

Структура ближнего окружения иона Mg^{2+} в N,N-диметилформамиде и N,N-диметилацетамиде. Методами спектроскопии КРС и расчетов с использованием теории функционала плотности в растворах магниевой соли в N,N-диметилформамиде и N,N-диметилацетамиде установлено сольватное число иона Mg^{2+} 6 [26].

Таким образом, во всех рассмотренных системах параметры первой координационной сферы иона Mg^{2+} одинаковы: координационное число 6, среднее расстояние до атомов кислорода координируемых молекул растворителя Mg^{2+} –O 0.210 нм.

3. СТРУКТУРА БЛИЖНЕГО ОКРУЖЕНИЯ ИОНА Са²⁺

Структура ближнего окружения иона Ca^{2+} в воде. В водных растворах кальциевых солей без дефицита растворителя ион Ca^{2+} координирует 7–8 молекул воды, находящихся на среднем расстоянии 0.242–0.246 нм [2]. Вторая координационная сфера из 18 молекул воды формируется на расстоянии 0.425–0.435 нм. В концентрированных растворах происходит уменьшение количества молекул воды во второй координационной сфере

катиона вплоть до полного ее исчезновения. При высоких концентрациях вероятно уменьшение координационного числа иона кальция. В растворах возможна ионная ассоциация с образованием как контактных, так и сольваторазделенных ионных пар, степень и вид которой зависят от концентрации и от химической природы противоиона.

По данным спектроскопии КРС, в растворах перхлората, хлорида и бромида кальция в широком диапазоне концентраций (от 0.1 до 6 моль/л) ближнее окружение катиона Ca²⁺ состоит из 6 молекул воды [27]. На основании методов ЯМР, молекулярной динамики и квантово-химических расчетов доказывается, что ближнее окружение иона Ca²⁺ в водных растворах состоит из двух координационных сфер, в первой из которых находятся 6 молекул воды, а во второй – 12 [28]. По данным нейтронографии, первая координационная сфера иона Ca²⁺ в растворах с мольными соотношениями Ca²⁺-H₂O 1:17, 1:40 и 1:83 состоит их 8 молекул воды, располагающихся вокруг катиона в форме искаженного куба на расстоянии 0.246 нм [13]; в 2.0 М. растворе хлорида кальция ион Ca²⁺ координирует 7.1 молекулы воды на расстоянии 0.244 нм [29].

Методом EXAFS спектроскопии растворов нитрата кальция получено координационное число иона Ca²⁺ 7.7±1.2, а расстояние Ca²⁺-O 0.243± 0.002 нм [30], в 1 М. растворах CaCl₂ и Са(СН₃СОО)₂ при рН 2 ионы Са²⁺ координируют по 8 молекул воды с расстоянием Ca²⁺-OH₂ 0.242 нм [31]. При увеличении рН до 6 происходит редуцирование координационного числа катиона до 6 и уменьшение расстояния $r \text{ Ca}^{2+}$ –OH₂ до 0.232 нм, с возрастанием концентрации от 0.5 до 10 моль/л (пересышенный раствор) координационное число иона Ca^{2+} уменьшается с 9 (r 0.239 нм) до 3 (г 0.223 нм). Еще 3 молекулы воды находятся на расстоянии 0.241 нм [32]. В 0.5 М. растворе хлорида кальция обнаружена лишь одна сфера координации катиона с координационным числом 8 и кубической геометрией расположения молекул растворителя [33].

По данным расчетов методом молекулярной динамики, среднее координационное число иона Ca^{2+} принимает значения 6 [34, 35], 6.67±2.24 [36], 6.4–6.7 [7], 7.6–7.8 [37], 7.8 [8], а расстояния Ca^+ –О до координируемых молекул воды – 0.233

ЖУРНАЛ ОБЩЕЙ ХИМИИ том 91 № 3 2021

[8], 0.238 [35], 0.243 [34], 0.251 \pm 0.007 нм [36]. Результаты расчетов методом молекулярной динамики значительно зависят от тех или иных поправок, используемых величин и подходов [38]. Координационное число иона Ca²⁺ в 4 м. растворе CaCl₂ ~6, расстояние до молекул воды – 0.235 нм.

По данным расчетов, основанных на использовании теории функционала плотности, координационное число Ca²⁺ изменяется в диапазоне от 6 до 8 и может зависеть как от концентрации, так и от температуры [9]; оно принимает значение 7.24 при расстоянии до молекул воды в первой координационной сфере 0.253 нм [10]. Расчетным методом получено координационное число иона Ca²⁺ 7.8-7.9 в 1 М. растворах хлорида, бромида и иодида кальция и 6.9–7.5 – в 3 М. растворах этих солей [12]. Расстояние до координированных в первой сфере молекул воды во всех системах 0.24 нм, а во второй – 0.460 нм. В 0.3 М. растворе CaCl₂ координационное число иона Ca²⁺ 7.88 [39]. Путем комбинирования расчетных методов найдено, что на расстоянии Ca²⁺-OH₂ 0.240 нм расположены 6 молекул воды, а седьмая немного выходит из первой координационной сферы [40]. По данным метода молекулярного моделирования, координационное число иона Ca²⁺ 8, диапазон расстояний до координируемых молекул воды 0.242-0.252 нм [14, 15]. Присутствие в системе анионов Cl^- и SO_4^{2-} не ведет к структурным изменениям первой координационной сферы катиона.

Во второй координационной сфере могут находиться 8 [41] или 16.53±0.81 [36] молекул воды с расстояниями Ca⁺–O 0.448 [27], 0.458 [41], 0.465±0.025 [36] и 0.473 нм [29].

На основе разработанной многосторонней модели было определено, что в растворах $CaCl_2$ с концентрацией менее 3 моль/л ионы формируют сольваторазделенные ионные ассоциаты, в которые входят два иона Cl^- , с расстоянием $Ca^{2+}-Cl^-$ 0.500 нм [16]. Методом спектроскопии КРС найдено, что в 0.1–6 М. растворах перхлората, хлорида и бромида кальция контактные ионные пары не образуются [27]. Лишь в более концентрированном растворе $CaCl_2$ образуются контактные ионные пары [$Ca(H_2O)_5Cl$]⁺. По данным EXAFS спектроскопии и PCA, в 6 м. растворе $CaCl_2$ количество взаимодействий в контактной ионной паре 0.26 с расстоянием $Ca^{2+}-Cl^-0.271$ нм, в то время как аналогичное количество взаимодействий в неконтактных ионных парах 3.4 на расстоянии 0.498 нм [41]. Методом молекулярной динамики установлено, что в 0.1–4.4 м. водных растворах нитрата кальция доля контактных ионных пар возрастает с увеличением концентрации от 0.01 до 0.31 [17].

По данным спектроскопии КРС, при мольных соотношениях более 16.3 (первый концентрационный диапазон) в структуре растворов преобладают сольваторазделенные ионные пары. Два гидратированных иона Ca^{2+} объединяются одним нитрат-ионом, образуя ассоциат неконтактная ионная пара–неконтактная ионная пара. В диапазоне мольных соотношений 8.4–16.3 (второй концентрационный диапазон) преобладают контактные ионные пары. Два гидратированных иона Ca^{2+} объединяются одним нитрат-ионом в моно- или бидентатной координации, образуя ассоциат контактная ионная пара–контактная ионная пара. При более высоких концентрациях возникают комплексные структуры [42].

Методом диэлектрической релаксационной спектроскопии установлено, что в растворах хлорида кальция с концентрацией до 1.8 моль/л преобладают сольваторазделенные ионные пары [18]. Доказательств существования в растворах контактных ионных пар не найдено. По данным нейтронографии, в 2.0 М. растворе хлорида кальция образуются контактные ионные пары с расстоянием Ca²⁺-Cl⁻ 0.306 нм и сольваторазделенные ионные пары с расстоянием 0.510 нм [29]. В исследовании, выполненном методом молекулярной динамики, утверждается, что анионы Cl⁻ и SO₄²⁻ оказывают влияние на первую координационную сферу катионов, даже если они находятся во второй сфере [43]. По мнению авторов, эти анионы стабилизируют 7-координированные комплексы Ca(H₂O)₇. Тем же методом показано, что в контактной ионной паре Ca²⁺–Cl⁻ координационное число иона Ca²⁺ 5 или 6. Диссоциация протекает в 2 ступени. Сначала одна или две молекулы воды входят в координационную сферу катиона, увеличивая его координационное число до 7 при постоянстве расстояния между ионами. Затем происходит диссоциация ионной пары при фиксированном координационном числе [44].

Таким образом, в водных растворах кальциевых солей ион Ca²⁺ координирует в первой сфере 6–8 молекул воды с расстояниями Ca²⁺–OH₂ 0.235–0.246 нм, во второй сфере в разбавленных растворах – до 18 молекул воды на расстоянии 0.450–0.470 нм. Ионная ассоциация возникает в концентрированных растворах, а тип ионных пар зависит от химической природы анионов.

Структура ближнего окружения иона Ca^{2+} в метаноле. В растворах средних концентраций кальциевых солей в метаноле ион Ca^{2+} формирует координационную сферу, включающую от 6 до 8 молекул растворителя [20]. Расстояния Ca^{2+} –О лежат в интервале 0.239–0.241 нм. Во второй сфере находятся 7–11.5 молекул метанола на расстоянии 0.455–0.487 нм. Ионы Ca^{2+} и Cl^- в метанольных растворах образуют как контактные, так и сольваторазделенные ионные пары, что, вероятно, зависит от концентрации растворов.

Методом EXAFS спектроскопии установлено, что в 0.5 М. растворе 3.7 молекулы спирта находятся на расстоянии 0.229 нм, а 3.4 молекулы – на расстоянии 0.245 нм [32]. При увеличении концентрации до 3.0 моль/л количество ближайших молекул растворителя уменьшается до 2.5, формируются контактные ионные пары. Различие в структуре сольватных оболочек катиона в воде и в метаноле объясняется различной полярностью и размерами молекул. Методом рентгеновской абсорбционной спектроскопии установлено, что в 0.5 М. растворе хлорида кальция в метаноле ион Са2+ координирует 8 молекул спирта, формирующих кубическую геометрию координационной оболочки [33]. Такая же конфигурация координационной сферы катиона установлена и в водной среде [33].

Сравнивая формирование структур катионом Ca²⁺, можно заключить, что параметры первой координационной сферы в воде и в метаноле одинаковы, а вторая координационная сфера иона кальция в метаноле включает меньшее количество молекул растворителя, и расположена на более дальнем расстоянии от катиона.

Структура ближнего окружения иона Ca^{2+} в этаноле. Методом рентгеновской абсорбционной спектроскопии исследован 0.5 М. раствор хлорида кальция в этаноле [33] (концентрация выбрана таким образом, чтобы избежать образования ионных пар), в котором координационное число иона Ca^{2+} 8 при кубической форме расположения молекул растворителя вокруг катиона. Структура ближнего окружения иона Ca²⁺ в ДМСО. По данным РСА, в 0.970 М. растворе перхлората кальция в ДМСО катион координируют 6 молекул растворителя с расстоянием Ca²⁺–O 0.236 нм [23]. По расчету методом молекулярной динамики, в растворе хлорида кальция в ДМСО координационное число иона Ca²⁺ 8, молекулы ДМСО расположены в виде искаженной квадратной антипризмы [45]. В 0.07 М. растворе зафиксировано образование сольваторазделенных ионных пар, в 0.27 М. растворе формируются контактные ионные пары [CaCl]⁺. Аналогия в формировании первой координационной сферы в воде и ДМСО очевидна.

Структура ближнего окружения иона Ca²⁺ в формамиде. Методом ИК спектроскопии установлено, что в 1–4 М. растворах перхлората кальция в формамиде катион Ca²⁺ формирует комплексы, включающие 7 или 8 молекул растворителя [46].

Структура ближнего окружения иона Ca²⁺ в N,N-диметилформамиде и N,N-диметилацетамиде. Методом спектроскопии КРС и по расчетам с использованием теории функционала плотности в растворах солей кальция в N,N-диметилформамиде и в N,N-диметилацетамиде установлено сольватное число иона Ca²⁺ 7 [26].

Структура ближнего окружения иона Ca²⁺ в N,N-диметилпропанамиде. По данным спектроскопии КРС, в N,N-диметилпропанамиде сольватное число иона Ca²⁺ 6 [47]. По мнению авторов, большее количество молекул растворителя не может разместиться в координационной сфере катиона из-за пространственных ограничений.

Структура ближнего окружения иона Ca²⁺ в поливиниловом спирте. Методами молекулярной динамики и EXAFS спектроскопии исследованы растворы CaCl₂ в поливиниловом спирте с мольными соотношениями 1:17, 1:25 и 1:50 [48]. В ближнее окружение катиона входят ~7.1 атомов кислорода гидроксильных групп молекул растворителя с расстояниями Ca²⁺–O 0.235 (метод молекулярной динамики), 0.239 нм (EXAFS). Эти 7 атомов кислорода принадлежат трем разным цепям молекул поливинилового спирта. Отмечается отсутствие ионных пар и независимость ближнего окружения катиона от концентрации раствора.

Сравнивая формирование структур катионом Са²⁺ в воде и в органических растворителях, можно отметить сходство параметров первой координационной сферы во всех растворителях.

4. СТРУКТУРА БЛИЖНЕГО ОКРУЖЕНИЯ ИОНА Sr²⁺

Структура ближнего окружения иона Sr^{2+} в воде. В водных растворах солей стронция без дефицита растворителя ион Sr^{2+} координирует в первой координационной сфере 8 молекул воды, находящихся на расстоянии 0.260–0.265 нм [3]. Вторая координационная сфера находится на расстоянии 0.491–0.496 нм, количество молекул воды в ней колеблется от 18 до 22. Существует хорошо выраженная тенденция к образованию ионных пар различного типа.

По данным расчетов, основанных на использовании теории функционала плотности, координационное число иона Sr^{2+} 7.81, а расстояние до молекул воды в первой координационной сфере 0.268 нм [10]. Расчетным методом было получено координационное число катиона 7.9-8.0 в 1 М. растворах хлорида, бромида и иодида стронция и 7.3-7.9 - в 3 М. растворах этих солей. Расстояние до координированных в первой сфере молекул воды во всех системах 0.25 нм, а во второй сфере – 0.470 нм [12]. По результатам квантово-химическим расчетов, координационное число иона стронция однозначно равно 8, расстояние до координируемых в первой сфере молекул воды 0.259 нм. По данным расчетов методом молекулярной динамики, координационное число иона Sr^{2+} находится в интервале 8.2-8.3, а расстояния Sr²⁺-О в первой сфере - 0.255-0.258 нм в зависимости от используемых моделей воды. Во второй координационной сфере располагаются 19-23 молекул воды на расстоянии 0.562-0.595 нм от катиона [49]. По данным расчетов, в 0.3 М. водном растворе SrCl₂ координационное число Sr²⁺ 8.59 [39].

Методами XANES спектроскопии и молекулярной динамики установлено, что первая координационная сфера иона Sr²⁺ состоит из 8 молекул воды и находится на расстоянии 0.260 нм [50]. Такой результат хорошо согласуется с другим выполненным методом молекулярной динамики расчетом, в котором в первой координационной сфере катиона также установлено 8 молекул воды на расстоянии 0.263 нм [51]. Методом молекулярной динамики исследовано формирование ионных пар в водных растворах нитрата стронция в интервале концентраций 0.1–3.3 моль/кг [17]. С увеличением концентрации доля контактных ионных пар возрастает от 0.02 до 0.42.

По результатам квантово-химических расчетов кластера $[Sr(H_2O)_{1-25}]^{2+}$, первая координационная сфера катиона, находящаяся на расстоянии 0.258 нм, состоит из 8 молекул воды, а вторая сфера, количество молекул воды в которой изменяется от 1 до 9, расположена на расстоянии 0.44–0.46 нм [52].

Таким образом, ион Sr^{2+} координирует в первой сфере 8 молекул воды на расстоянии Sr^{2+} – OH_2 0.255–0.265 нм. Во второй сфере в разбавленных растворах может находиться до 22 молекул растворителя. Расстояния от катиона до молекул растворителя во второй сфере Sr^{2+} –O изменяются от 0.440 до 0.595 нм. Ионная ассоциация возникает в концентрированных растворах, а тип ионных пар зависит от химической природы анионов.

Структура ближнего окружения иона Sr^{2+} в метаноле. В 0.1 М. метанольном растворе трифторометансульфоната стронция методом EXAFS спектроскопии получено расстояние Sr^{2+} –О 0.261 нм, а количество взаимодействий – в среднем 7.2 [53]. Методом Монте-Карло для системы 1 ион Sr^{2+} –260 молекул метанола положение первого пика найдено на расстоянии 0.26 нм, а координационное число – 8 [54].

Структура ближнего окружения иона Sr^{2+} в ДМСО. Методами EXAFS спектроскопии и PCA изучен 1.3 М. раствор трифторметансульфонатов стронция в ДМСО [55], сольватное число иона Sr^{2+} 6 с расстоянием Sr^{2+} –О 0.254 нм. По данным XAFS спектроскопии, в 0.15 М. растворе трифторметансульфоната стронция в ДМСО ион Sr^{2+} координирует 7 молекул растворителя с расстоянием Sr^{2+} –О 0.254 нм [56].

Структура ближнего окружения иона Sr^{2+} в N,N-диметилформамиде и N,N-диметилацетамиде. Методами спектроскопии КРС и расчетов с использованием теории функционала плотности установлено, что в N,N-диметилформамиде и N,N-диметилацетамиде сольватное число иона Sr²⁺ 8 [26]. По данным XAFS спектроскопии, ион Sr²⁺ в 0.15 М. растворе трифторметансульфоната стронция в N,N-диметилформамиде координирует 6.9 молекул растворителя с расстоянием Sr^{2+} —O 0.256 нм [56]. Сочетанием методов PCA и EXAFS спектроскопии получено, что катион Sr^{2+} координирует 6.8 молекул N,N-диметилформамида с расстоянием Sr^{2+} —O 0.251 нм и 6.7 молекул N,N-диметилацетамида на том же расстоянии [57].

Следовательно, в вышеперечисленных неводных растворах ион Sr^{2+} координирует 6–7 молекул растворителя с расстоянием Sr^{2+} –О 0.250–0.260 нм; количество координируемых в первой сфере молекул растворителя несколько меньше, чем в воде, а расстояния Sr^{2+} –О во всех системах практически одинаковы.

5. СТРУКТУРА БЛИЖНЕГО ОКРУЖЕНИЯ ИОНА Ва²⁺

Структура ближнего окружения иона Ba^{2+} в воде. Первая координационная сфера иона Ba^{2+} включает 9 молекул воды, находящихся на расстоянии 0.280–0.286 нм от катиона [3]. В растворах без дефицита растворителя ион Ba^{2+} на расстоянии 0.500 нм формирует вторую координационную сферу, состоящую из 24 молекул воды. В водных растворах солей бария катион образует ионные ассоциаты различного типа.

По результатам расчетов, в 1 М. растворах хлорида, бромида и иодида бария координационное число иона Ba²⁺ 8.3–8.4, а в 3 М. растворах этих солей – 7.7–8.2. Расстояния до координированных в первой сфере молекул воды во всех системах 0.26 нм, а во второй сфере – 0.480 нм [12].

Методом молекулярной динамики установлено, что в системе 1 ион Ba^{2+} –64 молекулы воды катион координирует 8 молекул растворителя на расстоянии 0.280 нм [58]. Сочетанием расчетных методов и EXAFS спектроскопии установлено, что ион Ba^{2+} в водном растворе формирует преимущественно гидратный комплекс, состоящий из 8 молекул воды, расположенных вокруг него в виде двухшапочной тригональной призмы с расстояниями Ba^{2+} –О 0.285 нм. Он легко может переходить в 9-координированный комплекс с расположением молекул в виде трехшапочной тригональной призмы. Координационная сфера размыта и подвижна [59].

Таким образом, ион Ва²⁺ координирует в первой сфере 8–9 молекул воды на расстоянии Ва²⁺– ОН₂ 0.280–0.286 нм, во второй сфере – до 24 молекул растворителя (в разбавленных растворах) на среднем расстоянии 0.480–0.500 нм. Для водных растворов солей бария характерна ионная ассоциация.

Структура ближнего окружения иона Ва²⁺ в метаноле. Методом Монте-Карло для системы 1 ион Ва²⁺–260 молекул метанола положение первого пика определено на расстоянии 0.28 нм, а координационное число – 9 [54].

Структура ближнего окружения иона Ba^{2+} в ДМСО. Методами EXAFS спектроскопии и РСА найдено, что в 1.3 М. растворе трифторметансульфоната бария в ДМСО сольватное число иона Ba^{2+} 6, а расстояние Ba^{2+} –О – 0.276 нм [55].

Структура ближнего окружения иона Ba^{2+} в N,N-диметилформамиде и N,N-диметилацетамиде. Сочетанием методов РСА и EXAFS спектроскопии установлено, что в 0.7 М. растворах трифторметансульфоната бария в N,N-диметилформамиде и в N,N-диметилацетамиде катион координирует 7.8 молекулы N,N-диметилформамида с расстоянием Ba^{2+} —О 0.274 нм и 7.3 молекулы N,N-диметилацетамида с расстоянием Ba^{2+} —О 0.271 нм [57]. Несмотря на ограниченность информации, можно предположить сходство в структурных параметрах первой координационной сферы иона Ba^{2+} в воде и в неводных растворителях.

6. СТРУКТУРА БЛИЖНЕГО ОКРУЖЕНИЯ ИОНА Zn²⁺

Структура ближнего окружения иона Zn²⁺ в воде. Ион Zn²⁺ в разбавленных растворах и в растворах средних концентраций формирует устойчивую первую координационную сферу из 6 молекул воды, образующих вокруг катиона форму октаэдра на среднем расстоянии 0.208–0.215 нм, и вторую сферу из 12 молекул воды на расстоянии 0.420 нм от катиона. Ионная ассоциация в растворах солей цинка зависит от концентрации растворов и от природы противоиона [60].

Сочетание методов EXAFS спектроскопии и молекулярной динамики подтвердило координацию ионом Zn^{2+} 6 молекул воды в первой сфере на расстоянии 0.208 нм [61]. Еще одно подтверждение координационного числа 6 для иона Zn^{2+} находим в теоретических работах, выполненных

ЖУРНАЛ ОБЩЕЙ ХИМИИ том 91 № 3 2021

методом молекулярной динамики [62, 63]. Тем же методом установлено, что в системе 306 ионов Zn^{2+} –612 ионов Cl⁻–5670 молекул воды ионы образуют устойчивые контактные ионные пары, причем при образовании контактной ионной пары геометрия первой координационной сферы изменяется от октаэдрической до тетраэдрической [64]. С использованием теории функционала плотности исследованы кластеры $Zn^{2+}(H_2O)_7$ [65], в которых катион координирует в первой сфере 6 молекул воды на среднем расстоянии Zn^{2+} –OH₂ 0.212 нм.

Таким образом, ион Zn^{2+} координирует в первой сфере 6 молекул воды на расстоянии Zn^{2+} –OH₂ 0.208–0.215 нм, во второй сфере – 12 молекул воды (в разбавленных растворах) на среднем расстоянии 0.420 нм. В растворах возникает ионная ассоциация.

Структура ближнего окружения иона Zn²⁺ в метаноле. Методом EXAFS спектроскопии установлено, что ион Zn²⁺ координирует в метанольном растворе 6 молекул воды на расстоянии 0.208 нм [66]. Методами квантовой механики, молекулярной динамики и EXAFS спектроскопии найдено, что первая координационная сфера иона Zn²⁺ состоит из 6 молекул растворителя на расстоянии 0.204 нм [67]. Отмечается сходство характеристик первых координационных сфер катиона в метаноле и в воде. Вторая координационная сфера катиона находится на среднем расстоянии 0.394 нм и состоит из 6 молекул метанола. Вдвое меньшее количество молекул метанола во второй сфере по сравнению с числом молекул воды вызвано, по мнению авторов, заменой атома водорода метильной группой и возможностью образовывать молекулой метанола в первой сфере только одну водородную связь с молекулами второй сферы. Отмечается также большая структурированность первой координационной сферы в метаноле. Больший мольный объем молекулы метанола и, следовательно, меньшая плотность атомов кислорода в объеме спирта по сравнению с водой ведет к большей структурированности координационной сферы катионов, чем в объеме растворителя. Количественный анализа спектра XANES подтвердил, что структура второй координационной сферы определяется взаимодействиями растворительрастворитель и, следовательно, различия в ее формировании обусловлены особенностями структур

воды и метилового спирта [68]. Расчет методом молекулярной динамики показал, что вторая координационная сфера катиона более упорядочена и структурирована, чем масса растворителя [69].

Сравнивая структуры сольватных комплексов катиона цинка в воде и в метаноле, можно подчеркнуть сходство в формировании первой координационной сферы и различие в образовании второй сферы.

Структура ближнего окружения иона Zn²⁺ в ДМСО. Методом УФ спектроскопии установлено, что в отсутствие координирующих анионов ионы двухвалентных переходных металлов находятся в ДМСО в виде сольватокомплексов ML₆²⁺, где L – молекулы растворителя [70]. По данным РСА, в пересыщенном растворе перхлората цинка в ДМСО (с 0.7 моль/л) катион координирует 6 молекул растворителя с расстоянием Zn²⁺--O 0.213 нм [71]. Методом EXAFS спектроскопии найдено, что первая координационная сфера катиона представляет собой октаэдр с расстоянием до атомов кислорода молекул ДМСО 0.208 нм [66]. Тем же методом установлено, что в 0.1 М. растворе $Zn(CF_3SO_3)_2$ в ДМСО катион координирует 6 молекул растворителя, образующих форму октаэдра с расстояниями Zn²⁺-О 0.210 нм [72].

Таким образом, ион Zn^{2+} образует в воде и в ДМСО аналогичные первые координационные сферы с одинаковыми расстояниями до атомов кислорода молекул растворителя.

Структура ближнего окружения иона Zn^{2+} в N,N-диметилформамиде, N-метилформамиде и N,N-диметилацетамиде. Методом EXAFS спектроскопии установлено, что в 0.5 М. растворах тетрафторбората цинка в N,N-диметилформамиде и в N,N-диметилацетамиде ион Zn^{2+} координирует 5.8 молекулы N,N-диметилформамида с расстоянием Zn^{2+} —О 0.208 нм и 4.6 молекулы N,N-диметилацетамида с расстоянием Zn^{2+} —О 0.199 нм [73]. По данным спектроскопии КРС, сольватное число иона Zn^{2+} в N,N-диметилформамиде 5.8±0.3, а в N,N-диметилацетамиде – 4.5±0.1 [74].

Методами спектроскопии КРС и расчетов с использованием теории функционала плотности в N,N-диметилформамиде и N-метилформамиде для иона Zn^{2+} получено сольватное число 6 [75], в то время как в N,N-диметилацетамиде – 4.6 [26]. Структура ближнего окружения иона Zn^{2+} в N,N-диметилпропанамиде. По данным спектроскопии КРС и расчетов с использованием теории функционала плотности, в N,N-диметилпропанамиде сольватное число иона Zn^{2+} 4, т. е. 6 молекул растворителя не могут располагаться в первой сфере из-за их большого размера [76]. В растворах $Zn(ClO_4)_2$ в N,N-диметилпропанамиде вплоть до 1.5 моляльной концентрации не зафиксировано формирования ионных пар между ионами Zn^{2+} и ClO_4^- .

Структура ближнего окружения иона Zn^{2+} в 1,1,3,3-тетраметилмочевине. По данным EXAFS спектроскопии, в 0.5 м. растворе $Zn(CF_3SO_3)_2$ в 1,1,3,3-тетраметилмочевине ион Zn^{2+} координирует 4 молекулы растворителя, расположенных вокруг него в форме тетраэдра с расстояниями Zn^{2+} –О 0.195 нм [77]. Уменьшение координационного числа катиона в 1,1,3,3-тетраметилмочевине по сравнению с раствором в воде объясняется объемным фактором молекул растворителя. Расстояние Zn^{2+} –О короче, чем в воде.

Структура ближнего окружения иона Zn²⁺ в гексаметилфосфорамиде. Методом EXAFS спектроскопии исследован разбавленный раствор перхлората цинка в гексаметилфосфорамиде. Ион Zn²⁺ координирует 4 молекулы растворителя с расстоянием Zn²⁺–O 0.193 нм [78]. Небольшая величина сольватного числа, вероятно, обусловлена объемистыми молекулами растворителя.

7. СТРУКТУРА БЛИЖНЕГО ОКРУЖЕНИЯ ИОНА Cd²⁺

Структура ближнего окружения иона Cd^{2+} в воде. Ион Cd^{2+} в разбавленных растворах и в растворах средних концентраций формирует первую координационную сферу из 6 молекул воды, располагающихся вокруг катиона в форме октаэдра на среднем расстоянии 0.225–0.230 нм; вторая сфера состоит из ~12 молекул воды на расстоянии 0.420 нм от катиона. Ионная ассоциация в растворах солей кадмия зависит от концентрации и физико-химической природы противоионов [60]. С использованием теории функционала плотности исследованы кластеры $Cd^{2+}(H_2O)_7$ [65]. Катион координирует в первой сфере 6 молекул воды на среднем расстоянии Cd^{2+} –OH₂ 0.234 нм.

Структура ближнего окружения иона Cd^{2+} в ДМСО. По данным РСА, ион Cd^{2+} в ДМСО образует октаэдрические гексасольваты, расстояние Cd^{2+} –О 0.229 нм [79]. Методами РСА и EXAFS спектроскопии исследованы 0.685 М. растворы перхлората кадмия в ДМСО [80]. Расстояния Cd^{2+} –О, полученные разными методами, несколько различаются: 0.230 (РСА) и 0.227 нм (EXAFS). По мнению авторов, это свидетельствует о том, что в системе присутствуют как гекса- так и гептакоординированные катионы, что объясняет разброс значений.

Структура ближнего окружения иона Cd^{2+} в N,N-диметилформамиде. Структура сольватированного иона Cd^{2+} в N,N-диметилформамиде была исследована методом РСА [81]. Катион образует октаэдрические гексасольваты с молекулами растворителя с расстоянием Cd^{2+} –О 0.229 нм. Сольватный комплекс имеет сходство с сольватами Cd^{2+} в воде и в ДМСО.

Структура ближнего окружения иона Cd²⁺ в N,N'-диметилпропиленмочевине (1,3-диметилтетрагидропиримидин-2-оне). Сочетанием методов PCA и EXAFS спектроскопии исследованы 0.30 М. растворы трифторметансульфоната кадмия в N,N'-диметилпропиленмочевине [80]. Катион координирует 6 молекул растворителя с расстоянием Cd²⁺–O 0.226 нм. Седьмая молекула растворителя из-за больших пространственных размеров не может проникнуть в координационную сферу катиона.

Структура ближнего окружения иона Cd²⁺ в 1,1,3,3-тетраметилмочевине. Методом EXAFS спектроскопии установлено, что в 0.85 м. растворе Cd(NO₃)₂ в 1,1,3,3-тетраметилмочевине ион Cd²⁺ координирует 6 молекул растворителя, расположенных вокруг него в форме октаэдра с расстояниями Cd²⁺–O 0.228 нм [77]. Координационное число катиона в 1,1,3,3-тетраметилмочевине и расстояние Co²⁺–O аналогичны характеристикам в воде.

8. СТРУКТУРА БЛИЖНЕГО ОКРУЖЕНИЯ ИОНА Hg²⁺

Структура ближнего окружения иона Hg^{2+} в воде. Ранее было выдвинуто предположение, что поведение иона Hg^{2+} в водных растворах аналогично ионам цинка и кадмия, имеющих в водных

ЖУРНАЛ ОБЩЕЙ ХИМИИ том 91 № 3 2021

растворах координационные числа 6 [60]. Однако в ряде исследований найдено координационное число 7 для иона Hg^{2+} в воде, расстояния Hg^{2+} –О 0.240 нм.

Методом молекулярной динамики для системы 1 ион Hg^{2+} –499 молекул воды установлено, что в первой сфере катиона находятся 6 молекул воды, расположенных на расстоянии 0.240 нм, а во второй сфере ~14 молекул растворителя на расстоянии 0.460 нм [82]. Семи-координированные комплексы могут возникать кратковременно. С использованием теории функционала плотности исследованы кластеры $Hg^{2+}(H_2O)_7$ [65]. Катион координирует в первой сфере 6 молекул воды на среднем расстоянии Hg^{2+} –OH₂ 0.241 нм.

Структура ближнего окружения иона Hg²⁺ в метаноле. Сочетанием методов EXAFS спектроскопии и молекулярной динамики установлено, что ион Hg²⁺ образует в метаноле устойчивый комплекс с семью молекулами растворителя, расположенными вокруг катиона в виде искаженной пентагональной бипирамиды [83] на среднем расстоянии Hg²⁺-O 0.228 нм. При таком расположении молекулы метанола не находятся в экваториальном положении, а располагаются сверху и снизу от плоскости, образуя вокруг иона корону. По мнению авторов, различие в расположении молекул воды и метанола связано со стерическим барьером, создаваемым молекулами спирта. Предполагается, что координационное число иона Hg² 7 - своеобразная характеристика этого иона для всех растворителей.

Структура ближнего окружения иона Hg^{2+} в ДМСО. По данным РСА, ион Hg^{2+} координирует в 0.93 М. растворе перхлората ртути(II) в ДМСО 6 молекул растворителя, расположенных вокруг него в виде правильного октаэдра [79] со средним расстоянием Hg^{2+} –О 0.240 нм. Методом ЯМР для иона Hg^{2+} в 0.1 и 0.3 М. растворах ртути в ДМСО подтверждено координационное число 6 [84]. Сочетанием методов РСА и EXAFS спектроскопии установлено, что в 0.911 М. (РСА) и 0.5 М. (EXAFS) растворах ион Hg^{2+} координирует 6 молекул ДМСО на среднем расстоянии Hg^{2+} –О 0.238 нм [85] при широком разбросе расстояний и несимметричном расположении молекул.

Таким образом, для иона Hg²⁺ также справедливо предположение о сходстве структурных параметров первой координационной сферы в воде и в неводных растворителях.

9. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Можно утверждать, что структура первой координационной сферы ионов второй группы периодической системы элементов имеет сходство во всех кислородсодержащих растворителях с небольшими по объему молекулами. Объемный фактор крупных молекул препятствует им занимать все вакантные места в ближнем окружении ионов и приводит к уменьшению сольватного числа. Иными словами, количество молекул растворителя и расстояния от катиона до их атомов кислорода в первой координационной сфере не зависят от физико-химических свойств растворителей с небольшими молекулами, а определяются свойствами ионов. Известные параметры координации иона Sr^{2+} не соответствует этому утверждению. возможно, из-за недостаточного количества информации о его поведении в неводных растворах.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Смирнов П.Р., Тростин В.Н. // ЖОХ. 2008. Т. 78. Вып. 9. С. 1409; Smirnov P.R., Trostin V.N. // Russ. J. Gen. Chem. 2008. Vol. 78. N 9. P. 1643. doi 10.1134/ S1070363208090016
- Смирнов П.Р., Тростин В.Н. // ЖОХ. 2009. Т. 79. Вып. 8. С. 1242; Smirnov P.R., Trostin V.N. // Russ. J. Gen. Chem. 2009. Vol. 79. N 8. P. 1600. doi 10.1134/ S1070363209080027
- Смирнов П.Р., Тростин В.Н. // ЖОХ. 2011. Т. 81. Вып. 2. С. 182; Smirnov P.R., Trostin V.N. // Russ. J. Gen. Chem. 2011. Vol. 81. N 2. P. 282. doi 10.1134/ S1070363209080027
- Balasubramanian G., Murad S., Kappiyoor R., Puri I.K. // Chem. Phys. Lett. 2011. Vol. 508. N 1–3. P. 38. doi 10.1016/j.cplett.2011.04.010
- Bhattacharjee A., Pribil A.B., Randolf B.R., Rode B.M., Hofer T.S. // Chem. Phys. Lett. 2012. Vol. 536. P. 39. doi 10.1016/j.cplett.2012.03.049
- Riahi S., Roux B., Rowley C.N. // Canad. J. Chem. 2013. Vol. 91. N 7. P. 552. doi 10.1139/cjc-2012-0515
- Chen H., Ruckenstein E. // J. Phys. Chem. (B). 2015.
 Vol. 119. N 39. P. 12671. doi 10.1021/acs.jpcb.5b06837
- Liu C., Min F., Liu L., Chen J. // Chem. Phys. Lett. 2019. Vol. 727. P. 31. doi 10.1016/j.cplett.2019.04.045

- Bai G., Yi H-B., Li H-J., Xu J-J. // Mol. Phys. 2013.
 Vol. 111. N 4. P. 553. doi 10.1080/00268976.2012.737035
- Tazi S., Molina J.J., Rotenberg B., Turq P., Vuilleumier R., Salanne M. // J. Chem. Phys. 2012. Vol. 136. P. 114507. doi 10.1063/1.3692965
- Neela Y.I., Mahadevi A.S., Sastry G.N. // Struct. Chem. 2013. Vol. 24. N 2. P. 637. doi 10.1007/s11224-012-0113-0
- Deublein S., Reiser S., Vrabec J., Hasse H. // J. Phys. Chem. B. 2012. Vol. 116. N 18. P. 5448. doi 10.1021/ jp3013514
- Bruni F., Imberti S., Mancinelli R., Ricci M.A. // J. Chem. Phys. 2012. Vol. 136. N 6. P. 064520. doi 10.1063/1.3684633
- Teychené J., Roux-de Balmann H., Maron L., Galier S. // ACS Cent. Sci. 2018. Vol. 4. N 11. P. 1531. doi 10.1021/ acscentsci.8b00610
- Teychene J., Roux-de Balmann H., Maron L., Galier S. // J. Mol. Liq. 2019. Vol. 294. P. 111394. doi 10.1016/j. molliq.2019.111394
- Saxena A., García A.E. // J. Phys. Chem. B. 2015. Vol. 119. N 1. P. 219. doi 10.1021/jp507008x
- Yadav S., Chandra A. // J. Chem. Phys. 2017. Vol. 147. N 24. P. 244503. doi 10.1063/1.4996273
- Friesen S., Hefter G., Buchner R. // J. Phys. Chem. (B). 2019. Vol. 123. N 4. P. 891. doi 10.1021/acs. jpcb.8b11131
- Sebastiani F., Verde A.V., Heyden M., Schwaab G., Havenith M. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2020. Vol. 22. P. 12140. doi 10.1039/C9CP06845G
- Смирнов П.Р. // ЖОХ. 2013. Т. 83. Вып. 11. С. 1761; Smirnov P.R. // Russ. J. Gen. Chem. 2008. Vol. 83. N. 11. P. 1967. doi 10.1134/S1070363213110017
- Alger T.D. // J. Am. Chem. Soc. 1969. Vol. 91. N 9. P. 2220. doi 10.1021/ja01037a006
- Chatterjee A., Dixit M.K., Tembe B.L. // J. Phys. Chem. (A). 2013. Vol. 117. N 36. P. 8703. doi 10.1021/ jp4031706
- Ullstrom A., Warminska D., Persson I. // J. Coord. Chem. 2005. Vol. 58. N 7. P. 611. doi 10.1080/ 00958970500039181
- 24. *Bobicz D., Grzybkowski W. //* J. Solut. Chem. 2002. Vol. 31. N 3. P. 223.
- Da Silva E.F., Alves W.A. // Vibr. Spectrosc. 2012. Vol.
 P. 264. doi 10.1016/j.vibspec.2012.05.011
- Asada M., Fujimori T., Fujii K., Kanzaki R., Umebayashi Y., Ishiguro S. // J. Raman Spectrosc. 2007. Vol. 38. N 4. P. 417. doi 10.1002/jrs.1662
- 27. *Rudolph W.W., Irmer G. //* Dalton Trans. 2013. Vol. 42. N 11. P. 3919. doi 10.1039/c2dt31718d
- Chizhik V.I., Egorov A.V., Pavlova M.S., Egorova M.I., Donets A.V. // J. Mol. Liq. 2016. Vol. 224. P. 730. doi 10.1016/j.molliq.2016.10.035

- Yamaguchi T., Nishino M., Yoshida K., Takumi M., Nagata K., Hattori T. // Eur. J. Inorg. Chem. 2019. N 8. P. 1170. doi 10.1002/ejic.201900016
- Ohkubo T., Kusudo T., Kuroda Y. // J. Phys. Condens. Matter. 2016. Vol. 28. N 46. P. 464003. doi 10.1088/0953-8984/28/46/464003
- Noval A.M., Nishio D., Kuruma T., Hayakawa S. // J. Mol. Struct. 2018. Vol. 1161. P. 512. doi 10.1016/j. molstruc.2018.02.075
- Ren G., Ha Y., Liu Y.-S., Feng X., Zhang N., Yu P., Zhang L., Yang W., Feng J., Guo J., Liu X. // J. Phys. Chem. (B). 2020. Vol. 124. N 16. P. 3408. doi 10.1021/acs. jpcb.0c02437
- Saisopa T., Klaiphet K., Songsiriritthigul P., Pokapanich W., Tangsukworakhun S., Songsiriritthigul C., Saiyasombat C., Rattanachai Y., Yuzawa H., Kosugi N., Ceolin D. // J. Electron. Spectros. Relat. Phenom. 2020. Vol. 244. P. 146984. doi 10.1016/j.elspec.2020.146984
- Adeagbo W.A., Doltsinis N.L., Burchard M., Maresch W.V., Fockenberg T. // J. Chem. Phys. 2012. Vol. 137. N 12. P. 124502. doi 10.1063/1.4754129
- Zhou L., Xu J., Xu L., Wu X. // J. Chem. Phys. 2019.
 Vol. 150. N 12. P. 124505. doi 10.1063/1.5086939
- Bogatko S., Cauët E., Bylaska E., Schenter G., Fulton J., Weare J. // Chemistry. 2013. Vol. 19. N 9. P. 3047. doi 10.1002/chem.201202821
- Wanprakhon S., Tongraar A., Kerdcharoen T. // Chem. Phys. Lett. 2011. Vol. 517. N 4–6. P. 171. doi 10.1016/j. cplett.2011.10.048
- Kohagen M., Mason P.E., Jungwirth P. // J. Phys. Chem. (B). 2014. Vol. 118. N 28. P. 7902. doi 10.1021/ jp5005693
- Hartkamp R., Coasne B. // J. Chem. Phys. 2014. Vol. 141. N 12. P. 124508. doi 10.1063/1.4896380
- Sáenz-Tavera I.C., Rosas-García V.M. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2019. Vol. 21. p. 5744. doi 10.1039/ C8CP06353B
- 41. *Pham V.T., Fulton J.L.* // J. Chem. Phys. 2013. Vol. 138. N 4. P. 044201. doi 10.1063/1.4775588
- Zhu F., Zhou H., Wang X., Zhou Y., Liu H., Fang C., Fang Y. // J. Raman Spectrosc. 2018. Vol. 49. N 5. P. 852. doi 10.1002/jrs.5349
- Wang X., Toroz D., Kim S., Clegg S.L., Park G.-S., Di Tommaso D. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2020. Vol. 22. P. 16301. doi 10.1039/D0CP01957G
- 44. Salanne M., Tazi S., Vuilleumier R., Rotenberg B. // ChemPhysChem. 2017. Vol. 18. N 19. P. 2807. doi 10.1002/cphc.201700286
- 45. Adya A., Kalugin O., Volobuev M., Kolesnik Y. // Mol. Phys. 2001. Vol. 99. N 10. P. 835. doi 10.1080/00268970010024867

- Ohashi K., Hikiishi N., Takeshita H. // Spectrochim. Acta. 2019. Vol. 206. P. 113. doi 10.1016/j. saa.2018.07.089
- Umebayashi Y., Mune Y., Tsukamoto T., Zhang Y., Ishiguro S. // J. Mol. Liq. 2005. Vol. 118. N 1–3. P. 45. doi 10.1016/j.molliq.2004.07.010
- Merat K., Chaodamrongsakul J., Tanthanuch W., Vaosoongnern V. // J. Non-Cryst. Solids. 2013. Vol. 371– 372. P. 47. doi 10.1016/j.jnoncrysol.2013.04.033
- Boda A., De S., Ali Sk.M., Tulishetti S., Khan S., Singh J.K. // J. Mol. Liq. 2012. Vol. 172. P. 110. doi 10.1016/j.molliq.2012.05.006
- D'Angelo P., Migliorati V., Sessa F., Mancini G., Persson I. // J. Phys. Chem. (B). 2016. Vol. 120. N 17. P. 4114. doi 10.1021/acs.jpcb.6b01054
- Chaudhari M., Rempe S.B. // J. Chem. Phys. 2018.
 Vol. 148. N 22. P. 222831. doi 10.1063/1.5023130
- Zhu F., Zhou H., Fang C., Fang Y., Zhou Y., Liu H. // Mol. Phys. 2018. Vol. 116. N 2. P. 273. doi 10.1080/00268976.2017.1382739
- Roccatano D., Berendsen H.J.C., D'Angelo P. // J. Chem. Phys. 1998. Vol. 108. N 22. P. 9487. doi 10.1063/1.476398
- Kim H.S. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2000. Vol. 2. N 13. P. 2919. doi 10.1039/b002572k
- Persson I., Sandström M., Yokoyama H., Chaudhry M. // Z. Naturforsh. 1995. Bd 50. N 1. S. 21. doi 10.1515/ zna-1995-0105
- Moreau G., Scopelliti R., Helm L., Purans J., Merbach A.E. // J. Phys. Chem. (A). 2002. Vol. 106. N 41. P. 9612. doi 10.1021/jp026061w
- Lundberg D., Warmińska D., Fuchs A., Persson I. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2018. Vol. 20. P. 14525. doi 10.1039/ C8CP02244E
- Chaudhari M.I., Soniat M., Rempe S.B. // J. Phys. Chem. (B). 2015. Vol. 119. N 28. P. 8746. doi 10.1021/acs. jpcb.5b03050
- Migliorati V., Caruso A., D'Angelo P. // Inorg. Chem. 2019. Vol. 58. N 21. P. 14551. doi 10.1021/acs. inorgchem.9b02204
- Смирнов П.Р., Тростин В.Н. Структурные параметры ближнего окружения ионов в водных растворах неорганических электролитов. Иваново: Иваново, 2011. 400 с.
- Migliorati V., Mancini G., Tatoli S., Zitolo A., Filipponi A., De Panfilis S., Di Cicco A., D'Angelo P. // Inorg. Chem. 2013. Vol. 52. N 2. P. 1141. doi 10.1021/ic302530k
- Jana C., Ohanessian G., Clavaguéra C. // Theor. Chem. Acc. 2016. Vol. 135. P. 141. doi 10.1007/s00214-016-1887-8
- Stellato F., Calandra M., D'Acapito F., De Santis E., La Penna G., Rossi G., Morante S. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2018. Vol. 20. P. 24775. doi 10.1039/C8CP04355H

СМИРНОВ

- Duboué-Dijon E., Mason P.E., Fischer H.E., Jungwirth P. // J. Phys. Chem. (B). 2018. Vol. 122. N 13. P. 3296. doi 10.1021/acs.jpcb.7b09612
- Yuan X., Zhang C. // Comput. Theor. Chem. 2020. Vol. 1171. P. 112666. doi 1016/j.comptc.2019.112666
- Inada Y., Hayashi H., Sugimoto K., Funahashi S. // J. Phys. Chem. (A). 1999. Vol. 103. N 10. P. 1401. doi 10.1021/jp983799y
- Migliorati V., Chillemi G., D'Angelo P. // Inorg. Chem. 2011. Vol. 50. N 17. P. 8509. doi 10.1021/ic201100q
- Migliorati V., Zitolo A., Chillemi G., D'Angelo P. // ChemPlusChem. 2012. Vol. 77. N 3. P. 234. doi 10.1002/cplu.201100070
- Migliorati V., D'Angelo P. // Chem. Phys. Lett. 2015. Vol. 633. P. 70. doi 10.1016/j.cplett.2015.05.008
- Libuś W., Grzybkowski W., Pastewski R. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1981. Vol. 77. N 1. P. 147
- 71. Persson I. // Acta Chem. Scand. 1982. Vol. 36 A. P. 7.
- Zitolo A., D'Angelo P. // Chem. Phys. Lett. 2010.
 Vol. 499. N 1-3. P. 113. doi 10.1016/j.cplett.2010.09.034
- Ozutsumi K., Koide M., Suzuki H., Ishiguro S. // J. Phys. Chem. 1993. Vol. 97. N 2. P. 500. doi 10.1021/ j100104a037
- Ishiguro S., Umebayashi Y., Kanzaki R. // Analyt. Sci. 2004. Vol. 20. N 3. P. 415. doi 10.2116/analsci.20.415
- Fujii K., Kumai T., Takamuku T., Umebayashi Y., Ishiguro S. // J. Phys. Chem. (A). 2006. Vol. 110. N 5. P. 1798. doi 10.1021/jp054972a

- Umebayashi Y., Mroz B., Asada M., Fujii K., Matsumoto K., Mune Y., Probst M., Ishiguro S. // J. Phys. Chem. (A). 2005. Vol. 109. N 21. P. 4862. doi 10.1021/ jp044763a
- 77. Inada Y., Sugimoto K., Ozutsumi K., Funahashi S. // Inorg. Chem. 1994. Vol. 33. N 9. P. 1875. doi 10.1021/ ic00087a024
- Ozutsumi, K., Abe Y., Takahashi R., Ishiguro S. // J. Phys. Chem. 1994. Vol. 98. N 39. P. 9894. doi 10.1021/ j100090a025
- 79. Sandstrom M., Persson I., Ahrland S. // Acta Chem. Scand. 1978. Vol. A32. N 7. P. 607
- D'Angelo P., Chillemi G., Barone V., Mancini G., Sanna N., Persson I. // J. Phys. Chem. 2005. Vol. 109. N 18. P. 9178. doi 10.1021/jp050460k
- Ozutsumi K., Takamuku T., Ishiguro S., Ohtaki H. // Bull. Chem. Soc. Jap. 1989. Vol. 62. N 6. P. 1875. doi 10.1246/bcsj.62.1875
- Vchirawongkwin V., Kritayakornupong C., Tongraar A. // J. Mol. Liq. 2011. Vol. 163. N 3. P. 147. doi 10.1016/j. molliq.2011.08.011
- Migliorati V., D'Angelo P. // RSC Adv. 2013. Vol. 3. P. 21118. doi 10.1039/c3ra43412e
- Maliarik M., Persson I. // Magn. Reson. Chem. 2005. Vol. 43. N 10. P. 835. DOI: 10.1002/mrc.1625
- Persson I., Eriksson L, Lindqvist-Reis P, Persson P., Sandström M. // Chemistry. 2008. Vol. 14. N 22. P. 6687. doi 10.1002/chem.200800225

Structural Parameters of the Nearest Environment of Group III Metal Ions in Oxygen-Containing Solvents

P. R. Smirnov*

G.A.Krestov Institute of Solution Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Ivanovo, 153045 Russia * e-mail: prs@isuct.ru

Received November 20, 2020; revised November 20, 2020; accepted December 4, 2020

The review generalizes and analyzes published data on different methods of studying structural characteristics of the solvation environment of the group III metal ions in various oxygen-containing solvents. Coordination numbers of alkali metal ions, interspecies distances, and types of ion association are discussed. The structures of the nearest environment formed by cations in water and in some non-aqueous systems are compared. The number of solvent molecules and the distance between the cation and oxygen atom of solvent molecule in the first coordination sphere are independent of physicochemical properties of the solvent.

Keywords: coordination number, interparticle distance, ion pair

СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА ПОЛИУРАНАТА ЦЕЗИЯ [Cs₂(H₂O)₃][(UO₂)₆O₃(OH)₈]·2H₂O

© 2021 г. О. В. Нипрук*, К. А. Клиньшова, Г. Н. Черноруков, М. О. Бахметьев, М. Д. Назмутдинов

Нижегородский государственный университет имени Н. И. Лобачевского, пр. Гагарина 23а, Нижний Новгород, 603950 Россия *e-mail: nipruk@yandex.ru

> Поступило в Редакцию 29 октября 2020 г. После доработки 10 ноября 2020 г. Принято к печати 17 ноября 2020 г.

Уранат цезия [Cs₂(H₂O)₃][(UO₂)₆O₃(OH)₈]·2H₂O получен при взаимодействии гидратированного оксида урана(VI) UO₃·2.25H₂O с водным раствором нитрата цезия в гидротермальных условиях при 100°C в течение двух недель. Методом химического анализа, ИК спектроскопии, рентгенографии, дифференциально-термического анализа установлен состав и строение полученного соединения, исследованы его дегидратация и термораспад.

Ключевые слова: гексауранат цезия, рентгенография, ИК спектроскопия, термический анализ

DOI: 10.31857/S0044460X21020136

В природе цезий существует в виде единственного стабильного изотопа с массовым числом 133. Перечень искусственных радиоактивных изотопов цезия, напротив, весьма широк, их массовые числа находятся в диапазоне от 112 до 151. Среди искусственных изотопов радиационно наиболее опасен и практически значим изотоп ¹³⁷Cs с достаточно большим периодом полураспада ($T_{1/2}$ 30.167 лет), с высокой энергией β-частиц (E_{β} 1.1, 0.51 МэВ) и γ-квантов (E_{γ} 0.6614 МэВ). Основной источник получения ¹³⁷Cs – деление ядер урана (²³³U, ²³⁵U, ²³⁸U), поэтому цезий можно считать постоянным спутником урана, его доля изменяется от следовых количеств в природном уране до граммовых количеств в отработанном ядерном топливе.

Существуют различные схемы выделения ¹³⁷Cs из отработанного ядерного топлива. Их эффективность зависит от химической и структурной совместимости урана(VI) и цезия и от возможности их существования в химически связанном состоянии. Индивидуальные кристаллические соединения урана(VI) и цезия: CsUO₄ [1, 2], Cs₂U₂O₇ [2–5], Cs₂U₄O₁₃ [3, 4], Cs₄U₅O₁₇ [3, 7, 8], Cs₂U₇O₂₂

[1, 3, 7, 9] – получены методом твердофазного высокотемпературного синтеза в безводном состоянии.

Большинство технологических схем предполагает разделение урана и продуктов его распада в водных средах, в которых возможно образование соединений урана(VI) и цезия в виде кристаллогидратов, однако информация о кристаллогидратах уранатов цезия ограничена лишь соединением $Cs_3U_{12}O_{31}(OH)_{13}\cdot 3H_2O$ [10, 11].

В гидротермальных условиях нами получен неизвестный ранее уранат цезия $[Cs_{2}(H_{2}O)_{3}][(UO_{2})_{6}O_{3}(OH)_{8}] \cdot 2H_{2}O,$ изучен его химический и функциональный состав, установлена роль H₂O в формировании структуры, определены рентгенографические и ИК спектроскопические характеристики. Методом ДТА в сочетании с методом высокотемпературной рентгенографии исследованы дегидратация и термораспад ураната цезия, идентифицированы продукты его термораспада.

По результатам рентгенофлуоресцентного анализа (табл. 1), синтезированное соединение со-

Формула оксида	Вычислено, %	Найдено, %					
Cs ₂ O	13.05	12.88±0.21					
UO_3	79.45	79.16±0.83					
H ₂ O	7.51	7.49±0.08					

Таблица 1. Результаты рентгенофлуоресцентного анализа ураната цезия $Cs_2U_6O_{19}$ ·9H₂O (Cs_2O ·6UO₃·9H₂O)

ответствует брутто-формуле $Cs_2U_6O_{19}$ ·9H₂O. По соотношению урана и цезия и по содержанию молекул H₂O данное соединение отличается от известного ураната цезия $Cs_3U_{12}O_{31}(OH)_{13}$ ·3H₂O [10, 11]. По набору межплоскостных расстояний d_{hkl} , по элементному составу соединение $Cs_2U_6O_{19}$ ·9H₂O является формульным и кристаллографическим аналогом исследованных ранее уранатов $M_2^IU_6O_{19.5}$ ·10H₂O, где M^I = Na, K, Rb [12, 13]. В кристаллической фазе (табл. 2) уранат цезия $Cs_2U_6O_{19.5}$ ·9H₂O в области малых углов 20 содержит интенсивный максимум отражения, что в совокупности с полосами поглощения v_{as} и v_s уранильного фрагмента $UO_2^{\delta+}$ в ИК спектре и с ярко-желтой окраской кристаллической фазы указывает на слоистую структуру исследуемого соединения и на степень окисления урана +6.

Брутто-формула $Cs_2U_6O_{19} \cdot 9H_2O$ (табл. 1) не дает представления о функциональном составе и строении ураната цезия. Для его изучения было выполнено ИК-спектроскопическое исследование. В ИК спектре ураната цезия $Cs_2U_6O_{19} \cdot 9H_2O$ можно выделить несколько условно независимых групп колебаний: колебания уранильного фрагмента $UO_2^{\delta+}$, колебания молекул воды различной степени связанности и колебания гидроксигрупп ОН в составе кислородных полиэдров урана UOH.

Полоса валентных колебаний v_{as} уранильного фрагмента $UO_2^{\delta^+}$ при 925 см⁻¹ весьма интенсивна и, согласно известным корреляциям, соответствует семерной координации уран-кислородных полиэдров в структуре ураната цезия. Полоса $v_s(UO_2^{\delta^+})$ при 843 см⁻¹ указывает на нелинейную либо неравноплечную конфигурацию уранильного фрагмента. Правильность отнесения полос $v_{as}(UO_2^{\delta^+})$ и $v_s(UO_2^{\delta^+})$ подтверждается соотношением $v_s = 0.912v_{as} - 1.04$ [16].

Таблица 2. Рентгенографические характеристики ураната цезия $Cs_2U_6O_{19}$ ·9H₂O

	1 1 1	1 51	2 0 19	2	
hkl	d	Ι	hkl	d	Ι
002	7.505	73	045	2.126	3
101	6.529	4	153	2.087	13
004	3.731	43	323	2.044	32
200	3.597	86	060	2.027	12
130	3.526	30	216	2.009	11
201	3.493	5	244	1.971	29
211	3.359	4	046	1.923	3
104	3.288	4	137	1.820	5
202	3.239	100	401	1.793	18
132	3.188	62	047	1.744	13
220	3.114	3	070	1.739	5
005	2.976	4	350	1.711	5
133	2.875	3	208	1.650	6
213	2.835	3	218	1.635	4
141	2.766	4	336	1.589	5
034	2.739	3	048	1.583	4
204	2.586	34	317	1.577	8
134	2.558	11	360	1.550	3
006	2.482	8	441	1.542	4
026	2.295	4	083	1.454	6
215	2.259	4	076	1.424	3
320	2.234	4	513	1.376	4
242	2.219	5	461	1.342	3
303	2.160	7	284	1.311	6

Вода в ИК спектре представлена несколькими видами колебаний, среди которых наиболее характерны деформационные колебания $\delta(H_2O)$ при 1624 см⁻¹, относящиеся к молекулам воды, сохраняющим колебательную индивидуальность. Некоторое смещение этой полосы в коротковолновую область от значения 1595 см⁻¹, характерного для молекул H₂O в газовой фазе, указывает на участие молекулярной воды в образовании Н-связей. На это же указывает форма колебаний v_{as}(HO-H) и v_s(HO–H) в виде широкой интегральной полосы поглошения в диапазоне 3500-3650 см⁻¹ со слабовыраженными максимумами при 3504 и 3611 см⁻¹. Наряду с колебаниями молекулярной Н₂О в спектре присутствует полоса при 3299 см⁻¹, которая может быть отнесена к валентным колебаниям v(UO-H). К соответствующим деформационным колебаниям vpaн-кислородного фрагмента б(UOH) можно отнести полосу при 996 см⁻¹. Такое низкочастотное положение этой полосы обусловлено большой приведенной массой колебательного фрагмента UOH. Отнесение полос в области 400-680 см⁻¹ к валентным колебаниям уран-кислородных связей в экваториальной плоскости полиэдра урана нельзя считать однозначным, поскольку полосы в указанном диапазоне волновых чисел могут быть также обусловлены либрационными колебаниями молекул H₂O и колебаниями у(UOH) [15].

Схема 1.

$$\begin{bmatrix} Cs_{2}(H_{2}O)_{3} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} (UO_{2})_{6}O_{3}(OH)_{8} \end{bmatrix} \cdot 2H_{2}O_{(kp.)} \\ 70^{\circ}C -H_{2}O \\ \hline -H_{2}O \\ \begin{bmatrix} Cs_{2}(H_{2}O)_{3} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} (UO_{2})_{6}O_{3}(OH)_{8} \end{bmatrix} \cdot H_{2}O_{(kp.)} \\ 105^{\circ}C -H_{2}O \\ \begin{bmatrix} Cs_{2}(H_{2}O)_{3} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} (UO_{2})_{6}O_{3}(OH)_{8} \end{bmatrix}_{(kp.)} \\ 150^{\circ}C -3H_{2}O \\ Cs_{2} \begin{bmatrix} (UO_{2})_{6}O_{3}(OH)_{8} \end{bmatrix}_{(amop\varphi.)} \\ 204^{\circ}C -H_{2}O \\ Cs_{2} \begin{bmatrix} (UO_{2})_{6}O_{4}(OH)_{6} \end{bmatrix}_{(amop\varphi.)} \\ 250^{\circ}C -3H_{2}O \\ \hline Cs_{2}O \cdot GUO_{3} \end{bmatrix}_{(amop\varphi.)}$$

ЖУРНАЛ ОБЩЕЙ ХИМИИ том 91 № 3 2021



Рис. 1. Термограмма соединения $Cs_2U_6O_{19}$ ·9H₂O.

Для получения достоверной информации о состоянии H_2O и ее роли в формировании структуры ураната цезия, а также для оценки его термической устойчивости было проведено термографическое исследование в сочетании с методом ИК спектроскопии и рентгенографии. Термограмма ураната цезия $Cs_2U_6O_{19}$ ·9 H_2O приведена на рис. 1.

Термическое разложение $Cs_2U_6O_{19} \cdot 9H_2O$ протекает в несколько стадий (схема 1). Полученные экспериментальные результаты свидетельствуют о том, что молекулы воды в соединении $Cs_2U_6O_{19} \cdot 9H_2O$ не эквивалентны и выполняют различные функции в формировании его структуры. Первые две из девяти молекул воды удаляются последовательно при 70 и 105°C.

Это находит отражение в двух небольших эндоэффектах на кривой ДТА и подтверждается данными термогравиметрии. Низкая температура удаления этих молекул воды свидетельствует о том, что они сохраняют молекулярную индивидуальность, не занимают самостоятельных кристаллографических позиций и удерживаются в структуре соединения лишь слабыми водородными связями. Это хорошо согласуется с неизменностью рентгенографических характеристик и ИК спектров соединения $Cs_2U_6O_{19}$ ·9H₂O при нагревании до 105°C.



Рис. 2. Рентгенограммы ураната цезия и продуктов его дегидратации.

Следующие три молекулы воды удаляются при 150°С. Их удаление приводит к существенному уширению дифракционных максимумов на рентгенограмме и к уменьшению их интенсивности (рис. 2). Такое изменение рентгенографической картины при нагревании хорошо сформированного кристаллического соединения $Cs_2U_6O_{19}$ ·9H₂O указывает на то, что эти три молекулы H₂O входят в координационное окружение атомов цезия, сохраняя колебательную индивидуальность.

В ИК спектре образующейся при 150°С фазы $Cs_2U_6O_{19}$ ·4H₂O исчезают характеристичные для молекулярной H₂O полосы v(HO–H) при 3500–3650 см⁻¹ и δ (H₂O) при 1624 см⁻¹, но сохраняются полосы v(UO–H) при 3299 см⁻¹ и δ (UOH) при 996 см⁻¹. Наблюдаемая трансформация возможна, если в соединении $Cs_2U_6O_{19}$ ·4H₂O содержатся не индивидуальные молекулы H₂O, а эквивалентное им количество оксидных (–O–) и гидроксидных (OH) групп. В этом случае брут-

Схема 2.



то-формула $Cs_2U_6O_{19} \cdot 4H_2O$ должна соответствовать соединению $Cs_2[(UO_2)_6O_3(OH)_8]$, в котором слои $[(UO_2)_6O_3(OH)_8]^{\delta-}$ объединены в трехмерную решетку ионными формами атомов Cs и H-связями, образованными гидроксидными группами противолежащих слоев. Дальнейшее нагревание фазы $Cs_2[(UO_2)_6O_3(OH)_8]$ приводит к конденсации гидроксигрупп (схема 2).

Удаление гидроксигрупп, участвующих в связывании слоев, приводит к нарушению дальнего порядка и к полной аморфизации твердой фазы с образованием сложных оксидов $[Cs_2O \cdot 6UO_3]_{аморф.}$ (рис. 2, схема 1). Этому процессу соответствуют последние два эндоэффекта на кривой ДТА при 204 и 250°С. Они сопровождаются убылью массы, эквивалентной одной и трем молекулам воды соответственно (схема 1).

Таким образом, синтезированное нами соединение с учетом содержащихся в нем функциональных групп представляет собой уранат цезия Cs₂(H₂O)₃[(UO₂)₆O₃(OH)₈]·2H₂O, его кристаллическая решетка имеет слоистое строение. Катионные формы цезия и молекулы Н₂О расположены между слоями $[(UO_2)_6O_3(OH)_8]^{\delta-}$ и вместе с уран-гидроксидными группами осуществляют их связывание. Вода в уранате цезия Cs₂U₆O₁₉·9H₂O находится в трех различных состояниях. Наиболее легко удаляемая H₂O в молекулярной форме сохраняет колебательную индивидуальность и удерживается в структуре ураната $[Cs_2(H_2O)_3[(UO_2)_6O_3(OH)_8]$. 2H₂O] за счет Н-связей, выполняя функцию компенсатора заряда слоя. Другая разновидность молекул H₂O также сохраняет колебательную индивидуальность и удерживается в структуре ураната [Cs₂(H₂O)₃[(UO₂)₆O₃(OH)₈]·2H₂O] за счет координационных связей Сs←OH₂, выполняя функцию компенсатора координационной емкости катионных форм цезия. Удаление этих молекул воды происходит при более высокой температуре и приводит к разрушению кристаллической решетки исходного соединения с образованием аморфной фазы Cs₂[(UO₂)₆O₃(OH)₈]. Последние по температуре удаления 4 молекулы воды входят в состав ураната цезия в виде эквивалентного количества оксидных (-О-) и гидроксидных (ОН) групп, которые принимают участие в образовании сети водородных связей.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Элементный анализ исследуемого соединения проводили на рентгенофлуоресцентном спектрометре EDX-900 HS Shimadzu. Массовую долю воды определяли весовым методом, прокаливая исследуемые образцы при 600°С в течение 2 ч. Кристаллографическую индивидуальность и рентгенографические характеристики образцов определяли на дифрактометре XRD-6000 (Shimadzu). Функциональный состав соединений устанавливали по ИК спектрам, полученным на приборе FTIR-8400 (Shimadzu). Дегидратацию исследовали методом сканирующей калориметрии на приборе Labsys Seteram. Для синтеза использовали реактивы квалификации XЧ.

Полиуранат цезия гидрат [Cs₂(H₂O)₃][(UO₂)₆O₃(OH)₈] 2H₂O. Для синтеза использовали оксид урана(VI) в форме скупита UO₂·2.25H₂O [16]. Навеску скупита массой 0.5 г и 100 мл 0.5 М. водного раствора нитрата цезия при pH 10 (CsOH) помещали в тефлоновую ампулу, реакционную смесь нагревали в герметичном стальном автоклаве при 100°С две недели. Образовавшийся светло-желтый осадок отфильтровывали, промывали охлажденной дистиллированной водой и сушили в холодильной камере при 10°С до постоянной массы. Выход >90%. Понижение температуры синтеза ниже 100°С, уменьшение рН реакционной смеси до 6 и ниже, сокращение продолжительности синтеза приводит к уменьшению выхода продукта реакции. Результаты рентгенофлуоресцентного анализа, соответствующие брутто-формуле $Cs_2U_6O_{19}$ ·9H₂O, приведены в табл. 1.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 19-73-00096).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

 Van Egmond A.B. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1976. Vol. 38. P. 1649. doi 10.1016/0022-1902(76)80653-7

- Kim J-G., Jang E., Park Y-S., Ha Y-K. and Song K. // Asian J. Chem. 2013. Vol. 25. P. 7034. doi 10.14233/ ajchem.2013.12
- Cordfunke E.H.P., Van Egmond A.B. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1975. Vol. 37. P. 1433. doi 10.1016/0022-1902(75)80785-8
- Morrison G., Read C.M., Smith M.D., zur Loye H.C. // CrystEngComm. 2015. Vol. 17. N 9. P. 1968. doi 10.1039/c4ce02430c
- Van Egmond A.B. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1976. Vol. 38. P. 2105. doi 10.1016/0022-1902(76)80477-0
- 6. Ковба Л.М., Ипполитова Е.А., Симанов Ю.П., Спицын В.И. // ЖФХ. 1961. Т. 35. № 4. С. 719.
- Van Egmond A.B. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1976. Vol. 38. P. 1645. doi 10.1016/0022-1902(76)80652-5
- Van den Berghe S., Verwerft M., Laval J.P., Gaudreau B., Allen P.G. Van Wyngarden A. // J. Solid State Chem. 2002. Vol. 66. P. 320. doi 10.1006/jssc.2002.9594
- Van Egmond A.B., Cordfunke E.H.P. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1976. Vol. 38. P. 2245. doi 10.1016/0022-1902(76)80203-5
- Hill F.C., Burns P.C. // Can. Mineral. 1999. Vol. 37. P. 1283.
- Черноруков Н.Г., Нипрук О.В., Кострова Е.Л. // ЖНХ. 2015. Т. 60. № 11. С. 1452. doi 10.7868/ S0044457X15110021; Chernorukov N.G., Nipruk O.V., Kostrova E.L. // Russ. J. Inorg. Chem. 2015. Vol. 60. N 11. P. 1369. doi 10.1134/S0036023615110029
- Нипрук О.В., Черноруков Н.Г., Абражеев Р.В., Кострова Е.Л. // Неорг. матер. 2017. Т. 53. № 8. С. 829. doi 10.7868/S0002337X17080073; Nipruk O.V., Chernorukov N.G., Abrazheev R.V., Kostrova E.L. // Inorg. Mater. 2017. Vol. 53. N 8. P. 816. doi 10.1134/ S0020168517080131
- Нипрук О.В., Черноруков Н.Г., Бахметьев М.О., Елипашева Е.В., Лелет М.И., Чаплиева К.А. // ЖОХ. 2019. Т. 89. Вып. 8. С. 1245. doi 10.1134/ S0044460X19080134; Nipruk O.V., Chernorukov N.G., Bakhmetiev M.O., Elipasheva E.V., Lelet M.I., Chaplieva K.A. // Russ. J. Gen. Chem. 2019. Vol. 89. N 8. P. 1630. doi 10.1134/S1070363219080139
- 14. *Bagnall K.W., Wakerley M.W.* // J. Inorg. Nucl. Chem. 1975. Vol. 37. P. 329.
- 15. Володько М.В., Комяк А.И., Умрейко Д.С. Ураниловые соединения. Минск: БГУ, 1981. Т. 1. 431 с.
- Нипрук О.В., Князев А.В., Черноруков Г.Н., Пыхова Ю.П. // Радиохимия. 2011. Т.53. №2. С.128; Nipruk O.V., Knyazev A.V., Chernorukov G.N., Pykhova Y.P. // Radiochemistry. 2011. Vol. 53. N 5. P. 146. doi 10.1134/S1066362211020044

НИПРУК и др.

Synthesis, Structure and Properties of Cesium Polyuranate [Cs₂(H₂O)₃][(UO₂)₆O₃(OH)₈]·2H₂O

O. V. Nipruk*, K. A. Klinshova, G. N. Chernorukov, M. O. Bakhmetev, and M. D. Nazmutdinov

Lobachevsky State University of Nizhny Novgorod, Nizhny Novgorod, 603950 Russia *e-mail: nipruk@yandex.ru

Received October 29, 2020; revised November 10, 2020; accepted November 17, 2020

Cesium uranate $[Cs_2(H_2O)_3][(UO_2)_6O_3(OH)_8] \cdot 2H_2O$ was obtained by reacting hydrated uranium(VI) oxide $UO_3 \cdot 2.25HO$ with an aqueous solution of cesium nitrate under hydrothermal conditions at 100°C for two weeks. Composition and structure of the obtained compound was determined by the chemical analysis, IR spectroscopy, X-ray diffraction, and differential thermal analysis. Its dehydration and thermal decomposition were studied.

Keywords: cesium hexauranate, X-ray diffraction, IR spectroscopy, thermal analysis