

СОДЕРЖАНИЕ

Том 91, номер 4, 2021

Равновесные процессы в растворах $\text{AlkNHCH}_2\text{SO}_3\text{H}-\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}-\text{H}_2\text{O}$ <i>Р. Е. Хома, А. А. Эннан, Р. М. Длубовский, Ю. В. Ишков, Т. С. Беньковская, Е. М. Рахлицкая</i>	495
Химическая поляризации ядер в реакциях фотовосстановления 1,4-бензохинона в кислой среде <i>В. И. Порхун, А. В. Аришинов, А. Г. Подопригора</i>	506
Щелочной алкоголиз производных гем-дихлорциклопропана <i>Г. З. Раскильдина, Г. Н. Сахабутдинова, А. И. Мусин, С. С. Злотский</i>	510
Реакции алкил-2-(бромцинк)алканоев с N-хлор- и N-бромдиэтиламино <i>А. В. Зорин, А. Т. Зайнашев, В. В. Зорин</i>	517
Синтез и региоспецифичное бромирование (2E,4E)-5-арил-2-(4-арилтиазол-2-ил)пента-2,4-диеннитрилов <i>Н. А. Пахолка, В. В. Доценко, Б. С. Кривоколыско, К. А. Фролов, Н. А. Аксенов, И. В. Аксенова, С. В. Щербаков, С. Н. Овчаров, С. Г. Кривоколыско</i>	522
Синтез симметричных биядерных перхлоратов 5,6-дигидро-1,2,4,5-тетразиния <i>С. Г. Кострюков, А. Ш. Козлов, Д. А. Краснов, А. А. Буртасов, П. С. Петров, В. С. Тезикова, А. Ю. Асфандеев, Т. Д. Идрис</i>	531
Синтез (E)-5-арилвинил-7-метилтетразоло[1,5-a]пиримидинов <i>В. Л. Гейн, А. Н. Прудникова, А. А. Курбатова, М. В. Дмитриев</i>	539
Синтез и фотохромные свойства бисспироциклических соединений на основе 1,3-дигидрокси-6-оксо-6H-бензо[c]хромен-2,4-дикарбальдегида <i>О. Г. Николаева, О. Ю. Карлутова, Е. Б. Гаева, А. Д. Дубоносов, А. В. Метелица, В. А. Брень, В. И. Минкин</i>	544
Взаимодействие 2,2'-ди(4-хлорфенил)-1,1',3,3'-тетраоксо-2,2',3,3'-тетрагидро- 1H,1'H-6,6'-би(бензо[de]изохинолин)-7,7'-дикарбоновой кислоты с диоксидом тиомочевин в водно-щелочном растворе <i>Ю. В. Поленов, К. С. Никитин, Е. В. Егорова, Д. А. Патрушева</i>	550
Синтез фосфонметилированных бромацетилфуранов и их реакции с 1,3-дикарбонильными соединениями <i>Л. М. Певзнер, А. И. Поняев</i>	556
N'-сульфонил- и N'-ацилгидразоны α - и β -дифенилфосфорилалканонов: синтез и строение <i>А. Б. Урюпин, Г. В. Бодрин, И. Б. Горюнова, Е. И. Горюнов, В. Н. Хрусталева, Н. А. Быстрова, В. К. Брель, К. А. Кочетков</i>	572
Таутомерия N-(2-Бром-3-этоксипропил)-N'-трифторметилсульфонилацетамидина <i>Б. А. Шаинян, Н. Н. Чипанина, Л. П. Ознобихина, А. С. Ганин</i>	580
Строение и радиозащитная активность меркаптоацетилгидразонов 6-дезоксид- и 2-(ацетиламино)альдоз <i>И. В. Лагода, А. Ю. Ершов, И. С. Драчев, Е. А. Якунчикова, А. А. Мартыненко, М. А. Копаница, А. В. Якиманский</i>	584
Синтез, структура и биологическая активность комплексов палладия(II) с некоторыми 1- и 2-замещенными тетразольными лигандами <i>А. А. Батыренко, О. В. Миколайчук, Г. К. Овсепян, А. В. Протас, И. В. Корняков, Е. В. Лидер, Ю. А. Еремина, Т. С. Хлебникова, Ф. А. Лахвич, Р. Е. Трифонов</i>	590
Производные три(м-толил)сурьмы $(3\text{-MeC}_6\text{H}_4)_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{R}]_2$ ($\text{R} = \text{CH}_2\text{Cl}$, $\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2$ -2,3) и [(3-MeC ₆ H ₄) ₃ SbOSO ₂ C ₆ H ₃ (NO ₂) ₂ -2,4] ₂ O: синтез и строение <i>В. В. Шарутин, О. К. Шарутина</i>	598
Координационные соединения лантанидов с 3-гидрокси-4-оксо-4H-пиран-2,6-дикарбоновой кислотой. Синтез, структура и фотолуминесцентные свойства <i>Н. Н. Буков, Л. И. Иващенко, В. Т. Панюшкин</i>	605

Синтез и люминесцентные свойства комплексов Eu^{3+} и Tb^{3+} с кумарин-3-карбоновыми кислотами <i>Н. А. Громак, Ф. А. Колоколов, В. В. Доценко, Н. А. Аксенов, И. В. Аксенова</i>	613
Допирование соединения $\text{CuSc}_{3-x}\text{Ln}_x\text{S}_5$ ($\text{Ln} = \text{Y, Lu}$) со структурой шпинели <i>И. А. Разумкова, Н. О. Азаратин, Ю. В. Середина, С. А. Басова</i>	622
Синтез и фотокаталитические свойства слоистого силиката магния, модифицированного катионными производными хлорина e_6 <i>И. В. Лоухина, М. А. Градова, И. С. Худяева, А. В. Лобанов, Д. В. Белых</i>	627
Применение метода электрохимического синтеза для получения пористых микрочастиц оксида меди(II) с морфологией прямоугольных шестигранников <i>Е. О. Андрийченко, В. И. Зеленов, В. Е. Бовыка, Н. Н. Буков</i>	638

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Однореакторный озонолитический синтез ацилгидразонов из 1-метил-2,2-дихлор-1-этиленциклопропана <i>Ю. В. Мясоедова, Л. Р. Гарифуллина, Г. З. Раскильдина, С. С. Злотский, Г. Ю. Ишмурадов</i>	643
Синтез и структура комплекса никеля(II) с метилзамещенным (N_2O_2)-тетраденатным основанием Шиффа <i>Ю. С. Данилова, В. А. Быков, Д. В. Спиридонова, М. В. Новожилова, Ю. А. Положенцева, М. П. Карушев, А. М. Тимонов</i>	649
Синтез 2,3,5,6-тетракис(дифенилфосфинил)пиридина – N,O-донорного лиганда нового типа с необычными комплексообразующими свойствами <i>О. И. Артюшин, А. В. Вологжанина, В. К. Брель</i>	653

РАВНОВЕСНЫЕ ПРОЦЕССЫ В РАСТВОРАХ $\text{AlkNHCH}_2\text{SO}_3\text{H}-\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}-\text{H}_2\text{O}$

© 2021 г. Р. Е. Хома^{a,b,*}, А. А. Эннан^a, Р. М. Длубовский^a, Ю. В. Ишков^b,
Т. С. Беньковская^a, Е. М. Рахлицкая^b

^a Физико-химический институт защиты окружающей среды и человека Министерства образования
науки и Национальной академии наук Украины, ул. Преображенская 3, Одесса, 65082 Украина

^b Одесский национальный университет имени И. И. Мечникова, Одесса, 65082 Украина

*e-mail: rek@onu.edu.ua

Поступило в Редакцию 1 марта 2021 г.

После доработки 1 марта 2021 г.

Принято к печати 11 марта 2021 г.

Проведено pH-, редокс- и кондуктометрическое исследование кислотно-основного взаимодействия в системах N-алкиламинометансульфокислота–2-аминоэтанол–вода (алкил = метил, 2-гидроксиэтил, трет-бутил, бензил) в интервале температур 293–313 К. Рассчитаны ион-молекулярный состав исследуемых растворов, константы образования ассоциатов – ионных пар и триад. Выявлены корреляции относительной устойчивости ионных ассоциатов с липофильностью ($\lg P_{\text{ow}}$) и с силой (pK_a) образующих их кислот.

Ключевые слова: N-алкиламинометансульфокислоты, 2-аминоэтанол, кислотно-основное равновесие, ионные ассоциаты

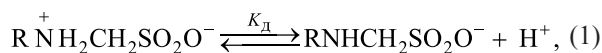
DOI: 10.31857/S00444460X21040016

Этаноламины, в частности 2-аминоэтанол, и их производные широко используются в качестве хемосорбентов кислых газов (SiF_4 , SO_2 , CO_2 , H_2S и др.) [1–13]. Их соли и комплексные соединения нашли применение при получении хемосорбентов-амфолитов, способных в зависимости от условий поглощать как кислые, так и основные газы [14, 15]. Известны буферные растворы на основе 2-аминоэтанола [16–19]. Аминометансульфокислота и ее N-алкилпроизводные применяются как компоненты буферных растворов Гуда вследствие их специфических физико-химических свойств и широкого спектра биологической активности [20–23].

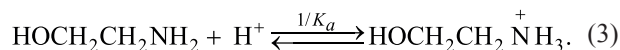
Совместное использование слабоосновного 2-аминоэтанола [24] и слабокислой аминометансульфокислоты [25, 26] в составе буферных растворов может расширить границы pH их буферного действия и увеличить буферную емкость [27]. Указанные характеристики зависят от ион-молеку-

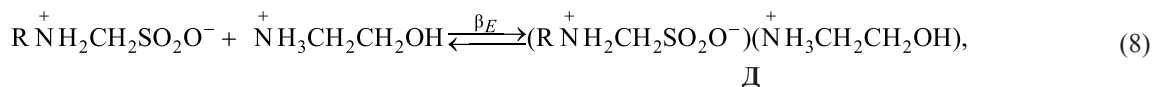
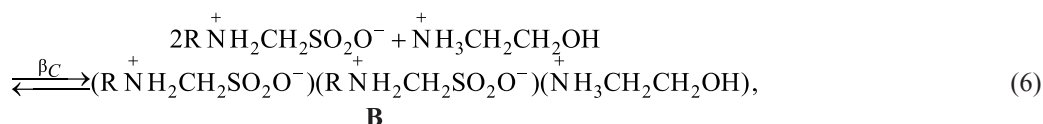
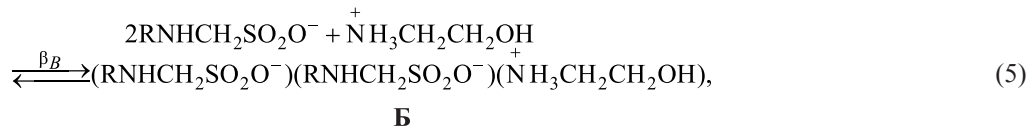
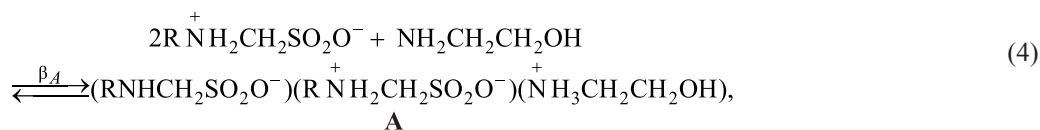
лярного состава растворов, констант диссоциации и ассоциации.

Нами выявлены факторы, влияющие на ион-молекулярный состав растворов N-алкиламинометансульфокислота–2-аминоэтанол–вода и рассчитаны константы равновесных процессов при 293–313 К. Аминометансульфокислоты в водных растворах преимущественно находятся в виде цвиттер-ионов ($\geq 95\%$) [28], продукты диссоциации которых – аминометансульфонат-ионы (1). Автопротолиз воды описывается уравнением (2). В водных растворах 2-аминоэтанол протонируется (3).



$\text{R} = \text{H}$ (1), CH_3 (2), HOCH_2CH_2 (3), $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ (4), $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$ (5).





В системах N-алкиламинометансульфоукислота–2-аминоэтанол–вода [29–31] существует вероятность образования ионных триад (4)–(6) и пар (7), (8), а также ион-молекулярных соединений (9) при протекании кислотно-основных реакций и ассоциации за счет электростатического взаимодействия и образования Н-связей.

С учетом закона действующих масс [уравнения (1)–(9)], уравнения материального баланса по аминметансульфоукислоте **1–5** (10), 2-аминоэтанолу **6** (11) и условия электронейтральности (12) [32] получаем систему уравнений (10)–(12).

$$c_{1-5} = [\text{RN}^+\text{H}_2\text{CH}_2\text{SO}_2\text{O}^-] + [\text{RNHCH}_2\text{SO}_2\text{O}^-] + 2c_{\text{А}} + 2c_{\text{Б}} + 2c_{\text{В}} + c_{\text{Г}} + c_{\text{Д}} + c_{\text{Е}}, \quad (10)$$

$$c_6 = [\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2] + [\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{N}^+\text{H}_3] + c_{\text{А}} + c_{\text{Б}} + c_{\text{В}} + c_{\text{Г}} + c_{\text{Д}} + c_{\text{Е}}, \quad (11)$$

$$[\text{RNHCH}_2\text{SO}_2\text{O}^-] + [\text{OH}^-] + C_{\text{II}} = [\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{N}^+\text{H}_3] + c_{\text{В}} + c_{\text{Д}} + c_{\text{Е}}, \quad (12)$$

$$c_{\text{А}} = [(\text{RNHCH}_2\text{SO}_2\text{O}^-)(\text{RN}^+\text{H}_2\text{CH}_2\text{SO}_2\text{O}^-) \cdot (\text{N}^+\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})],$$

$$c_{\text{Б}} = [(\text{RNHCH}_2\text{SO}_2\text{O}^-)(\text{RNHCH}_2\text{SO}_2\text{O}^-) \cdot (\text{N}^+\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})],$$

$$c_{\text{В}} = [(\text{RN}^+\text{H}_2\text{CH}_2\text{SO}_2\text{O}^-)(\text{RN}^+\text{H}_2\text{CH}_2\text{SO}_2\text{O}^-) \cdot (\text{N}^+\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})],$$

$$c_{\text{Г}} = [(\text{RNHCH}_2\text{SO}_2\text{O}^-)(\text{N}^+\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})],$$

$$c_{\text{Д}} = [(\text{RN}^+\text{H}_2\text{CH}_2\text{SO}_2\text{O}^-)(\text{N}^+\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})],$$

$$c_{\text{Е}} = [(\text{RNHCH}_2\text{SO}_2\text{O}^-)(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})].$$

Для определения электрохимических характеристик системы N-алкиламинометансульфоукислота–2-аминоэтанол–вода проведено рН-, редокс- и кондуктометрическое титрование 0.01 М. растворов аминметансульфоукислот **1–5** водным 0.10 М. раствором 2-аминоэтанола **6** в интервале температур 293–313 К (рис. 1–3).

Для системы аминметансульфоукислота **1–2**-аминоэтанол первые экстремумы (минимумы) на дифференциальных рН-метрических кривых титрования (табл. 1) наблюдаются при молярном соотношении компонентов основание–кислота 0.44–0.72 (~0.5), что, по-видимому, соответствует образованию ионных триад (ассоциатов **А**, **Б** или **В**). Вторые экстремумы, при молярном соотношении основание:кислота = 0.96–1.16 (~1.0), вероятно, обусловлены образованием ионных пар **Г** или/и **Д**, а также ион-молекулярного ассоциата **Е**. Указанным эффектам соответствуют 2 и 4 экстремумы на дифференциальной редокс-метрической кривой титрования (табл. 2), а также изломы на кондуктометрической кривой титрования (рис. 3, табл. 3).

Подобное поведение наблюдается и в системе аминметансульфоукислота **5–2**-аминоэтанол. Первому экстремуму (минимуму) на дифференциаль-

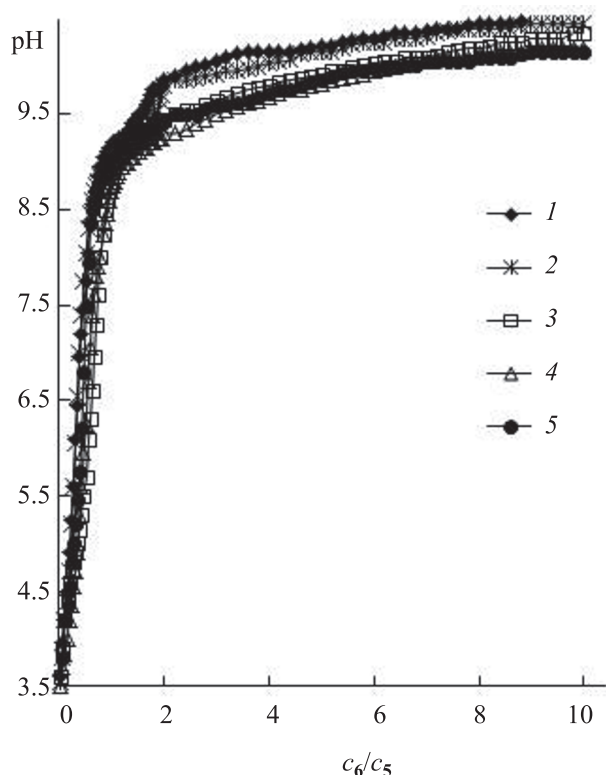


Рис. 1. pH-Метрические кривые титрования водного раствора N-бензиламинометансульфокислоты **5** водным раствором 2-аминоэтанола **6**. V_5^0 25 мл, c_5^0 0.01 моль/л, c_6^0 0.1 моль/л; T , К: 293 – 1, 298 – 2, 303 – 3, 308 – 4, 313 – 5.

ной pH-метрической кривой титрования (рис. 1, основание:кислота = ~ 0.50) соответствует второй эффект (максимум) на кондуктометрической кривой (рис. 3, табл. 3) при 293 К. Положение второго экстремума (максимума) на дифференциальной pH-метрической кривой титрования (соотношение основание–кислота ~ 1.00) совпадает с положением третьего экстремума (максимума) на дифференциальной редокс-метрической кривой титрования и четвертого излома на кондуктометрической кривой.

В системе с аминотансульфокислотами **2**, **4** положения экстремумов на дифференциальных pH-метрических кривых титрования смещены в область меньших значений молярных соотношений основание–кислота по сравнению с системами кислота **1**–2-аминоэтанол **6** и кислота **5**–2-аминоэтанол **6** (табл. 1, рис. 1, кривые потенциометрического титрования кислот **1**–**4** однотипны с кривыми титрования кислоты **5**). На дифференциальных

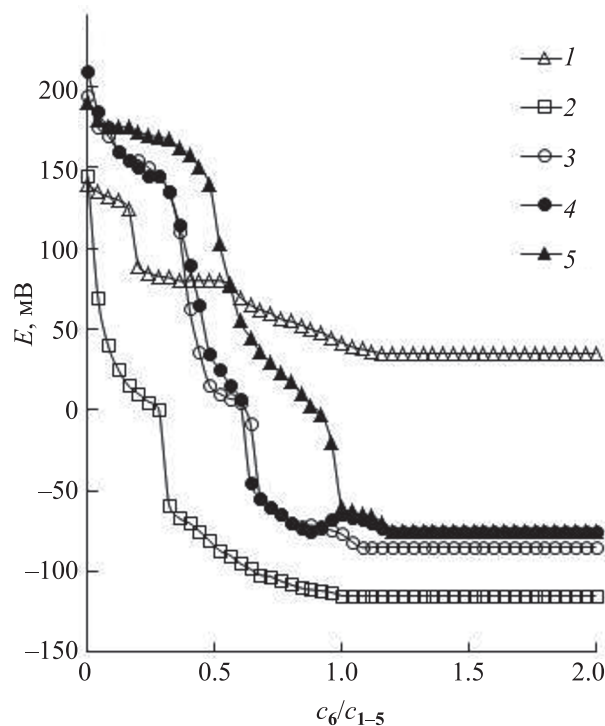


Рис. 2. Редоксметрические кривые титрования водных растворов R- аминотансульфокислот **1**–**5** (**1**–**5**) водным раствором 2-аминоэтанола **6** при 293 К. V_{1-5}^0 25 мл, c_{1-5}^0 0.01 моль/л, c_6^0 0.1 моль/л. R = H (**1**), CH₃ (**2**), HOCH₂CH₂ (**3**), (CH₃)₃C (**4**), C₆H₅CH₂ (**5**).

pH-метрических кривых титрования системы с кислотой **4** наблюдаются по три экстремума в области температур 298–313 К (табл. 1).

Отрицательные значения Δk (рис. 3, табл. 3) указывают на образование слабодиссоциирующих частиц или/и менее подвижных ионов [33, 34], что подтверждается результатами расчетов, приведенных ниже.

На основании данных pH-метрического титрования с использованием вышеописанной физико-химической модели рассчитан ион-молекулярный состав систем N-алкиламинометансульфокислота–2-аминоэтанол–вода (например, рис. 4). Согласно полученным данным, аминотансульфокислоты в исследованных растворах при $c_{\text{основание}}/c_{\text{кислота}} < 0.5$ существуют преимущественно в виде цвиттер-ионов (кривые 2а и 2б), подобно системам RNHCH₂SO₃H–RNHCH₂SO₃K (RNHCH₂SO₃Na)–H₂O [34]. При этом доля анионов RNHCH₂SO₂O[–] (кривые 1а и 1б) меньше 1%, в

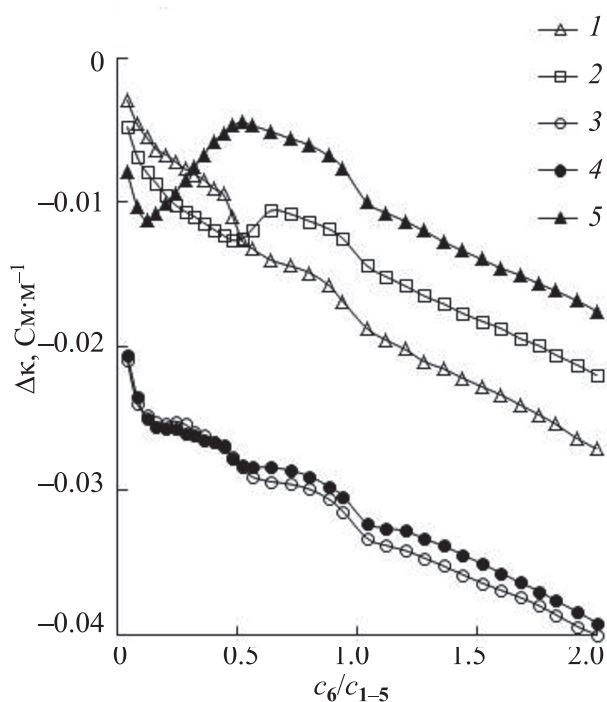


Рис. 3. Кондуктометрические кривые титрования водных растворов R- аминотансульфокислот 1–5 (1–5) водным раствором 2-аминоэтанола 6 при 293 К. V_{1-5}^0 25 мл, c_{1-5}^0 0.01 моль/л, c_6^0 0.1 моль/л; $\Delta\kappa = \kappa_3 - \kappa_2 - \kappa_1$, где κ_1 – удельная электропроводность (См·м⁻¹) системы основание 6–H₂O; κ_2 – удельная электропроводность (См·м⁻¹) системы кислота 1–5–H₂O; κ_3 – удельная электропроводность (См·м⁻¹) системы кислота 1–5–основание 6–H₂O.

Указанные процессы обуславливают появление первых эффектов на редоксметрических кривых: скачка на интегральной (рис. 2, 1) и максимума на дифференциальной кривой (табл. 2).

В отличие от незамещенной аминотансульфокислоты 1, ее N-(2-гидрокси)этил- и N-бензил-производные при соотношениях $c_{\text{основание}}/c_{\text{кислота}} < 0.5$ образуют только отрицательно заряженные ионные триады Б. Косвенно подтверждает образование заряженных триад в системе с N-бензил аминотансульфокислотой 5 участок на кондуктометрической кривой, на котором значения $\Delta\kappa$ увеличиваются.

Для систем с кислотами 1, 3, 5 при $c_{\text{основание}}/c_{\text{кислота}} < 0.5$ 2-аминоэтанол 6 находится в виде протонированной формы N⁺H₃CH₂CH₂OH (рис. 4а, 5) и ионных ассоциатов А и/или Б (рис. 4а, 6); доля протонированной формы прибли-

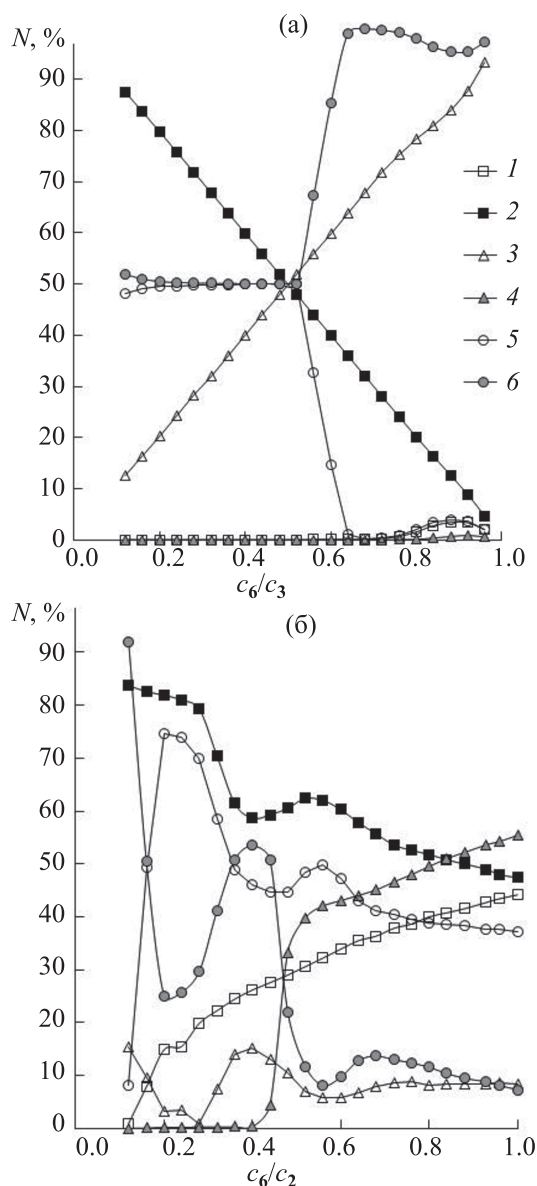


Рис. 4. Соотношение различных форм (А–Д) компонентов в системах RNHCH₂SO₃H (2, 3)–NH₂CH₂CH₂OH (6)–H₂O в зависимости от соотношения $c_6/c_{2,3}$ при 293 К. R = HOCH₂CH₂ (а); CH₃ (б). Мольная доля:

$$N_1 = \frac{[\text{RNHCH}_2\text{SO}_2\text{O}^-]}{c_{2,3} + c_B + c_D + c_E}; N_2 = \frac{[\text{RNHCH}_2\text{SO}_2\text{O}^-]}{c_{2,3} + c_A + c_C + c_E};$$

$$N_{3a} = \frac{c_{2,3}}{c_3}; N_{3b} = \frac{c_{2,3}}{c_2};$$

$$N_4 = \frac{[\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}]}{c_6};$$

$$N_5 = \frac{[\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}]}{c_6};$$

$$N_{6a} = \frac{c_B + c_D + c_E}{c_6}; N_{6b} = \frac{c_A + c_C + c_E}{c_6}.$$

Таблица 2. Характеристики редокс-метрических кривых титрования 0.01 М. растворов аминотансульфокислоты 1–5 0.1 М. водным раствором 2-аминоэтанола **6** при 293 К

Эффект	c_6/c_{1-5}	Интегральная кривая	Дифференциальная кривая	
		E , мВ	вид	dE/dpc_6 , мВ
1				
1-й	0.20	89	Максимум	376
2-й	0.50	80	Минимум	0
3-й	0.60	70	Максимум	279
4-й	0.80	55	Минимум	63
5-й	1.00	42	Максимум	198
6-й	1.20	35	Плато	0
2				
1-й	0.20	10	Минимум	53
2-й	0.32	−59	Максимум	1053
3-й	0.40	−70	Минимум	68
4-й	0.50	−85	Максимум	187
5-й	1.00	−115	Плато	0
3				
1-й	0.20	155	Минимум	0
2-й	0.40	166	Максимум	1066
3-й	0.60	0	Минимум	71
4-й	0.68	−54	Максимум	1883
5-й	1.00	−85	Плато	0
4				
1-й	0.05	30	Максимум	830
2-й	1.00	−66	Минимум	−266
3-й	1.20	−75	Плато	0
5				
1-й	0.05	103	Максимум	1133
2-й	0.75	310	Минимум	240
3-й	1.00	−60	Максимум	2477
4-й	1.20	−75	Плато	0

Таблица 3. Характеристики кондуктометрических кривых титрования 0.01 М. растворов аминотансульфокислоты 1–5 0.1 М. водным раствором 2-аминоэтанола **6** при 293 К

Кислота	Эффект	c_6/c_{1-5}	$\Delta\kappa$, См·м ^{–1}	Вид
1	1-й	0.50	–0.0111	Излом
	2-й	1.00	–0.0185	Излом
2	1-й	0.50	–0.0127	Минимум
	2-й	0.64	–0.0106	Максимум
	3-й	1.00	–0.0144	Излом
3	1-й	0.20	–0.0253	Минимум
	2-й	0.50	–0.0290	Излом
	3-й	1.00	–0.0144	Излом
4	1-й	0.20	–0.0257	Минимум
	2-й	0.50	–0.0282	Излом
	3-й	1.00	–0.0323	Излом
5	1-й	0.12	–0.0113	Минимум
	2-й	0.50	–0.0045	Максимум
	3-й	0.80	–0.0060	Излом
	4-й	1.00	–0.0100	Излом

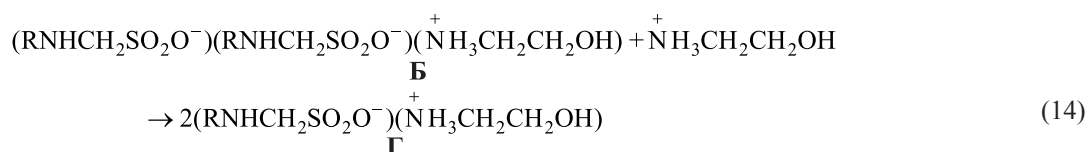
Таблица 4. Значения коэффициентов A_i и B_i в уравнении (18) для ионных ассоциатов А–Д

T, K	$pK_{1-5} [26]$	A_i	$B_i, \text{л/моль}$	$R^2 \text{ а}$	c_6/c_{1-5}	A_i	$B_i, \text{л/моль}$	$R^2 \text{ а}$	c_6/c_{1-5}	A_i	$B_i, \text{л/моль}$	$R^2 \text{ а}$	c_6/c_{1-5}
1													
А					Б					Г			
293	9.24	-10.83	16.10	0.9798	0–0.20	-6.379	-256.9	0.9764	0.25–0.50	8.326	-1460	0.9827	0.50–1.00
298	9.31	-8.347	-114.9	0.9582	0–0.20	14.70	-1480	0.8952	0.25–0.50	-15.99	917.7	0.9054	0.50–0.70
303	9.02	-8.211	-157.7	0.9607	0–0.20	-1.612	-492.3	0.9564	0.25–0.50	10.94	-1631	0.9656	0.50–0.70
308	8.88	–	–	–	–	-0.797	-580.8	0.9451	0–0.50	-6.236	-393.7	0.9770	0.50–0.70
313	8.80	-8.052	-150.8	0.9985	0–0.20	-5.429	-255.4	0.9668	0.25–0.50	1.683	-640.3	0.9710	0.50–0.70
2													
А					В					Д			
293	9.67	-6.922	0	0.9999	0–0.24	-12.18	505.9	0.9432	0.25–0.44	-9.079	430.9	0.9742	0.50–10.0
298	9.71	-7.031	0	0.9999	0–0.24	-7.364	195.9	0.9894	0.25–0.44	-6.306	261.2	0.9875	0.50–10.0
303	9.56	-6.962	0	0.9999	0–0.24	-8.264	262.7	0.9979	0.25–0.44	-7.263	321.7	0.9869	0.50–10.0
308	9.34	-6.792	0	0.9999	0–0.24	-7.849	229.2	0.9999	0.25–0.44	-7.707	377.4	0.9481	0.50–10.0
313	8.77	-6.350	0	0.9999	0–0.24	-9.817	411.3	0.9927	0.25–0.44	-7.179	336.7	0.9833	0.50–10.0
3													
В					Г					Д			
293	9.37	-5.769	-453.9	0.9739	0–0.56	3.378	-1237	0.9871	0.58–1.00	–	–	–	–
298	9.21	-5.520	-502.8	0.9827	0–0.48	-4.465	-835.3	0.9618	0.84–1.00	–	–	–	–
303	9.02	-6.683	-392.4	0.9969	0–0.48	-4.091	-496.6	0.9881	0.52–1.00	–	–	–	–
308	8.74	1.841	-810.0	0.9713	0–0.44	10.77	-1398	0.9791	0.52–0.72	-5.481	218.7	0.9902	0.80–10.00
313	8.01	34.89	-2593	0.9641	0–0.44	–	–	–	–	-4.929	150.8	0.9891	0.52–10.00
4													
Б					Г					Д			
293	9.91	30.38	-2237	0.9878	0–0.56	-5.381	189.4	0.8367	0.58–1.00	–	–	–	–
298	9.99	23.31	-153	0.9545	0–0.48	-5.242	175.0	0.9670	0.56–1.00	–	–	–	–
303	9.95	-29.66	1330	0.9748	0–0.48	-7.271	266.8	0.9586	0.56–1.00	-14.71	703.3	0.9448	1.00–10.00
Б					В					Д			
308	9.42	-7.778	0	0.9999	0–0.16	-9.548	345.6	0.8626	0.20–1.00	-2.61	0	0.9999	1.00–10.00
313	7.56	-6.127	0	0.9999	0–0.16	-12.22	599.1	0.9657	0.20–1.00	-3.778	-61.20	0.6137	1.00–10.00
5													
Б					Г					Д			
293	8.76	16.87	-1674	0.9970	0–0.48	-6.209	253.5	0.9659	0.52–1.00	–	–	–	–
298	8.97	19.69	1828	0.9922	0–0.48	-6.152	233.3	0.9358	0.52–1.00	–	–	–	–
303	8.61	-5.103	-403.5	0.9902	0–0.48	3.306	-1070	0.9752	0.52–1.00	–	–	–	–
308	7.56	5.626	-948.0	0.9755	0–0.48	-12.89	684.5	0.9761	0.52–1.00	-12.45	766.8	0.9681	1.00–10.00
313	6.25	13.43	-1185	0.9769	0–0.56	-5.00	0	0.9999	0.90	-2.209	0	0.9567	1.00–10.00

^a R^2 – величина достоверности аппроксимации.

зительно равна суммарной доле ассоциатов. Дальнейшее увеличение количества 2-аминоэтанола **6** в указанных системах приводит к его связыванию

с цвиттер-ионами (рис. 4, 3, 6) в ионную пару **Г** за счет протекания реакций (7) и (14).



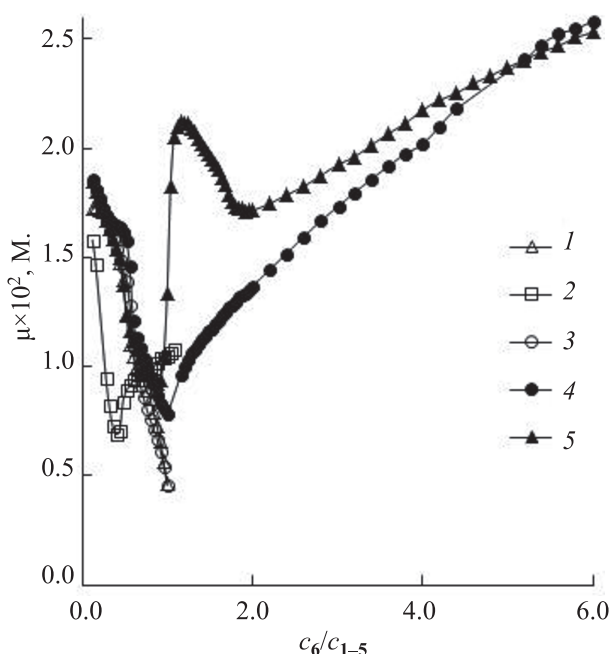


Рис. 5. Концентрационные зависимости ионных сил (μ , моль/л) в системах $\text{RNHCH}_2\text{SO}_3\text{H}$ (1–5)– $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (6)– H_2O (1–5) при 293 К. R = H (1), CH_3 (2), HOCH_2CH_2 (3), $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ (4), $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$ (5).

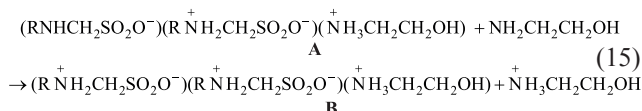
Начало реакции (14) фиксируется редокс-метрическим (рис. 2, 1, 3, 5; табл. 2) и кондуктометрическим (рис. 3, 1, 3, 5; табл. 3) титрованием при соотношении $c_{\text{основание}}/c_{\text{кислота}} \approx 0.5$.

Поведение N-трет-бутиламинометансульфокислоты 4 в области температур 293–303 К аналогично кислоте 3. Согласно расчетам (табл. 4), вначале ($c_{\text{основание}}/c_{\text{кислота}} < 0.5$) образуются отрицательно заряженные ионные триады, которые при соотношении $c_{\text{основание}}/c_{\text{кислота}} \geq 0.56$ переходят в ионную пару Г, что подтверждается данными кондуктометрии и редокс-метрии. Ход кривых титрования водного раствора кислоты 3 (рис. 2, 3, кривые 3) подобен ходу кривых титрования водного раствора кислоты 4 (рис. 2, 3, кривые 4).

В области $1.0 < c_{\text{основание}}/c_{\text{кислота}} \leq 10.0$ для систем с кислотами 3, 5 (при 308 и 313 К) и 4 (при 303–313 К) зафиксировано образование ассоциата Д (табл. 4). Кроме того, кислота 4 при 308 и 313 К образует положительно заряженную триаду В вместо ожидаемой ионной пары Г, характерной для кислот 1, 3, 5.

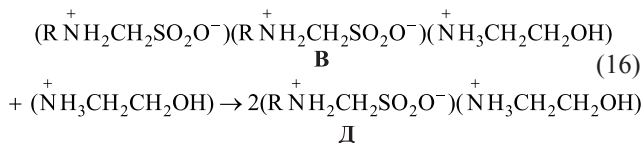
Кислота 2, подобно кислоте 1, при $c_{\text{основание}}/c_{\text{кислота}} \leq 0.24$ ($\text{pH} \leq 9.10$) образует ас-

социат А, который при дальнейшем увеличении общего количества 2-аминоэтанола переходит в ионную триаду В [уравнение (15)], в отличие от других аминотансульфокислот. Это обуславливает изломы на соответствующих кривых (рис. 4б, 3, 6).



Происходит связывание цвиттер-ионов (рис. 4б, 2) с ионами $\text{N}^+\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (рис. 4б, 5) по реакции (6). Описанные процессы обуславливают появлению максимумов на дифференциальных рН-метрических кривых (табл. 1), скачок на интегральной (рис. 2, 2) и максимум на дифференциальной (табл. 2) редокс-метрических кривых титрования (табл. 2).

В системе с кислотой 2 триада В при $c_6/c_2 > 0.45$ ($\text{pH} > 9.20$) с увеличением концентрации 2-аминоэтанола переходит в ионную пару Д [уравнение (16)]. Это приводит к появлению эффектов на дифференциальной редокс-метрической (табл. 2) и кондуктометрической (рис. 4, 2) кривых титрования.



Согласно проведенным расчетам, в исследованных системах N-алкиламинометансульфокислота–2-аминоэтанол–вода в температурном диапазоне 293–313 К образование ион-молекулярного ассоциата Е не происходит. В связи с этим ионная сила растворов определяется выражением (17).

$$\mu = \frac{1}{2} \{ [\text{RNHCH}_2\text{SO}_3^-](-1)^2 + [\text{R}^+\text{NH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3^-]2^2 + [\text{OH}^-](-1)^2 + [\text{H}^+](+1)^2 + [\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}](+1)^2 + c_{\text{Б}} \times (-1)^2 + c_{\text{В}} \times (+1)^2 + c_{\text{Д}} \times (+1)^2 \}. \quad (17)$$

Из-за отмеченной выше многокомпонентности ион-молекулярного состава изученных систем, концентрационные зависимости ионной силы (рис. 5) имеют сложный характер. В областях об-

Таблица 5. Значения липофильности ($\lg P_{ow}$) аминотансульфокислот **1–5** и параметров уравнений (19) и (20) для ионных ассоциатов **А–Д**

Кислота	$\lg P_{ow}$ [35]	Ассоциат	Уравнение	$\alpha_i \pm \Delta\alpha$	$\delta_i \pm \Delta\delta$	R^2 ^a	T , К
1	–0.67	А	19	-3.024 ± 0.646	-0.573 ± 0.071	0.9847	298–313
2	–0.27	А	19	-0.021 ± 0.003	-0.723 ± 0.030	0.9949	293–313
1	–0.67	Б	20	-607.4 ± 12.9	-59.35 ± 1.69	0.9976	293–313
3	–0.71	Б	20	-753.4 ± 15.3	-52.53 ± 0.93	0.9990	293–313
4	0.57	Б	20	-386.8 ± 73.8	-58.25 ± 2.64	0.9980	293–303
5	1.51	Б	20	193.8 ± 41.2	88.62 ± 4.23	0.9610	298–308
2	–0.27	В	20	-283.2 ± 66.8	-66.44 ± 7.22	0.9658	293–303
1	–0.67	Г	20	-664.6 ± 95.9	-90.76 ± 9.72	0.9667	293–313
3	–0.71	Г	20	-920.8 ± 110.2	-50.74 ± 17.21	0.8129	293–308
4	0.57	Г	20	-48.48 ± 5.23	-43.40 ± 3.70	0.9928	293–303
2	–0.27	Д	20	-110.9 ± 6.82	-60.81 ± 8.17	0.9486	293–313

^a R^2 – величина достоверности аппроксимации.

разования ионных триад **А–В** и ионной пары **Г** для систем с кислотами **1** и **3** ионная сила μ имеет одинаковые значения (в пределах ошибки эксперимента); для всех изученных систем ионная сила изменяется антибатно отношению $c_{\text{основание}}/c_{\text{кислота}}$ (рис. 5). В областях существования ионной пары **Д** в системах с кислотами **3** и **4** (при $c_{\text{основание}}/c_{\text{кислота}} > 1.0$), а также в системе с кислотой **5** ($c_{\text{основание}}/c_{\text{кислота}} > 2.0$) взаимосвязь указанных величин имеет симбатный характер.

Рассчитаны концентрационные константы образования β_A – β_D ионных ассоциатов. В условиях эксперимента отрицательные десятичные логарифмы указанных констант образования ($p\beta_i$) < –1.0. Зависимости $p\beta_i$ от ионной силы растворов (μ , моль/л) имеют линейный характер и описываются уравнением (18), параметры которого представлены в табл. 4.

$$p\beta_i = A_i + B_i\mu. \quad (18)$$

Четкой температурной зависимости концентрационных констант β_A – β_D , а также коэффициентов уравнения (18) не наблюдается. Это, очевидно, указывает на различный тип связывания в ассоциатах одинакового состава при разных температурах.

Сила кислоты **1** и ее N-метилпроизводного (pK_a , табл. 4) при определенной температуре симбатна термодинамической константе образования соответствующих ионных триад **В**, т. е. (в соответствии с определением [36]) значению коэффициента A_i в уравнении (18). Параметры уравнения (19) представлены в табл. 5.

$$p\beta_i(T) = \alpha_i + \delta_i pK_a(T). \quad (19)$$

Анализируя данные табл. 4, следует также отметить, что для ионных ассоциатов **Б–Д** константы уравнения (18) связаны между собой зависимостью (20) (табл. 5).

$$B_i = \alpha_i + \delta_i A_i, \quad (20)$$

Для ионных ассоциатов одинакового состава параметры уравнений (19) и (20) изменяются симбатно липофильности ($\lg P_{ow}$) соответствующих им аминотансульфокислот (табл. 5).

В заключение следует отметить, что аминотансульфокислота и ее N-алкилпроизводные являются практически нетоксичными соединениями [37] (V класс токсичности по классификации [38] или IV класс [39]). С учетом выявленных факторов, влияющих на константы образования ионных пар и триад в системах аминотансульфокислота–2-аминоэтанол–H₂O, полученные результаты рекомендуется использовать при оценке буферных свойств исследованных растворов, а также при разработке хемосорбентов-амфолитов на их основе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В исследованиях использовали аминотансульфокислоту **1** и ее N-алкилпроизводные **2–5**, синтезированные по оригинальным методикам [23, 40–44]. Для приготовления исследуемых растворов использовали дистиллированную воду, при подготовке дистиллята для удаления O₂ и CO₂ продували азот, предварительно очищенный пропусканием через щелочной раствор пирогаллола и прокаленный хлорид кальция.

Потенциометрические измерения проводили при помощи иономера универсального ЭВ-74 и рН-метра рН-150М. Точность измерения рН ± 0.05 ед. (ЭВ-74) и ± 0.02 ед. (рН-150М), а редокс-потенциала ± 1 мВ (ЭВ-74). Кондуктометрические измерения выполняли на кондуктометре Эксперт-002 (относительная ошибка $\leq 0.5\%$).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Morsi B.I., Charpentier J.C. // Mass Transfer with Chemical Reaction in Multiphase Systems. NATO ASI Series (E). 1983. Vol. 72–73. Dordrecht: Springer, 1983. doi 10.1007/978-94-015-6900-2_4
2. Resnik K.P., Yeh J.T., Pennline H.W. // Int. J. Env. Techn. Manage. 2004. Vol. 4. N 1–2. P. 89. doi 10.1504/IJETM.2004.004634
3. Воронков М.Г., Гребнева Е.А., Трофимова О.М., Албанов А.И., Чернов Н.Ф., Чипанина Н.Н. // ЖОХ. 2006. Т. 76. Вып. 12. С. 1938; Voronkov M.G., Grebneva E.A., Trofimova O.M., Albanov A.I., Chernov N.F., Chipanina N.N. // Russ. J. Gen. Chem. 2006. Vol. 76. N 12. P. 1851. doi 10.1134/S1070363206120012
4. Гельмбольдт В.О. // ЖНХ. 2009. Т. 54. № 6. С 981; Gelmboldt V.O. // Russ. J. Inorg. Chem. 2009. Vol. 54. N 6. P. 916. doi 10.1134/S003602360906014X
5. Nasrifar K., Tafazzol A.H. // Ind. Eng. Chem. Res. 2010. Vol. 49. N 16. P. 7620. doi 10.1021/ie901181n
6. Jeon S.-B., Lee S., Kang M.-K., Kang D.-J., Oh K.-J. // Ind. Eng. Chem. Res. 2013. Vol. 52. N 13. P. 4881. doi 10.1021/ie302667
7. Ren S., Hou Y., Tian S., Chen X., Wu W. // J. Phys. Chem. (B). 2013. Vol. 117. N 8. P. 2482. doi 10.1021/jp311707e
8. Jou F.-Y., Mather A.E. // J. Nat. Gas Eng. 2016. Vol. 1. N 2. P. 141. doi 10.7569/jnge.2016.692504
9. Хома Р.Е., Длубовский Р.М., Гельмбольдт В.О. // ЖОХ. 2016. Т. 86. Вып. 8. С. 1271; Khoma R.E., Dlubovskiy R.M., Gelmboldt V.O. // Russ. J. Gen. Chem. 2016. Vol. 86. N 8. P. 1811. doi 10.1134/S1070363216080065
10. Babamohammadi S., Shamiri A., Borhani T.N.G., Shafeeyan M.S., Aroua M.K., Yusoff R. // J. Mol. Liq. 2018. Vol. 249. P. 40. doi 10.1016/j.molliq.2017.10.151
11. Luo Q., Feng B., Liu Z., Zhou Q., Zhang Y., Li N. // Energy Fuels. 2018. Vol. 32. N 3. P. 3647. doi 10.1021/acs.energyfuels.7b03648
12. Li X., Feng D., Chai M., Xu S., Mohammedomar A., Zhao W. // Energy Fuels. 2020. doi 10.1021/acs.energyfuels.0c02404
13. Wang L., Zhang Y., Liu Y., Xie H., Xu Y., Wei J. // J. Hazard. Mater. 2020. Article no. 122504. doi 10.1016/j.jhazmat.2020.122504
14. Rippie C.W., Bishop H.B. Pat. US2722500A (1955).
15. Хома Р.Е., Эннан А.А., Длубовский Р.М., Абрамова Н.Н. // Вестн. ОНУ. Химия. 2016. Т. 21. № 1. С. 92. doi 10.18524/2304-0947.2016.1(57).67515
16. Hu S.Z., Salamone J.C. Pat. US 2005/0152928A1 (2005).
17. Stoll V.S., Blanchard J.S. // Methods Enzymol. 2009. Vol. 463. P. 43. doi 10.1016/s0076-6879(09)63006-8
18. Serrano-Medina A., Cornejo-Bravo J.M. // J. Mex. Chem. Soc. 2011. Vol. 55. N 1. P. 2.
19. Song K., Park S., Kim W., Jeon C., Ahn J.-W. // Met. 2017. Vol. 7. N 6. P. 199.
20. Long R.D., Hilliard N.P., Chhatre S.A., Timofeeva T.V., Yakovenko A.A., Dei D.K., Mensah E.A. // Beilstein J. Org. Chem. 2010. Vol. 6. N. 31. doi 10.3762/bjoc.6.31
21. Ferreira C.M.H., Pinto I.S.S., Soares E.V., Soares H.M.V.M. // RSC Adv. 2015. Vol. 5. N 39. P. 30989. doi 10.1039/c4ra15453c
22. Grygorenko O.O., Biitseva A.V., Zherish S. // Tetrahedron. 2018. Vol. 74. N 13. P. 1355. doi 10.1016/j.tet.2018.01.033
23. Хома Р.Е., Гельмбольдт В.О., Эннан А.А., Гридина Т.Л., Федчук А.С., Лозицкий В.П., Ракипов И.М., Владыка А.С. // Хим.-фарм. ж. 2019. Т. 53. № 5. С. 65; Khoma R.E., Gelmboldt V.O., Ennan A.A., Gridina T.L., Fedchuk A.S., Lozitsky V.P., Rakipov I.M., Vladika A.S. // Pharm. Chem. J. 2019. Vol. 53. N 5. P. 436. doi 10.1007/s11094-019-02016-w
24. Goldberg R.N., Kishore N., Lennen R.M. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 2002. Vol. 31. N 2. P. 231. doi 10.1063/1.1416902
25. Benoit R.L., Boulet D., Frechette M. // Can. J. Chem. 1988. Vol. 66. P. 3038. doi 10.1139/v88-470
26. Хома Р.Е. // ЖФХ. 2017. Т. 91. № 1. С. 79; Khoma R.E. // Russ. J. Phys. Chem. 2017. Vol. 91. N 1. P. 76. doi 10.1134/S0036024417010125
27. Perrin D.D., Dempsey B. Buffers for pH and Metal Ion Control. London: Springer, 1974. 176 p.
28. Хома Р.Е. // Вестник ОНУ. Химия. 2013. Т. 18. № 4. С. 63. doi 10.18524/2304-0947.2013.4(48).37890
29. Alvarez V.H., Mattedi S., Martin-Pastor M., Aznar M., Iglesias M. // J. Chem. Thermodyn. 2011. Vol. 43. N 7. P. 997. doi 10.1016/j.jct.2011.01.014
30. Новицкий Э.Г., Василевский В.П., Грушевенко Е.А., Волков А.В., Васильева В.И. // Электрохимия. 2017. № 4. С. 445. doi 10.7868/S0424857017040119; Novitskii E.G., Vasilevskii V.P., Grushevenko E.A.,

- Volkov A.V., Vasil'eva V.I. // Russ. J. Electrochem. 2017. Vol. 53. N 4. P. 391. doi 10.1134/s1023193517040103
31. Wu A., Gao Y., Zheng L. // Green Chem. 2019. Vol. 21. N 16. P. 4290. doi 10.1039/c9gc01808e
 32. Бек М., Надьнал И. Исследование комплексообразования новейшими методами. М.: Мир, 1989. 413 с.
 33. Худякова Т.А., Крешков А.П. Кондуктометрический метод анализа. М.: ВШ, 1975. 207 с.
 34. Танганов Б.Б. Взаимодействия в растворах электролитов: моделирование сольватационных процессов, равновесий в растворах полиэлектролитов и математическое прогнозирование свойств химических систем. М.: Академия естествознания, 2009. С. 141.
 35. Хома Р.Е., Эннан А.А.-А., Чеботарев А.Н., Водзинский С.В. // Укр. хим. ж. 2019. Т. 85. № 9. С. 3. doi 10.33609/0041-6045.85.9.2019.3-16
 36. Хартли Ф., Бергес К., Оллок Р. Равновесия в растворах. М.: Мир, 1983. 360 с.
 37. Khoma R.E., Baumer V.N., Antonenko P.B., Snihach A.O., Godovan V.V., Ennan A.A., Dlubovskii R.M., Gelmboldt V.V. // Вопр. химии и хим. технол. 2019. № 6. С. 255. doi 10.3390/met7060199
 38. Сидоров К.К. // Токсикология новых промышленных химических веществ. 1973. Вып. 13. С. 47.
 39. OECD Guideline for Testing of Chemicals, No 423: Acute Oral Toxicity-Acute Toxic Class Method. EU: Organisation for Economic Cooperation and Development. 2001
 40. Cameron T.S., Chute W.J., Knop O. // Canadian J. Chem. 1984. Vol. 62. N 3. P. 540. doi 10.1139/v84-090
 41. Хома Р.Е., Шестака А.А., Шишкин О.В., Баумер В.Н., Брусиловский Ю.Э., Короева Л.В., Эннан А.А., Гельмбольдт В.О. // ЖОХ. 2011. Т. 81. Вып. 3. С. 525; Khoma R.E., Shestaka A.A., Shishkin O.V., Baumer V.N., Brusilovskii Yu.E., Koroeva L.V., Ennan A.A., Gelmboldt V.O. // Russ. J. Gen. Chem. 2011. Vol. 81. N 3. P. 620. doi 10.1134/s1070363211030352
 42. Хома Р.Е., Гельмбольдт В.О., Шишкин О.В., Баумер В.Н., Короева Л.В. // ЖОХ. 2013. Т. 83. Вып. 5. С. 834; Khoma R.E., Gelmboldt V.O., Shishkin O.V., Baumer V.N., Koroeva L.V. // Russ. J. Gen. Chem. 2013. Vol. 83. N 5. P. 969. doi 10.1134/s1070363213050149
 43. Хома Р.Е., Гельмбольдт В.О., Эннан А.А., Баумер В.Н., Пузан А.Н. // ЖОХ. 2015. Т. 85. Вып. 10. С. 1650; Khoma R.E., Gelmboldt V.O., Ennan A.A., Baumer V.N., Puzan A.N. // Russ. J. Gen. Chem. 2015. Vol. 85. N 10. P. 2282. doi 10.1134/s1070363215100102
 44. Хома Р.Е., Гельмбольдт В.О., Баумер В.Н., Эннан А.А., Водзинский С.В., Ишков Ю.В., Ракипов И.М. // ЖОХ. 2021. Т. 91. Вып. 2. С. 212; Khoma R.E., Gelmboldt V.O., Baumer V.N., Ennan A.A., Vodzinskii S.V., Ishkov Yu.V., Rakipov I.M. Russ. J. Gen. Chem. 2021. Vol. 91. N 2. P. 241. doi 10.1134/S1070363221020043

Equilibrium Processes in $\text{AlkNHCH}_2\text{SO}_3\text{H}-\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}-\text{H}_2\text{O}$ Solutions

R. E. Khoma^{a,b,*}, A. A. Ennan^a, R. M. Dlubovskii^a, Yu. V. Ishkov^b,
T. S. Bienkovska^a, and E. M. Rakhitskaya^b

^aPhysical-Chemical Institute of Environment and Human Protection of the Ministry of Education and Science and the National Academy of Sciences of Ukraine Odessa, 65082 Ukraine

^bOdessa I.I. Mechnikov National University, Odessa, 65082 Ukraine

*e-mail: rek@onu.edu.ua

Received March 1, 2021; revised March 1, 2021; accepted March 11, 2021

Acid-base interactions in the aminomethanesulfonic (*N*-alkylaminomethanesulfonic) acid–monoethanolamine–water (alkyl = methyl, 2-hydroxyethyl, *tert*-butyl and benzyl) systems in the temperature range of 293–313 K were investigated by pH, redox and conductometric measurements. The ionic and molecular compositions of these solutions and formation constants of ionic pairs and triples were calculated. Relative stability of the ionic associates correlated with lipophilicity ($\lg P_{\text{ow}}$) and strength ($\text{p}K_{\text{a}}$) of acids forming them.

Keywords: aminomethanesulfonic acids, monoethanolamine, acid–base equilibrium, ionic associates

ХИМИЧЕСКАЯ ПОЛЯРИЗАЦИИ ЯДЕР В РЕАКЦИЯХ ФОТОВОССТАНОВЛЕНИЯ 1,4-БЕНЗОХИНОНА В КИСЛОЙ СРЕДЕ

© 2021 г. В. И. Порхун, А. В. Аршинов*, А. Г. Подопригора

Волгоградский государственный технический университет, пр. Ленина 28, Волгоград, 400005 Россия

*e-mail: alex1076@inbox.ru

Поступило в Редакцию 19 февраля 2021 г.

После доработки 19 февраля 2021 г.

Принято к печати 11 марта 2021 г.

Химическая поляризация ядер при фотолизе незамещенного бензохинона в кислой среде наблюдается при восстановлении *трет*-бутанолом. Установлено, что протонированные триплетные молекулы хинона акцептируют электрон от спирта. Установлены элементарные акты формирования ядерной поляризации по триплетному механизму.

Ключевые слова: 1,4-бензохинон, фотовосстановление, химическая поляризация ядер

DOI: 10.31857/S0044460X21040028

Реакция фотовосстановления 1,4-бензохинонов находит широкое применение в биологии, медицине и технике. Элементарными актами реакции являются перенос электрона и атома водорода. При этом донорами атомов водорода могут быть различные органические соединения, а электрона – гетероатомы (O, N, P, S) или неорганические ионы. Реакции фотовосстановления протекают параллельно при любых фотохимических реакциях 1,4-бензохинонов. Осуществляется ли первоначально перенос электрона или атома водорода, или оба процесса протекают одновременно, во многом зависит от наличия комплексов 1,4-бензохинона как с самим собой, так и с молекулами растворителя или донорами электронов (или атома водорода), т.е. влияние среды может определять элементарный акт фотореакции.

Хорошо исследованы реакции фотовосстановления 1,4-бензохинонов в различных спиртах и тиолах [1–14]. В настоящей работе показано, что в кислой среде механизм фотовосстановления 1,4-бензохинона существенно усложняется и значительно отличается от известного. Особенно это отличие проявляется при фотолизе растворов хи-

нона и *трет*-бутанола: в нейтральной среде хинон остается стабильным и на его молекулах сигналы химической поляризации ядер не наблюдается; при добавках в раствор сильных кислот CCl_3COOH и CF_3COOH на хиноне возникает эффект химической поляризации ядер. Наблюдаемый эффект обусловлен его реакцией со спиртом, поскольку при фотолизе хинона и кислоты в инертном растворителе эффект химической поляризации ядер не наблюдается.

Химическая поляризация ядер на хиноне возникает также при использовании спиртов, содержащих α -водородный атом, однако при небольшой концентрации кислоты в растворе $[\text{CCl}_3\text{COOH}] \leq [\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2]$ этот эффект сопровождается окислением спиртов, знаки химической поляризации ядер на которых совпадают с наблюдаемыми при фотолизе хинона и спирта в нейтральной среде (рис. 1). Это означает, что наряду с механизмом дезактивации хинона в кислой среде, общим для этанола, изопропанола и *трет*-бутанола, происходит также его фотовосстановление этанолом и изопропанолом, характерное для фотолиза в нейтральной среде.

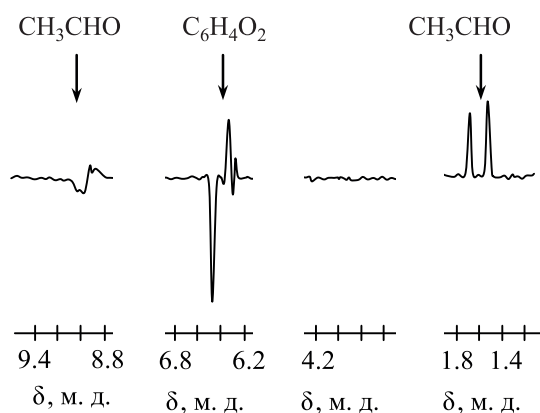
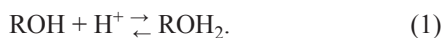


Рис. 1. Спектр ЯМР при фотолизе раствора 1,4-бензохинона ($c \times 10^{-2}$ моль/л), EtOH (c 0.1 моль/л) и CCl_3COOH ($c \times 10^{-3}$ моль/л) в C_6D_6 .

Для установления механизма дезактивации хинона спиртами в кислой среде была изучена зависимость эффекта химической поляризации ядер от концентрации кислоты (рис. 2). Вначале повышение концентрации кислоты CCl_3COOH в растворе приводит к резкому усилению эффекта, что можно объяснить особой ролью в реакции протонированного триплетно возбужденного хинона, доля которого увеличивается с повышением концентрации кислоты. Полагая, что первичным актом реакции является перенос электрона, роль протонирования можно объяснить увеличением способности хинона акцептировать электрон, так как окислительный потенциал протонированных молекул на 0.3 эВ выше, чем у непротонированных.

Ослабление эффекта при дальнейшем повышении содержания кислоты также объясняется в рамках механизма переноса электрона. Действительно, при увеличении концентрации кислоты равновесие (1) смещается вправо, что приводит к понижению равновесной концентрации спирта.



Химическая поляризация ядер, наблюдаемая на хиноне, не находит объяснения в рамках модели синглет-триплетных переходов (S–T) в радикальных парах. В рамках механизма S–T₀ нельзя объяснить одинаковые знаки эффекта на карбонильных и метилиденовых атомах углерода хинона (рис. 3а), так как константы сверхтонкого взаимодействия на этих ядрах в семихиноновом радикале имеют противоположенные знаки. С помощью

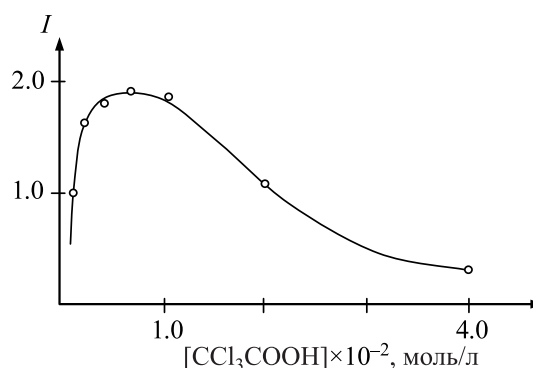


Рис. 2. Зависимость эффекта химической поляризации ядер на 1,4-бензохиноне (10^{-2} моль/л) при фотолизе в C_6F_6 , содержащем 2.5×10^{-2} моль/л *трет*-бутанола, от концентрации кислоты CCl_3COOH .

механизма S–T-переходов нельзя объяснить одинаковую эффективность химической поляризации ядер в сильном и слабом магнитных полях (рис. 3). Действительно, при фотолизе растворов в сильном магнитном поле формирование ядерной поляризации в рамках механизма S–T-переходов эффективно только тогда, когда обменное взаимодействие в радикальных парах велико и сравнимо с зеемановским взаимодействием, т. е. $2J \approx \Delta g\beta H$. Если бы это условие выполнялось, химическая поляризация ядер не наблюдалась бы при фотоли-

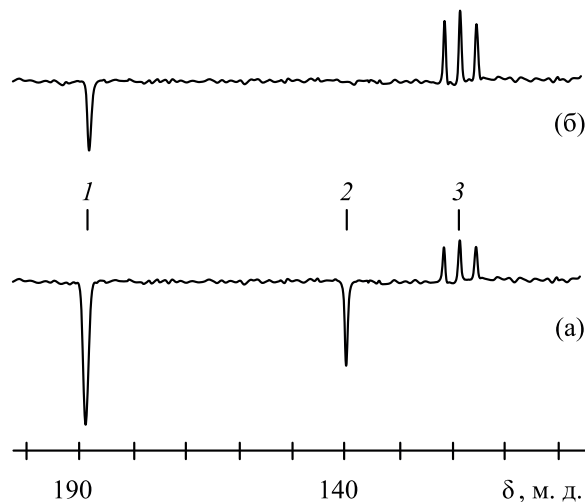


Рис. 3. Спектр ЯМР ^{13}C при фотолизе смеси 1,4-бензохинона, *трет*-бутанола и CCl_3COOH в C_6D_6 в магнитном поле напряженности 23 кЭ (а) и в поле Земли (б). Линии 1 и 2 принадлежат атомам углерода C=O и CH групп хинона, линия 3 – C_6D_6 .

зе растворов в земном магнитном поле, так как в этом случае терм Δg мал и предполагаемое большое обменное взаимодействие препятствовало бы смещению термов S и T.

Наблюдаемый эффект можно объяснить в рамках так называемого триплетного механизма поляризации ядер. В работе [15] впервые предложен механизм ядерной поляризации, получившей название триплетной модели химической поляризации ядер. В фотореакциях ненасыщенных углеводородов эффект химической поляризации ядер может возникать не при $S-T_0$ переходах в радикальных парах, а в процессе электрон-ядерной кросс-релаксации в радикалах, неравновесная электронная поляризация которых возникает при формировании триплетного состояния молекулы. Этот механизм химической поляризации ядер объединяет следующие явления: электронную поляризацию в триплетных молекулах, ее переход в радикалы при химической реакции триплетов, т. е. возникновение комплекса с переносом заряда в рамках триплетного механизма, и динамическую поляризацию ядер [16]. Знак химической поляризации ядер в радикалах зависит от того, будет ли электрон-ядерная кросс-релаксация индуцироваться изотропным или анизотропным сверхтонким взаимодействием. Наблюдаемая нами поляризация отвечает ожидаемому знаку эффекта. Электронная поляризация в триплетных молекулах хинонов имеет отрицательный знак, который сохраняется при переходе в радикалы. Можно предположить, что наблюдаемую отрицательную ядерную поляризацию на протонах и углероде молекул хинона индуцируют электрон-ядерные релаксационные переходы в семихиноновом радикале, обусловленные модуляцией анизотропного сверхтонкого взаимодействия молекулярным вращением. Эта реакция сопровождается обменным процессом (2), в результате которого создаются необходимые условия для перехода электронной поляризации к ядерным спинам и ядерной поляризации семихиноновых радикалов к диамагнитным молекулам хинона.



Таким образом, при фотолизе незамещенного бензохинона в кислой среде химическая поляризация ядер на хиноне наблюдается не только при использовании спиртов, содержащих α -H атом, но

и при восстановлении *трет*-бутанолом. Установлено, что протонированные триплетные молекулы хинона акцептируют электрон от спирта, что объясняется повышением окислительного потенциала хинона при его протонировании. Определены элементарные акты формирования ядерной поляризации по триплетному механизму.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры химической поляризации ядер на ядрах 1H и ^{13}C регистрировали на спектрометре TESLA-587A в импульсном режиме. Облучение реакционной смеси проводили непрерывным светом лампы ДРШ-1000 непосредственно в модифицированном датчике прибора, используя ИК фильтр (20 см кювета с водой), и набор оптических фильтров с полосой пропускания 370–390 нм. Длительность облучения варьировали в диапазоне от 1 до 15 с. Растворы барботировали сухим аргоном. Химические сдвиги измерены в м. д. относительно ГМДС.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Свиридов, Б.Д., Сердобов М.В., Порхун В.И., Попонова Р.В. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1983. № 1. С. 105.
2. Кузьмин В.А. // Докл. АН СССР. 1976. Т. 227. № 6. С. 1394.
3. Худяков И.В., Кузьмин В.А., Хагеман Н., де Йонге К. // Докл. АН СССР. 1975. Т. 225. С. 882.
4. Порхун В.И., Свиридов, Б.Д., Никифоров Г.А. // ЖОХ. 1990. Т. 60. Вып. 7. С. 1607.
5. Порхун В.И., Рыков, С.В., Никифоров Г.А., Рыгалов Л.Н. // ЖОХ. 1991. Т. 61. Вып. 2. С. 244.
6. Порхун В.И., Рыков С.В., Никифоров Г.А. // ЖОХ. 1991. Т. 61. Вып. 2. С. 304.
7. Порхун В.И., Рахимов А.И. // ЖФХ. 2012. Т. 86. № 12. С. 2041; Porkhun V.I., Rakhimov A.I. // Russ. J. Phys. Chem. 2012. Vol. 86. N 12. P. 1915. doi 10.1134/S0036024412120242
8. Порхун В.И., Рахимов А.И. // ЖФХ. 2012. Т. 86. № 11. С. 1881; Porkhun V.I., Rakhimov A.I. // Russ. J. Phys. Chem. 2012. Vol. 86. N 11. P. 1751. doi 10.1134/S0036024412110222
9. Порхун В.И., Рахимов А.И. // Хим. физ. 2012. № 11. С. 14.
10. Порхун В.И., Рахимов А.И. // ЖОХ. 2011. Т. 81. Вып. 5. С. 801; Porkhun V.I., Rakhimov A.I. // Russ. J. Gen.

- Chem. 2011. Vol. 81. N 5. P. 890. doi 10.1134/S1070363211050112
11. Порхун В.И., Аристова Ю.В., Шаркевич И.В. // ЖФХ. 2017. Т. 91. № 6. С. 1001; Russ. J. Phys. Chem. 2017. Vol. 91. N 7. P. 1358. doi 10.7868/S0044453717070275
12. Порхун В.И., Аристова Ю.В., Порхун Э.В. // ЖФХ. 2017. Т. 91. № 3. С. 367; *Porkhun V.I., Aristova Yu.V., Porkhun E.V.* // Russ. J. Phys. Chem. 2017. Vol. 91. N 3. P. 475. doi 10.1134/S0036024417030220
13. Порхун В.И., Аристова Ю.В., Гоник И.Л. // Изв. АН, Сер. хим. 2018 № 8. С. 1364. *Porkhun V.I., Aristova Y.V., Gonik I.L.* // Russ. J. Phys. Chem. (A). 2018. Vol. 92. N 9. P. 1851. doi 10.1134/S0036024418090212
14. Порхун В.И., Аристова Ю.В. // Изв. АН. Сер. хим. 2019. № 3. С. 565; *Porkhun V.I., Aristova Y.V.* // Russ. Chem. Bull. 2019. Vol. 68. N 3. P. 565. doi 10.1007/s11172-019-2455-x
15. Vyaz H.M., Wan J.K.S. // Chem. Phys. Lett. 1975. Vol. 34. N 3. P. 424.
16. Бучаченко А.Л., Сагдеев Р.З., Салихов К.М. Магнитные и спиновые эффекты в химических реакциях. Новосибирск: Наука, 1978. 296 с.

Chemically Induced Dynamic Nuclear Polarization in Photoreduction Reactions of 1,4-Benzoquinone in an Acidic Medium

V. I. Porkhun, A. V. Arshinov*, and A. G. Podoprigora

Volgograd State Technical University, Volgograd, 400005 Russia

** e-mail: alex1076@inbox.ru*

Received February 19, 2021; revised February 19, 2021; accepted March 11, 2021

Chemically induced dynamic nuclear polarization during photolysis of unsubstituted benzoquinone in an acidic medium was observed upon reduction with tertiary butyl alcohol. It was found that protonated triplet quinone molecules accept an electron from alcohol. Elementary acts of the formation of nuclear polarization by the triplet mechanism was established.

Keywords: 1,4-benzoquinone, photoreduction, chemically induced dynamic nuclear polarization

ЩЕЛОЧНОЙ АЛКОГОЛИЗ ПРОИЗВОДНЫХ гем-ДИХЛОРЦИКЛОПРОПАНА

© 2021 г. Г. З. Раскильдина*, Г. Н. Сахабутдинова, А. И. Мусин, С. С. Злотский

Уфимский государственный нефтяной технический университет, ул. Космонавтов 1, Уфа, 450062 Россия

*e-mail: graskildina444@mail.ru

Поступило в Редакцию 26 января 2021 г.

После доработки 30 января 2021 г.

Принято к печати 7 февраля 2021 г.

Реакцией дихлоркарбенирования получены производные гем-дихлорциклопропана: (3-метил-2,2-дихлорциклопропил)бензол, 2-(3-фенил-2,2-дихлорциклопропил)-1,3-диоксолан, 5,5-диметил-2-(3-фенил-2,2-дихлорциклопропил)-1,3-диоксан. Исследовано их расщепление щелочью в присутствии этанола и бутан-1-ола. Методами ЯМР и хромато-масс-спектрометрии установлено строение полученных ацеталей.

Ключевые слова: гем-дихлорциклопропан, алкоголиз, (2,2-дихлорциклопропил)бензол, ацетали

DOI: 10.31857/S0044460X2104003X

Полифункциональные производные циклопропана применяются при получении ингибиторов коррозии, биопрепаратов, добавок к топливу, маслам и полимерам [1–4]. гем-Дигалогеноциклопропаны подвергаются расщеплению с образованием различных соединений [5], например, дибромиды разрушаются спиртовым раствором щелочи до замещенных алкинов [6]. В ряде случаев реакция протекает неселективно, и наряду с алкинами образуются производные карбонильных соединений [7–13].

Ранее нами был описан синтез ацеталей 2-фенил-лакролеина щелочным алкоголизом (2,2-дихлорциклопропил)бензола [9, 14]. Продолжая эти исследования, мы получили на основе (1*E*)-проп-1-ен-1-илбензола **1а** и циклических ацеталей коричневого альдегида **1б**, в соответствующие производные гем-дихлорциклопропана **2а–в** и изучили их алкоголиз в щелочной среде. Нагревание соединений **2б**, **в** в этаноле (80°C, 20 ч) в присутствии NaOH (0.02 г/моль) привело к *Z*-ацеталам **3б**, **в** с сохранением *транс*-положения заместителей при двойной связи (схема 1).

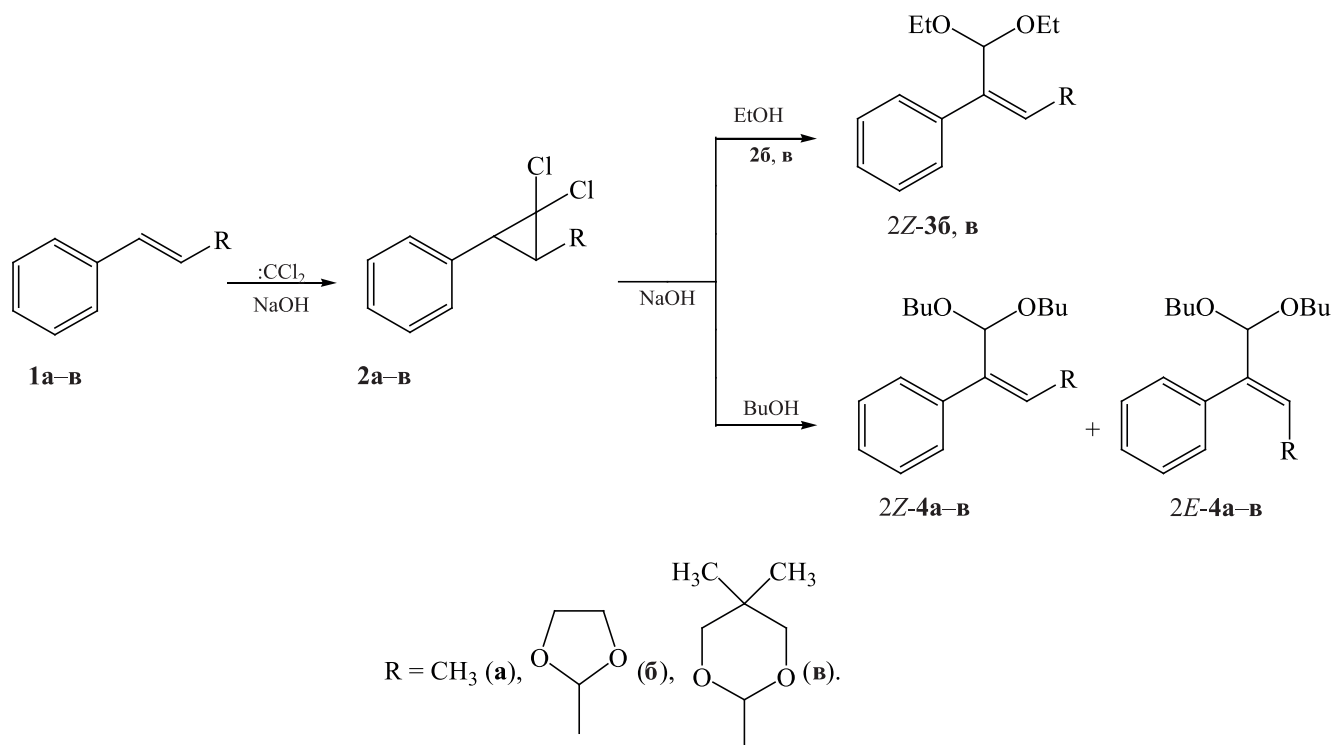
В этих условиях (3-метил-2,2-дихлорциклопропил)бензол **2а** оказался устойчив. Для расщепле-

ния соединения **2а** потребовалось заменить этанол на бутан-1-ол и увеличить температуру до 120°C (8 ч). В этих условиях выходы ацеталей **4а–в**, представляющих собой смесь *Z*- и *E*-изомеров, составили 63, 86 и 81% соответственно. В случае ацеталей **4б**, **в** преобладают *Z*-изомеры (*Z*:*E* = 3:1). Расщепление соединения **2а** происходит не стереоселективно: *Z*- и *E*-изомеры **4а** образуются в одинаковых количествах (табл. 1). Вероятно, при расщеплении трехчленного цикла по связи Cl₂C–CHCH₃ метильная группа не препятствует вращению вокруг связи PhCH–CHCH₃.

Методом конкурентных реакций найдено, что в условиях бутанолиза циклические ацетали **2б**, **в** по активности близки между собой и с (2,2-дихлорциклопропил)бензолом, в то время как (3-метил-2,2-дихлорциклопропил)бензол **2а** по сравнению с (2,2-дихлорциклопропил)бензолом в 5 раз менее активен (табл. 2). Очевидно, метильная группа в (3-метил-2,2-дихлорциклопропил)бензоле **2а** увеличивает прочность трехчленного цикла и снижает его способность к перегруппировке.

1,1'-(3,3-Дихлорциклопропан-1,2-диил)добензол в 8 раз активнее (2,2-дихлорциклопропил)бензола, что обусловлено присутствием в молекуле

Схема 1.



дифенилзамещенного *гем*-дихлорциклопропана двух способных к миграции бензильных атомов водорода [14].

Строение соединений **3а–в** и **4а–в** установлено на основании данных ЯМР ^1H , ^{13}C и хромато-масс-спектрометрии. Характерный протон группы CH при двойной связи в спектре ЯМР ^1H *Z*-изомера соединения **4б** проявляется в более сильном поле в виде дублета дублетов в области 5.80 м. д. в отличие от аналогичного протона в *E*-изомере соединения **4б** (5.99 м. д.).

В спектре ЯМР ^{13}C *E*-изомера соединения **4в** сигналы углеродных атомов при двойной связи проявляются в более слабом поле (126.97 и 137.03 м. д.) по сравнению с сигналами аналогичных атомов *Z*-изомера (125.97 и 136.25 м. д.). Согласно величинам интегральной интенсивности протонов при двойной связи в спектрах ЯМР ^1H , соотношение *Z*- и *E*- изомеров соединений **4б, в** составляет 3:1.

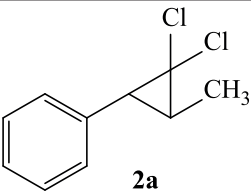
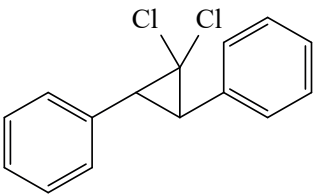
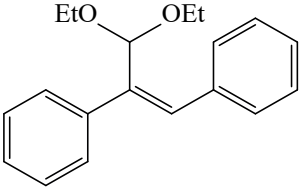
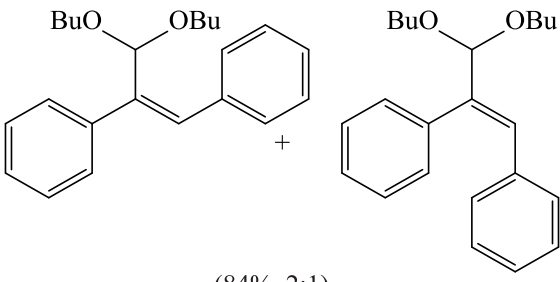
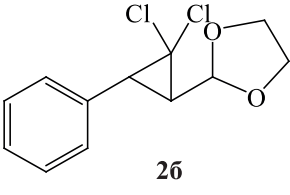
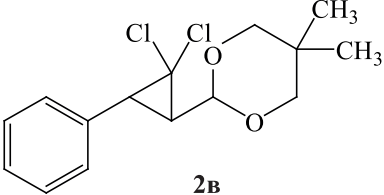
Таким образом, реакцией дихлоркарбенирования получены производные *гем*-дихлорцикло-

пропана и исследовано их расщепление щелочью в присутствии алифатических спиртов с образованием карбонильных соединений с выходами 56–86%.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Продукты реакции анализировали методом ГЖХ на хроматографе Кристалл-2000М (Россия) с детектором по теплопроводности, газ-носитель – гелий марки А (колонка длиной 2 м и диаметром 5 мм, 5% SE-30 на носителе Chromaton N-AW). Программированный температурный режим: термостат колонок 80–230°C, скорость увеличения температуры 20 град/мин, температура испарителя и детектора 250°C. Масс-спектры записывали на приборе Кристалл-5000М. Условия анализа: капиллярная колонка длиной 30 м, температура колонки от 80 до 280°C, температура переходной линии 300°C, температура источника ионов 300°C; повышение температуры со скоростью 20 град/мин; газ-носитель – гелий. Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C записывали на спектрометре Bruker AVANCE-500 с рабочими частотами 400.13 и 75.47 МГц соответ-

Таблица 1. Щелочной алкоголиз производных (2,2-дихлорциклопропил)бензола

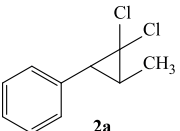
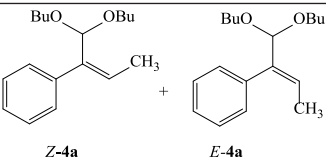
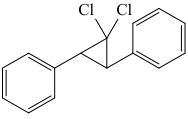
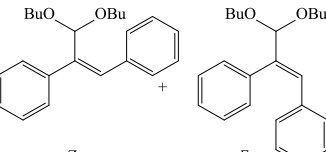
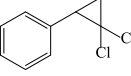
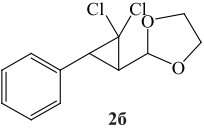
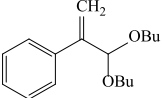
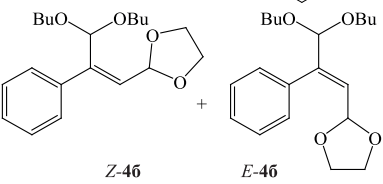
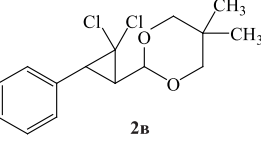
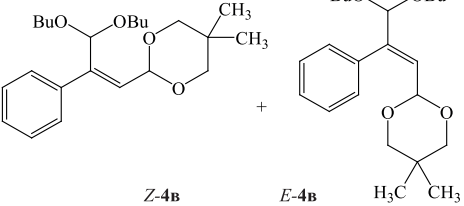
Соединение	Спирт	Условия реакции		Продукт реакции (выход, %; соотношение <i>Z</i> - и <i>E</i> -изомеров)
		<i>T</i> , °C	время, ч	
 2a	EtOH BuOH	80 120	20 8	– 4a (63%, 1:1)
 [14]	EtOH	80	20	 (56%, <i>Z</i> -изомер)
	BuOH	120	8	 (84%, 2:1) 3b (72%, <i>Z</i> -изомер) 4b (86%, 3:1)
 2b	EtOH BuOH	80 120	20 8	3b (72%, <i>Z</i> -изомер) 4b (86%, 3:1)
 2v	EtOH BuOH	80 120	20 8	3v (73%, <i>Z</i> -изомер) 4v (81%, 3:1)

ственно, растворитель – CDCl₃, внутренний стандарт – SiMe₄.

Производные гем-дихлорциклопропана (2a–в).
К смеси 2.4 г (0.02 моль) (1*E*)-проп-1-ен-1-ил-

бензола **1a**, либо 3.5 г (0.02 моль) 2-[(*E*)-2-фенилэтенил]-1,3-диоксолана **1b**, либо 4.5 г (0.02 моль) 5,5-диметил-2-[(*E*)-2-фенилэтенил]-1,3-диоксана **1v**, 60 мл CHCl₃ и 0.1 г бензилтриэтиламмонийхлорид

Таблица 2. Относительная активность производных *гем*-дихлорциклопропана **А** и **В** (1:1, моль) в реакции щелочного расщепления в бутан-1-оле (120°C, 3 ч)

Реагенты		Продукты реакции		Относительная активность соединений А/Б
А	Б	В	Г	
	 2a		 Z-4a E-4a	5:1
	 2b		 Z E	1:8 [14]
	 2d		 Z-4d E-4d	1:1
	 2f		 Z-4f E-4f	1:1

рида при энергичном перемешивании в течение 30 мин прибавляли 64 г 50%-ного раствора NaOH при температуре реакционной смеси, не превышающей 0°C. После окончания прибавления NaOH смесь перемешивали 30 мин и выливали в 250 мл холодной воды. Органический слой отделяли, из водного слоя продукты реакции экстрагировали CHCl_3 (2×25 мл). Органические вытяжки сушили CaCl_2 . Растворитель отгоняли, остаток хроматографировали на колонке с SiO_2 (элюент – гексан).

(3-Метил-2,2-дихлорциклопропил)бензол (2a). Выход 3.3 г (83%), желтая жидкость. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 1.49 д (3H, CH_3 , J 6.3 Гц), 1.97–2.03 м (1H, CH), 2.44 д (1H, CHPh , J 8.3 Гц), 7.27 д (2H_{Ar}), 7.33 т (1H_{Ar}, J 7.1 Гц), 7.38 т (2H_{Ar}, J 7.1 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 14.94 (CH_3), 29.83 (CH), 41.75 (CHPh), 66.67 (CCl_2), 127.48 (C_{Ar}), 128.29 (2C_{Ar}), 128.75 (2C_{Ar}), 135.09 (C^i). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 202 (2) [M]⁺, 185 (4), 165 (60), 149 (26),

129 (100), 115 (24), 102 (4), 89 (8), 77 (6), 63 (9), 51 (10), 39 (4).

2-(3-Фенил-2,2-дихлорциклопропил)-1,3-диоксолан (2b). Выход 3.8 г (74%), желтая жидкость. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 2.18 к (1H, CHCCl_2 , J 6.3 Гц), 2.91 д (1H, CHCHCCl_2 , J 7.1 Гц), 3.92 т (1H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, J 7.1 Гц), 3.98 д (1H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, J 7.1 Гц), 4.02 д (1H, OCH_2CH_2 , J 7.1 Гц), 4.10 т (1H, OCH_2CH_2 , J 7.1 Гц), 4.99 д (1H, OCHO , J 6.1 Гц), 7.28 д (2H_{Ar}, J 7.0 Гц), 7.35 т (2H_{Ar}, J 7.0 Гц), 7.43 т (1H_{Ar}, J 7.0 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 36.87 (CHCHCCl_2), 37.96 (CHCCl_2), 65.38 ($\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 66.25 (CCl_2), 104.01 (OCHO), 128.32 (2C_{Ar}), 128.61 (2C_{Ar}), 128.88 (C_{Ar}), 133.59 (C^i). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 260 (1) [M]⁺, 252 (2), 219 (4), 147 (12), 114 (20), 101 (8), 77 (10), 73 (96), 63 (5), 46 (30).

5,5-Диметил-2-(3-фенил-2,2-дихлорциклопропил)-1,3-диоксан (2в). Выход 4.7 г (78%), желтая жидкость. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 0.84 с

(3H, CH₃), 0.88 с (3H, CH₃), 2.32 т (1H, CH₂CCl₂, *J* 8.1 Гц), 2.71 д (1H, CHCH₂CCl₂, *J* 8.1 Гц), 3.33 д (4H, OCH₂C, *J* 11.0 Гц), 5.28 д (1H, OCHO, *J* 8.1 Гц), 7.20 д (2H_{Ar}, *J* 7.1 Гц), 7.23 т (2H_{Ar}, *J* 7.1 Гц), 7.47 т (1H_{Ar}, *J* 7.1 Гц). Спектр ЯМР ¹³C, δ_C, м. д.: 21.90 (CH₃), 23.10 (CH₃), 30.16 (CCH₃), 41.09 (CHCH₂CCl₂), 44.10 (CHCCl₂), 63.05 (CCl₂), 80.99 (2OCH₂C), 107.33 (OCHO), 126.58 (2C_{Ar}), 128.30 (2C_{Ar}), 128.42 (C_{Ar}), 132.64 (Cⁱ). Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 377 (1) [*M*]⁺, 299 (2), 185 (10), 149 (16), 115 (100), 69 (80), 45 (30), 41 (24).

Щелочной алкоголиз производных гем-дихлорциклопропана. К раствору 4.1 г (0.02 моль) (3-метил-2,2-дихлорциклопропил)бензола **2а**, либо 5.0 г (0.02 моль) 2-(3-фенил-2,2-дихлорциклопропил)-1,3-диоксолана **2б**, либо 6.0 г (0.02 моль) 5,5-диметил-2-(3-фенил-2,2-дихлорциклопропил)-1,3-диоксана **2в** в этаноле или в бутан-1-оле (150 мл) добавляли 0.8 г (0.02 моль) NaOH и кипятили соответственно 20 или 8 ч. Через каждые 3 ч отбирали пробы по 10 мл реакционной массы для определения образования продукта реакции. По окончании реакции реакционную массу охлаждали, добавляли 10 мл бензола, промывали насыщенным раствором Na₂SO₄, осушали, растворитель удаляли.

2-[(1*Z*)-3,3-Диэтокси-2-фенилпроп-1-ен-1-ил]-1,3-диоксолан (3б**).** Выход 3.9 г (72%), желтое масло. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д.: 1.24 т (6H, CH₂CH₃, *J* 7.1 Гц), 3.57 к (4H, CH₂CH₃, *J* 7.1 Гц), 3.70 т (1H, CH₂CH₂O, *J* 6.8 Гц), 3.85 д (1H, CH₂CH₂O, *J* 6.8 Гц), 3.94 т (1H, OCH₂CH₂, *J* 6.8 Гц), 4.02 д (1H, OCH₂CH₂, *J* 6.8 Гц), 4.61 д (1H, OCHO, *J* 7.1 Гц), 5.44 с [1H, CH(OEt)₂], 5.80 д. д (1H, =CH, *J* 4.8, 7.1 Гц), 7.35 д (2H_{Ar}, *J* 7.1 Гц), 7.50 т (2H_{Ar}, *J* 7.1 Гц), 7.59 т (1H_{Ar}, *J* 7.1 Гц). Спектр ЯМР ¹³C, δ_C, м. д.: 15.13 (2CH₂CH₃), 62.54 (2CH₂CH₃), 65.07 (OCH₂CH₂O), 99.09 (OCHO), 100.91 (CH(OEt)₂), 126.44 (=CH), 127.69 (2C_{Ar}), 127.82 (2C_{Ar}), 128.01 (C_{Ar}), 133.15 (Cⁱ), 143.83 (C=). Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 279 (3) [*M*]⁺, 232 (14), 203 (20), 175 (6), 161 (12), 131 (20), 115 (28), 103 (100), 89 (14), 77 (38), 73 (36), 47 (20), 31 (6).

5,5-Диметил-2-[(1*Z*)-2-фенил-3,3-диэтоксипроп-1-ен-1-ил]-1,3-диоксан (3в**).** Выход 4.7 г (73%), желтое масло. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д.: 0.72 с (3H, CH₃), 1.26 с (3H, CH₃), 1.33 т (6H, CH₂CH₃,

J 7.1 Гц), 3.47 д (4H, OCH₂C, *J* 11.0 Гц), 3.71 к (4H, CH₂CH₃, *J* 7.1 Гц), 4.38 д (1H, OCHO, *J* 4.4 Гц), 5.09 с [1H, CH(OEt)₂], 5.87 д. д (1H, =CH, *J* 4.7, 7.1 Гц), 7.34 д (2H_{Ar}, *J* 7.1 Гц), 7.45 т (2H_{Ar}, *J* 7.1 Гц), 7.53 т (1H_{Ar}, *J* 7.1 Гц). Спектр ЯМР ¹³C, δ_C, м. д.: 15.41 (2CH₂CH₃), 21.93 (CH₃), 23.04 (CH₃), 31.49 [C(CH₃)₂], 62.32 (2CH₂CH₃), 62.46 (2OCH₂C), 98.93 (OCHO), 104.63 [CH(OEt)₂], 126.23 (=CH), 127.83 (C_{Ar}), 128.01 (2C_{Ar}), 128.41 (2C_{Ar}), 133.10 (Cⁱ), 136.30 (C=). Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 321 (2) [*M*]⁺, 275 (4), 245 (3), 207 (2), 159 (8), 144 (4), 131 (10), 115 (16), 103 (100), 77 (8), 75 (34), 69 (16), 47 (10), 41 (4).

Выход смеси *Z*- и *E*-изомеров **4а** (1:1) 3.5 г (63%), желтое масло.

[(2*Z*)-1,1-Дибутоксибут-2-ен-2-ил]бензол (4а**).** Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д.: 0.86 т (6H, CH₂CH₃, *J* 7.1 Гц), 1.34 к (4H, CH₂CH₃, *J* 7.1 Гц), 1.50–1.56 м (4H, CH₂CH₂), 1.66 д (3H, CH₃), 3.50–3.59 м (4H, 2OCH₂), 5.08 с [1H, CH(OBu)₂], 5.35 к (1H, =CH, *J* 7.1 Гц), 7.21 т (1H_{Ar}, *J* 7.1 Гц), 7.29 т (2H_{Ar}, *J* 7.1 Гц), 7.54 д (2H_{Ar}, *J* 7.1 Гц). Спектр ЯМР ¹³C, δ_C, м. д.: 11.54 (2CH₂CH₃), 12.46 (CH₃), 18.33 (2CH₂CH₃), 31.38 (2CH₂CH₂), 65.87 (2OCH₂), 100.08 [CH(OBu)₂], 118.79 (=CH), 127.86 (C_{Ar}), 129.30 (2C_{Ar}), 129.59 (2C_{Ar}), 134.74 (Cⁱ), 134.99 (C=). Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 277 (6) [*M*]⁺, 208 (42), 180 (77), 165 (19), 131 (16), 107 (42), 91 (20), 79 (18), 57 (33), 40 (100).

[(2*E*)-1,1-Дибутоксибут-2-ен-2-ил]бензол (4а**).** Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д.: 0.80 т (6H, CH₂CH₃, *J* 7.1 Гц), 1.36 к (4H, CH₂CH₃, *J* 7.1 Гц), 1.52–1.57 м (4H, CH₂CH₂), 1.70 д (3H, CH₃, *J* 7.1 Гц), 3.46–3.50 м (4H, OCH₂), 5.15 с [1H, CH(OBu)₂], 5.29 к (1H, =CH, *J* 7.1 Гц), 7.18 т (1H_{Ar}, *J* 7.1 Гц), 7.27 т (2H_{Ar}, *J* 7.1 Гц), 7.56 д (2H_{Ar}, *J* 7.1 Гц). Спектр ЯМР ¹³C, δ_C, м. д.: 10.98 (2CH₂CH₃), 11.86 (CH₃), 18.30 (2CH₂CH₃), 31.22 (2CH₂CH₂), 65.92 (2OCH₂), 100.06 [CH(OBu)₂], 118.85 (=CH), 127.82 (C_{Ar}), 129.26 (2C_{Ar}), 129.66 (2C_{Ar}), 134.70 (Cⁱ), 135.04 (C=). Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 277 (4) [*M*]⁺, 208 (39), 180 (70), 165 (25), 131 (21), 107 (40), 91 (20), 79 (26), 57 (30), 40 (90).

Выход смеси *Z*- и *E*-изомеров **4б** (3:1) 5.8 г (86%), желтое масло.

2-[(1*Z*)-3,3-Дибутокси-2-фенилпроп-1-ен-1-ил]-1,3-диоксолан (4б**).** Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д.:

0.95 т (6H, CH_2CH_3 , J 7.1 Гц), 1.37 м (4H, CH_2CH_3), 1.41 м (4H, CH_2CH_2), 1.46 м (4H, OCH_2), 3.35 т (1H, OCH_2CH_2 , J 6.8 Гц), 3.48 д (1H, OCH_2CH_2 , J 6.8 Гц), 3.64 т (1H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, J 6.8 Гц), 3.68 д (1H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, J 6.8 Гц), 5.16 д (1H, OCHO , J 7.1 Гц), 5.42 с [1H, $\text{CH}(\text{OBu})_2$], 5.80 д. д (1H, $=\text{CH}$, J 7.1, 4.7 Гц), 7.30 д (2H_{Ar}, J 7.1 Гц), 7.35 т (2H_{Ar}, J 7.1 Гц), 7.50 т (1H_{Ar}, J 7.1 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 13.71 (2 CH_2CH_3), 19.36 (2 CH_2CH_3), 31.76 (2 CH_2CH_2), 62.67 ($\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 66.84 (2 OCH_2), 104.03 (OCHO), 110.80 [$\text{CH}(\text{OBu})_2$], 116.55 ($=\text{CH}$), 127.92 (2C_{Ar}), 127.96 (2C_{Ar}), 129.11 (C_{Ar}), 131.76 (Cⁱ), 138.19 (C=). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 335 (2) [M]⁺, 255 (24), 200 (20), 157 (64), 131 (20), 114 (32), 102 (100), 89 (20), 77 (12), 73 (74), 57 (96), 42 (46), 30 (54).

2-[(1E)-3,3-Дибутокси-2-фенилпроп-1-ен-1-ил]-1,3-диоксолан (E-4б). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 0.82 т (6H, CH_2CH_3 , J 7.1 Гц), 1.27 м (4H, CH_2CH_3), 1.39 м (4H, CH_2CH_2), 1.44 м (4H, OCH_2), 3.50 т (1H, OCH_2CH_2 , J 6.8 Гц), 3.55 д (1H, OCH_2CH_2 , J 6.8 Гц), 3.82 т (1H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, J 6.8 Гц), 3.86 д (1H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, J 6.8 Гц), 5.08 д (1H, OCHO , J 7.1 Гц), 5.40 с [1H, $\text{CH}(\text{OBu})_2$], 5.99 д. д (1H, $=\text{CH}$, J 7.1, 4.7 Гц), 7.23 д (2H_{Ar}, J 7.1 Гц), 7.28 т (2H_{Ar}, J 7.1 Гц), 7.32 т (1H_{Ar}, J 7.1 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 13.85 (2 CH_2CH_3), 19.29 (2 CH_2CH_3), 31.24 (2 CH_2CH_2), 63.07 ($\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 66.76 (2 OCH_2), 104.10 (OCHO), 108.50 [$\text{CH}(\text{OBu})_2$], 118.32 ($=\text{CH}$), 127.77 (2C_{Ar}), 127.90 (2C_{Ar}), 129.17 (C_{Ar}), 131.92 (Cⁱ), 138.23 (C=). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 335 (1) [M]⁺, 255 (20), 200 (6), 157 (78), 131 (12), 114 (30), 102 (90), 89 (12), 77 (14), 73 (62), 57 (98), 42 (38), 30 (48).

Выход смеси Z- и E-изомеров **4в** (3:1) 6.0 г (81%), желтое масло.

5,5-Диметил-2-[(1Z)-3,3-дибутокси-2-фенилпроп-1-ен-1-ил]-1,3-диоксан (Z-4в). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 0.67 с (3H, CH_3), 0.76 с (3H, CH_3), 0.93 т (6H, CH_2CH_3 , J 7.1 Гц), 1.25 м (4H, CH_2CH_3), 1.40 м (4H, CH_2CH_2), 3.35 д (4H, OCH_2C , J 11.0 Гц), 3.59 м (4H, OCH_2), 5.08 д (1H, OCHO , J 4.4 Гц), 5.38 с [1H, $\text{CH}(\text{OBu})_2$], 5.86 д. д (1H, $=\text{CH}$, J 4.7, 7.1 Гц), 7.24 т (2H_{Ar}, J 7.1 Гц), 7.38 д (2H_{Ar}, J 7.1 Гц), 7.44 т (1H_{Ar}, J 7.1 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 13.85 (2 CH_2CH_3), 19.37 (2 CH_2CH_3), 22.00 (CH_3), 23.05 (CH_3), 27.77 [$\text{C}(\text{CH}_3)_2$], 31.57 (2 CH_2CH_2), 65.38

(2 OCH_2), 66.71 (2 OCH_2C), 99.04 (OCHO), 101.68 [$\text{CH}(\text{OBu})_2$], 125.97 ($=\text{CH}$), 127.79 (2C_{Ar}), 127.87 (2C_{Ar}), 127.90 (C_{Ar}), 136.25 (Cⁱ), 142.72 (C=). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 377 (2) [M]⁺, 303 (8), 246 (10), 207 (14), 159 (68), 144 (20), 131 (36), 115 (66), 103 (100), 77 (16), 69 (38), 57 (84), 44 (46), 41 (52).

5,5-Диметил-2-[(1E)-3,3-дибутокси-2-фенилпроп-1-ен-1-ил]-1,3-диоксан (E-4в). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 0.65 с (3H, CH_3), 0.78 с (3H, CH_3), 0.97 т (6H, CH_2CH_3 , J 7.1 Гц), 1.23 м (4H, CH_2CH_3), 1.45 м (4H, CH_2CH_2), 3.37 д (4H, OCH_2C , J 11.0 Гц), 3.63 м (4H, OCH_2), 5.14 д (1H, OCHO , J 4.4 Гц), 5.41 с [1H, $\text{CH}(\text{OBu})_2$], 6.06 д. д (1H, $=\text{CH}$, J 4.7, 7.1 Гц), 7.28 т (2H_{Ar}, J 7.1 Гц), 7.35 д (2H_{Ar}, J 7.1 Гц), 7.50 т (1H_{Ar}, J 7.1 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 13.89 (2 CH_2CH_3), 18.90 (2 CH_2CH_3), 21.01 (CH_3), 22.69 (CH_3), 27.58 [$\text{C}(\text{CH}_3)_2$], 30.98 (2 CH_2CH_2), 66.17 (2 OCH_2), 66.49 (2 OCH_2C), 97.82 (OCHO), 102.80 [$\text{CH}(\text{OBu})_2$], 126.97 ($=\text{CH}$), 127.45 (2C_{Ar}), 127.57 (2C_{Ar}), 127.61 (C_{Ar}), 137.03 (Cⁱ), 143.06 (C=). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 377 (3) [M]⁺, 303 (10), 246 (15), 207 (30), 159 (80), 144 (26), 131 (52), 115 (82), 103 (100), 77 (26), 69 (40), 57 (82), 44 (84), 41 (54).

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Исследования выполнены при государственной поддержке молодых российских ученых – кандидатов наук и докторов наук (грант № МК-1689.2020.3).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Борисова Ю.Г., Раскильдина Г.З., Яныбин В.М., Султанова Р.М., Спирихин Л.В., Злотский С.С. // Докл. АН. 2016. Т. 466. № 2. С. 174; Borisova Yu.G., Raskildina G.Z., Yanybin V.M., Sultanova R.M., Spirikhin L.V., Zlotsky S.S. // Doklady Chem. 2016. Vol. 466. N 2. P. 174. doi 10.1134/S0012500816010043
2. Валиев В.Ф., Раскильдина Г.З., Злотский С.С. // ЖПХ. 2016. Т. 89. Вып. 5. С. 619; Valiev V.F., Raskildina G.Z., Zlotsky S.S. // Russ. J. Appl. Chem. 2016. Vol. 89. N 5. P. 753. doi 10.1134/S1070427216050116
3. Сухонослова Е.В., Злотский С.С., Чанышев Р.Р. // Баш. хим. ж. 2017. Т. 24. № 1. С. 7.
4. Клеттер Е.А., Ганиуллина Э.Р., Мусавиров О.Р., Ширяданова А.Р., Злотский С.С. // Баш. хим. ж. 2009. Т. 16. № 1. С. 16.

5. Борисова Ю.Г., Раскильдина Г.З., Злотский С.С. // ЖОХ. 2016. Т. 86. Вып. 9. С. 1564; Borisova Yu.G., Raskildina G.Z., Zlotsky S.S. // Russ. J. Gen. Chem. 2016. Vol. 86. N 9. P. 2126. doi 10.1134/S1070363216090255
6. Костиков Р.Р., Варакин Г.С., Молчанов А.П., Оглоблин К.А. // ЖОрХ. 1996. Т. 32. Вып. 1. С. 33; Kostikov R.R., Varakin G.S., Molchanov A.P., Ogloblin K.A. // Russ. J. Org. Chem. 1996. Vol. 32. N 1. P. 31. doi 10.1002/chin.199644086
7. Аминова Э.К., Злотский С.С., Казакова А.Н., Проскурнина М.В. // Изв. вузов. Сер. хим. и хим. технол. 2013. Т. 56. № 6. С. 11.
8. Аминова Э.К., Казакова А.Н., Михайлова Н.Н., Ни-заева Э.Р., Байбулатов В.Д., Злотский С.С. // Баш. хим. ж. 2013. Т. 20. № 1. С. 28.
9. Yadav G.D., Krishnan M.S. // Org. Proc. Res. Dev. 1998. Vol. 2. P. 86. doi 10.1021/op970047d
10. Masuhara Y., Tanaka T., Takenaka H., Hayase S., Nokami T., Itoh T. // J. Org. Chem. 2019. Vol. 84. N 9. P. 5440. doi 10.1021/acs.joc.9b00415
11. Song X., Xu C., Du D., Zhao Z., Zhu D., Wang M. // Org. Lett. 2017. Vol. 19. N 24. P. 6542. doi 10.1021/acs.orglett.7b03254
12. Grant T.N., West F.G. // J. Am. Chem. Soc. 2006. Vol. 128. N 29. P. 9348. doi 10.1021/ja063421a
13. Kagabu S., Mizoguchi S. // Synthesis. 1995. P. 372. doi 10.1055/S-1996-4220
14. Сахабутдинова Г.Н., Раскильдина Г.З., Злотский С.С. // ЖОХ. 2020. Т. 90. Вып. 9. С. 1456; Sakhabutdinova G.N., Raskil'dina G.Z., Zlotskii S.S. // Russ. J. Gen. Chem. 2020. Vol. 90. N 9. P. 1750. doi 10.1134/S1070363220090248

Alkaline Alcoholysis of *gem*-Dichlorocyclopropane Derivatives

G. Z. Raskil'dina*, G. N. Sakhabutdinova, A. I. Musin, and S. S. Zlotskii

Ufa State Petroleum Technological University, Ufa, 450062 Russia

* e-mail: graskildina444@mail.ru

Received January 26, 2021; revised January 30, 2021; accepted February 7, 2021

The dichlorocarbenation reaction gave *gem*-dichlorocyclopropane derivatives: (3-methyl-2,2-dichlorocyclopropyl)benzene, 2-(3-phenyl-2,2-dichlorocyclopropyl)-1,3-dioxolane, and 5,5-dimethyl-2-(3-phenyl-2,2-dichlorocyclopropyl)-1,3-dioxane. Their cleavage with alkali in the presence of ethanol and butan-1-ol was studied. Structure of the obtained acetals was established by NMR and gas chromatography-mass spectrometry data.

Keywords: *gem*-dichlorocyclopropane, alcoholysis, (2,2-dichlorocyclopropyl)benzene, acetals

РЕАКЦИИ АЛКИЛ-2-(БРОМЦИНК)АЛКАНОАТОВ С N-ХЛОР- И N-БРОМДИЭТИЛАМИНОМ

© 2021 г. А. В. Зорин, А. Т. Зайнашев*, В. В. Зорин

Уфимский государственный нефтяной технический университет, ул. Космонавтов 1, Уфа, 450062 Россия

*e-mail: chemist.518@mail.ru

Поступило в Редакцию 26 февраля 2021 г.

После доработки 26 февраля 2021 г.

Принято к печати 11 марта 2021 г.

При взаимодействии алкил-2-(бромцинк)алканоатов, полученных в реакции цинка с этилбромацетатом (или бутил-2-бромбутаноатом, или бутил-2-бром-2-метилпропаноатом), с N-хлор- и N-бромдиэтиламином при 20–25°C в тетрагидрофуране в атмосфере аргона вместо ожидаемых продуктов нуклеофильного замещения галогена на 2-(алкоксикарбонил)алкильный остаток образуются диэтилсукцинат (или дибутил-2,3-диэтилсукцинат, или дибутилтетраметилсукцинат) и диэтиламин. Предложена анион-радикальная схема образования продуктов взаимодействия.

Ключевые слова: алкил 2-(бромцинк)алканоаты, N-галогендиэтиламин, окислительное сочетание, α -карбанионы, эфиры дикарбоновых кислот

DOI: 10.31857/S0044460X21040041

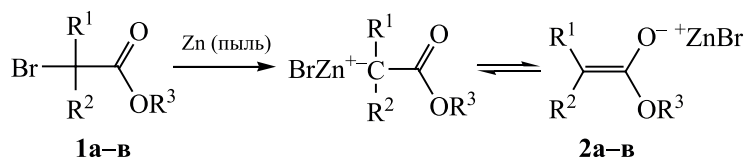
При взаимодействии диалкилцинка с хлораминном образуются соответствующие алкиламины с выходами 46–58% [1, 2]. Взаимодействие хлораминна с α -литиированными ацилатами в тетрагидрофуране при –50°C приводит к соответствующим α -аминокислотам с очень низкими выходами [3, 4]. В реакции α -карбанионов, генерируемых металлизацией диэтилмалоната и его производных, с хлораминном с высокими выходами (72–90%) образуются диэтиловые эфиры аминомалоновых кислот [5].

Однако взаимодействие α -карбанионов ацилатов лития с N-хлор- и N-бромдиэтиламином в ТГФ в атмосфере аргона при нормальных услови-

ях (20–25°C) в течение 2 ч приводит к образованию дикарбоновых, 2-галогеналкановых кислот, а также диэтиламина [6].

На примере алкиловых эфиров 2-(бромцинк)-алкановых кислот (реактивов Реформатского), полученных в реакции алкиловых эфиров 2-бромалкановых кислот с цинком, нами исследована возможность синтеза аминэфиров при взаимодействии N-галогендиэтиламина с реактивами Реформатского. При взаимодействии алкил-2-(бромцинк)алканоатов **2а–в**, полученных из этилбромацетата **1а**, бутил-2-бромбутаноата **1б**, бутил-2-бром-2-метилпропаноата **1в** и цинка (схема 1), с N-хлор- (**3а**) или N-бромдиэтиламином (**3б**) при

Схема 1.



$\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{H}$, $\text{R}^3 = \text{Et}$ (**а**), $\text{R}^1 = \text{H}$, $\text{R}^2 = \text{Et}$, $\text{R}^3 = \text{Bu}$ (**б**), $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Me}$, $\text{R}^3 = \text{Bu}$ (**в**).

Выходы продуктов реакции^a алкил-2-(бромцинк)алканоатов **2a–в** с N-хлор- (**3a**) и N-бромдиэтиламино (**3б**)

Алкил- 2-бромацетат	Алкилсукцинат	Выход соединений 7a–в , %	
		3a	3б
2a	7a	68	71
2б	7б	74	83
2в	7в	52	61

^a 20–25°C, ТГФ, инертная атмосфера (Ar), мольное соотношение реагентов 1:1, 2 ч.

20–25°C в тетрагидрофуране в атмосфере аргона в течение 2 ч вместо ожидаемых продуктов нуклеофильного замещения галогена на α-(алкоксикарбонил)алкильный остаток образуются диэтилсукцинат **7a**, дибутил-2,3-диэтилсукцинат **7б**, дибутилтетраметилсукцинат **7в** и диэтиламин **9** (см. таблицу).

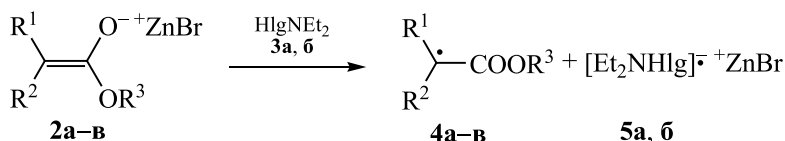
Строение продуктов реакции указывает на то, что их образование может протекать через стадию переноса электрона с α-карбаниона **2a–в** на N-галогендиэтиламин **3a, б**, приводя к α-(алкоксикарбонил)алкильному радикалу **4a–в** и N-галогендиэтиламин-анион-радикалу **5a, б** (схема 2) с последующим их превращением в соединения **7a–в** и **9**. Образование эфиров дикарбоновых кислот **7a–в** может протекать как по анион-радикальному (схема 3), так и по ионному пути.

Присоединение радикалов **4a–в** к α-карбанионам **2a–в** приводит к анион-радикалам **6a–в**, одноэлектронное окисление которых N-галогендиэтиламином **3a, б** дает диалкиловые эфиры янтарной

кислоты и ее гомологов **7a–в** (схема 3). Образование этих соединений может протекать в результате нуклеофильного замещения атома галогена в алкиловых эфирах 2-галогеналкановых кислот (которые могут образоваться в условиях реакции) на α-(алкоксикарбонил)алкильный остаток при действии α-карбанионов **2a–в**, как при взаимодействии α-карбанионов ацилатов лития с N-галогендиэтиламином [6] и хлорацетатом натрия [7]. Диэтиламин **9** образуется в результате отрыва атома водорода диэтиламинильным радикалом **8** от растворителя (схема 4).

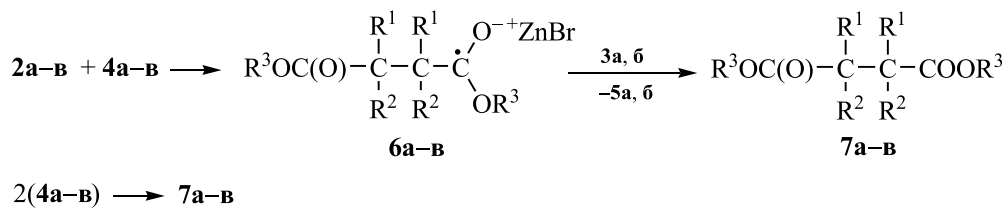
Для доказательства образования α-(алкоксикарбонил)алкильных радикалов **4a–в** использовали метод спиновых ловушек [8–10]. При проведении реакции этил-2-бромцинкацетата **2a** с N-хлордиэтиламином **3a** в присутствии двукратного избытка гекс-1-ена **10** (спиновая ловушка) при прочих равных условиях наряду с образованием диэтилсукцината **7a** и диэтиламина **9** методом хромато-масс-спектрометрии (ХМС) и газо-жидкостной

Схема 2.



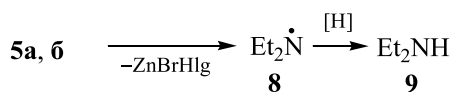
1, 2, 4: R¹ = R² = H, R³ = Et (**a**), R¹ = H, R² = Et, R³ = Bu (**б**), R¹ = R² = Me, R³ = Bu (**в**);
3, 5: Hlg = Cl (**a**), Br (**б**).

Схема 3.



R¹ = R² = H, R³ = Et (**a**), R¹ = H, R² = Et, R³ = Bu (**б**), R¹ = R² = Me, R³ = Bu (**в**).

Схема 4.



Hlg = Cl (а), Br (б).

хроматографии (ГЖХ) в реакционной смеси был обнаружен этил октаноат **12**. Соединение **12** было получено встречным синтезом (этерификацией октановой кислоты этанолом) и идентифицировано с использованием методов ЯМР ^1H и ^{13}C , ХМС и ГЖХ.

Образование этил октаноата **12** может протекать через стадию возникновения спин-аддукта **11**, который стабилизируется путем отрыва атома водорода от растворителя (схема 5).

Полученный результат свидетельствует об анион-радикальном пути образования соединений **7a–в** и **9**.

Выходы диалкилсукцината и его гомологов в реакции алкил-2-бромцинкалканоев с N-бромдиэтиламином несколько выше, чем в реакции с N-хлордиэтиламином (см. таблицу). Наибольшие выходы эфиров дикарбоновых кислот получены из α -карбаниона эфира 2-броммасляной кислоты с анионным центром при вторичном α -атоме углерода, что соответствует общей тенденции влияния строения α -карбанионов ацилатов лития на выходы продуктов их окислительного сочетания при действии различных окислителей: 1,2-дибромэтана [10], тетрахлор- [11] и тетрабромметана [12].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали соединения с чистотой не менее 99 % (Sigma-Aldrich, Merk, Fluka, Acros и др.).

Спектры ЯМР записывали на спектрометре Bruker AM-300 (США) [300 МГц (^1H), 75.47 МГц (^{13}C)] относительно ТМС, растворитель – CDCl_3 . Хромато-масс-спектральный анализ проводили на приборе GCMS-QP2010S Shimadzu (Япония), электронная ионизация при 70 эВ, капиллярная

колонка HP-1MS (30м×0.25мм×0.25мкм), температура испарителя – 280°C, температура ионизационной камеры – 200°C. Анализ проводили в режиме программирования температуры от 50 до 280°C со скоростью 10 град/мин, газ-носитель – гелий (1.1 мл/мин).

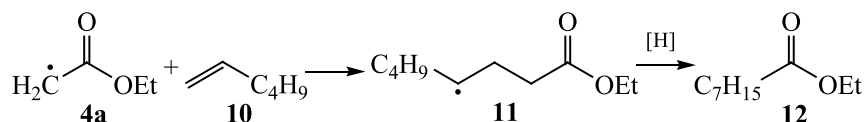
Взаимодействие алкил 2-(бромцинк)алканоев с N-хлор- и N-бромдиэтилмином. В атмосфере аргона к смеси 0.01 г-ат цинка (пыль) и 25 мл абсолютного тетрагидрофурана прибавляли кристаллик иода. К кипящей смеси в течение 30 мин прибавляли по каплям раствор 0.005 моль алкилового эфира 2-бромалкановой кислоты **1a–в** в 20 мл абсолютного тетрагидрофурана, затем вносили еще 0.005 г-ат цинка. Суспензию кипятили (около 5 ч) до появления светло-коричневой окраски, после чего охлаждали до комнатной температуры и фильтровали. К полученному раствору алкил-2-(бромцинк)алканоев, охлажденному до 0–5°C, добавляли раствор 0.005 моль N-галогендиэтиламина **3a** или **3б** в 15 мл эфира. Реакционную смесь перемешивали 1 ч при 20–25°C. По окончании реакции добавляли 30 мл диэтилового эфира и 30 мл дистиллированной воды, экстрагировали диэтиловым эфиром (3×30 мл). Эфирные вытяжки сушили Na_2SO_4 и концентрировали. После упаривания эфира получали маслообразные соединения **7a–в**.

Аналогично проводили реакцию в присутствии гекс-1-ена, который добавляли в двукратном избытке вместе с N-хлордиэтиламином **3a**. По окончании реакции органические фазы анализировали методами ГЖХ и ХМС.

Диэтилсукцинат (7a). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 1.37 т (6H, CH_3 , J 6.8 Гц), 2.65 с (4H, CH_2), 4.29 к (4H, CH_2O , J 6.8 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 14.43 (2CH_3), 29.23 (2CH_2), 60.98 (2CH_2), 172.51 ($2\text{C}=\text{O}$). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 129 (42), 128 (12), 102 (13), 101 (100), 74 (24), 73 (47), 57 (10), 56 (29), 55 (51), 45 (38), 44 (10), 43 (23), 42 (13).

Дибутил-2,3-диэтилсукцинат (7б). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 0.99 т (6H, CH_3 , J 6.8 Гц), 1.01 т (6H, CH_3 , J 6.9 Гц), 1.21–1.55 м (8H, CH_2), 1.58–1.77

Схема 5.



м (4Н, CH₂), 2.57–2.64 м (2Н, CH), 4.18–4.27 м (4Н, CH₂O). Спектр ЯМР ¹³С, δ_С, м. д.: 13.82 (2CH₃), 15.43 (2CH₃), 19.76 (4CH₂), 24.68 (2CH₂), 32.14 (2CH₂), 48.07 (2CH), 65.87 (2CH₂), 178.03 (2C=O). Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн}, %): 213 (29), 157 (100), 144 (17), 143 (29), 129 (37), 128 (10), 101 (23), 89 (15), 88 (37), 87 (45), 83 (39), 73 (11), 69 (13), 57 (41), 56 (32), 55 (42), 45 (12), 43 (13), 42 (10), 41 (63).

Дибутилтетраметилсукцинат (7в). Спектр ЯМР ¹Н, δ, м. д.: 1.25 т (6Н, CH₃, *J* 6.8 Гц), 1.31 с (12Н, CH₃), 1.34–1.49 м (4Н, CH₂), 1.72–1.88 м (4Н, CH₂), 4.15–4.23 м (4Н, CH₂O). Спектр ЯМР ¹³С, δ_С, м. д.: 14.02 (2CH₃), 19.45 (2CH₂), 22.66 (4CH₃), 30.78 (2CH₂), 49.37 (2С), 64.89 (2CH₂), 179.03 (2C=O). Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн}, %): 213 (11), 157 (29), 144 (58), 129 (25), 115 (13), 101 (21), 88 (100), 87 (10), 84 (11), 83 (21), 71 (33), 69 (15), 59 (23), 57 (39), 55 (11), 43 (13), 41 (50).

Этилоктаноат (12). Спектр ЯМР ¹Н, δ, м. д.: 0.88 т (3Н, CH₃, *J* 7.0 Гц), 1.25 т (3Н, CH₃, *J* 7.5 Гц), 1.17–1.35 м (8Н, CH₂), 1.58–1.66 м (2Н, CH₂), 2.29 т (2Н, CH₂, *J* 8.0 Гц), 4.12 к (2Н, CH₂O, *J* 7.5 Гц). Спектр ЯМР ¹³С, δ_С, м. д.: 13.95 (CH₃), 14.16 (CH₃), 22.51 (CH₂), 24.91 (CH₂), 28.85 (CH₂), 31.58 (CH₂), 34.31 (CH₂), 60.04 (CH₂O), 173.82 (C=O). Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн}, %): 127 (20), 101 (32), 88 (100), 73 (27), 70 (30), 61 (23), 60 (31), 57 (44), 55 (32), 45 (15), 43 (35), 42 (18), 41 (44), 39 (14).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Erdik E., Ay M. // Chem. Rev. 1989. Vol. 89. P.1947. doi 10.1021/cr00098a014
2. Coleman G.H., Hermanson J.L., Johnson H.L. // J. Am. Chem. Soc. 1937. Vol. 59. P. 1896. doi 10.1021/ja01289a030
3. Horiike M., Oda J., Inouye Y., Ohno M. // Agric. Biol. Chem. 1969. Vol. 33. P. 292. doi 10.1080/00021369.1969.10859316
4. Yamada S., Oguri T., Shioiri T. // Chem. Commun. 1972. P. 623. doi 10.1039/C3972000623A
5. Oguri T., Shioiri T., Yamada S. // Chem. Pharm. Bull. 1975. Vol. 23. P. 167. doi 10.1248/cpb.23.167
6. Зорин А.В., Зайнашев А.Т., Зорин В.В. // ЖОХ. 2016. Т. 86. Вып. 11. С. 1826; Zorin A.V., Zaynashev A.T., Zorin V.V. // Russ. J. Gen. Chem. 2016. Vol. 86. N 11. P. 2469. doi 10.1134/S1070363216110116
7. Зорин А.В., Чанышева А.Р., Зорин В.В. // Изв. вузов. Сер. хим. и хим. технол. 2016. Т. 59. Вып. 10. С. 19. doi 0.6060/tcct.20165910.5399
8. Зубарев В.Е. Метод спиновых ловушек. Применение в химии, биологии и медицине. М.: МГУ, 1984. 188 с.
9. Зорин В.В., Наянов В.П., Злотский С.С., Рахманкулов Д.Л. // ЖПХ. 1977. Т. 50. Вып. 5. С. 1131.
10. Зорин А.В., Зайнашев А.Т., Чанышева А.Р., Зорин В.В. // ЖОХ. 2015. Т. 85. Вып. 6. С. 914; Zorin A.V., Zaynashev A.T., Chanysheva A.R., Zorin V.V. // Russ. J. Gen. Chem. 2015. Vol. 85. N 6. P. 1382. doi 10.1134/S1070363215060043
11. Зорин А.В., Зайнашев А.Т., Зорин В.В. // ЖОрХ. 2019. Т. 55. Вып. 1. С. 60. doi 10.1134/S0514749219010063; Zorin A.V., Zaynashev A.T., Zorin V.V. // Russ. J. Org. Chem. 2019. Vol. 55. N 1. P. 42. doi 10.1134/S1070428019010068
12. Зорин А.В., Зайнашев А.Т., Зорин В.В. // ЖОрХ. 2019. Т. 55. Вып. 10. С. 1577. doi 10.1134/S0514749219100100; Zorin A.V., Zaynashev A.T., Zorin V.V. // Russ. J. Org. Chem. 2019. Vol. 55. N 10. P. 1527. doi 10.1134/S1070428019100105

Reactions of Alkyl 2-(Bromozinc)acylates with *N*-Chloro- and *N*-Bromodiethylamines

A. V. Zorin, A. T. Zaynashev*, and V. V. Zorin

Ufa State Petroleum Technological University, Ufa, 450062 Russia

**e-mail: chemist.518@mail.ru*

Received February 26, 2021; revised February 26, 2021; accepted March 11, 2021

The reaction of alkyl 2-(bromozinc)acylates, obtained from ethyl bromoacetate (or butyl 2-bromobutanoate, or butyl 2-bromo-2-methylpropanoate) under the action of zinc, with *N*-chloro- or *N*-bromodiethylamine in tetrahydrofuran at 20–25°C under argon for 2 h resulted in the formation of diethyl succinate (or dibutyl 2,3-diethylsuccinate, or dibutyl tetramethylsuccinate) and diethylamine instead of the expected products of the nucleophilic substitution of the halogen with the 2-alkoxycarbonylalkyl residue. An anion-radical reaction mechanism was proposed.

Keywords: alkyl 2-bromozincacylates, *N,N*-diethyl-*N*-haloamines, oxidative coupling, α -carbanions, dicarboxylic acid esters

СИНТЕЗ И РЕГИОСПЕЦИФИЧНОЕ БРОМИРОВАНИЕ (2*E*,4*E*)-5-АРИЛ-2-(4-АРИЛТИАЗОЛ-2-ИЛ)ПЕНТА- 2,4-ДИЕННИТРИЛОВ

© 2021 г. Н. А. Пахолка^a, В. В. Доценко^{b,c}, Б. С. Кривоколыско^d, К. А. Фролов^{a,d},
Н. А. Аксенов^c, И. В. Аксенова^c, С. В. Щербаков^c, С. Н. Овчаров^c, С. Г. Кривоколыско^{a,d,*}

^a Лаборатория «ХимЭкс», Луганский государственный университет имени В. Даля, кв. Молодёжный 20-А/7,
Луганск, 91034 Украина

^b Кубанский государственный университет, Краснодар, 350040 Россия

^c Северо-Кавказский федеральный университет, Ставрополь, 355009 Россия

^d Луганский государственный медицинский университет имени Святого Луки, Луганск, 91045 Украина
*e-mail: ksg-group-lugansk@mail.ru

Поступило в Редакцию 26 февраля 2021 г.

После доработки 26 февраля 2021 г.

Принято к печати 11 марта 2021 г.

Взаимодействием (2*E*,4*E*)-5-фенил-2-циано-2,4-пентадиентоамида или (Е)-3-(2-нитрофенил)акролеина и цианотиоацетамида с α-бромкетонами получены новые (2*E*,4*E*)-5-арил-2-(4-арилтиазол-2-ил)пента-2,4-диеннитрилы. Прямое бромирование последних действием брома в ДМФА протекает региоспецифично в положение С⁵ тиазольного цикла без затрагивания диеновой системы и приводит к образованию новых (2*E*,4*E*)-5-арил-2-(5-бром-4-арилтиазол-2-ил)пента-2,4-диеннитрилов.

Ключевые слова: цианотиоацетамид, конденсация Кнёвенагеля, (2*E*,4*E*)-5-арил-2-циано-2,4-пентадиентоамиды, синтез тиазолов по Ганчу, бромирование, 5-бромтиазолы

DOI: 10.31857/S0044460X21040053

Тиазол и его функциональные производные зарекомендовали себя в качестве ценных реагентов для органического синтеза и имеют широкое биологическое применение [1–6]. Из литературных данных [7–21] следует, что функциональные производные тиазола – 3-*R*-2-(тиазол-2-ил)акрилонитрилы **1** – можно легко получить реакцией альдегидов с цианотиоацетамидом **2** и α-бром(хлор)-кетонами (метод А, схема 1) или методом Ганча из (2*E*)-3-*R*-2-цианотиоакриламидов **3** и галогенкетон (метод Б, схема 1). Соединения **1** успешно использовались как активированные электронодефицитные субстраты в реакциях [3+2]-диполярного циклоприсоединения [22], окисления по Радзишевскому с образованием оксиран-2-карбоксамидов [23–25], для получения функциональных 2-(β-аминовинил)тиазолов [26] (схема 1).

Непредельные тиаоакриламиды **3** обычно легко получить реакцией Кнёвенагеля цианотиоацетамидом

да **2** с альдегидами [27–29]. Вместе с тем известно, что в реакциях с α,β-непредельными альдегидами тиаомид **2** ведет себя неоднозначно: возможно образование 2-тиоксопиридинов **4** [30, 31], пентадиентоамидов **5** [32–37] или 2*H*-тиопиранов **6** [38] (схема 2). В литературе имеются единичные упоминания о получении тиазолов **7** по Ганчу с использованием тиаомидов **5** [39]; в то же время, такие продукты представляют интерес для получения более сложных систем ряда пирроло[1,2-*c*]-тиазолия [40] или полигетероциклических гибридных молекул [23, 41]. Следует также отметить, что соединения **5** и **7** недостаточно полно охарактеризованы спектральными методами [32–37, 39].

Целью настоящего исследования являлось получение новых 2-(4-арилтиазол-2-ил)пента-2,4-диеннитрилов **7**, изучение их строения с привлечением методов двумерной спектроскопии ЯМР. Помимо этого, в развитие направления работы [42],

Схема 1.

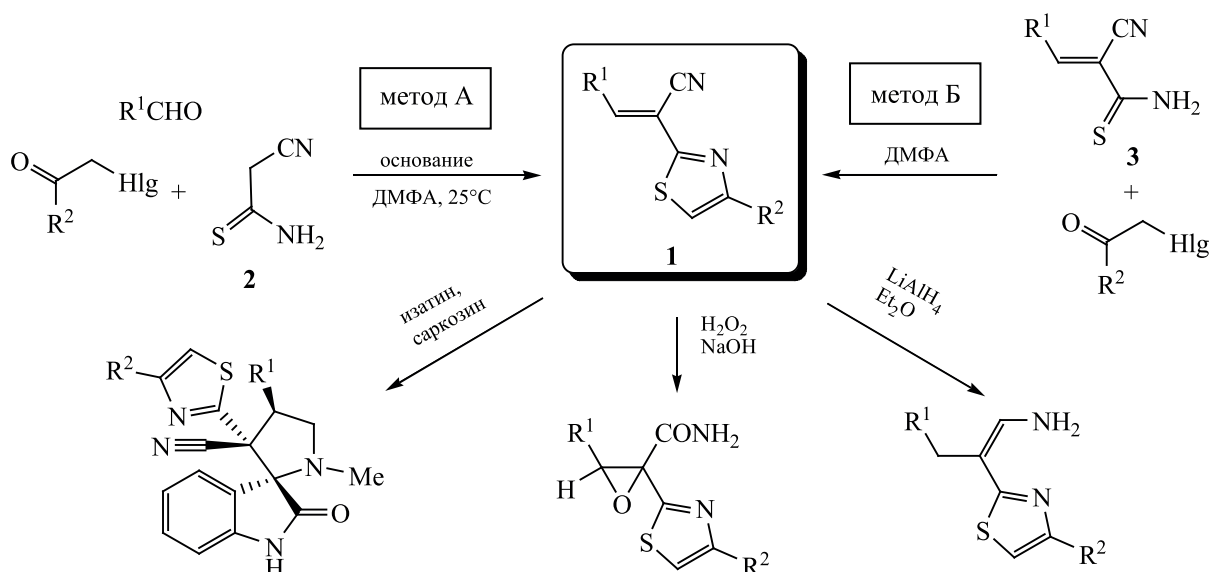
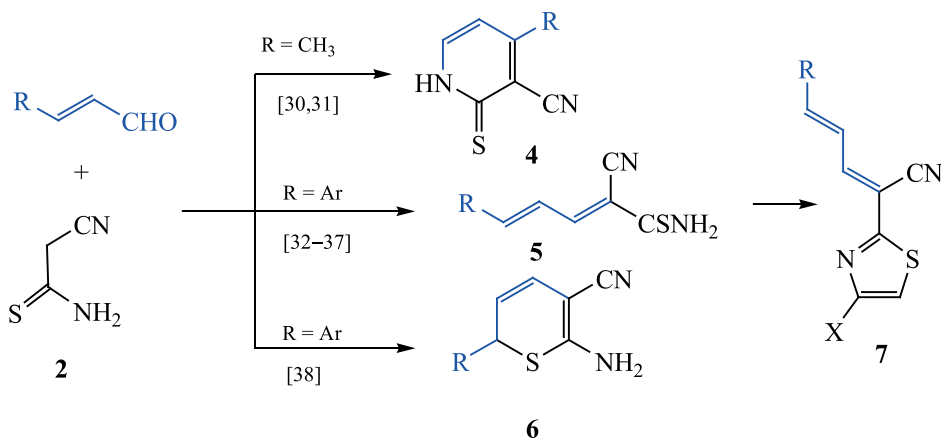


Схема 2.



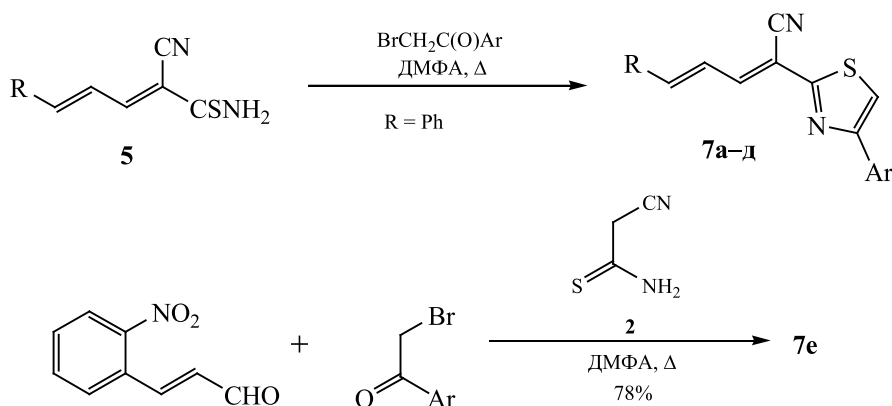
нами была изучена регионаправленность бромирования соединений **7**.

При взаимодействии (2*E*,4*E*)-5-фенил-2-циано-2,4-пентадиентиамида (**5**, R = Ph) с α -бромкетонами при кратковременном нагревании в ДМФА нами были получен ряд 2-(4-арилтиазол-2-ил)-пента-2,4-диеннитрилов **7а–д** с выходами 79–91% (схема 3). Также было установлено, что многокомпонентная конденсация 3-(2-нитрофенил)акролеина с цианотиоацетамидом **2** и далее с 4-метоксифенилбромидом в аналогичных условиях приводит к новому производному тиазола **7е** с выходом 78%.

Тиазолы **7а–е** представляют собой мелкокристаллические порошкообразные вещества желтого или оранжевого цвета, хорошо растворимые

в ацетоне, ДМФА, умеренно – в хлороформе или ДМСО, плохо растворимые в этаноле. Строение полученных соединений **7а–е** детально изучено с привлечением методов спектроскопии ЯМР на ядрах ^1H и ^{13}C (DEPTQ), 2D ЯМР (^1H – ^{13}C HSQC, ^1H – ^{13}C HMBC, ^1H – ^{15}N HMBC) (рис. 1, 2), а также ИК спектроскопии. Характерной особенностью спектров ЯМР ^1H соединений **7а–е** является наличие сигналов протонов H^4 , H^5 , H^3 пента-2,4-диенового фрагмента в областях 7.27–7.29 (д. д., J 11.2–11.4, 14.8–15.3 Гц), 7.52–7.78 (д., J 14.8–15.3 Гц), 8.11–8.25 м. д. (д., J 11.2–11.4 Гц) соответственно. Узкий синглет протона H^5 тиазола обнаруживается при 7.85–8.29 м. д. В спектрах ЯМР ^{13}C сигналы углерода $=\text{C}^4\text{H}$ проявляются в области 123.5–

Схема 3.



R = Ph, Ar = 2,4-Me₂C₆H₃ (**7a**); R = Ph, Ar = 4-BrC₆H₄ (**7b**); R = Ph, Ar = 4-MeC₆H₄ (**7c**);
 R = Ph, Ar = 4-MeOC₆H₄ (**7d**); R = Ar = Ph (**7e**); R = 2-NO₂C₆H₄, Ar = 4-MeOC₆H₄ (**7e**).

124.7 м. д., фрагмента =C⁵H – 138.5–145.6 м. д., =C³H – 144.6–146.0 м. д., C≡N – 105.9–108.5 м. д., C≡N – 115.0–115.4 м. д., атома C² тиазола – 160.5–161.8 м. д., атома C⁴ тиазола – 154.2–155.9 м. д., атома C⁵ тиазола – 113.9–118.1 м. д. В ИК спектрах соединений **7a–e** наблюдается характерная полоса

поглощения, соответствующая валентным колебаниям сопряженной нитрильной группы (2218–2226 см^{–1}).

В литературе описаны [23, 41] единичные примеры, демонстрирующие реакционную способность тиазолов **7**. Наличие активированных

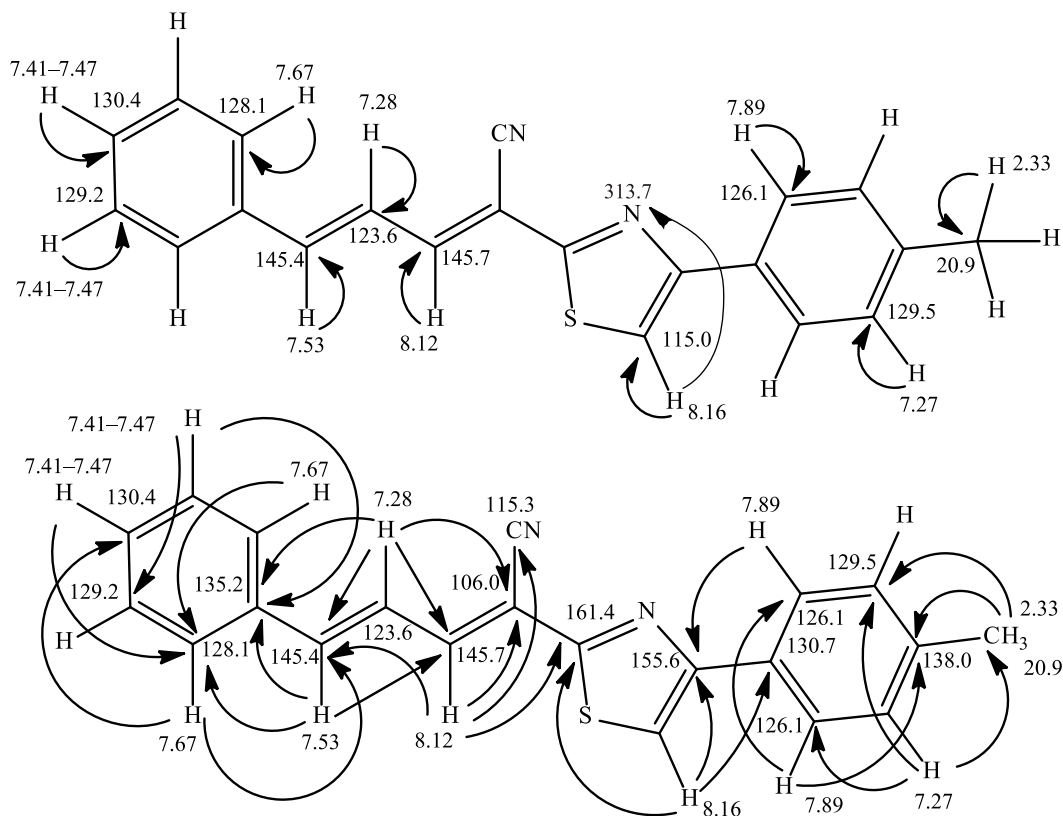


Рис. 1. Основные корреляции в спектрах 2D ЯМР HSQC, HMBC ¹H–¹³C и ¹H–¹⁵N соединения **7b**.

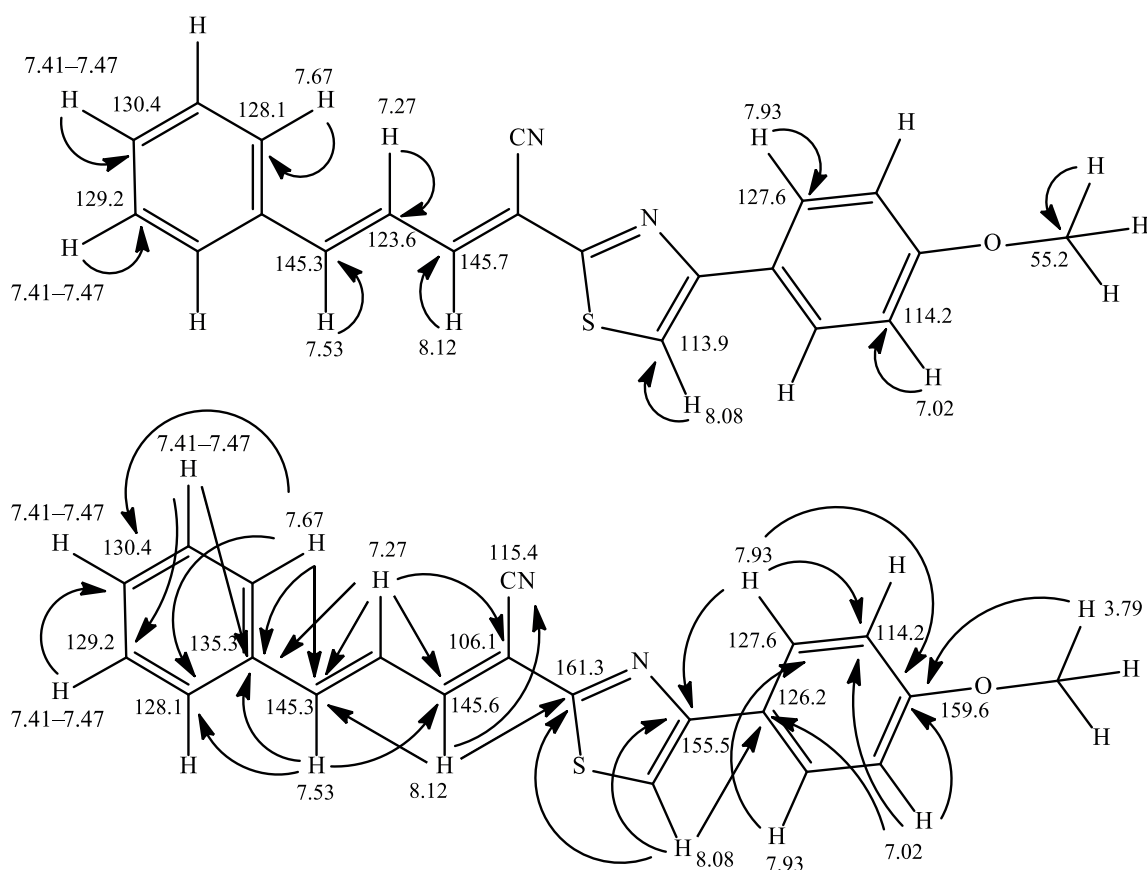


Рис. 2. Основные корреляции в в спектрах 2D ЯМР HSQC и HMBC ^1H – ^{13}C тиазола **7г**.

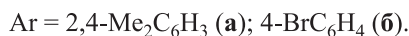
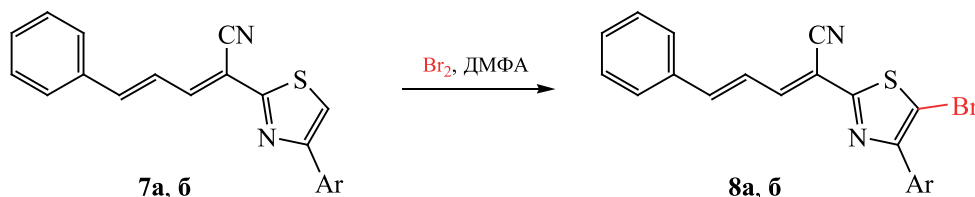
циклов и сопряженной диеновой системы делает соединения **7** привлекательными объектами для изучения реакций галогенирования. Мы установили, что действие эквимольного количества или избытка брома в ДМФА не затрагивает диеновый фрагмент соединений **7а, б**. Бромирование протекает региоспецифично по положению C^5 тиазольного цикла с образованием 5-бромтиазолов **8а, б** с выходами 94 и 91% соответственно (схема 4).

В спектрах ЯМР ^1H и ^{13}C соединений **8а, б** большинство сигналов имеют близкие к тиазолам

7а, б значения химических сдвигов, однако сигнал C^5 тиазола смещается в сильное поле и проявляется в области 105.3–107.1 м. д. В ИК спектрах соединений **8а, б** также наблюдаются слабые полосы поглощения валентных колебаний сопряженной нитрильной группы при 2214–2216 cm^{-1} . Данные рентгеноструктурного анализа 5-бромтиазола **8а** представлены на рис. 3.

Таким образом, получен ряд новых (2*E*,4*E*)-5-арил-2-(4-арилтиазол-2-ил)пента-2,4-диеннитрилов и изучено их строение. Показано, что

Схема 4.



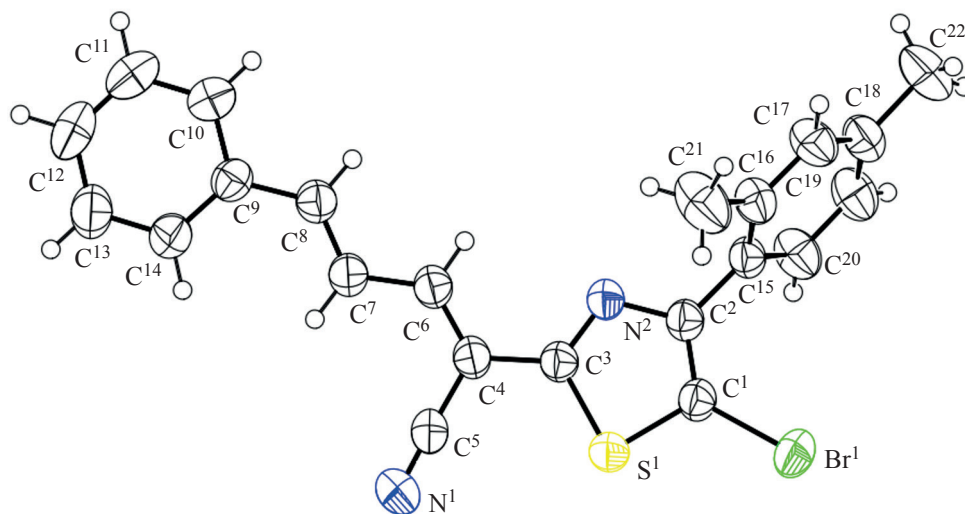


Рис. 3. Общий вид молекулы соединения **8a**. Тепловые эллипсоиды неводородных атомов показаны на уровне 50%-ной вероятности нахождения атома.

бромирование синтезированных соединений носит региоспецифичный характер и приводит к (2*E*,4*E*)-5-арил-2-(5-бром-4-арилтиазол-2-ил)пента-2,4-диеннитрилам. Строение ключевых продуктов реакций установлено с привлечением методов 2D спектроскопии ЯМР и рентгеноструктурного анализа.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР записаны на спектрометре Bruker DPX-400 [^1H], 100.63 (^{13}C), 40.55 МГц (^{15}N)] в $\text{DMSO-}d_6$ или CDCl_3 . 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 $\pm 4 \text{ см}^{-1}$. Элементный анализ проводили на $\text{C}_x\text{H}_y\text{N}_z$ -анализаторе Carlo Erba 1106. Контроль чистоты полученных соединений осуществляли методом ТСХ на пластинах Silufol UV254, элюент ацетон–гексан 1:1, проявитель – пары иода, УФ детектор. Температуры плавления определяли на столике Кофлера и не корректировали.

(2*E*,4*E*)-5-Фенил-2-циано-2,4-пентадиентиамида **5** [33, 35] был получен реакцией Кнёвенагеля цианотиаоацетамида с коричневым альдегидом. Цианотиаоацетамид **2** был синтезирован [43] пропусканием тока сероводорода через раствор малоно-

нитрила в EtOH в присутствии Et_3N . В остальных случаях использовали коммерчески доступные реагенты.

(2*E*,4*E*)-2-(4-Арилтиазол-2-ил)пента-2,4-диеннитрилы 7а–д (общая методика). Смесь 1.07 г (5 ммоль) (2*E*,4*E*)-5-фенил-2-циано-2,4-пентадиентиамида **5**, 5 ммоль соответствующего α -бромацетофенона в 10 мл ДМФА доводили до кипения. Смесь фильтровали через складчатый бумажный фильтр. Через 12 ч кристаллический осадок тиазолов **7** отфильтровывали, промывали этанолом и гексаном, сушили 3 ч при 60°C .

(2*E*,4*E*)-2-[4-(2,4-Диметилфенил)тиазол-2-ил]-5-фенилпента-2,4-диеннитрил (7а). Выход 85%, желто-оранжевый мелкокристаллический порошок, т. пл. $138\text{--}140^\circ\text{C}$. ИК спектр, ν , см^{-1} : 2222 сл ($\text{C}\equiv\text{N}$). Спектр ЯМР ^1H ($\text{DMSO-}d_6$), δ , м. д.: 2.31 с, 2.42 с (6H, 2Me), 7.09 д (1H, $\text{H}^5 \text{ Ar}$, J 8.0 Гц), 7.13 с (1H, $\text{H}^3 \text{ Ar}$), 7.28 д. д (1H, H^4 , J 11.3, 15.3 Гц), 7.40–7.47 м (3H, H^3 , H^4 , $\text{H}^5 \text{ Ph}$), 7.53 д (1H, $\text{H}^6 \text{ Ar}$, J 8.0 Гц), 7.54 д (1H, H^5 , J 15.3 Гц), 7.68 д. д (2H, H^2 , $\text{H}^6 \text{ Ph}$, J 1.6, 8.0 Гц), 7.85 с (1H, H^5 тиазол), 8.11 д (1H, H^3 , J 11.3 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 20.7, 20.9 (2Me), 106.2* ($\text{C}\equiv\text{N}$), 115.3* ($\text{C}\equiv\text{N}$), 118.1 (C^5H тиазол), 123.6 (C^4H), 126.6 (CH Ar), 128.0 (C^2H , $\text{C}^6\text{H Ph}$), 129.1 (C^3H , $\text{C}^5\text{H Ph}$), 129.5 (CH Ar), 130.3 ($\text{C}^4\text{H Ph}$), 130.7* (C Ar), 131.6 (CH Ar), 135.2* ($\text{C}^1 \text{ Ph}$), 135.4*, 137.7* (2C Ar), 145.3

(C⁵H), 145.5 (C³H), 155.9* (C⁴ тиазол), 160.5* (C² тиазол). Здесь и далее *звездочкой* обозначены сигналы атомов углерода, находящиеся в противофазе в спектре ЯМР ¹³C DEPTQ. Найдено, %: C 77.02; H 5.45; N 7.97. C₂₂H₁₈N₂S. Вычислено, %: C 77.16; H 5.30; N 8.18. *M* 342.47.

(2E,4E)-2-[4-(4-Бромфенил)тиазол-2-ил]-5-фенилпента-2,4-диеннитрил (7б). Выход 84%, ярко-желтый мелкокристаллический порошок, т. пл. 176–178°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 2226 сл (C≡N). Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-*d*₆), δ , м. д.: 7.28 д. д (1H, H⁴, *J* 11.2, 15.3 Гц), 7.42–7.46 м (3H, H³, H⁴, H⁵ Ph), 7.54 д (1H, H⁵, *J* 15.3 Гц), 7.66 д (2H, H³, H⁵ Ar, *J* 8.0 Гц), 7.68 м (2H, H², H⁶ Ph), 7.95 д (2H, H², H⁶ Ar, *J* 8.0 Гц), 8.13 д (1H, H³, *J* 11.2 Гц), 8.29 с (1H, H⁵ тиазол). Спектр ЯМР ¹³C, δ _C, м. д.: 105.9* (C≡N), 115.2* (C≡N), 116.6 (C⁵H тиазол), 121.74* (C⁴ Ar), 123.5 (C⁴H), 128.1 (C²H, C⁶H Ph или Ar), 128.2 (C²H, C⁶H Ar или Ph), 129.1 (C³H, C⁵H Ph), 130.4 (C⁴H Ph), 131.8 (C³H, C⁵H Ar), 132.5* (C¹ Ar), 135.2* (C¹ Ph), 145.6 (C⁵H), 146.0 (C³H), 154.2* (C⁴ тиазол), 161.8* (C² тиазол). Найдено, %: C 61.19; H 3.33; N 7.37. C₂₀H₁₃BrN₂S. Вычислено, %: C 61.08; H 3.33; N 7.12. *M* 393.31.

(2E,4E)-2-[4-(4-Метилфенил)тиазол-2-ил]-5-фенилпента-2,4-диеннитрил (7в). Выход 79%, ярко-желтый мелкокристаллический порошок, т. пл. 152–154°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 2220 сл (C≡N). Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-*d*₆), δ _C, м. д.: 2.33 с (3H, Me), 7.27** д (2H, H³, H⁵ Ar, *J* 8.1 Гц), 7.28** д. д (1H, H⁴, *J* 11.4, 15.2 Гц), 7.41–7.47 м (3H, H³, H⁴, H⁵ Ph), 7.53 д (1H, H⁵, *J* 15.2 Гц), 7.67 д. д (2H, H², H⁶ Ph, *J* 1.4, 7.8 Гц), 7.89 д (2H, H², H⁶ Ar, *J* 8.1 Гц), 8.12 д (1H, H³, *J* 11.4 Гц), 8.16 с (1H, H⁵ тиазол). **Частичное наложение сигналов. Спектр ЯМР ¹³C, δ _C, м. д.: 20.9 (Me), 106.0* (C≡N), 115.0 (C⁵H тиазол), 115.3* (C≡N), 123.6 (C⁴H), 126.1 (C²H, C⁶H Ar), 128.1 (C²H, C⁶H Ph), 129.2 (C³H, C⁵H Ph), 129.5 (C³H, C⁵H Ar), 130.4 (C⁴H Ph), 130.7* (C¹ Ar), 135.2* (C¹ Ph), 138.0* (C⁴ Ar), 145.4 (C⁵H), 145.7 (C³H), 155.6* (C⁴ тиазол), 161.4* (C² тиазол). Найдено, %: C 76.64; H 4.71; N 8.77. C₂₁H₁₆N₂S. Вычислено, %: C 76.80; H 4.91; N 8.53. *M* 328.44.

(2E,4E)-2-[4-(4-Метоксифенил)тиазол-2-ил]-5-фенилпента-2,4-диеннитрил (7г). Выход 85%, оранжевый мелкокристаллический порошок, т. пл. 160–162°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 2221 сл (C≡N). Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-*d*₆), δ , м. д.: 3.79 с (3H,

OMe), 7.02 д (2H, H³, H⁵ Ar, *J* 8.7 Гц), 7.27 д. д (1H, H⁴, *J* 11.4, 15.3 Гц), 7.41–7.47 м (3H, H³, H⁴, H⁵ Ph), 7.53 д (1H, H⁵, *J* 15.3 Гц), 7.67 уш. д (2H, H², H⁶ Ph, *J* 7.8 Гц), 7.93 д (2H, H², H⁶ Ar, *J* 8.7 Гц), 8.08 с (1H, H⁵ тиазол), 8.12 д (1H, H³, *J* 11.4 Гц). Спектр ЯМР ¹³C, δ _C, м. д.: 55.2 (OMe), 106.1* (C≡N), 113.9 (C⁵H тиазол), 114.2 (C³H, C⁵H Ar), 115.4* (C≡N), 123.6 (C⁴H), 126.2* (C¹ Ar), 127.6 (C²H, C⁶H Ar), 128.1 (C²H, C⁶H Ph), 129.2 (C³H, C⁵H Ph), 130.4 (C⁴H Ph), 135.3* (C¹ Ph), 145.3 (C⁵H), 145.6 (C³H), 155.5* (C⁴ тиазол), 159.6* (C⁴ Ar), 161.3* (C² тиазол). Найдено, %: C 73.49; H 4.78; N 7.90. C₂₁H₁₆N₂OS. Вычислено, %: C 73.23; H 4.68; N 8.13. *M* 344.44.

(2E,4E)-5-Фенил-2-(4-фенилтиазол-2-ил)-пента-2,4-диеннитрил (7д). Выход 91%, желтый мелкокристаллический порошок, т. пл. 111–113°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 2220 сл (C≡N). Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-*d*₆), δ , м. д.: 7.27 д. д (1H, H⁴, *J* 11.4, 15.3 Гц), 7.37 т (1H, H⁴ Ar, *J* 7.2 Гц), 7.41–7.48 м (5H, H³, H⁴, H⁵ Ph; H³, H⁵ Ar), 7.52 д (1H, H⁵, *J* 15.3 Гц), 7.66 д. д (2H, H², H⁶ Ph, *J* 1.5, 7.8 Гц), 8.00 д (2H, H², H⁶ Ar, *J* 7.6 Гц), 8.12 д (1H, H³, *J* 11.4 Гц), 8.23 с (1H, H⁵ тиазол). Спектр ЯМР ¹³C, δ _C, м. д.: 106.0* (C≡N), 115.3* (C≡N), 115.9 (C⁵H тиазол), 123.5 (C⁴H), 126.2 (2CH Ar), 128.1 (C²H, C⁶H Ph), 128.6 (C⁴H Ar), 128.9 (2CH Ar), 129.2 (C³H, C⁵H Ph), 130.4 (C⁴H Ph), 133.4* (C¹ Ar), 135.2* (C¹ Ph), 145.5 (C⁵H), 145.8 (C³H), 155.5* (C⁴ тиазол), 161.6* (C² тиазол). Найдено, %: C 76.22; H 4.62; N 9.07. C₂₀H₁₄N₂S. Вычислено, %: C 76.40; H 4.49; N 8.91. *M* 314.41.

(2E,4E)-2-[4-(4-Метоксифенил)тиазол-2-ил]-5-(2-нитрофенил)пента-2,4-диеннитрил (7е). Смесь 0.89 г (5 ммоль) (E)-3-(2-нитрофенил)акролеина и 0.5 г (5 ммоль) цианотиоацетамида **2** перемешивали 30 мин в 10 мл ДМФА, затем добавляли 1.15 г (5 ммоль) α-бром-4-метоксиацетофенона. Смесь доводили до кипения, фильтровали через складчатый бумажный фильтр. Через 12 ч осадок отфильтровывали, промывали этанолом и гексаном, сушили 3 ч при 60°C. Выход 1.52 г (78%), оранжевый мелкокристаллический порошок, т. пл. 194–196°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 2219 сл (C≡N). Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-*d*₆), δ , м. д.: 3.79 с (3H, OMe), 7.02 д (2H, H³, H⁵ Ar, *J* 8.3 Гц), 7.29 д. д (1H, H⁴, *J* 11.2, 14.8 Гц), 7.64 д. д (1H, H⁴ нитрофенил, *J* 7.6, 7.7 Гц), 7.78 д (1H, H⁵, *J* 14.8 Гц), 7.79 м (1H, H⁵ нитрофенил), 7.94 д (2H, H², H⁶ Ar, *J* 8.3 Гц),

8.05 м (2H, H³, H⁶ нитрофенил), 8.13 с (1H, H⁵ тиазол), 8.25 д (1H, H³, *J* 11.2 Гц). Спектр ЯМР ¹³C, δ_C, м. д.: 55.2 (OMe), 108.5* (C≡N), 114.6 (C⁵H тиазол), 115.0* (C≡N), 124.7 (C⁴H), 126.1* (C¹ Ar), 127.7 (C²H, C⁶H Ar), 127.9, 128.7 (2CH нитрофенил), 129.8* (C¹ нитрофенил), 130.7, 133.8 (2CH нитрофенил), 138.5 (C⁵H), 144.6 (C³H), 148.3* (C² нитрофенил), 155.6* (C⁴ тиазол), 159.6* (C⁴ Ar), 161.0* (C² тиазол). Найдено, %: C 64.96; H 3.63; N 11.06. C₂₁H₁₅N₃O₃S. Вычислено, %: C 64.77; H 3.88; N 10.79. *M* 389.44.

Замещенные 5-бромтиазолы 8а, б (общая методика). К раствору 5 ммоль тиазола **7а, б** в 10 мл ДМФА медленно по каплям добавляли 0.31 мл (6 ммоль) брома, затем смесь незамедлительно фильтровали через складчатый бумажный фильтр. Через 12 ч осадок отфильтровывали, промывали этанолом и гексаном, сушили 3 ч при 60°C.

(2E,4E)-2-[5-Бром-4-(2,4-диметилфенил)-тиазол-2-ил]-5-фенилпента-2,4-диеннитрил (8а). Выход 94%, желтые игольчатые кристаллы, т. пл. 145–147°C. ИК спектр, ν, см⁻¹: 2214 сл (C≡N). Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-*d*₆), δ, м. д.: 2.17 с, 2.33 с (6H, 2Me), 7.10 д (1H, H⁵ Ar, *J* 7.3 Гц), 7.17 с (1H, H³ Ar), 7.23 д (1H, H⁶ Ar, *J* 7.3 Гц), 7.28 д (1H, H⁴, *J* 11.3, 15.3 Гц), 7.44 м (3H, H³, H⁴, H⁵ Ph), 7.53 д (1H, H⁵, *J* 15.3 Гц), 7.67 м (2H, H², H⁶ Ph), 8.07 д (1H, H³, *J* 11.3 Гц). Спектр ЯМР ¹³C, δ_C, м. д.: 19.5, 20.8 (2Me), 105.6* (C≡N), 107.1* (C⁵ тиазол), 114.7* (C≡N), 123.5 (C⁴H), 126.3 (CH Ar), 128.2 (C²H, C⁶H Ph), 129.1 (C³H, C⁵H Ph), 129.2* (C Ar), 129.9 (CH Ar), 130.5 (C⁴H Ph), 131.0 (CH Ar), 135.1* (C¹ Ph), 136.6*, 138.6* (2C Ar), 146.1 (C⁵H), 146.5 (C³H), 155.2* (C⁴ тиазол), 161.1* (C² тиазол). Найдено, %: C 62.49; H 4.22; N 6.44. C₂₂H₁₇BrN₂S. Вычислено, %: C 62.71; H 4.07; N 6.65. *M* 421.36.

(2E,4E)-2-[5-Бром-4-(4-бромфенил)тиазол-2-ил]-5-фенилпента-2,4-диеннитрил (8б). Выход 91%, светло-оранжевый мелкокристаллический порошок, т. пл. 201–203°C. ИК спектр, ν, см⁻¹: 2216 сл (C≡N). Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-*d*₆), δ, м. д.: 7.27 д (1H, H⁴, *J* 11.3, 15.3 Гц), 7.45 м (3H, H³, H⁴, H⁵ Ph), 7.56 д (1H, H⁵, *J* 15.3 Гц), 7.69 м (2H, H², H⁶ Ph), 7.74 д (2H, H³, H⁵ Ar, *J* 8.4 Гц), 7.88 д (2H, H², H⁶ Ar, *J* 8.4 Гц), 8.10 д (1H, H³, *J* 11.3 Гц). Спектр ЯМР ¹³C, δ_C, м. д.: 105.3, 105.5 (C≡N, C⁵H тиазол), 114.6 (C≡N), 122.5 (C⁴ Ar), 123.5* (C⁴H), 128.2* (C²H, C⁶H Ph), 129.2* (C³H, C⁵H Ph), 130.2*

(C²H, C⁶H Ar), 130.6* (C⁴H Ph), 131.5 (C¹ Ar), 131.6* (C³H, C⁵H Ar), 135.1 (C¹ Ph), 146.5* (C⁵H), 147.1* (C³H), 151.5 (C⁴ тиазол), 161.7 (C² тиазол). Найдено, %: C 51.06; H 2.80; N 5.82. C₂₀H₁₂Br₂N₂S. Вычислено, %: C 50.87; H 2.56; N 5.93. *M* 472.20.

Рентгеноструктурный анализ. Экспериментальный материал для кристалла соединения **8а** (C₂₂H₁₇BrN₂S) 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 [44] и ShelXD [45], и уточнена с помощью пакета SHELXL [46]. Структура уточнена полноматричным МНК в анизотропном приближении для неводородных атомов по *F*². Основные характеристики эксперимента и параметры элементарной ячейки **8а**: размер кристалла 0.475×0.155×0.125 мм, кристаллическая система моноклинная, пространственная группа *P*2₁/*c*, *M* 421.34; параметры ячейки: *a* 6.63950(5), *b* 21.33495(19), *c* 14.15181(14) Å, β 93.7471(8)°, *V* 2000.37(3) Å³, *Z* 4, *d*_{выч} 1.399 г/см³; μ(CuKα) 3.820 мм⁻¹, *F*(000) 856.0, область углов съемки θ 7.508–153.132°, интервалы индексов отражений –5 ≤ *h* ≤ 8, –26 ≤ *k* ≤ 26, –17 ≤ *l* ≤ 17; число измеренных отражений – 21206, число независимых отражений – 4194 (*R*_{int} 0.0234, *R*_{sigma} 0.0197), число отражений с *I* > 2σ(*I*) – 4194, число уточняемых параметров – 237; *R*-факторы [*I* > 2σ(*I*): *R*₁ 0.0335 (*wR*₂ 0.0961); *R*-факторы по всем отражениям: *R*₁ 0.0355 (*wR*₂ 0.0981), GOOF по *F*² 1.051, Δρ_{max} и Δρ_{min} 0.35 и –0.65 е/Å³. Результаты РСА соединения **8а** депонированы в Кембриджский банк структурных данных (CCDC 2052451).

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) с использованием оборудования научно-образовательного центра «Диагностика структуры и свойств наноматериалов» Кубанского государственного университета.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Rouf A., Tanyeli C. // Eur. J. Med. Chem. 2015. Vol. 97. P. 911. doi 10.1016/j.ejmech.2014.10.058
2. Tawfik S.S., Liu M., Farahat A.A. // Arkivoc. 2020. Pt i. P. 180. doi 10.24820/ark.5550190.p011.308
3. Chhabria M.T., Patel S., Modi P., Brahmshatriya P.S. // Curr. Top. Med. Chem. 2016. Vol. 16. N 26. P. 2841. doi 10.2174/1568026616666160506130731
4. Ali S.H., Sayed A.R. // Synth. Commun. 2020. doi 10.1080/00397911.2020.1854787
5. de Souza M.V.N. // J. Sulfur Chem. 2005. Vol. 26. N 4–5. P. 429. doi 10.1080/17415990500322792
6. 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
7. Abd El-Gilil Sh.M. // J. Mol. Struct. 2019. Vol. 1194. P. 144. doi 10.1016/j.molstruc.2019.04.048
8. Suntsova P.O., Eltyshv 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
9. Bashandy M.S., Abd El-Gilil Sh.M. // Heterocycles. 2016. Vol. 92. N 3. P. 431. doi 10.3987/COM-15-13384
10. 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
11. Дяченко В.Д., Литвинов В.П. // ХГС. 1998. № 2. С. 213; Dyachenko V.D., Litvinov V.P. // Chem. Heterocycl. Comp. 1998. Vol. 34. N 2. P. 188. doi 10.1007/BF02315182
12. 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. Comp. 2001. Vol. 37. N 2. P. 855. doi 10.1023/A:1012499424379
13. 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.
14. Дяченко В.Д., Кашир 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
15. Гончаренко М.П., Шаранин Ю.А., Туров А.В. // ЖОрХ. 1993. Т. 29. № 8. С. 1610; Goncharenko M.P., Sharanin Yu.A., Turov A.V. // Russ. J. Org. Chem. 1993. Vol. 29. N. 8. P. 1341.
16. 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
17. 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
18. 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
19. 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
20. 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. Comp. 1999. Vol. 35. N 10. P. 1190. doi 10.1007/BF02323378
21. 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
22. Pavlovskaya T.L., Lipson V.V., Shishkina S.V., Musatov V.I., Nichaenko J.A., Dotsenko V.V. // Chem. Heterocycl. Comp. 2017. Vol. 53. N 4. P.460. doi 10.1007/s10593-017-2075-z.
23. Доценко В.В., Кривоколыско С.Г., Литвинов В.П. // Изв. АН. Сер. Хим. 2005. № 10. С. 2319; Dotsenko V.V., Krivokolysko S.G., Litvinov V.P. // Russ. Chem. Bull., Int. Ed. 2005. Vol. 54. N 10. P. 2394. doi 10.1007/s11172-006-0128-z
24. Доценко В.В., Кривоколыско С.Г., Литвинов В.П., Гутов А.В. // Докл. АН. 2007. Т. 412. № 4. С. 494; Dotsenko V.V., Krivokolysko S.G., Litvinov V.P., Gutov A.V. // Doklady Chem. 2007. Vol. 412. Pt 2. P. 29. doi 10.1134/S0012500807020012
25. Dotsenko V.V., Krivokolysko S.G., Litvinov V.P. // J. Heterocycl. Chem. 2011. Vol. 48. N 1. P. 162. doi 10.1002/jhet.493
26. Фролов К.А., Доценко В.В., Кривоколыско С.Г., Чернега А.Н., Литвинов В.П. // Изв. АН. Сер. Хим. 2005. № 5. С. 1301; Frolov K.A., Dotsenko V.V., Krivokolysko S.G., Chernega A.N., Litvinov V.P. // Russ. Chem. Bull. 2005. Vol. 54. N 5. P. 1340. doi 10.1007/s11172-005-0406-1
27. Литвинов В.П. // Усп. хим. 1999. Т. 68. № 9. С. 817; Litvinov V.P. // Russ. Chem. Rev. 1999. Vol. 68. N 9. P. 737. doi 10.1070/RC1999v068n09ABEH000533
28. 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
29. Магерамов А.М., Шихалиев Н.Г., Дяченко В.Д., Дяченко И.В., Ненайденко В.Г. α-Цианотиоацетамид. М.: Техносфера, 2018. 224 с.

30. Шелякин В.В., Дяченко В.Д., Шаранин Ю.А. // ХГС. 1995. Т. 31. № 2. С. 269; *Shelyakin V.V., Dyachenko V.D., Sharanin Yu.A.* // Chem. Heterocycl. Compd. 1995. Vol. 31. N 2. P. 239. doi 10.1007/BF01169689
31. Attaby F.A., Elghandour A.H.H., Mustafa H.M., Ibrahim Y.M. // J. Chin. Chem. Soc. 2002. Vol. 49. N 4. P. 561. doi 10.1002/jccs.200200087
32. Гринштейн В.Я., Шеринь Л.А. // Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим. 1963. № 4. С. 469; С. А. 1964. Vol. 60. 5392b.
33. Ho Y.W., Wang I.J. // J. Heterocycl. Chem. 1995. Vol. 32. N 3. P. 819. doi 10.1002/jhet.5570320323
34. Nesterov V.N., Antipin M.Y., Timofeeva T.V., Clark R.D. // Acta Crystallogr. (C). 2000. Vol. 56. N 1. P. 88. doi 10.1107/S0108270199012998
35. Фролов К.А., Доценко В.В., Кривоколыско С.Г. // ХГС. 2012. № 10. С. 1668; *Frolov K.A., Dotsenko V.V., Krivokolysko S.G.* // Chem. Heterocycl. Compd. 2013. Vol. 48. N 10. P. 1555. doi 10.1007/s10593-013-1173-9
36. Al-Waleedy S.A., Bakhite E.A., Abbady M.S., Abdullah H.H. // J. Heterocycl. Chem. 2020. Vol. 57. N 6. P. 2379. doi 10.1002/jhet.3954
37. Bandgar B.P., Zirange S.M., Wadgaonkar P.P. // Synth. Commun. 1997. Vol. 27. N 7. P. 1153. doi 10.1080/00397919708003351
38. Gagarin A.A., Suntsova P.O., Minin A.S., Pozdina V.A., Slepukhin P.A., Benassi E., Belskaya N.P. // J. Org. Chem. 2020. Vol. 85. N 21. P. 13837. doi 10.1021/acs.joc.0c01934
39. Дяченко В.Д. // Ж. орг. фарм. хім. 2012. Т. 10. № 2(38). С. 54.
40. Дяченко В.Д. // ЖОрХ. 2012. Т. 48. № 1. С. 147; *Dyachenko V.D.* // Russ. J. Org. Chem. 2012. Vol. 48. N 1. P. 143. doi 10.1134/S1070428012010241
41. Дяченко И.В. // ЖОХ. 2019. Т. 89. № 5. С. 701; *Dyachenko I.V.* // Russ. J. Gen. Chem. 2019. Vol. 89. N 5. P. 896. doi 10.1134/S1070363219050062
42. Пахолка Н.А., Абраменко В.Л., Доценко В.В., Аксенов Н.А., Аксенова И.В., Кривоколыско С.Г. // ЖОХ. 2021. Т. 91. № 3. С. 386; *Pakholka N.A., Abramenko V.L., Dotsenko V.V., Aksenov N.A., Aksenova I.V., Krivokolysko S.G.* // Russ. J. Gen. Chem. 2021. Vol. 91. N 3. P. 357. doi 10.1134/S1070363221030038
43. 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. Compds. 2012. Vol. 48. P. 309. doi 10.1007/s10593-012-0991-5
44. 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
45. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. (A). 2008. Vol. 64. P. 112. doi 10.1107/S0108767307043930
46. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. (C). 2015. Vol. 71. P. 3. doi 10.1107/S2053229614024218

Synthesis and Regiospecific Bromination of (2*E*,4*E*)-5-Aryl-2-(4-arylthiazol-2-yl)penta-2,4-dienitrile

N. A. Pakholka^a, V. V. Dotsenko^{b,c}, B. S. Krivokolysko^d, K. A. Frolov^{a,d}, N. A. Aksenov^c,
I. V. Aksenova^c, S. V. Shcherbakov^c, S. N. Ovcharov^c, and S. G. Krivokolysko^{a,d,*}

^a Laboratory "KhimEx", V. Dahl 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 February 26, 2021; revised February 26, 2021; accepted March 11, 2021

The reaction of (2*E*,4*E*)-5-phenyl-2-cyano-2,4-pentadienitioamide or (*E*)-3-(2-nitrophenyl)acrolein and cyanothioacetamide with α -bromoketones afforded new (2*E*,4*E*)-5-aryl-2-(4-arylthiazol-2-yl) penta-2,4-dienitriles. Direct bromination of the latter by the action of bromine in DMF proceeded regiospecifically at the C⁵ position of the thiazole ring without affecting the diene system and leads to the formation of new (2*E*,4*E*)-5-aryl-2-(5-bromo-4-arylthiazol-2-yl)penta-2,4-diennitriles.

Keywords: cyanothioacetamide, Knoevenagel condensation, (2*E*,4*E*)-5-aryl-2-cyano-2,4-pentadienitioamides, Hantzsch thiazole synthesis, bromination, 5-bromothiazoles

СИНТЕЗ СИММЕТРИЧНЫХ БИЯДЕРНЫХ ПЕРХЛОРАТОВ 5,6-ДИГИДРО-1,2,4,5-ТЕТРАЗИНИИ

© 2021 г. С. Г. Кострюков*, А. Ш. Козлов, Д. А. Краснов, А. А. Бургасов,
П. С. Петров, В. С. Тезикова, А. Ю. Асфандеев, Т. Д. Идрис

Национальный исследовательский Мордовский государственный университет имени Н. П. Огарёва,
ул. Большевикская 68, Саранск, 430005 Россия

*e-mail: kostyukov_sg@mail.ru

Поступило в Редакцию 6 февраля 2021 г.

После доработки 6 февраля 2021 г.

Принято к печати 20 февраля 2021 г.

Трехстадийным синтезом из терефталевого альдегида получена серия 3,3'-(1,4-фенилен)бис[5-фенил-1-(4-R-фенил)-5,6-дигидро-1,2,4,5-тетразиний]перхлоратов (R = H, Me, Cl, OMe, CN, NO₂). Тетразиниевые соли получены взаимодействием соответствующих формазанов с формалином в присутствии хлорной кислоты в диоксане. Формазаны и перхлораты тетразиния выделены в индивидуальном состоянии и охарактеризованы данными элементного анализа, ИК, УФ, ЯМР ¹H и ¹³C спектроскопии. Исследовано электрохимическое восстановление перхлоратов тетразиния методом циклической вольтамперометрии. Полученные соединения – перспективные предшественники симметричных бирадикальных систем на основе вердазильных радикалов.

Ключевые слова: формазан, вердазил, 5,6-дигидро-1,2,4,5-тетразинийперхлорат, циклическая вольтамперометрия

DOI: 10.31857/S0044460X21040065

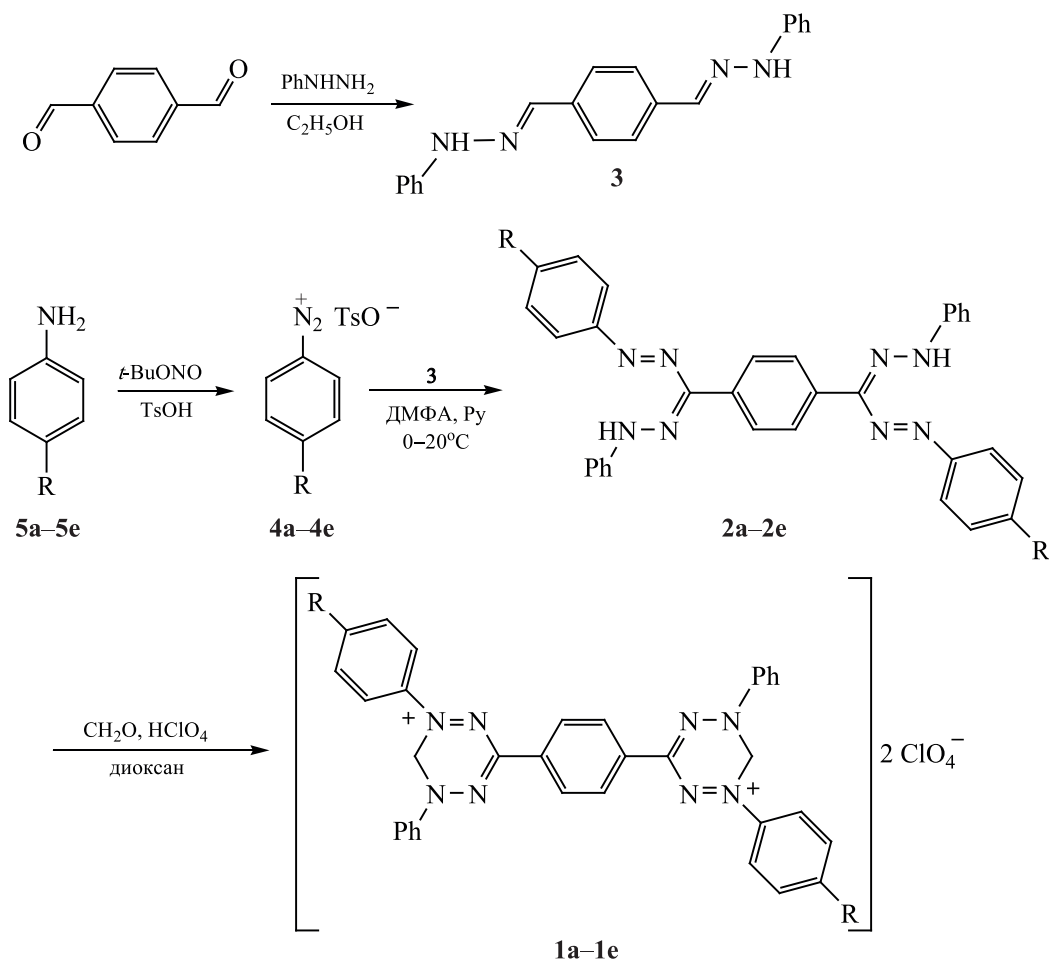
Соли 5,6-дигидро-1,2,4,5-тетразиния (вердазилия) являются предшественниками вердазильных радикалов, которые представляют собой класс стабильных органических радикалов. Благодаря высокой химической стабильности и структурному разнообразию они находят широкое и разностороннее применение [1, 2]. Наиболее исследовано применение вердазильных радикалов в качестве строительных блоков для создания молекулярных магнетиков [3–7], комплексообразователей [8–11] и редокс-активных компонентов органических аккумуляторов [12–14]. Первые представители вердазильных радикалов были получены в 1964 г. [15].

Наиболее доступный способ получения триарилвердазильных радикалов – взаимодействие 1,3,5-триарилформазанов с альдегидами, например формальдегидом, в кислой среде с последующей обработкой основанием. В кислой среде обра-

зуется соль вердазилия, которая в щелочной среде в присутствии формальдегида восстанавливается до нейтрального лейкооснования, легко окисляющегося кислородом воздуха до вердазильного радикала [13, 15–17]. Предложен способ получения триарилвердазильных радикалов восстановлением перхлоратов вердазилия аскорбиновой кислотой в присутствии раствора аммиака [18]. Аналогичный подход применен для синтеза открытоцепных подандов с концевыми вердазильными фрагментами [19].

На наш взгляд, соли вердазилия можно использовать как прекурсоры новых вердазильных радикалов. Нами получена серия симметричных биядерных перхлоратов 5,6-дигидро-1,2,4,5-тетразиния и изучено их электрохимическое восстановление. Симметричные биядерные перхлораты 5,6-дигидро-1,2,4,5-тетразиния **1a–e** с различными заместителями в ароматическом кольце получены

Схема 1.



R = H (**a**), Me (**б**), Cl (**в**), OMe (**г**), CN (**д**), NO₂ (**е**).

из терефталевого альдегида в три стадии (схема 1). На первой стадии получен фенилгидразон терефталевого альдегида **3**, на второй – формазаны, на третьей – соответствующие перхлораты. Для синтеза перхлоратов **1a–e** использован метод, предложенный Катрицким [19].

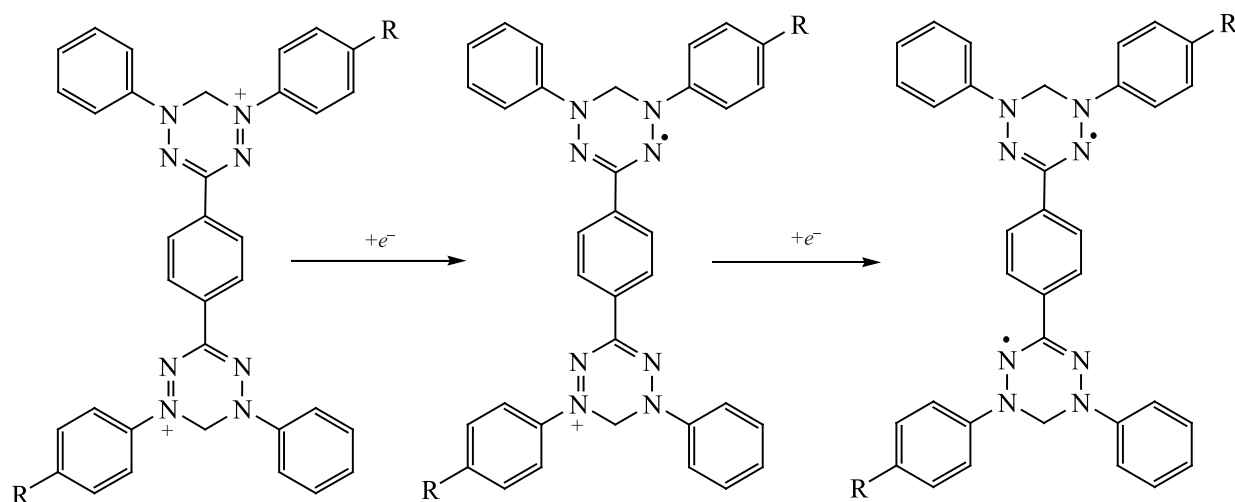
Фенилгидразон **3** получен конденсацией терефталевого альдегида с фенилгидразином с выходом 90%, его константы соответствуют литературным данным [20]. Формазаны **2a–e** синтезированы при взаимодействии фенилгидразона терефталевого альдегида **3** с тозилатами арендидазония **4a–e**, которые, в свою очередь, были получены при действии *n*-толуолсульфокислоты и *трет*-бутилнитрита на растворы производных анилина **5a–e** в смеси ТГФ–АсОН. Соли диазония **4a–e** вводили в реакции с фенилгидразоном **3** без дополнительной

очистки. Реакцию проводили в смеси ДМФА и пиридина в соотношении 2:1.

Тозилаты арендидазония выбраны на основании того, что получение хлоридов арендидазония из *para*-замещенных анилина **5b–e** затруднено из-за их низкой растворимости в воде и низкой реакционной способности. Большая растворимость арендидазонийтозилатов **4a–e** в органических растворителях позволила предельно упростить процедуру очистки формазанов **2a–e**. Практически все формазаны – темно-красные кристаллические вещества, кроме соединения **2e**, которое в отличие от остальных имеет оранжевую окраску.

Формазаны **2a–e** получены в индивидуальном виде и охарактеризованы данными УФ, ИК, ЯМР ¹H и ¹³C спектроскопии. В УФ спектрах формазанов имеются три максимума поглощения

Схема 2.



в интервалах 240–260, 305–330 и 370–480 нм. В ИК спектрах присутствуют полосы поглощения, характерные для связей C=N (1600–1590), N–H (3400–3300) и N=N (1510–1480 см⁻¹) формазанового фрагмента.

Циклизацию формазанов **2a–e** проводили в диоксане при взаимодействии с 37%-ным раствором формалина в присутствии хлорной кислоты и получали перхлораты вердазилия **1a–e** (схема 1). Строение перхлоратов **1a–e** подтверждено данными УФ, ИК спектроскопии. В УФ спектрах имеются два максимума поглощения в интервалах 250–260 и 370–420 нм, а также малоинтенсивный пик в интервале 510–620 нм. В ИК спектрах солей **1a–e** присутствуют полосы поглощения связей C=N (1600–1590), N=N (1490–1510) и перхлорат-аниона (1120–1090 см⁻¹). Перхлораты вердазилия **1a–e** – интенсивно окрашенные темно-синие или темно-коричневые (в зависимости от природы заместителя) кристаллические вещества.

Методом DFT исследовано влияние различных заместителей на распределение электронной плотности для граничных орбиталей на примере триарилвердазильных радикалов [12]. Окисление радикалов до катионов облегчается присутствием донорных заместителей, тогда как акцепторные заместители затрудняют окисление. Природа заместителя в перхлоратах вердазилия **1a–e** также влияет на распределение электронной плотности и, следовательно, на способность катионов вердазилия восстанавливаться с образованием соответствующих вердазильных радикалов.

Методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) исследованы электрохимические свойства триарилвердазильных радикалов [17]. Заместители в положении 2 тетразинильного фрагмента влияют на потенциал окисления радикала, а заместители в положении 6 влияют на величину потенциала восстановления радикала. Можно полагать, что природа заместителей в солях вердазилия будет влиять на их способность при действии подходящих восстановителей превращаться в лейкооснования, а затем в радикалы. С целью проверки этого предположения и изучения возможности получения вердазильных радикалов проведено соответствующее исследование растворов солей **1a–e** в MeCN с помощью ЦВА в трехэлектродной ячейке (фоновый электролит – 0.1 М. раствор Bu₄NBF₄, рабочий электрод – стеклоуглеродный, вспомогательный – платиновый, электрод сравнения – стандартный хлоридсеребряный. На кривых ЦВА солей **1a–e** присутствуют по два одноэлектронных пика восстановления в диапазоне от –0.30 до –1.00 В (Ag/AgCl/KCl), которые, по-видимому, относятся к восстановлению дикатионов сначала до катион-радикала и затем до бирадикала (схема 2).

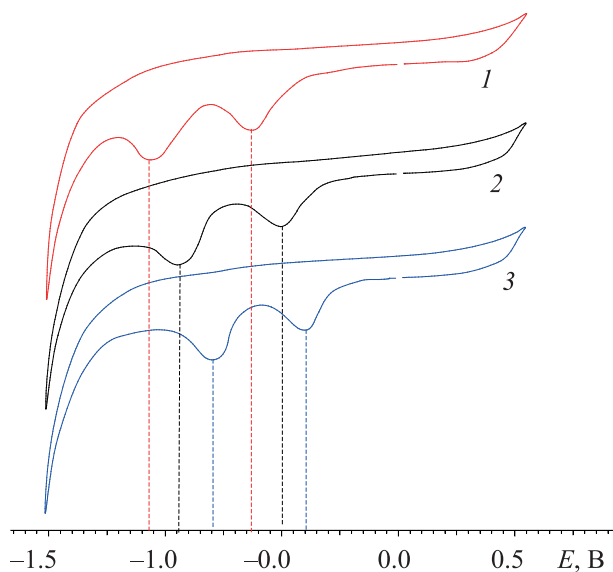
В таблице приведены значения полувысот пиков восстановления перхлоратов вердазилия **1a–e**. Как видно из таблицы, природа заместителя в *para*-положении ароматического кольца оказывает влияние на способность катионов вердазилия восстанавливаться. Электронодонорные заместители Me (**1b**), OMe (**1r**) облегчают восстановление, тогда как электроноакцепторные заместители CN (**1d**) и

Электрохимические параметры восстановления 3,3'-(1,4-фенилен)бис[5-фенил-1-(4-R-фенил)-5,6-дигидро-1,2,4,5-тетразиний]перхлоратов **1a–e**

№	R	$E^1_{\text{восст}}$ В	$E^2_{\text{восст}}$ В
1a	H	–0.50	–0.96
1б	Me	–0.44	–0.81
1в	Cl	–0.49	–0.86
1г	OMe	–0.35	–0.78
1д	CN	–0.59	–0.98
1е	NO ₂	–0.68	–1.06

NO₂ (**1e**) значительно затрудняют его. Атом хлора незначительно влияет на электродные потенциалы. Таким образом, можно предположить, что бирадикалы будут легко получаться из вердазильных солей **1a–г**.

На рисунке представлены циклические вольтамперограммы некоторых перхлоратов вердазилия, которые наилучшим образом показывают изменения в электрохимическом поведении соединений **1a** (R = H), **1г** (R = OMe) и **1е** (R = NO₂) под влиянием заместителей. Как видно из рисунка, под влиянием метоксигруппы значение первого потенциала восстановления уменьшилось на 0.15 В, а второго – на 0.18 В, а под влиянием нитрогруппы, наоборот, первый потенциал восстановления увеличился на 0.18 В, а второй – на 0.10 В по срав-



Циклические вольтамперограммы соединений **1e** (1), **1a** (2) и **1г** (3).

нению незамещенным производным **1a** (кривая 2).

Таким образом, полученные в три стадии из терефталевого альдегида перхлораты 5,6-дигидро-1,2,4,5-тетразиния с донорными заместителями в ароматическом кольце способны легко превращаться в соответствующие бисвердазильные радикалы и могут рассматриваться в качестве их предшественников.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Растворители перед использованием высушивали и перегоняли. Все реагенты были приобретены у ООО «Сигма-Алдрич Рус»/ООО «Мерк» и использованы в оригинальном виде.

Спектры ЯМР ¹H и ¹³C сняты на спектрометре JNM-ECX400 (JEOL, Япония, 400.1 и 100.6 МГц соответственно) для растворов веществ в ДМСО-*d*₆, химические сдвиги измеряли относительно SiMe₄. ИК спектры получены в таблетках KBr на Фурье-спектрометре ИнфраЛИОМ ФТ-02 (Россия). Электронные спектры поглощения записывали на спектрофотометре Shimadzu UV-2600. Элементный анализ выполнен на CHNS-анализаторе Vario MICRO (Германия). Условия аналитической ТСХ: адсорбент – Silufol UV-245, элюенты – бензол, бензол–этилацетат (2:1), проявление в иодной камере. Температуры плавления соединений определяли в запаянных стеклянных капиллярах с использованием анализатора точки плавления MP-50 (Mettler Toledo, Швейцария).

Электрохимические данные были получены методом циклической вольтамперометрии для растворов в ацетонитриле (фоновый электролит – 0.1 М. раствор Bu₄NBF₄) с использованием потенциостата Gamry (Канада) в электрохимической ячейке объемом 5 мл. В качестве рабочего электрода использовали стеклоуглеродный электрод, S^2 0.125 см². Электрод тщательно полировали и промывали перед измерениями. Вспомогательный электрод – платиновый, электрод сравнения – стандартный хлоридсеребряный (E^0 0.33 В в MeCN против Fc/Fc⁺). Все растворы деаэрировали, продувая аргоном.

Фенилгидразон терефталевого альдегида (3). К раствору 6.07 г (0.042 моль) солянокислого фенилгидразина и 2.88 г безводного ацетата натрия в 70 мл воды добавляли при постоянном

перемешивании небольшими порциями 2.68 г (0.02 моль) терефталевого альдегида в 25 мл диоксиана. По окончании прибавления реакцию смесь перемешивали при комнатной температуре 60 мин. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали на фильтре водой и сушили на воздухе. Перекристаллизовывали из смеси этанол–ДМСО. Выход 5.34 г (85%), желтые кристаллы, т. пл. 264–265°C (ДМСО–этанол). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 6.77–6.73 т. т (2H_{Ar}, J 7.5, 1.6), 7.09–7.01 д. д (4H_{Ar}, J 7.7, 1.6), 7.64 с (4H, C $\underline{\text{H}}$ _{Ar}), 7.96 с (2H, C $\underline{\text{H}}$ _{Ar}), 8.01 с (2H, N=C $\underline{\text{H}}$), 10.38 уш. с (2H, NH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 112.00, 118.79, 125.85, 129.11, 135.30, 136.15, 145.16. Найдено, %: C 76.39; H 5.76; N 17.84. C₂₀H₁₈N₄. Вычислено, %: C 76.41; H 5.77; N 17.82.

Общая методика синтеза тозилатов арендиазония 4а–е [21]. Смешивали 0.01 моль производного анилина 5а–е, 5 мл ТГФ, 0.015 ммоль моногидрата *n*-толуолсульфокислоты, 15 мл ледяной уксусной кислоты. При охлаждении до 0°C к полученной смеси добавляли 0.02 ммоль *t*-BuONO, перемешивали при 0°C 30 мин, а затем 60 мин при комнатной температуре, после чего добавляли в 10 мл диэтилового эфира, выпавший осадок отфильтровывали. Полученные тозилаты арендиазония вводили в реакцию без дополнительной очистки.

Синтез формазанов 2а–е. Раствор 0.005 моль фенилгидразона 3 в смеси 2.5 мл пиридина и 5 мл ДМФА охлаждали до –5°C. К полученному раствору при 0–5°C добавляли 0.01 моль соответствующего тозилата арендиазония 4а–е. Темно-красную реакционную смесь выдерживали 24 ч при температуре не выше 5°C, затем добавляли 2 мл воды. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали на фильтре последовательно метанолом, водой, метанолом и диэтиловым эфиром.

3,3'-(1,4-Фенилен)бис(1,5-дифенилформазан) (2а). Выход 1.34 г (51.3%), т. пл. 213–215°C (ДМФА–пиридин–H₂O). ИК спектр, ν , см^{–1}: 3353 (N–H), 1600 (C=N), 1497 (N=N), 1256, 1133, 751, 699. Электронный спектр поглощения (MeOH), λ , нм: 245, 305, 389. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 7.06–7.01 м (2H_{Ar}), 7.26–7.43 м (18H_{Ar}), 7.79 с (4H_{Ar}), 10.80 уш. с (2H, NH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 113.88, 124.46, 125.85, 126.01, 128.56, 128.92,

129.20, 129.51, 135.33, 144.25, 149.72. Найдено, %: C 76.74; H 4.95; N 21.60. C₃₂H₂₆N₈. Вычислено, %: C 73.54; H 5.01; N 21.44.

3,3'-(1,4-Фенилен)бис[1-(4-метилфенил)-5-фенил-формазан] (2б). Выход 1.43 г (52%), т. пл. 210–211°C (ДМФА–пиридин–H₂O). ИК спектр, ν , см^{–1}: 3431 (N–H), 2965 (CH₃), 1692, 1598 (C=N), 1494 (N=N), 1226, 1033, 824, 747. Электронный спектр поглощения (MeOH), λ , нм: 259, 306, 482. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 2.37 с (6H, CH₃), 6.99–7.08 м (2H_{Ar}), 7.25–7.31 м (12H_{Ar}), 7.72 д. д (4H_{Ar}, J 7.7, 1.6), 7.90 с (4H_{Ar}), 10.88 уш. с (2H, NH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 21.63 (CH₃), 113.88, 118.65, 124.46, 126.12, 128.73, 129.23, 135.33, 139.71, 144.35, 149.35. Найдено, %: C 74.10; H 5.43; N 20.47. C₃₄H₃₀N₈. Вычислено, %: C 74.16; H 5.49; N 20.35.

3,3'-(1,4-Фенилен)бис[5-фенил-1-(4-хлорфенил)формазан] (2в). Выход 1.24 г (42%), т. пл. 213–215°C (ДМФА–пиридин–H₂O). ИК спектр, ν , см^{–1}: 3350 (N–H), 1604 (C=N), 1491 (N=N), 1259, 1134, 743. Электронный спектр поглощения (MeOH), λ , нм: 280, 320, 434. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 7.08 т. т (2H_{Ar}, J 6.9, 2.1), 7.36–7.29 м (8H_{Ar}), 7.67 д. т (4H_{Ar}, J 7.7, 1.5), 7.73 д. т (4H_{Ar}, J 7.7, 1.5), 7.88 с (4H_{Ar}), 10.96 уш. с (2H, NH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 114.56, 125.12, 126.34, 127.56, 128.56, 129.30, 130.54, 134.31, 136.49, 145.74, 152.16. Найдено, %: C 65.04; H 4.10; N 18.97. C₃₂H₂₄Cl₂N₈. Вычислено, %: C 64.98; H 4.09; N 18.94.

3,3'-(1,4-Фенилен)бис[1-(4-метоксифенил)-5-фенилформазан] (2г). Выход 1.31 г (45%), т. пл. 215–217°C (ДМФА–пиридин–H₂O). ИК спектр (KBr), ν , см^{–1}: 3340, 2850 (C–H), 1601, 1490, 1266, 1090, 757. Электронный спектр поглощения (MeOH), λ , нм: 258, 389, 495. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 3.79 с (6H, OCH₃), 7.03 т. т (2H_{Ar}, J 6.9, 2.0), 7.12 д. т (4H_{Ar}, J 7.7, 1.7), 7.31–7.26 м (8H_{Ar}), 7.83 д. т (4H_{Ar}, J 7.5, 1.3), 7.88 с (4H_{Ar}), 10.65 уш. с (2H, NH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 35.68 (OCH₃), 112.00, 118.79, 125.85, 129.11, 135.30, 136.15, 145.16. Найдено, %: C 70.14; H 5.09; N 19.36. C₃₄H₃₀N₈O₂. Вычислено, %: C 70.09; H 5.19; N 19.23.

3,3'-(1,4-Фенилен)бис[5-фенил-1-(4-цианофенил)формазан] (2д). Выход 1.49 г (52%), т. пл. 248–250°C (ДМФА–пиридин–H₂O). ИК спектр, ν , см^{–1}: 3447 (N–H), 2255 (CN), 1687, 1598 (C=N),

1497 (N=N), 1253, 1144, 752. Электронный спектр поглощения (MeOH), λ , нм: 249, 378, 485. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 7.03 т. т (2H_{Ar} , J 6.7, 2.1), 7.12 д. т (4H_{Ar} , J 7.7, 1.7), 7.31–7.26 м (8H_{Ar}), 7.83 д. т (4H_{Ar} , J 7.5, 1.3), 7.88 с (4H_{Ar}), 10.65 уш. с (2H , NH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 112.95, 114.06, 118.62 (CN), 120.97, 122.92, 125.94, 129.00, 134.01, 136.85, 143.51, 144.76, 155.36. Найдено, %: C 71.24; H 4.95; N 19.40. $\text{C}_{36}\text{H}_{30}\text{N}_8\text{O}_2$. Вычислено, %: C 71.27; H 4.98; N 18.47.

3,3'-(1,4-Фенилен)бис[1-(4-нитрофенил)-5-фенилформазан] (2e). Выход 1.84 г (60%), т. пл. 237–237°C (ДМФА–пиридин– H_2O). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3434 (N–H), 1599 (C=N), 1538 (NO_2), 1510 (N=N), 1351 (NO_2), 1230, 1103, 846, 750. Электронный спектр поглощения (MeOH), λ , нм: 238, 307, 367. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 7.03 т. т (2H_{Ar} , J 6.9, 2.0), 7.31–7.26 м (8H_{Ar}), 7.80 д. т (4H_{Ar} , J 7.7, 1.3), 7.93 с (4H_{Ar}), 8.20 д. т (4H_{Ar} , J 7.7, 1.3), 10.95 уш. с. (2H , NH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 114.70, 120.98, 122.97, 124.80, 125.94, 128.95, 134.01, 144.80, 146.91, 158.06. Найдено, %: C 62.81; H 3.98; N 22.82. $\text{C}_{32}\text{H}_{24}\text{N}_{10}\text{O}_4$. Вычислено, %: C 62.74; H 3.95; N 22.86.

Общая методика синтеза перхлоратов 1a–e. К раствору 0.001 моль формазана **2a–e** в 20 мл диоксана при перемешивании добавляли 4 мл 37%-ного раствора формалина и нагревали до 60°C. Реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры и при 20–25°C добавляли по каплям 1.4 мл 70%-ной HClO_4 . Полученную смесь перемешивали до полного расходования формазана (контроль по ТСХ, от 40 до 120 мин); раствор становился темно-синим. По окончании реакции в реакционную смесь добавляли 5 мл воды, выпавший осадок отфильтровывали и промывали на фильтре диэтиловым эфиром (3×10 мл).

3,3'-(1,4-Фенилен)бис(1,5-дифенил-5,6-дигидро-1,2,4,5-тетразиний)перхлорат (1a). Выход 0.39 г (52%), т. пл. 215°C (разл.) (диоксан– H_2O). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1599 (C=N), 1502 (N=N), 1256, 1105 (ClO_4), 752. Электронный спектр поглощения (MeOH), λ , нм: 256, 376, 510. Найдено, %: C 54.70; H 3.84; N 14.95. $\text{C}_{34}\text{H}_{28}\text{N}_8 \cdot 2\text{ClO}_4$. Вычислено, %: C 54.63; H 3.78; N 14.99.

3,3'-(1,4-Фенилен)бис[5-фенил-1-(4-метилфенил)-5,6-дигидро-1,2,4,5-тетразиний]перхлорат (1b). Выход 0.41 г (53%), т. пл. 220°C (разл.)

(диоксан– H_2O). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2951 (CH_3), 1597 (C=N), 1497 (N=N), 1272, 1166, 1102 (ClO_4), 795. Электронный спектр поглощения (MeOH), λ , нм: 252, 343, 517. Найдено, %: C 55.81; H 4.11; N 16.42. $\text{C}_{36}\text{H}_{32}\text{N}_8 \cdot 2\text{ClO}_4$. Вычислено, %: C 55.75; H 4.16; N 14.45.

3,3'-(1,4-Фенилен)бис[5-фенил-1-(4-хлорфенил)-5,6-дигидро-1,2,4,5-тетразиний]перхлорат (1в). Выход 0.45 г (55%), т. пл. 204°C (разл.) (диоксан– H_2O). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1598 (C=N), 1495 (N=N), 1259, 1139, 1097 (ClO_4), 1078, 930, 795. Электронный спектр поглощения (MeOH), λ , нм: 255, 350, 576. Найдено, %: C 50.07; H 3.23; N 13.70. $\text{C}_{34}\text{H}_{26}\text{Cl}_2\text{N}_8 \cdot 2\text{ClO}_4$. Вычислено, %: C 50.02; H 3.21; N 13.73.

3,3'-(1,4-Фенилен)бис[1-(4-метоксифенил)-5-фенил-5,6-дигидро-1,2,4,5-тетразиний]перхлорат (1г). Выход 0.56 г (69%), т. пл. 224°C (разл.) (диоксан– H_2O). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2850 (OCH_3), 1599 (C=N), 1499 (N=N), 1277, 1240, 1167, 1096 (ClO_4), 1040, 932. Электронный спектр поглощения (MeOH), λ , нм: 261, 347, 598. Найдено, %: C 53.48; H 4.03; N 13.85. $\text{C}_{36}\text{H}_{32}\text{N}_8\text{O}_2 \cdot 2\text{ClO}_4$. Вычислено, %: C 53.54; H 3.99; N 13.88.

3,3'-(1,4-Фенилен)бис[5-фенил-1-(4-цианофенил)-5,6-дигидро-1,2,4,5-тетразиний]перхлорат (1д). Выход 0.39 г (49%), т. пл. 255°C (разл.) (диоксан– H_2O). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2255 (CN), 1594 (C=N), 1507 (N=N), 1270, 1098 (ClO_4), 836. Электронный спектр поглощения (MeOH), λ , нм: 262, 385, 612. Найдено, %: C 54.23; H 3.30; N 17.55. $\text{C}_{36}\text{H}_{26}\text{N}_{10} \cdot 2\text{ClO}_4$. Вычислено, %: C 54.21; H 3.29; N 17.56.

3,3'-(1,4-Фенилен)бис[1-(4-нитрофенил)-5-фенил-5,6-дигидро-1,2,4,5-тетразиний]перхлорат (1e). Выход 0.38 г (45%), т. пл. 182°C (разл.) (диоксан– H_2O). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1600 (C=N), 1556 (NO_2), 1512 (N=N), 1351 (NO_2), 1332, 1227, 1110 (ClO_4), 841. Электронный спектр поглощения (MeCN), λ , нм: 248, 415, 604. Найдено, %: C 48.83; H 3.16; N 16.75. $\text{C}_{34}\text{H}_{26}\text{N}_{10}\text{O}_4 \cdot 2\text{ClO}_4$. Вычислено, %: C 48.76; H 3.13; N 16.72.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Липунова Г.Н., Федорченко Т.Г., Чупахин О.Н. // Усп. хим. 2013. Т. 82. № 8. С. 701; *Lipunova G.N., Fedorchenko T.G., Chupakhin O.N.* // Russ. Chem. Rev. 2013. Vol. 82. N 8. P. 701. doi 10.1070/RC2013v082n08ABEH004341
2. Липунова Г.Н., Федорченко Т.Г., Цмокалюк А.Н., Чупахин О.Н. // Изв. АН. Сер. Хим. 2020. № 7. С. 1203; *Lipunova G.N., Fedorchenko T.G., Tsmokalyuk A.N., Chupakhin O.N.* // Russ. Chem. Bull. 2020. Vol. 69. N 7. P. 1203. doi 10.1007/s11172-020-2892-6
3. *Vaz M.G.F., Andruh M.* // Coord. Chem. Rev. 2021. Vol. 427. N 213611. doi 10.1016/j.ccr.2020.213611
4. *Miyamoto S., Iwasaki Y., Uemoto N., Hosokoshi Y., Fujiwara H., Shimono S., Yamaguchi H.* // Phys. Rev. Mat. 2019. Vol. 3. N. 6. N 064410. doi 10.1103/PhysRevMaterials.3.064410
5. *Brook D.J.R., Fleming C., Chung D., Richardson C., Ponce S., Das R., Srikanth H., Heindl R., Noll B.C.* // Dalton Trans. 2018. Vol. 47. N 18. P. 6351. doi 10.1039/c8dt00805a
6. *Solea A.B., Wohlhauser T., Abbasi P., Mongbanziama Y., Crochet A., Fromm K.M., Novitchi G., Train C., Pilkington M., Mamul O.* // Dalton Trans. 2018. Vol. 47. N 14. P. 4785. doi 10.1039/c8dt00840j
7. *Iwase K., Yamaguchi H., Ono T., Shimokawa T., Nakano H., Matsuo A., Kindo K., Nojiri H., Hosokoshi Y.* // J. Phys. Soc. Japan. 2013. Vol. 82. N 7. N 074719. doi 10.7566/JPSJ.82.074719
8. *Brook D.J.R.* // Comm. Inorg. Chem. 2015. Vol. 35. N 1. P. 1. doi 10.1080/02603594.2014.974805
9. *Kumar V., Shova S., Novitchi G., Train C.* // Compt. Rend. Chim. 2019. Vol. 22. N 6–7. P. 541. doi 10.1016/j.crci.2019.03.008
10. *Sanz C.A., Patrick B.O., Hicks R.G.* // Dalton Trans. 2017. Vol. 46. N 33. P. 12674. doi 10.1039/c9dt02549a
11. *McKinnon S.D.J., Patrick B.O., Lever A.B.P., Hicks R.G.* // Inorg. Chem. 2013. Vol. 52. N 14. P. 8053. doi 10.1021/ic400704j
12. *Кострюков С.Г., Черняева О.Ю., Танасейчук Б.С., Козлов А.Ш., Пряничникова М.К., Буртасов А.А.* // Изв. АН. Сер. хим. 2020. Т. 69. № 7. С.1321; *Kostryukov S.G., Chernyaeva O.Y., Tanaseichuk B.S., Kozlov A. Sh., Pryanichnikova M.K., Burtasov A.A.* // Russ. Chem. Bull. 2020. Vol. 69. N 7. P. 1321. doi 10.1007/s11172-020-2905-5
13. *Charlton G.D., Barbon S.M., Gilroy J.B., Dyker C.A.* // J. Energy Chem. 2019. Vol. 34. P. 52. doi 10.1016/j.jechem.2018.09.020
14. *Korshunov A., Milner M.J., Grünebaum M., Studer A., Winte, M., Cekic-Laskovic I.* // J Mater. Chem. (A). 2020. Vol. 8. N 42/ P. 22280. doi 10.1039/d0ta07891c
15. *Kuhn R., Trischman H.* // Monatsh. Chem. 1964. Bd 95. N 2. S. 457. doi 10.1007/BF00901311
16. *Цебулаева Ю.В., Пряничникова М.К., Танасейчук Б.С.* // Изв. вузов. Сер. хим. и хим. технол. 2018. Т. 61. № 1. С. 23. doi 10.6060/tcct.20186101.5528
17. *Кострюков С.Г., Баландина А.В., Козлов А.Ш., Крайнов Е.В., Пряничникова М.К., Черняева О.Ю., Ахматова А.А., Люшкина Ю.И.* // ЖОХ. 2020. Т. 90. Вып. 3. С. 353; *Kostryukov S.G., Balandina A.V., Kozlov A.S., Kraynov E.V., Pryanichnikova M.K., Chernyaeva O.Y., Akhmatova A.A., Lukshina Y.I.* // Russ. J. Gen. Chem. 2020. Vol. 90. N 3. P. 341. doi 10.1134/S1070363220030044
18. *Katritzky A.R., Belyakov S.A.* // Synthesis. 1997. N 1. P. 17. doi 10.1055/s-1997-1516
19. *Katritzky A.R., Belyakov S.A., Denisko O.V., Maran U., Dalal N.S.* // J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2. 1998. N 3. P. 611. doi 10.1039/a707561h
20. *Khodja I.A., Boulebd H.* // Mol. Divers. 2020. doi 10.1007/s11030-020-10064-8
21. *Chuprun S., Dar'in D., Kantin G., Krasavin M.* // Synthesis. 2019. Vol. 51. N 21. P. 3998. doi 10.1055/s-0039-1690159

Synthesis of Symmetric Binuclear 5,6-Dihydro-1,2,4,5-tetrazinium Perchlorates

S. G. Kostryukov*, A. Sh. Kozlov, D. A. Krasnov, A. A. Burtasov, P. S. Petrov,
V. S. Tezikova, A. Yu. Asfandeev, and T. D. Idris

National Research Ogarev Mordovia State University, Saransk, 430005 Russia

**e-mail: kostryukov_sg@mail.ru*

Received February 6, 2021; revised February 6, 2021; accepted February 20, 2021

A series of 3,3'-(1,4-phenylene)bis(1-4-R-phenyl)-5-phenyl-5,6-dihydro-1,2,4,5-tetrazinium perchlorates (R = H, Me, Cl, OMe, CN, NO₂) were obtained as a result of a three-stage synthesis from terephthalic aldehyde. The synthesis of tetrazinium salts was carried out by reaction of the corresponding formazans with formalin in the presence of perchloric acid in dioxane. Formazans and tetrazinium perchlorates were isolated in individual state and characterized by elemental analysis, IR, UV, ¹H and ¹³C NMR spectroscopy data. The process of electrochemical reduction of tetrazinium perchlorates was studied using the method of cyclic voltammetry (CV). It has been shown that these compounds are perspective precursors of symmetric biradical systems based on verdazyl radicals.

Keywords: formazan, verdazyl, 5,6-dihydro-1,2,4,5-tetrazinium, perchlorate, cyclic voltammetry

СИНТЕЗ (E)-5-АРИЛВИНИЛ-7-МЕТИЛТЕТРАЗОЛО[1,5-*a*]ПИРИМИДИНОВ

© 2021 г. В. Л. Гейн^{а,*}, А. Н. Прудникова^а, А. А. Курбатова^а, М. В. Дмитриев^б

^а Пермская государственная фармацевтическая академия, ул. Полевая 2, Пермь, 614990 Россия

^б Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, 614990 Россия

*e-mail: geinvl48@mail.ru

Поступило в Редакцию 12 февраля 2021 г.

После доработки 12 февраля 2021 г.

Принято к печати 24 февраля 2021 г.

Трехкомпонентная реакция тетразол-5-амин с ароматическими альдегидами и ацетилацетоном в отсутствие растворителя и катализатора при 150–160°C протекает с образованием (E)-5-арилвинил-7-метилтетразоло[1,5-*a*]пиримидинов. В качестве побочного продукта реакции образуется 5,7-диметилтетразоло[1,5-*a*]пиримидин.

Ключевые слова: мультикомпонентные реакции, 5-аминотетразол, ацетилацетон, тетразоло[1,5-*a*]пиримидин

DOI: 10.31857/S0044460X21040077

Мультикомпонентные реакции широко используются для синтеза органических соединений [1–5] различной степени сложности с целью дальнейшего исследования их биологической активности. К перспективным и малоизученным гетероциклическим соединениям, получаемым посредством мультикомпонентных реакций, относятся производные тетразоло[1,5-*a*]пиримидина [6, 7]. Соединения данного ряда обладают противомикробной [8], противоопухолевой [9], гипогликемической [10], противовирусной активностью [11].

Ранее были получены различные 7-арилзамещенные 4,7-дигидротетразоло[1,5-*a*]пиримидин-(5)6-карбоксилаты с помощью трехкомпонентной реакции тетразол-5-амин с ароматическими альдегидами и 1,3-дикарбонильным соединением – эфиром ароил(гетероил)пировиноградной или ацетоуксусной кислоты [12, 13]. Реакцию проводили при нагревании смеси исходных реагентов до 160°C в отсутствие растворителя и катализатора. В данных условиях реакция протекала региоселективно с высокими выходами.

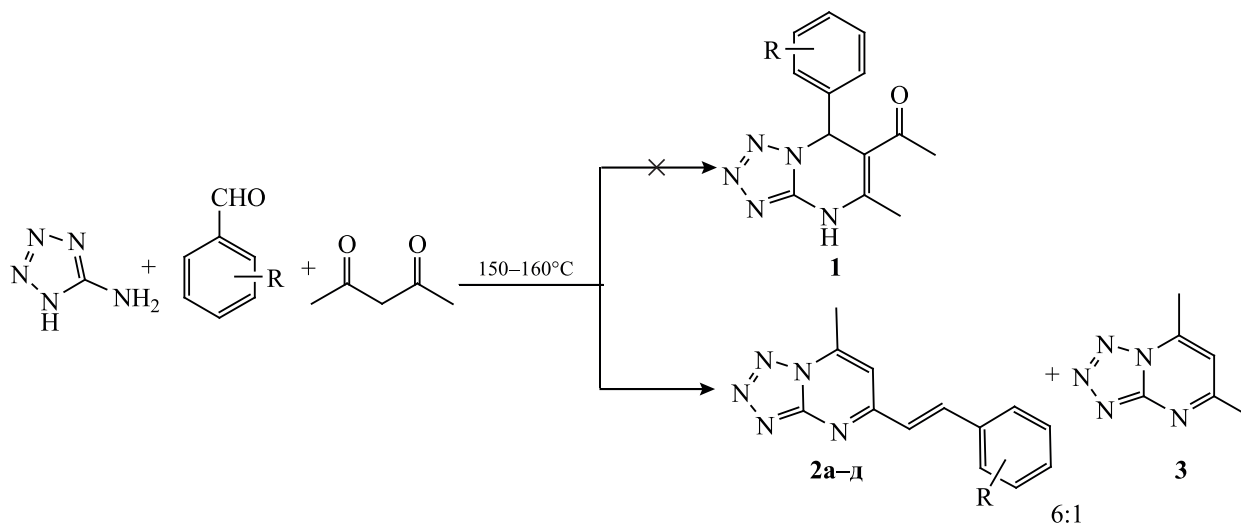
В продолжение исследований в качестве 1,3-дикарбонильного компонента мы включи-

ли в реакцию ацетилацетон и обнаружили, что реакция протекает иначе, чем изученные ранее. При выдерживании эквимольных количеств смеси ацетилацетона, ароматического альдегида и тетразол-5-амин в отсутствие растворителя и катализатора при 150–160°C вместо ожидаемых 7-арил-6-ацетил-5-метил-4,7-дигидротетразоло[1,5-*a*]пиримидинов **1** образуется смесь (E)-5-арилвинил-7-метилтетразоло[1,5-*a*]пиримидинов **2a–д** и 5,7-диметилтетразоло[1,5-*a*]пиримидина **3** в соотношении 6:1, по данным ЯМР ¹H (схема 1).

Соединения **2a–д** – желтые кристаллические вещества, плохо растворимые в этаноле, диоксане, ацетонитриле, при нагревании хорошо растворимы в уксусной кислоте, нерастворимы в воде и гексане.

В ИК спектрах соединений **2a–д** и **3** присутствуют полосы поглощения средней интенсивности в области 1616–1624 см^{–1}, характерные для валентных колебаний связей C=C и C=N. В спектрах ЯМР ¹H соединений **2a–д** наблюдаются характерные сигналы протонов метильной группы в виде синглета при 2.91–2.94 м. д., протона метиновой группы гетероцикла в виде синглета при 7.69–

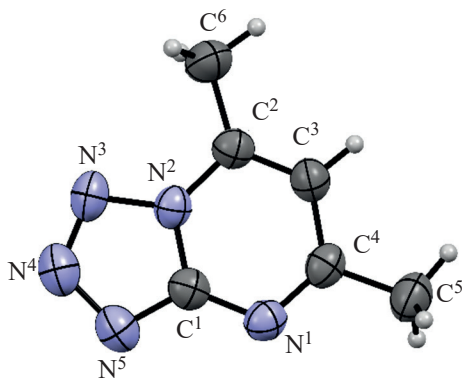
Схема 1.



7.75 м. д., двух олефиновых протонов в виде дублетов при 7.30–7.57 и 8.02–8.28 м. д (J 16.0 Гц), а также протонов ароматического кольца и связанных с ним групп.

В масс-спектрах соединений **2в, г** присутствуют характерные пики молекулярных ионов с m/z 304 $[M - H]^-$ и 266 $[M - H]^-$ соответственно.

Соединение **3** – белое кристаллическое вещество, хорошо растворимое в уксусной кислоте, хлороформе, ацетоне, плохо растворимое в этаноле и нерастворимое в воде. В его спектре ЯМР 1H присутствуют сигналы протонов двух метильных групп в виде синглетов при 2.68 и 2.87 м. д., а также сигнал метинового протона в виде мультиплета при 7.36 м. д.

Общий вид молекулы соединения **3** в кристалле.

Для подтверждения предполагаемой структуры и установления пространственного строения соединений **2а–д** были предприняты попытки получить методом медленной кристаллизации монокристалл, однако пригодный для РСА образец получить не удалось. При кристаллизации из уксусной кислоты получен монокристалл соединения **3** (см. рисунок).

Соединение **3** кристаллизуется в центросимметричной пространственной группе моноклинной сингонии. Бициклическая система тетразолопиримидина плоская в пределах 0.02 Å. Длины связей и валентные углы в молекуле принимают обычные значения, за исключением несколько искаженного угла $C^3C^2C^6$ 127.9(2)°. Подобное отклонение валентного угла от 120°, приводящее к смещению метильной группы C^6H_3 в сторону тетразольного цикла, характерно и для других алкилзамещенных тетразолопиримидинов [14, 15].

При проведении трехкомпонентной реакции в более мягких условиях в присутствии натрия гидросульфата в метаноле по ранее описанной методике [16] был выделен только 5,6-диметилтетразоло[1,5-*a*]пиримидин **3**, который образуется также при непосредственном сплавлении 5-аминотетразола с ацетилацетоном (схема 2).

По-видимому, в реакции между ацетилацетоном, ароматическим альдегидом и тетразол-5-

Схема 2.

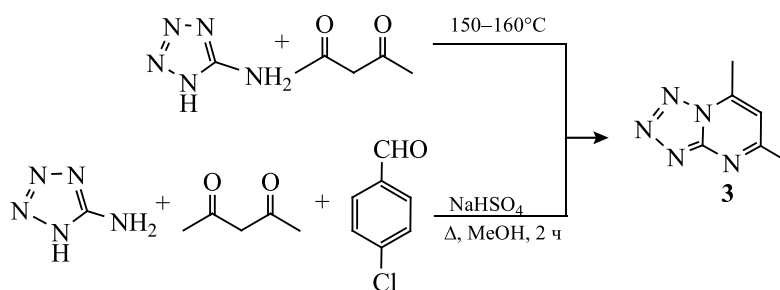
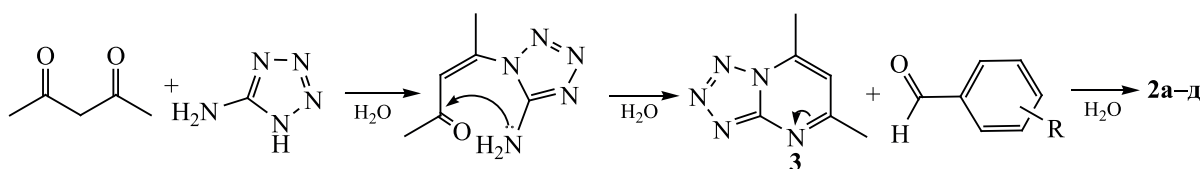


Схема 3.



амином на первой стадии происходит присоединение тетразол-5-амин к ацетилацетону с последующей циклизацией и образованием промежуточного соединения **3** (схема 3). Соединение **3** имеет в своей структуре реакционноспособную метильную группу, и при ее взаимодействии с ароматическим альдегидом происходит конденсация с образованием (E)-5-(2-арилэтенил)-7-метилтетразоло[1,5-a]пиримидинов **2а–д**. Стереоселективность реакции обусловлена большей устойчивостью E-изомеров по сравнению с Z-изомерами. Низкий выход (5–22%) соединений **2**, вероятно, связан с протеканием в данных условиях побочных реакций.

Таким образом, использование ацетилацетона в трехкомпонентной реакции со смесью ароматического альдегида и тетразол-5-амин приводит к образованию (E)-5-(2-арилэтенил)-7-метилтетразоло[1,5-a]пиримидинов и 5,7-диметилтетразоло[1,5-a]пиримидина.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры снимали на ИК Фурье-спектрометре ФСМ 1202 в вазелиновом масле. Спектры ЯМР ^1H записывали на спектрометре Bruker AVANCE III HD 400 в $\text{DMSO}-d_6$, внутренний стандарт – ТМС. Масс-спектры регистрировали на приборе Waters ACQUITY UPLC I-Class методом ультра-ВЭЖХ-МС (колонка Acquity UPLC BEH C18 1.7 мкм, подвижные фазы – ацетонитрил–вода, скорость потока – 0.6 мл/мин, масс-детектор Xevo

TQD). Элементный анализ проводили на приборе Perkin Elmer 2400. Температуры плавления измеряли на приборе Melting Point M-565.

Рентгеноструктурный анализ соединения **3** выполняли на дифрактометре Xcalibur Ruby с CCD-детектором по стандартной методике [MoK_α -излучение, 295(2) К, ω -сканирование с шагом 1°]. Поглощение учтено эмпирически с использованием алгоритма SCALE3 ABSPACK [17]. Сингония кристалла ($\text{C}_6\text{H}_7\text{N}_5$, M 149.17) моноклинная, пространственная группа $P2_1/c$, a 8.064(3), b 12.456(6), c 7.074(3) Å; β 91.03(4)°, V 710.4(5) Å³, Z 4, $d_{\text{выч}}$ 1.395 г/см³; μ 0.096 мм⁻¹. Структура расшифрована с помощью программы SHELXS [18] и уточнена полноматричным МНК по F^2 в анизотропном приближении для всех неводородных атомов с использованием программы SHELXL [19] с графическим интерфейсом OLEX2 [20]. При уточнении атомов водорода использована модель *наездника*. Окончательные параметры уточнения: R_1 0.0550 [для 1052 отражений с $I > 2\sigma(I)$], wR_2 0.1766 (для всех 1670 независимых отражений), S 1.026. Результаты PCA зарегистрированы в Кембриджском центре кристаллографических данных под номером CCDC 2058640 и могут быть запрошены по адресу www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif

(E)-7-Метил-5-[(2-хлорфенил)винил]тетразоло[1,5-a]пиримидин (2a). Смесь 0.01 моль (1 мл) ацетилацетона, 0.01 (1.1 мл) моль 2-хлорбензальдегида, 0.01 моль (1.03 г) моногидрата

тетразол-5-амин выдерживали при 150–160°C до прекращения выделения газа. Образовавшуюся массу охлаждали до комнатной температуры, обрабатывали этанолом. Выпавшие кристаллы отфильтровывали, перекристаллизовывали из уксусной кислоты. Выход 0.33 г (12%), т. пл. 192–194°C (AcOH). ИК спектр, ν , см⁻¹: 2954 (C_{Alk}-H), 1616 (C=C), 1462 (Ar). Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д.: 2.92 с (3H, CH₃), 7.45–8.02 м (4H_{Ar}), 7.52 д (1H, CH_A=CH_B, J 16.0 Гц), 7.72 с (1H, C⁶H) 8.28 д (1H, CH_A=CH_B, J 16.0 Гц). Найдено, %: C 57.44; H 3.66; N 25.68. C₁₃H₁₀ClN₅. Вычислено, %: C 57.42; H 3.68; N 25.76. *M* 256.04.

Соединения **2б**–**д** получали аналогично.

(Е)-7-Метил-5-[(4-хлорфенил)винил]тетразоло[1,5-а]пиримидин (2б). Выход 0.42 г (15%), т. пл. 216–218°C (AcOH). ИК спектр, ν , см⁻¹: 2932 (C_{Alk}-H), 1624 (C=C), 1462 (Ar). Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д.: 2.93 с (3H, CH₃), 7.48 д (1H, CH_A=CH_B, J = 16.0 Гц), 7.55 с (2H_{Ar}), 7.84 д (2H_{Ar}), 8.07 с (1H, CH_A=CH_B, J = 16.0 Гц). Найдено, %: C 57.51; H 3.62; N 25.74. C₁₃H₁₀ClN₅. Вычислено, %: C 57.42; H 3.68; N 25.76. *M* 256.04

(Е)-5-[(2,4-Дихлорфенил)винил]-7-метилтетразоло[1,5-а]пиримидин (2в). Выход 0.67 г (22%), т. пл. 200–202°C (AcOH). ИК спектр, ν , см⁻¹: 2924 (C_{Alk}-H), 1620 (C=C), 1462 (Ar). Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д.: 2.94 с (3H, CH₃), 7.57 д (1H, CH_A=CH_B, J = 16.0 Гц), 7.58 д (1H_{Ar}, J 2.2 Гц), 7.77 д (1H_{Ar}, J 2.2 Гц), 8.07 д (1H_{Ar}, J 8.4 Гц), 8.24 д (1H, CH_A=CH_B, J = 16.0 Гц). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 304 (100) [$M - H$]⁻. Найдено, %: C 50.98; H 2.87; N 22.84. C₁₃H₉Cl₂N₅. Вычислено, %: C 50.96; H 2.94; N 22.86. *M* 305.02.

(Е)-7-Метил-5-[(4-метоксифенил)винил]тетразоло[1,5-а]пиримидин (2г). Выход 0.15 г (6%), т. пл. 204–206°C (AcOH). ИК спектр, ν , см⁻¹: 2916 (C_{Alk}-H), 1624 (C=C), 1462 (Ar). Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д.: 2.91 с (3H, CH₃), 3.81 с (3H, CH₃O), 7.05–7.76 м (4H_{Ar}), 7.30 д (1H, CH_A=CH_B, J = 16.0 Гц), 8.04 д (1H, CH_A=CH_B, J = 16.0 Гц). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 266 (95) [$M - H$]⁻. Найдено, %: C 62.96; H 4.79; N 26.28. C₁₄H₁₃N₅O. Вычислено, %: C 62.85; H 4.86; N 26.29. *M* 267.11

(Е)-5-[(3,4-Диметоксифенил)винил]-7-метилтетразоло[1,5-а]пиримидин (2д). Выход 0.13 г (5%), т. пл. 198–200°C (AcOH). ИК спектр, ν , см⁻¹:

2912 (C_{Alk}-H), 1612 (C=C), 1377 (Ar). Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д.: 2.91 с (3H, CH₃), 3.84 с (3H, CH₃O), 3.87 с (3H, CH₃O), 7.06–7.44 м (3H_{Ar}), 7.36 д (1H, CH_A=CH_B, J = 16.0 Гц), 8.02 д (1H, CH_A=CH_B, J = 16.0 Гц). Найдено, %: C 60.48; H 5.64; N 23.51. C₁₅H₁₅N₅O₂. Вычислено, %: C 60.54; H 5.61; N 23.54. *M* 297.12

5,7-Диметилтетразоло[1,5-а]пиримидин **3. а.**

Смесь 0.01 моль (1 мл) ацетилацетона, 0.01 моль (1.03 г) моногидрата тетразол-5-амин выдерживали 2 мин при 150–160°C до затвердевания реакционной массы. Остаток охлаждали до комнатной температуры, обрабатывали этанолом. Выпавшие кристаллы отфильтровывали, перекристаллизовывали из этанола. Выход 80%.

б. К раствору 0.01 моль (1 мл) ацетилацетона, 0.01 моль (1.1 мл) 2-хлорбензальдегида, 0.01 моль (1.03 г) моногидрата тетразол-5-амин в 15 мл метанола добавляли 0.001 моль (0.12 г) NaHSO₄. Полученную смесь кипятили 2 ч. Выпавшие кристаллы отфильтровывали, промывали водой, сушили при комнатной температуре и перекристаллизовывали из этанола. Выход 77%, т. пл. 150–152°C (EtOH). ИК спектр, ν , см⁻¹: 1624 (C=C), 1531 (C=N), 1377 (C-CH₃). Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д.: 2.68 и 2.87 с (6H, CH₃), 7.36 м (1H, CH). Найдено, %: C 48.25; H 4.71; N 46.89. C₆H₇N₅. Вычислено, %: C 48.27; H 4.69; N 46.93. *M* 149.07.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Миронов М.А. // Рос. хим. ж. 2009. Т. 53. Вып. 5. С. 116.
2. Ruijter E., Orru R.V.A. // Drug Discov Today Technol. 2013. Vol. 10. P. e15. doi 10.1016/j.ddtec.2012.10.012
3. Cioc R.C., Ruijter E., Orru R.V.A. // Green Chem. 2014. Vol. 16. P. 2958. doi 10.1039/C4GC00013G
4. Malinakova H.C. // Rep Org Chem. Vol. 5. 2015. P. 75. doi 10.2147/ROC.S65115
5. Heravi M.M., Zadsirjan V., Dehghani M., Ahmadi T. // Tetrahedron. 2018. Vol. 74. P. 3391. doi 10.1016/j.tet.2018.04.076
6. Neochoritis C.G., Zhao T., Dömling A. // Chem. Rev. 2019. Vol. 119. P. 1970. doi 10.1021/acs.chemrev.8b00564

7. Dolzhenko A.V. // *Heterocycles*. 2017. Vol. 94. N 10. P. 1819. doi 10.3987/REV-17-867
8. Scapin E., Frizzo C.P., Rodrigues L.V., Zimmer G.C., Vaucher R.A., Sagrillo M.R., Giongo J.L., Afonso C.A.M., Rijo, P., Zanatta N.B. // *Med. Chem. Res.* 2017. Vol. 26. P. 640. doi 10.1007/s00044-017-1783-3
9. Dougherty A., Guo H., Westby G., Liu Y., Simsek E., Guo J., Mehta A., Norton P., Gu B., Block T., Cuconati A. // *Antimicrob. Agents Chemother.* 2007. Vol. 51. P. 4427. doi 10.1128/AAC.00541-07
10. Popova E.A., Protas A.V., Trifonov R.E. // *Anticancer Agents Med. Chem.* 2017. Vol. 17. P. 1856. doi 10.2174/1871520617666170327143148
11. Гейн В.Л., Замараева Т.М., Мишунин В.В., Котегов В.П. // *ЖОХ*. 2016. Т. 86. Вып. 2. С. 258; Gein V.L., Zamaraeva T.M., Mishunin V.V., Kotegov V.P. // *Russ. J. Gen. Chem.* 2016. Vol. 86. N 2. P. 286. doi 10.1134/S1070363216020134
12. Гейн В.Л., Гейн Л.Ф., Цыплякова Е.П., Розова Е.А. // *ЖОрХ*. 2003. Т. 39. Вып. 5. С. 797; Gein V.L., Gein L.F., Tsyplakova E.P., Rozova E.A. // *Russ. J. Org. Chem.* 2003. Vol. 39. N 5. P. 753. doi 10.1023/A:1026002522354
13. Гейн В.Л., Замараева Т.М. // *ЖОХ*. 2016. Т. 86. Вып. 1. С. 160; Gein V.L., Zamaraeva T.M. // *Russ. J. Gen. Chem.* Vol. 86. N 1. P. 196. doi 10.1134/S1070363216010321
14. Russ T., Bats J.W., Ried W. // *CSD Commun. (Private Communication)*. 1992. CSD 54666.
15. Scapin E., Salbego P.R.S., Bender C.R., Meyer A.R., Pagliari A.B., Orlando T., Zimmer G.C., Frizzo C.P., Bonacorso H.G., Zanatta N., Martins M.A.P. // *Beilstein J. Org. Chem.* 2017. Vol. 13. P. 2396. doi 10.3762/bjoc.13.237
16. Гейн В.Л., Горгопина Е.В., Замараева Т.М., Дмитриев М.В. // *ЖОрХ*. 2017. Т. 53. Вып. 11. С. 1639; Gein V.L., Gorgopina E.V., Zamaraeva T.M., Dmitriev M.V. // *Russ. J. Org. Chem.* 2017. Vol. 53. N 11. P. 1675. doi 10.1134/S1070428017110100
17. CrysAlisPro, Agilent Technologies, Version 1.171.37.33.
18. Sheldrick G.M. // *Acta Crystallogr. (A)*. 2008. Vol. 64. P. 112. doi 10.1107/S0108767307043930
19. Sheldrick G.M. // *Acta Crystallogr. (C)*. 2015. Vol. 71. P. 3. doi 10.1107/S2053229614024218
20. 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

Synthesis of (E)- 5-Arylviny-7-methyl-tetrazolo[1,5-a]pyrimidines

V. L. Gein^{a,*}, A. N. Prudnikova^a, A. A. Kurbatova^a, and M. V. Dmitriev^b

^a Perm State Pharmaceutical Academy, Perm, 614990 Russia

^b Perm State National Research University, Perm, 614990 Russia

*e-mail: geinvl48@mail.ru

Received February 12, 2021; revised February 12, 2021; accepted February 24, 2021

A three-component reaction of 5-aminotetrazole with aromatic aldehydes and acetylacetone under solvent- and catalyst-free conditions at a temperature of 150–160°C proceeds with the formation of (E)-5-arylviny-7-methyltetrazolo[1,5-a]pyrimidines. 5,7-Dimethyltetrazolo[1,5-a]pyrimidine is formed as a side-product of the reaction.

Keywords: multicomponent reactions, 5-aminotetrazole, acetylacetone, tetrazolo[1,5-a]pyrimidine

СИНТЕЗ И ФОТОХРОМНЫЕ СВОЙСТВА БИСПИРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ 1,3-ДИГИДРОКСИ-6-ОКСО-6*H*-БЕНЗО[*c*]- ХРОМЕН-2,4-ДИКАРБАЛЬДЕГИДА

© 2021 г. О. Г. Николаева^а, О. Ю. Карлутова^а, Е. Б. Гаева^а,
А. Д. Дубоносов^{б,*}, А. В. Метелица^а, В. А. Брень^а, В. И. Минкин^а

^а Научно-исследовательский институт физической и органической химии Южного федерального университета,
Ростов-на-Дону, 344090 Россия

^б Федеральный исследовательский центр «Южный научный центр Российской академии наук»,
пр. Чехова 41, Ростов-на-Дону, 344006 Россия
*e-mail: aled@ipoc.sfedu.ru

Поступило в Редакцию 5 марта 2021 г.

После доработки 5 марта 2021 г.

Принято к печати 18 марта 2021 г.

Синтезированы биспироспироциклические соединения на основе 1,3-дигидрокси-6-оксо-6*H*-бензо[*c*]хромен-2,4-дикарбальдегида. Соединения с заместителями R = H, Cl в положениях 5,5' индолинового фрагмента в ДМСО существуют в открытой мероцианиновой форме; при R = NO₂ соответствующее биспиросоединение существует в виде таутомерной смеси спироциклической и мероцианиновой форм. В ДМСО полученные соединения подвергаются фотоиндуцированной циклизации. Нитропроизводное демонстрирует свойства как положительного, так и отрицательного фотохромизма.

Ключевые слова: бензо[*c*]хромен, кумарин, биспиропираны, поглощение, фотохромизм, фотохромные «весы»

DOI: 10.31857/S0044460X21040089

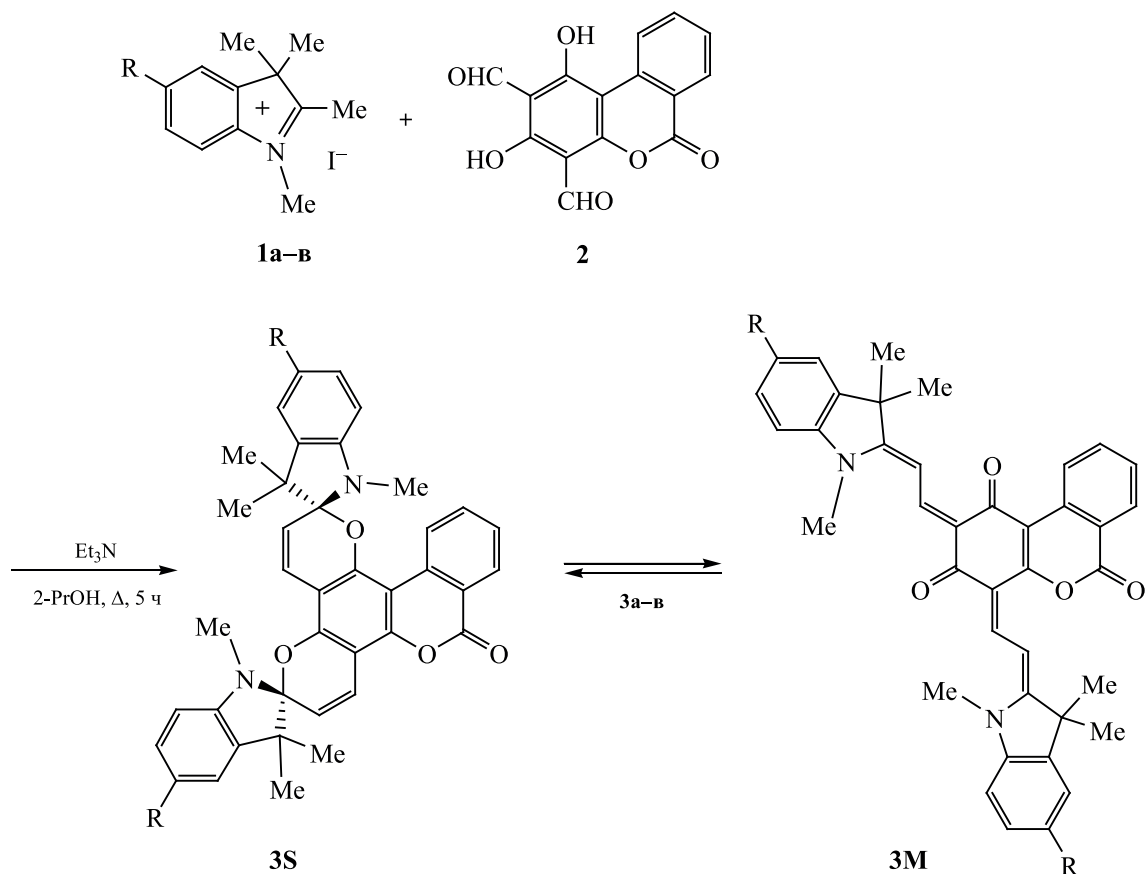
Спироспиропроизводные пирана – наиболее известный и изучаемый класс фотохромных соединений вследствие возможности целенаправленной модификации их структуры и спектрально-люминесцентных свойств в широких пределах [1–4], создания устройств оптической записи информации, молекулярных переключателей, био- и хемосенсоров, а также возможности адресной доставки лекарственных препаратов [5–9].

Соединения с двумя фрагментами спиропирана изучены в значительно меньшей степени, однако наличие двух потенциально неэквивалентных фотоактивных центров открывает возможность получения мультифункциональных фотохромных систем [10–13]. Соединения **3а–в** получены кон-

денсацией иодидов 3*H*-индолия **1а–в** [14] с 1,3-дигидрокси-6-оксо-6*H*-бензо[*c*]хромен-2,4-дикарбальдегидом **2** [15] в присутствии триэтиламина (схема 1).

Согласно данным спектроскопии ЯМР ¹H, соединения **3а, б** находятся в открытой мероцианиновой форме **3М**. В растворах в ДМСО-*d*₆ наблюдаются два шестипротонных синглетных сигнала при 1.68–1.75 м. д. и два трехпротонных синглетных сигнала при 3.53–3.56 м. д. Сигналы протонов диеновых мостиков проявляются в виде двух дублетов в области 7.90–7.98 и 8.39–8.44 м. д. Соединение **3в** существует в виде таутомерной смеси спироциклической **S** и мероцианиновой **M** форм. В сильнополярной области наряду с сигналами при

Схема 1.



1.18, 1.26 и 2.78, 2.86 м. д., соответствующими двум парам магнитно-неэквивалентных геминальных метильных и N-метильных групп индолинового фрагмента в спироциклическом таутомере, присутствуют по два сигнала этих же групп в мероцианиновой форме при 1.74, 1.77 и 3.55, 3.56 м. д. Судя по интенсивности сигналов, соотношение спироциклической S и мероцианиновой M форм составляет 3:1.

Растворы соединений **3a–v** в ДМСО характеризуются интенсивными полосами электронного поглощения, характерными для мероцианиновых форм, с максимумами при 477–479, 528–531 и 561–562 нм (см. таблицу, рис. 1). Электроноак-

цепторный заместитель Cl в положениях 5 и 5' индолинового фрагмента соединения **3б** в ~1.6 раза снижает интенсивность поглощения по сравнению с незамещенным соединением **3a**. Для нитропроизводного **3в** равновесие в растворе ДМСО сильно смещено в сторону спироциклической формы, что подтверждается практически полным отсутствием полос в видимом диапазоне спектра и максимумом при 367 нм. Длинноволновые максимумы соединения **3в** смещены bathochromно по сравнению с соединениями **3a, б**.

Спектры растворов соединений **3a, б** в ДМСО при облучении УФ светом не изменяются, что связано с присутствием в растворах, согласно данным

Спектральные характеристики соединений **3a–v** в ДМСО при 293 К

Соединение	λ , нм (ϵ , л·моль ⁻¹ ·см ⁻¹)
3a	300 пл (15400), 477 (75200), 528 (80300), 561 (131000)
3б	299 пл (10900), 479 (45600), 531 (51300), 562 (80600)
3в	367 (25300), 490 (6700), 547 (7000), 579 (8900)

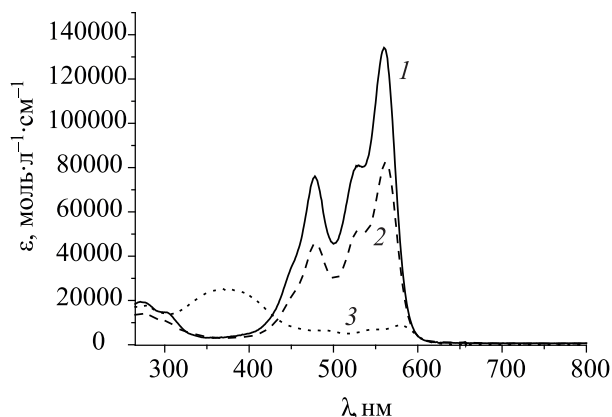


Рис. 1. Спектры поглощения соединений **3а–в** (1–3) в ДМСО при 293 К.

ЯМР ^1H , преимущественно мероцианиновых таутомеров. Соединение **3в** существует в растворах в виде равновесия спироциклических и мероцианиновых таутомеров (рис. 2) и обладает положительным фотохромизмом. При облучении УФ светом (λ 365 нм) раствора соединения **3в** в ДМСО происходит фотореакция с образованием окрашенных мероцианиновых таутомеров (рис. 2). После прекращения облучения система возвращается к исходному равновесному состоянию.

При облучении растворов соединений **3а–в** видимым светом в полосах поглощения мероцианиновых таутомеров наблюдается отрицательный фотохромизм. При облучении светом (λ 546 нм) происходит обесцвечивание растворов вследствие протекания фотоинициированной циклизации в спироформу **S** (рис. 3). Уменьшение интенсивности полосы поглощения мероцианинового таутомера соединения **3а** при 561 нм сопровождается появлением полосы в коротковолновой области спектра (λ 338 нм), что характерно для спироциклических производных пирана [16]. После прекращения облучения исходные спектры поглощения восстанавливаются.

Вследствие установления равновесия между спироциклическим **S** и мероцианиновым изомерами **М** при нормальных условиях при УФ облучении происходит дополнительное окрашивание растворов соединения **3в** и возникает фотостаци-

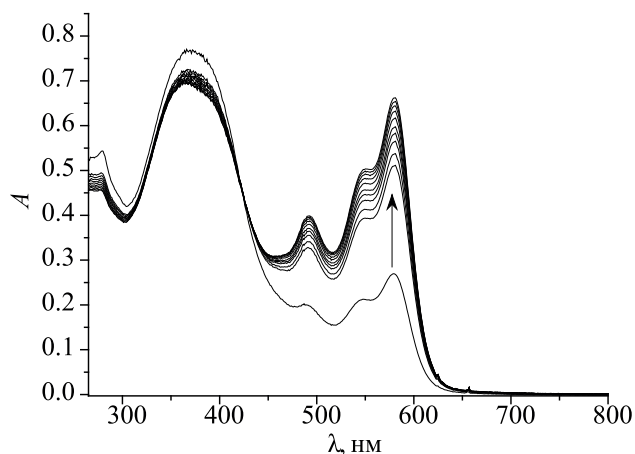


Рис. 2. Изменение спектров поглощения раствора соединения **3в** в ДМСО при облучении светом (λ 365 нм). $c_{3в}$ 3.06×10^{-5} моль/л, 293 К, интервал съемки между спектрами – 30 с.

онарное состояние. После выключения источника УФ излучения система релаксирует в исходное состояние равновесия, демонстрируя положительный фотохромизм. Облучение видимым светом на полосе поглощения мероцианиновых изомеров инициирует цикл отрицательного фотохромизма, приводящего к изменению цвета раствора до установления нового фотостационарного состояния. После прекращения облучения система релаксирует в исходное состояние равновесия. Следовательно, растворы соединения **3в** демонстрируют свойство так называемых фотохромных «весов»,

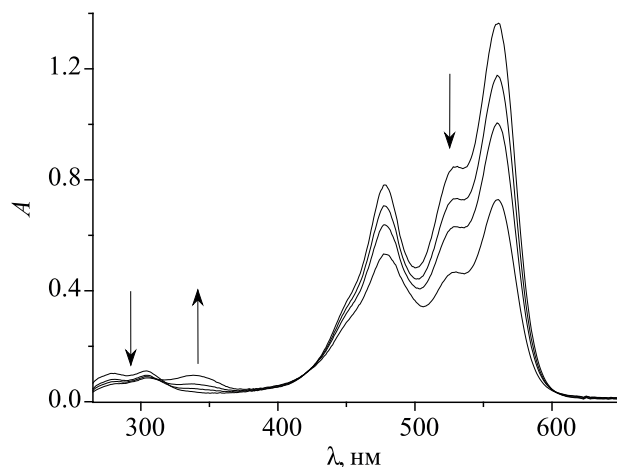


Рис. 3. Изменение спектров поглощения раствора соединения **3а** в ДМСО при облучении светом (λ 546 нм). $c_{3а}$ 1.07×10^{-5} моль/л, 293 К, интервал съемки между спектрами – 600 с.

когда фотоиндуцированное отклонение доли мероцианинового изомера в ту или иную сторону компенсируется противоположными термическими процессами [17].

Таким образом, полученные бисспиросоединения на основе 1,3-дигидрокси-6-оксо-6*H*-бензо[с]-хромен-2,4-дикарбальдегида существуют в виде таутомерной смеси спироциклической и мероцианиновой форм, их растворы в ДМСО подвергаются фотоиндуцированной циклизации, а нитропроизводное проявляет свойства как положительного, так и отрицательного фотохромизма.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ^1H получены на спектрометре Bruker DPX-250 (250 МГц) в ДМСО- d_6 . В качестве внутреннего стандарта использовали остаточные сигналы протонов дейтерорастворителя. Колебательные спектры записаны на приборе Varian Excalibur 3100 FT-IR методом нарушенного полного внутреннего отражения с использованием кристалла ZnSe. Электронные спектры поглощения исследуемых соединений регистрировали на спектрофотометре Agilent 8453 с приставкой для термостатирования образцов. Фотолиз растворов проводили при облучении системой Newport с ртутной лампой мощностью 200 Вт с набором интерференционных светофильтров (установка Newport). Для приготовления растворов использовали ДМСО спектральной чистоты (Aldrich). Температуры плавления определяли в стеклянных капиллярах на приборе ПТП (М). Элементный анализ выполняли классическим методом [18].

Общая методика получения соединений 3а–в. К раствору 2 ммоль иодида 2,3,3-триметилиндолия **1а–в** и 1 ммоль (0.284 г) 1,3-дигидрокси-6-оксо-6*H*-бензо[с]хромен-2,4-дикарбальдегида **2** в 50 мл изопропанола прибавляли при нагревании 0.7 ммоль (0.1 мл) триэтиламина. Смесь кипятили 5 ч, затем охлаждали, выливали в воду (50 мл) и несколько раз экстрагировали хлороформом. Экстракт сушили CaCl_2 и упаривали до объема 10–15 мл. Остаток очищали методом колоночной хроматографии на Al_2O_3 (элюент – CHCl_3) и кристаллизовали из изопропанола.

2,4-Бис[2-(1,3,3-триметил-1,3-дигидроиндол-2-илиден)этилиден]-1*H*-бензо[с]хромен-

1,3,6(2*H*,4*H*)-трион (3а). Выход 54%, т. пл. 260–262°C (*i*-PrOH). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м. д. (*J*, Гц): 1.68 с (6*H*, Me), 1.71 с (6*H*, Me), 3.53 с (3*H*, NMe), 3.54 с (3*H*, NMe), 7.17–7.54 м (8*H*_{Ag} + 1*H*_{кумарин}), 7.83–7.85 м (1*H*_{кумарин}), 7.90 д (1*H*, *H*¹, *J* 14.3), 7.98 д (1*H*, *H*¹, *J* 13.8), 8.13 т (1*H*_{кумарин}, *J* 9.2), 8.41 д (1*H*, *H*¹, *J* 13.8), 8.72 д (1*H*, *H*², *J* 14.1), 9.57 д (1*H*_{кумарин}, *J* 8.2). Найдено, %: С 78.65; Н 5.66; N 7.85. $\text{C}_{39}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{O}_4$. Вычислено, %: С 78.77; Н 5.76; N 4.71.

2,4-Бис[2-(1,3,3-триметил-5-хлор-1,3-дигидроиндол-2-илиден)этилиден]-1*H*-бензо[с]хромен-1,3,6(2*H*,4*H*)-трион (3б). Выход 40%, т. пл. 275–277°C (*i*-PrOH). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м. д. (*J*, Гц): 1.71 с (12*H*, Me), 3.53 с (6*H*, NMe), 7.19–7.54 м (4*H*_{Ag} + 1*H*_{кумарин}), 7.70–7.75 м (2*H*_{Ag}), 7.84–7.99 м (3*H*_{кумарин}, *H*¹, *H*²), 7.92 д (1*H*, *H*¹, *J* 14.1), 8.17 т (1*H*_{кумарин}, *J* 6.0), 8.42 д (1*H*, *H*², *J* 14.1), 9.58 д (1*H*, *H*_{кумарин}, *J* 8.1). Найдено, %: С 70.74; Н 5.02; N 4.40. $\text{C}_{39}\text{H}_{32}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_4$. Вычислено, %: С 70.59; Н 4.86; N 4.22.

2,6-Диспиро(1,3,3-триметил-5-нитро-1,3-дигидроиндол-2')-2*H*,6*H*,10*H*-бензо[с]дипирано[2,3-*f*:2,3-*h*]хромен-10-он (3в). Выход 40%, т. пл. 250–252°C (*i*-PrOH). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м. д., (*J*, Гц): форма **S**, 1.14 с (3*H*, Me), 1.18 с (3*H*, Me), 1.26 с (3*H*, Me), 1.32 с (3*H*, Me), 2.78 с (3*H*, NMe), 2.86 с (3*H*, NMe), 5.85 д (1*H*, *H*^{3'}, *J* 10.5), 5.87 д (1*H*, *H*^{13'}, *J* 10.5), 6.83 м (2*H*, *H*⁷, *H*^{7''}), 6.88 д (1*H*, *H*^{4'}, *J* 10.6), 7.13 т (1*H*, *H*_{кумарин}, *J* 7.8), 7.34 с (1*H*, *H*^{14'}, *J* 10.3), 7.38 д (1*H*_{кумарин}, *J* 7.8), 7.88 д (1*H*_{кумарин}, *J* 7.8), 8.05 с (1*H*, *H*⁴), 8.07 с (1*H*, *H*^{4''}), 8.14–8.17 м (3*H*, *H*⁶, *H*^{6''}, *H*_{кумарин}); форма **M**, 1.74 с (6*H*, Me), 1.77 с (6*H*, Me), 3.55 с (3*H*, NMe), 3.56 с (3*H*, NMe), 7.39 д (2*H*, *H*⁷, *H*^{7''}, *J* 7.0), 7.13 т (1*H*_{кумарин}, *J* 7.8), 7.39 т (1*H*_{кумарин}, *J* 7.8), 7.88 д (1*H*_{кумарин}, *J* 7.8), 8.21 д (2*H*, *H*⁶, *H*^{6''}, *J* 8.1), 8.25 с (1*H*, *H*⁴), 8.29 с (1*H*, *H*^{4''}), 8.54 д (1*H*, *H*¹, *J* 13.8), 8.59 д (1*H*, *H*², *J* 14.4), 8.64–8.71 м (2*H*, *H*¹, *H*²), 9.50 м (1*H*_{кумарин}). Найдено, %: С 68.26; Н 4.85; N 8.25. $\text{C}_{39}\text{H}_{32}\text{N}_4\text{O}_8$. Вычислено, %: С 68.41; Н 4.71; N 8.18.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания в сфере научной

деятельности № 0852-2020-0019, а также в рамках государственного задания Южного научного центра РАН (№ 01201354239, А.Д. Дубоносов).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bertelson R.C. Organic Photochromic and Thermochromic Compounds / Eds J.C. Crano, R. Guglielmetti. New York: Kluwer Academic Publishers, 1999. Vol. 1. P. 11.
2. Kortekaas L., Browne W.R. // Chem. Soc. Rev. 2019. Vol. 48. P. 3406. doi 10.1039/C9CS00203K
3. Klajn R. // Chem. Soc. Rev. 2014. Vol. 43. P. 148. doi 10.1039/C3CS60181A
4. Минкин В.И. // Усп. хим. 2013. Т. 82. С. 1; Minkin V.I. // Russ. Chem. Rev. 2013. Vol. 82. P. 1. doi 10.1070/RC2013v082n01ABEH004336
5. Bercovic G., Krongauz V., Weiss V. // Chem. Rev. 2000. Vol. 100. N 5. P. 1741. doi 10.1021/cr9800715
6. Pianowski Z.L. // Chem. Eur. J. 2019. Vol. 25. N 20. P. 5128. doi 10.1002/chem.201805814
7. Zhang X., Chen L., Lim R.H., Gonuguntla S., Lim K.W., Pranantyo D., Yong W.P., Yam W.J.T., Low Z., Teo W.J., Nien H.P., Loh Q.W., Soh S. // Adv. Mater. 2019. Vol. 31. N 11. Article 1804540. doi 10.1002/adma.201804540
8. Sahoo P.R., Prakash K., Kumar S. // Coord. Chem. Rev. 2018. Vol. 357. P. 18. doi 10.1016/j.ccr.2017.11.010
9. Cardano F., Del Canto E., Giordani S. // Dalton Trans. 2019. Vol. 48. P. 15537. doi 10.1039/c9dt02092
10. Ozhogin I.V., Mukhanov E.L., Chernyshev A.V., Pugachev A.D., Lukyanov B.S., Metelitsa A.V. // J. Mol. Struct. 2020. Vol. 1221. Article 128808. doi 10.1016/j.molstruc.2020.128808
11. Николаева О.Г., Карлутова О.Ю., Чепрасов А.С., Метелица А.В., Дороган И.В., Дубоносов А.Д., Брень В.А. // ХГС. 2015. Т. 51. С. 229; Nikolaeva O.G., Karlutova O.Yu., Cheprasov A.S., Metelitsa A.V., Dorogan I.V., Dubonosov A.D., Bren V.A. // Chem. Heterocycl. Compd. 2015. Vol. 51. P. 229. doi 10.1007/s10593-015-1689-2
12. Ожогин И.В., Ткачев В.В., Лукьянов Б.С., Муханов Е.Л., Чернышев А.В., Комиссарова О.А., Минкин В.И., Алдошин С.М. // Докл. АН. 2016. Т. 471. С. 676; Ozhogin I.V., Tkachev V.V., Lukyanov B.S., Mukhanov E.L., Chernyshev A.V., Komissarova O.A., Minkin V.I., Aldoshin S.M. // Doklady Chem. 2016. Vol. 471. P. 378. doi 10.1134/S0012500816120090
13. Муханов Е.Л., Алексеенко Ю.С., Дороган И.В., Ткачев В.В., Лукьянов Б.С., Алдошин С.М., Безуглый С.О., Минкин В.И., Утеньшев А.Н., Ряцин О.Н. // ХГС. 2010. Т. 46. С. 357; Mukhanov E.L., Alekseenko Yu.S., Dorogan I.V., Tkachev V.V., Lukyanov B.S., Aldoshin S.M., Bezuglyi S.O., Minkin V.I., Utenyshev A.N., Ryashchin O.N. // Chem. Heterocycl. Compd. 2010. Vol. 46. P. 279. doi 10.1007/s10593-010-0503-4
14. Pottier E., Sergeant M., Phan Tan Luu R., Guglielmetti R. // Bull. soc. chim. Fr. 1992. Vol. 101. N 8. P. 719. doi 10.1002/bscb.19921010810
15. Николаева О.Г., Карлутова О.Ю., Дубоносов А.Д., Брень В.А., Минкин В.И. // ЖОХ. 2020. Т. 90. Вып. 12. С. 1807; Nikolaeva O.G., Karlutova O.Yu., Dubonosov A.D., Bren V.A., Minkin V.I. // Russ. J. Gen. Chem. 2020. Vol. 90. N 12. P. 2219. doi 10.1134/S1070363220120014
16. Николаева О.Г., О.Ю. Костырина, Е.Н. Шепеленко, А.В. Цуканов, Метелица А.В., Г.С. Бородин, А.Д. Дубоносов, В.А. Брень, В.И. Минкин. // ЖОХ. 2011. Т. 47. Вып. 9. С. 1348; Nikolaeva O.G., Kostyriina O.Yu., Shepelenko E.N., Tsukanov A.V., Metelitsa A.V., Borodkin G.S., Dubonosov A.D., Bren V.A., Minkin V.I. // Russ. J. Org. Chem. 2011. Vol. 47. N 9. P. 1370. doi 10.1134/S1070428011090193
17. Metelitsa A., Chernyshev A., Voloshin N., Solov'eva E., Irina Rostovtseva I., Dorogan I., Gaeva E., Guseva A. // Dyes and Pigments. 2021. Vol. 186. Article 109070. doi 10.1016/j.dyepig.2020.109070
18. Гельман Н.Э., Терентьева Н.А., Шанина Г.М., Кипаренко Л.М., Резл В. Методы количественного органического элементного микроанализа. М.: Химия, 1987.

Synthesis and Photochromic Properties of Bis-spirocyclic Compounds Based on 1,3-Dihydroxy-6-oxo-6*H*-benzo[*c*]-chromene-2,4-dicarbaldehyde

O. G. Nikolaeva^a, O. Yu. Karlutova^a, E. B. Gaeva^a, A. D. Dubonosov^{b,*}, A. V. Metelitsa^a,
V. A. Bren^a, and V. I. Minkin^a

^a Institute of Physical and Organic Chemistry, Southern Federal University, Rostov-on-Don, 344090 Russia

^b Federal Research Center "Southern Scientific Center of the Russian Academy of Sciences", Rostov-on-Don, 344006 Russia

*e-mail: aled@ipoc.sfedu.ru

Received March 5, 2021; revised March 5, 2021; accepted March 18, 2021

Nonsymmetric bis-spiropyran derivatives based on 1,3-dihydroxy-6-oxo-6*H*-benzo[*c*]chromene-2,4-dicarbaldehyde were synthesized. The obtained compounds with substituents R = H, Cl at positions 5, 5' of the indoline fragment in a DMSO solution exist in a fully open merocyanine form. Their change for the electron-acceptor group NO₂ results to the existence of the corresponding bis-spiropyran in the form of a tautomeric mixture of spirocyclic and merocyanine forms. The resulting compounds in a DMSO solution undergo photoinduced cyclization. The nitro derivative demonstrates both positive and negative photochromism.

Keywords: benzo[*c*]chromene, coumarin, bis-spiropyran, absorption, photochromism, photochromic "balance"

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ 2,2'-ДИ(4-ХЛОРФЕНИЛ)-1,1',3,3'-ТЕТРАОКСО-2,2',3,3'-ТЕТРАГИДРО-1*H*,1'*H*-6,6'-БИ(БЕНЗО[*de*]ИЗОХИНОЛИН)-7,7'-ДИКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ С ДИОКСИДОМ ТИОМОЧЕВИНЫ В ВОДНО-ЩЕЛОЧНОМ РАСТВОРЕ

© 2021 г. Ю. В. Поленов*, К. С. Никитин, Е. В. Егорова, Д. А. Патрушева

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

Поступило в Редакцию 3 февраля 2021 г.

После доработки 3 февраля 2021 г.

Принято к печати 18 февраля 2021 г.

Исследована восстановительная циклизация калиевой соли 2,2'-ди(4-хлорфенил)-1,1',3,3'-тетраоксо-2,2',3,3'-тетрагидро-1*H*,1'*H*-6,6'-би(бензо[*de*]изохинолин)-7,7'-дикарбонической кислоты под действием диоксида тиомочевина в водно-щелочном растворе. Получены продукты восстановления двух или четырех оксогрупп в N,N'-ди(4-хлорфенил)диимиде 3,4,9,10-перилентетракарбонической кислоты, а также продукт циклизации неуставленного состава. Состав и количество промежуточных и конечных продуктов циклизации зависят от концентрации восстановителя и присутствия в растворе кислорода воздуха. Предложен стадийный стехиометрический механизм восстановительной циклизации.

Ключевые слова: кубоген, диимид 3,4,9,10-перилентетракарбонической кислоты, диоксид тиомочевина, восстановительная циклизация, стехиометрический механизм реакции

DOI: 10.31857/S0044460X21040090

Реакция восстановительной циклизации 2,2' замещенных 1,1',3,3'-тетраоксо-2,2',3,3'-тетрагидро-1*H*,1'*H*-6,6'-би(бензо[*de*]изохинолин)-7,7'-дикарбонической кислоты (кубогенов) лежит в основе получения перилентетракарбонической кислоты красителей в процессах печатания тканей и крашения волокон [1]. Производные перилентетракарбонической кислоты применяются в качестве лазерных красителей [2] и преобразователей световой энергии в электрическую [3].

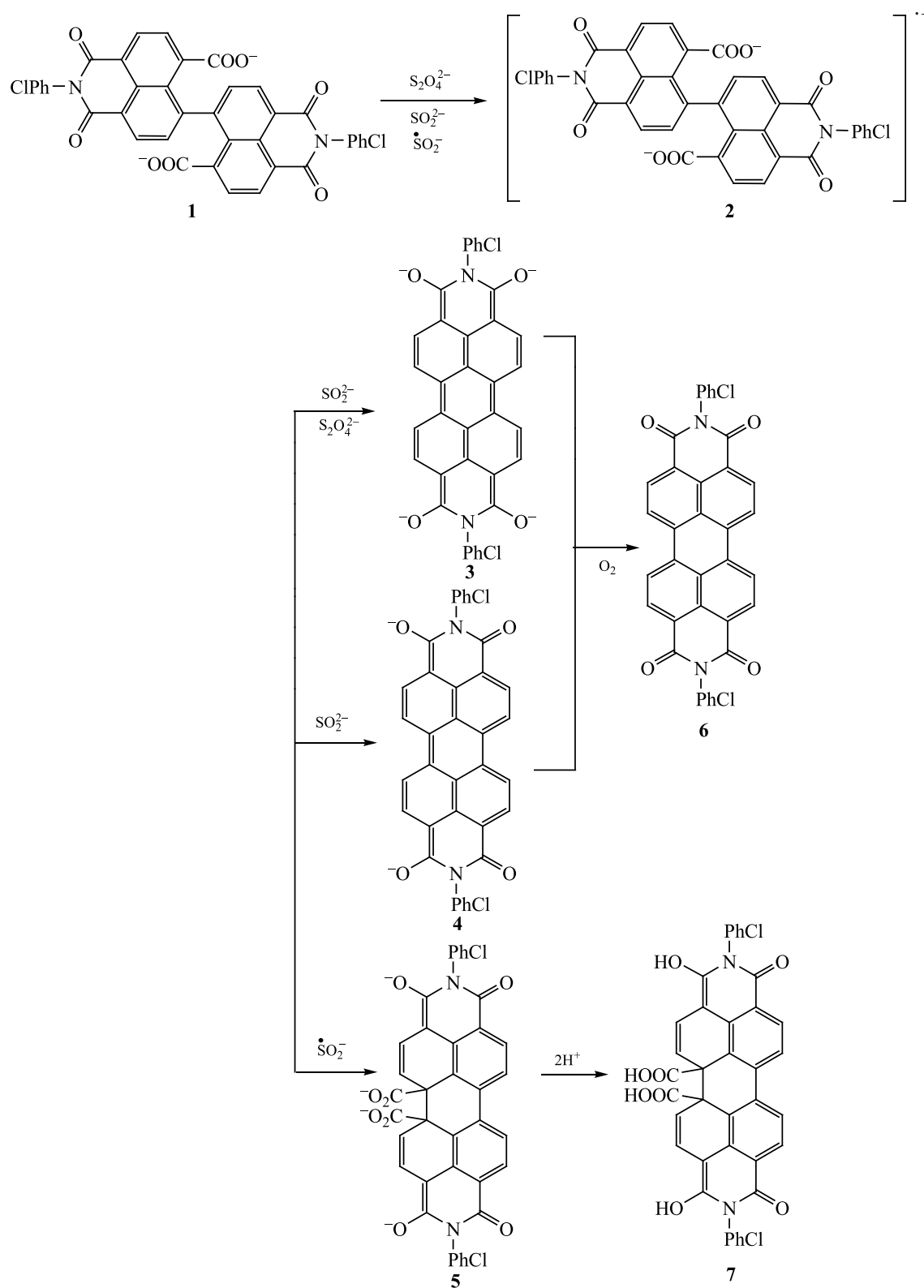
Восстановительная циклизация калиевой соли 2,2'-ди(2,5-диметилфенил)-1,1',3,3'-тетраоксо-2,2',3,3'-тетрагидро-1*H*,1'*H*-6,6'-би(бензо[*de*]изохинолин)-7,7'-дикарбонической кислоты протекает при действии дитионита натрия, гидроксиметансульфината натрия и диоксида тиомочевина

[4] с образованием диалкоголятов – производных замещенных диимидов перилентетра- и гексакарбонической кислот с двумя восстановленными карбонильными группами. Состав и выход продуктов реакции зависят от природы восстановителя.

При превращении кубогена с 4-хлорфенильным заместителем при атомах азота (кубоген красный) в присутствии гидрокси- и аминоалкансульфинатов натрия в водно-щелочном растворе обнаружены несодержащие карбоксильных групп продукты циклизации в различных степенях окисления – диоксид-анион и тетраоксид-анион [5].

Нами изучено действие диоксида тиомочевина на циклизацию кубогена красного с целью установления влияния восстановителя на закономерности протекания циклизации кубогенов с

Схема 1.



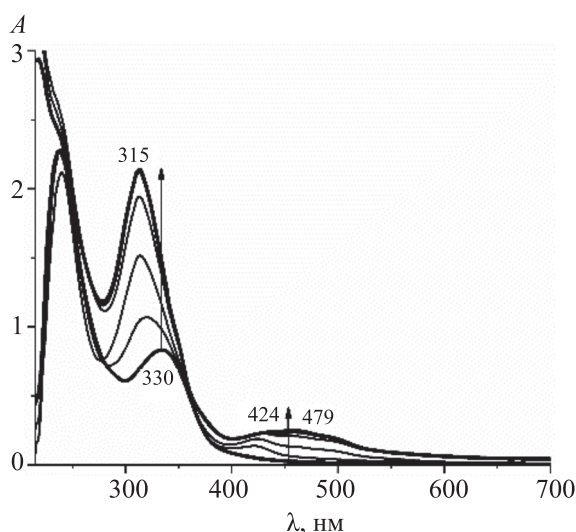


Рис. 1. Изменение электронных спектров поглощения раствора в ходе реакции восстановительной циклизации кубогена красным диоксидом тиомочевинны (восстановитель) в анаэробных условиях при 301 К ($c_{\text{восст}} 7.95 \times 10^{-4}$ моль/л, $c_{\text{NaOH}} 0.12$ моль/л, $c_{\text{куб}} 3.86 \times 10^{-5}$ моль/л).

различными заместителями при атомах азота. При восстановлении в атмосфере аргона (анаэробные условия) после смешения растворов кубогена **1** (схема 1) и диоксида тиомочевинны полоса поглощения исходного соединения (кубогена) в электронном спектре (λ 330 нм) смещается в коротковолновую область до 315 нм, и появляется новая полоса при λ 424 нм (рис. 1).

Интенсивность поглощения при указанных длинах волн возрастает, на 33-ей минуте в заданных условиях эксперимента появляется новый максимум поглощения при 479 нм. Затем последние две полосы сливаются в одну широкую полосу с максимумом при ~ 475 нм. Образование широкой полосы поглощения при 475 нм отмечалось при восстановлении кубогена красного гидроксиметансульфинатом натрия [5]. При этой длине волны поглощает 2,9-диаза-3,8-диоксо-2,9-ди(4-хлорфенил)-1,2,3,8,9,10-гексагидродибензо[*cd,lm*]-1,10-диолат **4**. Следовательно, он образуется и при восстановлении кубогена красного диоксидом тиомочевинны.

Сведения о каких-либо промежуточных соединениях, предшествующих образованию конечного продукта циклизации, отсутствуют [5]. Однако

предполагается, что на первой стадии восстановления кубогенов в водно-щелочной среде различными химическими восстановителями образуется радикальная частица исходного кубогена, в которой неспаренный электрон взаимодействует с магнитными ядрами одного из нафтильных фрагментов [4]. Образование радикала подтверждено данными ЭПР. Можно предположить, что смещение полосы поглощения исходного кубогена в коротковолновую область спектра происходит в результате образования интермедиата **2** – производного 1,1'-бинафталина.

В водно-щелочных растворах восстановительной активностью обладают не молекулы диоксида тиомочевинны, а продукты их разложения – анионы сульфосиловой кислоты SO_2^{2-} , образующиеся в ходе расщепления (1) связи углерод–сера [6]. Эти же анионы образуются как интермедиаты-восстановители в водных растворах гидроксиметансульфината натрия [7].



При восстановительной циклизации кубогена красного в реакции с гидрокси- и аминокансульфинатами в аэробных условиях наряду с диоксид-анионом **4** образуется тетраоксид-анион **3** – производное диимида 3,4,9,10-перилентетракарбоновой кислоты **6** с четырьмя восстановленными оксогруппами, которое, судя по представленным спектрам (рис. 1), в анаэробных условиях в реакционной системе не образуется.

Сравнение спектров поглощения в ходе циклизации кубогена в анаэробных (рис. 1) и аэробных (рис. 2) условиях показывает, что конечные продукты циклизации различаются. В аэробных условиях образуется тетраоксид-анион **3**, так как максимумы спектра поглощения при 500 и 536 нм характерны для продукта восстановления кубогена красного дитионитом натрия [8].

Значительное количество дитионит-анионов образуется при разложении диоксида тиомочевинны в аэробных условиях за счет реакции анионов сульфосиловой кислоты с растворенным кислотом, поэтому можно утверждать, что активными интермедиатами-восстановителями в данном случае являются именно ионы $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$.

При большом избытке диоксида тиомочевинны по сравнению с исходным кубогеном в аэробных

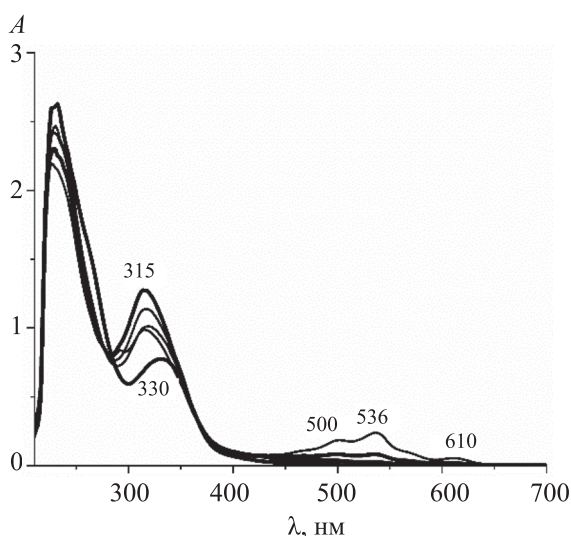


Рис. 2. Изменение электронных спектров поглощения раствора в ходе реакции восстановительной циклизации кубогена красного в аэробных условиях при 301 К ($c_{\text{восст}} 7.95 \times 10^{-4}$ моль/л, $c_{\text{NaOH}} 0.12$ моль/л, $c_{\text{куб}} 3.86 \times 10^{-5}$ моль/л).

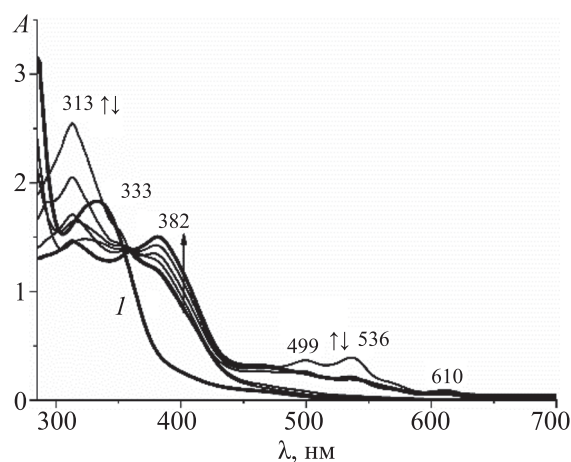


Рис. 3. Изменение электронных спектров поглощения раствора в ходе реакции восстановительной циклизации кубогена красного в аэробных условиях при 301 К ($c_{\text{восст}} 8.5 \times 10^{-3}$ моль/л, $c_{\text{NaOH}} 0.12$ моль/л, $c_{\text{куб}} 3.86 \times 10^{-5}$ моль/л).

условиях при восстановительной циклизации возможно образование еще одного продукта циклизации с двумя карбоксильными группами [4].

Нами были проведены опыты, в которых концентрация диоксида тиомочевины была на 2 порядка выше концентрации исходного кубогена. Анализ изменений в спектрах поглощения в ходе реакции (рис. 3) показывает, что после смешения растворов кубогена и диоксида тиомочевины полоса поглощения исходного соединения (рис. 3, 1) при λ 330 нм смещается в коротковолновую область (313 нм), и появляется новая полоса при λ 382 нм, интенсивность которой увеличивается в ходе реакции. К 120-ой минуте в спектре появляются полосы поглощения с максимумами при 499 и 536 нм, а интенсивность полосы при λ 313 нм уменьшается. К 180-ой минуте поглощение в длинноволновой области спектра достигает максимума, а затем его интенсивность уменьшается.

Можно предположить, что максимум при 313 нм относится, как было отмечено ранее, к радикальной частице – промежуточному продукту реакции. Максимумы при 499 и 536 нм соответствуют тетраоксид-аниону 3. Уменьшение интенсивности полос через 180 мин обусловлено взаимодействием продукта реакции с остаточным кислородом

в растворе. Об этом свидетельствует появление небольшого количества красного осадка на стенках кюветы по окончании реакции. Во всех опытах как в аэробных, так и в анаэробных условиях, после окисления реакционной массы было выделено твердое красное вещество, электронный, ИК и масс-спектры которого соответствовали N,N'-ди(4-хлорфенил)диимиду 3,4,9,10-перилентетракарбоновой кислоты 6.

При попытке выделить из реакционной массы продукт реакции, раствор которого имеет максимум поглощения при длине волны 382 нм (рис. 3), получено твердое желтое вещество, которое на воздухе быстро окислялось до производного перилена. Установить состав полученного соединения не удалось. В его масс-спектре присутствовали различные типы ионов с небольшой молекулярной массой, а ИК спектр идентичен спектру периленового производного. По аналогии с циклизацией калиевой соли 2,2'-ди(2,5-диметилфенил)-1,1',3,3'-тетраоксо-2,2',3,3'-тетрагидро-1H,1'H-6,6'-би(бензо[de]-изохинолин)-7,7'-дикарбоновой кислоты [4] можно предположить, что указанный продукт циклизации имеет в своем составе две карбоксильные группы. Его образование в аэробных условиях

при достаточно большой концентрации диоксида тиомочевина происходит за счет взаимодействия исходного кубогена с анион-радикалами диоксида серы, образующимися в результате диссоциации дитионит-анионов (2). При малых концентрациях диоксида тиомочевина они образуются в небольшом количестве, так как равновесие (2) смещено влево, и побочный продукт циклизации не образуется.



Подводя итог обсуждению стехиометрического механизма циклизации кубогена красного в водно-щелочной среде при взаимодействии с диоксидом тиомочевина, можно констатировать, что в отсутствие кислорода воздуха восстановление протекает за счет анионов сульфоксиловой кислоты $\text{SO}_2^{\cdot-}$ ($1 \rightarrow 2 \rightarrow$ дианион 4). При небольшом избытке диоксида тиомочевина в присутствии кислорода воздуха в основном образуются интермедиаты-восстановители – дитионит-анионы $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$, и реакция преимущественно протекает по маршруту $1 \rightarrow 2 \rightarrow$ тетраанион 3. При окислении кислородом воздуха соединений 3 и 4 в твердой фазе образуется периленовый краситель 6.

При большом избытке восстановителя в присутствии кислорода воздуха протекает параллельная реакция с появляющимися в достаточном количестве анион-радикалами $\text{SO}_2^{\cdot-}$: $1 \rightarrow 2 \rightarrow$ продукт циклизации 5 с двумя карбоксилатными группами. При подкислении раствора образовалась неустойчивая дикарбоновая кислота 7, которая на воздухе окислялась с отщеплением карбоксильных групп до периленового красителя 6.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Масс-спектры регистрировали на время-пролетном масс-спектрометре Shimadzu Axima Confidence (MALDI-TOF). Инфракрасные спектры снимали на ИК Фурье-спектрометре TENSOR II (Bruker AXS GmbH). Элементный анализ проводили на анализаторе углерода, водорода, азота, серы и кислорода с электронными микровесами FLASH EA1112 Termo Quest.

Исходный образец кубогена получен и очищен сотрудниками Государственного научного центра «НИОПИК» (Москва) по известной методике [10]. Восстановитель – диоксид тиомочевина – синте-

зировали окислением тиомочевина (ХЧ) 37%-ным раствором пероксида водорода [11]. Доля основного вещества, найденная иодометрическим методом [12], составляла не менее 98%.

Реакция циклизации кубогена. Навеску кубогена красного (0.003 г) растворяли в 0.25 М. растворе гидроксида натрия. В мерной колбе на 50 мл растворяли диоксид тиомочевина и доводили до метки дистиллированной водой. Полученные растворы смешивали и наливали в кювету спектрофотометра UV-Vis Cary 60 (Agilent Technologies, США), если реакцию проводили в аэробных условиях. При проведении реакции в анаэробных условиях через приготовленные растворы перед их смешением продували аргон.

2,9-Диаза-1,10-дигидрокси-3,8-диоксо-2,9-ди(4-хлорфенил)-1,2,3,8,9,10-гексагидрибензо[cd,lm]-5a,5b-дикарбоновая кислота (7). В токе аргона реакция 2 г кубогена и 3 г диоксида тиомочевина в 250 мл 2%-ного раствора NaOH при 90°C протекала 60 мин. Реакционную смесь хроматографировали на колонке со штапелированной вискозной пряжей. Элюент – водный раствор, содержащий 2% Na_2CO_3 и 1% диоксида тиомочевина. Желтую фракцию отделяли, добавляли NaHCO_3 (0.1 г) и медленно приливали 10%-ный раствор соляной кислоты до pH 1–2. Образовавшийся осадок отфильтровывали, промывали дистиллированной водой, не содержащей кислорода, и сушили в вакуумном эксикаторе над P_2O_5 . Полученный продукт представлял собой мелкокристаллический порошок желтого цвета, краснеющий на воздухе. Растворим в концентрированном водно-щелочном растворе и тетрагидрофуране, нерастворим в спиртах, бензоле, хлороформе. Электронный спектр поглощения (ТГФ), λ_{max} , нм: 425.

N,N'-Ди(4-хлорфенил)диимид-3,4,9,10-перилентетракарбоновой кислоты (6). Твердые красные осадки, образующиеся во всех опытах, после окончания реакции и выдержки реакционной массы на воздухе отфильтровывали, сушили и анализировали. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1642 с ($\text{C}=\text{O}$), 1722 с ($\text{C}=\text{O}$), 1665 с ($\text{C}-\text{N}_{\text{имид}}$), 792 с, 1018 сл ($\text{C}_{\text{Ar}}-\text{Cl}$), 1260 с, 1460 с (перилен). Электронный спектр поглощения (ТГФ), λ_{max} , нм: 453, 484, 519. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %) 613 (99) [$M - \text{H}$] $^+$. Найдено, %: С 70.80; Н 2.53; N 4.42. $\text{C}_{36}\text{H}_{16}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_4$. Вычислено, %: С 70.71; Н 2.64; N 4.58.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена в Научно-исследовательском институте термодинамики и кинетики химических процессов при Ивановском государственном химико-технологическом университете с использованием оборудования Центра коллективного пользования.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Докунихин Н.С., Ворожцов Г.Н., Алексеев В.И., Филиппова М.С., Шулепова О.И., Масанова И.Н., Рябинин В.А. // Хим. пром. 1981. № 10. С. 592.
2. Adamow A., Sznitko L., Chrzumnicka E., Stachera J., Szukalski A., Martynski T., Mysliwiec J. // Sci. Rep. 2019. Vol. 9. N 2143. doi 10.1038/s41598-019-38484-z
3. Zhao D., Wu O., Cai Z., Zheng T., Chen W., Lu J., Yu L. // Chem. Mater. 2016. Vol. 28. N. 4. P. 1139. doi 10.1021/acs.chemmater.5b04570
4. Шулепова О.И., Рябинин В.А., Стариченко В.Ф., Ворожцов Г.Н. // ЖОрХ. 1993. Т. 29. Вып. 5. С. 1001.
5. Поленов Ю.В., Буданов В.В. // ЖПХ. 1996. Т. 69. Вып. 12. С. 2022; Polenov Yu.V., Budanov V.V. // Russ. J. Appl. Chem. 1996. Vol. 69. N 12. P. 1837.
6. Никитин К.С., Поленов Ю.В., Егорова Е.В. // ЖФХ. 2020. Т. 94. № 10. С. 1505; Nikitin K.S., Polenov Yu.V., Egorova E.V. // Russ. J. Phys. Chem. (A). 2020. Vol. 94. N 10. P. 1338. doi 10.31857/S0044453720100209
7. Поленов Ю.В., Пушкина В.А., Егорова Е.В., Лабутин А.Н., Хализов Р.А. // Кинетика и катализ. 2002. Т. 43. № 4. С. 505; Polenov Yu.V., Pushkina V.A., Egorova E.V., Labutin A.N., Khalizov R.L. // Kinet. Catal. 2002. Vol. 43. N 4. P. 465. doi 10.1023/A:1019814732139
8. Поленов Ю.В., Кублашвили Г.Д., Буданов В.В., Белкин А.И., Ворожцов Г.Н. // ЖПХ. 1990. Т.63. Вып. 7. С. 1622.
9. Сильверстейн Р., Вебстер Ф., Кимл. Д. Спектрометрическая идентификация органических соединений. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2011. С. 128.
10. Ворожцов Г.Н., Масанова И.Н., Алексеев В.И., Соломатин Г.Г. А. с. 919342 (1979) // Б. И. 1983. № 3.
11. Буданов В.В., Макаров С.В. Химия серосодержащих восстановителей (ронгалит, дитионит, диоксид тиомочевины). М.: Химия, 1994. С. 144.
12. Шафран И.Г., Степанова А.Г., Панкратьева Л.И. // Тр. ИРЕА. Хим. реактивы и препараты. 1963. Вып. 25. С. 215.

Reaction of 2,2'-Di(4-chlorophenyl)-1,1',3,3'-tetraoxo - 2,2',3,3'-tetrahydro-1*H*,1'*H*-6,6'-di(benzo[*de*]isoquinoline)-7,7'-dicarboxylic Acid with Thiourea Dioxide in Water-Alkaline Solution

Yu. V. Polenov*, K. S. Nikitin, E. V. Egorova, and D. A. Patrusheva

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

*e-mail: polyurij@yandex.ru

Received February 3, 2021; revised February 3, 2021; accepted February 18, 2021

The stoichiometric mechanism of the reductive cyclization of 2,2'-di(4-chlorophenyl)-1,1',3,3'-tetraoxo-2,2',3,3'-tetrahydro-1*H*,1'*H*-6,6'-di(benzo[*de*]isoquinoline)-7,7'-dicarboxylic acid potassium salt under the action of thiourea dioxide in an aqueous-alkaline solution was studied. The reduction products of two or four oxo groups in 3,4,9,10-perilentetracarboxylic acid *N,N'*-di(4-chlorophenyl)diimide were obtained, as well as the cyclization product of an unknown composition. It is shown that the composition and quantity of intermediate and final products of the cyclization depend on the concentration of the reducing agent and the presence of air oxygen in the solution, which is due to the formation of various reducing intermediates from the reducing agent molecules. A stepwise stoichiometric mechanism of reductive cyclization reaction was proposed.

Keywords: cubogen, perylenetetracarboxylic acid diimide, thiourea dioxide, reductive cyclization, stoichiometric mechanism

СИНТЕЗ ФОСФОНМЕТИЛИРОВАННЫХ БРОМАЦЕТИЛФУРАНОВ И ИХ РЕАКЦИИ С 1,3-ДИКАРБОНИЛЬНЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

© 2021 г. Л. М. Певзнер*, А. И. Поняев

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),
Московский пр. 26, Санкт-Петербург, 190013 Россия

*e-mail: pevzner_lm@list.ru

Поступило в Редакцию 28 декабря 2020 г.

После доработки 28 декабря 2020 г.

Принято к печати 20 января 2021 г.

Бромирование (диэтоксифосфорилметил)ацетилфуранов диоксандибромидом в смеси хлороформа и уксусной кислоты в присутствии следовых количеств бромистого водорода при комнатной температуре протекает селективно по метильной группе кетона, не затрагивая фосфонатную группу. Полученные бромацетильные производные использованы для алкилирования ацетоуксусного эфира и циклогексан-1,3-диола. Реакция 1,4-дикетона, полученного из ацетоуксусного эфира, с гидразингидратом в спирте при комнатной температуре приводит к образованию фурилпиазинов за счет ароматизации промежуточных азинов под действием атмосферного кислорода.

Ключевые слова: ацетилфураны, бромирование, 1,3-дикарбонильные соединения, алкилирование, кето-енольная таутомерия, пиазины

DOI: 10.31857/S0044460X21040107

Как известно, 1,4-дикетоны являются исходными веществами для получения большого числа разнообразных гетероциклических систем. Продолжая изучение подходов к синтезу фураносодержащих гибридных гетероциклических систем, имеющих в своей структуре фосфонатную группу, мы обратились к разработке метода получения функционально замещенных 1,4-дикетонов фуранового ряда, основанного на алкилировании 1,3-дикарбонильных соединений фосфонметилированными бромацетилфуранами.

В настоящее время ассортимент известных бромацетилфуранов очень ограничен. 2-Бромацетилфуран получают бромированием ацетилфурана бромом в диэтиловом эфире или в смеси эфир–диоксан [1–3]. 3-Бромацетилфуран был синтезирован бромированием 3-ацетилфурана бромом в смеси уксусной кислоты и толуола, а также с использованием в качестве бромирующего агента ди-

бромида меди при кипячении в смеси хлороформа с этилацетатом [4, 5]. Фосфорсодержащие бромацетилфураны до настоящего времени не получены. В то же время, изучение бромирования эфиров фурилметанфосфоновых кислот показало [6], что связь Р–С довольно легко расщепляется молекулярным бромом, тогда как действие бромистого водорода часто приводит к деалкилированию эфиров фурилметанфосфоновых кислот. Поэтому бромирование фосфонметилированных ацетилфуранов желательно проводить комплексно-связанным бромом при низких температурах в средах с невысокой кислотностью.

В качестве исходных соединений нами были выбраны соединения **1–6** (схема 1), структуры которых охватывают все шесть возможных вариантов относительного расположения ацетильной и диалкилфосфонметильной группы в фурановом кольце. Фосфонаты **1, 3, 4, 6** были синтезированы

Схема 1.

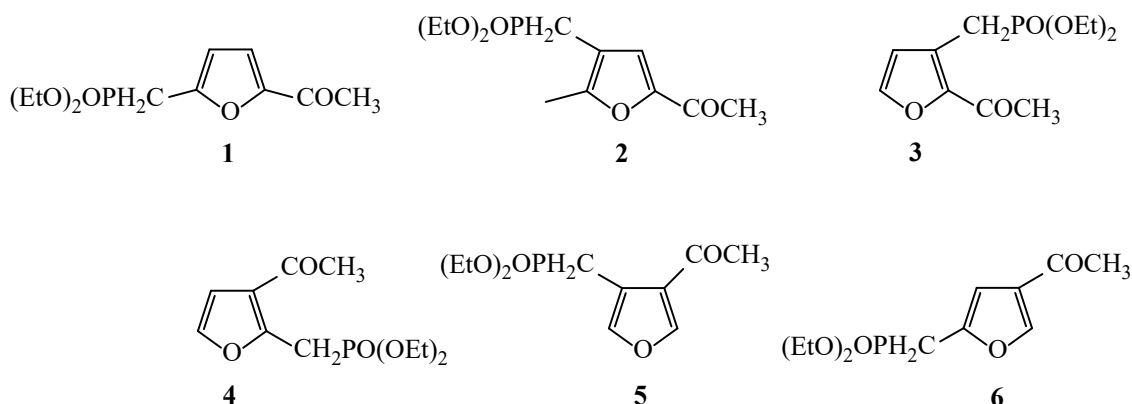
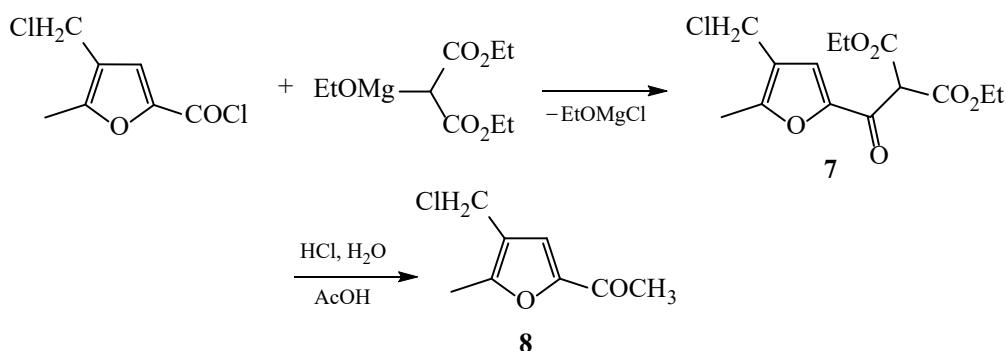


Схема 2.



известным способом из соответствующих бромидов по реакции Арбузова [7], а для соединений **2** и **5** был разработан метод синтеза из известных хлорангидридов соответствующих хлорметилфуранкарбоновых кислот [8].

Реакцией этоксимagneйного производного диэтилмалоната с 4-хлорметил-5-метил-2-фуроилхлоридом в смеси абсолютного эфира и абсолютного этанола при 10–15°C был синтезирован диэтиловый эфир (4-хлорметил-5-метил-2-фуроил)малоновой кислоты **7** (схема 2) с выходом 92%.

В растворе соединение **7** существует в виде двух конформеров. Сигнал протона метиновой группы ацилмалоната в спектре ЯМР ^1H наблюдается при 4.40 м. д., сигналы протонов хлорметильной группы проявляются при 5.00 и 5.03 м. д. в соотношении 1:0.5. Сигналы протона H^3 фуранового кольца располагаются при 7.05 и 7.25 м. д. и имеют то же соотношение интенсивностей. Ядро углерода метиновой группы ацилмалоната дает два сигнала

при 61.24 (минорный) и 61.26 м. д. (основной). Карбонильная группа фуроильного фрагмента представлена двумя сигналами при 176.61 (основной) и 176.67 м. д. (минорный). Удвоение сигналов наблюдается также для всех ядер углерода малонатного фрагмента, а также для углерода метильной группы и ядер C^2 , C^4 и C^5 фуранового кольца.

Нагревание соединения **7** в смеси разбавленной соляной и уксусной кислот в течение 3 ч приводит к гидролизу и декарбоксилированию обеих кислотных групп ацилмалонатового эфира (схема 3). Ацетилфуран **8** был выделен с выходом 50%.

Для перехода от хлорметилфурана **8** к целевому фосфонату **2** были использованы два пути (схема 3). Первый включал реакцию Финкельштейна для получения иодметилфурана **9** и последующее фосфорилирование в условиях реакции Арбузова. Реакцию Финкельштейна проводили в ацетоне при комнатной температуре, используя двукратный избыток дигидрата иодида натрия.

Схема 3.

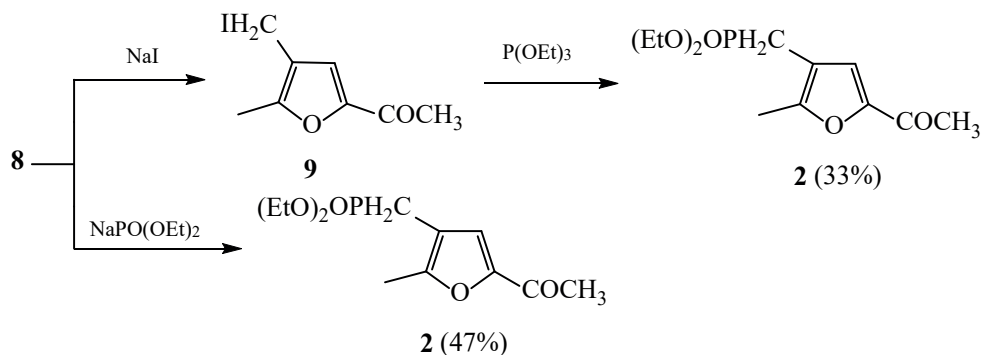
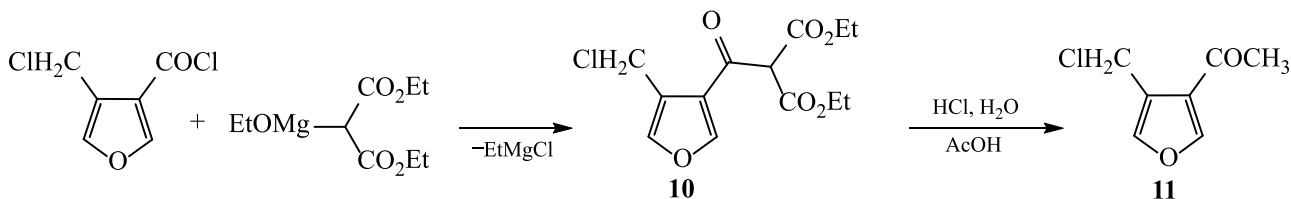


Схема 4.



Иодметилфуран **9** представлял собой бесцветные кристаллы с т. пл. $56^\circ C$, быстро выделяющие иод на свету. Образование иодметильной группы подтверждалось наличием синглета метиленовых протонов при 4.20 м. д., сигнал соответствующего ядра углерода располагался при -6.49 м. д. Выход соединения **9** составил 44%. При нагревании его с триэтилфосфитом в мольном соотношении 1:2.4 при $120^\circ C$ начинается отгонка иодистого этила. Фосфорилирование заканчивается в пределах 5 мин по достижении температуры реакционной массы $160^\circ C$. Перегонкой реакционной массы целевой фосфонат **2** был выделен с выходом 33%.

Фосфорилирование соединения **8** в условиях реакции Михаэлиса–Беккера оказалось более удачным. Реакцию проводили в бензоле с небольшим избытком диэтилфосфористого натрия при $80^\circ C$ в течение 9 ч. Фосфонат **2** был выделен перегонкой в вакууме с выходом 47%.

Для синтеза ацетилфурана **5** использовали аналогичный подход. На первой стадии действием этоксимагнииевого производного малоновой эфира на 4-хлорметил-3-фуроилхлорид при 10 – $12^\circ C$ с выходом 90% был получен соответствующий фуроилмалоновый эфир **10** (схема 4). Этот продукт спектрально различимых конформеров не имеет.

Сигнал протонов хлорметильной группы наблюдается при 4.74 м. д., а сигнал соответствующего ядра углерода регистрируется при 36.36 м. д. Метиновый протон проявляется сигналом при 4.90 м. д., который коррелирует с сигналом ядра углерода, находящимся при 63.82 м. д. Сигнал углерода карбонильной группы кетона располагается при 183.23 м. д.

При кипячении фуроилмалоната **10** в смеси уксусной и разбавленной соляной кислоты проходит последовательный гидролиз и декарбоксилирование до 4-хлорметил-3-ацетилфурана **11**, который был выделен с выходом 57% (схема 4). Сигнал протонов метильной группы кетона наблюдается при 2.43 м. д., сигнал соответствующего ядра углерода при 28.04 м. д., а сигнал ядра углерода карбонильной группы располагается при 192.87 м. д.

Хлорметилкетон **11** действием иодистого натрия в ацетоне при комнатной температуре был превращен в иодид **12** с выходом 93% (схема 5). В спектре ЯМР сигнал метиленовых протонов иодметильной группы наблюдается при 4.50 м. д., а ядро соответствующего атома углерода резонирует при -7.16 м. д.

Фосфорилирование соединения **12** триэтилфосфитом при температуре от 115 до $150^\circ C$ в те-

Схема 5.

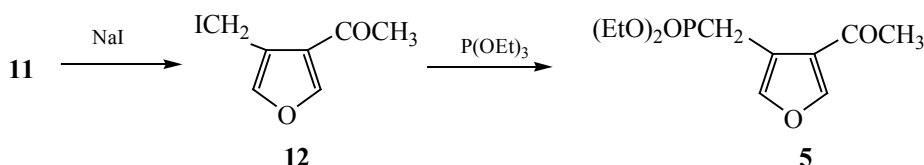
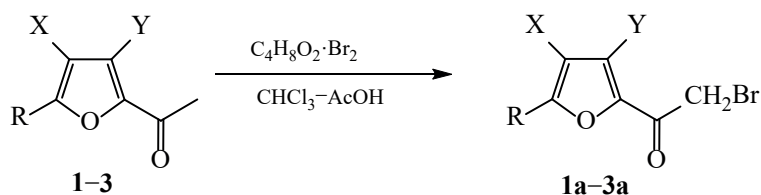
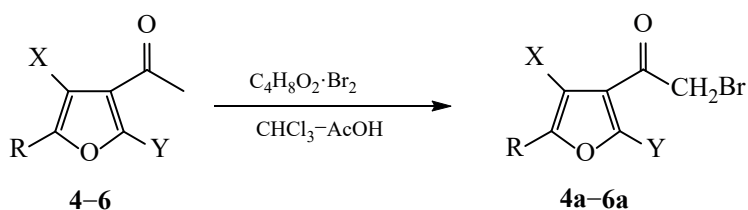


Схема 6.



$R = (\text{EtO})_2\text{OPCH}_2$, $X = Y = \text{H}$ (**1**, **1a**); $R = \text{CH}_3$, $X = (\text{EtO})_2\text{OPCH}_2$, $Y = \text{H}$ (**2**, **2a**); $R = X = \text{H}$, $Y = (\text{EtO})_2\text{OPCH}_2$ (**3**, **3a**).



$R = X = \text{H}$, $Y = (\text{EtO})_2\text{OPCH}_2$ (**4**, **4a**); $R = Y = \text{H}$, $X = (\text{EtO})_2\text{OPCH}_2$ (**5**, **5a**); $R = (\text{EtO})_2\text{OPCH}_2$, $X = Y = \text{H}$ (**6**, **6a**).

чение 10 мин приводит к целевому фосфонату **5** с выходом 68% (схема 5).

Бромирование фосфонатов **1–6** проводили в смеси хлороформ-уксусная кислота (схема 6). Для создания кислотности среды, достаточной для енолизации кетона в начальный момент реакции, к реакционной смеси прибавляли несколько капель раствора бромистого водорода в ледяной уксусной кислоте. В качестве бромирующего агента использовали предварительно приготовленный раствор диоксандибромида в смеси хлороформа и избытка диоксана. Выделяющийся в ходе реакции бромистый водород при этом также до некоторой степени связывается диоксаном и дезактивируется настолько, что ни в одном случае деалкилирования фосфонатов не наблюдалось. Бромирование вели при комнатной температуре, прибавляя по каплям раствор диоксандибромида к раствору кетона. Выделения тепла в ходе реакции почти не наблюдалось, только в случае фосфонатов **1**, **3** и **4** темпе-

ратура реакционной массы поднималась на 2–3°C. Исчезновение окраски брома происходило для фосфонатов **2–6** практически в момент прибавления, в случае фосфоната **1** для обесцвечивания реакционной массы после прибавления 2–3 капель раствора диоксандибромида требовалось около 5 мин. Выходы бромацетильных производных **1a–6a** колебались в пределах 84–94% без определенной зависимости от строения субстрата. В случае бромирования фосфоната **4** отмечали образование дибромацетильного производного **13** в качестве минорного продукта. Для характеристики он был синтезирован специально с выходом 69% бромированием монобромида **4a** в аналогичных условиях (схема 7).

Синтезированные бромацетилфураны **1a–6a** были использованы для алкилирования таких типичных СН-кислот, как ацетоуксусный эфир и циклогексан-1,3-дион. Реакцию проводили в смеси абсолютного диоксана и абсолютного этанола

Схема 7.

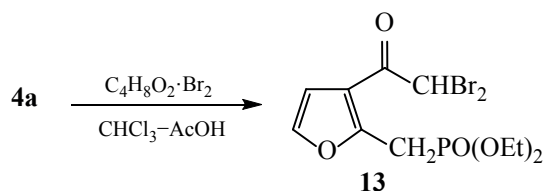
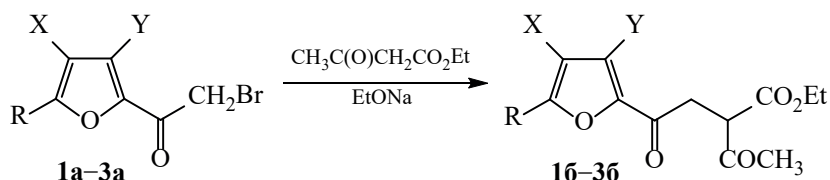
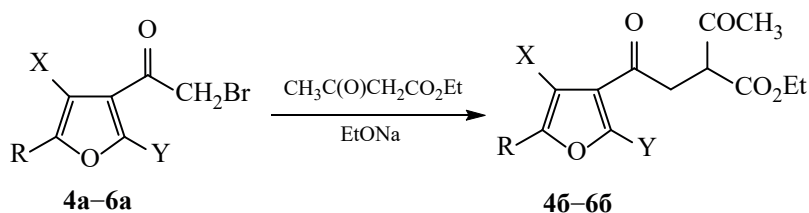


Схема 8.



R = (EtO)₂OPCH₂, X = Y = H (**1a**, **6**); R = CH₃, X = (EtO)₂OPCH₂,
Y = H (**2a**, **6**); R = X = H, Y = (EtO)₂OPCH₂ (**3a**, **6**).



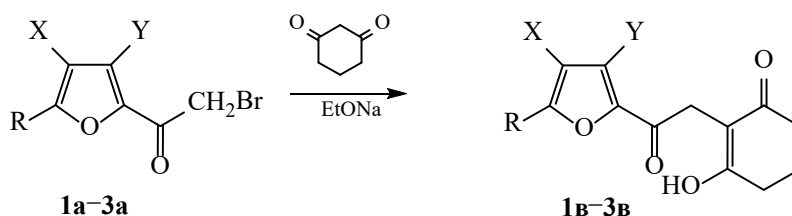
R = X = H, Y = (EtO)₂OPCH₂ (**4a**, **6**); R = Y = H, X = (EtO)₂OPCH₂ (**5a**, **6**);
R = (EtO)₂OPCH₂, X = Y = H (**6a**, **6**).

в соотношении 10:1, металлизирование СН-кислот проводили свежеприготовленным этилатом натрия. Алкилирование проводили при 90°C в течение 10 ч. Во всех случаях были получены только моноалкильные производные СН-кислот (схема 8).

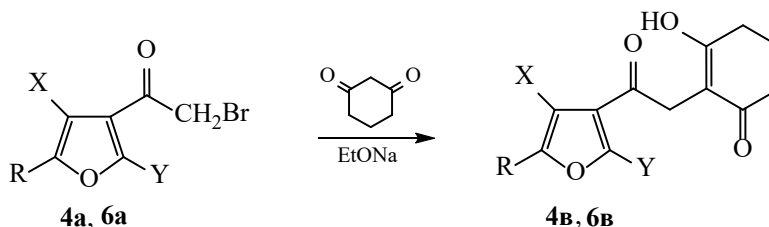
В спектрах ЯМР ¹H продуктов алкилирования ацетоуксусного эфира **16-66** исчезает синглет протонов бромацетильной группы в области 4.2–4.5 м. д. и вместо нее появляется мультиплет в интервале 3.2–3.5 м. д. Он представляет собой АВ-часть АВХ-системы, образованной сигналами протонов метиленовой и метиновой групп алкильного фрагмента. Сигнал протона метиновой группы во всех случаях перекрывается интенсивными сигналами групп ОСН₂, однако в углеродных спектрах четко прослеживаются два сигнала при 36.4–38.4 и 53.1–53.5 м. д. Первый из них соответствует углероду метиленовой, а второй – метиновой группы. Константа взаимодействия метиленовых прото-

нов J_{AB} составляет 18.0–18.8 Гц. Во всех случаях протон, дающий сильнополюсный сигнал, обозначен Н_А, слабополюсный – Н_В, а протон метиновой группы – Н_Х. При этом оказывается, что константа взаимодействия J_{AX} во всех случаях меньше J_{BX}. Среднее значение первой из них составляет 5.3 Гц, а второй – 8.3 Гц. Следовательно, двугранный угол между ядрами Н_А и Н_Х оказывается больше, чем между Н_В и Н_Х. Таким образом, анализ спектральных характеристик соединений **16-66** доказывает, что все они являются продуктами моноалкилирования, существующие в кетонной форме. Значения выходов продуктов алкилирования в случае 2-бромацетилфуранов **1a** и **2a** с удаленными заместителями составляют 61 и 54% соответственно. В случае 2,3-дизамещенных соединений **3a** и **4a** выход немного уменьшается, до 50% и 49% соответственно. В случае 3,4-дизамещенного 3-бромацетилфурана **5a** выход составляет 72%, а

Схема 9.



$R = (\text{EtO})_2\text{OPCH}_2$, $X = Y = \text{H}$ (**1a**, **в**); $R = \text{CH}_3$, $X = (\text{EtO})_2\text{OPCH}_2$, $Y = \text{H}$ (**2a**, **в**); $R = X = \text{H}$, $Y = (\text{EtO})_2\text{OPCH}_2$ (**3a**, **в**).



$R = X = \text{H}$, $Y = (\text{EtO})_2\text{OPCH}_2$ (**4a**, **в**); $R = (\text{EtO})_2\text{OPCH}_2$, $X = Y = \text{H}$ (**6a**, **в**).

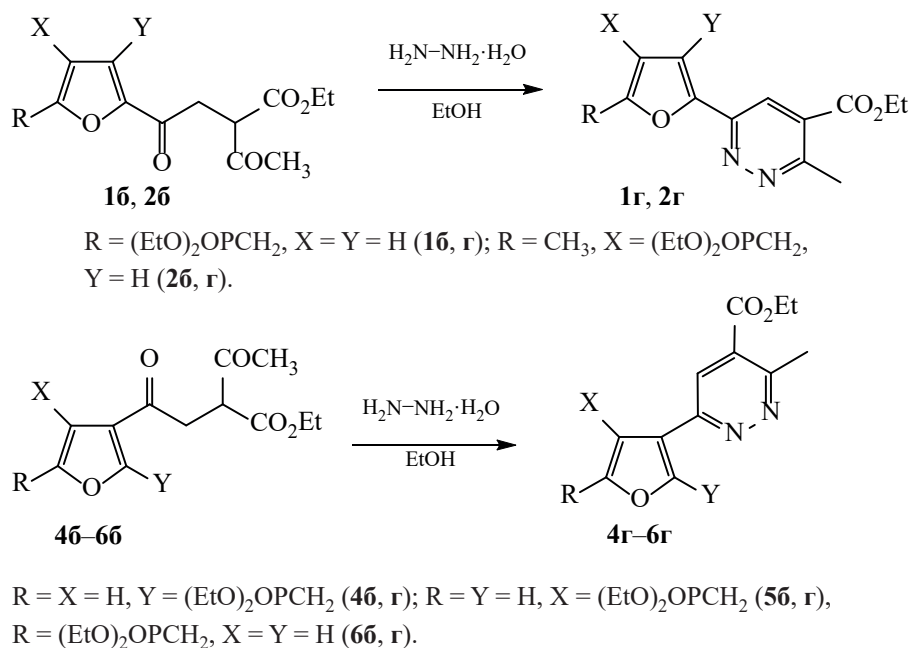
его 2,4-дизамещенный изомер **6a** дает продукт алкилирования с выходом 69%. Отсюда следует, что 3-бромацетилфураны, в которых объемная диэтоксифосфорилметильная группа находится в положении 4 или 5 легче реагируют с ацетоуксусным эфиром, чем 2-бромацетилфураны с удаленными заместителями, а 2,3-дизамещенные соединения оказываются наименее активными независимо от расположения бромацетильной группы. Впрочем, эти различия оказываются очень невелики.

В спектрах ЯМР продуктов алкилирования циклогексан-1,3-диона (схема 9) наблюдается совершенно другая картина. Сигналы протонов фрагмента CH_2CO -фуран представляют собой АВ-систему, причем величина константы расщепления J_{AB} в соединениях **1в**, **3в**, **4в** составляет 12.4, 14.2 и 14.4 Гц соответственно, а в соединении **6в** – 4.0 Гц. Соединение **2в** существует в виде двух спектрально различимых конформеров, константы J_{AB} в них равны 9.2 и 3.6 Гц соответственно. Сигнал ядра углерода метиленовой группы в рассматриваемых соединениях располагается в пределах 36.5–41.5 м. д., что соответствует величине, отмеченной для продуктов алкилирования ацетоуксусного эфира. Напротив, вместо сигнала при 66–67 м. д., характерного для ядра углерода метиновой группы в спектрах продуктов алкили-

рования ацетилацетона [9], наблюдаются два сигнала в интервалах 110–115 и 186–191 м. д. соответственно. В спектрах ЯМР ^1H соединений **2в–4в** наблюдается сигнал при 8.05–8.20 м. д. В спектре соединения **1в** он смещается до 7.6 м. д. Приведенные данные показывают, что продукты алкилирования циклогексан-1,3-диона существуют в виде моноенольной формы. Узость сигнала протона гидроксильной группы и местонахождение его в сильном для енолов поле можно объяснить образованием водородной связи между этим протоном и кислородом карбонильной группы, связанной с фурановым кольцом.

Выходы продуктов алкилирования в случае 2-бромацетилфуранов **1a** и **2a** с удаленными от реакционного центра заместителями находятся в пределах 36–46%. Напротив, в случае 3-замещенного 2-бромацетилфурана **3a** выход целевого продукта оказывается равным 81%, т. е. в два раза выше, хотя при алкилировании ацетоуксусного эфира они отличаются мало. В случае 3-бромацетилфуранов **4a** и **6a** наблюдается обратная картина. Выход продукта алкилирования **4в** оказывается равным 29%, а соединения **6в** – 63%, т. е. тенденция, наблюдаемая при алкилировании ацетоуксусного эфира, сохраняется.

Схема 10.



Полученные эфиры 2-ацетил-3-фурил-3-оксобутановой кислоты **16–66** были введены в реакцию с гидразингидратом с целью получения циклических диазинов (схема 10). Реакцию проводили в этаноле при комнатной температуре в течение 12–15 ч. Оказалось, что под действием кислорода воздуха сразу же происходит ароматизация диазина с образованием эфиров 3-метил-6-фурилпиридазин-4-карбоновых кислот **1г**, **2г** и **4г–6г**. В реакции соединения **3б** с гидразингидратом на воздухе образуется сложная смесь продуктов, которую разделить не удалось.

В спектрах ЯМР ^1H синтезированных соединений исчезают сигналы протонов фрагмента COCH_2CH и появляется синглет при 7.6–8.1 м. д., который был отнесен к протону H^5 пиридазинового кольца. В спектрах ЯМР ^{13}C появляются сигналы в интервалах 141–146 (C^3), 128.2–128.7 (C^4), 121–124 (C^5) и 137–140 м. д. (C^6). Поскольку все сигналы ядер углерода фуранового кольца расщеплены от фосфора, идентификация сигналов пиридазинового кольца может быть сделана однозначно. Наблюдаемые величины химических сдвигов находятся в хорошем соответствии с данными, опубликованными для эфиров 3-метилпиридазин-4-карбоновой кислоты и их изомеров [10, 11].

Состав соединения **5г** был подтвержден с помощью масс-спектрометрии высокого разрешения. Определенной зависимости выхода пиридазинов **1г**, **2г**, **4г–6г** от строения фуранового фрагмента не прослеживается. Следует только отметить, что соединение **5г** с 3,4-дизамещенным фурановым фрагментом было выделено с выходом 74%, тогда как в остальных случаях он колебался в пределах 28–53%.

Таким образом, бромирование фосфорилированных ацетилфуранов комплексно-связанным бромом в слабокислых средах протекает по ацетильной группе. Диалкоксифосфорилметильный фрагмент при этом не затрагивается. Полученные бромацетильные соединения гладко алкилируют такие СН-кислоты, как ацетоуксусный эфир и циклогексан-1,3-дион с образованием монозамещенных соединений. Производные ацетоуксусного эфира существуют исключительно в кетонной форме, а производные циклогексан-1,3-диона в виде моноенолов. В реакции с гидразингидратом эфиры 2-ацетил-4-[(диэтоксифосфорилметил)фурил]-4-оксобутановых кислот дают циклические диазины, которые кислородом воздуха сразу же окисляются до эфиров 6-фурилпиридазин-4-карбоновых кислот.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ^1H , ^{13}C , и ^{31}P получали на приборе Bruker AVANCE-400 [400.13 (^1H), 161.97 (^{31}P), 100.16 МГц (^{13}C)]. Масс-спектры (ESI) получали на приборе Bruker MicrOTOF.

Диэтиловый эфир (4-хлорметил-5-метил-2-фурил)малоновой кислоты (7). К смеси 3.9 мл малонового эфира, 4.7 мл абсолютного этанола и 0.78 г магниевой стружки прибавляли небольшой кристаллик иода и нагревали при перемешивании до начала бурной реакции. Температуру реакционной массы поддерживали в пределах 80–85°C, периодически охлаждая ее холодной водой, а после прекращения выделения тепла нагревали при этой же температуре еще 1 ч. Полученную смесь охлаждали до 40–45°C, затем приливали абсолютный диэтиловый эфир до полного растворения выкристаллизовавшегося этоксимагнииевого производного. Образовавшуюся смесь кипятили при перемешивании до полного растворения магния, охлаждали до 10°C и прибавляли по каплям раствор 4.04 г 4-хлорметил-5-метил-2-фурилхлорида в 10 мл абсолютного эфира, поддерживая температуру реакционной массы 10–15°C. Полученный раствор перемешивали еще 2 ч и оставляли на ночь. На следующий день реакционную массу разлагали 20%-ной серной кислотой до полного растворения выпавшего за ночь осадка. Органический слой отделяли, промывали 20 мл воды, 20 мл раствора NaCl и сушили сульфатом натрия. После удаления в вакууме растворителя и избытка малоната, получали 6.09 г (92%) целевого продукта в виде бесцветного очень вязкого масла (соотношение конформеров 1:0.5). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: общие сигналы, 1.24 т (6H, CH_3 -эфир, J_{HH} 7.2 Гц), 2.38 с (3H, CH_3 -фуран), 4.23 к (4H, CH_2O , J_{HH} 7.2 Гц), 4.40 уш. с (1H, CH); основной конформер, 5.00 с (2H, CH_2Cl), 7.05 с (1H, H^3 -фуран); минорный конформер, 5.03 с (2H, CH_2Cl), 7.25 с (1H, H^3 -фуран). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ_{C} , м. д.: основной конформер, 12.11 (CH_3 -фуран), 13.93 (CH_3 -эфир), 36.14 (CH_2Cl), 61.26 (CH), 62.29 (CH_2O), 117.76 (C^3 -фуран), 120.66 (C^4 -фуран), 149.04 (C^2 -фуран), 156.59 (C^5 -фуран), 164.46 ($\text{C}=\text{O}$ -малонат), 176.61 ($\text{C}=\text{O}$ -фуран); минорный конформер, 12.27 (CH_3 -фуран), 13.84 (CH_3 -эфир), 36.14 (CH_2Cl), 61.24 (CH), 62.35 (CH_2O), 117.76 (C^3 -фуран), 120.61 (C^4 -фуран), 149.20 (C^2 -фуран),

156.56 (C^5 -фуран), 164.39 ($\text{C}=\text{O}$ -малонат), 176.67 ($\text{C}=\text{O}$ -фуран).

4-Хлорметил-5-метил-2-ацетилфуран (8).

Фурилмалонат **7** (12.30 г) растворяли в смеси 40 мл ледяной уксусной кислоты, 10 мл воды и 6 мл концентрированной соляной кислоты и нагревали при перемешивании 3 ч при 90°C. Образовавшуюся смесь выливали в 120 мл воды, насыщали хлористым натрием и экстрагировали хлороформом (3×20 мл). Экстракт промывали водой, раствором NaCl и сушили сульфатом натрия. Перегонкой в вакууме выделяли 3.36 г (50%) соединения **8** с т. кип. 107–108°C (1 мм рт. ст.). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 2.37 с (3H, CH_3 -фуран), 2.38 с (3H, CH_3 -кетон), 4.41 с (2H, CH_2Cl), 7.12 с (1H, H^3 -фуран). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ_{C} , м. д.: 12.13 (CH_3 -фуран), 25.67 (CH_3 -кетон), 36.51 (CH_2Cl), 119.20 (C^3 -фуран), 119.68 (C^4 -фуран), 150.72 (C^2 -фуран), 155.47 (C^5 -фуран), 195.95 ($\text{C}=\text{O}$).

4-Иодметил-5-метил-2-ацетилфуран (9).

К раствору 4.00 г дигидрата иодистого натрия в 25 мл ацетона прибавляли 1.92 г хлорметилфурана **8**. Выделение осадка хлористого натрия начиналось сразу после смешения реагентов. Реакционную смесь оставляли на 12 ч при комнатной температуре в темноте, затем выливали в 100 мл 10%-ного раствора сульфита натрия, встряхивали и экстрагировали хлороформом (3×20 мл). Экстракт промывали 20 мл 10%-ного раствора сульфита натрия, 20 мл воды, 20 мл раствора NaCl, сушили сульфатом натрия в темноте, затем упаривали. Выход 1.30 г (44%), т. пл. 56°C. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 2.29 с (3H, CH_3 -фуран), 2.41 с (3H, CH_3 -кетон), 4.20 с (2H, CH_2I), 7.10 с (1H, H^3 -фуран). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ_{C} , м. д.: –6.93 (CH_2I), 12.35 (CH_3 -фуран), 25.73 (CH_3 -кетон), 119.37 (C^3 -фуран), 121.105 (C^4 -фуран), 150.43 (C^2 -фуран), 154.63 (C^5 -фуран), 186.00 ($\text{C}=\text{O}$).

4-(Диэтоксифосфорилметил)-5-метил-2-ацетилфуран (2).

а. Реакция Арбузова. Смесь 1.30 г иодида **9** и 2 мл триэтилфосфита нагревали при перемешивании. При 120°C начиналась отгонка иодистого этила. Температуру реакционной массы постепенно поднимали до 160°C, при этом выделение иодистого этила завершалось. Время реакции составляло около 5 мин. Перегонкой реакционной массы получали 0.45 г (33%) фосфоната **2** с т. кип. 165°C при 1 мм рт. ст. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ ,

м. д.: 1.25 т (6H, CH₃-фосфонат, J_{HH} 7.2 Гц), 2.31 д (3H, CH₃-фуран, J_{PH} 3.2 Гц), 2.37 с (3H, CH₃-кетон), 2.84 д (2H, CH₂P, J_{PH} 20.4 Гц), 4.04 д. к (4H, CH₂O, J_{PH} 15.2, J_{HH} 7.2 Гц), 7.10 с (1H, H³-фуран). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ_{C} , м. д.: 12.11 д (CH₃-фуран, $^4J_{\text{PC}}$ 1.5 Гц), 16.41 д (CH₃-фосфонат, $^3J_{\text{PC}}$ 5.9 Гц), 23.17 д (CH₂P, $^1J_{\text{PC}}$ 143.5 Гц), 25.61 (CH₃-кетон), 62.60 д (CH₂O, $^2J_{\text{PC}}$ 6.7 Гц), 112.81 д (C⁴-фуран, $^2J_{\text{PC}}$ 9.3 Гц), 120.67 (C³-фуран), 150.42 (C²-фуран), 155.10 д (C⁵-фуран, $^3J_{\text{PC}}$ 10.2 Гц), 185.91 (C=O). Спектр ЯМР ³¹P (CDCl₃): δ_{P} 25.63 м. д.

б. Реакция Михаэлиса–Беккера. К раствору диэтилфосфористого натрия, приготовленному из 0.5 г натрия и 3.5 мл диэтилфосфита в 20 мл бензола прибавляли в один прием раствор 3.36 г хлорида **8** в 5 мл бензола. Реакционную массу кипятили при перемешивании 10 ч, затем охлаждали до комнатной температуры и промывали 10 мл воды. Водный слой промывали 10 мл бензола, объединенные органические фазы промывали 15 мл раствора NaCl и сушили сульфатом натрия. Перегонкой в вакууме получали 2.52 г (47%) фосфоната **2** с т. кип. 165°C при 1 мм рт. ст. Спектры ЯМР идентичны приведенным выше.

Диэтиловый эфир (4-хлорметил-3-фуроил) малоновой кислоты (10). К смеси 2.6 мл малонового эфира и 3 мл абсолютного этанола прибавляли 0.52 г магниевой стружки и небольшой кристаллик иода. Полученную смесь нагревали до начала бурной реакции, а затем внешним охлаждением поддерживали температуру в пределах 80–85°C. После прекращения выделения тепла реакционную массу кипятили 1 ч, охлаждали до 40–45°C и прибавляли абсолютный эфир до полного растворения выкристаллизовавшегося этоксимагниевого производного малонового эфира. Образовавшийся раствор кипятили 3–4 ч до полного растворения магния, охлаждали до 10°C и при этой температуре прибавляли по каплям при перемешивании раствор 2.55 г 4-хлорметил-3-фуроилхлорида в 5 мл абсолютного эфира. Образовавшуюся смесь перемешивали при комнатной температуре 1 ч и оставляли на ночь. На следующий день реакционную массу разлагали 20%-ной серной кислотой до полного растворения выпавшего за ночь осадка. Органический слой отделяли, промывали водой, раствором NaCl и сушили сульфатом натрия. Отгоняли под вакуумом растворители и избыточный

малонат, в остатке получали 3.88 г (90%) целевого продукта в виде слабо окрашенного сиропообразного вещества. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ , м. д.: 1.28 т (6H, CH₃-эфир, J_{HH} 7.2 Гц), 4.28 к (4H, CH₂O-эфир, J_{HH} 7.2 Гц), 4.74 д (2H, CH₂Cl, $^4J_{\text{HH}}$ 1.2 Гц), 4.90 с (1H, CH), 7.56 д. т (1H, H⁵-фуран, $^4J_{\text{HH}}$ 1.2, 1.6 Гц), 8.06 д (1H, H²-фуран, $^4J_{\text{HH}}$ 1.6 Гц). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ_{C} , м. д.: 13.93 (CH₃-эфир), 36.36 (CH₂Cl), 62.62 (CH₂O-эфир), 63.82 (CH), 123.14 (C⁴-фуран), 124.15 (C³-фуран), 143.69 (C⁵-фуран), 149.75 (C²-фуран), 164.20 (C=O-малонат), 183.23 (C=O-кетон).

4-Хлорметил-3-ацетилфуран (11). Смесь 3.88 г ацилмалоната **10**, 15 мл ледяной уксусной кислоты, 2 мл воды и 2 мл концентрированной соляной кислоты перемешивали 4 ч при 80°C. После этого реакционную массу разбавляли 50 мл воды, насыщали раствор хлористым натрием и экстрагировали хлороформом (3×15 мл). Экстракт промывали 20 мл воды, 10 мл раствора NaCl и сушили сульфатом натрия. Перегонкой в вакууме выделяли 1.15 г (57%) целевого продукта **11**, т. кип. 95°C при 1 мм рт. ст., т. пл. 45°C. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ , м. д.: 2.42 с (3H, CH₃), 4.73 уш. с (2H, CH₂Cl), 7.51 уш. с (1H, H⁵-фуран), 8.01 д (1H, H²-фуран, $^4J_{\text{HH}}$ 1.6 Гц). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ_{C} , м. д.: 28.04 (CH₃), 36.73 (CH₂Cl), 122.59 (C⁴-фуран), 125.41 (C³-фуран), 143.47 (C⁵-фуран), 149.49 (C²-фуран), 192.87 (C=O).

4-Иодметил-3-ацетилфуран (12). К раствору 5 г дигидрата иодистого натрия в 25 мл ацетона прибавляли при комнатной температуре 2.14 г хлорида **11**. Образовавшуюся смесь выдерживали сутки при комнатной температуре в темноте, затем выливали в 100 мл воды и добавляли 5 г сульфита натрия и 30 мл хлороформа. Полученную смесь встряхивали до обесцвечивания. Отделяли органический слой, водный слой экстрагировали хлороформом (2×15 мл). Объединенные вытяжки промывали водой, раствором NaCl и сушили хлористым кальцием в темноте. Раствор упаривали, остаток кристаллизовался. Выход 3.13 г (93%), т. пл. 54°C. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ , м. д.: 2.43 с (3H, CH₃), 4.50 уш. с (2H, CH₂I), 7.52 уш. с (1H, H⁵-фуран), 8.01 д (1H, H²-фуран, $^4J_{\text{HH}}$ 1.6 Гц). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ_{C} , м. д.: –7.16 (CH₂I), 28.33 (CH₃), 123.80 (C⁴-фуран), 124.79 (C³-фуран), 143.58 (C⁵-фуран), 149.66 (C²-фуран), 192.35 (C=O).

4-(Диэтоксифосфорилметил)-3-ацетилфуран

5. Смесь 3.13 г иодида **12** и 5 мл триэтилфосфита нагревали при перемешивании. При 115°C началась отгонка иодистого метила, которая завершалась при 150°C. Время реакции составляло 10 мин. Перегонкой в вакууме получали 2.23 г (68%) фосфоната **5** в виде бесцветного масла, т. кип. 145°C при 1 мм рт. ст. Спектр ЯМР ^1H (ацетон- d_6), δ , м. д.: 1.23 т (6H, CH_3 -фосфонат, J_{HH} 7.2 Гц), 2.43 с (3H, CH_3 -кетон), 3.37 д (2H, CH_2P , J_{PH} 20.8 Гц), 4.03 д. к (4H, CH_2O , J_{PH} 15.2, J_{HH} 7.2 Гц), 7.62 уш. с (1H, H^5 -фуран), 8.34 уш. с (1H, H^2 -фуран). Спектр ЯМР ^{13}C (ацетон- d_6), δ_{C} , м. д.: 15.81 д (CH_3 -фосфонат, $^3J_{\text{PC}}$ 5.9 Гц), 20.28 д (CH_2P , $^1J_{\text{PC}}$ 140.6 Гц), 27.74 (CH_3 -кетон), 61.43 д (CH_2O , $^2J_{\text{PC}}$ 6.3 Гц), 115.09 д (C^4 -фуран, $^2J_{\text{PC}}$ 9.1 Гц), 125.75 д (C^3 -фуран, $^3J_{\text{PC}}$ 5.9 Гц), 143.31 д (C^2 -фуран, $^3J_{\text{PC}}$ 7.8 Гц), 150.04 (C^5 -фуран), 193.24 ($\text{C}=\text{O}$). Спектр ЯМР ^{31}P (ацетон- d_6), δ_{P} : 25.84 м. д.

Бромирование (диэтоксифосфорилметил)-ацетилфуранов. К раствору 10 ммоль (диэтоксифосфорил)ацетилфурана **1–6** в смеси 30 мл хлороформа, 4 мл уксусной кислоты и 3 каплей 33%-ного раствора бромистого водорода в уксусной кислоте прибавляли по каплям при перемешивании раствор диоксандибромида, приготовленный растворением 10.8 ммоль брома в смеси 2 мл диоксана и 10 мл хлороформа. Прибавление вели с такой скоростью, чтобы цвет раствора был слабо-оранжевым, а температура реакционной смеси оставалась в пределах 20–22°C. После окончания прибавления бромлирующего агента реакционную смесь перемешивали при этой же температуре 2–3 ч, промывали ледяной водой (2×15 мл), 15 мл насыщенного раствора бикарбоната натрия, 15 мл раствора NaCl и сушили сульфатом натрия. После удаления растворителя остаток выдерживали в вакууме (1 мм рт. ст.) 1 ч при комнатной температуре.

5-(Диэтоксифосфорилметил)-2-бромацетилфуран (1a). Выход 94%, светло-коричневое масло. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 1.26 т (6H, CH_3 -фосфонат, J_{HH} 7.2 Гц), 3.29 д (2H, CH_2P , J_{PH} 21.6 Гц), 4.07 д. к (4H, CH_2O , J_{PH} 14.8, J_{HH} 7.2 Гц), 4.24 с (2H, CH_2Br), 6.45 д. д (1H, H^4 -фуран, J_{HH} 3.2, J_{PH} 3.2 Гц), 7.25 д (1H, H^3 -фуран, J_{HH} 3.2 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ_{C} , м. д.: 16.36 д (CH_3 -фосфонат, $^3J_{\text{PC}}$ 5.9 Гц), 27.25 д (CH_2P , $^1J_{\text{PC}}$ 141.5 Гц), 29.83 (CH_2Br), 62.65 д (CH_2O , $^2J_{\text{PC}}$

6.6 Гц), 111.69 д (C^4 -фуран, $^3J_{\text{PC}}$ 6.4 Гц), 120.82 д (C^3 -фуран, $^4J_{\text{PC}}$ 3.2 Гц), 149.56 д (C^2 -фуран, $^4J_{\text{PC}}$ 3.0 Гц), 152.42 д (C^5 -фуран, $^2J_{\text{PC}}$ 8.5 Гц), 193.24 ($\text{C}=\text{O}$). Спектр ЯМР ^{31}P (CDCl_3), δ_{P} : 20.95 м. д.

4-(Диэтоксифосфорилметил)-5-метил-2-бромацетилфуран (2a). Выход 89%, светло-коричневое масло. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 1.24–1.34 м (6H, CH_3 -фосфонат), 2.38 д (3H, CH_3 , J_{PH} 2.8 Гц), 2.88 д (2H, CH_2P , J_{PH} 20.4 Гц), 4.04–4.12 м (4H, CH_2O), 4.24 с (2H, CH_2Br), 7.28 уш. с (1H, H^3 -фуран). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ_{C} , м. д.: 12.34 д (CH_3 -фуран, $^4J_{\text{PC}}$ 1.3 Гц), 16.46 д (CH_3 -фосфонат, $^3J_{\text{PC}}$ 5.8 Гц), 23.22 д (CH_2P , $^1J_{\text{PC}}$ 143.6 Гц), 29.72 (CH_2Br), 62.31 д (CH_2O , $^2J_{\text{PC}}$ 6.6 Гц), 113.77 д (C^4 -фуран, $^2J_{\text{PC}}$ 9.3 Гц), 120.37 д (C^3 -фуран, $^3J_{\text{PC}}$ 2.8 Гц), 147.94 (C^2 -фуран), 156.46 д (C^5 -фуран, $^3J_{\text{PC}}$ 10.3 Гц), 179.54 ($\text{C}=\text{O}$). Спектр ЯМР ^{31}P (CDCl_3), δ_{P} : 25.31 м. д.

3-(Диэтоксифосфорилметил)-2-бромацетилфуран (3a). Выход 87%, желто-коричневое масло. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 1.18 т (6H, CH_3 -фосфонат, J_{HH} 7.2 Гц), 3.46 д (2H, CH_2P , J_{PH} 22.0 Гц), 3.99 д. к (4H, CH_2O , J_{PH} 15.2, J_{HH} 7.2 Гц), 4.27 с (2H, CH_2Br), 6.63 уш. с (1H, H^4 -фуран), 7.45 уш. с (1H, H^5 -фуран). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ_{C} , м. д.: 16.29 д (CH_3 -фосфонат, $^3J_{\text{PC}}$ 6.1 Гц), 23.57 д (CH_2P , $^1J_{\text{PC}}$ 138.5 Гц), 31.06 (CH_2Br), 62.23 д (CH_2O , $^2J_{\text{PC}}$ 6.4 Гц), 115.88 д (C^4 -фуран, $^3J_{\text{PC}}$ 3.3 Гц), 127.27 д (C^3 -фуран, $^2J_{\text{PC}}$ 9.9 Гц), 145.55 д (C^5 -фуран, $^4J_{\text{PC}}$ 2.3 Гц), 146.27 д (C^2 -фуран, $^3J_{\text{PC}}$ 10.1 Гц), 181.79 д ($\text{C}=\text{O}$, $^4J_{\text{PC}}$ 2.2 Гц). Спектр ЯМР ^{31}P (CDCl_3), δ_{P} : 24.26 м. д.

2-(Диэтоксифосфорилметил)-3-бромацетилфуран (4a). Выход 84%, желто-коричневое масло. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 1.23–1.27 м (6H, CH_3 -фосфонат), 3.77 д (2H, CH_2P , J_{PH} 22.0 Гц), 4.07 д. к (4H, CH_2O , J_{PH} 14.4, J_{HH} 7.2 Гц), 4.54 с (2H, CH_2Br), 7.10 уш. с (1H, H^4 -фуран), 7.63 уш. с (1H, H^5 -фуран). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ_{C} , м. д.: 15.79 д (CH_3 -фосфонат, $^3J_{\text{PC}}$ 5.9 Гц), 26.37 д (CH_2P , $^1J_{\text{PC}}$ 137.0 Гц), 33.88 (CH_2Br), 61.96 д (CH_2O , $^2J_{\text{PC}}$ 6.6 Гц), 110.67 д (C^4 -фуран, $^4J_{\text{PC}}$ 2.6 Гц), 119.55 д (C^3 -фуран, $^3J_{\text{PC}}$ 7.6 Гц), 142.34 д (C^5 -фуран, $^4J_{\text{PC}}$ 2.4 Гц), 153.77 д (C^2 -фуран, $^2J_{\text{PC}}$ 13.7 Гц), 186.99 ($\text{C}=\text{O}$, $^4J_{\text{PC}}$ 2.3 Гц). Спектр ЯМР ^{31}P (CDCl_3), δ_{P} : 20.55 м. д.

4-(Диэтоксифосфорилметил)-3-бромацетилфуран (5a). Выход 93%, светло-желтое мас-

ло. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 1.25 т (6H, CH_3 -фосфонат, J_{HH} 7.2 Гц), 3.37 д (2H, CH_2P , J_{PH} 20.8 Гц), 4.04 д. к (4H, CH_2O , J_{PH} 15.2 Гц, J_{HH} 7.2 Гц), 4.56 с (2H, CH_2Br), 7.68 уш. д (1H, H^5 -фуран, J_{PH} 3.6 Гц), 8.58 уш. с (1H, H^2 -фуран). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ_{C} , м. д.: 15.83 д (CH_3 -фосфонат, $^3J_{\text{PC}}$ 5.8 Гц), 20.37 д (CH_2P , $^1J_{\text{PC}}$ 140.7 Гц), 33.23 (CH_2Br), 61.60 д (CH_2O , $^2J_{\text{PC}}$ 6.4 Гц), 115.54 д (C^4 -фуран, $^2J_{\text{PC}}$ 9.1 Гц), 122.84 д (C^3 -фуран, $^3J_{\text{PC}}$ 5.8 Гц), 143.68 д (C^5 -фуран, $^3J_{\text{PC}}$ 7.9 Гц), 150.54 (C^2 -фуран), 187.07 ($\text{C}=\text{O}$). Спектр ЯМР ^{31}P (CDCl_3), δ_{P} : 25.39 м. д.

5-(Диэтоксифосфорилметил)-3-бромацетилфуран (6а). Выход 85%, светло-коричневое масло. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 1.25 т (6H, CH_3 -фосфонат, J_{HH} 7.0 Гц), 3.20 д (2H, CH_2P , J_{PH} 20.8 Гц), 4.06 д. к (4H, CH_2O , J_{PH} 15.6, J_{HH} 7.0 Гц), 4.15 с (2H, CH_2Br), 6.59 уш. д (1H, H^4 -фуран, J_{PH} 4.0 Гц), 8.05 уш. с (1H, H^2 -фуран). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ_{C} , м. д.: 16.35 д (CH_3 -фосфонат, $^3J_{\text{PC}}$ 5.9 Гц), 26.56 д (CH_2P , $^1J_{\text{PC}}$ 142.9 Гц), 31.57 (CH_2Br), 62.15 д (CH_2O , $^2J_{\text{PC}}$ 6.6 Гц), 107.18 д (C^4 -фуран, $^3J_{\text{PC}}$ 7.3 Гц), 125.70 д (C^3 -фуран, $^4J_{\text{PC}}$ 2.7 Гц), 147.74 д (C^2 -фуран, $^4J_{\text{PC}}$ 2.3 Гц), 148.63 д (C^5 -фуран, $^2J_{\text{PC}}$ 9.3 Гц), 185.89 ($\text{C}=\text{O}$). Спектр ЯМР ^{31}P (CDCl_3), δ_{P} : 21.76 м. д.

2-(Диэтоксифосфорилметил)-3-дибром-ацетилфуран (13) получали аналогично из 3.26 г (9.6 ммоль) бромацетилфурана **4а**. Выход 2.79 г (69%), красно-коричневое масло. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 1.22 т (6H, CH_3 -фосфонат, J_{HH} 7.2 Гц), 3.73 д (2H, CH_2P , J_{PH} 22.4 Гц), 4.04 д. к (4H, CH_2O , J_{PH} 14.8, J_{HH} 7.2 Гц), 6.26 с (1H, CHBr_2), 6.86 д (1H, H^4 -фуран, J_{HH} 1.6 Гц), 7.37 д. д (1H, H^5 -фуран, J_{HH} 1.6, J_{PH} 1.6 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ_{C} , м. д.: 16.29 д (CH_3 -фосфонат, $^3J_{\text{PC}}$ 6.1 Гц), 27.01 д (CH_2P , $^1J_{\text{PC}}$ 137.4 Гц), 41.52 (CHBr_2), 62.58 д (CH_2O , $^2J_{\text{PC}}$ 6.2 Гц), 110.46 д (C^4 -фуран, $^4J_{\text{PC}}$ 2.3 Гц), 115.98 д (C^3 -фуран, $^3J_{\text{PC}}$ 7.7 Гц), 141.95 д (C^5 -фуран, $^4J_{\text{PC}}$ 2.1 Гц), 156.43 д (C^2 -фуран, $^2J_{\text{PC}}$ 13.7 Гц), 181.76 д ($\text{C}=\text{O}$, $^4J_{\text{PC}}$ 2.3 Гц). Спектр ЯМР ^{31}P (CDCl_3), δ_{P} : 20.54 м. д.

Алкилирование СН-кислот бромацетилфуранами 1а–6а. Растворяли 5.25 мг-экв. свежеприготовленной натриевой фольги в смеси 1 мл абсолютного этанола и 10 мл безводного диоксана. После образования гомогенного раствора прибавляли 5.50 ммоль алкилируемого субстрата

и перемешивали 20 мин, затем прибавляли в один прием 5.00 ммоль бромацетилфурана и нагревали полученную смесь 10 ч при 90°C при интенсивном перемешивании. После завершения реакции отгоняли растворители, остаток растворяли в 30 мл хлороформа, промывали 10 мл воды, 10 мл раствора NaCl и сушили сульфатом натрия. После удаления растворителя остаток выдерживали в вакууме (1 мм рт. ст.) 1 ч при комнатной температуре.

Этиловый эфир 2-ацетил-4-[5-(диэтоксифосфорилметил)фур-2-ил]-4-оксобутановой кислоты (16). Выход 61%, светло-красное масло. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 1.23–1.31 м (9H, CH_3 -эфир, CH_3 -фосфонат), 2.25 с (3H, CH_3 -ацетил), 3.29 д (2H, CH_2P , J_{PH} 20.8 Гц), 3.30 д. д (1H, CH_2 , H_A , J_{AB} 18.0, J_{AH} 3.0 Гц), 3.49 д. д (1H, CH_2 , H_B , J_{AB} 18.0, J_{BH} 8.2 Гц), 4.10 д. к (4H, CH_2O -фосфонат, J_{PH} 14.8, J_{HH} 7.2 Гц), 4.18 к (2H, CH_2O -эфир, J_{HH} 7.2 Гц), 6.43 д. д (1H, H^4 -фуран, J_{PH} 3.2, J_{HH} 3.2 Гц), 7.17 д (1H, H^3 -фуран, J_{HH} 3.2 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ_{C} , м. д.: 14.06 (CH_3 -эфир), 16.33 д (CH_3 -фосфонат, $^3J_{\text{PC}}$ 5.9 Гц), 27.13 д (CH_2P , $^1J_{\text{PC}}$ 141.7 Гц), 30.10 (CH_3 -ацетил), 36.57 (CH_2CO), 53.37 (CH), 61.33 (CH_2O -эфир), 62.62 д (CH_2O -фосфонат, $^2J_{\text{PC}}$ 6.0 Гц), 62.67 д (CH_2O -фосфонат, $^2J_{\text{PC}}$ 6.1 Гц), 111.19 д (C^4 -фуран, $^3J_{\text{PC}}$ 6.4 Гц), 120.80 д (C^3 -фуран, $^4J_{\text{PC}}$ 3.2 Гц), 151.32 д (C^2 -фуран, $^4J_{\text{PC}}$ 2.8 Гц), 151.44 д (C^5 -фуран, $^2J_{\text{PC}}$ 8.4 Гц), 168.68 ($\text{C}=\text{O}$ -эфир), 185.36 ($\text{C}=\text{O}$ -фуран), 202.07 ($\text{C}=\text{O}$ -ацетил). Спектр ЯМР ^{31}P (CDCl_3), δ_{P} : 21.30 м. д.

Этиловый эфир 2-ацетил-4-[5-метил-4-(диэтоксифосфорилметил)фур-2-ил]-4-оксобутановой кислоты (26). Выход 54%, светло-коричневое масло. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 1.23–1.33 м (9H, CH_3 -эфир, CH_3 -фосфонат), 2.23 д (3H, CH_3 , J_{PH} 2.8 Гц), 2.38 с (3H, CH_3 -ацетил), 2.86 д (2H, CH_2P , J_{PH} 20.4 Гц), 3.23 д. д (1H, CH_2 , H_A , J_{AB} 18.2, J_{AH} 5.8 Гц), 3.29 д. д (1H, CH_2 , H_B , J_{AB} 18.0, J_{BH} 8.0 Гц), 4.02–4.12 м (4H, CH_2O -фосфонат), 4.18 к (2H, CH_2O -эфир, J_{HH} 7.2 Гц), 7.16 с (1H, H^3 -фуран). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ_{C} , м. д.: 12.17 д (CH_3 -фуран, $^4J_{\text{PC}}$ 1.5 Гц), 14.01 (CH_3 -эфир), 16.43 д (CH_3 -фосфонат, $^3J_{\text{PC}}$ 5.8 Гц), 23.19 д (CH_2P , $^1J_{\text{PC}}$ 143.4 Гц), 29.66 (CH_3 -ацетил), 36.42 (CH_2CO), 53.41 (CH), 61.71 (CH_2O -эфир), 62.30 д (CH_2O -фосфонат, $^2J_{\text{PC}}$ 6.7 Гц), 62.33 д (CH_2O -фосфонат, $^2J_{\text{PC}}$ 6.6 Гц), 113.09 д (C^4 -фуран, $^2J_{\text{PC}}$ 9.2 Гц), 120.65 д (C^3 -фуран, $^3J_{\text{PC}}$ 2.0 Гц), 149.65 (C^2 -фуран),

155.34 д (C^5 -фуран, $^3J_{PC}$ 10.1 Гц), 168.76 ($C=O$ -эфир), 185.21 ($C=O$ -фуран), 200.65 ($C=O$ -ацетил). Спектр ЯМР ^{31}P ($CDCl_3$), δ_P : 25.51 м. д.

Этиловый эфир 2-ацетил-4-[3-(диэтоксифосфорилметил)фур-2-ил]-4-оксобутановой кислоты (36). Выход 50%, желто-коричневое масло. Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$), δ , м. д.: 1.17–1.22 м (9H, CH_3 -эфир, CH_3 -фосфонат), 2.19 с (3H, CH_3 -ацетил), 3.34 д. д (1H, CH_2 , H_A , J_{AB} 18.6, J_{AH} 6.0 Гц), 3.47 д. д (1H, CH_2 , H_A , J_{AB} 14.8, J_{AP} 20.8 Гц), 3.51 д. д (1H, CH_2 , H_B , J_{AB} 14.8, J_{BP} 20.8 Гц), 3.52 д. д (1H, CH_2 , H_B , J_{AB} 18.6, J_{BH} 8.4 Гц), 3.95–4.06 м (4H, CH_2O -фосфонат), 4.12 к (2H, CH_2O -эфир, J_{HH} 7.0 Гц), 6.71 уш. с (1H, H^3 -фуран), 7.42 уш. с (1H, H^4 -фуран). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$), δ_C , м. д.: 14.01 (CH_3 -эфир), 16.23 д (CH_3 -фосфонат, $^3J_{PC}$ 5.9 Гц), 23.41 д (CH_2P , $^1J_{PC}$ 138.0 Гц), 30.06 (CH_3 -ацетил), 37.47 (CH_2CO), 53.15 (CH), 61.25 (CH_2O -эфир), 62.11 д (CH_2O -фосфонат, $^2J_{PC}$ 6.4 Гц), 62.23 д (CH_2O -фосфонат, $^2J_{PC}$ 6.5 Гц), 115.35 д (C^4 -фуран, $^3J_{PC}$ 3.5 Гц), 124.94 д (C^3 -фуран, $^2J_{PC}$ 9.6 Гц), 144.94 д (C^5 -фуран, $^4J_{PC}$ 2.0 Гц), 147.78 д (C^2 -фуран, $^3J_{PC}$ 10.4 Гц), 167.06 ($C=O$ -эфир), 187.88 д ($C=O$ -фуран, $^4J_{PC}$ 1.9 Гц), 200.62 ($C=O$ -ацетил). Спектр ЯМР ^{31}P ($CDCl_3$), δ_P : 24.80 м. д.

Этиловый эфир 2-ацетил-4-[2-(диэтоксифосфорилметил)фур-3-ил]-4-оксобутановой кислоты (46). Выход 49%, желто-коричневое масло. Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$), δ , м. д.: 1.21–1.26 м (9H, CH_3 -эфир, CH_3 -фосфонат), 2.23 с (3H, CH_3 -ацетил), 3.29 д.д (1H, CH_2 , H_A , J_{AB} 18.8, J_{AH} 4.6 Гц), 3.43 д. д (1H, CH_2 , H_B , J_{AB} 18.8, J_{BH} 8.4 Гц), 3.75 д (2H, CH_2P , J_{PH} 22.4 Гц), 4.00–4.11 м (4H, CH_2O -фосфонат), 4.16 к (2H, CH_2O -эфир, J_{HH} 7.0 Гц), 6.71 уш. с (1H, H^3 -фуран), 7.33 уш. с (1H, H^4 -фуран). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$), δ_C , м. д.: 14.04 (CH_3 -эфир), 16.24 уш. д (CH_3 -фосфонат, $^3J_{PC}$ 5.0 Гц), 26.61 д (CH_2P , $^1J_{PC}$ 138.3 Гц), 30.17 (CH_3 -ацетил), 39.51 (CH_2CO), 53.36 (CH), 61.72 (CH_2O -эфир), 62.43 д (CH_2O -фосфонат, $^2J_{PC}$ 6.3 Гц), 62.60 д (CH_2O -фосфонат, $^2J_{PC}$ 6.2 Гц), 110.03 д (C^4 -фуран, $^4J_{PC}$ 2.2 Гц), 121.26 д (C^3 -фуран, $^3J_{PC}$ 9.6 Гц), 142.92 д (C^5 -фуран, $^4J_{PC}$ 2.6 Гц), 152.10 д (C^2 -фуран, $^2J_{PC}$ 13.7 Гц), 168.26 ($C=O$ -эфир), 192.71 д ($C=O$ -фуран, $^4J_{PC}$ 2.4 Гц), 202.18 ($C=O$ -ацетил). Спектр ЯМР ^{31}P ($CDCl_3$), δ_P : 21.43 м. д.

Этиловый эфир 2-ацетил-4-[4-(диэтоксифосфорилметил)фур-3-ил]-4-оксобутановой кисло-

ты (56). Выход 72%, желтое масло. Спектр ЯМР 1H (ацетон- d_6), δ , м. д.: 1.22–1.30 м (9H, CH_3 -эфир, CH_3 -фосфонат), 2.35 с (3H, CH_3 -ацетил), 3.34 д (2H, CH_2P , J_{PH} 21.2 Гц), 3.38 д. д (1H, CH_2 , H_A , J_{AB} 18.2, J_{AH} 6.4 Гц), 3.47 д. д (1H, CH_2 , H_B , J_{AB} 18.2, J_{BH} 7.4 Гц), 4.02 д. к (4H, CH_2O -фосфонат, J_{PH} 14.8, J_{HH} 7.2 Гц), 4.14–4.19 м (3H, CH_2O -эфир, CH), 7.64 уш. с (1H, H^5 -фуран), 8.57 с (1H, H^2 -фуран). Спектр ЯМР ^{13}C (ацетон- d_6), δ_C , м. д.: 13.46 (CH_3 -эфир), 15.82 уш. д (CH_3 -фосфонат, $^3J_{PC}$ 5.8 Гц), 20.36 д (CH_2P , $^1J_{PC}$ 140.6 Гц), 38.69 (CH_2CO), 53.47 (CH), 61.08 (CH_2O -эфир), 61.48 д (CH_2O -фосфонат, $^2J_{PC}$ 6.4 Гц), 115.10 д (C^4 -фуран, $^2J_{PC}$ 8.9 Гц), 124.83 д (C^3 -фуран, $^3J_{PC}$ 5.8 Гц), 143.37 д (C^5 -фуран, $^3J_{PC}$ 7.7 Гц), 149.97 (C^2 -фуран), 168.76 ($C=O$ -эфир), 193.06 ($C=O$ -фуран), 201.74 ($C=O$ -ацетил). Спектр ЯМР ^{31}P (ацетон- d_6), δ_P : 25.65 м. д.

Этиловый эфир 2-ацетил-4-[5-(диэтоксифосфорилметил)фур-3-ил]-4-оксобутановой кислоты (66). Выход 69%, светло-коричневое масло (соотношение изомеров 1:0.5). Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$), δ , м. д.: общие сигналы, 1.24–1.32 м (9H, CH_3 -эфир, CH_3 -фосфонат), 4.06–4.14 м (4H, CH_2O -фосфонат), 4.16–4.23 м (3H, CH_2O -эфир, CH); основной изомер, 2.26 с (3H, CH_3 -ацетил), 3.22 д (2H, CH_2P , J_{PH} 20.8 Гц), 3.25 д. д (1H, CH_2 , H_A , J_{AB} 18.0, J_{AH} 6.0 Гц), 3.43 д. д (1H, CH_2 , H_B , J_{AB} 18.0, J_{BH} 8.4 Гц), 6.58 с (1H, H^4 -фуран), 8.01 с (1H, H^2 -фуран); минорный изомер, 2.40 с (3H, CH_3 -ацетил), 3.24 д (2H, CH_2P , J_{PH} 20.8 Гц), 3.24 д. д (1H, CH_2 , H_A , J_{AB} 18.0, J_{AH} 6.0 Гц), 3.44 д. д (1H, CH_2 , H_B , J_{AB} 18.0, J_{BH} 8.4 Гц), 6.63 с (1H, H^4 -фуран), 8.04 с (1H, H^2 -фуран). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$), δ_C , м. д.: общие сигналы, 16.37 д (CH_3 -фосфонат, $^3J_{PC}$ 5.9 Гц), 53.44 (CH), 62.50 уш. д (CH_2O -фосфонат, $^2J_{PC}$ 6.5 Гц), 127.90 д (C^3 -фуран, $^4J_{PC}$ 2.7 Гц), 146.89 д (C^2 -фуран, $^4J_{PC}$ 2.2 Гц), 148.29 д (C^5 -фуран, $^2J_{PC}$ 9.4 Гц); основной изомер, 14.07 (CH_3 -эфир), 26.61 д (CH_2P , $^1J_{PC}$ 142.9 Гц), 30.11 (CH_3 -ацетил), 38.36 (CH_2CO), 61.35 (CH_2O -эфир), 106.76 д (C^4 -фуран, $^3J_{PC}$ 7.3 Гц), 167.71 ($C=O$ -эфир), 191.59 ($C=O$ -фуран), 200.64 ($C=O$ -ацетил); минорный изомер, 14.01 (CH_3 -эфир), 26.57 д (CH_2P , $^1J_{PC}$ 143.3 Гц), 30.18 (CH_3 -ацетил), 40.15 (CH_2CO), 61.79 (CH_2O -эфир), 106.54 д (C^4 -фуран, $^3J_{PC}$ 7.2 Гц), 168.70 ($C=O$ -эфир), 186.32 ($C=O$ -фуран), 202.17 ($C=O$ -ацетил). Спектр ЯМР ^{31}P ($CDCl_3$), δ_P : 25.65 м. д.

2-{2-[5-(Диэтоксифосфорилметил)фур-2-ил]-2-оксоэтил}-3-гидроксициклогекс-2-ен-1-он (1в). Выход 46%, светло-коричневое сиропообразное вещество. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 1.24–1.31 м (6H, CH_3 -фосфонат), 2.15 квинтет (2H, C^5H_2 -циклогексил, J_{HH} 6.4 Гц), 2.52 т (2H, C^4H_2 -циклогексил, J_{HH} 6.4 Гц), 2.87 т (2H, C^6H_2 -циклогексил, J_{HH} 6.4 Гц), 3.29 д (2H, CH_2P , J_{PH} 21.2 Гц), 3.39 д (1H, CH_2 , H_A , J_{AB} 12.4 Гц), 3.33 д (1H, CH_2 , H_B , J_{AB} 12.4 Гц), 4.02–4.14 м (4H, CH_2O -фосфонат), 6.26 д. д (1H, H^4 -фуран, J_{HH} 3.2, J_{PH} 3.2 Гц), 7.32 д (1H, H^3 -фуран, J_{HH} 3.2 Гц), 7.64 с (1H, OH). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ_C , м. д.: 16.36 д (CH_3 -фосфонат, $^3J_{\text{PC}}$ 6.0 Гц), 22.26 (C^5 -циклогексил), 26.80 д (CH_2P , $^1J_{\text{PC}}$ 142.5 Гц), 29.78 (C^6 -циклогексил), 32.28 (C^4 -циклогексил), 38.61 (CH_2CO), 62.37 д (CH_2O -фосфонат, $^2J_{\text{PC}}$ 6.6 Гц), 110.21 д (C^4 -фуран, $^3J_{\text{PC}}$ 7.6 Гц), 112.02 (C^2 -циклогексил), 112.05 (C^2 -циклогексил), 120.81 д (C^3 -фуран, $^4J_{\text{PC}}$ 3.2 Гц), 149.60 д (C^2 -фуран, $^4J_{\text{PC}}$ 2.9 Гц), 152.39 д (C^5 -фуран, $^2J_{\text{PC}}$ 8.7 Гц), 179.65 ($\text{C}=\text{O}$ -фуран), 190.99 (C^3 -циклогексил), 193.80 ($\text{C}=\text{O}$ -циклогексил). Спектр ЯМР ^{31}P (CDCl_3), δ_P : 22.74 м. д.

2-{2-[5-Метил-4-(диэтоксифосфорилметил)фур-2-ил]-2-оксоэтил}-3-гидроксициклогекс-2-ен-1-он (2в). Выход 39%, светло-коричневое сиропообразное вещество (соотношение конформеров 1:0.8). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: общие сигналы, 1.23–1.33 м (6H, CH_3 -фосфонат), 1.85–1.93 м и 1.97–2.04 м (2H, C^5H_2 -циклогексил), 2.24–2.34 м и 2.37–2.46 м (3H, CH_2 -циклогексил), 2.48–2.55 м (1H, CH_2 -циклогексил), 2.87 д (2H, CH_2P , J_{PH} 20.8 Гц), 4.02–4.11 м (4H, CH_2O -фосфонат); основной конформер, 2.35 д (3H, CH_3 -фуран, J_{PH} 2.4 Гц), 3.37 д (1H, CH_2 , H_A , J_{AB} 9.2 Гц), 3.47 д (1H, CH_2 , H_B , J_{AB} 9.2 Гц), 7.22 с (1H, H^4 -фуран), 8.19 с (1H, OH); минорный конформер, 2.39 д (3H, CH_3 -фуран, J_{PH} 2.4 Гц), 3.41 д (1H, CH_2 , H_A , J_{AB} 3.6 Гц), 3.48 д (1H, CH_2 , H_B , J_{AB} 3.6 Гц), 7.21 с (1H, H^4 -фуран), 8.06 с (1H, OH). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ_C , м. д.: общие сигналы, 16.43 д (CH_3 -фосфонат, $^3J_{\text{PC}}$ 5.8 Гц), 23.15 д (CH_2P , $^1J_{\text{PC}}$ 143.6 Гц), 62.30 д (CH_2O -фосфонат, $^2J_{\text{PC}}$ 6.7 Гц), 113.52 д (C^4 -фуран, $^2J_{\text{PC}}$ 9.3 Гц), 155.70 д (C^5 -фуран, $^3J_{\text{PC}}$ 10.0 Гц), 179.82 ($\text{C}=\text{O}$ -фуран), 186.70 (C^3 -циклогексил), 191.13 ($\text{C}=\text{O}$ -циклогексил); основной конформер, 12.23 уш. с (CH_3 -фуран), 19.84 (C^5 -циклогексил), 30.90 (C^6 -циклогексил), 32.28 (C^4 -циклогексил),

38.07 (CH_2CO), 115.63 (C^2 -циклогексил), 120.92 д (C^3 -фуран, $^3J_{\text{PC}}$ 2.7 Гц), 148.18 (C^2 -фуран); минорный конформер, 12.43 д (CH_3 -фуран, $^4J_{\text{PC}}$ 1.1 Гц), 20.22 (C^5 -циклогексил), 30.96 (C^6 -циклогексил), 32.97 (C^4 -циклогексил), 36.95 (CH_2 -CO), 114.666 (C^2 -циклогексил), 121.06 д (C^3 -фуран, $^3J_{\text{PC}}$ 3.0 Гц), 148.00 (C^2 -фуран). Спектр ЯМР ^{31}P (CDCl_3), δ_P , м. д.: 25.32, 25.39 (соотношение 1:0.8).

2-{2-[3-(Диэтоксифосфорилметил)фур-2-ил]-2-оксоэтил}-3-гидроксициклогекс-2-ен-1-он (3в). Выход 81%, светло-красное сиропообразное вещество. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 1.26 т (6H, CH_3 -фосфонат, J_{PH} 7.2 Гц), 1.93 уш. квинтет (2H, C^5H_2 -циклогексил, J_{HH} 6.4 Гц), 2.33–2.41 м (2H, CH_2 -циклогексил), 2.43–2.58 м (2H, CH_2 -циклогексил), 3.53 д (2H, CH_2P , J_{PH} 22.4 Гц), 3.51 д (1H, CH_2 , H_A , J_{AB} 14.4 Гц), 3.57 д (1H, CH_2 , H_B , J_{AB} 14.4 Гц), 4.01–4.16 м (4H, CH_2O -фосфонат), 6.72 уш. с (1H, H^4 -фуран), 7.49 уш. с (1H, H^5 -фуран), 8.22 с (1H, OH). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ_C , м. д.: 16.30 д (CH_3 -фосфонат, $^3J_{\text{PC}}$ 5.9 Гц), 16.33 д (CH_3 -фосфонат, $^3J_{\text{PC}}$ 6.2 Гц), 19.75 (C^5 -циклогексил), 23.41 д (CH_2P , $^1J_{\text{PC}}$ 139.0 Гц), 31.03 уш. с (C^6 -циклогексил), 32.79 уш. с (C^4 -циклогексил), 38.75 (CH_2CO), 62.34 д (CH_2O -фосфонат, $^2J_{\text{PC}}$ 6.6 Гц), 112.96 (C^2 -циклогексил), 115.67 д (C^4 -фуран, $^3J_{\text{PC}}$ 3.1 Гц), 126.65 д (C^3 -фуран, $^2J_{\text{PC}}$ 9.8 Гц), 145.53 д (C^5 -фуран, $^4J_{\text{PC}}$ 2.2 Гц), 146.36 д (C^2 -фуран, $^3J_{\text{PC}}$ 10.1 Гц), 182.07 д ($\text{C}=\text{O}$ -фуран, $^4J_{\text{PC}}$ 2.4 Гц), 191.04 (C^3 -циклогексил), 191.32 ($\text{C}=\text{O}$ -циклогексил). Спектр ЯМР ^{31}P (CDCl_3), δ_P : 24.31 м. д.

2-{2-[2-(Диэтоксифосфорилметил)фур-3-ил]-2-оксоэтил}-3-гидроксициклогекс-2-ен-1-он (4в). Выход 29%, светло-коричневое сиропообразное вещество. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 1.23–1.34 м (6H, CH_3 -фосфонат), 1.90 уш. квинтет (2H, C^5H_2 -циклогексил, J_{HH} 6.0 Гц), 2.30–2.35 м (3H, CH_2 -циклогексил), 2.41–2.50 м (1H, CH_2 -циклогексил), 3.37 д (2H, CH_2P , J_{PH} 22.8 Гц), 3.73 д (1H, CH_2 , H_A , J_{AB} 14.2 Гц), 3.77 д (1H, CH_2 , H_B , J_{AB} 14.2 Гц), 4.05–4.14 м (4H, CH_2O -фосфонат), 6.70 д (1H, H^4 -фуран, J_{HH} 2.0 Гц), 7.39 д (1H, H^5 -фуран, J_{HH} 2.0 Гц), 8.19 с (1H, OH). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ_C , м. д.: 16.27 д (CH_3 -фосфонат, $^3J_{\text{PC}}$ 6.0 Гц), 20.29 (C^5 -циклогексил), 27.07 д (CH_2P , $^1J_{\text{PC}}$ 137.7 Гц), 30.90 (C^6 -циклогексил), 32.37 (C^4 -циклогексил), 40.30 (CH_2CO), 41.43 (CH_2CO), 62.56 д (CH_2O -фосфонат, $^2J_{\text{PC}}$ 6.2 Гц), 62.62 д (CH_2O -фос-

фонат, $^2J_{\text{PC}}$ 5.7 Гц), 110.48 д (C^4 -фуран, $^4J_{\text{PC}}$ 2.4 Гц), 110.81 (C^2 -циклогексил), 115.99 д (C^3 -фуран, $^3J_{\text{PC}}$ 7.7 Гц), 141.95 д (C^5 -фуран, $^4J_{\text{PC}}$ 2.1 Гц), 156.49 д (C^2 -фуран, $^2J_{\text{PC}}$ 13.6 Гц), 187.06 д ($\text{C}=\text{O}$ -фуран, $^4J_{\text{PC}}$ 2.0 Гц), 187.39 (C^3 -циклогексил), 191.02 ($\text{C}=\text{O}$ -циклогексил). Спектр ЯМР ^{31}P (CDCl_3), δ_{P} : 20.66 м. д.

2-{2-[5-(Диэтоксифосфорилметил)фур-3-ил]-2-оксоэтил}-3-гидроксициклогекс-2-ен-1-он (6в). Выход 63%, светло-желтое сиропообразное вещество. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 1.23 т (6H, CH_3 -фосфонат, J_{HH} 7.0 Гц), 1.80–2.02 м (2H, C^5H_2 -циклогексил), 2.21–2.36 м (3H, CH_2 -циклогексил), 2.42–2.50 м (1H, CH_2 -циклогексил), 3.13 д (1H, CH_2 , H_A , J_{AB} 4.0 Гц), 3.18 (2H, CH_2P , J_{PH} 20.8 Гц), 3.18 д (1H, CH_2 , H_B , J_{AB} 4.0 Гц), 6.55 д (1H, H^4 -фуран, J_{PH} 3.2 Гц), 8.03 с (1H, H^2 -фуран), 8.13 с (1H, OH). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ_{C} , м. д.: 16.29 д (CH_3 -фосфонат, $^3J_{\text{PC}}$ 5.9 Гц), 20.46 (C^5 -циклогексил), 20.99 (C^5 -циклогексил), 25.69 (C^6 -циклогексил), 26.41 д (CH_2P , $^1J_{\text{PC}}$ 142.9 Гц), 27.12 (C^6 -циклогексил), 32.91 (C^4 -циклогексил), 33.59 (C^4 -циклогексил), 36.54 (CH_2CO), 62.57 д (CH_2O -фосфонат, $^2J_{\text{PC}}$ 6.6 Гц), 106.49 д (C^4 -фуран, $^3J_{\text{PC}}$ 7.2 Гц), 115.60 (C^2 -циклогексил), 125.14 д (C^3 -фуран, $^4J_{\text{PC}}$ 2.7 Гц), 146.80 д (C^2 -фуран, $^4J_{\text{PC}}$ 1.9 Гц), 148.49 д (C^5 -фуран, $^2J_{\text{PC}}$ 8.3 Гц), 185.35 ($\text{C}=\text{O}$ -фуран), 191.44 (C^3 -циклогексил), 191.62 ($\text{C}=\text{O}$ -циклогексил). Спектр ЯМР ^{31}P (CDCl_3), δ_{P} : 21.79 м. д.

Реакция эфиров 2-ацетил-4-[(диэтоксифосфорилметил)фурил]-4-оксобутановых кислот с гидразингидратом. К раствору 5 ммоль 1,4-дикетона в 15 мл этанола прибавляли в один прием 5.2 ммоль гидразингидрата. Полученную смесь перемешивали 15 мин до гомогенизации и оставляли на 12 ч при комнатной температуре. После этого отгоняли этанол, остаток растворяли в 25 мл хлористого метилена, промывали водой (2×10 мл), 10 мл раствора NaCl и сушили сульфатом натрия. Отгоняли хлористый метилен, остаток выдерживали в вакууме (1 мм рт. ст.) 1 ч при комнатной температуре.

Этиловый эфир 3-метил-6-[5-(диэтоксифосфорилметил)фур-2-ил]пиридазин-4-карбоновой кислоты (1г). Выход 53%, светло-желтое стеклообразное вещество. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 1.24–1.32 м (9H, CH_3 -эфир, CH_3 -фосфонат), 2.25 с (3H, CH_3), 3.28 д (2H, CH_2P , J_{PH}

20.8 Гц), 4.04 д. к (4H, CH_2O -фосфонат, J_{HH} 7.2, J_{PH} 14.4 Гц), 4.18 к (2H, CH_2O -эфир, J_{HH} 7.2 Гц), 6.36 д. д (1H, H^4 -фуран, J_{HH} 3.2, J_{PH} 3.2 Гц), 7.29 д (1H, H^3 -фуран, J_{HH} 3.2 Гц), 8.09 с (1H, H^5 -пиридазин). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ_{C} , м. д.: 14.53 (CH_3 -эфир), 16.35 д (CH_3 -фосфонат, $^3J_{\text{PC}}$ 5.8 Гц), 16.38 д (CH_3 -фосфонат, $^3J_{\text{PC}}$ 5.7 Гц), 17.61 (CH_3), 27.07 д (CH_2P , $^1J_{\text{PC}}$ 142.8 Гц), 59.69 (CH_2O -эфир), 62.52 д (CH_2O -фосфонат, $^3J_{\text{PC}}$ 6.5 Гц), 62.54 д (CH_2O -фосфонат, $^3J_{\text{PC}}$ 6.8 Гц), 110.28 д (C^4 -фуран, $^3J_{\text{PC}}$ 6.3 Гц), 111.85 д (C^3 -фуран, $^4J_{\text{PC}}$ 3.3 Гц), 121.41 (C^5 -пиридазин), 128.75 (C^4 -пиридазин), 137.21 (C^6 -пиридазин), 146.51 (C^3 -пиридазин), 148.48 д (C^5 -фуран, $^2J_{\text{PC}}$ 9.4 Гц), 150.06 д (C^2 -фуран, $^4J_{\text{PC}}$ 3.5 Гц), 165.02 ($\text{C}=\text{O}$). Спектр ЯМР ^{31}P (CDCl_3), δ_{P} : 22.41 м. д.

Этиловый эфир 3-метил-6-[4-(диэтоксифосфорилметил)-5-метилфур-2-ил]пиридазин-4-карбоновой кислоты (2г). Выход 44%, светло-коричневое стеклообразное вещество. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 1.23–1.33 м (9H, CH_3 -эфир, CH_3 -фосфонат), 2.24 с (3H, CH_3), 2.29 д (3H, CH_3 -фуран, J_{PH} 3.3 Гц), 2.90 д (2H, CH_2P , J_{PH} 20.4 Гц), 4.06 д. к (4H, CH_2O -фосфонат, J_{HH} 7.2, J_{PH} 15.2 Гц), 4.16 к (2H, CH_2O -эфир, J_{HH} 7.0 Гц), 7.23 с (1H, H^3 -фуран), 8.05 с (1H, H^5 -пиридазин). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ_{C} , м. д.: 11.84 д (CH_3 -фуран, $^4J_{\text{PC}}$ 2.0 Гц), 14.55 (CH_3 -эфир), 16.43 д (CH_3 -фосфонат, $^3J_{\text{PC}}$ 5.9 Гц), 17.60 (CH_3), 23.30 д (CH_2P , $^1J_{\text{PC}}$ 143.1 Гц), 59.64 (CH_2O -эфир), 62.11 д (CH_2O -фосфонат, $^3J_{\text{PC}}$ 6.7 Гц), 111.42 д (C^4 -фуран, $^2J_{\text{PC}}$ 9.6 Гц), 113.96 с (C^3 -фуран), 124.17 (C^5 -пиридазин), 124.20 (C^5 -пиридазин), 128.29 (C^4 -пиридазин), 128.49 (C^4 -пиридазин), 137.36 (C^6 -пиридазин), 146.49 (C^3 -пиридазин), 148.34 (C^2 -фуран), 151.49 д (C^5 -фуран, $^3J_{\text{PC}}$ 11.2 Гц), 165.14 ($\text{C}=\text{O}$), 165.20 ($\text{C}=\text{O}$). Спектр ЯМР ^{31}P (CDCl_3), δ_{P} : 26.34 м. д.

Этиловый эфир 3-метил-6-[2-(диэтоксифосфорилметил)фур-3-ил]пиридазин-4-карбоновой кислоты (4г). Выход 33%, светло-коричневое стеклообразное вещество. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 1.18–1.32 м (9H, CH_3 -эфир, CH_3 -фосфонат), 2.24 с (3H, CH_3), 3.96 д (2H, CH_2P , J_{PH} 21.2 Гц), 4.02–4.12 м (4H, CH_2O -фосфонат), 4.15 к (CH_2O -эфир, J_{HH} 7.2 Гц), 6.80 уш. с (1H, H^4 -фуран), 7.49 уш. с (1H, H^5 -фуран), 7.97 с (1H, H^5 -пиридазин). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ_{C} , м. д.:

14.50 (CH₃-эфир), 16.27 д (CH₃-фосфонат, ³J_{PC} 6.1 Гц), 16.31 д (CH₃-фосфонат, ³J_{PC} 5.9 Гц), 17.54 (CH₃), 26.62 д (CH₂P, ¹J_{PC} 139.8 Гц), 59.59 (CH₂O-эфир), 62.28 д (CH₂O-фосфонат, ³J_{PC} 6.4 Гц), 109.83 д (C⁴-фуран, ⁴J_{PC} 2.9 Гц), 119.67 д (C³-фуран, ³J_{PC} 9.5 Гц), 124.06 (C⁵-пиридазин), 128.51 (C⁴-пиридазин), 140.32 (C⁶-пиридазин), 141.96 (C³-пиридазин), 142.62 д (C⁵-фуран, ⁴J_{PC} 2.9 Гц), 146.33 д (C²-фуран, ²J_{PC} 13.9 Гц), 167.39 (C=O). Спектр ЯМР ³¹P (CDCl₃), δ_P: 22.73 м. д.

Этиловый эфир 3-метил-6-[4-(диэтоксифосфорилметил)фур-3-ил]пиридазин-4-карбоновой кислоты (5г). Выход 74%, желтоватые кристаллы, т. пл. 102–103°C. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м. д.: 1.17–1.28 м (9H, CH₃-эфир, CH₃-фосфонат), 2.23 с (3H, CH₃), 3.44 д (2H, CH₂P, J_{PH} 20.4 Гц), 4.04 д. к (4H, CH₂O-фосфонат, J_{HH} 7.2, J_{PH} 14.8 Гц), 4.16 к (CH₂O-эфир, J_{HH} 7.2 Гц), 7.45 д (1H, H⁵-фуран, J_{HH} 2.0 Гц), 7.63 с (1H, H⁵-пиридазин), 8.16 уш. с (1H, H⁵-фуран). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ_C, м. д.: 14.54 (CH₃-эфир), 16.31 д (CH₃-фосфонат, ³J_{PC} 6.2 Гц), 17.54 (CH₃), 21.87 д (CH₂P, ¹J_{PC} 140.9 Гц), 59.57 (CH₂O-эфир), 62.00 д (CH₂O-фосфонат, ³J_{PC} 6.5 Гц), 113.71 д (C⁴-фуран, ²J_{PC} 9.2 Гц), 123.04 д (C³-фуран, ³J_{PC} 6.6 Гц), 124.75 (C⁵-пиридазин), 128.28 (C⁴-пиридазин), 141.07 (C⁶-пиридазин), 142.86 д (C⁵-фуран, ³J_{PC} 7.6 Гц), 142.99 (C³-пиридазин), 146.45 (C²-фуран), 167.56 (C=O). Спектр ЯМР ³¹P (CDCl₃), δ_P: 27.43 м. д. Масс-спектр (ESI), m/z: 405.1183 [M + Na]⁺ (вычислено для C₁₇H₂₃N₂O₆P: 405.1186).

Этиловый эфир 3-метил-6-[5-(диэтоксифосфорилметил)фур-3-ил]пиридазин-4-карбоновой кислоты (6г). Выход 28%, светло-коричневое стеклообразное вещество. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м. д.: 1.25–1.32 м (9H, CH₃-эфир, CH₃-фосфонат), 2.26 с (3H, CH₃), 3.23 д (2H, CH₂P, J_{PH} 21.2 Гц), 4.06–4.15 м (4H, CH₂O-фосфонат), 4.19 к (CH₂O-эфир, J_{HH} 7.2 Гц), 6.58 д (1H, H⁴-фуран, J_{PH} 3.2 Гц), 7.61 с (1H, H⁵-пиридазин), 7.90 с (1H, H⁵-фуран). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ_C, м. д.: 14.12 (CH₃-эфир), 14.20 (CH₃-эфир), 16.39 д (CH₃-фосфонат, ³J_{PC} 5.9 Гц), 17.70 (CH₃), 26.76 д (CH₂P, ¹J_{PC} 142.7 Гц), 59.36 (CH₂O-эфир), 62.45 д (CH₂O-фосфонат, ³J_{PC} 6.5 Гц), 62.54 д (CH₂O-фосфонат, ³J_{PC} 6.9 Гц), 106.19 д (C⁴-фуран, ³J_{PC} 7.7 Гц), 123.16 (C⁵-пиридазин), 125.97 д (C³-фу-

ран, ⁴J_{PC} 3.0 Гц), 128.50 (C⁴-пиридазин), 140.23 (C⁶-пиридазин), 141.18 д (C²-фуран, ⁴J_{PC} 2.9 Гц), 146.57 (C³-пиридазин), 147.22 д (C⁵-фуран, ²J_{PC} 9.7 Гц), 167.55 (C=O). Спектр ЯМР ³¹P (CDCl₃), δ_P: 22.64 м. д.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 19-08-01232) в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации № 785.00.X6019 с использованием оборудования Инжинирингового центра Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bennet G.A., Mullen G.B., Mitchell J.T., Jones W.A., Allen S.D. // Eur. J. Med. Chem. 1989. Vol. 24. N 6. P. 579. doi 10.1016/0223-5234(89)90024-X
2. Amador A.G., Sherbrook E.M., Yoon T.P. // J. Am. Chem. Soc. 2016. Vol. 138. N 14. P. 4722. doi 10.1021/Jacs.6b01728
3. Aljahdali A.Z., Freedman S.A., Li Miaosheng, O'Doherty G.A. // Tetrahedron. 2018. Vol. 74. N 50. P. 7121. doi 10.1016/J.tet.2018.10.036
4. Hulleatt P.B., Khoo M.L., Chua Y.Y., Tan T.W., Liew R.S., Balogh B., Deme R., Matyus P., Chai C.L.L. // J. Med. Chem. 2015. Vol. 58. N 3. P. 1400. doi 10.1021/Jm501722s
5. Sherwood A.M., Williamson S.E., Johnson S.N., Yilmaz A., Day V.W., Prinszano T.E. // J. Org. Chem. 2018. Vol. 83. N 2. P. 980. doi 10.1021/acs.Joc.7b02324
6. Певзнер Л.М. // ЖОХ. 2009. Т. 79. Вып. 3. С. 372; Pevzner L.M. // Russ. J. Gen. Chem. 2009. Vol. 79. N 3. P. 362. doi 10.1134/S1070363209030050
7. Певзнер Л.М., Игнатъев В.М., Ионин Б.И. // ЖОХ. 1996. Т. 66. Вып. 5. С. 763; Pevzner L.M., Ignat'ev V.M., Ionin B.I. // Zh. Obshch. Khim. 1996. Vol. 66. N 5. P. 763.
8. Певзнер Л.М. // ЖОХ. 2013. Т. 83. Вып. 9. С. 1465; Pevzner L.M. // Russ. J. Gen. Chem. 2013. Vol. 83. N 9. P. 1687. doi 10.1134/S1070363213090107

9. Певзнер Л.М., Поняев А.И. // ЖОХ. 2020. Т. 90. Вып. 8. С. 1247; Pevzner L.M., Ponyaev A.I. // Russ. J. Gen. Chem. 2020. Vol. 90. N 8. P. 1453. doi 10.1134/S1070363220080125
10. Heinich G., Lotsch G. // Tetrahedron. 1985. Vol. 41. N 7. P. 1199. doi 10.1016/S0040-4020(01)96521-4
11. Vors J-P. // J. Heterocycl. Chem. 1991. Vol. 28. N 4. P. 1043. doi 10.1002/J.het.5570280435

Synthesis of Phosphonomethylated Bromoacethylfurans and Their Reactions with 1,3-Dicarbonyl Compounds

L. M. Pevzner* and A. I. Ponyaev

St. Petersburg State Institute of Technology (Technical University), St. Petersburg, 190013 Russia

**e-mail: pevzner_lm@list.ru*

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

Bromination of (diethoxyphosphorylmethyl)acetylfurans with dioxane dibromide in a mixture of chloroform and acetic acid in the presence of trace amounts of hydrogen bromide at room temperature proceeds selectively at the methyl group of the ketone without affecting the phosphonate group. The obtained bromoacetyl derivatives were used for alkylation of acetoacetic ester and cyclohexane-1,3-dione. The reaction of 1,4-diketone, obtained from acetoacetic ester, with hydrazine hydrate in alcohol at room temperature leads to the formation of furylpyrazines due to the aromatization of intermediate azines under the action of atmospheric oxygen.

Keywords: acetylfurans, bromination, 1,3-dicarbonyl compounds, alkylation, keto-enol tautomerism, pyrazines

N'-СУЛЬФОНИЛ- И N'-АЦИЛГИДРАЗОНЫ α - И β -ДИФЕНИЛФОСФОРИЛАЛКАНОНОВ: СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ

© 2021 г. А. Б. Урюпин^a, Г. В. Бодрин^a, И. Б. Горюнова^a, Е. И. Горюнов^a, В. Н. Хрусталева^{b,c},
Н. А. Быстрова^a, В. К. Брель^a, К. А. Кочетков^{a,d,*}

^a Институт элементоорганических соединений имени А. Н. Несмеянова Российской академии наук,
ул. Вавилова 28, Москва, 119991 Россия

^b Российский университет дружбы народов, Москва, 117198 Россия

^c Институт органической химии имени Н. Д. Зелинского Российской академии наук, Москва 119991 Россия

^d Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева, Москва, 125047 Россия

*e-mail: const@ineos.ac.ru

Поступило в Редакцию 18 февраля 2021 г.

После доработки 18 февраля 2021 г.

Принято к печати 25 февраля 2021 г.

Взаимодействие насыщенных ациклических α - и β -(дифенилфосфорил)алканонов с сульфонил- и ацилгидразами приводит к соответствующим гидрозам с выходами до 90%. Строение полученных соединений установлено по данным рентгеноструктурного анализа и спектроскопии ЯМР.

Ключевые слова: (диарилфосфорил)алканоны, сульфонил(ацил)гидразины, гидрозамы, строение

DOI: 10.31857/S0044460X21040119

N-Ацил- [1–4] и N-сульфонилгидразоны (диалкоксифосфорил)алканонов [5, 6] широко используются в препаративной органической и элементоорганической химии в качестве прекурсоров в синтезе разнообразных азотистых гетероциклов (производных 4,5-дигидропиразола, пиразолидина, пиразола, 1,2,3-тиадиазола [1, 4–6]) и P,P-диалкоксипроизводных аминоксифосфорильных соединений [2, 3] – двух классов веществ, обладающих ярко выраженной биологической активностью [7, 8]. С этой целью могут быть с успехом применены и N-ацилгидразоны (дифенилфосфорил)алканонов [1–3], с достаточно высокой вероятностью также проявляющие физиологическую активность. Ранее перспективность поиска эффективных фармакологически активных соединений путем сочетания в их молекулах дифенилфосфорильного и гидразинового фрагментов была подтверждена на примере создания лекарственного препарата фос-

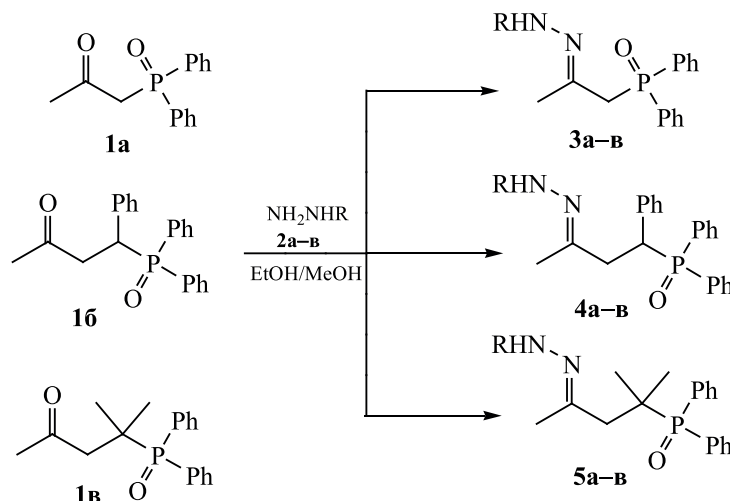
феназид – гидрозида (дифенилфосфорил)уксусной кислоты [9–11].

Как N-ацилгидразоны кетонов [12], так и (дифенилфосфорил)алканоны [13–16] обладают высокой комплексообразующей способностью по отношению к *f*- и *d*-элементам, в связи с чем N-ацилгидразоны соответствующих фосфорилкетон со структурными фрагментами C(O)NHN и P(O) могут представлять собой оригинальные гибридные P,N-лиганды.

До настоящего времени отсутствует эффективный подход к дизайну N-ацил- и N-сульфонилгидразонов (дифенилфосфорил)кетон. В известных методиках получения единичных представителей N-ацилпроизводных¹ в качестве исходных фосфорорганических соединений выступают либо коммерчески малодоступные прекурсоры

¹ Информация о N-сульфонилгидразонах дифенилфосфорилалканонов в литературе отсутствует.

Схема 1.



R = Ts (a), PhCO (б), MeOCO (в).

(фосфорилаллены [1–3]), либо относительно лабильные алкиловые эфиры диарилфосфинистых кислот [17], а синтез соответствующих гидразонов часто многостадийен [1, 17], что в совокупности существенно ограничивает возможность использования этого класса элементоорганических соединений.

Наиболее рациональный вариант получения N'-ацил- и N'-сульфонилгидразонов (диарилфосфорил)алканонов – прямое взаимодействие указанных кетонов и N-замещенных гидразинов. Нами разработан простой и высокоэффективный подход к синтезу широкого круга фосфорилзамещенных кетонов с использованием модифицированной реакции Конанта [18, 19].

Взаимодействие 1-(дифенилфосфорил)пропан-2-она **1a** и 4-(дифенилфосфорил)-4-фенилбутан-2-она **1б** с сульфонил- и ацилзамещенными гидразинами RNHNH_2 **2a–в** [R = тозил (а), бензоил (б), метоксикарбонил (в)] в среде этанола или метанола при комнатной температуре приводит к гидразонам (дифенилфосфорил)кетонов **3a–в** и **4a–в** соответственно с относительно небольшими выходами (30–50%) (схема 1). Применение кислотных катализаторов (TsOH или AcOH), а также повышение температуры до 50°C ускоряет реакцию и существенно увеличивает (до 90%) выход. Для обеспечения достаточно высокой скорости реакций стерически затрудненного 4-(дифенилфосфорил)-4-метилпентан-2-она **1в** с гидразинами **2a–в**

необходимо использовать катализатор и увеличить температуру. Выходы гидразонов **5a–в** достигают 65–90%.

Состав синтезированных гидразонов фосфорилкетонов подтвержден данными элементного анализа, их строение определено на основании данных спектроскопии ЯМР ^1H и ^{31}P и масс-спектрометрии. В спектрах ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ гидразонов наблюдается один синглетный сигнал в области 31–39 м. д., что предполагает существование в растворе лишь одного из двух возможных геометрических изомеров (*син*- или *анти*-). В пользу этого предположения свидетельствует также только один набор сигналов индикаторных групп в спектрах ЯМР ^1H соединений. Для гидразона **3б** получен спектр ЯМР $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, зарегистрированный на приборе с высокой разрешающей способностью (Bruker AV-600) и полностью соответствующий предполагаемой структуре. С использованием двумерных корреляций COSY, HMQC и HMBC проведено корректное соотнесение сигналов в спектрах ЯМР $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ и ЯМР $^1\text{H}^2$.

Строение N'-тозилгидразона 1-(дифенилфосфорил)пропан-2-она **3a** и N'-бензоилгидразона

² Присутствие в спектрах ЯМР ^1H , ^{13}C и ^{31}P раствора гидразона **3б** сигналов только одного из двух возможных стереоизомеров зафиксировано ранее [1]. Аналогичная картина наблюдалась в спектрах ЯМР растворов структурно близких ацилгидразонов $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{CMe}=\text{NNHC}(\text{O})\text{R}$ (R = Me, OEt) [1–3].

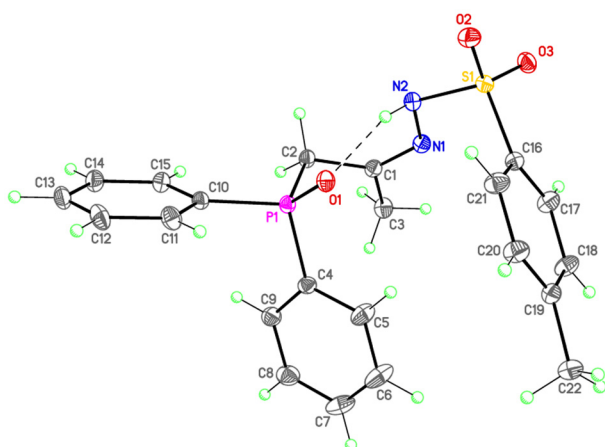


Рис. 1. Общий вид молекулы *N'*-тозилгидразона 1-(дифенилфосфорил)пропан-2-она **3a**. Штриховой линией показана внутримолекулярная водородная связь $P=O \cdots N-H$.

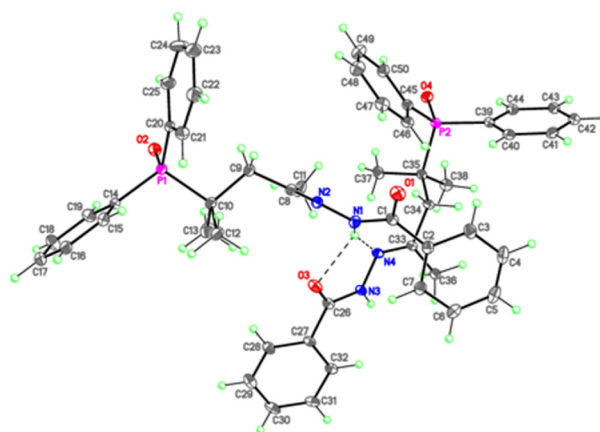


Рис. 2. Общий вид молекулы *N'*-бензоилгидразона 4-(дифенилфосфорил)-4-метилпентан-2-она **5b**, (представлены две кристаллографически независимые молекулы). Штриховыми линиями показаны межмолекулярные водородные связи $N-H \cdots O=P$ и $N-H \cdots N$.

на 4-(дифенилфосфорил)-4-метилпентан-2-она **5b** было дополнительно подтверждено методом РСА. Гидразон **3a** в кристаллическом состоянии существует в виде *син*-изомера, стабилизированного внутримолекулярной водородной связью $P=O \cdots N-H$ (рис. 1). В кристалле соединения **5b** внутримолекулярная водородная связь отсутствует и реализуется термодинамически более выгодная *анти*-конфигурация (рис. 2).

Можно полагать, что в кристаллическом состоянии аналогичные конфигурации фрагмента $C=N$ реализуются и у аналогов гидразонов **3a**, **5b** с такой же длиной углеродной цепи, разделяющей группы $P=O$ и $C=N$.

Таким образом, взаимодействие монозамещенных сульфонил- и ацилгидразинов с α - и β -(дифенилфосфорил)алканонами в спиртовой среде в присутствии кислых катализаторов при комнатной температуре или при небольшом нагревании представляет собой простой и достаточно эффективный путь к практически важным *N'*-ацилгидразонам фосфорилзамещенных карбонильных соединений.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР регистрировали на приборах Bruker Avance 300 [300.11 МГц (1H)], Bruker Avance 400 [400.13 (1H) и 161.98 МГц (^{31}P)] и Bruker Avance 600 [600.22 (1H) и 150.925 МГц (^{13}C)]. Внутренний эталон для спектров ЯМР 1H – сигналы

остаточных протонов в дейтерированном растворителе, внутренний эталон для спектров ЯМР ^{13}C – сигналы ядер атомов углерода дейтерированного растворителя, внешний эталон для спектров ЯМР ^{31}P – 85%-ная H_3PO_4 .

Масс-спектры распада (электронная ионизация, 70 эВ, прямой ввод) регистрировали на приборе Finnigan SSQ-7000; масс-спектры высокого разрешения (HRMS) – на приборе Bruker micrOTOF II Transform (ионизация электроспреем). Элементный анализ выполнен в лаборатории микроанализа Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук на автоматическом CHN-микроанализаторе Carlo Erba EA1108 CHNS-O. Температуру плавления измеряли с помощью индикатора точки плавления марки Electrothermal IA 9000 в запаянном капилляре. Ход реакций и чистоту образующихся соединений контролировали с помощью ТСХ на силуфолу UV-254 (Merck) (элюент – петролейный эфир–ацетон, 3:2).

Исходные (дифенилфосфорил)алканоны **1a–в** получали по известным методикам [19, 20].

***N'*-Тозилгидразон 1-(дифенилфосфорил)пропан-2-она (3a).** а. К раствору 0.13 г (0.5 ммоль) 1-(дифенилфосфорил)пропан-2-она **1a** в 4 мл этанола при перемешивании добавляли 0.1 г (0.5 ммоль) тозилгидразина **2a**. Реакционную смесь перемешивали 6 ч при комнатной температуре. Образовавшийся осадок отфильтровывали,

промывали этанолом (2×1.5 мл) и сушили 2 ч при 100°C в вакууме (~1 Торр) над P₂O₅. Выход 0.10 г (47%), т. пл. 170–171°C. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м. д. (J, Гц): 1.51 с (3H, CH₃C=N), 2.52 с (3H, CH₃C₆H₄), 3.46 д (2H, CH₂, ²J_{HP} 14.5), 7.38–7.64 м (12H_{Ar}), 8.00–8.02 м (2H_{Ar}), 10.95 с (1H, NH). Спектр ЯМР ³¹P (CDCl₃): δ_p 33.8 м. д. Масс-спектр, m/z (I_{отн}, %): 271 (14) [M – Ts]⁺, 243 (26) [M – TsNHN]⁺, 215 (4) [Ph₂P(O)CH₂]⁺, 201 (100) [Ph₂P(O)]⁺, 183 (7) [TsNHN]⁺, 155 (7) [Ts]⁺, 77 (21) [Ph]⁺, 30 (100) [NHNH]⁺. Найдено, %: C 61.70; H 5.51; N 6.17; P 7.27. C₂₂H₂₃N₂O₃PS. Вычислено, %: C 61.96; H 5.44; N 6.57; P 7.26.

б. При проведении реакции при комнатной температуре с добавлением 10 мг (0.05 ммоль) TsOH·H₂O (10 мол%) выход соединения **3а** повышался до 68%; при добавлении 9 мг (0.15 ммоль, 30 мол%) ледяной AcOH выход составил 0.18 г (84%). При проведении реакции при 50°C с добавлением TsOH выход составил 0.18 г (84%), а в присутствии AcOH – 0.19 г (87%).

Н'-Бензоилгидразон 1-(дифенилфосфорил)-пропан-2-она (3б). а. Получали аналогично из 0.13 г (0.5 ммоль) 1-(дифенилфосфорил)пропан-2-она **1а** и 0.068 г (0.5 ммоль) бензоилгидразина **2б**. После сушки над P₂O₅ выход 0.07 г (37%), т. пл. 242–244°C (238–239°C [1]). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, с 0.1 моль/л), δ, м. д. (J, Гц): 1.75 с (3H, CH₃), 3.51 д (2H, CH₂, ²J_{HP} 14.6), 7.48 т [2Hⁿ, PhC(O), ³J_{HH} 7.0], 7.52 т [1Hⁿ, PhC(O), ³J_{HH} 6.9], 7.54–7.60 м [4Hⁿ, PhP(O)], 7.64 т [2Hⁿ, PhP(O), ³J_{HH} 7.0], 7.80 д. д [4H^o, PhP(O), ³J_{HH} 7.8, ³J_{HP} 11.4], 8.17 д [2H^o, PhC(O), ³J_{HH} 6.8], 12.25 с (1H, NH). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃, с 0.1 моль/л), δ_c, м. д. (J, Гц): 26.4 (CH₃), 36.9 д (CH₂, ¹J_{CP} 62.4), 127.9 [C^o, C₆H₅C(O)], 128.6 [Cⁿ, C₆H₅C(O)], 129.2 д [Cⁿ, PhP(O), ³J_{CP} 12.5], 130.2 д [Cⁿ, PhP(O), ¹J_{CP} 101.3], 131.0 д [C^o, PhP(O), ²J_{CP} 9.7], 131.7 [Cⁿ, C₆H₅C(O)], 133.0 [Cⁿ, PhP(O)], 133.2 [Cⁿ, C₆H₅C(O)], 151.2 д (C=N, ²J_{CP} 9.7), 165.3 с (C=O). Спектр ЯМР ³¹P (CDCl₃): δ_p 32.0 м. д. Масс-спектр, m/z (I_{отн}, %): 376 (12) [M]⁺, 361 (3) [M – CH₃]⁺, 271 (6) [M – PhCO]⁺, 256 (3) [M – PhC(O)NH]⁺, 241 (4) [M – PhC(O)NHCH₃]⁺, 216 (100) [Ph₂P(O)CH₃]⁺, 201 (37) [Ph₂P(O)]⁺, 161 (3) [M – Ph₂P(O)]⁺, 105 (38) [PhC(O)]⁺, 77 (36) [Ph]⁺. Найдено, %: C 70.31; H 5.62; N 7.29; P 8.77. C₂₂H₂₁N₂O₂P. Вычислено, %: C 70.20; H 5.62; N 7.44; P 8.23.

б. При проведении реакции при комнатной температуре с добавлением TsOH выход составил 0.08 г (42%), при добавлении AcOH – 0.075 г (40%). При 50°C в присутствии TsOH выход равен 0.12 г (64%), а в присутствии AcOH – 0.16 г (84%).

Н'-Метоксикарбонилгидразон 1-(дифенилфосфорил)пропан-2-она (3в). а. Получали аналогично из 0.13 г (0.5 ммоль) 1-(дифенилфосфорил)пропан-2-она **1а** и 0.05 г (0.5 ммоль) метоксикарбонилгидразина **2в** в среде метанола. Выход 0.05 г (30%), т. пл. 180–181°C. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м. д. (J, Гц): 1.60 с (3H, CH₃C=N), 3.38 д (2H, CH₂, ²J_{HP} 15.0), 3.69 с (3H, CH₃O), 7.43–7.52 м (6H_{Ar}), 7.69–7.75 м (4H_{Ar}), 10.77 с (1H, NH). Спектр ЯМР ³¹P (CDCl₃): δ_p 32.0 м. д. Масс-спектр, m/z (I_{отн}, %): 330 (25) [M]⁺, 299 (15) [M – CH₃O]⁺, 256 (7) [M – CH₃OC(=O)NH]⁺, 241 (9) [M – CH₃OC(=O)NH-CH₃]⁺, 215 (4) [Ph₂P(O)CH₂]⁺, 201 (45) [Ph₂P(O)]⁺, 77 (11) [Ph]⁺, 29 (100) [NHNH]⁺. Найдено, %: C 61.35; H 5.59; N 8.43; P 9.59. C₁₇H₁₉N₂O₃P. Вычислено, %: C 61.81; H 5.80; N 8.48; P 9.38.

б. При проведении реакции при комнатной температуре с добавлением TsOH выход равен 55%, а при использовании в качестве кислотного катализатора AcOH выход, по данным ЯМР, возрастает до 90%.

Н'-Тозилгидразон 4-(дифенилфосфорил)-4-фенилбутан-2-она (4а). а. Получали аналогично из 0.17 г (0.5 ммоль) 4-(дифенилфосфорил)-4-фенилбутан-2-она **1б** и 0.1 г (0.5 ммоль) тозилгидразина **2а**. Продукт реакции выделяли методом препаративной ТСХ на стеклянных пластинах (180×240 мм) с нанесенным силикагелем (60 PF₂₅₄ с 30% гипса) фирмы «Merck», элюент – низкокипящий петролейный эфир–ацетон, 4:2. Выход 0.10 г (36%), т. пл. 218–220°C. Спектр ЯМР ¹H (DMCO-d₆), δ, м. д.: 1.60 с (3H, CH₃C=N), 2.47 с (3H, CH₃C₆H₄), 2.75–2.82 м (2H, CH₂), 4.23–4.29 м (1H, CH), 7.04–7.08 м (5H_{Ar}), 7.40–7.59 м (10H_{Ar}), 7.74–7.88 м (4H_{Ar}), 10.04 с (1H, NH). Спектр ЯМР ³¹P (DMCO-d₆): δ_p 31.9 м. д. Масс-спектр, m/z (I_{отн}, %): 361 (4) [M – Ts]⁺, 334 (65) [M – TsNHN]⁺, 315 (1) [M – P(O)Ph₂]⁺, 292 (4) [PhCHP(O)Ph₂]⁺, 201 (100) [Ph₂P(O)]⁺, 91 (14) [PhCH₂]⁺, 77 (8) [Ph]⁺, 29 (100) [NHNH]⁺. Найдено, %: C 67.41; H 5.70; N 5.39; P 6.08. C₂₉H₂₉N₂O₃PS. Вычислено, %: C 67.43; H 5.66; N 5.42; P 6.00.

б. При проведении реакции в присутствии каталитических количеств TsOH выход составил 0.11 г (39%), при добавлении AcOH – 0.08 г (30%). При проведении реакции при повышенной температуре (50°C) в присутствии TsOH выход составил 0.16 г (60%), в присутствии AcOH – 0.15 г (55%).

N'-Бензоилгидразон 4-(дифенилфосфорил)-4-фенилбутан-2-она (4б) получали аналогично из 0.17 г (0.5 ммоль) 4-(дифенилфосфорил)-4-фенилбутан-2-она **1б** и 0.068 г (0.5 ммоль) бензоилгидразина **2б**. Продукт реакции выделяли с помощью препаративной ТСХ аналогично соединению **4а**. Выход 0.12 г (50%), т. пл. 224–226°C. Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м. д.: 1.77 с (3H, CH_3), 3.18–3.58 м (2H, CH_2), 4.52–4.55 м (1H, CH), 7.15–7.18 м (3H_{Ar}), 7.36–7.76 м (15H_{Ar}), 8.07–8.12 м (2H_{Ar}), 10.35 с (1H, NH). Спектр ЯМР ^{31}P (ДМСО- d_6): δ_{P} 31.6 м. д. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 466 (15) $[M]^+$, 362 (14) $[M - \text{C}(\text{O})\text{Ph}]^+$, 346 (80) $[M - \text{NHC}(\text{O})\text{Ph}]^+$, 306 (8) $[\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{CH}(\text{Ph})\text{CH}_3]^+$, 291 (5) $[\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{CH}(\text{Ph})]^+$, 265 (85) $[M - \text{Ph}_2\text{P}(\text{O})]^+$, 202 (76) $[\text{Ph}_2\text{PH}(\text{O})]^+$, 201 (64) $[\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})]^+$, 161 (37) $[\text{PhC}(\text{O})\text{NHN}=\text{CCH}_3]^+$, 105 (100) $[\text{PhC}(\text{O})]^+$, 77 (56) $[\text{Ph}]^+$. Найдено, %: C 74.94; H 5.78; N 5.92; P 6.61. $\text{C}_{29}\text{H}_{27}\text{N}_2\text{O}_2\text{P}$. Вычислено, %: C 74.66; H 5.83; N 6.00; P 6.64.

N'-Метоксикарбонилгидразон 4-(дифенилфосфорил)-4-фенилбутан-2-она (4в). а. Получали аналогично из 0.17 г (0.5 ммоль) 4-(дифенилфосфорил)-4-фенилбутан-2-она **1б** и 0.05 г (0.5 ммоль) метоксикарбонилгидразина **2в** в среде метанола. Выход 0.13 г (50%), т. пл. 220–221°C. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 1.70 с (3H, $\text{CH}_3\text{C}=\text{N}$), 2.79–2.81 м (1H, CH_2), 3.11–3.14 м (1H, CH_2), 3.75–3.78 м (1H, CH), 3.86 с (3H, CH_3O), 7.10–7.40 м (8H_{Ar}), 7.47–7.53 м (2H_{Ar}), 7.61–7.64 м (3H_{Ar}), 7.96–7.98 м (2H_{Ar}), 9.30 с (1H, NH). Спектр ЯМР ^{31}P (CDCl_3): δ_{P} 33.6 м. д. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 420 (33) $[M]^+$, 346 (100) $[M - \text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{NH}]^+$, 219 (100) $[M - \text{P}(\text{O})\text{Ph}_2]^+$, 201 (45) $[\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})]^+$, 145 (47) $[\text{N}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CHPh}]^+$, 77 (20) $[\text{Ph}]^+$, 29 (67) $[\text{NHN}]^+$. Найдено, %: C 68.49; H 5.92; N 6.59; P 7.31. $\text{C}_{24}\text{H}_{25}\text{N}_2\text{O}_3\text{P}$. Вычислено, %: C 68.56; H 5.99; N 6.66; P 7.37.

б. При нагревании при 50°C в присутствии катализатора TsOH выход составил 0.11 г (42%), а в присутствии AcOH – 0.18 г (70%).

N'-Тозилгидразон 4-(дифенилфосфорил)-4-метилпентан-2-она (5а). Реакцию проводи-

ли аналогично при 50°C с добавлением TsOH, исходя из 0.14 г (0.5 ммоль) 4-(дифенилфосфорил)-4-метилпентан-2-она **1в** и 0.1 г (0.5 ммоль) тозилгидразина **2а**. Выход 0.15 г (65%), т. пл. 210–211°C. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 1.12 д (3H, CH_3CP , $^3J_{\text{HP}}$ 15.6), 1.32 д (3H, CH_3CP , $^3J_{\text{HP}}$ 15.3), 1.78 с (3H, $\text{CH}_3\text{C}=\text{N}$), 2.45 с (3H, $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$), 2.78 д (2H, CH_2 , $^3J_{\text{HP}}$ 9.0), 7.48–7.56 м (8H_{Ar}), 7.74–7.80 м (2H_{Ar}), 7.94–8.03 м (4H_{Ar}), 11.41 с (1H, NH). Спектр ЯМР ^{31}P (CDCl_3): δ_{P} 38.8 м. д. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 313 (5) $[M - \text{Ts}]^+$, 267 (5) $[M - \text{Ph}_2\text{P}(\text{O})]^+$, 244 (1) $[(\text{CH}_3)_2\text{CP}(\text{O})\text{Ph}_2]^+$, 224 (3) $[M - (\text{CH}_3)_2\text{CP}(\text{O})\text{Ph}_2]^+$, 201 (100) $[\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})]^+$, 183 (11) $[\text{TsNHN}]^+$, 155 (5) $[\text{Ts}]^+$. Масс-спектр: m/z 491.1529 $[M + \text{Na}]^+$. Найдено, %: C 64.40; H 5.79; N 5.57; P 6.70. $\text{C}_{25}\text{H}_{29}\text{N}_2\text{O}_3\text{PS}$. Вычислено, %: C 64.08; H 6.24; N 5.98; P 6.61. $M_{\text{выч}}$ 491.1534.

N'-Бензоилгидразон 4-(дифенилфосфорил)-4-метилпентан-2-она (5б) получали аналогично из 0.14 г (0.5 ммоль) 4-(дифенилфосфорил)-4-метилпентан-2-она **1в** и 0.068 г (0.5 ммоль) бензоилгидразина **2б**. Выход 0.19 г (82%), т. пл. 113–114°C. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 1.26–1.36 м (6H, CH_3CP), 1.97 с (3H, $\text{CH}_3\text{C}=\text{N}$), 2.76 д (2H, CH_2 , $^3J_{\text{HP}}$ 9.0), 7.29–7.45 м (8H_{Ar}), 7.79–8.19 м (7H_{Ar}), 9.54 с (1H, NH). Спектр ЯМР ^{31}P (CDCl_3): δ_{P} 39.8 м. д. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 418 (9) $[M]^+$, 403 (5) $[M - \text{CH}_3]^+$, 298 (6) $[M - \text{PhCONH}]^+$, 243 (8) $[\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)_2]^+$, 217 (89) $[M - \text{Ph}_2\text{P}(\text{O})]^+$, 202 (100) $[\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{H}]^+$, 161 (62) $[\text{PhC}(\text{O})\text{NHN}^+\equiv\text{CCH}_3]^+$, 125 (17) $[\text{PhP}(\text{O})\text{H}]^+$, 105 (58) $[\text{PhCO}]^+$. Масс-спектр: m/z 441.1702 $[M + \text{Na}]^+$. Найдено, %: C 71.84; H 6.71; N 6.43; P 7.22. $\text{C}_{25}\text{H}_{27}\text{N}_2\text{O}_2\text{P}$. Вычислено, %: C 71.75; H 6.50; N 6.69; P 7.40. $M_{\text{выч}}$ 441.1708.

N'-Метоксикарбонилгидразон 4-(дифенилфосфорил)-4-метилпентан-2-она (5в) получали аналогично исходя из 0.14 г (0.5 ммоль) 4-(дифенилфосфорил)-4-метилпентан-2-она **1в** и 0.05 г (0.5 ммоль) метоксикарбонилгидразина **2в** в среде метанола. Выход 0.21 г (90%), т. пл. 195–196°C. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 1.22 д (3H, CH_3CP , $^3J_{\text{HP}}$ 15.5), 1.81 д (3H, CH_3CP , $^3J_{\text{HP}}$ 15.0), 2.01 с (3H, $\text{CH}_3\text{C}=\text{N}$), 2.58 д (2H, CH_2 , $^3J_{\text{HP}}$ 9.0), 3.69 с (3H, CH_3O), 7.45–7.96 м (10H_{Ar}), 8.43 с (1H, NH). Спектр ЯМР ^{31}P (CDCl_3): δ_{P} 39.08 м. д. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 372 (27) $[M]^+$, 340 (5)

$[M - CH_3O]^+$, 298 (14) $[M - CH_3OC(O)NH]^+$, 243 (7) $[Ph_2P(O)C(CH_3)_2]^+$, 201 (24) $[Ph_2P(O)]^+$, 171 (100) $[M - Ph_2P(O)]^+$, 77 (9) $[Ph]^+$. Масс-спектр: m/z 395.1484 $[M + Na]^+$. Найдено, %: C 64.62; H 6.80; N 7.44; P 8.21. $C_{20}H_{25}N_2O_3P$. Вычислено, %: C 64.50; H 6.77; N 7.52; P 8.32. $M_{\text{выч}}$ 395.1500.

Рентгеноструктурный анализ. Бесцветный призматический кристалл соединения **3a** ($C_{22}H_{23}N_2O_3PS$, M 426.46) моноклинный, пространственная группа $P2_1$; параметры элементарной ячейки при 100 К: a 10.4406(4), b 9.5171 (4), c 11.0258 (5) Å; β 103.031 (1)°, V 1067.36 (8) Å³, Z 2, $d_{\text{выч}}$ 1.327 г/см³, $F(000)$ 448, μ 0.252 мм⁻¹. Параметры элементарной ячейки измерены с использованием дифрактометра Bruker APEX-II CCD (MoK α -излучение, графитовый монохроматор, ω - и ϕ -режимы сканирования) определены и уточнены по 12539 интенсивностям отражений (6165 независимых отражений, R_{int} 0.016). Поглощение учитывали с помощью программы SADABS (T_{min} 0.940, T_{max} 0.951) [21]. Конечные коэффициенты дивергенции R_1 0.030 для 6022 независимых отражений с $I > 2\sigma(I)$ и wR_2 0.080 для всех независимых отражений, S 1.057.

Бесцветный призматический кристалл соединения **5b**·1/2CH₂Cl₂ ($C_{25}H_{27}N_2O_2P \cdot 1/2CH_2Cl_2$, M 460.95) орторомбический, пространственная группа $P2_12_12_1$; параметры элементарной ячейки при 100 К: a 14.5107 (6), b 14.6548 (6), c 23.7866 (9) Å; V 5058.3 (4) Å³, Z 8, $d_{\text{выч}}$ 1.207 г/см³, $F(000)$ 1932, μ 0,238 мм⁻¹. Параметры элементарной ячейки измерены с использованием дифрактометра Bruker APEX-II CCD (MoK α -излучение, графитовый монохроматор, ω - и ϕ -режимы сканирования) определены и уточнены по 68512 интенсивностям отражений (15380 независимых отражений, R_{int} 0.070). Поглощение учитывали с помощью программы SADABS (T_{min} 0.954; T_{max} 0.963) [21]. Конечные коэффициенты дивергенции R_1 0.047 для 11551 независимых отражений с $I > 2\sigma(I)$ and wR_2 0.114 для всех независимых отражений, S 1.004.

Структуры определены прямыми методами и уточнены методом наименьших квадратов на матрице F^2 с параметрами анизотропного смещения для не водородных атомов. Кристалл соединения **5b** включает молекулу дихлорметана в асимметричной ячейке. Все попытки моделировать и уточнить положение дихлорметана были безу-

спешными, поэтому его вклад в общую картину рассеяния удален с помощью программ SQUEEZE в PLATON16 [22]. Абсолютные структуры обоих соединений объективно определены путем уточнения параметра Флэка [0.014(15) и 0.13(4) для соединений **3a** и **5b** соответственно]. Атом водорода группы NH в молекуле соединения **3a** локализован методом Фурье-синтеза и уточнен с фиксированными параметрами изотропного смещения [$U_{\text{iso}}(H)$ 1.2 $U_{\text{eq}}(N)$]. Другие атомы водорода в обоих соединениях были размещены в расчетных положениях и уточнены в жесткой модели с фиксированными параметрами изотропного смещения [$U_{\text{iso}}(H)$ 1.5 $U_{\text{eq}}(C)$ для метильных групп и 1.2 $U_{\text{eq}}(N,C)$ для других групп]. Расчеты проводили с использованием программы SHELXTL [23].

Кристаллографические данные для соединений **3a** и **5b**·1/2CH₂Cl₂ депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC 1912606, 1912607).

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект № 075-03-2020-223 (FSSF-2020-0017)). Исследования методом ЯМР проведены при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации с использованием научного оборудования Центра исследования строения молекул Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. de los Santos J.M., Lopez Y., Aparicio D., Palasios F. // J. Org. Chem. 2008. Vol. 73. N 2. P. 550. doi 10.1021/jo702050t
2. Palasios F., Aparicio D., Lopez Y., de los Santos J.M. // Tetrahedron. 2005. Vol. 61. N 11. P. 2815. doi 10.1016/j.tet.2005.01.081
3. Palasios F., Aparicio D., Lopez Y., de los Santos J.M. // Tetrahedron Lett. 2004. Vol. 45. N 22. P. 4345. doi 10.1016/j.tetlet.2004.03.192
4. Chen H., Wang W.-H., Xue M., Cao R.-Z., Liu L.-Z. // Heteroatom Chem. 2000. Vol. 11. N 6. P. 413. doi 10.1002/1098-1071(2000)11:6<413::aid-hc9>3.0.co;2-t

5. *Almirante N., Benicchio A., Cerri A., Fedrizzi G., Marazzi G., Santagostino M.* // Synlett. 1999. N 3. P. 299. doi 10.1055/s-1999-2608
6. *Almirante N., Cerri A., Fedrizzi G., Marazzi G., Santagostino M.* // Tetrahedron Lett. 1998. Vol. 39. N 20. P. 3287. doi 10.1016/s0040-4039(98)00472-9
7. *Sondhi S.M., Dinodia M., Singh J., Rani R.* // Curr. Bioact. Compd. 2007. Vol. 3. N 2. P 91. doi 10.2174/157340707780809554
8. *Palacios F., Alonso C., de los Santos J.M.* // Chem. Rev. 2005. Vol. 105. N 3. P. 899. doi 10.1021/cr040672y
9. *Гаврилова Е.Л., Сайфутдинова М.Н., Тарасова Р.И., Шаталова Н.И., Семина И.И., Губайдуллин А.Т.* // Изв. АН. Сер. хим. 2016. № 5. С. 1372; *Gavrilova E.L., Sajfutdinova M.N., Tarasova R.I., Shatalova N.I., Semina I.I., Gubaidullin A.T.* // Rus. Chem. Bull. 2016. Vol. 65. N 5. P. 1372. doi 10.1007/s11172-016-1464-2
10. *Тарасова Р.И., Семина И.И., Воскресенская О.В., Ларина М.Л., Мухутдинов Э.А., Губайдуллин А.Т., Литвинов И.А.* // Хим.-фарм. ж. 2007. Т. 41. № 2. С. 11; *Tarasova R.I., Semina I.I., Voskresenskaya O.V., Larina M.L., Mukhutdinov E.A., Gubaidullin A.T., Litvinov I.A.* // Pharm. Chem. J. 2007. Vol 41. N 2. P. 59. doi 10.1007/s11094-007-0015-4
11. *Тарасова Р.И., Москва В.В.* // ЖОХ. 1997. Т. 67. Вып. 9. С. 1483; *Tarasova R.I., Moskva V.V.* // Russ. J. Gen. Chem. Vol. 67. N 9. P. 1393
12. *Bikas R., Farzaneh-Bonab H., Noshiranzadeh N., Aygun M., Emtai M., Lis T.* // J. Coord. Chem. 2018. Vol. 71. N 8. P. 1127. doi 10.1080/00958972.2018.1446083
13. *Матвеева А.Г., Горюнов Е.И., Ту А.М., Сафиулина А.М., Горюнова И.Б., Бодрин Г.В., Лесив А.В., Синегрибова О.А., Брель В.К.* // Изв. АН. Сер. хим. 2014. № 11. С. 2493; *Matveeva A.G., Goryunov E.I., Tu A.M., Safiulina A.M., Goryunova I.B., Bodrin G.V., Lesiv A.V., Sinegribova O.A., Brel V.K.* // Russ. Chem. Bull. 2014. Vol. 63. N 11. P. 2493. doi 10.1007/s11172-014-0767-4
14. *Сафиулина А.М., Матвеева А.Г., Лизунов А.В., Бодрин Г.В., Горюнов Е.И., Григорьев М.С., Семенов А.А., Брель В.К., Нифантьев Э.Е.* // Докл. АН. 2015. Т. 460. № 6. С. 673; *Safiulina A.M., Matveeva A.G., Lizunov A.V., Bodrin G.V., Goryunov E.I., Grigor'ev M.S., Semenov A.A., Brel V.K., Nifant'ev E.E.* // Doklady Chem. 2015. Vol. 460. Pt 2. P. 57. doi 10.7868/S0869565215060146
15. *Сафиулина А.М., Матвеева А.Г., Евтушенко А.В., Лизунов А.В., Горюнов Е.И., Горюнова И.Б., Бодрин Г.В., Семенов А.А., Брель В.К.* // ЖОХ. 2015. Т. 85. Вып. 9. С. 1551; *Safiulina A.M., Matveeva A.G., Evtushenko A.V., Lizunov A.V., Goryunov E.I., Goryunova I.B., Bodrin G.V., Semenov A.A., Brel V.K.* // Russ. J. Gen. Chem. 2015. Vol. 85. N. 9. P. 2128. doi 10.1134/S1070363215090170
16. *Ильин Е.Г., Паршаков А.С., Данилов В.В., Яржемский В.Г., Горюнов Е.И., Горюнова И.Б., Нифантьев Э.Е.* // Докл. АН. 2016. Т. 471. № 2. С. 163; *Il'in E.G., Parshakov A.S., Danilov V.V., Yarzhemskii V.G., Goryunov E.I., Goryunova I.B., Nifant'ev E.E.* // Doklady Chem. 2016. Vol. 471. Pt 1. P. 314. doi 10.1134/S0012500816110045
17. *Corbel B., Medinger L., Haelters J.P., Sturtz G.* // Synthesis. 1985. N 11. P. 1048. doi 10.1055/s-1985-31424
18. *Бодрин Г.В., Горюнов Е.И., Горюнова И.Б., Нелюбина Ю.В., Петровский П.В., Григорьев М.С., Сафиулина А.М., Тананаев И.Г., Нифантьев Э. Е.* // Докл. АН. 2012. Т. 447. № 4. С. 401; *Bodrin G.V., Goryunov E.I., Goryunova I.B., Nelyubina Yu.V., Petrovskii P.V., Grigor'ev M.S., Safiulina A.M., Tananaev I.G, Nifant'ev E.E.* // Doklady Chem. 2012. Vol. 447. Pt 2. P. 269. doi 10.1134/S0012500812120014
19. *Горюнов Е.И., Бодрин Г.В., Горюнова И.Б., Нелюбина Ю.В., Петровский П.В., Стрелкова Т.В., Перегудов А.С., Матвеева А.Г., Пасечник М.П., Матвеев С.В., Нифантьев Э.Е.* // Изв. АН. Сер. хим. 2013. № 3. С. 779; *Goryunov E.I., Bodrin G.V., Goryunova I.B., Nelyubina Yu.V., Petrovskii P.V., Strelkova T.V., Peregudov A.S., Matveeva A.G., Pasechnik M.P., Matveev S.V., Nifant'ev E.E.* // Russ. Chem. Bull. 2013. Vol. 62. N 3. P. 780. doi 10.1007/s11172-013-0106-1
20. *Mazzotta S., Gramigna L., Bernardi L., Ricci A.* // Org. Proc. Res. Developm. 2010. Vol. 14. N 3. P. 687. doi 10.1021/op1000308
21. *Sheldrick G.M.* SADABS. Vol. 2.03. Bruker/Siemens Area Detector Absorption Correction Program, Bruker AXS, Madison, Wisconsin (USA), 2003
22. *Spek A.L.* PLATON. A Multipurpose Crystallographic Tool, Utrecht University, The Netherlands, 2016.
23. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr. (C). 2015. Vol. 71. Pt 1. P. 3. doi 10.1107/S2053229614024218

N'-Sulfonyl- and N'-Acylhydrazones of α - and β -Diphenylphosphorylalkanones: Synthesis and Structure

A. B. Uryupin^a, G. V. Bodrin^a, I. B. Goryunova^a, E. I. Goryunov^a, V. N. Khrustalev^{b,c},
N. A. Bystrova^a, V. K. Brel^a, and K. A. Kochetkov^{a,d,*}

^a Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences, Moscow, 119991 Russia

^b Peoples' Friendship University of Russia, Moscow, 117198 Russia

^c N.D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, 119991 Russia

^d Mendeleeev Russian University of Chemical Technology, Moscow, 125047 Russia

*e-mail: const@ineos.ac.ru

Received February 18, 2021; revised February 18, 2021; accepted February 25, 2021

The reaction of saturated acyclic α - and β -(diphenylphosphoryl)alkanones with sulfonyl- and acylhydrazines leads to the corresponding hydrazones in yields up to 90%. Structure of the obtained compounds was established from the data of single crystal X-ray diffraction analysis and NMR spectroscopy.

Keywords: (diarylphosphoryl)alkanones, sulfonyl(acyl)hydrazines, hydrazones, structure

ТАУТОМЕРИЯ N-(2-БРОМ-3-ЭТОКСИПРОПИЛ)-N'-ТРИФТОРМЕТИЛСУЛЬФОНИЛАЦЕТАМИДИНА

© 2021 г. Б. А. Шаинян*, Н. Н. Чипанина, Л. П. Ознобихина, А. С. Ганин

Иркутский институт химии имени А. Е. Фаворского Сибирского отделения Сибирского отделения
Российской академии наук, ул. Фаворского 1, Иркутск, 664033 Россия
*e-mail: bagrat@irioch.irk.ru

Поступило в Редакцию 14 января 2021 г.

После доработки 31 января 2021 г.

Принято к печати 14 февраля 2021 г.

N(N')-(2-Бром-3-этоксипропил)-N'(N)-(трифторметилсульфонил)этанимидаид в зависимости от растворителя существует в двух таутомерных формах: $\text{RNH}-\text{C}(\text{Me})=\text{NTf}$ и $\text{RN}=\text{C}(\text{Me})-\text{NHTf}$. Методами ИК и ЯМР спектроскопии показано смещение таутомерного равновесия от более стабильного $\text{RNH}-\text{C}(\text{Me})=\text{NTf}$ к менее устойчивому $\text{RN}=\text{C}(\text{Me})-\text{NHTf}$ в растворе в диметилсульфоксиде и трифторэтаноле.

Ключевые слова: N(N')-(2-бром-3-этоксипропил)-N'(N)-(трифторметилсульфонил)этанимидаид, таутомерия, ИК спектроскопия, ЯМР спектроскопия, квантово-химические расчеты

DOI: 10.31857/S0044460X21040120

Недавно мы показали, что индуцируемое N-бромсукцинимидом окислительное трифламидирование аллилэтилового эфира дает в сравнимых количествах N-(2-бром-3-этоксипропил)-N'-(трифлил)ацетимидаид **1** и N-(3-этоксипропил)-N'-(трифламидопропил)ацетимидаид **2** [1]. Соединение **1** может существовать в двух таутомерных формах **1a** и **1b** (схема 1).

Равновесие на схеме 1, как любое таутомерное равновесие, должно быть сильно смещено в сторону менее кислой формы **1a**, как из-за высокой кислотности группы TfNH , так и из-за очень сильного сопряжения в амидиновом фрагменте $\text{NH}-\text{C}=\text{NTf}$ [2]. В настоящей работе возможность таутомерии в соединении **1** исследована методами ИК и ЯМР спектроскопии и квантово-химических расчетов методом B3LYP с использованием базиса

6-311++G**. Согласно расчету, наиболее стабильные конформеры таутомеров **1a** и **1b** (схема 2) существуют в циклических шести- и восьмичленных конформациях, замкнутых, соответственно, угловой и линейной внутримолекулярной водородной связью $\text{O}\cdots\text{H}-\text{N}$. Структура **1b** подобна таковой у циклических восьмичленных димеров карбоновых кислот, замкнутых двумя линейными водородными связями.

ИК спектр жидкого соединения **1** в тонком слое содержит интенсивные полосы $\nu(\text{NH})$ при 3334 см^{-1} ассоциированной группы NH и $\nu(\text{C}=\text{N})$ при 1561 см^{-1} . Низкое значение частоты $\nu(\text{C}=\text{N})$ свидетельствует в пользу таутомерной формы **1a** в соответствии с результатами расчета колебательных частот таутомеров **1a** и **1b** (см. таблицу). В спектре раствора соединения **1** в ДМСО наблю-

Схема 1.

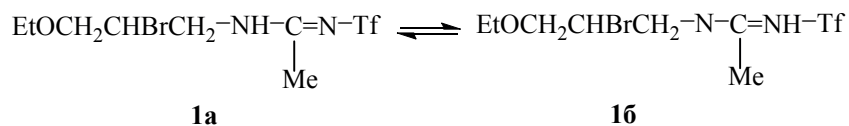
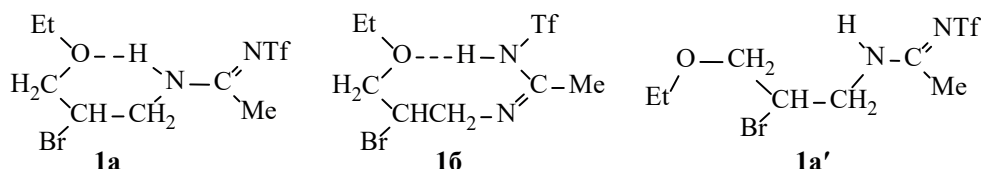


Схема 2.



дается интенсивная полоса $\nu(\text{C}=\text{N})$ при 1555 см^{-1} , также принадлежащая таутомеру **1a**. Однако, наряду с ней, в спектре присутствует менее интенсивная более высокочастотная полоса $\nu(\text{C}=\text{N})$ при 1601 см^{-1} , которую можно приписать таутомеру **1b**, стабилизируемому водородной связью с ДМСО $\text{TfNH} \cdots \text{O}=\text{SMe}_2$. Таутомер **1b** становится преобладающим в растворе трифторэтанола ($\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$) в спектре которого присутствует интенсивная полоса $\nu(\text{C}=\text{N})$ с максимумом при 1583 см^{-1} , тогда как низкочастотная полоса $\nu(\text{C}=\text{N})$ таутомера **1a** при 1554 см^{-1} становится плечом на основной полосе. Низкочастотное смещение интенсивной полосы $\nu(\text{C}=\text{N})$ таутомера **1b** на 18 см^{-1} в растворе $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$ по сравнению с раствором ДМСО обусловлено образованием водородной связи сильного протонодонора $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$ (pK_a 12.8 [3]) с иминным атомом азота. В ИК спектре раствора соединения **1** в хлористом метиле присутствует интенсивная полоса $\nu(\text{C}=\text{N})$ таутомера **1a** при 1574 см^{-1} и слабое плечо при 1605 см^{-1} , свидетельствующее о наличии небольшого количества таутомера **1b**. Полосы $\nu(\text{NH})$ свободных и ассоциированных групп NH таутомера **1a** в ИК спектре раствора **1** в CH_2Cl_2 расположены при 3414 и 3343 см^{-1} соответственно. Об этом свидетельствуют исчезновение более низкочастотной полосы и присутствие только полосы при 3442 см^{-1} в спектре разбавленного до 10^{-3} моль/л раствора **1** в CCl_4

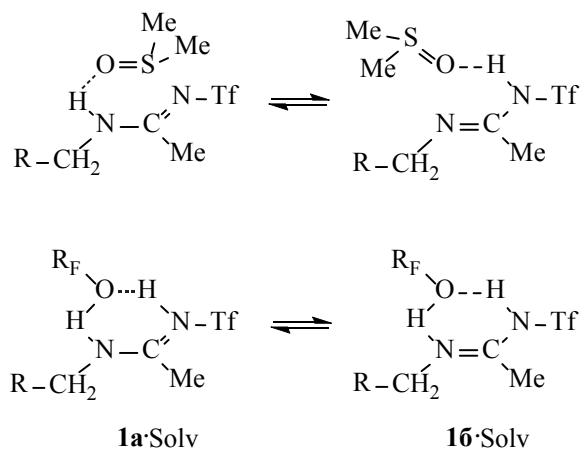
вследствие диссоциации водородосвязанных комплексов. Эти ассоциаты могут быть образованы таутомером **1a'** (схема 2), идентичным таутомеру **1a**, но не содержащим внутримолекулярной связи $\text{N}-\text{H} \cdots \text{O}$ и менее стабильным, чем таутомер **1a**, на 2.7 ккал/моль. Вычисленная частота $\nu(\text{NH})$ у изолированного таутомера **1a** ниже, чем у его «раскрытого» конформера **1a'** на 55 см^{-1} при почти 10-кратном различии интенсивностей. Отсюда можно полагать, что высокочастотная полоса $\nu(\text{NH})$ в спектрах обоих растворов принадлежит конформерам **1a** и **1a'**. Наличие в спектре соединения **1** в микрослое только полосы $\nu(\text{NH})$ ассоциированных NH групп может указывать на преимущественное содержание конформера **1a'** в соединении **1** в жидком состоянии.

Метод ЯМР ^1H и ^{13}C в данном случае менее информативен, поскольку таутомерное равновесие на схеме 1 является быстрым в шкале ЯМР (характеристическое время 10^{-7} с по сравнению с 10^{-13} с для ИК спектроскопии), так что судить об изменении положения равновесия в зависимости от растворителя можно только по изменению относительного положения усредненных сигналов $\text{N}=\text{C}\text{CH}_3$ и NCH_2 в спектре ЯМР ^{13}C . Изменения других сигналов пренебрежимо малы. Образование сольваток комплексов соединения **1** с ДМСО и трифторэтанолом меняет его конформацию благодаря разрыву внутримолекулярной водородной

Относительные энергии, дипольные моменты, длины водородных связей, частоты (нешкалированные) и интенсивности колебаний (I)

Структура	E , ккал/моль	μ , Д	$l_{\text{O}-\text{H} \cdots \text{N}}$, Å	$l_{\text{N}-\text{H} \cdots \text{O}}$, Å	$\nu_{\text{C}=\text{N}}$ (I), см^{-1}	ν_{NH} , см^{-1}	ν_{OH} , см^{-1}
1a	0.0	10.20	2.037	—	1634 (996)	3530	—
1b	13.2	4.12	1.777	—	1734 (232)	3244	—
1a'	2.7	8.44	—	—	1638 (890)	3585	—
1a' ·ДМСО	0.0	8.93	—	1.830	1668 (440)	3282	—
1b ·ДМСО	8.1	4.53	—	1.743	1744 (332)	3049	—
1a' · $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$	0.0	10.46	1.970	2.060	1632 (811)	3445	3512
1b · $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$	5.6	8.46	1.778	2.035	1712 (386)	3412	3216

Схема 3.



связи и замене ее межмолекулярной с растворителем (ср. структуры на схемах 2 и 3).

Менее выгодный конформер **16** стабилизируется в растворе ДМСО за счет Н-связи кислого NH протона с растворителем, а в растворе трифторэтанола – образованием двух Н-связей, как показано на схеме 3. Согласно аддитивной схеме, сигнал ^{13}C метильной группы у $\text{C}=\text{N}$ связи у таутомера **16** находится в более сильном, а сигнал NCH_2 – в более слабом поле. Действительно, при переходе от CDCl_3 в качестве растворителя к $\text{DMSO}-d_6$ и далее к $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$ сигнал метильной группы смещается от 22.1 до 21.7 и 20.5 м.д., указывая на смещение равновесия к таутомеру **16** в полном соответствии с данными ИК спектроскопии. Сигнал NCH_2 при переходе от CDCl_3 (47.5 м. д. [1]) к $\text{DMSO}-d_6$ (50.2 м. д.) смещается на 2.7 м. д. в слабое поле из-за большей электроотрицательности sp^2 гибридного атома азота в таутомере **16**, отражая смещение равновесия в его сторону. В трифторэтаноле этот эффект в значительной мере нивелируется образованием прочной Н-связи кислого OH протона спирта с основным иминным атомом азота, и сигнал NCH_2 практически возвращается к своему положению в растворе CDCl_3 (47.2 м. д.).

Выводы, сделанные на основании эксперимента по ИК и ЯМР спектроскопии, были подтверждены независимо расчетом таутомеров **1a** и **16** методом B3LYP/6-311++G** с использованием программы Gaussian 09 [4]. Разность энергий (ΔE) наиболее стабильных конформеров изолирован-

ных молекул **1a** и **16** составляет 13.2 ккал/моль в пользу, как и следует ожидать, менее кислого таутомера **1a**. Образование комплекса с ДМСО понижает величину ΔE до 8.1 ккал/моль, а комплекса с трифторэтанолом – до 5.6 ккал/моль (структуры сольваток комплексов приведены на схеме 3). Более низкие величины дипольных моментов как для изолированного таутомера **16** по сравнению с таутомером **1a**, так и для его сольватных комплексов по сравнению с таутомером **1a'**, указывают на то, что учет полярности среды не может существенно изменить соотношение энергий таутомеров. Примечательно, что, несмотря на более рыхлую структуру сольватного комплекса **1a'**· $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$ (более длинные водородные связи), его энергия ниже, чем у комплекса **16**· $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$. Это обусловлено отмеченной выше очень высокой энергией сопряжения в фрагменте $\text{NH}-\text{C}=\text{NTf}$ по сравнению с таковой в $\text{N}=\text{C}-\text{NHTf}$.

Таким образом, N-(2-бром-3-этоксипропил)-N'-(трифлил)ацетимидамид, по данным ИК спектроскопии, существует в чистом виде в форме таутомера с фрагментом $\text{NH}-\text{C}=\text{NTf}$, однако в растворе ДМСО присутствует также таутомер с фрагментом $\text{N}=\text{C}-\text{NHTf}$, который преобладает в растворе трифторэтанола. Это подтверждают расчеты методом B3LYP/6-311++G**, а также смещение сигналов ЯМР ^{13}C групп CMe и NCH_2 при переходе от раствора в CDCl_3 к ДМСО и далее к трифторэтанолу.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена с использованием оборудования Байкальского аналитического центра коллективного пользования Сибирского отделения РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ganin A.S., Moskalik M.Yu., Astakhova V.V., Sterkhova I.V., Shainyan B.A. // *Tetrahedron*. 2020. Vol. 76. N 33. 131374. doi 10.1016/j.tet.2020.131374
2. Pfau M., Chiriacescu M., Revial G. // *Tetrahedron Lett.* 1993. Vol. 34. N 2. P. 327. doi 10.1016/S0040-4039(00)60579-8
3. Shainyan B.A., Meshcheryakov V.I., Sterkhova I.V. // *Tetrahedron*. 2015. Vol. 71. N 41. P. 7906. doi 10.1134/S107042801902009X
4. Шаинян Б.А., Мещеряков В.И., Стерхова И.В. // *ЖОрХ*. 2019. Т. 55. Вып. 2. С. 227; Shainyan B.A., Meshcheryakov V.I., Sterkhova I.V. // *Russ. J. Org. Chem.* 2019. Vol. 55. N 2. P. 179. doi 10.1134/S107042801902009X
5. Kalz K.F., Hausmann A., Dechert S., Meyer S., John M., Meyer F. // *Chem. Eur. J.* 2016. Vol. 22. N 50. P. 18190. doi 10.1002/chem.201603850
6. Kipper K., Herodes K., Leito I. // *J. Chrom. (A)*. 2011. Vol. 1218. P. 8175. doi 10.1016/j.chroma.2011.09.025.
7. 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., Peralta J.E., Ogliaro F., Bearpark M., Heyd J.J., Brothers E., Kudin K.N., Staroverov V.N., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A., Burant J.C., Iyengar S.S., Tomasi J., Cossi M., Rega N., Millam N.J., 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 O., Foresman J.B., Ortiz J.V., Cioslowski J., Fox D.J. *Gaussian 09*, revision E.01; Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, 2009.

Tautomerism of N-(2-Bromo-3-ethoxypropyl)-N'-trifluoromethylsulfonylacetamide

B. A. Shainyan*, N. N. Chipanina, L. P. Oznobikhina, and A. S. Ganin

Favorsky Irkutsk Institute of Chemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Irkutsk, 664033 Russia

*email: bagrat@irioch.irk.ru

Received January 14, 2021; revised January 31, 2021; accepted February 14, 2021

Depending on the solvent nature, N(N')-(2-bromo-3-ethoxypropyl)-N'(N)-(trifluoromethylsulfonyl)ethaneimide exists in two tautomeric forms: RNH-C(Me)=NTf and RN=C(Me)-NHTf. A shift of the tautomeric equilibrium from the more stable RNH-C(Me)=NTf to the less stable RN=C(Me)-NHTf in a solution in dimethyl sulfoxide and trifluoroethanol was shown by IR and NMR spectroscopy.

Keywords: N(N')-(2-bromo-3-ethoxypropyl)-N'(N)-(trifluoromethylsulfonyl)ethaneimide, tautomerism, IR spectroscopy, NMR spectroscopy, quantum chemical calculations

СТРОЕНИЕ И РАДИОЗАЩИТНАЯ АКТИВНОСТЬ МЕРКАПТОАЦЕТИЛГИДРАЗОНОВ 6-ДЕЗОКСИ- И 2-(АЦЕТИЛАМИНО)АЛЬДОЗ

© 2021 г. И. В. Лагода^a, А. Ю. Ершов^{b,*}, И. С. Драчев^a, Е. А. Якунчикова^a,
А. А. Мартыненко^b, М. А. Копаница^c, А. В. Якиманский^{b,d}

^a Государственный научно-исследовательский испытательный институт военной медицины
Министерства обороны РФ, Санкт-Петербург, 195043 Россия

^b Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук,
Большой пр. В. О. 31, Санкт-Петербург, 199004 Россия

^c Рязанский государственный медицинский университет имени И. П. Павлова, Рязань, 390026 Россия

^d Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, 199034 Россия
*e-mail: ershov305@mail.ru

Поступило в Редакцию 20 января 2021 г.

После доработки 20 января 2021 г.

Принято к печати 5 февраля 2021 г.

Продукты конденсации природных моносахаридов L-фукозы, L-рамнозы, N-ацетиламино-D-глюкозы и N-ацетиламино-D-маннозы с гидразидом тиогликолевой кислоты имеют циклическое 1,3,4-тиадиазиновое строение или представлены в растворе в ДМСО-*d*₆ таутомерной смесью пиранозной и 1,3,4-тиадиазиновой форм. Показано, что меркаптоацетилгидразоны L-рамнозы и N-ацетиламино-D-маннозы проявляют выраженную радиозащитную активность, увеличивая выживаемость смертельно облученных мышей на 35–45%.

Ключевые слова: тиолсодержащие моносахариды, кольчато-кольчатая таутомерия, радиозащитная активность

DOI: 10.31857/S0044460X21040132

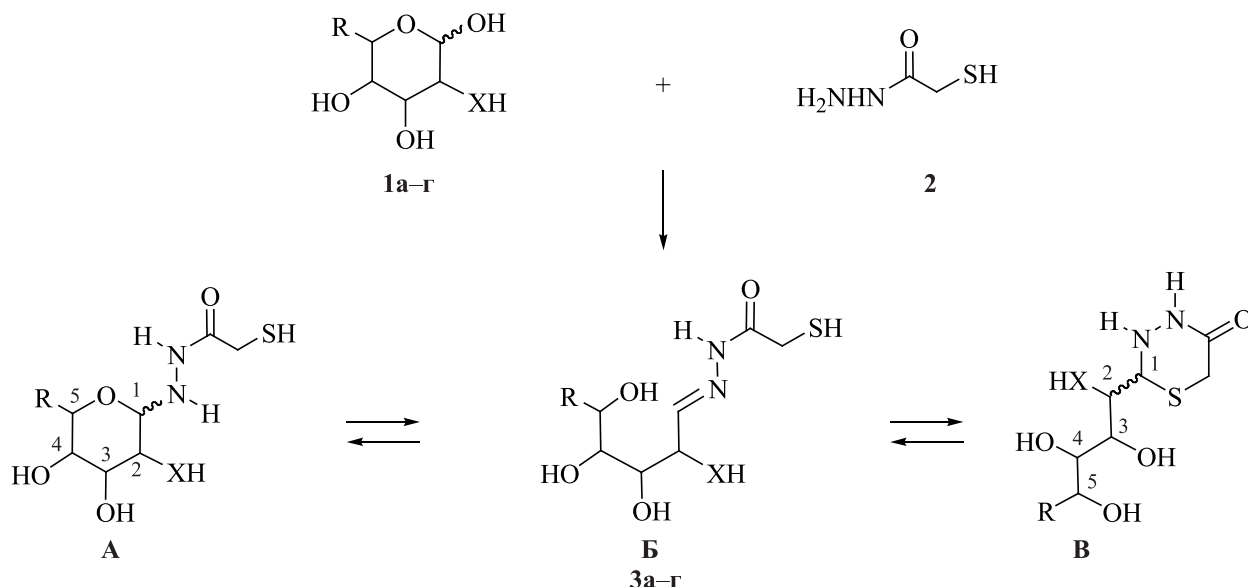
Интерес к тиолированным сахарам обусловлен их широким применением в качестве ключевых интермедиатов в синтезе гликонаночастиц благородных металлов – перспективных супрамолекулярных объектов, нашедших в последнее время широкое применение в биологических и биомедицинских целях [1–8]. В частности, благодаря разветвленной сети углеводных фрагментов, имитирующих естественную клеточную поверхность и повышенному сродству к природным гликопротеиновым молекулам (лектинам), гликонаночастицы благородных металлов находят применение в медицине для диагностики и лечения ряда онкологических заболеваний [9–14].

В отличие от целевых биомедицинских применений золотых и серебряных гликонаночастиц,

биологические свойства тиолсодержащих сахаров, входящих в их состав в качестве лигандов, практически не изучены. Накопленные к настоящему моменту данные свидетельствуют, что соединения, в структуре которых содержатся аминные и тиольные группы, разделенные между собой 2–3 атомами углерода, обладают высокой профилактической радиозащитной активностью [15].

Ранее нами была получена серия меркаптоацетилгидразонов гексоз и исследована их радиозащитная активность, при этом наибольшую активность показали производные D-глюкозы и D-мальтозы [16]. Целью данной работы было изучение строения продуктов конденсации гидразида тиогликолевой кислоты с природными моносахаридами L-фукозой, L-рамнозой, N-ацетилами-

Схема 1.



X = O, R = Me, L-фукоза (**а**), L-рамноза (**б**); X = NCOMe, R = CH₂OH, N-ацетиламино-D-глюкоза (**в**), N-ацетиламино-D-манноза (**г**).

но-D-глюкозой и N-ацетиламино-D-маннозой с использованием методов спектроскопии ЯМР ¹H и ¹³C, а также исследование их радиопротекторной активности.

Меркаптоацетилгидразоны **3a-г** образуются с выходами 65–85% после непродолжительного кипячения исходного моносахарида **1a-г** и гидразида тиогликолевой кислоты **2** в метаноле (схема 1).

Соединения **3a-г** – сложные в таутомерном плане системы, способные к циклизации как в пиранозную форму **А**, так и в 1,3,4-тиадиазиновую форму **В**, являющуюся результатом внутримолекулярного присоединения группы SH по связи C=N гидразонного фрагмента линейной формы **Б**. Склонность к циклизации с образованием шестичленной 1,3,4-тиадиазиновой структуры – общее свойство продуктов конденсации карбонильных соединений с гидразидом тиогликолевой кислоты [17].

В спектрах ЯМР ¹H и ¹³C производных L-фукозы **3а** и N-ацетиламино-D-маннозы **3г**, снятых как непосредственно после растворения в ДМСО-*d*₆, так и через 48 ч после растворения, наблюдается набор резонансных сигналов, принадлежащих 1,3,4-тиадиазиновой форме **В**. Это позволяет предположить, что в и кристаллическом состоянии со-

единения **3а, г** также имеют тиадиазиновое строение. Следует отметить, что в спектрах ЯМР ¹H и ¹³C все сигналы 1,3,4-тиадиазиновой формы **В** удвоены (форма **В'**), что может быть обусловлено наличием двух пространственных 2*R*,2*S*-стереоизомеров, определить конфигурацию которых не представляется возможным.

Напротив, спектры ЯМР ¹H и ¹³C производных L-рамнозы **3б** и N-ацетиламино-D-глюкозы **3в** изменялись во времени; через 48 ч эти изменения прекращались, свидетельствуя о достижении равновесного состояния. При этом интенсивность сигналов пиранозной формы **А**, снятых сразу после растворения была существенно выше по сравнению с интенсивностью этих сигналов в спектрах, снятых после установления равновесия. Это позволяет полагать, что в кристаллическом состоянии соединения **3б, в** имеют пиранозное строение **А**, а в растворе частично переходят в 1,3,4-тиадиазепиновую форму **В**. В полном соответствии с предполагаемым пиранозным строением **А** соединения **3б** в кристаллическом состоянии находится его спектр ЯМР ¹³C, снятый в твердой фазе.

Характерными спектральными признаками тиадиазепиновой формы **В** в спектре ЯМР ¹H является присутствие типичной АВ-системы в области

Таблица 1. Таутомерный состав меркаптоацетилгидразона L-рамнозы **3б** в различных растворителях (через 48 ч после растворения)

Растворитель	Таутомерный состав, %		
	Форма А	Форма Б	Форма В
Твердая фаза	100	–	–
D ₂ O	100	–	–
ДМФА- <i>d</i> ₇	65	5	30
ДМСО- <i>d</i> ₆	10	15	75

3.00–3.50 м. д. (J_{AB} 14 Гц), обусловленной диастереотопией метиленовых протонов группы CH₂S, а в спектре ЯМР ¹³C – появление сигнала *sp*³-гибридизованного атома C¹ при 75 м. д. Аналогичный сигнал пиранозной формы **A** в спектре ЯМР ¹³C располагается в более слабом поле: 87 (α-конфигурационный изомер) и 90 м. д. (β-конфигурационный изомер).

Для производного L-рамнозы **3б** в спектрах ЯМР ¹H и ¹³C в растворах в ДМФА-*d*₇ и ДМСО-*d*₆ обнаруживается от 5 до 15% линейной формы **B**. Типичными спектральными признаками этой формы в спектре ЯМР ¹H является слабополюсный дублетный сигнал азометинового протона при 7.46 м. д. (J 6.5 Гц), а также сигнал при 143 м. д. (C=N) в спектре ЯМР ¹³C.

Положение кольчато-линейно-кольчатого таутомерного равновесия **A** ⇌ **B** ⇌ **B** весьма чувствительно к природе применяемого растворителя, при этом переход от D₂O к полярным основным растворителям типа ДМФА-*d*₇ и ДМСО-*d*₆ существенным образом стабилизирует 1,3,4-тиадиазепиновый таутомер **B** (табл. 1).

Поскольку для продуктов конденсации гидразида тиогликолевой кислоты с серией моноз **1а–г** образование линейной формы **B** наблюдалось лишь для производного L-рамнозы **3б**, причем в количестве, не превышающем 15%, термин «меркаптоацетилгидразон» для подобных систем носит весьма условный характер.

Радиозащитную активность меркаптоацетилгидразонов альдоз **3а–г** определяли в опытах на мышах, облученных в дозе 6.5 Гр по стандартной методике [16], при этом измеряли выживаемость

Таблица 2. Защитное влияние соединений **3а–г** при профилактическом внутрибрюшинном введении (100–200 мг/кг) на течение и исход острого радиационного поражения у мышей, облученных в дозе 6.5 Гр

Соединение	Выживаемость, %	Средняя продолжительность жизни, сут
Контроль	17±11	15±2
3а	25±13	13±1
3б	33±14	14±2
3в	17±11	12±1
3г	42±14	14±2

и среднюю продолжительность жизни подвергнутых облучению животных. Наибольшим радиозащитным действием по сравнению с контролем (без предварительного введения тиолированных сахаров **3а–г** перед облучением) обладают меркаптоацетилгидразоны L-рамнозы **3б** и N-ацетиламино-D-маннозы **3г**, увеличивающие выживаемость и среднюю продолжительность жизни облученных подопытных животных в среднем на 35–45% (табл. 2).

Таким образом, наряду с предложенной нами ранее [18, 19] «гидразидной технологией» синтеза гликонаночастиц серебра и золота на основе продуктов конденсации природных альдоз и тиолированных гидразидов, проведено исследование радиозащитной эффективности самих тиолированных лигандов. Полученные предварительные данные позволяют рекомендовать меркаптоацетилгидразоны L-рамнозы и N-ацетиламино-D-маннозы для дальнейшего углубленного изучения с целью поиска эффективных средств защиты от прямого ионизирующего излучения и возможности их применения в медицинских целях, в частности, при лучевой терапии онкологических заболеваний. Это будет являться предметом наших дальнейших исследований.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Элементный анализ проводили на анализаторе Hewlett-Packard 185В. Спектры ЯМР ¹H и ¹³C снимали на спектрометре Bruker AV-400 при рабочих частотах 400 и 100 МГц соответственно. Спектры ЯМР ¹³C в твердой фазе снимали на спектрометре Bruker AM-500 при рабочей частоте 125 МГц с использованием процедуры передачи поляризации

и вращением под магическим углом с частотой 3.6 кГц. Таутомерный состав определяли интегрированием соответствующих сигналов в спектрах ЯМР ^1H . Погрешность измерения составляла $\pm 5\%$.

Исследование радиозащитной эффективности тиолированных сахаров **3а–г** проводили в Государственном научно-исследовательском испытательном институте военной медицины Министерства обороны РФ. Развернутые результаты исследований будут представлены в виде отдельных публикаций в специализированных журналах.

Синтез меркаптоацетилгидразонов альдоз 3а–г (общая методика). Раствор 1.20 г (10 ммоль) гидразида тиогликолевой кислоты **3** и 10 ммоль соответствующего моносахарида в 30 мл метанола кипятили в течение 3 ч. После охлаждения белый кристаллический осадок отфильтровывали, сушили в вакууме и хранили в эксикаторе над P_2O_5 .

Меркаптоацетилгидразон L-фукозы (3а). Выход 85%, т. пл. 197–199°C. Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м. д.: форма **B** (75%), 1.09 д (2.25H, CH_3 , J 6.0 Гц), 2.94 д (0.75H, CH_2 , J_{AB} 13.5 Гц), 3.23 д (0.75H, CH_2 , J_{AB} 13.5 Гц), 4.51 д. д (0.75H, H^1 , J_1 9.5, J_2 6.5 Гц), 5.76 д. д (0.75H, NH, J_1 6.5, J_2 4.0 Гц), 8.71 д (0.75H, NHCO, J 4.0 Гц); форма **B'** (25%), 1.06 д (0.75H, CH_3 , J 6.0 Гц), 3.01 д (0.25H, CH_2 , J_{AB} 13.5 Гц), 3.26 д (0.25H, CH_2 , J_{AB} 13.5 Гц), 4.00 д. д (0.75H, H^1 , J_1 9.0, J_2 6.0 Гц), 5.89 д. д (0.25H, NH, J_1 6.0, J_2 4.0 Гц), 8.70 д (0.25H, NHCO, J 4.0 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6), δ_{C} , м. д.: форма **B**, 20.26 (CH_3), 27.61 (CH_2), 65.33 (C^5), 67.38 (C^4), 69.22 (C^2), 71.04 (C^3), 72.96 (C^1), 173.78 ($\text{C}=\text{O}$); форма **B'**, 20.30 (CH_3), 27.61 (CH_2), 65.19 (C^5), 66.09 (C^4), 69.73 (C^2), 70.57 (C^3), 72.93 (C^1), 173.10 ($\text{C}=\text{O}$). Найдено, %: C 38.01; H 6.44; N 11.17. $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_5\text{S}$. Вычислено, %: C 38.09; H 6.39; N 11.10.

Меркаптоацетилгидразон L-рамнозы (3б). Выход 75%, т. пл. 116–117°C (т. пл. 115–117°C [20]). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м. д.: форма β -**A** (10%), 1.11 д (0.3H, CH_3 , J 6.0 Гц), 3.28 уш. с (0.2H, CH_2S), 3.86 д (0.1H, H^1 , J 9.0 Гц), 9.52 уш. с (0.1H, NHCO); форма E,E' -**B** (15%), 1.11 д (0.45H, CH_3 , J 6.0 Гц), 3.30 уш. с (0.3H, CH_2S), 7.46 д (0.15H, $\text{HC}=\text{N}$, J 6.5 Гц), 11.30 уш. с (0.15H, NHCO); форма **B** (45%), 1.11 д (1.35H, CH_3 , J 6.0 Гц), 2.82 д (0.45H, CH_2S , J_{AB} 13.5 Гц), 3.40 д (0.45H, CH_2S ,

J_{AB} 13.5 Гц), 4.61 д. д (0.45H, H^1 , J_1 11.5, J_2 3.0 Гц), 8.90 д (0.45H, NHCO, J_1 3.0 Гц); форма **B'** (30%), 1.11 д (0.9H, CH_3 , J 6.0 Гц), 2.87 д (0.3H, CH_2S , J_{AB} 13.5 Гц), 3.48 д (0.3H, CH_2S , J_{AB} 13.5 Гц), 4.67 д. д (0.3H, H^1 , J_1 11.5, J_2 2.5 Гц), 8.84 д (0.3H, NHCO, J_1 2.5 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (твердая фаза), δ_{C} , м. д.: форма β -**A** (100%), 18.34 (CH_3), 20.87 (CH_2S), 67.02 (C^5), 71.69 (C^2 и C^3), 73.34 (C^4), 88.16 (C^1), 171.40 ($\text{C}=\text{O}$). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6), δ_{C} , м. д.: форма α -**A**, 18.27 (CH_3), 20.85 (CH_2S), 69.41 (C^5), 72.24 (C^3), 73.45 (C^2), 74.26 (C^4), 89.03 (C^1), 172.58 ($\text{C}=\text{O}$); форма E,E' -**B**, 18.20 (CH_3), 20.96 (CH_2S), 67.49 (C^5), 71.02 (C^4), 72.91 (C^2), 74.10 (C^3), 143.76 ($\text{C}=\text{N}$), 167.36 ($\text{C}=\text{O}$); форма **B**, 21.10 (CH_3), 27.65 (CH_2S), 66.34 (C^5), 68.15 (C^4), 70.78 (C^2), 70.91 (C^3), 73.31 (C^1), 173.34 ($\text{C}=\text{O}$), форма **B'**, 21.06 (CH_3), 27.98 (CH_2S), 66.48 (C^5), 69.26 (C^4), 70.78 (C^2), 71.49 (C^3), 73.71 (C^1), 172.88 ($\text{C}=\text{O}$). Найдено, %: C 38.14; H 6.31; N 11.07. $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_5\text{S}$. Вычислено, %: C 38.09; H 6.39; N 11.10.

Меркаптоацетилгидразон N-ацетиламино-D-глюкозы (3в). Выход 65%, т. пл. 121–123°C (разл.). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м. д.: форма α -**A** (25%), 1.85 с (0.75H, CH_3), 3.06 уш. с (0.5H, CH_2), 4.13 д (0.25H, H^1 , J 3.5 Гц), 9.70 уш. с (0.25H, NHCO); форма β -**A** (35%), 1.86 с (1.05H, CH_3), 3.04 уш. с (0.7H, CH_2), 3.94 д (0.35H, H^1 , J 8.5 Гц), 9.58 уш. с (0.35H, NHCO); форма **B** (30%), 1.81 с (0.9H, CH_3), 2.99 д (0.3H, CH_2 , J_{AB} 13.0 Гц), 3.24 д (0.3H, CH_2 , J_{AB} 13.0 Гц), 4.27 д. д (0.3H, H^1 , J_1 9.5, J_2 7.5 Гц), 5.78 д. д (0.3H, NH, J_1 7.5, J_2 3.5 Гц), 8.83 д (0.3H, NHCO, J 3.5 Гц); форма **B'** (10%), 1.80 с (0.3H, CH_3), 3.07 д (0.1H, CH_2 , J_{AB} 13.0 Гц), 3.27 д (0.1H, CH_2 , J_{AB} 13.0 Гц), 3.94 д. д (0.1H, H^1 , J_1 9.0, J_2 7.0 Гц), 5.76 д. д (0.1H, NH, J_1 7.0, J_2 3.0 Гц), 8.70 д (0.1H, NHCO, J 3.0 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6), δ_{C} , м. д.: форма α -**A**, 23.18 (CH_3), 25.52 (CH_2), 53.00 (C^2), 62.06 (C^6), 70.36 (C^4), 74.76 (C^3), 77.97 (C^5), 90.08 (C^1), 166.32 ($\text{C}=\text{O}$), 172.37 ($\text{C}=\text{O}$); β -**A**, 23.10 (CH_3), 25.44 (CH_2), 53.61 (C^2), 61.47 (C^6), 70.86 (C^4), 74.44 (C^3), 77.64 (C^5), 92.08 (C^1), 167.28 ($\text{C}=\text{O}$), 171.07 ($\text{C}=\text{O}$); форма **B**, 22.99 (CH_3), 27.66 (CH_2), 54.30 (C^2), 63.11 (C^6), 68.51 (C^4), 70.85 (C^3), 71.79 (C^5), 72.44 (C^1), 168.22 ($\text{C}=\text{O}$), 173.34 ($\text{C}=\text{O}$); форма **B'**, 22.99 (CH_3), 27.45 (CH_2), 54.79 (C^2), 63.67 (C^6), 68.38 (C^4), 71.10 (C^3), 71.63 (C^5), 72.71 (C^1), 169.22 ($\text{C}=\text{O}$), 173.10 ($\text{C}=\text{O}$). Найдено, %: C

38.78; Н 6.24; N 13.63. $C_{10}H_{19}N_3O_6S$. Вычислено, %: С 38.83; Н 6.19; N 13.58.

Меркаптоацетилгидразон N-ацетиламино-D-маннозы (3г). Выход 70%, т. пл. 135–137°C (разл.). Спектр ЯМР 1H (ДМСО- d_6), δ , м. д.: форма **B** (55%), 1.85 с (1.65H, CH_3), 2.85 д (0.55H, CH_2S , J_{AB} 13.0 Гц), 3.44 д (0.55H, CH_2S , J_{AB} 13.0 Гц), 4.29 уш. с (0.55H, H^1), 8.10 д (0.55H, $NHCO$, J 2.5 Гц); форма **B'** (45%), 1.90 с (1.35H, CH_3), 3.05 д (0.45H, CH_2S , J_{AB} 13.0 Гц), 3.69 д (0.45H, CH_2S , J_{AB} 13.0 Гц), 4.45 уш. с (0.45H, H^1), 8.01 д (0.45H, $NHCO$, J 2.5 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6), δ_C , м. д.: форма **B**, 22.86 (CH_3), 27.59 (CH_2S), 52.05 (C^2), 63.72 (C^6), 66.34 (C^4), 70.25 (C^3), 70.29 (C^5), 71.07 (C^1), 171.12 ($C=O$), 173.11 ($C=O$); форма **B'**, 22.86 (CH_3), 27.59 (CH_2S), 52.05 (C^2), 63.72 (C^6), 66.34 (C^4), 70.25 (C^3), 70.29 (C^5), 71.07 (C^1), 171.12 ($C=O$), 173.12 ($C=O$). Найдено, %: С 38.89; Н 6.13; N 13.51. $C_{10}H_{19}N_3O_6S$. Вычислено, %: С 38.83; Н 6.19; N 13.58.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Carbohydrate nanotechnology / Ed. K.J. Stine. New Jersey: John Wiley & Sons, 2016. 470 p. doi 10.1002/9781118860212.ch3
- Application of Nanotechnology in Biomedical Sciences / Ed. F.A. Sheikh. Singapore: Springer Nature Singapore Pte Ltd, 2020. 164 p. doi 10.1007/978-981-15-5622-7
- Self-Assembled Monolayers of carbohydrate derivatives on gold surfaces. In: Carbohydrate / Eds M. Caliskan, I. H. Kavakli, and G.C. Oz. Istanbul: InTech Publisher, 2017. 164 p. doi 10.5772/66194
- Glycochemical synthesis: strategies and applications / Eds S.-C. Hung, M.M.L. Zulueta. Hoboken: John Wiley & Sons Inc., 2016. 576 p. doi 10.1002/97811119006435.ch16
- Engineered carbohydrate-based materials for biomedical applications: polymers, surfaces, dendrimers, nanoparticles, and hydrogels / Ed. R. Narain. New Jersey: John Wiley & Sons, 2011. 424 p. doi 10.1002/9780470944349.ch6
- Федотчева Т.А., Оленин А.Ю., Старостин К.М., Лисичкин Г.В., Банин В.В., Шимановский Н.Л. // Хим.-фарм. ж. 2015. Т. 49. № 4. С. 11; Fedotcheva T.A., Olenin A.Yu., Starostin K.M., G.V. Lisichkin, Banin V.V., Shimanovskii N. L. // Pharm. Chem. J. 2015. Vol. 49. N 4. P. 220. doi 10.1007/s11094-015-1260-6
- Bogart L.K., Pourroy G., Murphy C.J., Puentes V., Pellegrino T., Rosenblum D., Peer D., Lévy R. // ACS Nano. 2014. Vol. 8. N 4. P. 3107. doi 10.1021/n500962q
- Marin M.J., Schofield C.L., Field R.A., Russell D.A. // Analyst. 2015. Vol. 140. P. 59. doi 10.1039/C4AN01466A
- Bucharskaya A.B., Maslyakova G.N., Dikht N.I., Navolokin N.A., Terentyuk G.S., Bashkatov A.N., Genina E.A., Khlebtsov B.N., Khlebtsov N.G., Tuchin V.V. // BioNanoSci. 2016. Vol. 7. N 1. P. 216. doi 10.1007/s12668-016-0320-z
- Kolovskaya O.S., Zamay T.N., Belyanina I.V., Karlova E., Garanzha I., Aleksandrovsky A.S., Kirichenko A., Dubynina A.V., Sokolov A.E., Zamay G.S., Glazyrin Y.E., Zamay S., Ivanchenko T., Chanchikova N., Tokarev N., Shepelevich N., Ozerskaya A., Badrin E., Belugin K., Belkin S., Zabluda V., Gargaun A., Berezovski M.V., Kichkailo A.S. // Mol. Ther. Nucl. Acids. 2017. N 9. P. 12. doi 10.1016/j.omtn.2017.08.007
- Nanobiomaterials in cancer therapy: applications of nanobiomaterials / Ed. A. Grumezescu. Oxford: Elsevier Science Publishing Co Inc., 2016. 588 p. doi 10.1016/B978-0-323-42863-7.00002-5
- Vetro M., Safari D., Fallarini S., Salsabila K., Lahmann M., Penades S., Lay L., Marradi M., Compostella F. // Nanomedicine. 2017. Vol. 12. N 1. P. 13. doi 10.2217/nmm-2016-0306
- Bor G., Mat Azmi I. D., Yaghmur A. // Ther. Deliv. 2019. Vol. 10. N 2. P. 113. doi 10.4155/tde-2018-0062
- Jazayeri M.H., Amani H., Pourfatollah A.A., Avan A., Ferns G.A., Pazoki-Toroudi H. // Cancer Gene Therapy. 2016. Vol. 23. P. 365. doi 10.1038/cgt.2016.42
- Johnke R.M., Sattler J.A., Allison R.R. // Future Oncol. 2014. V. 10. N 15. P. 2345. doi 10.2217/fon.14.175
- Лагода И.В., Якунчикова Е.А., Драчев И.С., Гребенюк А.Н., Мартыненко А.А., Кулешова Л.Ю., Копаница М.А., Еришов А.Ю. // Радиц. биол. радиоэкол. 2020. Т. 60. № 3. С. 291. doi 10.31857/S0869803120020071
- Еришов А.Ю., Лагода И.В., Якимович С.И., Пакальнис В.В., Зерова И.В., Добродумов А.В., Шаманин В.В. // ЖОрХ. 2009. Т. 45. № 5. С. 678; Ershov A.Y., Lagoda I.V., Yakimovich S.I., Pakal'nis V.V., Zerova I.V., Dobrodumov A.V., Shamanin V.V. // Russ. J. Org. Chem. 2009. Vol. 45. N 5. P. 660. doi 10.1134/S1070428009050030
- Еришов А.Ю., Васильева М.Ю., Лагода И.В., Байгильдин В.А., Наследов Д.Г., Кулешова Л.Ю., Якиманский А.В. // ЖОХ. 2018. Т. 88. Вып. 1. С. 108;

- Ershov A.Yu., Vasileva M.Yu., Lagoda I.V., Baygildin V.A., Nasledov D.G., Kuleshova L.Yu., Yakimansky A.V.* // Russ. J. Gen. Chem. 2018. Vol. 88. N 1. P. 103. doi 10.1134/S107036 3218010164
19. *Васильева М.Ю., Ершов А.Ю., Байгильдин В.А., Лагода И.В., Кулешова Л.Ю., Штро А.А., Зарубаев В.В., Якиманский А.В.* // ЖОХ. 2018. Т. 88. Вып. 1. С. 115; *Vasileva M.Yu., Ershov A.Yu., Baygildin V.A., Lagoda I.V., Kuleshova L.Yu., Shtro A.A., Zarubaev V.V., Yakimansky A.V.* // Russ. J. Gen. Chem. 2018. Vol. 88. N 1. P. 109. doi 10.1134/S1070363218010176
20. *Ершов А.Ю., Лагода И.В., Якимович С.И., Зерова И.В., Пакальнис В.В., Мокеев М.В., Шаманин В.В.* // ЖОрХ. 2009. Т. 45. Вып. 5. С. 754; *Ershov A.Yu., Lagoda I.V., Yakimovich S.I., Zerova I.V., Pakal'nis V.V., Mokeev M.V., Shamanin V.V.* // Russ. J. Org. Chem. 2009. Vol. 45. N 5. P. 740. doi 10.1002/chin. 201008197

Structure and Radioprotective Activity of Mercaptoacetyl Hydrazones of 6-Deoxy- and 2-(Acethylamino)aldoses

I. V. Lagoda^a, A. Y. Ershov^{b,*}, I. S. Drachov^a, E. A. Yakunchikova^a, A. A. Martynenkov^b, M. A. Kopanitsa^c, and A. V. Yakimansky^{b,d}

^a State Research Testing Institute of Military Medicine, Ministry of Defense of the Russian Federation, St. Petersburg, 195043 Russia

^b Institute of Macromolecular Compound of the Russian Academy of Sciences, St. Petersburg, 199031 Russia

^c I.P. Pavlov Ryazan Medical University, Ryazan, 390026 Russia

^d St. Petersburg State University, St. Petersburg, 199034 Russia

*e-mail: ershov305@mail.ru

Received January 20, 2021; revised January 20, 2021; accepted February 5, 2021

The condensation products of natural monosaccharides L-fucose, L-rhamnose, *N*-acetylamino-D-glucose and *N*-acetylamino-D-mannose with thioglycolic acid hydrazide have a cyclic 1,3,4-thiadiazine structure or are presented in solution in DMSO-*d*₆ by a tautomeric mixture of pyranose and 1,3,4-thiadiazine forms. It was shown that L-rhamnose and *N*-acetylamino-D-mannose mercaptoacetyl hydrazones exhibit high radioprotective activity, increasing the survival rate of mortally irradiated mice by 35–45%.

Keywords: thiol-containing monosaccharides, ring-ring tautomerism, radioprotective activity

СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ КОМПЛЕКСОВ ПАЛЛАДИЯ(II) С НЕКОТОРЫМИ 1- И 2-ЗАМЕЩЕННЫМИ ТЕТРАЗОЛЬНЫМИ ЛИГАНДАМИ

© 2021 г. А. А. Батыренко^a, О. В. Миколайчук^b, Г. К. Овсепян^b, А. В. Протас^c,
И. В. Корняков^{b,d}, Е. В. Лидер^e, Ю. А. Еремина^e, Т. С. Хлебникова^f,
Ф. А. Лахвич^f, Р. Е. Трифонов^{a,*}

^a Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),
Московский пр. 26, Санкт-Петербург, 190013 Россия

^b Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, 199034 Россия

^c Первый Санкт-Петербургский государственный медицинский университет имени академика И. П. Павлова,
Санкт-Петербург, 197022 Россия

^d Кольский научный центр Российской академии наук, Апатиты, 184209 Россия

^e Институт неорганической химии имени А. В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук,
Новосибирск, 630090 Россия

^f Институт биоорганической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, 220141 Республика Беларусь
*e-mail: rost_trifonov@mail.ru

Поступило в Редакцию 2 марта 2021 г.

После доработки 2 марта 2021 г.

Принято к печати 12 марта 2021 г.

Синтезирована серия комплексов палладия(II) с 1*H*- и 2*H*-тетразольными лигандами (2-изопропил-5-*R*-2*H*-тетразолы, 1*H*-тетразол-1-илкарбоновые кислоты). Структура полученных соединений подтверждена методами спектроскопии ЯМР ¹H и ¹³C, масс-спектрометрии высокого разрешения и методом рентгеноструктурного анализа. Спектрофотометрическим методом установлено, что данные комплексы слабо связываются с ДНК. Изучена цитотоксическая активность полученных комплексов палладия *in vitro*.

Ключевые слова: тетразолы, 1*H*-тетразол-1-илкарбоновые кислоты, взаимодействие с ДНК, комплексы Pd(II), температура плавления ДНК, цитотоксическая активность

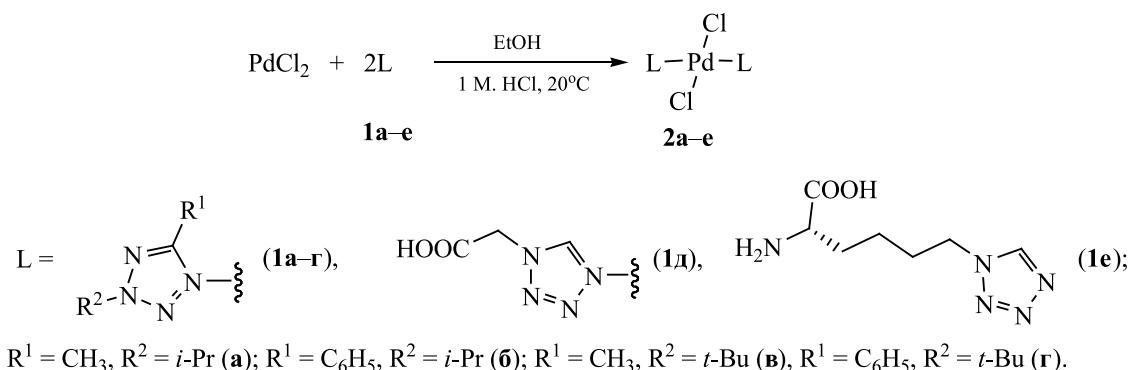
DOI: 10.31857/S0044460X21040144

Недавно было показано, что комплексы металлов платиновой группы, содержащие тетразолы в качестве лигандов, оказались активны в отношении различных клеточных линий рака человека [1–3]. Например, *транс*-[PtCl₂(этил-2-*трет*-бутил-тетразол-5-илацетат)₂] демонстрирует заметную антипролиферативную активность, сравнимую с цисплатином (IC₅₀ 14.2 мкМ. для HT-29, 5.8 мкМ. для MCF-7 и 11.02 мкМ. для MDA-MB-231) [2]. Введение тетразольного цикла в молекулу металлоорганического субстрата обеспе-

чивает не только повышение эффективности, но и увеличение продолжительности действия без увеличения его токсичности [4–7]. Комплексы, содержащие в качестве лигандов тетразольные аналоги аминокислоты и пептидов, в которых аминокислотная группа заменена на тетразолильную, могут обладать высокой противоопухолевой активностью [8].

В данной работе синтезированы *транс*-комплексы Pd(II), содержащие 1- и 2-замещенные тетразольные лиганды. Структура и состав полученных соединений охарактеризованы современ-

Схема 1.



ными методами анализа состава вещества: ^1H и ^{13}C ЯМР-спектроскопией, масс-спектрометрией высокого разрешения, а также рентгеноструктурным анализом. Эффективность взаимодействия данных комплексов Pd(II) с вероятной биологической мишенью – молекулой ДНК – изучали методом УФ спектроскопии. Их биологическая активность *in vitro* изучена на клеточной линии рака человека Нер-2.

В качестве лигандов нами были рассмотрены два основных структурных типа: 2-алкил-5-*R*-2*H*-тетразолы **1a–г** и аналоги глицина **1д** и лизина **1е**, содержащие вместо аминогруппы 1*H*-тетразол-1-ильный фрагмент.

Синтез 2-изопропил- и 2-*трет*-бутил-5-*R*-тетразолов **1a–г** проводили селективным алкилированием 5-замещенных тетразолов соответствующими спиртами в смеси уксусной и серной кислот при комнатной температуре в соответствии с известной процедурой [9]. Аналоги аминокислот **1д, е** были синтезированы из соответствующих природных субстратов – глицина и N-Фмос-лизина – при взаимодействии с азидом натрия в присутствии триэтилортоформиата [10]. Реакция осуществлялась в среде ледяной уксусной кислоты при температуре около 60°C . В случае лизина, содержащего две аминогруппы, для α -аминогруппы использовали N-Фмос-защиту, которую в последующем удаляли. Подтверждение структуры и состава лигандов осуществляли методами масс-спектрометрии и спектроскопии ЯМР ^1H и $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$. Данные соединения были ранее описаны, их спектральные свойства полностью согласуются с известными [11–12].

Комплексные соединения палладия(II) **2a–е** были синтезированы путем взаимодействия соответствующих 1- и 2-замещенных тетразолов с хлоридом палладия(II) в этаноле в присутствии 1 М. раствора HCl (схема 1).

В комплексах **2a–е** наличие замещенных тетразольных фрагментов и соответствующих заместителей подтверждается характерными сигналами в спектрах ЯМР ^1H и $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ соответствующих тетразольных лигандов. Состав комплексов подтверждается данными масс-спектрометрии высокого разрешения. Необходимо отметить, что комплексообразование не сопровождается существенными изменениями в спектрах ЯМР. Характеристичным сигналом в спектре ЯМР ^{13}C комплексов с 2*H*-тетразолами **2a–е** является сигнал эндоциклического атома углерода в диапазоне 160.7–163.4 м. д. Для комплексов с 1*H*-тетразолами **2д, е** сигнал атома углерода гетероцикла лежит в области 143.9–144.6 м. д. Сигнал атома водорода в положении 5 в спектре ЯМР ^1H соединений **2д, е** находится в диапазоне 9.30–9.44 м. д., что также подтверждает их строение.

Молекулярная и кристаллическая структура комплексов **2a, б, д** определена также методом рентгеновской дифракции (рис. 1–3). Комплексы кристаллизуются в орторомбической (**2a**) и моноклинной (**2б, д**) кристаллических системах. Координационный элемент имеет слегка искаженную плоскую квадратную конфигурацию.

Стоит отметить, что тетразолилкарбоновые кислоты имеют несколько потенциальных координационных центров: эндоциклические атомы азота тетразолильного фрагмента и атомы кислорода

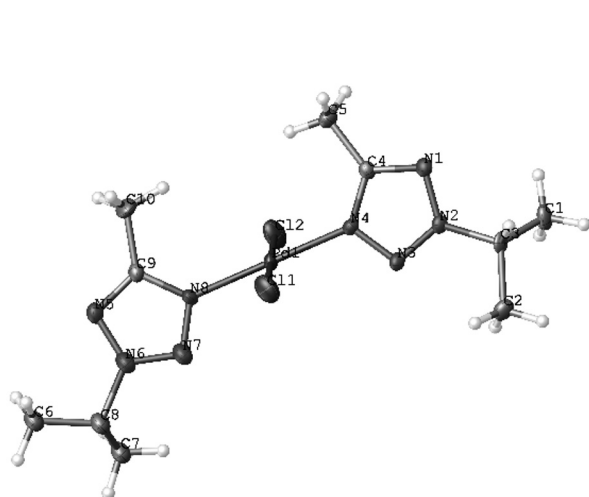


Рис. 1. Общий вид молекулы *транс*-комплекса Pd(II) **2a** в кристалле.

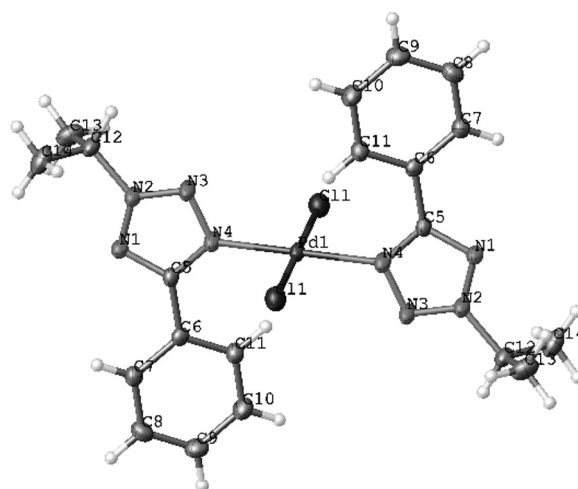


Рис. 2. Общий вид молекулы *транс*-комплекса Pd(II) **2б** в кристалле.

карбоксильной группы. Но, согласно полученным данным РСА, в координации с ионом палладия(II) в комплексах принимают участие исключительно N^4 атомы тетразольного цикла. В случае производного лизина **1e** координация возможна также и по атому азота α -аминогруппы.

Основной биологической мишенью для координационных соединений ионов металлов платиновой группы является молекула ДНК. Комплексы металлов могут взаимодействовать с нуклеиновыми кислотами в зависимости от их структуры, заряда и типа лигандов по различным механизмам [2, 13]. В настоящей работе спектрофотометрическим методом исследовано взаимодействие комплексов **2a**, **б** с ДНК тимуса теленка (рис. 4, 5). Полосу поглощения ДНК использовали для отслеживания данного взаимодействия. Как можно за-

метить, добавление комплекса металла к раствору ДНК приводит к незначительному bathochromному сдвигу максимума в УФ спектре ДНК. С увеличением концентрации комплекса данный сдвиг возрастает. Это может свидетельствовать о существующем взаимодействии комплексов **2a**, **б** с двойной спиралью биополимера [14]. Такой характер изменений также может исключать интеркаляционный тип взаимодействия [15]. Ранее было показано, что комплексы похожего строения наиболее вероятно взаимодействуют с малой бороздой ДНК [6, 13].

Профили термической денатурации (плавления) нуклеиновой кислоты обеспечивают подходящий способ обнаружения связывания и влияния образования аддукта на стабильность двойной спирали ДНК [16]. Температура плавления (T_m) ДНК напрямую зависит от стабильности ее двой-

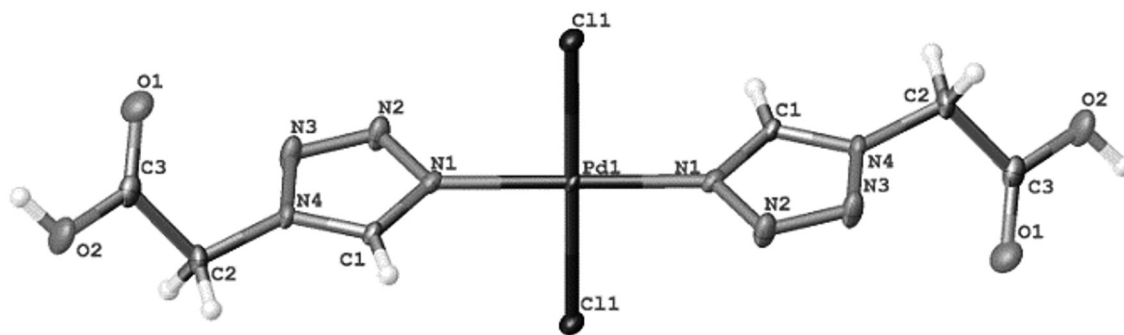


Рис. 3. Общий вид молекулы *транс*-комплекса Pd(II) **2д** в кристалле.

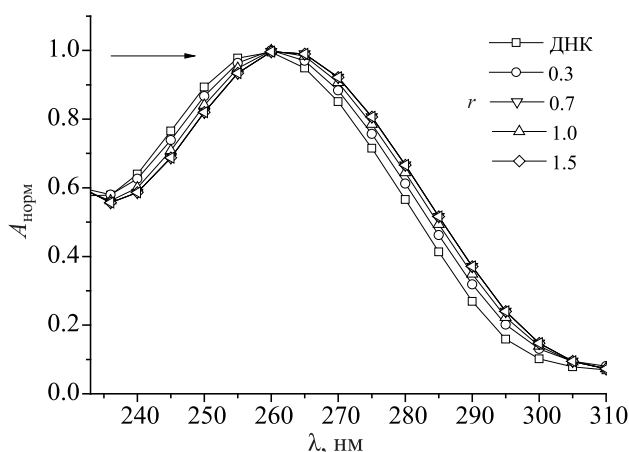


Рис. 4. Рассчитанные нормированные спектры поглощения ДНК ТТ в присутствии комплекса **2a**. $A_{\text{норм}} = [A_{\text{набл}} - A_{\text{комплекс}}] \cdot [A_{\text{max}}]^{-1}$; $r = [\text{PdCl}_2\text{L}_2]/[\text{ДНК}]$.

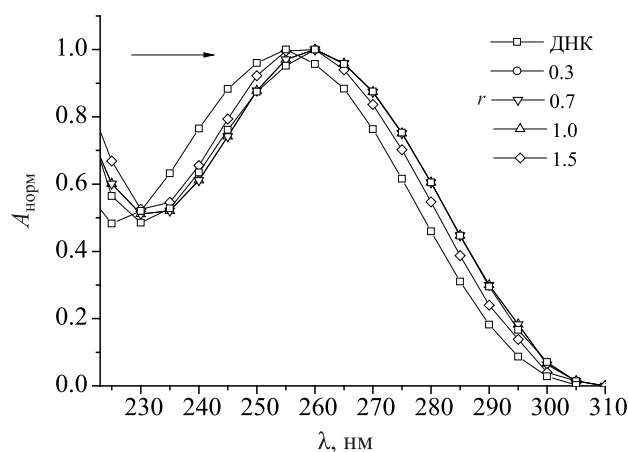


Рис. 5. Рассчитанные нормированные спектры поглощения ДНК ТТ в присутствии комплекса **2b**. $A_{\text{норм}} = [A_{\text{набл}} - A_{\text{комплекс}}] \cdot [A_{\text{max}}]^{-1}$; $r = [\text{PdCl}_2\text{L}_2]/[\text{ДНК}]$.

ной спирали, и ее взаимодействие с небольшими молекулами может стабилизировать структуру нуклеиновой кислоты, вызывая конформационные изменения, что обычно приводит к увеличению значения T_m [17]. Профили термической денатурации ДНК в присутствии комплексов металлов могут дать представление об относительной силе связывания между биополимером и соединением, а также о влиянии образования аддукта на стабильность двойной спирали ДНК [18].

Кривые плавления ДНК тимуса телят в присутствии комплекса Pd(II) **2b** со стехиометрическим соотношением r 1.5 приведены на рис. 6. Полученные данные могут говорить о наличии незначительной стабилизации двойной спирали ДНК ($\Delta T_m = 3^\circ\text{C}$).

Цитотоксическая активность металлокомплексов Pd(II) **2a**, **2b** и **2d** с производными тетразола в качестве лигандов была оценена *in vitro* в отношении клеток карциномы гортани человека Hер2 с помощью флуоресцентной микроскопии на приборе IN Cell Analyzer 2200 (GE Healthcare, UK). Ни одно из исследованных соединений не проявило выраженное цитотоксическое действие ($\text{IC}_{50} > 50$ мкМ.). Только при максимальной исследованной концентрации 50 мкМ. происходило незначительное увеличение (%) клеток в состоянии апоптоза (**2a**, 22%; **2b**, 9%; **2d**, 7%) и уменьшение общего количества клеток в два раза в случае комплексов **2a** и **2d** (рис. 7).

Таким образом, получена серия новых *транс*-комплексов палладия(II) с 1*H*- и 2*H*-тетразольными лигандами, строение и состав которых доказаны с помощью спектроскопии ЯМР, масс-спектрометрии и рентгеноструктурного анализа. Спектрофотометрическим методом показано, что исследованные соединения слабо взаимодействуют с молекулой ДНК. Исследования *in vitro* в отношении клеток карциномы гортани человека Hер2 подтверждают данное наблюдение: все рассматриваемые соединения обладают незначительной цитотоксической активностью.

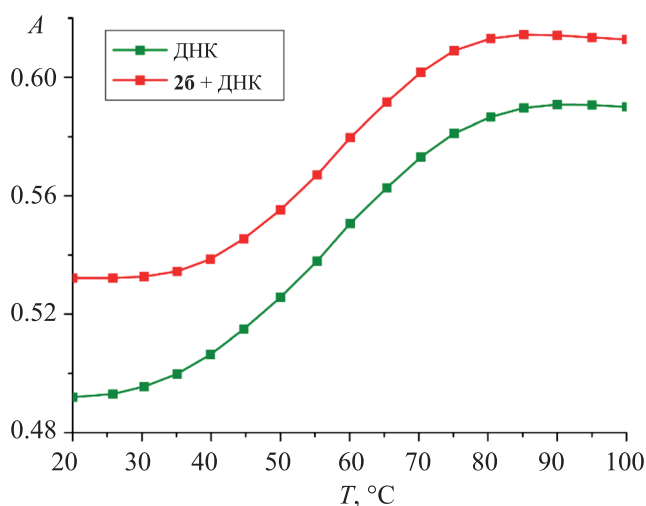


Рис. 6. Кривые плавления ДНК ТТ в присутствии комплекса **2b** ($r = [\text{ДНК}]/[\text{PdCl}_2\text{L}_2] = 1.5$).

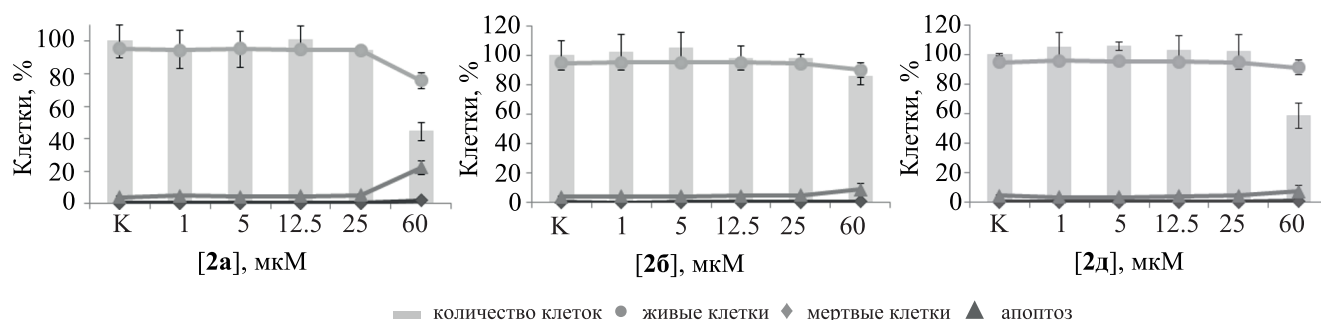


Рис. 7. Цитотоксический эффект комплексов **2a**, **2б** и **2д** на клеточной линии Hep2 после 48 ч воздействия (данные трех независимых экспериментов).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

PdCl_2 и все растворители были приобретены из коммерческих источников и использовались без дополнительной очистки. Масс-спектрометрический анализ был проведен на приборах Bruker MicroTOF и Shimadzu MALDI-TOF Axima Resonance. Спектры ЯМР ^1H и $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ были сняты на спектрометре Bruker 400 MHz WB Avance III. Химические сдвиги были определены по остаточным сигналам дейтерированных растворителей (DMCO- d_6) при 298 K относительно SiMe_4 .

Рентгеноструктурные исследования соединений **2a**, **б**, **д** были проведены при 100 K на дифрактометрах Oxford Diffraction Xcalibur EOS (MoK_α -излучение) и Rigaku Oxford Diffraction XtaLAB SuperNova (CuK_α -излучение) с CCD-детекторами Atlas и HyPix3000, соответственно. Полученные данные интегрировали в программном комплексе CrysAlis [19]. Поправку на поглощение вводили полуэмпирическим методом. Параметры элементарной ячейки уточняли методом наименьших квадратов. Структуры решали и уточняли с помощью программного комплекса SHELX [20], включенного в интерфейс OLEX2 [21]. Кристаллографические данные депонированы в Кембриджский банк структурных данных (депоненты CCDC 2059948–2059950).

Использовали коммерчески доступную ДНК ТТ (Sigma). Раствор ДНК ТТ хранили при 278 K и использовали в течение 4 сут с момента приготовления. Рабочие растворы получали смешением растворов ДНК ТТ и соответствующего комплекса при комнатной температуре. Для всех изученных металлокомплексов и рабочих растворов ДНК про-

веряли соблюдение закона Ламберта–Бугера–Бера в диапазоне концентраций. УФ спектры были зарегистрированы в диапазоне 220–320 нм на спектрометрах Shimadzu UV 2401 PC и Shimadzu UV-1800 с использованием кварцевых кювет (l 1 см). Спектральные эксперименты проводили в растворе 50 mM. NaCl.

Эксперименты по термической денатурации проводили на спектрофотометре Shimadzu UV 2401, оснащенном регулятором температуры в 5 mM. NaCl. Температуру ячейки, содержащей кювету, повышали с 20 до 100°C со скоростью 1 град/мин. Значения T_m были определены по графикам как точки перегиба кривых перехода зависимости длины волны от температуры. Значения ΔT_m были рассчитаны путем вычитания T_m ДНК с комплексом из T_m свободной ДНК ТТ.

Жизнеспособность клеток оценивали методом флуоресцентной микроскопии с помощью прибора IN Cell Analyzer 2200 (GE Healthcare, Великобритания). Клеточная линия Hep2 (карцинома гортани человека) приобретена в Государственном научном центре вирусологии и биотехнологии «Вектор». Клетки линии Hep2 высевали на 96 луночные планшеты и культивировали в среде IMDM в CO_2 инкубаторе при 37°C. Через 24 ч добавляли комплексы **2a**, **2б** и **2д**, растворенные в DMCO, в диапазоне концентраций 1–50 мкМ. и инкубировали 48 ч. Затем клетки окрашивали флуоресцентными красителями Hoechst 33342 (Sigma-Aldrich) и пропидия иодид (Invitrogen) в течение 30 мин при 37°C. Съемку проводили на приборе IN Cell Analyzer 2200 (GE Healthcare, Великобритания) в автоматическом режиме не менее 4 полей

на лунку. Полученные изображения анализировали с помощью программы In Cell Investigator. Результат представлен в виде процентного содержания живых, мертвых и апоптотических клеток из трех независимых экспериментов $\pm$ стандартное отклонение.

Синтез комплексов 2а–е (общая методика). К раствору 0.035 ммоль PdCl_2 в 6 мл 1 М. HCl добавляли по каплям раствор 0.07 ммоль соответствующего 2,5-дизамещенного тетразола или 2-(1*H*-тетразол-1-ил)уксусной кислоты в 6 мл EtOH . Реакционную смесь выдерживали при комнатной температуре в течение 3–5 недель, затем часть желтого кристаллического продукта отделяли, промывали этанолом и сушили.

***транс*-[PdCl_2 (2-изопропил-5-метил-2*H*-тетразол) $_2$] (2а).** Выход 27.07 мг (90%), кристаллы желтого цвета. Спектр ЯМР ^1H (400 МГц), δ , м. д.: 1.54 д (12H, CH_3 , J 6.7 Гц), 2.45 с (6H, CH_3), 5.05 м (2H, CH). Спектр ЯМР $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (101 МГц), δ_{C} , м. д.: 12.9 (CH_3), 22.8 (CH_3), 65.7 (CH), 160.9 (C^5). Масс-спектр (HRESI $^+$ -MS), m/z : 451.0127 [$M + \text{Na}$] $^+$ (вычислено для $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{Cl}_2\text{N}_8\text{PdNa}$: 451.01).

***транс*-[PdCl_2 (2-изопропил-5-фенил-2*H*-тетразол) $_2$] (2б).** Выход 34.50 мг (89%), кристаллы кремового цвета. Спектр ЯМР ^1H (400 МГц), δ , м. д.: 1.63 д (12H, CH_3 , J 6.7 Гц), 5.19 м (2H, CH), 7.56 м (6H, CH), 8.07 д (4H, CH, J 5.8 Гц). Спектр ЯМР $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (101 МГц), δ_{C} , м. д.: 23.2 (CH_3), 67.2 (CH), 126.4, 127.5, 129.2, 129.4, 131.1 (Ar), 163.4 (C^5). Масс-спектр (HRESI $^+$ -MS), m/z : 575.0428 [$M + \text{Na}$] $^+$ (вычислено для $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{Cl}_2\text{N}_8\text{PdNa}$: 575.04).

***транс*-[PdCl_2 (2-трет-бутил-5-метил-2*H*-тетразол) $_2$] (2в).** Выход 25.28 мг (79%), кристаллы коричневого цвета. Спектр ЯМР ^1H NMR (400 МГц), δ , м. д.: 1.34 уш. с (36H, CH_3), 2.44 с (6H, CH_3). Спектр ЯМР $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (101 МГц), δ_{C} , м. д.: 15.3 (CH_3), 28.9 (CH_3), 75.1 (C), 160.7 (C^5). Масс-спектр (HRESI $^+$ -MS), m/z : 480.6927 [$M + \text{Na}$] $^+$ (вычислено для $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{Cl}_2\text{N}_8\text{NaPd}$: 480.69).

***транс*-[PdCl_2 (2-трет-бутил-5-фенил-2*H*-тетразол) $_2$] (2г).** Выход 35.44 мг (87%), кристаллы желтого цвета. Спектр ЯМР ^1H (400 МГц), δ , м. д.: 1.33 с (18H, CH_3), 7.39 м (2H, CH), 7.59 м (4H, CH), 8.29 м (4H, CH). Спектр ЯМР $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$

(101 МГц), δ_{C} , м. д.: 29.3 (CH_3), 72.3 (CH), 127.8, 128.1, 129.7, 131.5 (Ar), 162.9 (C^5). Масс-спектр (HRESI $^+$ -MS), m/z : 603.05851 [$M + \text{Na}$] $^+$ (вычислено для $\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{Cl}_2\text{N}_8\text{NaPd}$: 603.07).

***транс*-{ PdCl_2 [2-(1*H*-тетразол-1-ил)уксусная кислота] $_2$ } (2д).** Выход 23.37 мг (77%), кристаллы желтого цвета. Спектр ЯМР ^1H (400 МГц), δ , м. д.: 5.14 с (4H, CH_2), 8.82 уш. с (2H, OH), 9.30 с (2H, CH). Спектр ЯМР $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (101 МГц), δ_{C} , м. д.: 50.8 (CH_2), 144.6 (C^5), 176.5 (C=O). Масс-спектр (HRESI $^+$ -MS), m/z : 430.8997 [$M - \text{H}$] $^-$ (вычислено для $\text{C}_6\text{H}_7\text{Cl}_2\text{N}_8\text{Pd}$: 430.90).

***транс*-{ PdCl_2 [2-амино-6-(1*H*-тетразол-1-ил)гексановая кислота] $_2$ } (2е).** Выход 36.68 мг (91%), кристаллы светло-желтого цвета. Спектр ЯМР ^1H (400 МГц), δ , м. д.: 1.30 м (4H, CH_2), 1.62–1.83 м (8H, CH_2), 3.15 с (4H, CH_2), 4.44 т (4H, NHCH, J 7.2 Гц), 9.44 с (2H, CH). Спектр ЯМР $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (101 МГц), δ_{C} , м. д.: 21.9, 28.8, 30.2, 47.3, 53.8, 143.9 (C^5), 170.8 (CONH $_2$). Масс-спектр (HRESI $^+$ -MS), m/z : 574.0588 [$M - \text{H}$] $^-$ (вычислено для $\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{Cl}_2\text{N}_{10}\text{O}_4\text{Pd}$: 574.06).

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена с использованием оборудования ресурсных центров Санкт-Петербургского государственного университета «Магнитнорезонансные методы исследования», «Методы анализа состава вещества», «Термогравиметрические и калориметрические методы исследования», «Рентгенодифракционные методы исследования» и Образовательного ресурсного центра по направлению «Химия». Эксперименты по анализу цитотоксичности выполнены на базе Центра коллективного пользования «Протеомный анализ» Научно-исследовательского института молекулярной биологии и биофизики Федерального исследовательского центра фундаментальной и трансляционной медицины.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 20-53-00039-Bel_a) и Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (проект X20P-226).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Popova E.A., Protas A.V., Trifonov R.E.* // *Anticancer Agents Med. Chem.* 2018. Vol. 17. N 14. P. 1856. doi 10.2174/1871520617666170327143148
2. *Popova E.A., Serebryanskaya T.V., Selivanov S.I., Haukka M., Panikorovsky T.L., Gurzhiy V.V., Ott I., Trifonov R.E., Kukushkin V.Y.* // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2016. P. 4659. doi 10.1002/ejic.201600626
3. *Protas A.V., Popova E.A., Mikolaichuk O.V., Porozov Yu.B., Mehtiev A.R., Ott I., Alekseev G.V., Kasyanenko N.A., Trifonov R.E.* // *Inorg. Chim. Acta.* 2018. Vol. 473. P. 133. doi 10.1016/j.ica.2017.12.040
4. *Островский В.А., Трифонов Р.Е., Попова Е.А.* // *Изв. АН. Сер. хим.* 2012. № 4. С. 765; *Ostrovskii V.A., Trifonov R.E., Popova E.A.* // *Russ. Chem. Bull.* 2012. Vol. 61. N 4. P. 768. doi 10.1007/s11172-012-0108-4
5. *Ostrovskii V.A., Popova E.A., Trifonov R.E.* // *Adv. Heterocycl. Chem.* 2017. Vol. 123. P. 2. doi 10.1016/bs.aihch.2016.12.003
6. *Попова Е.А., Трифонов Р.Е., Островский В.А.* // *Усп. хим.* 2019. Т. 88. № 6. С. 644; *Popova E.A., Trifonov R.E., Ostrovskii V.A.* // *Russ. Chem. Rev.* 2019. Vol. 88. P. 644. doi 10.1070/rcr4864
7. *Neochoritis C.G., Zhao T., Dömling A.* // *Chem. Rev.* 2019. Vol. 119. N 3. P. 1970. doi 10.1021/acs.chemrev.8b00564
8. *Попова Е.А., Трифонов Р.Е.* // *Усп. хим.* 2015. Т. 84. № 9. С. 891; *Popova E.A., Trifonov R.E.* // *Russ. Chem. Rev.* 2015. Vol. 84. N 9. P. 891. doi 10.1070/RCR4527
9. *Lisakova A.D., Ryabukhin D.S., Trifonov R.E., Ostrovskii V.A., Vasilyev A.V.* // *Tetrahedron Lett.* 2015. Vol. 56. N 50. P. 7020 doi 10.1016/j.tetlet.2015.11.005
10. *Толстяков В.В., Толстоброва Е.С., Зарубина О.С., Попова Е.А., Протас А.В., Чупрун С.С., Трифонов Р.Е.* // *ЖОрХ.* 2016. Т. 52. Вып. 11. С. 1686; *Tolstyakov V.V., Tolstobrova E.S., Zarubina O.S., Popova E.A., Protas A.V., Chuprun S.S., Trifonov R.E.* // *Russ. J. Org. Chem.* 2016. Vol. 52. N 11. P. 1681. doi 10.1134/S1070428016110221
11. *Войтехович С.В., Григорьев Ю.В., Гапоник П.Н., Ивашкевич О.А.* // *Вестн. БГУ.* 2010. Т. 2. № 3. С. 11; *Voitekhovich S.V., Grigoriev Y.V., Gaponik P.N., Ivashkevich O.A.* // *BSU Herald.* 2010. Vol. 2. N 3. P. 11.
12. *Popova E.A., Nikolskaia S.K., Gluzdikov I.A., Trifonov R.E.* // *Tetrahedron Lett.* 2014. Vol. 55. N 36. P. 5041. doi 10.1016/j.tetlet.2014.07.067
13. *Попова Е.А., Миколайчук О.В., Протас А.В., Мухаметишина А.В., Овсепян Г.К., Старова Г.Л., Сuezов Р.В., Фонин А.В., Трифонов Р.Е.* // 2018. *ЖОХ.* Т. 88. Вып. 11. С. 1878; *Popova E.A., Mikolaichuk O.V., Protas A.V., Mukhametshina A.V., Ovsepyan G.K., Starova G.L., Suezov R.V., Fonin A.V., Trifonov R.E.* // *Russ. J. Org. Chem.* Vol. 88. N 11. P. 2354. doi 10.1134/S1070363218110178
14. *Topală T., Bodoki A., Oprean L., Oprean R.* // *Farmacia.* 2014. Vol. 62. N 6. P. 1049.
15. *Keene F.R., Smith J.A., Collins J.G.* // *Coord. Chem. Rev.* 2009. Vol. 253. N 15. P. 2021. doi 10.1016/j.ccr.2009.01.004
16. *Fanelli M., Formica M., Fusi V., Giorgi L., Micheloni M., Paoli P.* // *Coord. Chem. Rev.* 2016. Vol. 310. P. 41. doi 10.1016/j.ccr.2015.11.004
17. *Shahabadi N., Kashanian S., Shalmashi K., Roshanfekr H.* // *Appl. Biochem. Biotechnol.* 2009. Vol. 158. N 1. P. 1. doi 10.1007/s12010-009-8680-2
18. *CrysAlisPro Software system, version 1.171.39.50a; Rigaku Oxford Diffraction, Oxford, UK, 2019.*
19. *Sheldrick G.M.* // *Acta Crystallogr. (A).* 2015. Vol. 71. P. 3. doi 10.1107/S2053273314026370
20. *Sheldrick G.M.* // *Acta Crystallogr. (C).* 2015. Vol. 71. P. 3. doi 10.1107/S2053229614024218
21. *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

Synthesis, Structure, and Biological Activity of Palladium(II) Complexes with Some 1- and 2-Substituted Tetrazole Ligands

A. A. Batyrenko^a, O. V. Mikolaichuk^b, G. K. Ovsepyan^b, A. V. Protas^c, I. V. Korniyakov^{b,d},
E. V. Lider^e, Yu. A. Eremina^e, T. S. Khlebnikova^f, F. A. Lakhvich^f, and R. E. Trifonov^{a,*}

^a St. Petersburg State Institute of Technology (Technical University), St. Petersburg, 190013 Russia

^b St. Petersburg State University, St. Petersburg, 199034 Russia

^c Pavlov First St. Petersburg State Medical University, St. Petersburg, 197022 Russia

^d Kola Scientific Center of the Russian Academy of Sciences, Apatity, 184209 Russia

^e A. V. Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences,
Novosibirsk, 630090 Russia

^f Institute of Bioorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, 220141 Belarus

*e-mail: rost_trifonov@mail.ru

Received March 2, 2021; revised March 2, 2021; accepted March 12, 2021

A series of palladium(II) complexes with 1*H*- and 2*H*-tetrazole ligands (2-isopropyl-5-*R*-2*H*-tetrazoles, 1*H*-tetrazol-1-ylcarboxylic acids) was synthesized. Structure of the obtained compounds was confirmed by ¹H and ¹³C NMR spectroscopy, high-resolution mass spectrometry, and single crystal X-ray diffraction analysis methods. The complexes weakly bind to DNA. Cytotoxic activity *in vitro* of the obtained palladium complexes was studied.

Keywords: tetrazoles, 1*H*-tetrazol-1-ylcarboxylic acids, interaction with DNA, Pd(II) complexes, DNA melting point, cytotoxic activity

ПРОИЗВОДНЫЕ ТРИ(*М*-ТОЛИЛ)СУРЬМЫ (3-MeC₆H₄)₃Sb[OC(O)R]₂ (R = CH₂Cl, C₆H₃F₂-2,3) и [(3-MeC₆H₄)₃SbOSO₂C₆H₃(NO₂)₂-2,4]₂O: СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ

© 2021 г. В. В. Шарутин*, О. К. Шарутина

Национальный исследовательский Южно-Уральский государственный университет,
пр. Ленина 76, Челябинск, 454080 Россия
*e-mail: vvsharutin@rambler.ru

Поступило в Редакцию 28 января 2021 г.

После доработки 28 января 2021 г.

Принято к печати 14 февраля 2021 г.

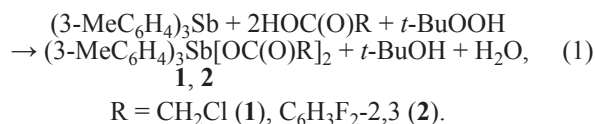
Взаимодействием три(*м*-толил)сурьмы с хлоруксусной и 2,3-дифторбензойной кислотами в присутствии *трет*-бутилгидропероксида (мольное соотношение 1:2:1 соответственно) в эфире синтезированы дикарбоксилаты три(*м*-толил)сурьмы (3-MeC₆H₄)₃Sb[OC(O)CH₂Cl]₂ и (3-MeC₆H₄)₃Sb[OC(O)C₆H₃F₂-2,3]₂. В аналогичных условиях реакция три(*м*-толил)сурьмы с 2,4-динитробензолсульфоновой кислотой приводит к образованию μ -оксо-бис[три(*м*-толил)(2,4-динитробензолсульфонато)сурьмы]. Атомы Sb в полученных соединениях имеют искаженную тригонально-бипирамидальную координацию с электроотрицательными лигандами в аксиальных положениях.

Ключевые слова: бис(хлорацетат), бис(2,3-дифторбензоат) три(*м*-толил)сурьмы, μ -оксобис[три(*м*-толил)-(2,4-динитробензолсульфонато)сурьма], рентгеноструктурный анализ

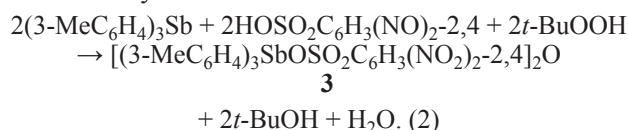
DOI: 10.31857/S0044460X21040156

Дикарбоксилаты триарилсурьмы способны оказывать противоопухолевое, антилейшманиозное и антибактериальное действие, обладают электрохимическими, фотолюминисцентными и фотокаталитическими свойствами [1–16]. Наиболее изучены дикарбоксилаты трифенил- и *n*-толилсурьмы [17]. Гораздо в меньшей степени известно об *о*- и *м*-толилпроизводных сурьмы [18, 19].

Нами осуществлен синтез и выявлены особенности строения новых производных три(*м*-толил)сурьмы. Взаимодействие три(*м*-толил)сурьмы с хлоруксусной и 2,3-дифторбензойной кислотами в присутствии *трет*-бутилгидропероксида в мольном соотношении 1:2:1 в диэтиловом эфире протекает по схеме реакции окислительного присоединения (1) с образованием дикарбоксилатов три(*м*-толил)сурьмы (3-MeC₆H₄)₃Sb[OC(O)CH₂Cl]₂ **1** и (3-MeC₆H₄)₃Sb[OC(O)C₆H₃F₂-2,3]₂ **2** с выходом 88 и 91% соответственно.

R = CH₂Cl (**1**), C₆H₃F₂-2,3 (**2**).

Аналогичная реакция с 2,4-динитробензолсульфоновой кислотой (**2**) привела к образованию μ -оксо-бис[три(*м*-толил)(2,4-динитробензолсульфонато)сурьмы] [(3-MeC₆H₄)₃SbOSO₂C₆H₃(NO₂)₂-2,4]₂O **3** с выходом 42%. Изменение мольного соотношения исходных реагентов (1:1:1 вместо 1:2:1) сопровождается повышением выхода до 85%. По-видимому, образование продукта реакции другого строения в этом случае можно объяснить стерическими затруднениями, вызываемыми объемными 2,4-динитробензолсульфонатными заместителями у атома металла.



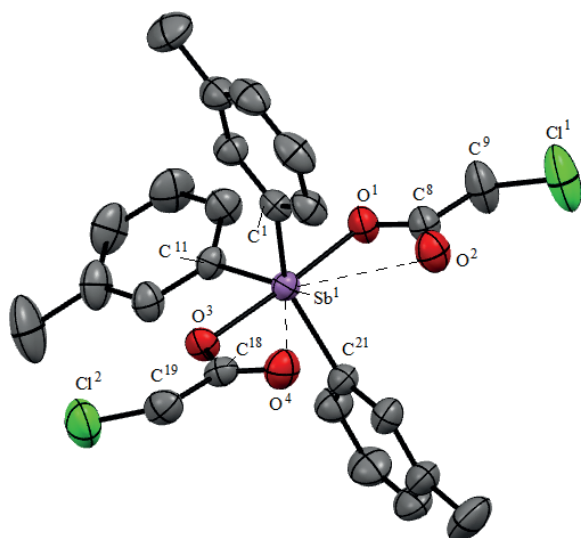


Рис. 1. Общий вид молекулы бис(хлорацетато)три-(*м*-толил)сурьмы **1** (атомы водорода не показаны).

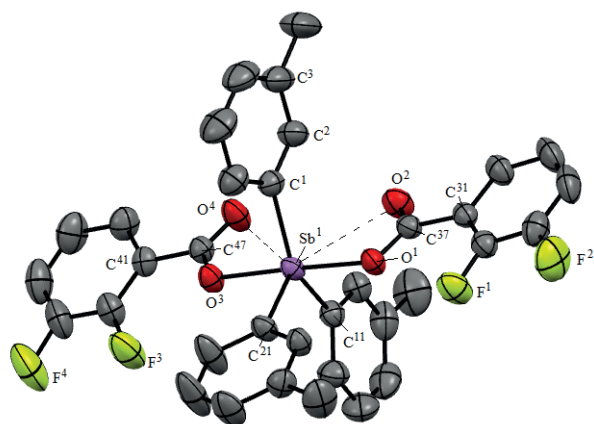


Рис. 2. Общий вид молекулы бис(2,3-дифторбензоато)-три(*м*-толил)сурьмы **2** (атомы водорода не показаны).

Соединения **1–3** представляют собой устойчивые к действию влаги и кислорода воздуха бесцветные кристаллические вещества с четкой температурой плавления, хорошо растворимые в ароматических углеводородах и полярных органических растворителях. В ИК спектрах соединений **1–3** наблюдаются интенсивные полосы при 430, 426 и 420 (Sb–C), 1476, 1485 и 1476 (Ar),

2949, 2920 и 2926 cm^{-1} ($\text{H}-\text{C}_{\text{Alk}}$), 3048, 3061 и 3103 cm^{-1} ($\text{H}-\text{C}_{\text{Ar}}$) соответственно. В области валентных колебаний карбонильных групп в спектрах соединений **1** и **2** наблюдаются полосы при 1672 и 1643 cm^{-1} . В ИК спектре соединения **3** присутствуют полосы, относящиеся к асимметричным (1545 cm^{-1}) и симметричным (1356 cm^{-1}) колебаниям групп NO_2 .

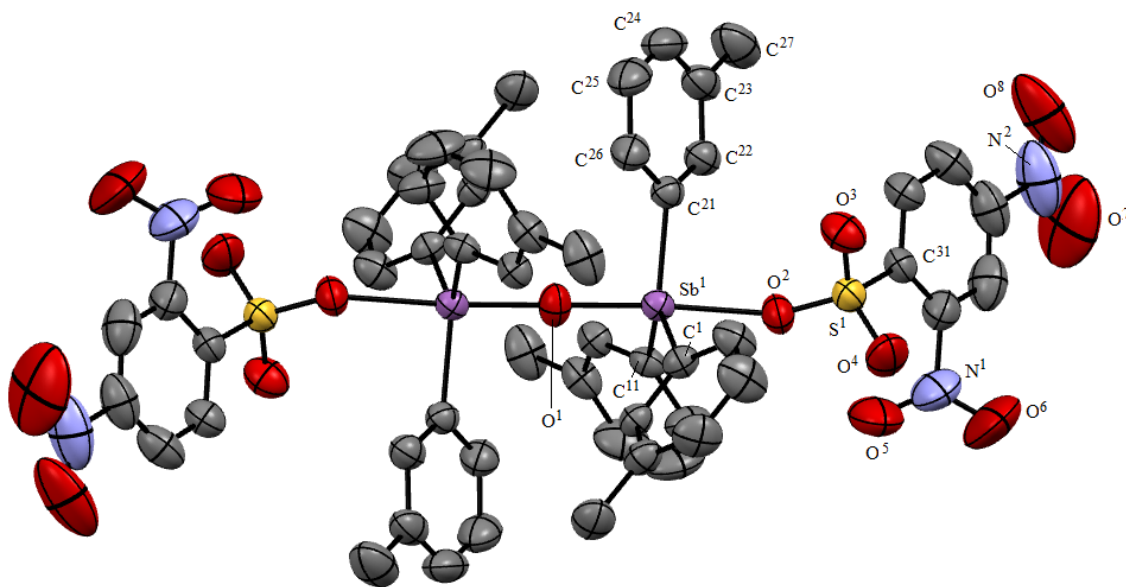


Рис. 3. Общий вид молекулы μ -оксо-бис[три(*м*-толил)(2,4-динитробензолсульфонато)сурьмы] **3** (атомы водорода не показаны).

Таблица 1. Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структуры соединений **1–3**

Параметр	Значение		
	1	2	3
<i>M</i>	582.10	709.32	1300.58
Сингония	Моноклинная	Триклинная	Триклинная
Пространственная группа	$P2_1/n$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
<i>a</i> , Å	10.759(7)	9.010(4)	10.326(4)
<i>b</i> , Å	14.749(11)	11.288(7)	10.656(5)
<i>c</i> , Å	16.344(9)	15.628(7)	13.504(5)
α , град	90.00	106.66(2)	108.003(15)
β , град	101.94(2)	91.935(15)	92.945(15)
γ , град	90.00	95.028(17)	99.38(3)
<i>V</i> , Å ³	2538(3)	1514.0(13)	1386.0(10)
<i>Z</i>	4	2	1
<i>d</i> _{выч} , г/см ³	1.524	1.556	1.558
μ , мм ^{–1}	1.326	0.974	1.120
<i>F</i> (000)	1168.0	712.0	654.0
Размер кристалла, мм	0.3 × 0.21 × 0.07	0.31 × 0.25 × 0.21	0.34 × 0.24 × 0.21
Область сбора данных по 2 θ , град	5.76 – 58.28	5.66 – 56.12	6.18 – 54.26
Интервалы индексов отражений	–14 ≤ <i>h</i> ≤ 14, –20 ≤ <i>k</i> ≤ 20, –22 ≤ <i>l</i> ≤ 22	–11 ≤ <i>h</i> ≤ 11, –14 ≤ <i>k</i> ≤ 14, –20 ≤ <i>l</i> ≤ 20	–13 ≤ <i>h</i> ≤ 13, –13 ≤ <i>k</i> ≤ 13, –17 ≤ <i>l</i> ≤ 17
Измерено отражений	104933	44115	33208
Независимых отражений	6812 (<i>R</i> _{int} = 0.0504)	7260 (<i>R</i> _{int} = 0.0235)	6128 (<i>R</i> _{int} = 0.0264)
Отражений с <i>I</i> >	5537	6675	5616
Переменных уточнения	292	400	352
GOOF	1.050	1.102	1.090
<i>R</i> -Факторы по	<i>R</i> ₁ 0.0294,	<i>R</i> ₁ 0.0243,	<i>R</i> ₁ 0.0250,
<i>F</i> ² > 2 σ	<i>wR</i> ₂ 0.0699	<i>wR</i> ₂ 0.0618	<i>wR</i> ₂ 0.0612
<i>R</i> -Факторы по всем отражениям	<i>R</i> ₁ 0.0422, <i>wR</i> ₂ 0.0770	<i>R</i> ₁ 0.0280, <i>wR</i> ₂ 0.0642	<i>R</i> ₁ 0.0293, <i>wR</i> ₂ 0.0646
Остаточная электронная плотность (min/max), e/Å ³	0.73/–1.46	0.72/–0.53	0.52/–0.65

По данным PCA, в молекулах соединений **1** и **2** атомы Sb имеют искаженную тригонально-бипирамидальную координацию с атомами кислорода карбоксильных лигандов в аксиальных положениях (рис. 1, 2). Основные кристаллографические данные и результаты уточнения структур **1–3** приведены в табл. 1.

В centrosимметричной молекуле комплекса **3** (центр инверсии – мостиковый атом кислорода O¹, угол SbO¹Sb 180°) атомы металла имеют тригонально-бипирамидальное окружение с аренсульфонатным лигандом и мостиковым атомом кислорода в аксиальных положениях (рис. 3).

Суммы валентных углов CSbC в экваториальной плоскости составляют 359.99 (**1**), 360 (**2**) и

358.68° (**3**). Атомы Sb выходят из экваториальной плоскости [*C*₃] на 0.005 Å к атому O³ (**1**), на 0.0411 Å к атому O¹ (**2**) и на 0.140 Å к мостиковому атому O¹ (**3**). Углы OSbC отклоняются от теоретического значения не более чем на 10°: 87.47(2)–93.06(2) (**1**), 87.39(8)–91.35(8) (**2**), 80.84(8)–94.75(7)° (**3**). Аксиальные углы OSbO [176.41(6) (**1**), 176.32(5) (**2**), 174.16(5)° (**3**)] несколько отличаются от идеального значения 180° (табл. 2). Длины связей Sb–C имеют близкие значения: 2.110(2)–2.117(2) (**1**), 2.108(2)–2.113(2) (**2**), 2.101(2)–2.107(2) Å (**3**). Расстояния Sb–O [2.133(2), 2.134(2) (**1**), 2.106(2), 2.127(2) Å (**2**)] несколько превышают сумму ковалентных радиусов атомов сурьмы и кислорода (2.05 Å [20]), длина связи Sb–O¹ [1.9288(6) Å] в

Таблица 2. Основные длины связей и валентных углов в молекулах соединений **1–3**

Связь	<i>d</i> , Å	Угол	ω, град	Связь	<i>d</i> , Å	Угол	ω, град
1							
Sb ¹ –O ¹	2.133(2)	O ¹ Sb ¹ O ³	176.41(6)	Cl ² –C ¹⁹	1.761(3)	C ²¹ Sb ¹ O ¹	89.13(8)
Sb ¹ –O ³	2.134(2)	C ¹ Sb ¹ O ¹	91.09(8)	O ¹ –C ⁸	1.307(3)	C ²¹ Sb ¹ O ³	93.05(7)
Sb ¹ –C ¹	2.111(3)	C ¹ Sb ¹ O ³	88.89(8)	O ² –C ⁸	1.215(3)	C ²¹ Sb ¹ C ¹	142.83(9)
Sb ¹ –C ¹¹	2.117(2)	C ¹ Sb ¹ C ¹¹	107.56(10)	O ³ –C ¹⁸	1.288(3)	C ²¹ Sb ¹ C ¹¹	109.60(10)
Sb ¹ –C ²¹	2.110(2)	C ¹¹ Sb ¹ O ¹	89.11(8)	O ⁴ –C ¹⁸	1.219(3)	C ⁸ O ¹ Sb ¹	110.72(15)
Cl ¹ –C ⁹	1.742(3)	C ¹¹ Sb ¹ O ³	87.47(8)				
2							
Sb ¹ –O ¹	2.1272(18)	O ³ Sb ¹ O ¹	176.32(5)	O ² –C ³⁷	1.221(2)	C ¹ Sb ¹ C ²¹	110.08(8)
Sb ¹ –O ³	2.1057(18)	O ³ Sb ¹ C ¹	90.76(7)	F ¹ –C ³²	1.340(3)	C ¹¹ Sb ¹ O ¹	91.35(7)
Sb ¹ –C ¹	2.108(2)	O ³ Sb ¹ C ¹¹	90.20(7)	O ³ –C ⁴⁷	1.297(2)	C ¹¹ Sb ¹ C ²¹	109.25(8)
Sb ¹ –C ¹¹	2.110(2)	O ³ Sb ¹ C ²¹	87.39(7)	O ⁴ –C ⁴⁷	1.218(2)	C ²¹ Sb ¹ O ¹	88.95(7)
Sb ¹ –C ²¹	2.113(2)	C ¹ Sb ¹ O ¹	90.15(7)	F ² –C ³³	1.348(3)	C ³⁷ O ¹ Sb ¹	112.26(12)
O ¹ –C ³⁷	1.301(2)	C ¹ Sb ¹ C ¹¹	140.67(8)	F ³ –C ⁴²	1.337(3)	C ⁴⁷ O ³ Sb ¹	117.34(12)
3							
Sb ¹ –O ¹	1.9288(6)	O ¹ Sb ¹ O ²	174.16(5)	S ¹ –O ³	1.438(2)	O ² S ¹ C ³¹	103.70(11)
Sb ¹ –O ²	2.2921(18)	O ¹ Sb ¹ C ²¹	94.75(7)	S ¹ –O ⁴	1.417(2)	O ³ S ¹ O ²	110.92(12)
Sb ¹ –C ¹	2.107(2)	C ¹ Sb ¹ O ²	88.74(8)	S ¹ –C ³¹	1.796(3)	O ³ S ¹ C ³¹	105.16(12)
Sb ¹ –C ²¹	2.101(2)	C ²¹ Sb ¹ C ¹	119.95(9)	O ¹ –Sb ^{1a}	1.9288(6)	O ⁴ S ¹ O ²	113.34(13)
Sb ¹ –C ¹¹	2.103(2)	C ²¹ Sb ¹ C ¹¹	118.71(9)	O ⁸ –N ²	1.213(7)	O ⁴ S ¹ O ³	116.41(15)
S ¹ –O ²	1.4750(18)	C ¹¹ Sb ¹ C ¹	120.02(9)	O ⁵ –N ¹	1.214(4)	Sb ¹ O ¹ Sb ^{1a}	180.0

комплексе **3** значительно короче терминальной связи Sb–O² [2.292(2) Å]. Связь Sb–O¹ самая короткая из наблюдаемых в подобных биядерных соединениях с линейным строением центрального фрагмента [21–23].

В комплексах **1, 2** карбоксилатные лиганды имеют выраженный анизобидентатный характер связывания. Внутримолекулярные расстояния Sb···O(=C) [2.910(3), 2.994(3) (**1**) и 2.927(3), 3.061(3) Å (**2**)] меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов атомов сурьмы и кислорода (3.58 Å [24]) и приближаются по своему значению к аналогичным связям в дикарбоксилатах трифенилсурьмы с электроноакцепторными заместителями в карбоксилатных лигандах (например, 3.055 Å в Ph₃Sb[OC(O)C₆F₅]₂ [25]). В карбоксильных группах соединений **1, 2** длины простой и двойной связей углерод–кислород различаются: 1.307(3), 1.288(3) и 1.215(3), 1.219(3) Å (**1**), 1.301(2), 1.297(2) и 1.221(2), 1.218(2) Å (**2**). В сульфонатной группе молекулы **3** ординарная связь S¹–O² [1.475(2) Å] длиннее двойных связей S¹=O³ и S¹=O⁴ [1.438(2) и 1.417(2) Å].

Карбоксилатные лиганды в молекулах соединений **1, 2** расположены относительно фрагмента SbC₃ таким образом, что внутримолекулярные контакты Sb···O(=C) формируются внутри одного экваториального угла, значения которого возрастают до 142.83(9) и 140.67(8)° соответственно. Между прочностью контакта Sb···O и величиной угла существует взаимосвязь. В кристалле соединения **3** внутримолекулярные контакты отсутствуют.

Структурная организация кристаллов соединений **1–3** обусловлена множественными межмолекулярными водородными связями H···O [2.54–2.59 (**1**), 2.52 (**2**), 2.58–2.71 Å (**3**)], H···C [2.88 (**1**)], H···F [2.62 Å (**2**)].

Таким образом, в полученных из три(*m*-толил)-сурьмы, карбоновой кислоты и *трет*-бутилгидропероксида в эфире (мольное соотношение 1:2:1) соединениях **1, 2** наблюдаются характерные невалентные взаимодействия карбонильных атомов кислорода с центральным атомом металла. Различные электроноакцепторные группы в карбоксилатных лигандах не оказывают заметного влияния на основные геометрические параметры молекул

комплексов 1, 2. К основным отличиям в строении последних от других дикарбоксилатов триарилсурьмы относится ослабление внутримолекулярных взаимодействий $\text{Sb} \cdots \text{O}(\text{C})$ из-за присутствия электроноакцепторных заместителей (Cl, F) в структуре карбоксилатных лигандов. Введение в аналогичную реакцию окислительного присоединения 2,4-динитробензолсульфоновой кислоты независимо от соотношения исходных реагентов приводит к образованию соединения сурьмы мостикового типа с аномально короткими связями между мостиковым атомом кислорода и атомами сурьмы [1.9288(6) Å] при отсутствии тесных внутримолекулярных контактов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры записывали на ИК Фурье-спектрометре Shimadzu IRAffinity-1S; образцы готовили таблетированием с KBr (область поглощения 4000–400 cm^{-1}). Рентгеноструктурный анализ (РСА) кристаллов **1–3** проводили на автоматическом четырехкружном дифрактометре D8 QUEST фирмы Bruker (MoK_α -излучение, λ 0.71073 Å, графитовый монохроматор). Сбор, редактирование данных и уточнение параметров элементарной ячейки, а также учет поглощения проведены по программам SMART и SAINT-Plus [26]. Все расчеты по определению и уточнению структуры выполнены по программам SHELXL/PC [27] и OLEX2 [28]. Структуры **1–3** определены прямым методом и уточнены методом наименьших квадратов в анизотропном приближении для не водородных атомов. Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов депонированы в Кембриджском банке структурных данных [CCDC 2052880 (**1**), 2050076 (**2**), 2050320 (**3**)].

Бис(хлорацетато)три(м-толил)сурьма (**1**).

Смесь 131 мг (0.33 ммоль) три(м-толил)сурьмы, 63 мг (0.66 ммоль) хлоруксусной кислоты, 43 мг 70%-ного раствора *трет*-бутилгидропероксида и 15 мл эфира выдерживали 24 ч. После испарения растворителя получили 170 мг (88%) бесцветных кристаллов, т. пл. 110°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3082, 3047, 3008, 2962, 2949, 2922, 1672, 1647, 1627, 1589, 1570, 1475, 1452, 1404, 1382, 1336, 1263, 1220, 1172, 1128, 1101, 1041, 991, 935, 881, 829, 798, 783, 692, 684, 669, 580, 518, 503, 430. Найдено,

%, С 51.47; Н 4.34. $\text{C}_{25}\text{H}_{25}\text{Cl}_2\text{O}_4\text{Sb}$. Вычислено, %: С 51.54; Н 4.29.

Соединения **2** и **3** получены аналогично.

Бис(2,3-дифторбензоато)три(м-толил)сурьма (2**)**. Выход 91%, бесцветные кристаллы, т. пл. 196°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3086, 3061, 2920, 1643, 1587, 1485, 1411, 1344, 1327, 1273, 1224, 1184, 1172, 1159, 1149, 1124, 1101, 1064, 1043, 991, 956, 902, 883, 835, 786, 771, 756, 684, 632, 599, 518, 505, 489, 455, 426, 410. Найдено, %: С 59.09; Н 3.90. $\text{C}_{35}\text{H}_{27}\text{F}_4\text{O}_4\text{Sb}$. Вычислено, %: С 59.21; Н 3.81.

μ-Оксобис[три(м-толил)(2,4-динитробензолсульфонато)сурьма] (3**)**. Выход 42%, бесцветные кристаллы, т. разл. 243°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3103, 3041, 2926, 1712, 1600, 1544, 1535, 1475, 1355, 1298, 1244, 1228, 1215, 1172, 1151, 1132, 1114, 1105, 1072, 1055, 1029, 999, 989, 916, 900, 852, 833, 815, 773, 750, 736, 715, 684, 663, 642, 634, 563, 551, 503, 495, 470, 420. Найдено, %: С 49.73; Н 3.82. $\text{C}_{54}\text{H}_{48}\text{N}_4\text{O}_{15}\text{S}_2\text{Sb}_2$. Вычислено, %: С 49.82; Н 3.69.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Iftikhar T., Rauf M.K., Sarwar S., Badshah A., Waseem D., Tahir M.N., Khan A., Khan K.M., Khan G.M. // J. Organomet. Chem. 2017. Vol. 851. P. 89. doi 10.1016/j.jorganchem.2017.09.002
2. Mushtaq R., Rauf M.K., Bond M., Badshah A., Ali M.I., Nadhman A., Yasinza M. // Appl. Organomet. Chem. 2016. Vol. 30. N 6. P. 465. doi 10.1002/aoc.3456
3. Mushtaq R., Rauf M.K., Bolte M., Nadhman A., Badshah A., Tahir M.N., Yasinza M. // Appl. Organomet. Chem. 2017. Vol. 31. N 5. P. e3606. doi 10.1002/aoc.3606
4. Ali M.I., Rauf M.K., Badshah A., Kumar I., Forsyth C.M., Junk P.C., Kedzierski L., Andrews P.C. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 2013. Vol. 42. N 48. P. 16733. doi 10.1039/c3dt51382c
5. Ma Y.Q., Yu L., Li J.S. // Heteroat. Chem. 2002. Vol. 13. N 4. P. 299. doi 10.1002/hc.10033
6. Islam A., Da Silva J.G., Berbet F.M., Da Silva S.M., Rodrigues B.L., Beraldo H., Melo M.N., Frezard F., Demicheli C. // Molecules. 2014. Vol. 19. N 5. P. 6009. doi 10.3390/molecules19056009
7. Liu R.C., Ma Y.Q., Yu L., Li J.S., Cui J.R., Wang R.Q. // Appl. Organomet. Chem. 2003. Vol. 17. N 9. P. 662. doi 10.1002/aoc.491

8. Li J.S., Liu R.C., Chi X.B., Wang G.C., Guo Q.S. // Inorg. Chim. Acta. 2004. Vol. 357. N 7. P. 2176. doi 10.1016/j.ica.2003.12.012
9. Ma Y., Li J., Xuan Z., Liu R. // J. Organomet. Chem. 2001. Vol. 620. N 1–2. P. 235. doi 10.1016/S0022-328X(00)00799-3
10. Li J.S., Ma Y.Q., Cui J.R., Wang R.Q. // Appl. Organomet. Chem. 2001. Vol. 15. N 7. P. 639. doi 10.1002/aoc.200
11. Zhang X.-Y., Cui L., Zhang X., Jin F., Fan Y.-H. // J. Mol. Struct. 2017. Vol. 134. P. 742. doi 10.1016/j.molstruc.2017.01.039
12. Lowe K., Powell R. // J. Fluor. Chem. 2001. Vol. 109. N 1. P. 1. doi 10.1016/S0022-1139(01)00371-2
13. Smart B.E. // J. Fluor. Chem. 2001. Vol. 109. N 1. P. 3. doi 10.1016/S0022-1139(01)00375-X
14. Park B.K., Kitteringham N.R. // Drug Metab. Rev. 1994. Vol. 26. N 3. P. 605. doi 10.3109/03602539408998319
15. Duffin R.N., Blair V.L., Kedzierski L., Andrews P.C. // J. Inorg. Biochem. 2020. Vol. 203. P. 110932. doi 10.1016/j.jinorgbio.2019.110932
16. Артемьева Е.В., Шарутина О.К., Шарутин В.В., Буланова А.В. // ЖНХ. 2020. Т. 65. № 1. С. 25. doi 10.31857/S0044457X20010031; Artem'eva E.V., Sharutina O.K., Sharutin V.V., Bulanov A.V. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. Vol. 65. N 1. P. 22. doi 10.1134/S0036023620010039
17. Шарутин В.В., Поддельский А.И., Шарутина О.К. // Коорд. хим. 2020. Т. 46. № 10. С. 579; Sharutin V.V., Poddelsky A.I., Sharutina O.K. // Russ. J. Coord. Chem. 2020. Vol. 46. N 10. P. 663. doi 10.1134/S1070328420100012
18. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчурина В.С., Пакусина А.П., Смирнова С.А. // ЖНХ. 2011. Т. 56. № 7. С. 1125; Sharutin V.V., Sharutina O.K., Senchurina V.S., Pakusina A.P., Smirnova S.A. // Russ. J. Inorg. Chem. 2011. Vol. 56. N 7. P. 1060. doi 10.1134/S0036023611070242
19. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Казаков М.В. // ЖНХ. 2014. Т. 59. № 10. С. 1352. doi 10.7868/S0044457X14100171; Sharutin V.V., Sharutina O.K., Kazakov M.V. // Russ. J. Inorg. Chem. 2014. Vol. 59. N 10. P. 1115. doi 10.1134/S0036023614100167
20. Cordero B., Gómez V., Platero-Prats A.E., Revés M., Echeverría J., Cremades E., Barragán F., Alvarez S. // Dalton Trans. 2008. Vol. 21. P. 2832. doi 10.1039/B801115J
21. Preut H., Westhoff T., Huber F. // Acta Crystallogr. (C). 1989. Vol. 41. P. 358. doi 10.1107/S0108270185003900
22. Шарутин В.В., Егорова И.В., Павлушкина И.И., Пакусина А.П., Насонова Н.В., Пушилин М.А., Герасименко А.В., Герасименко Е.А., Сергиенко А.С. // Коорд. хим. 2003. Т. 29. № 2. С. 89; Sharutin V.V., Egorova I.V., Pavlushkina I.I., Pakusina A.P., Nasonova N.V., Pushilin M.A., Gerasimenko A.V., Gerasimenko E.A., Sergienko A.S. // Russ. J. Coord. Chem. 2003. Vol. 29. P. 83. doi 10.1023/A:1022325831721
23. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Насонова Н.В., Иващук И.А., Криволапов Д.Б., Губайдуллин А.Т., Литвинов И.А. // Изв. АН. Сер. хим. 1999. № 12. С. 2346.
24. Mantina M., Chamberlin A.C., Valero R., Cramer C.J., Truhlar D.G. // J. Phys. Chem. (A). 2009. Vol. 113. N 19. P. 5806. doi 10.1021/jp8111556
25. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Бондарь Е.А., Пакусина А.П., Гатилов Ю.В., Адонин Н.Ю., Стариченко В.Ф. // Коорд. хим. 2002. Т. 28. № 5. С. 356; Sharutin V.V., Sharutina O.K., Bondar' E.A., Pakusina A.P., Gatilov Yu.V., Adonin N.Yu., Starichenko V.F. // Russ. J. Coord. Chem. 2002. Vol. 28. P. 333. doi 10.1023/A:1015517216693
26. Bruker (1998). SMART and SAINT-Plus. Versions 5.0. Data Collection and Processing Software for the SMART System. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.
27. Bruker (1998). SHELXTL/PC. Versions 5.10. An Integrated System for Solving, Refining and Displaying Crystal Structures From Diffraction Data. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.
28. 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

**Tris(*m*-tolyl)antimony Derivatives (3-MeC₆H₄)₃Sb[OC(O)R]₂
(R = CH₂Cl, C₆H₃F₂-2,3)
and [(3-MeC₆H₄)₃SbOSO₂C₆H₃(NO₂)₂-2,4]₂O:
Synthesis and Structure**

V. V. Sharutin* and O. K. Sharutina

National Research South Ural State University, Chelyabinsk, 454080 Russia

**e-mail: vvsharutin@rambler.ru*

Received January 28, 2021; revised January 28, 2021; accepted February 14, 2021

Tris(*m*-tolyl)antimony dicarboxylates (3-MeC₆H₄)₃Sb[OC(O)CH₂Cl]₂ and (3-MeC₆H₄)₃Sb[OC(O)C₆H₃F₂-2,3]₂ were obtained by reacting tris(*m*-tolyl)antimony with chloroacetic and 2,3-difluorobenzoic acids in the presence of *tert*-butyl hydroperoxide (molar ratio 1:2:1, respectively) in diethyl ether. Under similar conditions, the reaction of tris(*m*-tolyl)antimony with 2,4-dinitrobenzenesulfonic acid leads to the formation of μ -oxobis[tris(*m*-tolyl)(2,4-dinitrobenzenesulfonato)antimony]. The Sb atoms in the obtained compounds have distorted trigonal-bipyramidal coordination with electronegative ligands in axial positions.

Keywords: tris(*m*-tolyl)antimony bis(chloroacetate), tris(*m*-tolyl)antimony bis(2,3-difluorobenzoate), μ -oxobis[tris(*m*-tolyl)(2,4-dinitrobenzenesulfonato)antimony], X-ray diffraction analysis

КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ЛАНТАНИДОВ С 3-ГИДРОКСИ-4-ОКСО-4*H*-ПИРАН- 2,6-ДИКАРБОНОВОЙ КИСЛОТОЙ. СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА

© 2021 г. Н. Н. Буков, Л. И. Иващенко*, В. Т. Панюшкин

Кубанский государственный университет, ул. Ставропольская 149, Краснодар, 350040 Россия

*e-mail: chemical000brains@gmail.com

Поступило в Редакцию 1 февраля 2021 г.

После доработки 1 февраля 2021 г.

Принято к печати 16 февраля 2021 г.

Методом ионного обмена в водном растворе синтезированы комплексные соединения 3-гидрокси-4-оксо-4*H*-пиран-2,6-дикарбоновой (меконовой) кислоты (H_3Mec) с ионами европия(III), гадолиния(III), тербия(III), диспрозия(III), эрбия(III), тулия(III) и иттербия(III). Гидраты комплексных соединений $[Ln(HMec)(H_2O)] \cdot nH_2O$ ($n = 0-4$) представляют собой твердые аморфные вещества (комплексы Sm^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} и Tm^{3+}) и мелкокристаллические вещества (комплексы Tb^{3+} , Dy^{3+} , Er^{3+} и Yb^{3+}) с окраской, характерной для иона лантанида. Методами ТГ/ДТГ/ДСК установлена область термостабильности комплексов. Ионы Ln^{3+} координированы монодентатно с ионизированными карбоксильными группами и атомом кислорода O^1 пиринового кольца. Координация Ln^{3+} по группе C^3-OH и кетогруппе $C^4=O$ второй молекулы лиганда приводит к образованию полимерной цепи. По спектру фосфоресценции комплексного соединения Gd^{3+} (77 К) определен триплетный уровень лиганда ($^3T^*$). Изучены спектрально-люминесцентные свойства комплексов Sm^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} и Tm^{3+} .

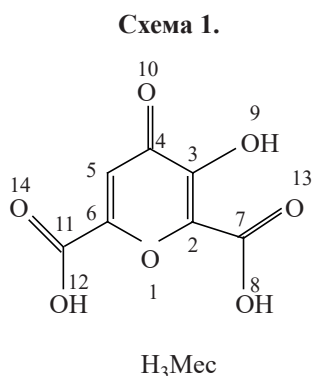
Ключевые слова: γ -пирон, меконовая кислота, хелатные комплексы, лантаниды, фотолюминесценция

DOI: 10.31857/S0044460X21040168

Координационные соединения лантанидов (Ln^{3+}) представляют собой альтернативу органическим люминесцентным меткам в биологии, биотехнологии и медицине [1]. Свойства комплексных соединений Ln^{3+} позволяют спектральными и кинетическими методами различать узкие характерные полосы излучения, соответствующие переходам во внутренней оболочке $4f-4f'$, охватывающие как видимый (Sm^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} и Tm^{3+}), так и ближний инфракрасный диапазон (Nd^{3+} , Er^{3+} и Yb^{3+}). Органические люминофоры обычно флуоресцируют, а не фосфоресцируют, обладают высокой эмиссией, но подвержены фотообесцвечиванию, и детектирование характерных полос

излучения затруднительно из-за больших скоростей излучения ($10^{-7}-10^{-9}$ с) и соответствующих времен жизни возбужденного состояния (от 100 до 1 нс) [2].

Для подавляющего большинства биологических исследований требуется специфическое сродство анализируемого вещества, и поэтому люминесцентные зонды на основе лантанидов должны быть оснащены соответствующими функциональными возможностями, позволяющими соединяться с биологическим материалом как *in vitro*, так и *in vivo* [1]. 3-Гидрокси-4-оксо-4*H*-пиран-2,6-дикарбонвая (меконовая, H_3Mec) кислота относится к О-донорным биолигандам [3] с несколькими ти-



пами реакционных центров в своей молекулярной структуре (схема 1).

Мекановая кислота выделяется в виде моно- или тригидрата и образует полимерную структуру с межмолекулярными водородными связями как между отдельными молекулами, так и с молекулами кристаллизационной воды [4]. По данным электронной и ИК спектроскопии, группа OH при атоме C³ образует внутримолекулярную водородную связь с C=O карбоксильной группы при атоме C².

К особенностям подобного класса биолигандов относится образование металлохелатов при координировании иона Mⁿ⁺ не только с участием групп COO⁻, но и групп OH при атоме C³ и C=O при атоме C⁴ [5]. Нами синтезированы координационные соединения некоторых лантанидов с мекановой кислотой с целью выяснения их строения и определения люминесцентных характеристик (максимумов полос испускания, интегральной интенсивности, времени затухания люминесценции и квантовый выход).

Для создания люминесцентных меток необходимо получение термодинамически устойчивых и кинетически стабильных комплексных соединений с насыщенной координационной сферой иона Ln³⁺. Образование устойчивых комплексов с ионами лантанидов, обладающими слабой комплексообразующей способностью, возможно для полидентатного хелатообразующего соединения H₃Mec благодаря выигрышу в энтропии при дегидратации Ln³⁺_(aq) и хелатному эффекту. Комплексообразование протекает с вытеснением протонов карбоксильных групп из молекулы кислоты ионами Ln³⁺ (1), и синтез в водной среде не требует

Таблица 1. Данные количественного физико-химического анализа комплексных соединений [Ln(HL)(H₂O)]·nH₂O 1–8

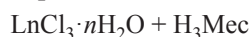
№	Соединение	Формула	Выход, %	Вычислено Ln, %			Найдено Ln, %		Вычислено H ₂ O, %	Найдено H ₂ O, %	
				ТТ/ДТТ/ДСК	трилонометрия	весовой метод	ТТ/ДТТ/ДСК	спектрофотометрия		ТТ/ДТТ/ДСК	ТТ/ДТТ/ДСК
1	[Sm(HMec)(H ₂ O)]·3H ₂ O	C ₇ H ₁₀ O ₁₁ Sm	80.7±0.1	35.76	35.3±0.2	35.5±0.1	47.11	56.90±0.05	4.28/12.85	— ^a	— ^a
2	[Eu(HMec)(H ₂ O)]·2H ₂ O	C ₇ H ₈ O ₁₀ Eu	81.3±0.1	37.60	36.6±0.2	37.2±0.1	49.02	48.83±0.05	4.45/5.40	5.52/2.84	—
3	[Gd(HMec)(H ₂ O)]·4H ₂ O	C ₇ H ₁₂ O ₁₂ Gd	72.0±0.1	35.30	34.5±0.2	34.6±0.1	44.50	50.22±0.05	4.04/16.18	—	—
4	[Tb(HMec)(H ₂ O)]·H ₂ O	C ₇ H ₆ O ₉ Tb	87.3±0.1	40.43	41.0±0.2	40.9±0.1	50.40	50.36±0.05	4.58/4.58	5.65/0.10	—
5	[Dy(HMec)(H ₂ O)]·H ₂ O	C ₇ H ₆ O ₉ Dy	82.8±0.1	40.97	40.9±0.2	40.5±0.1	49.94	44.52±0.05	4.54/4.54	—	—
6	[Er(HMec)(H ₂ O)]·H ₂ O	C ₇ H ₆ O ₉ Er	86.4±0.1	41.67	42.1±0.2	42.2±0.1	49.35	55.93±0.05	4.49/4.49	—	—
7	[Tm(HMec)(H ₂ O)]·3H ₂ O	C ₇ H ₁₀ O ₁₁ Tm	81.8±0.1	38.47	37.7±0.2	38.4±0.1	55.11	49.94±0.05	4.10/12.31	—	—
8	[Yb(HMec)(H ₂ O)]·H ₂ O	C ₇ H ₆ O ₉ Yb	89.9±0.1	42.50	42.8±0.2	42.7±0.1	48.65	55.37±0.05	4.42/4.42	—	—

^a «—» означает отсутствие данных ТТ/ДТТ/ДСК.

Таблица 2. Отнесение характеристических полос (см^{-1}) в ИК спектрах H_3Mec и ее комплексных соединений с лантанидами методом групповых частот

Соединение	$\nu_{\text{O-H}}$ (H_3Mec)	$\nu_{\text{O-H}}$ (H_2O)	$\nu_{\text{C-H}}$ (γ -пирон)	$\nu_{\text{C=O}}$ ($>\text{C=O}$)	$\nu_{\text{C=O}}$ ($>\text{COOH}$)	$\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$	$\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$	$\Delta\nu =$ $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-) -$ $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$	$\nu_{\text{C-O-C}}$ (γ -пирон)	$\delta_{\text{O-H}}$ (не- плоск.)	$\delta_{\text{O-H}}$ (внеплоск.)	$\delta(\text{COO}^-)$	$\rho(\text{COO}^-)$
H_3Mec	3508	3362	3092	1757	1622	—	—	—	1269	906	783	546	449
NH_4^+ -соль H_3Mec	3441	3183	3063	—	—	1606	1405	201	1273	924	805	531	454
$[\text{Sm}(\text{HMec})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	—	3379	3105	—	—	1587	1350	237	1309	881	796	544	469
$[\text{Eu}(\text{HMec})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	—	3385	3095	—	—	1587	1352	235	1309	883	795	544	468
$[\text{Gd}(\text{HMec})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	—	3371	3095	—	—	1589	1350	239	1309	881	795	544	467
$[\text{Tb}(\text{HMec})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$	—	3277	3105	1730	—	1585	1344	241	1309	881	795	542	459
$[\text{Dy}(\text{HMec})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$	—	3275	3090	1732	—	1589	1344	245	1313	883	796	546	453
$[\text{Er}(\text{HMec})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$	—	3215	3064	—	—	1589	1354	235	1309	890	795	544	478
$[\text{Tm}(\text{HMec})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	—	3263	3074	—	—	1583	1350	233	1311	889	796	547	482
$[\text{Yb}(\text{HMec})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$	—	3172	3072	—	—	1581	1348	233	1311	891	798	547	484

смещения рН раствора в щелочную область при добавлении посторонних компонентов.



Хелатообразование приводит к смещению равновесия в сторону депротонированной формы лиганда, но группа C^3OH при данных значениях рН в реакции не участвует (K_a 7.94×10^{-11}) [6].

Выделенные с выходом 80–90% комплексные соединения нерастворимы в воде и большинстве органических растворителей, слабо растворимы в диметилсульфоксиде, поэтому определение констант устойчивости в водных и водно-органических средах затруднено. По данным количественного физико-химического анализа (табл. 1), полученные комплексные соединения **1–8** имеют состав $[\text{Ln}(\text{HMec})(\text{H}_2\text{O})] \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где $n = 0–4$, $\text{Ln} = \text{Sm}^{3+}$ (**1**), Eu^{3+} (**2**), Gd^{3+} (**3**), Tb^{3+} (**4**), Dy^{3+} (**5**), Er^{3+} (**6**), Tm^{3+} (**7**), Yb^{3+} (**8**).

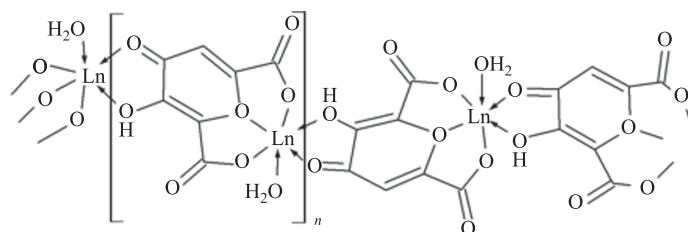
Термогравиметрия. На рис. S1 в Дополнительных материалах представлены кривые ТГ/ДТГ/ДСК комплексного соединения $[\text{Tb}(\text{HMec})(\text{H}_2\text{O})]$ **4**. Термическая эволюция комплекса **4** протекает ступенчато. До 134.0°C испаряются абсорбированные молекулы воды, потеря массы составляет $\Delta m = 0.10\%$. Из-за незначительного количества абсорбированной воды комплексное соединение можно считать не гигроскопичным. В интервале температур $134.0–290.0^\circ\text{C}$ отмечается выражен-

ный эндоэффект на кривой ДСК, который по потере массы соответствует дегидратации комплекса.

При изотермическом нагреве при 250°C происходит дегидратация внутрисферно-координированной молекулы воды, что подтверждено методом ИК спектроскопии. При 269.6°C комплексное соединение разлагается. При $290.0–559.0^\circ\text{C}$ наблюдаются сильно выраженные экзоэффекты с почти изометрическими максимумами пиков при 427.8 и 483.6°C с суммарной потерей массы по кривой ТГ 43.69% , в интервалах $559.0–905.0$ и $905.0–999.1^\circ\text{C}$ суммарная потеря массы по кривой ТГ ($\Delta m = 1.71\%$) соответствует разложению органической части комплекса (чистая кислота H_3Mec разлагается полностью при 550.0°C). Твердый остаток с массой, составляющей 49.18% , соответствует Tb_4O_7 , в пересчете на Tb – 41.81% .

ИК спектроскопия. В ИК спектрах (рис. S2, Дополнительные материалы) полученных комплексных соединений лантанидов закономерно расщепляется полоса поглощения валентных колебаний связи C=O карбоксильной группы лиганда при 1622 см^{-1} на асимметричные ($1581–1587 \text{ см}^{-1}$) и симметричные ($1344–1352 \text{ см}^{-1}$) колебания ионизированной карбоксильной группы. Это свидетельствует о полном вытеснении протонов карбоксильных групп ионами металлов. При этом рН в ходе синтеза уменьшается от 2.30 до $2.05–2.07$ в зависимости от катиона лантанида. Для

Схема 2.



определения дентатности лиганда часто используют разность $\Delta\nu(\text{COO}^-) = \nu_{\text{as}}(\text{COO}^-) - \nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ [7]. В комплексах **1–8** она составляет 233–245 cm^{-1} (табл. 2), что свидетельствует о монодентатной координации карбоксильной группы. Для сравнения, в спектре двузамещенной аммонийной соли меконовой кислоты $\Delta\nu(\text{COO}^-) = 271 \text{ cm}^{-1}$. Монодентатное связывание атомов кислорода карбоксильной группы с ионом NH_4^+ относится преимущественно к ионному типу.

Сдвиг полосы $\nu_{\text{C-O-C}}(\gamma\text{-пирон})$ при 1270 cm^{-1} в область 1309–1313 cm^{-1} подтверждает координацию металла через атом кислорода O^1 γ -пироновой группы. Характерная полоса $\nu_{\text{C=O}}$ кетогруппы при 1757 cm^{-1} исчезает, за исключением комплексов тербия(III) и диспрозия(III), в спектрах которых ее интенсивность уменьшается. Полоса $\nu_{\text{O-H}}(\text{H}_3\text{L})$ при 3500 cm^{-1} исчезает, интенсивность полос $\delta_{\text{O-H}}(\text{неплоск.})$ и $\delta_{\text{O-H}}(\text{внеплоск.})$ при 955–890 и 750–650 cm^{-1} уменьшается. Оба вышеупомянутых факта свидетельствуют о том, что в хелатировании принимают участие группы OH при атоме C^3 и C=O при атоме C^4 второй молекулы лиганда и, таким образом, образуется полимерная цепь (схема 2).

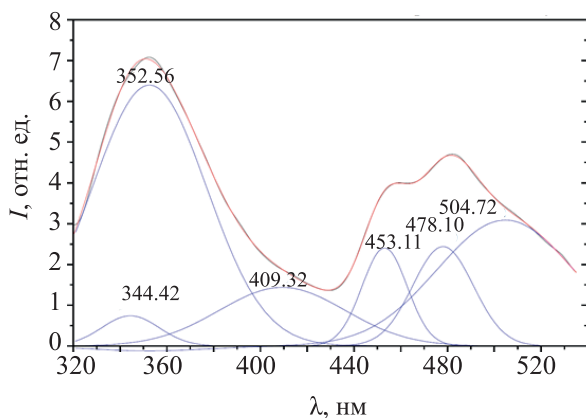


Рис. 1. Спектр фосфоресценции комплексного соединения гадолиния(III) при 77 К.

Данные ИК спектров согласуются с данными термогравиметрии. При изотермическом нагреве при 250°C в течение нескольких часов происходит дегидратация комплексов с потерей внутрисферно-координированной молекулы воды; по данным ИК спектроскопии, исчезает уширенная полоса, соответствующая $\nu_{\text{O-H}}(\text{H}_2\text{O})$ в области 3600–2800 cm^{-1} и обнаруживаются полосы поглощения $\nu_{\text{C-H}}(\gamma\text{-пирон})$, а также $\nu_{\text{O-H}}(\text{H}_3\text{L})$. Кроме того, происходит эволюция формы линий из-за разрушения межмолекулярных водородных связей с молекулами воды (рис. S3, Дополнительные материалы).

Фотолюминесценция. Эффективность интенсивности люминесценции зависит от энергетического зазора между триплетным уровнем лиганда $E(^3\text{T}^*)$ и резонансным уровнем иона лантанида(III) (эмпирическое правило Латва) [8]. Для иона гадолиния(III) ближайший (самый низкоэнергетический) излучательный уровень (терм $^6\text{P}_{7/2}$ при 32 000 cm^{-1}) значительно выше, чем у иона европия(III) и триплетных уровней большинства лигандов. Поэтому спектры люминесценции комплексов Gd^{3+} обычно не наблюдаются, и перенос энергии с органической части комплексного соединения на ион металла невозможен. Полосы испускания энергии в спектре фосфоресценции относятся к переходу молекулы лиганда из возбужденного триплетного уровня ($^3\text{T}^*$) на основной синглетный уровень (S_0).

Положение триплетного уровня лиганда в комплексах лантанидов может быть определено экспериментально путем регистрации спектра фосфоресценции комплекса Gd^{3+} с тем же лигандом. Ион Gd^{3+} , обладающий сильными парамагнитными свойствами, усиливает переход $\text{S}_0 \rightarrow ^3\text{T}^*$ из-за смешивания триплетного и синглетного состояний, что объясняет нарушение правил отбора [9].

Для экспериментального определения положения терма $^6\text{P}_{7/2}$ был записан спектр фосфоресценции

Таблица 3. Спектрально-люминесцентные характеристики комплексов лантанидов с мекановой кислотой

Ион лантанида	$\lambda_{\text{возб}}, \text{нм}$	$\lambda_{\text{рег}}, \text{нм}$	$I_{\text{интг.}}, \text{отн. ед.}$	$\Delta = {}^3\text{T}^* - E(\text{рез.терма})$	$\tau, \text{мкс}$	$Q_x, \%$	Стандарты $\text{Cs}_3[\text{Ln}(\text{dpa})_3]$		
							$\lambda_{\text{возб}}, \text{нм}$	$\Delta = {}^3\text{T}^* - E(\text{рез.терма})$	$\tau, \text{мкс}$
Sm^{3+}	326	649	39.31	1889	2.99	—	—	—	—
Eu^{3+}	310	615	114.30 ^a /106.13 ^b	2420	2.72	2.85	271	9657	1650
Tb^{3+}	273	544	68.50	$E(\text{рез.терма})$ выше ${}^3\text{T}^*$	2.48	—	275	6580	2250
Dy^{3+}	287	575	65.17	—/—	2.53	—	—	—	—
Tm^{3+}	239	482	45.84	—/—	2.45	—	—	—	—

^a Твердый образец.

^b 7.5×10^{-5} М. раствор комплексного соединения в 0.1 М. буферном растворе TRIS-HCl (с добавлением ДМСО) (pH 7.45).

ции (рис. 1) комплексного соединения Gd^{3+} с мекановой кислотой при 77 К (триплетное состояние может быть деактивировано безызлучательными процессами). Для уточнения длины волны возбуждения комплексного соединения Gd^{3+} был записан спектр возбуждения фосфоресценции, длина волны возбуждения составила 304 нм. Эта длина волны использовалась при записи спектра люминесценции меконата гадолиния(III). ${}^3\text{T}^*$ -Уровень, вычисленный по максимуму пика с максимальной энергией при деконволюции полосы фосфоресценции (λ_{max} 504.72 нм), составляет 19813 см^{-1} . ${}^1\text{S}^*$ -Уровень вычислен по положению коротковолнового края полосы фосфоресценции (λ_{max} 352.56 нм), которое принимается за значение, соответствующее 0–0 переходу. Следовательно, величина $E({}^1\text{S}^*)$ составляет 28364 см^{-1} .

Эмиссионные спектры комплексов и кинетика люминесценции. Согласно распределению резонансных уровней ионов лантанидов (рис. 2 [10]), только для меконатов самария(III) и европия(III) возможен процесс интеркомбинационной конверсии с переносом энергии с триплетного уровня мекановой кислоты на самый низкоэнергетический излучающий уровень указанных ионов Ln^{3+} .

Для интенсивной люминесценции комплексных соединений лантанидов необходимо, чтобы триплетный уровень лиганда лежал выше излучающего уровня лантанида на $1800\text{--}3500 \text{ см}^{-1}$ [9]. Этому условию удовлетворяют только комплексные соединения самария(III) и европия(III), что подтверждено экспериментальными данными (рис. S4, Дополнительные материалы).

Для сравнения фотолуминесцентных свойств синтезированных комплексов Ln^{3+} были исполь-

зованы данные по комплексным соединениям $\text{Cs}_3[\text{Eu}(\text{dpa})_3]$ и $\text{Cs}_3[\text{Tb}(\text{dpa})_3]$ [8]; данные по стандартным образцам люминесцирующих трисдипиколлинатов (dpa) самария(III), диспрозия(III) и тулия(III) отсутствуют. По кинетическим кривым затухания вычислено время высвечивания меконатов Ln^{3+} . В табл. 3 представлены спектрально-люминесцентные характеристики полученных меконатов лантанидов.

Для комплексного соединения европия(III) по методике [11] вычислен относительный квантовый выход (стандартный образец сравнения – $\text{Cs}_3[\text{Eu}(\text{dpa})_3]$). 7.5×10^{-5} М. раствор меконата Eu^{3+} готовили из расчета 50 нл ДМСО на 25 мл ($V_{\text{общ}}$) 0.1 М. буферного раствора TRIS-HCl (pH = 7.45). Происходило полное растворение исследуемого образца.

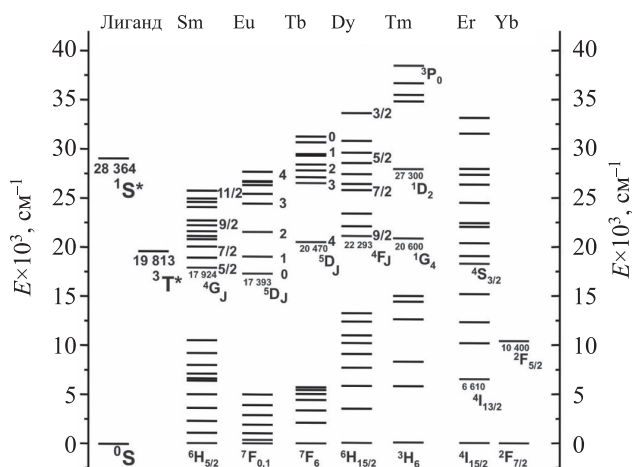


Рис. 2. Фрагмент диаграммы Дике [10] и соотнесение с положением ${}^3\text{T}^*$ (H_3Mec).

$$Q^{\text{Eu,L}} = \frac{Q_x}{Q_{\text{ст}}} = \frac{E_x A_{\text{ст}}^{\lambda_{\text{ст}}} I_{\text{ст}}^{\lambda_{\text{ст}}} n_x^2}{E_{\text{ст}} A_x^{\lambda_x} I_x^{\lambda_x} n_{\text{ст}}^2}.$$

Для $\text{Cs}_3[\text{Eu}(\text{dra})_3]$ $Q_{\text{ст}} = 0.135 \pm 0.015$, $E_{\text{ст}} = 519.70$, $A_{\text{ст}}(\lambda_{310 \text{ нм}}) = 0.2000$. Для $[\text{Eu}(\text{НМес})(\text{H}_2\text{O})] E_x = 106.13$, $A_x(\lambda_{310 \text{ нм}}) = 0.2069$.

Относительный квантовый выход рассчитывали по формуле:

$$Q^{\text{Eu,L}} = \frac{Q_x}{Q_{\text{ст}}} = \frac{E_x A_{\text{ст}}^{\lambda_{\text{ст}}}}{E_{\text{ст}} A_x^{\lambda_x}} \rightarrow Q_x = \frac{Q_{\text{ст}} E_x A_{\text{ст}}^{\lambda_{\text{ст}}}}{E_{\text{ст}} A_x^{\lambda_x}},$$

$$Q_x = \frac{0.135 \cdot 106.13 \cdot 0.2069}{519.7 \cdot 0.20} \times 100\% = 0.0285 \times 100\% (2.85\%).$$

В соответствии с вычисленным значением $Q^{\text{Eu,L}}$ и сравнительно низкой интегральной интенсивностью излучения люминесценции, меконат европия(III) не имеет перспективы для использования в качестве материала при изготовлении органических светоизлучающих диодов (OLED's), однако может использоваться как люминесцентный маркер.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры записывали на ИК Фурье-спектрометре VERTEX 70 Bruker в области $4000\text{--}400 \text{ см}^{-1}$. Отнесение частот в ИК спектрах проводили на основании литературных данных [8]. Спектры ЯМР регистрировали на спектрометре Agilent-NMR 400 модификации MR, DD, VNMRs, MRI. Спектры ЯМР ^1H получены в диапазоне $0\text{--}14 \text{ м. д.}$, спектры ЯМР ^{13}C – в диапазоне $0\text{--}220 \text{ м. д.}$ Электронные спектры фиксировали на двухлучевом спектрофотометре HITACHI U-2900 в кварцевых кюветках ($l = 1 \text{ см}$) в спектральном диапазоне $190\text{--}1100 \text{ нм}$. Эмпирические спектры сглаживали при помощи быстрого Фурье-преобразования (FFT) с использованием программного комплекса OriginLab 2019. Спектры люминесценции, кинетические кривые люминесценции и спектры возбуждения люминесценции регистрировали на спектрометре Флюорат-02-Панорама при комнатной температуре и температуре жидкого азота с регистрацией в видимом диапазоне спектра.

Для синтеза комплексных соединений лантанидов с меконовой кислотой в водном растворе использовали хлориды лантанидов, предварительно полученные растворением соответствующих оксидов (ЧДА) в конц. HCl (ХЧ) и перекиси водорода

(ХЧ) с последующим удалением избытка кислоты и растворителя. $\text{TmCl}_3(\text{aq})$ получен при растворении карбоната тулия(III) в конц. HCl .

3-Гидрокси-4-оксо-4H-пиран-2,6-дикарбоновая кислота ($\text{H}_3\text{Мес}$). Методами ТСХ, ЯМР и по данным термогравиметрического анализа (ТГ/ДТГ/ДСК) установлено, что используемая для синтеза комплексов меконовая кислота ($\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), перекристаллизованная из водного этанола по стандартной методике [4], – химически чистое индивидуальное вещество. ИК спектр, ν , см^{-1} : $3508 (\text{O-H})$, $3362 (\text{O-H}_{\text{связ}})$, $3092 (\text{C-H}_{\gamma\text{-пирон}})$, $1752 (\text{C}^4=\text{O})$, $1676 (\text{C}=\text{C}_{\gamma\text{-пирон}})$, $1622 (\text{C}=\text{O}_{\text{COOH}})$, $1269 \nu(\text{C-O-C})$, $1232 \nu(\text{C-O})$, $1196 \nu(\text{C-OH})$, $1053 \delta(\text{COH})$, $906 \delta(\text{O-H})_{\text{неплоск.}}$, $783 \delta(\text{O-H})_{\text{связ.}}$, $667 [\delta(\text{O-H})_{\text{внеплоск.}}]$. УФ спектр (вода), λ , нм (ϵ , $\text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$): $210 (14820)$, $234 (13610)$, $303 (8670)$. Спектр ЯМР ^1H (DMCO-d_6 , 298 К), δ , м. д. (J , Гц): $6.96 \text{ с} (1\text{H}, \text{H}^5, {}^1J_{\text{HC}} 167.9)$. Спектр ЯМР ^{13}C (DMCO-d_6 , 298 К), δ_{C} , м. д. : $115.60 (\text{C}^5)$, $136.32 (\text{C}^2)$, $150.99 (\text{C}^6)$, $152.27 (\text{C}^3)$, $161.09 (\text{C}^6\text{-COOH})$, $163.90 (\text{C}^2\text{-COOH})$, $175.20 (\text{C}^4=\text{O})$.

Комплексы лантанидов с меконовой кислотой.¹ Навеску тригидрата меконовой кислоты массой 0.2500 г (0.98 ммоль) растворяли в 10 мл бидистиллированной воды при перемешивании и нагревании до $50\text{--}60^\circ\text{C}$ на водяной бане в течение 10 мин. К полученному светло-желтому раствору по каплям при перемешивании добавляли рассчитанный объем $\sim 0.1 \text{ М.}$ водного раствора хлорида редкоземельного элемента (0.98 ммоль). Комплекс мгновенно выпадал в виде аморфного осадка. Перемешивали $10\text{--}20 \text{ мин}$ и оставляли раствор на 1 сут для протекания процесса остwaldовского созревания и формирования мелкокристаллического осадка. Осадок отфильтровывали при пониженном давлении, промывали горячей водой, водным раствором этанола, сушили сначала $1.5\text{--}2 \text{ ч}$ при 80°C в сушильном шкафу, а затем 0.5 сут в вакуумной печи при 50°C . Полученные комплексные соединения представляли собой негигроскопичные твердые аморфные вещества (комплексы Sm^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} , Tm^{3+}) и мелкокристаллические веще-

¹ Описаны методики синтеза меконатов редкоземельных элементов [12] (в спиртовой среде при молярном соотношении хлоридов лантанидов и меконовой кислоты $1:3$); получены соединения $[\text{Ln}(\text{Мес})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, где $\text{Ln} = \text{La}^{3+}$, Ce^{3+} , Pr^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} , Ho^{3+} и Y^{3+} .

ства (комплексы Tb³⁺, Dy³⁺, Er³⁺ и Yb³⁺), стабильные на воздухе, с окраской, характерной для иона лантанида.

Количество лантанидов в полученных меконах определяли гравиметрическим методом (погрешность определения ± 0.1%), а также методом комплексонометрического титрования растворов по стандартной методике [13] (погрешность определения ± 0.2%). Долю лиганда определяли методом количественного абсорбционно-спектрофотометрического анализа. Методом Фаянса с адсорбционным индикатором (бромфеноловым синим) в кислой среде проб подтверждено отсутствие координированного хлора в составе комплексов. Методом термогравиметрии уточняли доли (мас%) лантанида, лиганда и воды (координированной, внутрисферной и адсорбированной) в синтезированных комплексных соединениях. Термогравиметрический анализ проводили на совмещенном ТГА/ДСК/ДТА анализаторе NETZSCH STA 409 PC/PG в атмосфере воздуха в интервале температур 25–1000°C (масса навески 30 мг, скорость нагрева 10 град/мин).

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Дополнительные материалы для этой статьи доступны по doi 10.31857/S0044460X21040168 для авторизованных пользователей.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы выражают глубокую благодарность за содействие в исследовании биологической активности меконовой кислоты отделу биологически активных веществ Кубанского государственного университета в лице С.В. Козина и А.А. Кравцова.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bünzli J.-C. G. // Chem. Rev. 2010. Vol. 110. N 5. P. 2729. doi 10.1021/cr900362e
2. Spectroscopic Properties of Rare Earths in Optical Materials / Eds R. Hull, J. Parisi, R.M. Osgood, H. Warlimont, G. Liu, B. Jacquier. Amsterdam: Springer, 2005. Vol. 83. P. 462. doi 10.1007/3-540-28209-2_9
3. Рогачевский И.В., Плахова В.Б., Домнин И.Н., Подзорова С.А., Крылов Б.В. // Клиническая патофизиология. 2006. Т. 1. № 1. С. 15.
4. Lovell S., Subramony P., Kahr B. // J. Am. Chem. Soc. 1999. Vol. 121. N 30. P. 7020. doi 10.1021/ja990402a
5. Kandioller W., Kurzwernhart A., Hanif M., Meier S.M., Henke H., Keppler B.K., Hartinger C.G. // J. Organomet. Chem. 2011. Vol. 696. N 5. P. 999. doi 10.1016/j.jorganchem.2010.11.010
6. Miyamoto S., Brochmann-Hanssen E. // J. Pharm. Sci. 1962. Vol. 51. N 6. P. 552. doi 10.1002/jps.2600510613
7. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1991. 536 с.
8. Latva M., Takalo H., Mikkala V.-M., Matachescu C., Rodriguez-Ubis J.C., Kankare J. // J. Luminescence. 1997. Vol. 75. N 2. P. 149. doi 10.1016/s0022-2313(97)00113-0
9. Уточникова В.В., Кузьмина Н.П. // Коорд. хим. 2016. Т. 42. № 10. С. 679. doi 10.7868/S0132344X16090073; Utochnikova V.V., Kuzmina N.P. // Russ. J. Coord. Chem. 2016. Vol. 42. N 10. P. 679. doi 10.1134/s1070328416090074
10. Carnall W.T., Fields P.R., Rajnak K. // J. Chem. Phys. 1968. Vol. 49. N 10. P. 4412. doi 10.1063/1.1669892
11. Chauvin A., Gamy F., Imbert D., Bünzli J.G. // Spectrosc. Lett. 2004. Vol. 37. N 5. P. 517. doi 10.1081/sl-120039700
12. Koppikar D.K., Soundararajan S. // Monatsh. Chem. 1981. Bd 112. N 2. S. 167. doi 10.1007/bf00911083
13. Умланд Ф., Янсен А., Туриг Д., Вюниш Г. Комплексные соединения в аналитической химии: Теория и практика применения. М.: Мир. 1975. 531 с.

Coordination Compounds of Lanthanides with 3-Hydroxy-4-oxo-4*H*-pyran-2,6-dicarboxylic Acid: Synthesis, Structure and Photoluminescent Properties

N. N. Bukov, L. I. Ivaschenko*, and V. T. Panyushkin

Kuban State University, Krasnodar, 350040 Russia

**e-mail: chemical000brains@gmail.com*

Received February 1, 2021; revised February 1, 2021; accepted February 16, 2021

Complex compounds of 3-hydroxy-4-oxo-4*H*-pyran-2,6-dicarboxylic (meconic) acid (H_3Mec) with europium(III), gadolinium(III), terbium(III), dysprosium(III), erbium(III), thulium(III) and ytterbium(III) were synthesized. Hydrates of complex compounds $[Ln(HMec)(H_2O)] \cdot nH_2O$ ($n = 0-4$) are colored solids. The TG/DTG/DSC methods were used to establish the range of thermal stability of the complexes. Ln^{3+} ions are coordinated monodentately with ionized carboxyl groups and the O^1 oxygen atom of the pyrone ring. The coordination of Ln at the C^3-OH group and the $C^4=O$ keto group of the second ligand molecule leads to the formation of a polymer chain. The triplet level of the ligand ($^3T^*$) was determined from the phosphorescence spectrum of the Gd^{3+} complex compound (77 K). The spectral-luminescent properties of the complexes of Sm^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} , and Tm^{3+} ions were studied.

Keywords: γ -pyrone, meconic acid, chelate complexes, lanthanides, photoluminescence

СИНТЕЗ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ Eu^{3+} И Tb^{3+} С КУМАРИН-3-КАРБОНОВЫМИ КИСЛОТАМИ

© 2021 г. Н. А. Громак^а, Ф. А. Колоколов^б, В. В. Доценко^{а,с*},
Н. А. Аксенов^с, И. В. Аксенова^с

^а Кубанский государственный университет, ул. Ставропольская 149, Краснодар, 350040 Россия

^б Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева, Москва, 125047 Россия

^с Северо-Кавказский федеральный университет, Ставрополь, 355009 Россия

*e-mail: victor_dotsenko_@mail.ru

Поступило в Редакцию 29 декабря 2020 г.

После доработки 29 декабря 2020 г.

Принято к печати 30 января 2021 г.

На основе кумарин-3-карбоновой кислоты и ее производных синтезированы новые комплексные соединения Eu^{3+} и Tb^{3+} $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_2\text{L}_2]\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$. Состав и структура лигандов и полученных комплексных соединений подтверждены методами ЯМР и ИК спектроскопии, термогравиметрии и комплексонометрического титрования. Координационные соединения европия(III) с кумарин-3-карбоновой и 6-нитрокумарин-3-карбоновой кислотами обладают эффективной люминесценцией.

Ключевые слова: кумарин-3-карбоновые кислоты, кислота Мельдрума, лантаниды, люминесцентные свойства, комплексообразование

DOI: 10.31857/S0044460X2104017X

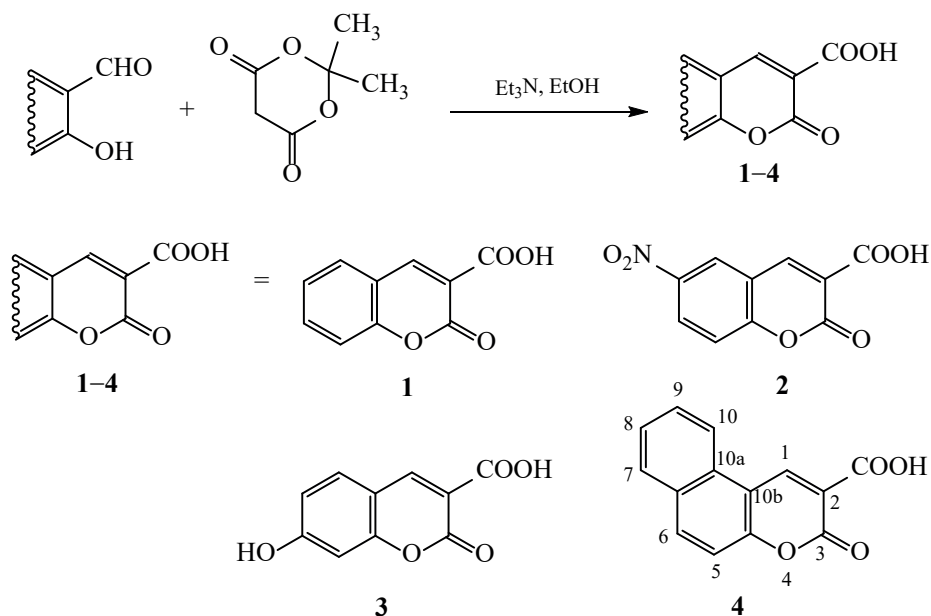
В настоящее время ведется активный поиск новых материалов для создания органических светоизлучающих диодов (OLED's), представляющих собой тонкопленочные многослойные устройства, способные эффективно преобразовывать электрическую энергию в фотонное излучение. К наиболее востребованным светоизлучающим материалам относятся комплексные соединения лантанидов(III) с органическими лигандами.

Способность производных кумарина, в частности, кумарин-3-карбоновой кислоты, к образованию комплексных соединений с различными ионами металлов изучена и описана в ряде работ [1–4]. Кумарин-3-карбоновая кислота **1** и ее производные ранее использовались в качестве лигандов в реакциях комплексообразования с $\text{Cu}(\text{II})$ [4–6], $\text{Ag}(\text{I})$ [7], $\text{Sn}(\text{IV})$ [8, 9], $\text{Ni}(\text{II})$, $\text{Co}(\text{II})$, $\text{Zn}(\text{II})$ и $\text{Mn}(\text{II})$ [10]. Комплексные соединения кислоты **1** с катионами лантанидов [11–19] изучены квантово-хими-

ческими методами [20]. Комплексные соединения производных кумарин-3-карбоновой кислоты с металлами обладают рядом практически важных свойств. Например, серебряные комплексы [7, 21] проявляют антибактериальную и фунгицидную активность, комплексы с Sm^{3+} , Gd^{3+} и Dy^{3+} [12], Ce^{3+} , La^{3+} и Nd^{3+} [22], Ho^{3+} и Pr^{3+} [23], La^{3+} [24], Er^{3+} [25], Ga^{3+} [26] обладают цитотоксичностью в отношении раковых клеток.

Комплексы производных кумарин-3-карбоновой кислоты с $\text{Cu}(\text{II})$ были предложены к использованию в качестве эффективных флуоресцентных индикаторов присутствия следов воды в органических растворителях [6]. Комплексные соединения лантанидов(III) с кумарин-3-карбоновой кислотой **1** в растворе обладают люминесцентными свойствами [13, 14, 18, 27]. Эффект тушения люминесценции комплексов кислоты **1** с Eu^{3+} и Tb^{3+} в присутствии соединений фосфора был использо-

Схема 1.



ван для анализа фосфорорганических пестицидов [17]. Комплексы производных кумарин-3-карбоновой кислоты с Ce^{3+} , Er^{3+} , Eu^{3+} , Nd^{3+} в растворе обладают флуоресценцией [28], интенсивность которой зависит от концентрации лантанид-иона. На примере ингибирования реакции Фентона показано, что комплексы соединения **1** с Nd^{3+} , Sm^{3+} и Gd^{3+} обладают антиоксидантным эффектом [29].

Важно отметить, что нет единого мнения о строении комплексных соединений. Вероятно, способ связывания депротонированного лиганда L^- и стехиометрия комплекса зависят от природы иона металла и от условий проведения синтеза [17–20, 30]. Продукты взаимодействия солей лантанидов с кумарин-3-карбоновой кислотой LH различаются по составу и стехиометрии: $\text{LnL}_2\text{Cl}(\text{NO}_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [11, 18, 24, 27, 29], $\text{LnL}_2(\text{NO}_3) \cdot \text{H}_2\text{O}$ [12, 15–17, 22, 23, 29], $\text{LnL}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [13, 14, 19], $\text{LnL}_2(\text{NO}_3)$ [23, 25] или LnL_3 [28].

Сведения о получении комплексов лантанидов с производными кумарин-3-карбоновой кислоты практически отсутствуют. В продолжение наших исследований в области химии гетероатомных лигандов с карбоксильными группами [31] и люминесцирующих карбоксилатов лантанидов [32–35] изучена возможность направленного синтеза,

строение и фотолюминесцентные свойства комплексов Eu^{3+} и Tb^{3+} с кумарин-3-карбоновой кислотой **1**, 6-нитрокумарин-3-карбоновой кислотой **2**, 7-гидроксикумарин-3-карбоновой кислотой **3** и бензо[*f*]кумарин-3-карбоновой кислотой **4**.

Кумарин-3-карбоновая кислота **1** и ее производные **2–4** были синтезированы по реакции конденсации Кнёвенагеля по модифицированной процедуре [36] (схема 1) при взаимодействии соответствующих 2-гидроксибензальдегидов с кислотой Мельдрума [37] в присутствии триэтиламина в качестве основного катализатора. Соединения **1–4** идентифицированы и детально охарактеризованы методами ИК, ЯМР ^1H и ^{13}C спектроскопии. Полное отнесение сигналов в ЯМР спектрах лиганда **1** сделано на основании комплексного анализа с привлечением методов двумерной спектроскопии ЯМР (^1H – ^1H COSY, ^{13}C DEPTQ, HSQC ^1H – ^{13}C , HMBC ^1H – ^{13}C). Основные химические сдвиги и гетероядерные корреляции в молекуле соединения **1** представлены на рис. 1, полный набор наблюдаемых корреляций – в табл. 1.

В спектрах ЯМР ^1H полученных карбоновых кислот **1–4** наблюдается уширенный пик в области 13.10–13.49 м. д., характерный для протона карбоксильной группы. Характерный сигнал кар-

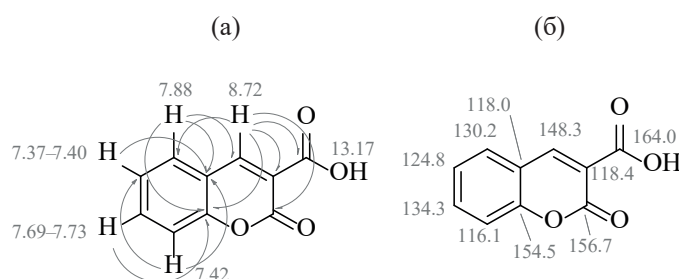


Рис. 1. Основные химические сдвиги и корреляции в спектрах ЯМР ^1H (а) и ^{13}C (б) кумарин-3-карбоновой кислоты **1**.

бонильного углерода группы COOH наблюдается в спектрах ЯМР ^{13}C DEPTQ карбоновых кислот **1–4** в области 163.5–164.3 м. д., в то время как сигнал карбонильного атома углерода кумаринового фрагмента проявляется при 156.7–158.0 м. д.

Хлориды лантанидов, используемые для синтеза комплексных соединений, получали растворением соответствующих оксидов (Tb_2O_3 , Eu_2O_3) в конц. HCl с последующим удалением избытка

кислоты. Комплексные соединения Tb^{3+} , Eu^{3+} с кумарин-3-карбоновой кислотой и ее производными (HL) синтезировали в водно-спиртовых растворах гексагидрата хлорида лантанида и кислоты HL в мольном соотношении $\text{LnCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - \text{HL}$ 1:3. Полученные соединения представляют собой устойчивые на воздухе вещества, состав которых соответствует общей формуле $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_2\text{L}_2]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (табл. 2, схема 2).

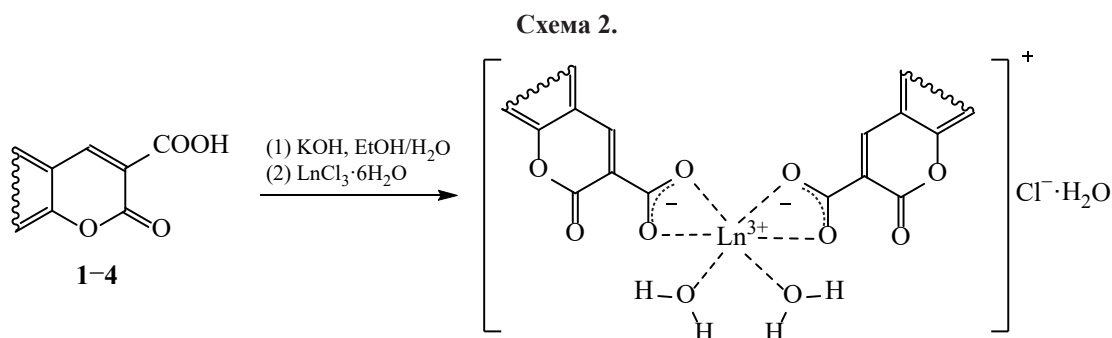


Таблица 1. Наблюдаемые корреляции в спектрах $^1\text{H}-^{13}\text{C}$ HSQC, $^1\text{H}-^{13}\text{C}$ HMBC и $^1\text{H}-^1\text{H}$ COSY кумарин-3-карбоновой кислоты **1**^a

δ_{H} , м. д.	δ , м. д.		
	$^1\text{H}-^{13}\text{C}$ HSQC	$^1\text{H}-^{13}\text{C}$ HMBC	$^1\text{H}-^1\text{H}$ COSY
7.37–7.40 м (1H, H ⁶)	124.8* (C ⁶)	116.1* (C ⁸), 118.0 (C ^{4a}), 130.2* (C ⁵), 134.3* (C ⁷)	7.69–7.73 м (1H, H ⁷), 7.88 д. д (1H, H ⁵)
7.42 д. д (1H, H ⁸)	116.1* (C ⁸)	118.0 (C ^{4a}), 124.8* (C ⁶), 154.5 (C ^{8a})	7.69–7.73 м (1H, H ⁷)
7.69–7.73 м (1H, H ⁷)	134.3* (C ⁷)	116.1* (C ⁸), 124.8* (C ⁶), 130.2* (C ⁵), 154.5 (C ^{8a})	7.37–7.40 м (1H, H ⁶), 7.42 д. д (1H, H ⁸)
7.88 д. д (1H, H ⁵)	130.2* (C ⁵)	118.0 (C ^{4a}), 134.3* (C ⁷), 148.3* (C ⁴), 154.5 (C ^{8a})	7.37–7.40 м (1H, H ⁶)
8.72 с (1H, H ⁴)	148.3* (C ⁴)	118.0 (C ^{4a}), 118.4 (C ³), 130.2* (C ⁵), 154.5 (C ^{8a}), 156.7 (C ²), 164.0 (CO ₂ H)	—
13.17 уш. с (1H, COOH)	—	—	—

^a Здесь и далее звездочкой обозначены сигналы в противофазе.

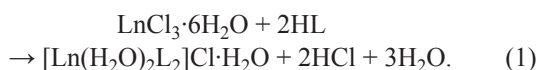
Таблица 2. Данные термогравиметрического анализа комплексов Eu^{3+} с кислотами **1–4** ($\text{L}^1\text{--L}^4$)

Комплекс	Найдено, %			Вычислено, %		
	Ln	L + Cl	H_2O	Ln	L + Cl	H_2O
$[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_2\text{L}_2^1]\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$	24.3	67.1	8.6	24.5	66.7	8.7
$[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_2\text{L}_2^2]\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$	21.2	71.1	7.7	21.4	71.0	7.6
$[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_2\text{L}_2^3]\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$	23.6	68.1	8.3	23.3	68.3	8.3
$[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_2\text{L}_2^4]\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$	21.3	71.1	7.6	21.2	71.3	7.5

Таблица 3. Доля металла в комплексных соединениях с кислотами **1–4** ($\text{L}^1\text{--L}^4$) по данным комплексонометрии

Соединение	Ln, %	
	найдено	вычислено
$[\text{Tb}(\text{H}_2\text{O})_2\text{L}_2^1]\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$	25.4	25.4
$[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_2\text{L}_2^1]\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$	24.4	24.5
$[\text{Tb}(\text{H}_2\text{O})_2\text{L}_2^2]\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$	22.2	22.2
$[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_2\text{L}_2^2]\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$	21.5	21.4
$[\text{Tb}(\text{H}_2\text{O})_2\text{L}_2^3]\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$	24.1	24.1
$[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_2\text{L}_2^3]\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$	23.2	23.3
$[\text{Tb}(\text{H}_2\text{O})_2\text{L}_2^4]\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$	21.9	21.9
$[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_2\text{L}_2^4]\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$	21.2	21.2

Присутствие хлорид-ионов в составе комплекса подтверждается тестом с нитратом серебра. Стехиометрия взаимодействия соответствует уравнению (1).



По данным термогравиметрического анализа комплексного соединения Eu^{3+} с 7-гидроксикумарин-3-карбоновой кислотой **3** (L^3) $[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_2\text{L}_2^3]\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (рис. 2), наблюдаются эндоэффекты в области 80–220°C. Потеря массы связана с отщеплением

внешнесферной (до 140°C) и внутрисферной (до 220°C) воды. Серия экзотермических эффектов обусловлена разложением лиганда. Остаточная масса соответствует оксиду европия(III). Область термостабильности отсутствует.

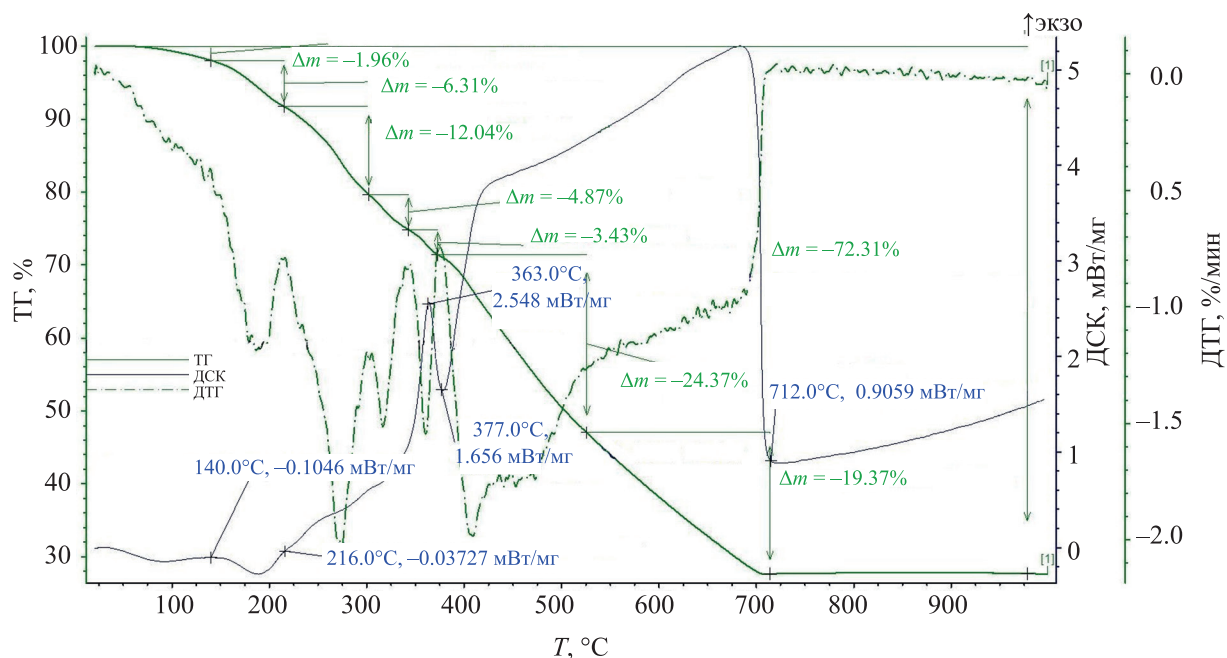
**Рис. 2.** Термограмма комплексного соединения Eu^{3+} с 7-гидроксикумарин-3-карбоновой кислотой **3** (L^3) $[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_2\text{L}_2^3]\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$.

Таблица 4. Отнесение полос поглощения (нм) в ИК спектрах кислот **1–4** и комплексов Eu^{3+} и Tb^{3+} с соответствующими лигандами $\text{L}^1\text{--L}^4$

Соединение	$\nu(\text{O--H})$, димеры карбоновых кислот	$\nu(\text{C=O})$, карбоксил	$\nu(\text{C=O})$, карбонил	$\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$	$\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$
1	2800–2400	1671	1736	–	–
$[\text{Tb}(\text{H}_2\text{O})_2\text{L}_1^1]\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$	–	–	1705	1609	1391
$[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_2\text{L}_1^1]\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$	–	–	1704	1608	1390
2	2800–2400	1678	1722	–	–
$[\text{Tb}(\text{H}_2\text{O})_2\text{L}_2^2]\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$	–	–	1694	1615	1402
$[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_2\text{L}_2^2]\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$	–	–	1695	1618	1404
3	2800–2400	1680	1732	–	–
$[\text{Tb}(\text{H}_2\text{O})_2\text{L}_3^3]\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$	–	–	1701	1598	1386
$[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_2\text{L}_3^3]\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$	–	–	1703	1601	1386
4	2800–2400	1683	1725	–	–
$[\text{Tb}(\text{H}_2\text{O})_2\text{L}_4^4]\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$	–	–	1703	1607	1388
$[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_2\text{L}_4^4]\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$	–	–	1702	1608	1389

Состав и структура комплексных соединений Eu^{3+} и Tb^{3+} с кумарин-3-карбоновой кислотой и ее производными подтверждены данными ИК спектроскопии и комплексонометрического титрования. Выходы, данные элементного анализа и спектральные характеристики комплексов представлены в табл. 3 и 4.

С целью определения способа координации кислот с ионами лантанидов были сопоставлены ИК спектры кислот **1–4** и полученных на их основе комплексов (табл. 4). В спектрах комплексов, в отличие от ИК спектров кислот, отсутствуют полосы в области 2800–2400 см^{-1} , которые соответствуют димерам карбоновых кислот, а также полоса валентного колебания связи C=O карбоксильной группы в области 1670 см^{-1} , что может свидетельствовать о ее участии в образовании комплекса. Полоса валентного колебания карбонильной группы кумаринового фрагмента при 1735 см^{-1} смещается в сторону меньших длин волн, что предполагает ее участие в комплексообразовании. Поскольку разница частот ($\Delta\nu$) асимметричного и симметричного валентных колебаний ионизированной карбоксильной группы составляет меньше 220 см^{-1} , можно заключить, что карбоксильные группы кумарин-3-карбоновой кислоты и ее производных координированы с ионами лантанида(III) бидентатно [38].

Для эффективной люминесценции необходимо, чтобы соблюдалось условие близости расположе-

ния по энергии триплетного уровня лиганда T_1 и излучающего уровня иона лантанида (оптимальная разница $\Delta = 2500\text{--}4000\text{ см}^{-1}$) [39]. Триплетные уровни кислот **1–4** определены по спектрам фосфоресценции комплексов Gd^{3+} . За энергию T_1 принимали значение длинноволновой полосы испускания в спектре фосфоресценции комплексов Gd^{3+} . Получены следующие значения триплетных уровней T_1 : 21186 (**1**), 19569 (**2**), 19252 (**3**), 18050 см^{-1} (**4**).

В комплексе Tb^{3+} ($^5\text{D}_4$ 20500 см^{-1}) с кумарин-3-карбоновой кислотой **1** $\Delta = 686\text{ см}^{-1}$, поэтому эффективный внутримолекулярный перенос энергии с органического лиганда на ион Tb^{3+} невозможен. Триплетные уровни остальных кислот находятся по энергии еще ниже, чем излучающий терм иона Tb^{3+} . По этой причине люминесценция комплексов Tb^{3+} с кислотами **2–4** невозможна, что подтверждается экспериментальными данными.

Для комплексов Eu^{3+} оптимальное значение разности между энергиями T_1 и $^5\text{D}_0$ терма (17200 см^{-1}) составляет 2500–3500 см^{-1} . В комплексе Eu^{3+} с кумарин-3-карбоновой кислотой **1** $\Delta = 3986\text{ см}^{-1}$, в комплексе с 6-нитрокумарин-3-карбоновой кислотой **2** – 2369 см^{-1} , с бензо[*f*]кумарин-3-карбоновой кислотой **4** – 850 см^{-1} . Таким образом, можно предполагать эффективную люминесценцию для комплексов Eu^{3+} с лигандами **1–3**, что подтверждается экспериментально. Наиболее интенсивно люминесцируют комплексные

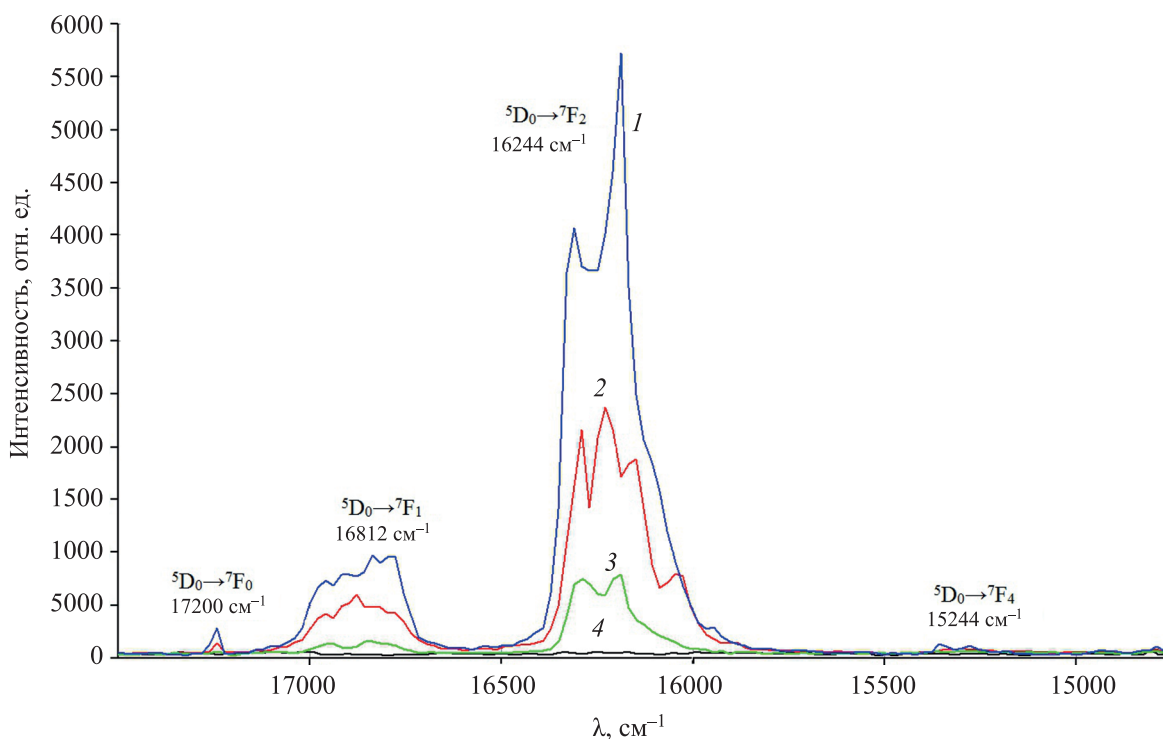


Рис. 3. Спектры люминесценции комплексных соединений Eu^{3+} с кислотами **1–4** (1–4, лиганды $\text{L}^1\text{--L}^4$ соответственно).

соединения Eu^{3+} с кумарин-3-карбоновой **1** и 6-нитрокумарин-3-карбоновой **2** кислотами.

На рис. 3 представлены спектры люминесценции комплексных соединений Eu^{3+} с кумарин-3-карбоновой **1**, 6-нитрокумарин-3-карбоновой **2**, 7-гидроксикумарин-3-карбоновой **3** и бензо[*f*]кумарин-3-карбоновой **4** кислотами. Наиболее интенсивная полоса (5700) с максимумом 16244 cm^{-1} соответствует переходу $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$, полоса 16812 cm^{-1} относится к переходу $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$, полоса 17200 cm^{-1} – к переходу $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$; наименее интенсивная полоса с максимумом 15244 cm^{-1} соответствует переходу $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$.

Таким образом, комплексные соединения Eu^{3+} и Tb^{3+} с кумарин-3-карбоновой кислотой и впервые полученные комплексы с 6-нитрокумарин-3-карбоновой, 7-гидроксикумарин-3-карбоновой и бензо[*f*]кумарин-3-карбоновой кислотами $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_2\text{L}_2]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ исследованы методами ЯМР и ИК спектроскопии, термогравиметрии, записаны их спектры люминесценции. Координационные соединения Eu^{3+} с кумарин-3-карбоновой и 6-нитрокумарин-3-карбоновой кислотами обладают эффективной люминесценцией и могут

быть использованы в качестве высокоэффективных люминесцентных материалов в органических светоизлучающих диодах (OLEDs). Комплексные соединения Tb^{3+} с изученными кислотами люминесцентными свойствами не обладают.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР (^1H , $^1\text{H}\text{--}^1\text{H}$ COSY, ^{13}C DEPTQ, HSQC $^1\text{H}\text{--}^{13}\text{C}$, HMBC $^1\text{H}\text{--}^{13}\text{C}$) записаны на спектрометре Bruker Avance III HD NanoBay (400 МГц) в $\text{DMSO-}d_6$, рабочие частоты 400.17 (^1H) и 100.62 (^{13}C) МГц. Внутренний стандарт – ТМС или остаточные сигналы растворителя. ИК спектры записаны на ИК Фурье-спектрометре Bruker Vertex 70 в диапазоне волновых чисел $4000\text{--}350\text{ cm}^{-1}$ с использованием приставки нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) на кристалле алмаза. Термограммы комплексных соединений записаны на синхронном термоанализаторе Netzsch STA 409 PC/PG при динамическом нагревании 10 град/мин до 1000°C в атмосфере воздуха с использованием алундовых тиглей. Спектры люминесценции твердых образцов записывали на спектрометре SPEX Ramalog при возбуждении азотным лазером, $\lambda_{\text{возб}} 337\text{ нм}$. Регистрацию люми-

несценции проводили при комнатной температуре в диапазоне 29500–13000 см⁻¹. Элементный анализ проводили на С,Н,N-анализаторе Carlo Erba 1106. Чистоту кислот **1–4** контролировали методом ТСХ на пластинках Sorbfil ПТСХ-АФ-А (ООО «Имид», Краснодар), элюент – ацетон–гексан, 1:1, проявитель – пары иода, УФ детектор.

Кумарин-3-карбоновая кислота (1) получена по модифицированной методике [36]. К смеси 3.08 г (0.021 моль) кислоты Мельдрума [37] и 2.24 мл (0.021 моль) салицилового альдегида в 20 мл этилового спирта добавляли 4 капли Et₃N. Происходила гомогенизация смеси, окраска раствора изменялась с желтой на красно-оранжевую. Полученный раствор нагревали 2 ч при 75°C при перемешивании. Осадок отфильтровывали на фильтре Шотта, промывали водным этанолом и сушили на воздухе до постоянной массы. Выход 3.44 г (85%), т. пл. 190°C (т. пл. 191–192°C [36]), белый мелкокристаллический порошок. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д.: 7.37–7.40 м (1H, H⁶), 7.42 д. д (1H, H⁸, ³J 7.8, ⁴J 1.6 Гц), 7.69–7.73 м (1H, H⁷), 7.88 д. д (1H, H⁵, ³J 7.6, ⁴J 1.5 Гц), 8.72 с (1H, H⁴), 13.17 уш. с (1H, COOH). Спектр ЯМР ¹³C DEPTQ, δ_C, м. д.: 116.1* (C⁸), 118.0 (C^{4a}), 118.4 (C³), 124.8* (C⁶), 130.2* (C⁵), 134.3* (C⁷), 148.3* (C⁴), 154.5 (C^{8a}), 156.7 (C²), 164.0 (COOH). Здесь и далее *звездочкой* обозначены сигналы в противофазе. Найдено, %: С 63.15; Н 3.21. C₁₀H₆O₄. Вычислено, %: С 63.16; Н 3.18.

6-Нитрокумарин-3-карбоновая кислота (2). К смеси 3.08 г (0.021 моль) кислоты Мельдрума [37] и 3.57 г (0.021 моль) 5-нитросалицилового альдегида в 20 мл этанола добавляли 4 капли Et₃N. Полученную смесь нагревали при перемешивании до гомогенизации и перемешивали 2 ч при комнатной температуре. Осадок отфильтровывали, промывали водным этанолом и сушили на воздухе до постоянной массы. Выход 3.86 г (77%), т. пл. 231–232°C (т. пл. 235–236°C [40]), светло-желтый мелкокристаллический порошок. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д.: 7.62 д (1H, H⁸, ³J 8.8 Гц), 8.47 д. д (1H, H⁷, ³J 8.8, ⁴J 2.9 Гц), 8.86 с (1H, H⁴), 8.88 д (1H, H⁵, ⁴J 2.9 Гц), 13.49 уш. с (1H, COOH). Спектр ЯМР ¹³C DEPTQ, δ_C, м. д.: 117.7* (C⁸), 118.3 (C³), 120.3 (C^{4a}), 125.9* (C⁵), 128.3* (C⁷), 143.6 (C⁷), 147.1* (C⁴), 155.4 (C^{8a}), 158.0 (C²), 163.5 (COOH). Найдено, %: С 51.04; Н 2.19; N 5.92. C₁₀H₅NO₆. Вычислено, %: С 51.08; Н 2.14; N 5.96.

7-Гидроксикумарин-3-карбоновая кислота (3). В 25 мл этанола при перемешивании растворяли 3.08 г (0.021 моль) кислоты Мельдрума [37] и 2.95 г (0.021 моль) 2,4-дигидроксибензальдегида (синтезирован формилированием резорцина по Вильсмайеру–Хааку [41]). К полученной смеси добавляли 2–3 капли Et₃N и перемешивали 2 ч при комнатной температуре. Полученный желто-зеленый осадок отфильтровывали и сушили на воздухе до постоянной массы. Выход 4.02 г (91%), т. пл. 260°C (т. пл. 261–263°C [36]). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д.: 6.91 м (1H, H⁶), 7.08 д (1H, H⁸, ⁴J 1.9 Гц), 7.80 д (1H, H⁵, ³J 8.6 Гц), 8.70 с (1H, H⁴), 11.32 уш. с (1H, OH), 13.10 уш. с (1H, COOH). Найдено, %: С 58.18; Н 3.01. C₁₀H₆O₅. Вычислено, %: С 58.26; Н 2.93.

Бензо[*l*]кумарин-3-карбоновая кислота (4). К смеси 2.16 г (0.015 моль) кислоты Мельдрума [37] и 2.58 г (0.015 моль) 2-гидрокси-нафталин-1-карбальдегида в 30 мл этанола добавляли 4–5 капель Et₃N. Реакционную массу перемешивали 2 ч при 75°C. Осадок отфильтровывали, промывали холодным этанолом и сушили на воздухе до постоянной массы. Выход 2.62 г (73%), т. пл. 230–232°C, мелкокристаллический желто-оранжевый порошок. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д.: 7.55 д (1H, ³J 8.8 Гц), 7.60–7.64 м (1H), 7.72–7.76 м (1H), 8.04 д (1H, ³J 7.8 Гц), 8.26 д (1H, ³J 9.8 Гц), 8.54 д (1H, ³J 7.8 Гц), 9.31 с (1H, H¹), 13.29 уш. с (1H, COOH). Спектр ЯМР ¹³C DEPTQ, δ_C, м. д.: 112.0 (C^{10b}), 116.4* (C⁵), 117.2 (C²), 122.3* (C⁸), 126.4* (C⁹), 128.9* (2C, C⁷, C¹⁰), 129.0 (C^{6a}), 129.8 (C^{10a}), 135.8* (C⁶), 143.6* (C¹), 155.0 (C^{4a}), 156.7 (C³), 164.3 (COOH). Найдено, %: С 69.92; Н 3.46. C₁₄H₈O₄. Вычислено, %: С 70.00; Н 3.36.

Общая методика синтеза комплексных соединений Tb³⁺ и Eu³⁺ с кислотами 1–4. К 10 мл спиртового раствора (суспензии) 3 ммоль кислоты **1–4** добавляли 10 мл водно-спиртового раствора эквивалентного количества гидроксида калия. К полученному раствору при постоянном перемешивании по каплям добавляли 10 мл спиртового раствора 1 ммоль гексагидрата TbCl₃ или EuCl₃. Реакционную смесь перемешивали 2 ч при 25°C. Осадок отфильтровывали, промывали холодным спиртом и сушили на воздухе 1 сут, затем в вакуумной печи до постоянной массы, хранили в эксикаторе. Содержание иона лантанида(III) в комплексе

определяли комплексонометрическим титрованием, точность определения $\pm 0.2\%$ [42] (табл. 2–4). Выходы комплексов 45–66%.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследования выполнены с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Эколого-аналитический центр» Кубанского государственного университета (уникальный идентификатор центра RFMEFI59317X0008).

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (тема 0795-2020-0031).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Grazul M., Budzisz E. // *Coord. Chem. Rev.* 2009. Vol. 253. P. 2588. doi 10.1016/j.ccr.2009.06.015
- Kostova I., Momekov G., Zaharieva M., Karaivanova M. // *Eur. J. Med. Chem.* 2005. Vol. 40. N 6. P. 542. doi 10.1016/j.ejmech.2004.12.007
- Kostova I., Manolov I., Nicolova I., Konstantinov S., Karaivanova M. // *Eur. J. Med. Chem.* 2001. Vol. 36. N 4. P. 339. doi 10.1016/S0223-5234(01)01221-1
- Karaliota A., Kretsi O., Tzougraki C. // *J. Inorg. Biochem.* 2001. Vol. 84. N 1–2. P. 33. doi 10.1016/S0162-0134(00)00214-2
- Zheng P., Eskandari A., Lu C., Laws K., Aldous L., Suntharalingam K. // *Dalton Trans.* 2019. Vol. 48. N 18. P. 5892. doi 10.1039/C8DT04706E
- Cheng W., Xie Y., Yang Z., Sun Y., Zhang M. Z., Ding Y., Zhang W. // *Anal. Chem.* 2019. Vol. 91. N 9. P. 5817. doi 10.1021/acs.analchem.9b00132
- Creaven B. S., Egan D.A., Kavanagh K., McCann M., Noble A., Thati B., Walsh M. // *Inorg. Chim. Acta.* 2006. Vol. 359. N 12. P. 3976. doi 10.1016/j.ica.2006.04.006
- Ng S. W., Kumar Das V. G. // *Acta Cryst. (C).* 1997. Vol. 53. N 8. P. 1034. doi 10.1107/S0108270197004307
- Ng S. W. // *Acta Cryst. (C).* 1999. Vol. 55. N 4. P. 523. doi 10.1107/S0108270198014991
- Creaven B.S., Devereux M., Georgieva I., Karcz D., McCann M., Trendafilova N., Walsh M. // *Spectrochim. Acta (A).* 2011. Vol. 84. N 1. P. 275. doi 10.1016/j.saa.2011.09.041
- Mihaylov T., Trendafilova N., Kostova I., Georgieva I., Bauer G. // *Chem. Phys.* 2006. Vol. 327. N 2–3. P. 209. doi 10.1016/j.chemphys.2006.04.009
- Kostova I., Momekov G., Stancheva P. // *Metal-Based Drugs.* 2007. Vol. 2007. Article ID 15925. doi 10.1155/2007/15925
- Roh S.G., Baek N.S., Hong K.S., Kim H.K. // *Bull. Kor. Chem. Soc.* 2004. Vol. 25. N 3. P. 343. doi 10.5012/bkcs.2004.25.3.343
- Roh S.G., Baek N., Hong K.S., Oh J., Kim H. // *Mol. Cryst. Liq. Crystals.* 2004. Vol. 425. N 1. P. 167. doi 10.1080/15421400490506739
- Georgieva I., Trendafilova N., Kiefer W., Rastogi V. K., Kostova I. // *Vib. Spectroscopy.* 2007. Vol. 44. N 1. P. 78. doi 10.1016/j.vibspec.2006.09.001
- Georgieva I., Kostova I., Trendafilova N., Rastogi V.K., Kiefer W. // *J. Mol. Struct.* 2010. Vol. 979. N 1–3. P. 115. doi 10.1016/j.molstruc.2010.06.013
- Hussein B.H.M., Khairy G.M., Kamel R.M. // *Spectrochim. Acta (A).* 2016. Vol. 158. P. 34. doi 10.1016/j.saa.2016.01.008
- Bisi Castellani C., Carugo O. // *Inorg. Chim. Acta.* 1989. Vol. 159. N 2. P. 157. doi 10.1016/S0020-1693(00)80560-5
- Dutt N.K., Sarma U.U.M. // *Ind. J. Chem. (A).* 1977. Vol. 15. P. 361.
- Georgieva I., Trendafilova N., Aquino A.J., Lischka H. // *Inorg. Chem.* 2007. Vol. 46. N 25. P. 10926. doi 10.1021/ic7016616
- Thati B., Noble A., Rowan R., Creaven B.S., Walsh M., McCann M., Egan D., Kavanagh K. // *Toxicology in vitro.* 2007. Vol. 21. N 5. P. 801. doi 10.1016/j.tiv.2007.01.022
- Kostova I., Momekov G. // *Appl. Organomet. Chem.* 2007. Vol. 21. N 4. P. 226. doi 10.1002/aoc.1205
- Kostova I., Stefanova T. // *J. Rare Earths.* 2010. Vol. 28. Suppl. 1. P. 40. doi 10.1016/S1002-0721(10)60367-5
- Kostova I., Trendafilova N., Pinzaru S.C., Kiefer W., Momekov G. // *J. Optoelectron. Adv. Mater.* 2007. Vol. 9. N 3. P. 532
- Kostova I., Grigorov P., Balkansky S., Stefanova T. // *Ind. J. Biotechnol.* 2011. Vol. 10. P. 387.
- Kostova I., Stefanova T. // *Ind. J. Pure Appl. Phys.* 2012. Vol. 50. P. 547.
- Lis S., Staninski K., Grzyb T. // *Int. J. Photoenergy.* 2008. Vol. 2008. Article ID 131702. doi 10.1155/2008/131702
- Cisse L., Djande A., Capo-Chichi M., Delattre F., Saba A., Brochon J.C., Sanouski S., Tine A., Aaron J.J. // *J. Fluoresc.* 2017. Vol. 27. N 2. P. 619. doi 10.1007/s10895-016-1990-1
- Martin J., Mladěnka P., Saso L., Kostova I. // *Redox Rep.* 2016. Vol. 21. N 2. P. 84. doi 10.1179/1351000215Y.0000000031
- Furia E., Beneduci A., Russo N., Marino T. // *New J. Chem.* 2018. Vol. 42. N 13. P. 11006. doi 10.1039/C8NJ01244J

31. Доценко В.В., Кривоколыско С.Г., Чернега А.Н., Литвинов В.П. // Изв. АН. Сер. хим. 2002. № 8. С. 1432; Dotsenko V.V., Krivokolysko S.G., Chernega A.N., Litvinov V.P. // Russ. Chem. Bull. 2002. Vol. 51. N 8. P. 1556. doi 10.1023/A:1020939712830
32. Перетертов В.А., Колоколов Ф.А. // ЖНХ. 2018. Т. 63. № 5. С. 631; Peretertov V.A., Kolokolov F.A. // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. Vol. 63. N 5. P. 661. doi 10.1134/S0036023618050169
33. Назаренко М.А., Офлиди А.И., Колоколов Ф.А., Панюшкин В.Т. // ЖОХ. 2017. Т. 87. Вып. 5. С. 833; Nazarenko M.A., Ofliidi A.I., Kolokolov F.A., Panyushkin V.T. // Russ. J. Gen. Chem. 2017. Vol. 87. N 5. P. 1022. doi 10.1134/S1070363217050218
34. Колоколов Ф.А., Кулясов А.Н., Магомадова М.А., Шапиева Х.К., Михайлов И.Е., Душенко Г.А., Панюшкин В.Т. // ЖОХ. 2016. Т. 86. Вып. 5. С. 873; Kolokolov F.A., Kulyasov A.N., Magomadova M.A., Shapieva K.K., Mikhailov I.E., Dushenko G.A., Panyushkin V.A. // Russ. J. Gen. Chem. 2016. Vol. 86. N 5. P. 1209. doi 10.1134/S1070363216050418
35. Котлова И.А., Колоколов Ф.А., Доценко В.В., Аксенов Н.А., Аксенова И.В. // ЖОХ. 2019. Т. 89. Вып. 12. С. 1901. doi 10.1134/S0044460X1912014X; Kotlova I.A., Kolokolov F.A., Dotsenko V.V., Aksenov N.A., Aksenova I.V. // Russ. J. Gen. Chem. 2019. Vol. 89. N 12. P. 2413. doi 10.1134/S1070363219120144
36. Song A., Wang X., Lam K. S. // Tetrahedron Lett. 2003. Vol. 44. N 9. P. 1755. doi 10.1016/S0040-4039(03)00108-4
37. Нестерова И.Н., Шахназаров А.К., Позняк А.М., Лакоза М.И., Шемерянкин Б.В., Граник В.Г. // Хим.-фарм. ж. 1994. Т. 28. № 8. С. 41; Nesterova I.N., Shanazarov A.K., Poznyak A.M., Lakoza M.I., Shemeryankin B.V., Granik V.G. // Pharm. Chem. J. 1994. Vol. 28. N 8. P. 583. doi 10.1007/BF02219035
38. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1991. С. 484.
39. De Bettencourt-Dias A. // Dalton Trans. 2007. N 22. P. 2229. doi 10.1039/b702341c
40. Clinton R.O., Laskowski S.C. // J. Am. Chem. Soc. 1949. Vol. 71. N 11. P. 3602. doi 10.1021/ja01179a007
41. Mendelson W.L., Hayden S. // Synth. Commun. 1996. Vol. 26. N 3. P. 603. doi 10.1080/00397919608003654
42. Рябчиков Д.И., Рябухин В.А. Аналитическая химия редкоземельных элементов и иттрия. М.: Наука, 1966. 383 с.

Synthesis and Luminescent Properties of Eu^{3+} and Tb^{3+} Complexes with Coumarin-3-Carboxylic Acids

N. A. Gromak^a, F. A. Kolokolov^b, V. V. Dotsenko^{a,c,*}, N. A. Aksenov^c, and I. V. Aksenova^c

^aKuban State University, Krasnodar, 350040 Russia

^bMendeleev Russian University of Chemical Technology, Moscow, 125047 Russia

^cNorth Caucasus Federal University, Stavropol, 355009 Russia

*e-mail: victor_dotsenko_@mail.ru

Received December 29, 2020; revised December 29, 2020; accepted January 30, 2021

New Eu^{3+} and Tb^{3+} complex compounds $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_2\text{L}_2]\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ were synthesized on the basis of coumarin-3-carboxylic acid and its derivatives. Composition and structure of the ligands and the obtained complex compounds were confirmed by NMR and IR spectroscopy, thermogravimetry, and complexometric titration methods. Europium(III) complex with coumarin-3-carboxylic and 6-nitrocoumarin-3-carboxylic acids show effective luminescence.

Keywords: coumarin-3-carboxylic acids, Meldrum's acid, lanthanides, luminescent properties, complexation

ДОПИРОВАНИЕ СОЕДИНЕНИЯ $\text{CuSc}_{3-x}\text{Ln}_x\text{S}_5$ ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{Lu}$) СО СТРУКТУРОЙ ШПИНЕЛИ

© 2021 г. И. А. Разумкова*, Н. О. Азарапин, Ю. В. Середина, С. А. Басова

Тюменский государственный университет, ул. Володарского 6, Тюмень, 625003 Россия

*e-mail: razumkova@list.ru

Поступило в Редакцию 18 февраля 2021 г.

После доработки 18 февраля 2021 г.

Принято к печати 25 февраля 2021 г.

Методом твердофазного синтеза получено соединение CuSc_3S_5 , кристаллизующееся с образованием структуры шпинели ($Fd\bar{3}m$). Рассчитаны области допирования соединения ионами иттрия и лютеция. Методами рентгенофазового и микроструктурного анализа установлено, что структура шпинели сохраняется для соединений $\text{CuSc}_{3-x}\text{Y}_x\text{S}_5$ ($x = 0\text{--}0.4$) и $\text{CuSc}_{3-x}\text{Lu}_x\text{S}_5$ ($x = 0\text{--}0.7$), наблюдается прямо пропорциональное увеличение параметра элементарной ячейки соединения от количества иона-допанта.

Ключевые слова: шпинель, сульфиды лантанидов, допирование

DOI: 10.31857/S0044460X21040181

В системе $\text{Sc}_2\text{S}_3\text{--Cu}_2\text{S}$ установлено образование двух сложных сульфидов, плавящихся incongruently: CuScS_2 , гексагональная сингония, a 0.3734, c 0.6102 нм, пространственная группа $P3m1$; CuSc_3S_5 , кубическая сингония, a 1.0481 нм, пространственная группа $Fd\bar{3}m$ [1]. Образование соединений со структурой шпинели (FeLn_2S_4 , FeSc_2S_4 , MnLn_2S_4 и ZnLn_2S_4) характерно для завершающих ряд редкоземельных элементов в системах $\text{FeS--Ln}_2\text{S}_3$ [2–4], $\text{MnS--Ln}_2\text{S}_3$ [5, 6] и $\text{ZnS--Ln}_2\text{S}_3$ [7,8].

Шпинели представляют собой класс керамических материалов, которые обычно описываются химической формулой AB_2Q_4 или MA_2Q_4 (A^{II} , B^{III} и M^{IV} – катионы) [9, 10]. Типичная кубическая структура шпинели относится к пространственной группе $Fd\bar{3}m$ (227), в которой атомы металлов А и В расположены в центре тетраэдрических и октаэдрических координационных многогранников соответственно. Материалы со структурой шпинели проявляют оптические, электрические, термодинамические и магнитные свойства, позволяющие использовать их для многочисленных приложений в геофизике, магнетизме, катализе и окружающей среде [11–14].

Сложные сульфиды меди и скандия обладают полупроводниковыми свойствами [15,16]. При комнатной температуре CuScS_2 – n -полупроводник, Cu_3ScS_3 – p -полупроводник [17, 18]. Ширина запрещенной зоны для собственной проводимости Cu_3ScS_3 $\Delta E_s = 1.86$ эВ, тогда как для CuScS_2 $\Delta E_s = 2.30$ эВ [19]. С повышением температуры величина термо-ЭДС для фазы CuScS_2 уменьшается [17].

С целью определения полупроводниковых свойств нами установлены области существования соединений $\text{CuSc}_{3-x}\text{Ln}_x\text{S}_5$ ($\text{Ln} = \text{Lu}, \text{Y}$). При соотношении исходных компонентов Cu_2S и Sc_2S_3 1:3 образуется сложный сульфид CuSc_3S_5 . Дифрактограмму соединения CuSc_3S_5 уточняли на основе структуры $\text{Fe}_{0.85}\text{Sc}_{2.1}\text{S}_4$ со структурой шпинели. Параметр элементарной ячейки после уточнения a составил 1.0486 нм (рис. 1).

Кристаллическая структура соединения CuSc_3S_5 повторяет мотивы соединения NaCl : в катионных позициях располагаются атомы скандия или меди, а в анионных – атомы серы. Дополнительный атом меди находится в тетраэдрическом окружении анионов серы. Средняя длина связи Cu--S 0.2337 нм. Ионы скандия и меди в совместном положении координируют 6 ионов серы, об-

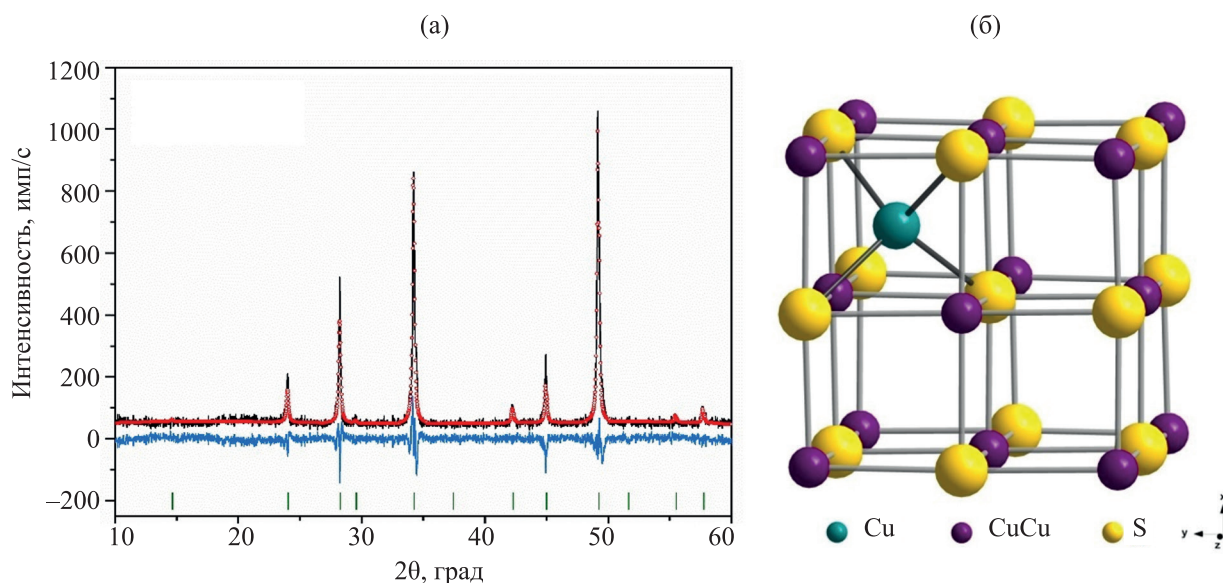


Рис. 1. Дифрактограмма образца CuSc_3S_5 после уточнения методом Ритвельда (а) и кристаллическая структура элементарной ячейки CuSc_3S_5 (б).

разуя форму октаэдра. Октаэдры ScCuS_6 включают 4 атома серы со средним расстоянием Sc/Cu-S 0.3762 нм.

В квазибинарных системах $\text{MnS-Ln}_2\text{S}_3$, $\text{FeS-Ln}_2\text{S}_3$ обнаружено существование соединений MLn_2S_4 , кристаллизующихся в кубической сингонии со структурой шпинели. В качестве критерия определения области допирования был выбран метод приведенного радиуса катионов.

Значение приведенного радиуса катионов, рассчитанное по формуле (1) для известных сложных сульфидов, следует рассматривать как фактор, определяющий тип структуры и интервалы устойчивости в областях существования соединений [5]. Приведенный радиус представляет собой среднее арифметическое из значений радиусов катионов, взятых из их координационных чисел для данной структуры.

$$r_{\text{пр}}(\text{CuSc}_{3-x}\text{Ln}_x\text{S}_5) = \frac{r_{\text{Cu}^+}(KЧ = 4) + (3-x)[r_{\text{Sc}^{+3}}(KЧ = 6)] + x[r_{\text{Ln}^{+3}}(KЧ = 6)]}{n} Z. \quad (1)$$

Здесь Z – число формульных единиц, n – число атомов катионов [20].

Для соединений MLn_2S_4 ($M = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Zn}$) пограничные значения приведенного радиуса катионов изменяются в диапазоне 0.595–0.648 нм [4–8]. Исходя из полученных результатов, можно предположить существование соединений $\text{CuSc}_{3-x}\text{Y}_x\text{S}_5$ с максимальным значением $x = 1.5$, а соединений $\text{CuSc}_{3-x}\text{Lu}_x\text{S}_5$ – с максимальным $x = 2.5$.

Для экспериментального подтверждения существования соединений $\text{CuSc}_{3-x}\text{Ln}_x\text{S}_5$ ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{Lu}$) были синтезированы допированные образцы $\text{CuSc}_{3-x}\text{Y}_x\text{S}_5$ ($x = 0.1\text{--}1.0, 1.5$) (рис. 2) и $\text{CuSc}_{3-x}\text{Lu}_x\text{S}_5$ ($x = 0.1\text{--}1.0, 1.5, 2.0, 2.5$) (рис. 3).

По результатам рентгенофазового и микроструктурного анализа, образцы пограничного состава $\text{CuSc}_{1.5}\text{Y}_{1.5}\text{S}_5$ и $\text{CuSc}_{0.5}\text{Lu}_{2.5}\text{S}_5$, рассчитанные по данным приведенного радиуса, – многофазные. На дифрактограммах присутствуют рефлексы исходных сульфидов лантанидов и фазы CuSc_3S_5 . Образцы $\text{CuSc}_{3-x}\text{Ln}_x\text{S}_5$ сохраняют двухфазность при $x > 0.4$ для Y^{3+} и $x = 0.7$ для Lu^{3+} . Для соединения $\text{CuSc}_{3-x}\text{Lu}_x\text{S}_5$ ($x > 0.6$) отмечается отсутствие рефлекса (2 2 0) и сильное уменьшение интенсивности рефлексов ($h\ 1\ 1$) с сохранением структуры шпинели и переходом к структуре FeSc_2S_4 . Это может быть связано с полным переходом катионов меди в тетраэдрическую координацию из окта-

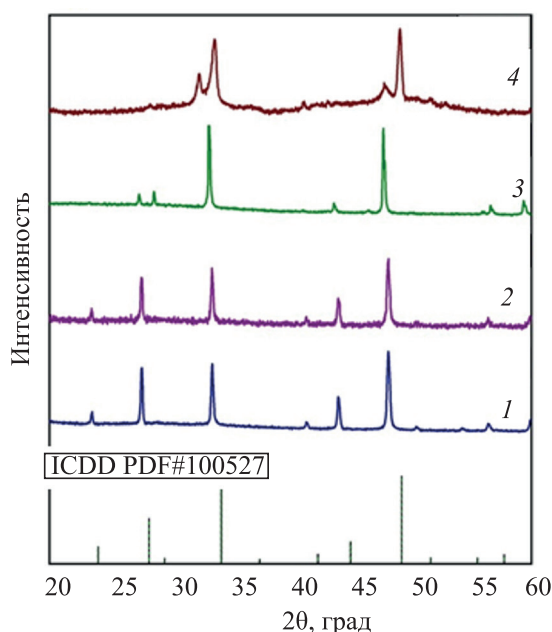


Рис. 2. Рентгенограмма образцов соединений $\text{CuSc}_{3-x}\text{Lu}_x\text{S}_5$. $x = 0.3$ (1), 0.5 (2) 0.7 (3), 1.0 (4).

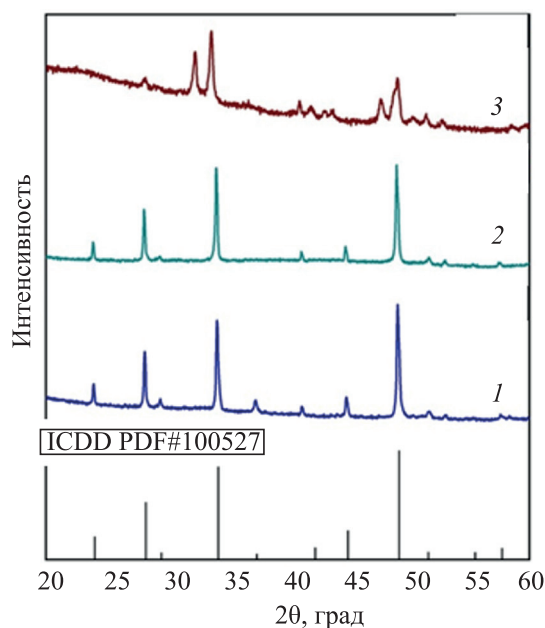


Рис. 3. Рентгенограммы образцов соединений $\text{CuSc}_{3-x}\text{Y}_x\text{S}_5$. $x = 0.1$ (1), 0.4 (2) 0.5 (3).

эдрической узловой координации вследствие вытеснения атомов меди атомами лютеция.

Различия областей существования твердого раствора для соединений, допированных ионами лантанидов, обусловлены меньшим ионным радиусом лютеция [$r\text{Lu}^{+3}_{(\text{КЧ } 6)} 0.0861 \text{ нм}$] [21] по сравнению с ионом иттрия [$r\text{Y}^{+3}_{(\text{КЧ } 6)} 0.0900 \text{ нм}$] [21]. Средние размеры радиуса ионов лютеция гораздо ближе к средним значениям ионного радиуса скандия [$r\text{Sc}^{+3}_{(\text{КЧ } 6)} 0.0745 \text{ нм}$] [21], что позволяет заменить примерно 1/3 ионов скандия на ионы лютеция в структуре соединения CuSc_3S_5 . Внедрение в соединение CuSc_3S_5 ионов с большим ионным радиусом приводит к практически линейному увеличению параметров элементарной ячейки (рис. 4).

Особенность структуры CuSc_3S_5 не была учтена при расчете приведенного радиуса, поскольку классическая формула для шпинели $\text{A}^{+2}\text{B}_2^{+3}\text{O}_4$ или $\text{A}^{+2}(\text{A}^{+2}\text{B}^{+3})\text{O}_4$ нарушается и представляет собой $(\text{C}^{+1}\text{B}^{+3})\text{B}_2^{+3}\text{O}_4$. В этом случае сохраняется общая структура с координацией иона Cu^{+1} 4 или 6.

В твердых растворах, образованных по типу замещения, допирующие ионы лантанидов способны заменить ион меди только в позициях координационного числа 6. Это приводит к уменьшению области существования твердого раствора по срав-

нению с теоретически рассчитанными значениями. Однако в соединениях $\text{A}^{+2}\text{B}_2^{+3}\text{O}_4$ со структурой шпинели данный метод расчета должен работать достаточно точно.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы соединений CuSc_3S_5 и $\text{CuSc}_{3-x}\text{Ln}_x\text{S}_5$ ($\text{Ln} = \text{Lu}, \text{Y}$) получены сплавлением исходных

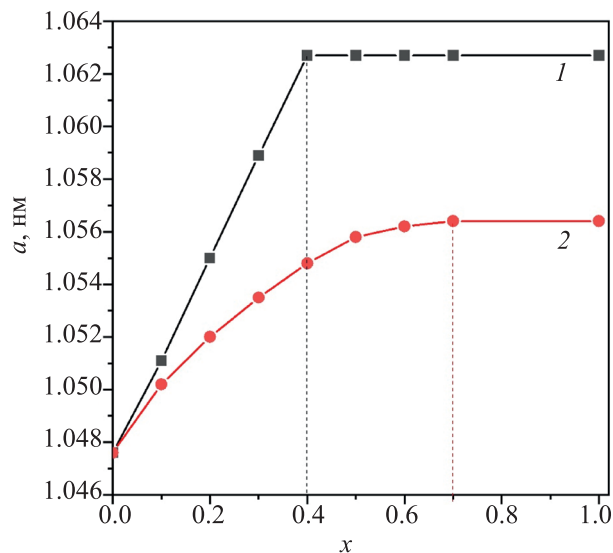


Рис. 4. Зависимость изменения параметра a элементарной ячейки при изменении состава $\text{CuSc}_{3-x}\text{Ln}_x\text{S}_5$. $\text{Ln} = \text{Y}$ (1), Lu (2).

сульфидов в стехиометрических соотношениях в графитовых тиглях, нагретых индукционным воздействием до 1300°C [22–24]. Для гомогенизации образцов проведен отжиг образцов в вакуумированных кварцевых ампулах при 700°C в течение 20 сут [1]. Исходный сульфид меди получен в ампуле из элементов S (99.9984%) и Cu (99.9890%). Полуторные сульфиды скандия, иттрия и лютеция синтезированы по стандартным методикам из оксидов (чистота 99.98%) в потоке сульфидирующих газов CS_2 и H_2S при $1000\text{--}1100^\circ\text{C}$ в течение 20–25 ч [1, 22–24].

Рентгенофазовый анализ кристаллических образцов проводили с помощью дифрактометра ДРОН-7 с графитовым монохроматором, CuK_α -излучение. Для качественного анализа рентгенограмм применяли программный комплекс PDWin 4.0 с кристаллографической базой данных ICDD PDF-2. Параметры элементарной решетки уточняли с помощью программного обеспечения PowderCell 2.4. Для визуализации кристаллической структуры элементарной ячейки использовали пакет программного обеспечения Diamond 3. Микроструктурный анализ проводили на полированных и протравленных шлифах на металлографическом микроскопе МЕТАМ ЛВ 31.

Области существования твердых растворов $\text{CuSc}_{3-x}\text{Y}_x\text{S}_5$ и $\text{CuSc}_{3-x}\text{Lu}_x\text{S}_5$ рассчитывали, используя значения приведенных радиусов для ранее изученных соединений со структурой шпинели. Подобранные оптимальные условия синтеза соединения CuSc_3S_5 и допированных составов на его основе при совместном сплавлении с последующим отжигом исходных сульфидов лантанидов и меди в стехиометрическом соотношении. Соединение CuSc_3S_5 , кристаллизующееся в структуре шпинели, имеет пределы допирования ионами Y и Lu до образования структур $\text{CuSc}_{2.6}\text{Y}_{0.4}\text{S}_5$ и $\text{CuSc}_{2.3}\text{Lu}_{0.7}\text{S}_5$. По данным порошковой рентгеновской дифракции, для сложного сульфида $\text{CuSc}_{2.4}\text{Lu}_{0.6}\text{S}_5$ структурный тип сохраняется, но происходит перераспределение относительных интенсивностей рефлексов из-за понижения координационного числа Cu^+ при изменении узлового положения на объемное в рамках элементарной ячейки.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 19-42-02003).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Разумкова И.А., Андреев О.В. // ЖНХ. 2016. Т. 61. С. 1087; Razumkova I.A., Andreev O.V. // Russ. J. Inorg. Chem. 2016. Vol. 61. P. 1035. doi 10.1134/S0036023616080131
2. Morey J.R., Plumb K.W., Pasco C.M., Trump B.A., McQueen T.M., Koohpayeh S.M. // J. Cryst. Growth. 2016. Vol. 454. P. 128. doi 10.1016/j.jcrysgro.2016.09.014
3. Tomas A., Brossard L., Guittard M. // J. Solid State Chem. 1980. Vol. 34. N 1. P. 11. doi 10.1016/0022-4596(80)90396-5
4. Андреев О.В., Андреева В.М. // Неорг. матер. 1991. Т. 27. № 9. С. 2261.
5. Андреев О.В., Моница Л.Н. // ЖНХ. 2014. Т. 59. № 9. С. 1202; Andreev O.V., Monina L.N. // Russ. J. Inorg. Chem. 2014. Vol. 59. N 9. P. 971. doi 10.1134/S0036023614090034
6. Barahona P., Llanos J., Peña O. // J. Mater. Chem. (C). 2006. Vol. 16. N 16. P. 1567.
7. Bouhemadou A., Al-Essa S., Allali D., Ghebouli M.A., Bin-Omran S. // Solid State Sci. 2013. Vol. 20. P. 127. doi 10.1016/j.solidstatesciences.2013.03.016
8. Bouhemadou A., Uğur G., Uğur Ş., Al-Essa S., Ghebouli M.A., Khenata R., Bin-Omran S., Al-Douri Y. // Comput. Mater. Sci. 2013. Vol. 70. P. 107. doi. 10.1016/j.commatsci.2013.01.004
9. Bouhemadou A., Haddadi K., Khenata R., Rached D., Bin-Omran S. // Physica (B). 2012. Vol. 407. N 12. P. 2295. doi 10.1016/j.physb.2012.03.017
10. Obeid M.M., Mogulkoc Y., Edrees S.J., Ciftci Y.O., Shukur M.M., Al-Marzooqee M.H. // Mater. Res. Bull. 2018. Vol. 108. P. 255. doi 10.1016/j.materresbull.2018.09.013
11. Huang S., Wei Z., Wu X., Shi J. // J. Alloys Compd. 2020. Vol. 825. P. 154004. doi 10.1016/j.jallcom.2020.154004
12. Fritsch D. // J. Phys. Condens. Matter. 2018. Vol. 30. N 9. P. 095502.
13. Kim K.J., Heo J.W. // J. Korean Phys. Soc. 2012. Vol. 60. N 9. P. 1376. doi 10.3938/jkps.60.1376

14. Joshi S., Kumar M., Chhoker S., Srivastava G., Jewariya M., Singh V.N. // *J. Mol. Struct.* 2014. Vol. 1076. P. 55. doi 10.1016/j.molstruc.2014.07.048
15. Scanlon D.O., Watson G.W. // *Appl. Phys. Lett.* 2010. Vol. 97. N 13. P. 131904. doi 10.1016/0022-3697(71)90055-2
16. Dismukes J.P., Smith R.T., White J.G. // *J. Phys. Chem. Solids.* 1971. Vol. 32. N 4. P. 913. doi 10.1063/1.3491179
17. Алиев У.М., Гамидов Р.С., Гусейнов Г.Г., Алиджанов М.А. // *Неорг. матер.* 1973. Т. 9. № 5. 843. Aliev U.M., Gamidov R.S., Guseynov G.G., Alidzhanov M.A. // *Izvestiya Akademii Nauk SSSR Neorg. Mater.* 1973. Vol. 9. N. 5. P. 843.
18. Li S., Ma R., Zhang X., Li X., Zhao W., Zhu H. // *Mater. Des.* 2017. Vol. 118. P. 163. doi 10.1016/j.matdes.2017.01.037
19. Madelung O. *Semiconductors*. Berlin: Springer, 1992. P. 81.
20. Андреев П.О., Елышев А.В., Солодовников А.О. // *ЖНХ.* 2012. Т. 57. № 9. С. 1359; Andreev P.O., Elyshev A.V., Solodovnikov A.O. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2012. Vol. 57. N 9. P. 1276. doi 10.1134/S0036023612090021
21. Shannon R.T., Prewitt C.T. // *Acta Crystallogr. (B).* 1970. Vol. 26. N 7. P. 1046.
22. Андреев О.В., Митрошин О.Ю., Разумкова И.А. // *ЖНХ.* 2007. Т. 52. № 7. С. 1239; Andreev O.V., Mitroshin O.Y., Razumkova I.A. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2007. Vol. 52. N 7. P. 1161. doi 10.1134/S0036023607070303
23. Андреев О.В., Митрошин О.Ю., Хритохин Н.А., Разумкова И.А. // *ЖНХ.* 2008. Т. 53. № 3. С. 488; Andreev O.V., Mitroshin O.Y., Khritokhin N.A., Razumkova I.A. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2008. Vol. 53. N 3. P. 440. doi 10.1134/S0036023608030182
24. Андреев О.В., Митрошин О.Ю., Хритохин Н.А., Разумкова И.А. // *ЖНХ.* 2008. Т. 53. № 2. С. 366; Andreev O.V., Mitroshin O.Y., Razumkova I.A. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2008. Vol. 53. N 2. P. 323. doi 10.1134/S0036023608020277

Doping of Spinel Structure Compounds $\text{CuSc}_{3-x}\text{Ln}_x\text{S}_5$ (Ln = Y, Lu)

I. A. Razumkova*, N. O. Azarapin, Y. V. Seredina, and S. A. Basova

Tyumen State University, Tyumen, 625003 Russia

*e-mail: razumkova@list.ru

Received February 18, 2021; revised February 18, 2021; accepted February 25, 2021

A compound with the composition CuSc_3S_5 crystallizing in the spinel structure type (space group $Fd3m$) with a 1.0481 nm was obtained by solid-phase synthesis. In accordance with the given radius, the regions of compound doping with yttrium and lutetium ions are calculated. As established by XRD and microstructural analysis, the structural type of spinel is retained up to the compositions $\text{CuSc}_{3-x}\text{Y}_x\text{S}_5$ ($x = 0-0.4$) and $\text{CuSc}_{3-x}\text{Lu}_x\text{S}_5$ ($x = 0-0.7$), thus, there is observed a directly proportional increase in the cell parameter of the compound dependent on the amount of doped ion.

Keywords: spinel, lanthanides sulfides, doping

СИНТЕЗ И ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СЛОИСТОГО СИЛИКАТА МАГНИЯ, МОДИФИЦИРОВАННОГО КАТИОННЫМИ ПРОИЗВОДНЫМИ ХЛОРИНА e_6

© 2021 г. И. В. Лоухина^{a,*}, М. А. Градова^b, И. С. Худяева^a, А. В. Лобанов^b, Д. В. Белых^a

^a Институт химии Коми научного центра Уральского отделения Российской академии наук,
ул. Первомайская 48, Сыктывкар, 167000 Россия

^b Федеральный исследовательский центр химической физики имени Н. Н. Семенова Российской академии наук,
Москва, 119991 Россия

*e-mail: loukhina@yandex.ru

Поступило в Редакцию 3 февраля 2021 г.

После доработки 3 февраля 2021 г.

Принято к печати 21 февраля 2021 г.

Синтетические образцы слоистого силиката магния, модифицированные моно-, ди- и трикатионными производными хлорина e_6 , проявляют сопоставимую фотохимическую активность в отношении ряда восстановителей – селективно окисляющегося синглетным кислородом 1,3-дифенилизобензофурана и легко окисляющегося пероксидом водорода 1,2-фенилендиамина. Оптимальная фотохимическая активность модифицированных силикатов магния достигается при соотношении 1 грамм силиката магния к 4–8 мкмоль производного хлорина e_6 .

Ключевые слова: катионные производные хлорина e_6 , слоистый силикат магния, гетерогенные фотокатализаторы

DOI: 10.31857/S0044460X21040193

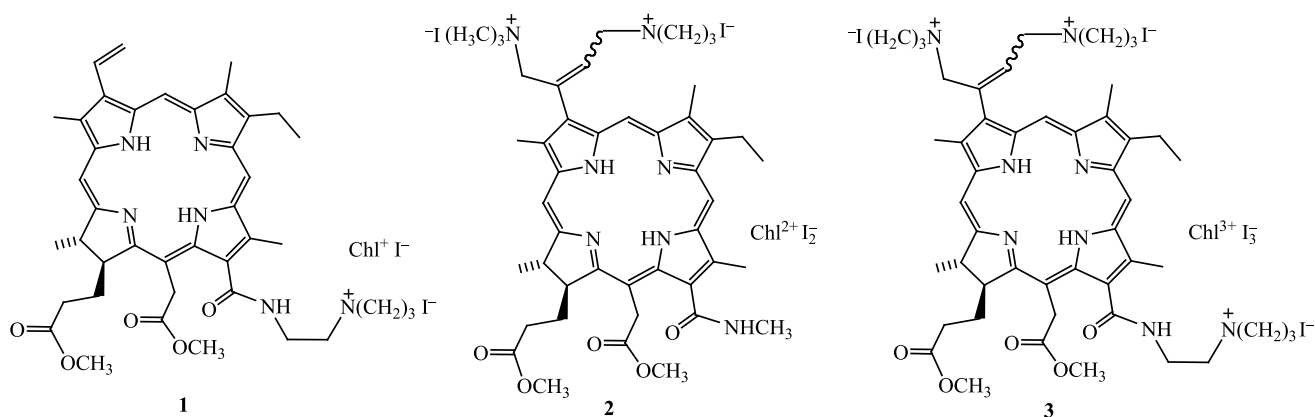
Порфириновые соединения характеризуются уникальными спектральными, фотофизическими и фотохимическими свойствами; введение разнообразных заместителей в порфириновый макроцикл позволяет гибко регулировать свойства порфиринов и расширяет спектр областей их применения. В медицине порфирины используются при фотодинамической терапии онкологических заболеваний [1–3] и фотодинамической инактивации микроорганизмов [4–7]. Модифицированные порфиринами или порфиринами металлов поверхности, фотоактивные в видимом свете и обладающие бактерицидными свойствами [8], перспективны для применения в медицинских целях и в промышленности. В энергетике тетрапиррольные макрогетероциклы находят применение при совершенствовании способов использования альтернативных источников энергии, включая разработку эффективных солнечных батарей различных

конструкций, материалов для электродов электрохимических суперконденсаторов, перезаряжаемых аккумуляторных батарей [9–14]. Обработка сточных вод гибридными системами на основе порфиринов или порфиринов металлов приводит к фотодegradации токсичных загрязняющих веществ [15–18].

Порфирины и порфиринов металлов выступают в качестве фотосенсибилизаторов и (реже) фотокатализаторов при фотоиндуцированном выделении водорода [19, 20], фотовосстановлении углекислого газа [21, 22], фотокаталитическом эпексидировании алкенов [23, 24] и др. [14].

Склонность к ассоциации порфиринов и металлопорфиринов препятствует проявлению их каталитических свойств [25]. Предотвратить ассоциацию молекул макроциклов возможно путем иммобилизации их в неорганической матрице,

Схема 1.



которая играет роль либо относительно инертного носителя [26], либо среды, активно взаимодействующей с молекулами пигмента [27–29].

Слоистые силикаты как носители характеризуются высокой стабильностью, обладают обратимой гибкостью слоев, способны предотвращать агрегацию и регулировать ориентацию молекул порфиринов [26, 30], повышать их фотостабильность, регулировать фотохимические и флуоресцентные свойства [30, 31]. В качестве матриц для проведения фотохимических реакций хорошо подходят синтетические смектиты (монтмориллонит, сапонит, гекторит), так как их коллоидные растворы прозрачны в ультрафиолетовом диапазоне спектра [26] и характеризуются отсутствием структурных примесей окрашенных ионов железа, которые могут гасить возбужденное состояние молекулы гостя.

В качестве неорганического носителя нами выбран синтетический слоистый силикат магния, имеющий состав гекторита. Гекторит – слоистый триоктаэдрический силикат (2:1) [32], в котором между двумя сетками кремнийкислородных тетраэдров располагается одна Mg-кислородно-гидроксильная октаэдрическая сетка. Замещение в октаэдрической сетке Mg^{2+} на Li^+ приводит к возникновению отрицательного заряда слоя. Отрицательный заряд распределен по всем атомам кислорода слоя и компенсируется гидратированными катионами, которые могут вступать в реакции ионного обмена [32, 33].

Нами изучено взаимодействие слоистого силиката магния с катионными производными хлорина

e_6 **1–3** с одной, двумя и тремя положительно заряженными группами (схема 1), проведен подбор соотношений производных хлорина и слоистого силиката магния, оптимальных для получения модифицированных образцов с изолированными (неассоциированными) макроциклическими молекулами, и дана оценка фотокаталитических свойств полученных модифицированных образцов силиката магния.

В работе использовали производные хлорина с одной катионной группой – (17*S*)-2,7,12,18-тетраметил-15-(метоксикарбонилметил)-17-[2-(метоксикарбонил)этил]-13-{N-[2-(триметиламмоний)этил]карбамоил}-3-этинил-8-этилхлориниодид (**1**), с двумя катионными группами – (17*S*)-3-[(3*E*, *Z*)-бис(1,4-триметиламмоний)бут-2-ен-2-ил]-2,7,12,18-тетраметил-13-(N-метиалакарбамоил)-15-(метоксикарбонилметил)-17-[2-(метоксикарбонил)этил]-8-этилхлоринидиодид (**2**), с тремя катионными группами – (17*S*)-3-[(3*E*, *Z*)-бис(1,4-триметиламмоний)бут-2-ен-2-ил]-2,7,12,18-тетраметил-15-(метоксикарбонилметил)-17-[2-(метоксикарбонил)этил]-13-{N-[2-(триметиламмоний)этил]карбамоил}-8-этилхлоринтриидид (**3**).

Ранее было установлено, что при разбавлении водных суспензий соединений **1–3** происходит разрушение коллоидных частиц с переходом соединений **1–3** в мономолекулярное состояние [34]. Основываясь на этой особенности поведения катионных производных хлорина e_6 , для получения модифицированных образцов силиката магния мы проводили реакции силиката с соединениями **1–3**

в условиях высокого разбавления, что обеспечивало максимальную концентрацию изолированных макроциклических молекул.

Характерная особенность смектитов, полученных в мягких условиях, – их низкая кристалличность [35]. Согласно результатам РФА, частицы исходного синтетического слоистого силиката магния (гекторита) слабо кристаллизованы, о чем свидетельствует уширение и низкая интенсивность рефлексов фазы (d_{001} 1.25, $d_{020\ 110}$ 0.450, d_{004} 0.312, $d_{130\ 220}$ 0.254, d_{310} 0.172, d_{060} 0.152 нм) (рис. 1, 1).

Соединения 1–3, по данным рентгенофазового анализа, имеют однотипные рентгенограммы. На рис. 1, 2 приведена рентгенограмма соединения 1, в которой присутствует гало в области 2θ 10–35°, что указывает на рентгеноаморфное состояние производного хлорина e_6 1.

На поверхности силикатных частиц может протекать кристаллизация изначально рентгеноаморфных производных хлорина e_6 [36]. В образцах силиката магния, модифицированных соединениями 1–3, на поверхности частиц силиката отсутствуют крупные окристаллизованные частицы соединений 1–3, так как на рентгенограммах модифицированных образцов наблюдаются только рефлексы фазы силиката магния (рис. 1, 3–10).

Размер межслоевого пространства образцов (см. таблицу) рассчитывали по результатам РФА как разницу между размером межплоскостного расстояния рефлекса 001 силиката магния и толщиной слоя смектитов (0.96 нм [32]).

Внесение соединения 1 в количестве 1–8 мкмоль на 1 г силиката приводит к уменьшению размера межслоевого пространства в модифицированном образце (см. таблицу) по сравнению с исходным силикатом магния, что может быть обусловлено вытеснением молекул воды из межслоевого пространства силиката [37]. При этом не происходит значительного изменения заряда поверхности модифицированных частиц и наблюдается их укрупнение по сравнению с исходным силикатом магния (см. таблицу). Присутствие как модифицированных пакетов слоев, так и пакетов исходных силикатных слоев характерно для силикатов, модифицированных малым количеством органического компонента. Из-за гибкости силикатных слоев возможно колебание высоты слоя в

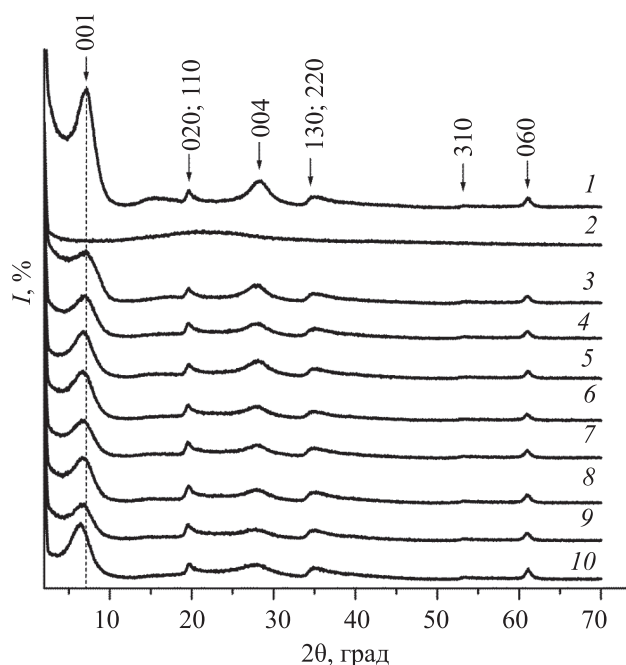


Рис. 1. Рентгенограммы исходного силиката магния (1), соединения 1 (2), модифицированных образцов, полученных при действии соединений 1–3, (мкмоль на 1 г силиката магния): 1, 2.1 (3); 3, 2.1 (4); 2, 1.4 (5), 2.1 (6), 4.2 (7), 8.5 (8), 17.1 (9), 34.6 (10).

зависимости от плотности укладки органического компонента [38]. Следовательно, при введении малых количеств соединения 1 в модифицированных образцах могут присутствовать пакеты слоев силиката магния, интеркалированных катионами соединения 1, слоев силиката магния, в которых катионы размещены на поверхности частиц, и пакеты исходных слоев силиката магния. Присутствие в составе модифицированных образцов 1.1–1.4 (см. таблицу) гидрофобного производного хлорина e_6 приводит к удалению молекул воды с поверхности и из межслоевого пространства.

При увеличении количества соединения 1 в образцах до 17–35 мкмоль/г размер межслоевого пространства увеличивается в результате размещения катионов соединения 1 в межслоевом пространстве, так как размер межслоевого пространства модифицированных образцов 1.5 и 1.6 (см. таблицу) сопоставим с размером молекул хлорина e_6 . Размеры молекулы хлорина e_6 : 1.7 нм (высота) × 1.7 нм (ширина) [39] × ~0.35 [37]–0.71 [39] нм (толщина). Молекулы соединения 1 в межслоевом пространстве модифицированных образцов силиката магния находятся в горизон-

Размер межслоевого пространства, гидродинамический диаметр и электрокинетический потенциал слоистого силиката магния и образцов силиката, модифицированного соединениями **1–3**

Номер образца	Количество введенного соединения 1–3 , мкмоль/г	Размер межплоскостного расстояния по рефлексу 001, нм	Размер межслоевого пространства, нм	Средний диаметр частиц, нм	ζ-Потенциал, мВ
Силикат магния	–	1.25	0.29	133±1	–33±1
1.1	1.4	1.23	0.27	256±3	–36±2
1.2	2.1	1.21	0.25	207±3	–30±1
1.3	4.2	1.23	0.27	270±10	–31±1
1.4	8.5	1.20	0.24	279±10	–35±5
1.5	17.1	1.29	0.33	745±59	–22±1
1.6	34.6	1.30	0.34	336±7	–25±2
2.1	1.4	1.30	0.34	233±4	–32±1
2.2	2.1	1.30	0.34	190±2	–33±1
2.3	4.2	1.30	0.34	232±3	–33±1
2.4	8.5	1.29	0.33	232±5	–32±1
2.5	17.1	1.31	0.35	331±1	–30±1
2.6	34.6	1.38	0.42	448±22	–30±1
3.1	1.4	1.30	0.34	233±6	–33±1
3.2	2.1	1.26	0.30	148±1	–34±1
3.3	4.2	1.29	0.33	201±6	–30±1
3.4	8.5	1.31	0.35	209±5	–34±1
3.5	17.1	1.30	0.34	640±30	–30±1
3.6	34.6	1.34	0.38	730±57	–31±1

тальной ориентации, так как размер межслоевого пространства соответствует размеру молекул хлорина e_6 по толщине. Снижение отрицательного электрокинетического потенциала частиц образцов **1.5** и **1.6** (см. таблицу), по сравнению с исходным силикатом магния указывает на размещение катионов соединения **1** на поверхности частиц силиката.

В образцах, модифицированных ди-, трикатионными производными хлорина e_6 , наблюдается увеличение межслоевого промежутка по сравнению с исходным силикатом магния уже при введении малых количеств соединения **2** или **3**, что, вероятно, обусловлено большим числом объемистых заместителей в макроцикле. Сравнение размера межслоевого пространства модифицированных образцов **2.1–2.6**, **3.1–3.6** (см. таблицу) с размерами хлорина e_6 позволяет сделать вывод об интеркаляции катионов **2** и **3** в межслоевое пространство силиката.

При увеличении количества соединений **2**, **3** до 17–35 мкмоль/г в составе модифицированных образцов отмечается снижение отрицательного электрокинетического потенциала частиц, что обусловлено раз-

мещением катионов **2**, **3** на поверхности силикатных частиц, при этом размеры частиц модифицированных образцов возрастают скачкообразно (см. таблицу).

В электронных спектрах модифицированных образцов (рис. 2) полосы поглощения соединений **1–3** смещены относительно их положения в спектрах индивидуальных соединений **1–3** в этаноле в результате взаимодействия производных хлорина e_6 с силикатом магния. Полосы поглощения при 405 и 643 – 645 нм (рис. 2а, 3–5), 404, 405 и 642 нм (рис. 2б, 3–5), 404, 405, 642 и 643 нм (рис. 2в, 3–5) в электронных спектрах модифицированных образцов аналогичны полосам в спектрах поглощения растворов соединений **1**, **2** и **3** соответственно в 0.1 н. соляной кислоте. Соединения **1–3** в 0.1 н. соляной кислоте протонированы, следовательно, и в модифицированных образцах внутрициклические атомы азота соединений **1–3** находятся в протонированном состоянии за счет взаимодействия с протонодонорными группами ОН силиката магния.

Увеличение количества соединений **1–3** в модифицированных образцах приводит к батохромному

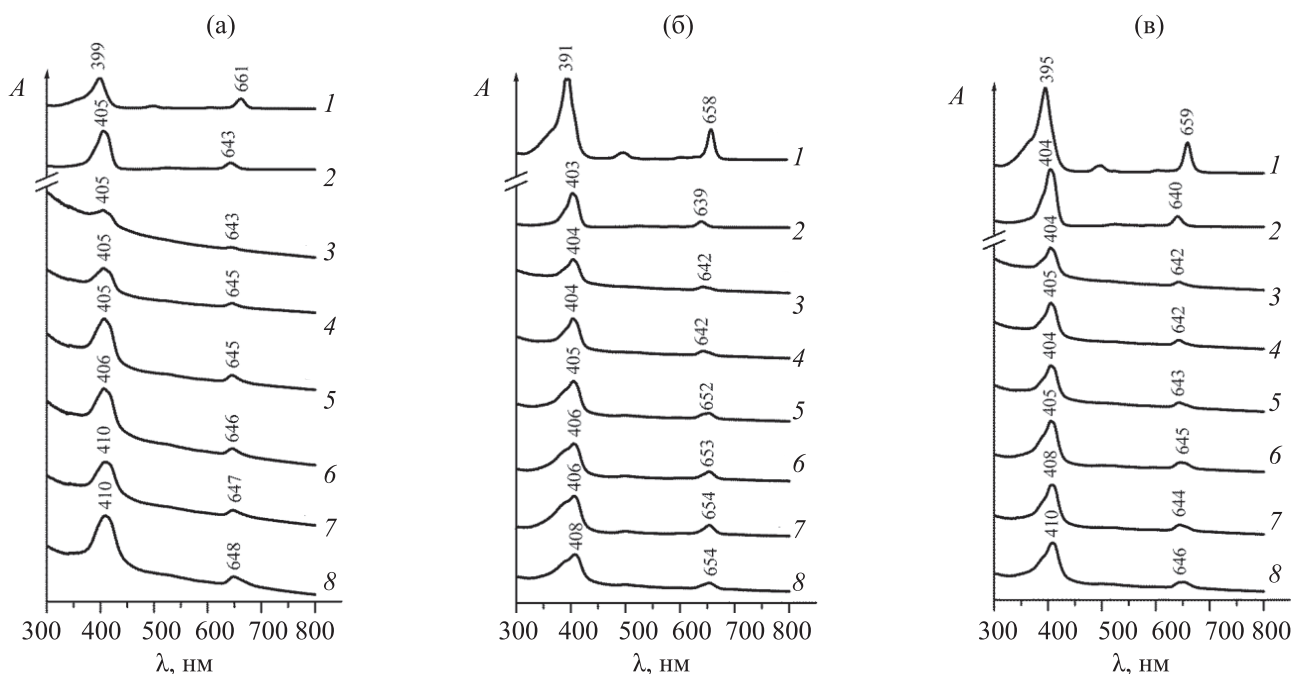


Рис. 2. (а) Спектры поглощения соединения **1** в этаноле (1), 0.1 н. HCl (2), модифицированных образцов **1.1** (3), **1.2** (4), **1.3** (5), **1.4** (6), **1.5** (7), **1.6** (8) в воде. (б) Спектры поглощения соединения **2** в этаноле (1), 0.1 н. HCl (2), модифицированных образцов **2.1** (3), **2.2** (4), **2.3** (5), **2.4** (6), **2.5** (7), **2.6** (8) в воде. (в) Спектры поглощения соединения **3** в этаноле (1), 0.1 н. HCl (2), модифицированных образцов **3.1** (3), **3.2** (4), **3.3** (5), **3.4** (6), **3.5** (7), **3.6** (8) в воде.

смещению полосы Соре и Q полосы (рис. 2а–в, 6–8), что может быть обусловлено как образованием водородных связей между внутрициклическими атомами азота катионов соединений **1–3** и протонодонорными группами силиката, так и агрегацией производных хлорина e_6 .

В модифицированных образцах катионы соединений **1–3** находятся в неассоциированном виде. С увеличением количества вводимых производных хлорина e_6 происходит их ассоциация в модифицированных образцах силиката. Присутствие в образцах мономолекулярных форм катионов соединений **1–3** подтверждается их флуоресценцией. Сопоставление интенсивности флуоресценции и эффективности генерации синглетного кислорода позволяет определить влияние количества введенных производных хлорина e_6 на фотофизические свойства и фотохимическую активность образцов модифицированного силиката.

При увеличении количества соединения **2** в модифицированных образцах интенсивность флуоресценции связанной мономерной формы

изменяется нелинейно (рис. 3а). Разгорание флуоресценции ($\lambda_{\max}$ 646 нм) происходит в образцах, содержащих 1–4 мкмоль/г соединения **2** (рис. 3а, 1–3). Дальнейшее увеличение количества соединения **2** до 8–35 мкмоль/г (рис. 3а, 4–6) приводит к тушению флуоресценции, сопровождающемуся увеличением интенсивности длинноволновой компоненты ($\lambda_{\max}$ 702 нм) в спектре испускания, что может быть следствием межхромофорного взаимодействия в результате агрегации молекул хлорина. Батохромное смещение Q-полосы поглощения в электронных спектрах (рис. 2б, 7, 8) модифицированных образцов с большим количеством соединения **2** (17–35 мкмоль/г) также подтверждает агрегацию дикатионного производного хлорина e_6 **2**.

Полученные результаты согласуются с фотохимической активностью модифицированных образцов при генерации синглетного кислорода. Фотохимическую активность оценивали по скорости окисления 1,3-дифенилизобензофурана – селективного химического акцептора синглетного кислорода (1O_2). Согласно кинетическим кривым

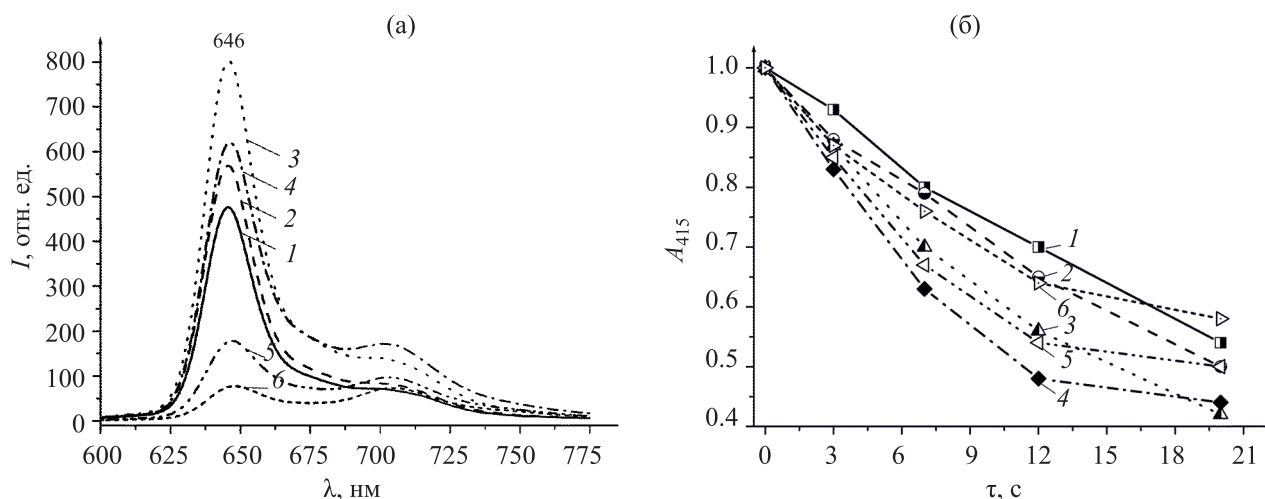


Рис. 3. Спектры флуоресценции (а) и кинетические кривые (б) окисления 1,3-дифенилизобензофурана в присутствии модифицированных образцов силиката магния, полученных при действии соединения **2** (мкмоль на 1 г силиката магния): 1.4 (**1**), 2.1 (**2**), 4.2 (**3**), 8.5 (**4**), 17.1 (**5**), 34.6 (**6**). Доля слоистого силиката магния в системе 0.06%.

(рис. 3б), зависимость фотохимической активности модифицированных образцов от количества введенного соединения **2** имеет нелинейный характер. Наиболее высокие скорости генерации синглетного кислорода наблюдаются для образцов **2.3** и **2.4** (см. таблицу, рис. 3б, 3, 4), что свидетельствует о присутствии в них максимального количества фотосенсибилизатора в фотоактивной мономолекулярной (неагрегированной) форме.

Интенсивность флуоресценции модифицированных образцов с одинаковым количеством соединений **1–3** имеет близкие значения (рис. 4а). Кроме того, по данным мониторинга эффективности окисления 1,3-дифенилизобензофурана, для модифицированных образцов с одинаковым количеством соединений **1–3** сопоставима и фотохимическая активность при генерации синглетного кислорода (рис. 4б).

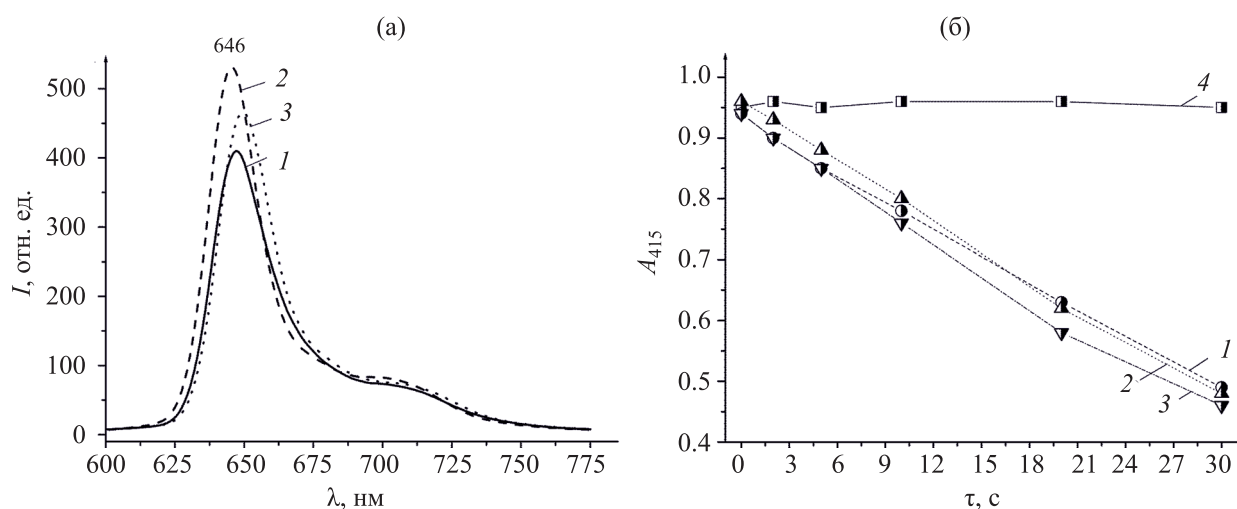


Рис. 4. Спектры флуоресценции (а) и кинетические кривые окисления (б) 1,3-дифенилизобензофурана в присутствии модифицированных образцов силиката магния, синтезированных при действии на силикат магния 2.13 мкмоль (на 1 г силиката) соединения **1** (**1**), соединения **2** (**2**), соединения **3** (**3**); в присутствии немодифицированного силиката магния (**4**). Концентрация соединений **1–3** в системе 1 мкмоль/л.

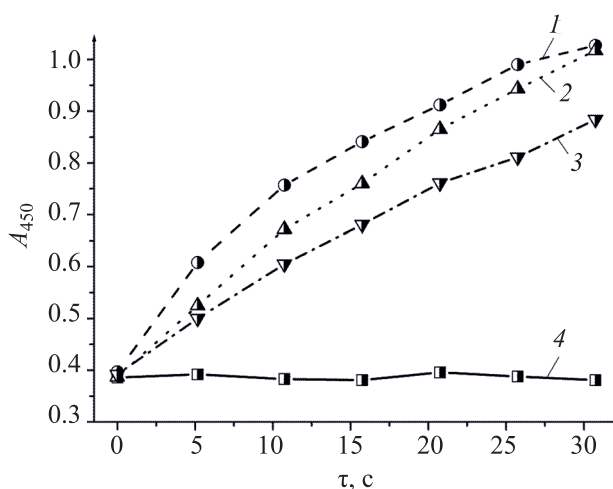


Рис. 5. Кинетические кривые фотосенсибилизированного окисления 1,2-фенилендиамина в присутствии модифицированных образцов силиката магния, полученных при действии 2.1 мкмоль (на 1 г силиката магния) соединения 1 (1) соединения 2 (2), соединения 3 (3); в присутствии немодифицированного силиката магния (4). Концентрация соединений 1–3 в системе 1 мкмоль/л.

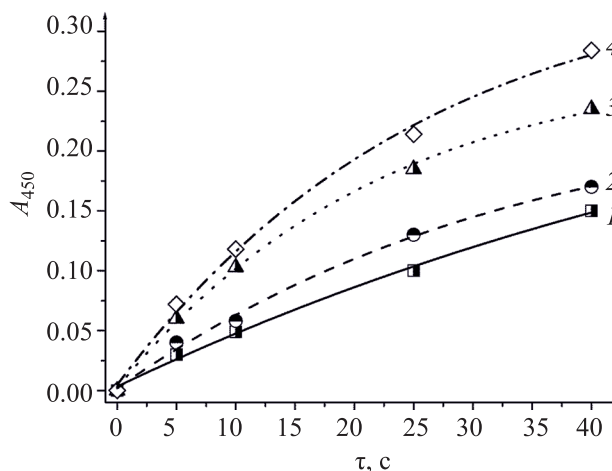


Рис. 6. Кинетические кривые фотосенсибилизированного окисления 1,2-фенилендиамина в присутствии модифицированных образцов, полученных при действии соединения 2 (мкмоль на 1 г силиката магния): 1.4 (1), 2.1 (2), 4.2 (3), 8.5 (4). Доля слоистого силиката магния в системе 0.02%.

На фотохимическую активность модифицированных слоистых силикатов оказывает наибольшее влияние не количество катионных групп, входящих в состав молекулы производного хлорина e_6 , а количество производных хлорина e_6 в фотоактивной форме. Максимальная эффективность фотосенсибилизации достигается при количествах соединений 1–3 в модифицированном образце порядка 4–8 мкмоль на 1 г силиката магния.

Фотохимическую активность модифицированных образцов силиката магния исследовали также при сенсibilизированном окислении 1, 2-фенилендиамина пероксидом водорода. Образцы с одинаковыми количествами соединений 1–3 демонстрируют фотохимическую активность, сопоставимую с максимальным значением, характерным для модифицированного монокатионным производным хлорина e_6 1 образца силиката магния (рис. 5, 1). В присутствии образцов силиката магния, модифицированных соединением 2 в количестве 4–8 мкмоль на 1 г силиката, наблюдается существенное возрастание скорости окисления 1, 2-фенилендиамина (рис. 6).

Таким образом, методом термообработки с использованием разбавленных водных растворов

моно-, ди- и трикатионных производных хлорина e_6 получены модифицированные силикаты магния, в которых, по данным физико-химических методов исследования, неассоциированные моно-, ди- и трикатионы производных хлорина e_6 располагаются как на поверхности, так и в межслоевом пространстве частиц силиката магния. Увеличение количества вводимых производных хлорина e_6 до 17–35 мкмоль на 1 г силиката приводит к их ассоциации в модифицированных образцах.

В модифицированных образцах силиката магния возникают как ионные химические связи между отрицательно заряженным магнием-силикатным слоем и катионами производных хлорина e_6 , так и электростатические взаимодействия между протонированными внутрициклическими атомами азота производных хлорина e_6 и ионизированными гидроксильными группами силиката магния.

Модифицированные катионными производными хлорина e_6 силикаты магния проявляют фотохимическую активность в отношении 1,3-дифенилизобензофурана, селективно окисляющегося синглетным кислородом, и 1,2-фенилендиамина, окисляющегося пероксидом водорода. Фотохимическая активность катионных производных хло-

рина e_6 в составе модифицированного слоистого силиката магния сопоставима, а оптимальное значение фотохимической активности достигается при концентрации производных хлорина e_6 4–8 мкмоль на 1 г силиката.

Снижение фотохимической активности и интенсивности флуоресценции в модифицированных образцах с высокой долей производных хлорина e_6 (17–35 мкмоль на 1 г силиката) обусловлено их агрегацией, что приводит к дезактивации возбужденных состояний и к снижению эффективности переноса энергии/электрона с фотовозбужденных молекул производных хлорина e_6 .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Рентгенофазовый анализ порошкообразных образцов проводили на дифрактометре Shimadzu XRD-6000 (излучение CuK_α , область углов 2θ 2–70°, скорость съемки 1 град/мин). Электронные спектры поглощения записывали на спектрометре Shimadzu UV-1700 (PharmaSpec) в дистиллированной воде (модифицированные образцы) и в этаноле (соединения 1–3) в области 300–900 нм в кварцевых кюветах шириной 10 мм, в кювете сравнения – дистиллированная вода (модифицированные образцы) и этанол (соединения 1–3).

Гидродинамический диаметр и электрокинетический потенциал частиц определяли методами динамического рассеяния света и лазерного доплеровского электрофореза соответственно с использованием лазерного анализатора ZetaSizer Nano ZS (Malvern Instruments). Источник излучения – лазер He–Ne с длиной волны излучения 633 нм и мощностью 4 мВт. Измерения размеров и электрокинетического потенциала частиц выполняли при значениях угла рассеяния света соответственно 173 и 13° при 25°C. Для каждого образца выполняли не менее трех повторных измерений. Для измерений использовали U-образные капиллярные поликарбонатные кюветы с позолоченными электродами DTS1070 (Malvern Instruments).

Стационарные спектры флуоресценции образцов регистрировали на люминесцентном спектрометре Perkin Elmer LS-50 в кварцевых кюветах с длиной оптического пути 10 мм при комнатной температуре. Длина волны возбуждения флуоресценции 405 нм. Предварительно проводили ультразвуковое диспергирование образцов в течение

30 с на ультразвуковом диспергаторе МЭФ 93.1 (мощность 600 Вт, частота 22 кГц, интенсивность ультразвукового воздействия до 250 Вт/см²).

Квалификация исходных реактивов, использовавшихся в работе, не ниже ч.д.а.

Синтез слоистого силиката магния проводили по методике, представленной в работе [40]. По результатам термогравиметрического анализа, количество адсорбированной воды в слоистом силикате магния 12.87 %.

(17*S*)-2,7,12,18-Тетраметил-15-(метоксикарбонилметил)-17-[2-(метоксикарбонил)этил]-13-{N-[2-(триметиламмоний)этил]карбамоил}-3-этил-8-этилхлориниодид (1), (17*S*)-3-[(3*E*,*Z*)-бис(1,4-триметиламмоний)бут-2-ен-2-ил]-2,7,12,18-тетраметил-13-(N-метилакарбамоил)-15-(метоксикарбонилметил)-17-[2-(метоксикарбонил)этил]-8-этилхлориндиодид (2), (17*S*)-3-[(3*E*,*Z*)-бис(1,4-триметиламмоний)бут-2-ен-2-ил]-2,7,12,18-тетраметил-15-(метоксикарбонилметил)-17-[2-(метоксикарбонил)этил]-13-{N-[2-(триметиламмоний)этил]карбамоил}-8-этилхлоринтриодид (3) получены согласно приведенным методикам [41–43] соответственно.

Модифицированные соединениям 1 образцы силиката магния (1.1, 1.2, 1.3, 1.4, 1.5, 1.6) получены при введении в силикат магния соответственно 1.4, 2.1, 4.2, 8.5, 17.1, 34.6 мкмоль соединения 1 на 1 г силиката (первая цифра обозначает соединение 1, вторая цифра – порядковый номер образца, соответствующий постепенному возрастанию количества введенного соединения 1). В 20 мл дистиллированной воды вносили 0.0120 г (14 мкмоль) соединения 1 и получали исходный раствор с концентрацией соединения 1 0.0006 г/мл.

Образец 1.1. К 0.4 мл исходного раствора соединения 1 с концентрацией 0.0006 г/мл добавляли 22.2 мл дистиллированной воды и получали 22.6 мл рабочего раствора. В 20 мл дистиллированной воды при интенсивном перемешивании вносили 0.2257 г силиката магния (0.2000 г в пересчете на безводный силикат магния) и перемешивали 1 ч (25±3°C). Золь слоистого силиката магния нагревали (100±3°C) и по каплям в течение не менее 5 ч вводили 22.6 мл рабочего раствора соединения 1. Реакцию продолжали непрерывно 24 ч при интенсивном перемешивании и нагре-

вании. Полученный модифицированный образец силиката подвергали лиофильной сушке, после чего отмывали водой до отрицательной реакции с AgNO_3 , центрифугировали и снова подвергали лиофильной сушке. Аналогично получали образцы 1.2–1.6.

Модифицированные соединением 2 образцы силиката магния (2.1, 2.2, 2.3, 2.4, 2.5, 2.6) получены введением в силикат магния соответственно 1.4, 2.1, 4.2, 8.5, 17.1, 34.6 мкмоль соединения 2 в расчете на 1 г силиката (первая цифра обозначает соединение 2, вторая цифра – порядковый номер образца). В 150 мл дистиллированной воды вносили 0.0170 г (16 мкмоль) соединения 2 и получали исходный раствор с концентрацией соединения 2 0.0001 г/мл.

Образец 2.1. К 2.6 мл исходного раствора соединения 2 с концентрацией 0.0001 г/мл добавляли 16.3 мл дистиллированной воды и получали 18.9 мл рабочего раствора. В 20 мл дистиллированной воды при интенсивном перемешивании вносили 0.2257 г слоистого силиката магния (0.2000 г в пересчете на безводный силикат магния) и перемешивали 1 ч ($25 \pm 3^\circ\text{C}$). Затем золь слоистого силиката магния нагревали ($100 \pm 3^\circ\text{C}$) и по каплям в течение не менее 5 ч вводили 18.9 мл рабочего раствора соединения 2. Реакция продолжалась непрерывно 24 ч при интенсивном перемешивании и нагревании. Полученный модифицированный образец силиката магния подвергали лиофильной сушке, после чего отмывали водой до отрицательной реакции с AgNO_3 , центрифугировали и снова подвергали лиофильной сушке. Аналогично получали образцы 2.2–2.6.

Модифицированные соединением 3 образцы силиката магния (3.1, 3.2, 3.3, 3.4, 3.5, 3.6) получали введением в силикат магния соответственно 1.4, 2.1, 4.2, 8.5, 17.1, 34.6 мкмоль соединения 3 в расчете на 1 г силиката (первая цифра обозначает соединение 3, вторая цифра – порядковый номер образца). В 40 мл дистиллированной воды вносили 0.0200 г (16 мкмоль) соединения 3 и получали исходный раствор с концентрацией соединения 3 0.0005 г/мл.

Образец 3.1. К 0.7 мл исходного раствора соединения 3 с концентрацией 0.0005 г/мл добавляли 6.9 мл дистиллированной воды и получали

7.6 мл рабочего раствора соединения 3. В 20 мл дистиллированной воды при интенсивном перемешивании вносили 0.2257 г слоистого силиката магния (0.2000 г в пересчете на безводный силикат магния) и перемешивали 1 ч ($25 \pm 3^\circ\text{C}$). Затем золь слоистого силиката магния нагревали ($100 \pm 3^\circ\text{C}$) и по каплям в течение не менее 5 ч вводили 7.6 мл рабочего раствора соединения 3. Реакция продолжалась непрерывно 24 ч при интенсивном перемешивании и нагревании. Полученный модифицированный образец силиката магния подвергали лиофильной сушке, после чего отмывали водой до отрицательной реакции с AgNO_3 , центрифугировали и снова подвергали лиофильной сушке. Аналогично получали образцы 3.2–3.6.

Фотохимическая активность образцов силиката магния, модифицированных соединениями 1–3. В качестве восстановителей при исследовании фотохимической активности модифицированных образцов выбраны 1,3-дифенилизобензофуран (Acros Organics) и 1,2-фенилендиамин (Merck). Ультразвуковое диспергирование навесок образцов проводили в дистиллированной воде в присутствии восстановителей на ультразвуковом диспергаторе МФ 93.1 в течение 30 с при мощности 600 Вт и частоте 22 кГц. Облучение суспензий производили в кварцевых кюветах шириной 10 мм при непрерывном перемешивании. Источник излучения – галогенная лампа мощностью 150 Вт с оранжевым светофильтром ОС-13 ($\lambda > 600 \text{ нм}$). Мощность светового потока 10 мВт/см². Оптическую плотность образцов в процессе облучения регистрировали на длине волны максимума поглощения восстановителя (415 нм для 1,3-дифенилизобензофурана и 450 нм для 1,2-фенилендиамина) на спектрофотометре Nach DR 4000V. Все измерения производили при комнатной температуре в насыщенных воздухом суспензиях.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена в рамках государственных заданий Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема 0082-2018-0006, регистрационный номер № АААА-А18-118020890097-1; тема 0412-2019-0012, регистрационный номер № ААА-А-А18-118020690233-5) с использованием оборудования Центра коллективного пользования

«Химия» Института химии Коми научного центра Уральского отделения РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Abrahamse H., Hamblin M.R. // *Biochem. J.* 2016. Vol. 473. P. 347. doi 10.1042/BJ20150942
2. Kwiatkowski S., Knap B., Przysupski D., Saczko J., Kędzierska E., Knap-Czop K., Kotlińska J., Michel O., Kotowski K., Kulbacka J. // *Biomed. Pharmacother.* 2018. Vol. 106. P. 1098. doi 10.1016/j.biopha.2018.07.049
3. McFarland S.A., Mandel A., Dumoulin-White R., Gasser G. // *Curr. Opin. Chem. Biol.* 2020. Vol. 56. P. 23. doi 10.1016/j.cbpa.2019.10.004
4. Wozniak A., Grinholc M. // *Front. Microbiol.* 2018. Vol. 9. P. 930. doi 10.3389/fmicb.2018.00930
5. Soares J.M., Corrêa T.Q., Inada N.M., Bagnato V.S., Blanco K.C. // *J. Pharm. Pharmacol.* 2018. Vol. 6. P. 863. doi 10.17265/2328-2150/2018.09.009
6. Moura N.M.M., Esteves M., Vieira C., Rocha G.M.S.R.O., Faustino M.A.F., Almeida A., Cavaleiro J.A.S., Lodeiro C., Neves M.G.P.M.S. // *Dyes Pigm.* 2019. Vol. 160. P. 361. doi 10.1016/j.dyepig.2018.06.048
7. Sobotta L., Sniechowska J., Ziental D., Długaszevska J., Potrzebowski M.J. // *Dyes Pigm.* 2019. Vol. 160. P. 292. doi 10.1016/j.dyepig.2018.08.004
8. Demel J., Lang K. // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2012. P. 5154. doi 10.1002/ejic.201200400
9. Walter M.G., Rudine A.B., Wamser C.C. // *J. Porphyrins Phthalocyanines.* 2010. Vol. 14. P. 759. doi 10.1142/S1088424610002689
10. Urbani M., Grätzel M., Nazeeruddin M.K., Torres T. // *Chem. Rev.* 2014. Vol. 114. N 24. P. 12330. doi 10.1021/cr5001964
11. Calmeiro J.M.D., Gira G., Ferraz F.M., Fernandes S.R.G., Pinto A.L., Lourenço L.M.O., Tome J.P.C., Pereira C.C.L. // *Dyes Pigm.* 2020. Vol. 177. P. 108280. doi 10.1016/j.dyepig.2020.108280
12. Matsuo Y., Ogumi K., Jeon I.J., Wang H., Nakagawa T. // *RSC Adv.* 2020. Vol. 10. P. 32678. doi 10.1039/d0ra03234d
13. Mathew S., Yella A., Gao P., Humphry-Baker R., Curchod B.F., Ashari-Astani N., Tavernelli I., Rothlisberger U., Nazeeruddin M.K., Grätzel M. // *Nat. Chem.* 2014. Vol. 6. P. 242. doi 10.1038/NCHEM.1861
14. Park J.M., Lee J.H., Jang W.-D. // *Coord. Chem. Rev.* 2020. Vol. 407. P. 213157. doi 10.1016/j.ccr.2019.213157
15. Marin M.L., Santos-Juanes L., Arques A., Amat A.M., Miranda M.A. // *Chem. Rev.* 2012. Vol. 112. N 3. P. 1710. doi 10.1021/cr2000543
16. Nowakowska M., Szczubialka K. // *Polym. Degrad. Stab.* 2017. Vol. 145. P. 120. doi 10.1016/j.polymdegradstab.2017.05.021
17. Ussia M., Urso M., Miritello M., Bruno E., Curcuruto G., Vitalini D., Condorelli G.G., Cantarella M., Privitera V., Carroccio S.C. // *RSC Adv.* 2019. Vol. 9. P. 30182. doi 10.1039/c9ra06328e
18. Regulska E., Rivera-Nazario D.M., Karpinska J., Plonska-Brzezinska M.E., Echegoyen L. // *Molecules.* 2019. Vol. 24. N 6. P. 1118. doi 10.3390/molecules24061118
19. Giannoudis E., Benazzi E., Karlsson J., Copley G., Panagiotakis S., Landrou G., Angaridis P., Nikolaou V., Matthaiaki C., Charalambidis G., Gibson E.A., Coutsolelos A.G. // *Inorg. Chem.* 2020. Vol. 59. N 3. P. 1611. doi 10.1021/acs.inorgchem.9b01838
20. Ladomenou K., Natali M., Iengo E., Charalampidis G., Scandola F., Coutsolelos A.G. // *Coord. Chem. Rev.* 2015. Vol. 304–305. P. 38. doi 10.1016/j.ccr.2014.10.001
21. Nadeem S., Mumtaz A., Mumtaz M., Mutalib M.I.A., Shaharun M.S., Abdullah B. // *J. Mol. Liq.* 2018. Vol. 272. P. 656. doi 10.1016/j.molliq.2018.09.077
22. Amao Y., Kataoka R. // *Catal. Today.* 2018. Vol. 307. P. 243. doi 10.1016/j.cattod.2017.12.029
23. Tatsumi D., Tsukamoto T., Honna R., Hoshino S., Shimada T., Takagi S. // *Chem. Lett.* 2017. Vol. 46. P. 1311. doi 10.1246/cl.170521
24. Teramura K., Tsuneoka H., Ogura K., Sugimoto T., Shishido T., Tanaka T. // *ChemCatChem.* 2014. Vol. 6. P. 2276. doi 10.1002/cctc.201402131
25. Гуринович Г.П., Севченко А.Н., Соловьев К.Н. // *Усп. физ. наук.* 1963. Т. 79. № 2. С. 173. doi 10.3367/UFNr.0079.196302a.0173
26. Takagi S., Shimada T., Ishida Y., Fujimura T., Masui D., Tachibana H., Eguchi M., Inoue H. // *Langmuir.* 2013. Vol. 29. P. 2108. doi 10.1021/la3034808
27. Градова М.А., Остапьевская И.И., Градов О.В., Лобанов А.В., Иванов В.Б. // *Макрогетероциклы.* 2018. Т. 11. № 4. С. 404; Gradova M.A., Ostashevskaya I.I., Gradov O.V., Lobanov A.V., Ivanov V.B. // *Macrocyclics.* 2018. Vol. 11. N 4. P. 404. doi 10.6060/mhc181001g
28. Dhital B., Vishal G.R., Lu H.P. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2017. Vol. 19. P. 17216. doi 10.1039/C7CP01476G
29. Won D.-I., Lee J.-S., Ba Q., Cho Y.-J., Cheong H.-Y., Choi S., Kim C.H., Son H.-J., Pac C., Kang S.O. // *ACS Catal.* 2018. Vol. 8. P. 1018. doi 10.1021/acscatal.7b02961

30. Eguchi M., Shimada T., Inoue H., Takagi S. // J. Phys. Chem. (C). 2016. Vol. 120. N 13. P. 7428. doi 10.1021/acs.jpcc.6b01211
31. Tokieda D., Tsukamoto T., Ishida Y., Ichihara H., Shimada T., Takagi S. // J. Photochem. Photobiol. (A). 2017. Vol. 339. P. 67. doi 10.1016/j.jphotochem.2017.01.013
32. Грим Р.Е. Минералогия глин. М.: ИЛ, 1956. 454 с.
33. Тарасевич Ю.И. Строение и химия поверхности слоистых силикатов. Киев: Наукова думка, 1988. 248 с.
34. Belykh D., Loukhina I., Mikhaylov V., Khudyaeva I. // Chem. Pap. 2020. doi 10.1007/s11696-020-01421-w
35. Ogawa M., Matsutomo T., Okada T. // J. Ceram. Soc. Japan. 2008. Vol. 116. N 12. P. 1309. doi 10.2109/jcersj2.116.1309
36. Лоухина И.В., Худяева И.С., Бугаева А.Ю., Дудкин Б.Н., Белых Д.В. // ЖОХ. 2017. Т. 87. Вып. 5. С. 718; Loukhina I.V., Khudyaeva I.S., Bugaeva A.Yu., Dudkin B.N., Belykh D.V. // Russ. J. Gen. Chem. 2017. Vol. 87. N 5. P. 912. doi 10.1134/S1070363217050036
37. Fujimura T., Shimada T., Hamatani S., Onodera S., Sasai R., Inoue H., Takagi S. // Langmuir. 2013. Vol. 29. N 16. P. 5060. doi 10.1021/la4003737
38. He H., Frost R.L., Bostrom T., Yuan P., Duong L., Yang D., Xi Y., Klopogge J.T. // Appl. Clay. Sci. 2006. Vol. 31. P. 262. doi 10.1016/j.clay.2005.10.011
39. Carrado K.A., Winans R.E. // Chem. Mater. 1990. Vol. 2. N 3. P. 328. doi 10.1021/cm00009a027
40. Лоухина И.В., Худяева И.С., Бугаева А.Ю., Белых Д.В. // Бутлеровск. сообщ. 2019. Т. 58. № 4. С. 34. doi 10.37952/ROI-jbc-01/19-58-4-34
41. Гуцина О.И., Ларкина Е.А., Миронов А.Ф. // Макрогетероциклы. 2014. Т. 7. № 4. С. 414; Gushchina O.I., Larkina E.A., Mironov A.F. // Macroheterocycles. 2014. Vol. 7. N 4. P. 414. doi 10.6060/mhc140931g
42. Тарабукина И.С., Старцева О.М., Патов С.А., Белых Д.В. // Макрогетероциклы. 2015. Т. 8. № 2. С. 168; Tarabukina I.S., Startseva O.M., Patov S.A., Belykh D.V. // Macroheterocycles. 2015. Vol. 8. N 2. P. 168. doi 10.6060/mhc150456b
43. Венедиктов Е.А., Туликова Е.Ю., Рожкова Е.П., Худяева И.С., Белых Д.В., Березин Д.Б. // Макрогетероциклы. 2017. Т. 10. № 3. С. 295; Venediktov E.A., Tulikova E.Yu., Rozhkova E.P., Khudyaeva I.S., Belykh D.V., Berezin D.B. // Macroheterocycles. 2017. Vol. 10. N 3. P. 295. doi 10.6060/mhc170404v

Synthesis and Photocatalytic Properties of Magnesium Silicate Modified with Cationic Chlorin e_6 Derivatives

I. V. Loukhina^{a,*}, M. A. Gradova^b, I. S. Khudyaeva^a, A.V. Lobanov^b, and D. V. Belykh^a

^a Institute of Chemistry of Komi Science Centre of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Syktyvkar, 167000 Russia

^b N.N. Semenov Federal Research Center for Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow, 119991 Russia
*e-mail: loukhina@yandex.ru

Received February 3, 2021; revised February 3, 2021; accepted February 21, 2021

New organomodified magnesium silicates were synthesized in aqueous medium using mono-, di-, and tricationic chlorin e_6 derivatives and synthetic layered magnesium silicate. Magnesium silicates modified with mono-, di- and tricationic chlorin e_6 derivatives exhibit comparable photochemical activity both in 1,3-diphenylisobenzofuran photooxidation by singlet oxygen and in 1,2-phenylenediamine oxidation by hydrogen peroxide. The optimal photochemical activity of organomodified magnesium silicates is achieved at the content of chlorin e_6 derivatives about 4–8 μmol per 1 g of magnesium silicate.

Keywords: cationic chlorin e_6 derivatives, layered magnesium silicate, photocatalysts

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПОРИСТЫХ МИКРОЧАСТИЦ ОКСИДА МЕДИ(II) С МОРФОЛОГИЕЙ ПРЯМОУГОЛЬНЫХ ШЕСТИГРАННИКОВ

© 2021 г. Е. О. Андрийченко*, В. И. Зеленов, В. Е. Бовыка, Н. Н. Буков

Кубанский государственный университет, ул. Ставропольская 149, Краснодар, 350040 Россия

*e-mail: leka91@mail.ru

Поступило в Редакцию 27 февраля 2021 г.

После доработки 27 февраля 2021 г.

Принято к печати 11 марта 2021 г.

Термическим разложением оксалата меди(II), синтезированного электролизом раствора щавелевой кислоты с растворимым медным анодом в импульсном режиме, получены микрочастицы оксида меди(II). По данным растровой электронной микроскопии, частицы имеют форму прямоугольных шестигранников длиной 0.2–5 мкм, которые образуют сростки сложной нерегулярной формы и обладают пористой структурой. Для достижения желаемой морфологии микрочастиц оксида меди(II) оптимально использование системы растворителей вода–диметилформамид с объемным соотношением компонентов 1:1.

Ключевые слова: электрохимический синтез, оксалат меди(II), оксид меди(II), микроструктура, растровая электронная микроскопия

DOI: 10.31857/S0044460X2104020X

Нано- и микрочастицы на основе соединений *d*-металлов широко используются в качестве функциональных материалов. Микро-/наночастицы оксида меди(II) находят применение в медицине при изготовлении биологических сенсоров, в технике – как ценный материал для литий-ионных и солнечных батарей; хорошо известны их каталитические, антиоксидантные и противомикробные свойства [1–5]. Морфология микро-/наночастиц во многом определяет их свойства [1, 4, 6]. В последние годы активно ведутся исследования по выявлению факторов, оказывающих влияние на размер частиц и форму иерархических структур на их основе [1–2, 4–8].

Частицы оксида меди, полученные термолизом оксалата, по форме и размеру мало отличаются от частиц оксалата, следовательно, морфология конечного продукта напрямую зависит от структур-

ных особенностей прекурсора и способа его получения. Использование оксалата меди(II) в качестве исходного для получения CuO обусловлено простотой и доступностью метода термолиза [2–3, 9].

На морфологию получаемых структур влияют такие параметры электрохимического синтеза, как температура, время осаждения, состав раствора электролита, интенсивность перемешивания, а также напряжение и плотность электрического тока [10–13].

Метод электрохимического синтеза предоставляет возможность тонкой настройки параметров процесса [14–15] и поэтому перспективен для получения прекурсоров нано- и микроразмерных материалов с заданной структурой. При электрохимическом синтезе нано-/микрочастиц используются, как правило, водные системы, в то время как от растворителей, обладающих высокой коорди-

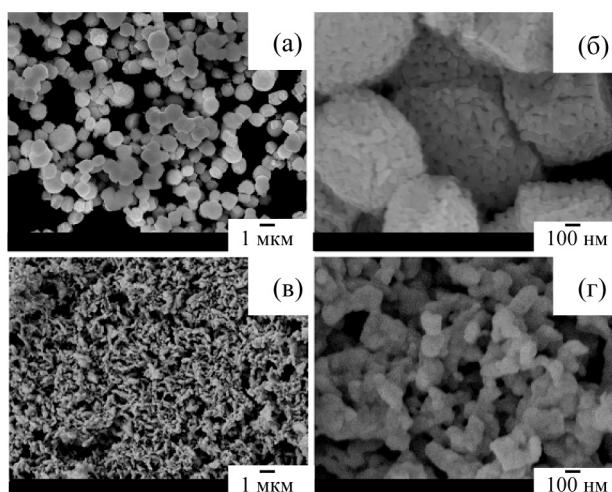


Рис. 1. Электронно-микроскопические изображения частиц CuO , полученных с применением метода осаждения в водном растворе (а, б) и в смеси растворителей вода–ДМФА (в, г).

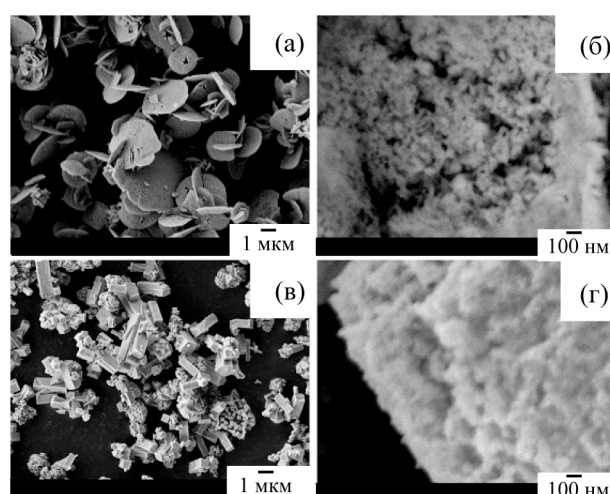


Рис. 2. Электронно-микроскопические изображения частиц CuO , полученных электрохимическим синтезом в водном растворе (а, б) и в смеси растворителей вода–ДМФА (в, г).

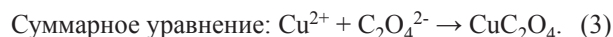
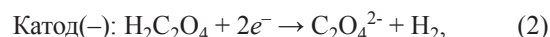
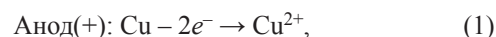
нирующей способностью, можно ожидать существенного влияния на механизм нуклеации, роста и агрегирования частиц и соответственно на их размер и форму.

Нами исследовано влияние высокодонорного растворителя (ДМФА) на электрохимический синтез оксалата меди – прекурсора оксида меди(II), на морфологию конечного продукта синтеза и выявлены оптимальные условия получения полиэдральных микроструктур.

Образцы, полученные электрохимическим синтезом, сопоставлены с образцами, полученными классическим методом осаждения [9]. Частицы оксида меди(II), полученные с применением метода осаждения в водном растворе (рис. 1а, б), имеют пластинчатую форму, диаметр ~ 100 нм, и формируют агломераты размером 1–2 мкм, форма которых близка к сферической. Замена воды на смесь растворителей вода–ДМФА (1:1, об.) приводит к образованию агрегированных укрупненных частиц размером ~ 200 нм (рис. 1в, г). Формирования регулярных микроструктур при этом не наблюдается, частицы сильно подвержены агломерации, предположительно, вследствие высокой скорости перенасыщения раствора при смешивании реагирующих компонентов [16].

Проведенный нами электрохимический синтез оксалата меди(II) может быть описан уравнения-

ми (1)–(3), возможная сольватация в уравнениях не учитывается.



Состав электролитной системы (растворитель, концентрация лиганда) подобраны таким образом, чтобы обеспечить правомерность сопоставления результатов электрохимического синтеза с результатами, полученными методом осаждения. Данные ИК спектроскопии и количественного анализа свидетельствуют о том, что все образцы оксалата меди(II) идентичны по строению и составу независимо от способа получения.

Было отмечено, что при электрохимическом синтезе ДМФА способствует образованию оксидных пленок на электродах. По этой причине использование систем с объемной долей ДМФА более 50% нерационально вследствие возможного загрязнения осадка оксалата оксидом меди.

При плотности тока, превышающей 6 мА/см^2 , начинается эрозия электродов, что приводит к загрязнению оксалата меди порошком металла, а при меньших значениях плотности тока скорость электрохимического синтеза заметно уменьшается. Использование импульсного режима позволило избежать явления солевой поляризации элект-

рода, наблюдаемого при проведении электролиза при постоянном токе. Ранее было показано, что выбор режима электролиза (при постоянном токе или импульсного) не влияет на состав продукта синтеза [17].

Изменение состава растворителя заметно сказывается на морфологии микрочастиц. Термолизом оксалата меди, синтезированного в водном растворе, были получены пластины CuO диаметром 1–10 мкм (рис. 2а, б). В смеси растворителей вода–ДМФА (1:1) формируются частицы в виде прямоугольных шестигранников с довольно широким распределением по размерам (0.2–5 мкм), образующие сростки сложной формы (рис. 2в, г). При высоком разрешении заметно, что в обоих случаях частицы обладают пористой структурой.

Разница в морфологии микрочастиц, полученных методом электрохимического синтеза в присутствии ДМФА и без него, может быть обусловлена более высокой вязкостью ДМФА по сравнению с водой, а также его комплексообразованием с ионами меди. Эти факторы снижают скорость генерации оксалата и влияют на рост его частиц в растворе.

Вторичная пористая структура оксида меди(II) формируется на этапе термолиза в результате выделения газообразных продуктов, так как частицы оксалата в обоих случаях обладают гладкой поверхностью, что свидетельствует о их монокристаллическом строении. Можно предположить, что рост частиц оксалата меди(II) происходит преимущественно по диффузионному механизму, хотя формирование сростков указывает на одновременное протекание агрегации.

Таким образом, оксалат меди(II), полученный методом электрохимического синтеза в водно-органической среде, может быть успешно использован в качестве прекурсора пористых микрочастиц оксида меди(II) с морфологией прямоугольных шестигранников, в то время как применение метода осаждения в сопоставимых условиях не позволяет добиться такого результата. Состав растворителя, в частности, присутствие компонента с высоким донорным числом (ДМФА), оказывает заметное влияние на структуру конечного продукта синтеза, что может быть использовано для получения материалов на основе CuO с заданными свойствами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры записывали на ИК Фурье-спектрометре Bruker Vertex 70 в области 400–4000 cm^{-1} . Микрофотографии получали с помощью растрового электронного микроскопа JEOL JSM-7500F. Количество меди в синтезированных образцах определяли методом трилонометрического титрования с мурексидом, количество оксалат-иона – методом кислотно-основного титрования после проведения реакции ионного обмена между соединением и катионитом КУ-2-8 в Н-форме, подготовленным по стандартной методике [18].

Использовали коммерческие реактивы: $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, KCl (ЧДА), безводный ДМФА (Merck), и электроды, изготовленные из меди марки М00.

Оксалат меди(II). Метод осаждения. а. Синтез выполняли по модифицированной методике [9]. К раствору 0.9 г (7.1 ммоль) дигидрата щавелевой кислоты в 40 мл воды при перемешивании добавляли 40 мл водного раствора 1.7 г (10.0 ммоль) дигидрата хлорида меди(II). Образовавшийся осадок отфильтровывали, промывали 3 раза водой, 3 раза – этанолом и сушили 5 ч на воздухе при 50°C. Выход 89%. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1608 с ($\text{C}=\text{O}$), 1362 ср ($\text{C}-\text{O}$), 1317 ср ($\text{O}-\text{C}=\text{O}$), 820 ср ($\text{O}-\text{C}=\text{O}$), 488 с ($\text{Cu}-\text{O}$). Найдено, %: Cu^{2+} 40.96; $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 57.84. C_2CuO_4 . Вычислено, %: Cu^{2+} 41.93; $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 58.07.

б. Синтез проводили аналогично, но для приготовления растворов вместо воды использовали смесь растворителей вода–ДМФА (1:1, об.). Выход 83%. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1610 с ($\text{C}=\text{O}$), 1362 ср ($\text{C}-\text{O}$), 1317 ср ($\text{O}-\text{C}=\text{O}$), 820 ср ($\text{O}-\text{C}=\text{O}$), 486 с ($\text{Cu}-\text{O}$). Найдено, %: Cu^{2+} 41.24; $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 57.35. C_2CuO_4 . Вычислено, %: Cu^{2+} 41.93; $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 58.07.

Электрохимический синтез [19]. в. В двухэлектродную ячейку без диафрагмы (объем 100 мл, электроды – две медные пластины) вносили 40 мл водного раствора 0.9 г (7.1 ммоль) дигидрата щавелевой кислоты и 0.2 г (2.7 ммоль) хлорида калия в качестве токопроводящей добавки. Через ячейку в течение 5 ч пропускали импульсный электрический ток переменной полярности (плотность тока – 6 mA/cm^2 , длительность импульса – 1 мин, скважность – 2). Осадок отделяли, промывали и сушили, как описано выше. Выход 68%. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1608 ср ($\text{C}=\text{O}$), 1362 ср ($\text{C}-\text{O}$), 1317 ср ($\text{O}-\text{C}=\text{O}$),

820 см⁻¹ (O=C=O), 499 см⁻¹ (Cu–O). Найдено, %: Cu²⁺ 41.08; C₂O₄²⁻ 57.56. C₂CuO₄. Вычислено, %: Cu²⁺ 41.93; C₂O₄²⁻ 58.07.

г. Образец получали по той же методике с заменой воды на смесь растворителей вода–ДМФА (1:1). Выход 72%. ИК спектр, ν, см⁻¹: 1599 см⁻¹ (C=O), 1362 см⁻¹ (C–O), 1317 см⁻¹ (O=C=O), 820 см⁻¹ (O=C=O), 486 см⁻¹ (Cu–O). Найдено, %: Cu²⁺ 40.99; C₂O₄²⁻ 57.92. C₂CuO₄. Вычислено, %: Cu²⁺ 41.93; C₂O₄²⁻ 58.07.

Результаты количественного анализа и данные ИК спектроскопии позволяют сделать заключение об идентичности образцов а–г.

Оксид меди(II). Термический синтез. 0.5 г образца оксалата а–г помещали в фарфоровый тигель, нагревали в муфельной печи до 400°C (программируемый нагрев со скоростью 10 град/мин) и выдерживали при этой температуре 4 ч.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена с использованием оборудования Научно-образовательного центра «Диагностика структуры и свойств наноматериалов» – Центра коллективного пользования Кубанского государственного университета.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Anu Prathap M.U., Kaur B., Srivastava R. // J. Colloid Interface Sci. 2012. Vol. 370. P. 144. doi 10.1016/j.jcis.2011.12.074
2. Cheng L., Shao M., Chen D., Zhang Y. // Mater. Res. Bull. 2010. Vol. 45. P. 235. doi 10.1016/j.materresbull.2009.08.001
3. Wan M., Jin D., Feng R., Si L., Gao M., Yue L. // Inorg. Chem. Commun. 2011. Vol. 14. P. 38. doi 10.1016/j.inoche.2010.09.025
4. Siddiqui H., Qureshi M.S., Haque F.Z. // Optik. 2016. Vol. 127. P. 2740. doi 10.1016/j.ijleo.2015.11.220
5. Ayodhya D., Veerabhadram G. // Chem. Data Collect. 2019. Vol. 23. P. 1. doi 10.1016/j.cdc.2019.100259
6. Feng L., Xuan Zh., Bai Y., Zhao H., Li L., Chen Y., Yang X., Su Ch., Guo J., Chen X. // J. Alloys Compd. 2014. Vol. 600. P. 162. doi 10.1016/j.jallcom.2014.02.132
7. Kim K.H., Kanamaru Y., Abe Y., Kawamura M., Kiba T. // Mater. Lett. 2020. Vol. 265. P. 1. doi 10.1016/j.matlet.2020.127424
8. Rao M.P., Ponnusamy V.K., Wu J.J., Asiri A.M., Anandan S. // J. Environ. Chem. Eng. 2018. Vol. 6. P. 6059. doi 10.1016/j.jece.2018.09.041
9. Zhang X., Zhang D., Ni X., Zheng H. // Solid-State Electron. 2008. Vol. 52. P. 245. doi 10.1016/j.sse.2007.08.009
10. Shamsipur M., Roushani M., Pourmortazavi S.M. // Mater. Res. Bull. 2013. Vol. 48. P. 1275. doi 10.1016/j.materresbull.2012.12.032
11. Das S., Srivastava V.Ch. // Mater. Lett. 2015. Vol. 150. P. 130. doi 10.1016/j.matlet.2015.03.018
12. Liu Y., Shu Y., Sun B., Zeng X., Zhu J., Yi J., He J. // Ceram. Int. 2019. Vol. 45. P. 19068. doi 10.1016/j.ceramint.2019.06.151
13. Машенцева А.А., Козловский А.Л., Здоровец М.В. // ЖОХ. 2019. Т. 89. Вып. 5. С. 805; Mashentseva A.A., Kozlovskiy A.L., Zdorovets M.V. // Russ. J. Gen. Chem. 2019. Vol. 89. N 5. P. 988. doi 10.1134/S1070363219050189
14. Rodríguez A., García-Vázquez J. A. // Coord. Chem. Rev. 2015. Vol. 303. P. 42. doi 10.1016/j.ccr.2015.05.006
15. Саргисян С.А., Саргсян Т.С., Агаджанян И.Г., Хузаницян К.М., Саркисян А.С., Маргарян К.С. // ЖОХ. 2020. Т. 90. Вып. 6. С. 906; Sargsyan S.H., Sargsyan T.S., Agadjanyan I.G., Khizantsyan K.M., Sargsyan A.S., Margaryan K.S. // Russ. J. Gen. Chem. 2020. Vol. 90. N 6. P. 906. doi 10.31857/S0044460X20060108
16. Cao Y., Wang Y.-j., Zhou K.-g., Bi Zh. // Trans. Nonferrous Met. Soc. China. 2010. Vol. 20. P. s216. doi 10.1016/S1003-6326(10)60042-8
17. Зеленов В.И., Шабанова И.В., Цокур М.Н. // ЖОХ. 2008. Т. 78. Вып. 11. С. 1930; Zelenov V.I., Shabanova I.V., Tsokur M.N. // Russ. J. Gen. Chem. 2008. Vol. 78. N 11. P. 2166. doi 10.1134/S1070363208110352
18. ГОСТ 10896-78. Иониты. Подготовка к испытанию. М.: ИПК Изд-во стандартов, 1998. 7 с.
19. Пат. 2493161 (2013). РФ // Б. И. 2013. № 26.

Electrolysis-Assisted Synthesis of Micron-Sized Porous Copper(II) Oxide with Rectangular Hexagonal Morphology

E. O. Andriychenko*, V. I. Zelenov, V. E. Bovyka, and N. N. Bukov

Kuban State University, Krasnodar, 350040 Russia

**e-mail: leka91@mail.ru*

Received February 27, 2021; revised February 27, 2021; accepted March 11, 2021

Micron-sized CuO was obtained by thermal decomposition of copper(II) oxalate synthesized by pulse electrolysis of oxalic acid solution with a sacrificial copper anode. Scanning electron microscopy showed that the particles are rectangular hexagon-shaped with a size of 0.2–5 μm and form complex irregular aggregates, and have a porous structure. It was shown that the use of the water–dimethylformamide system with a volume ratio 1:1 is optimal to achieve the desired morphology of the product.

Keywords: electrochemical synthesis, copper(II) oxalate, copper(II) oxide, microstructure, scanning electron microscopy

УДК 547.327;547.512;542.943.5

ОДНОРЕАКТОРНЫЙ ОЗОНОЛИТИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ АЦИЛГИДРАЗОНОВ ИЗ 1-МЕТИЛ-2,2-ДИХЛОР-1-ЭТЕНИЛЦИКЛОПРОПАНА

© 2021 г. Ю. В. Мясоедова^{a,*}, Л. Р. Гарифуллина^a, Г. З. Раскильдина^b,
С. С. Злотский^b, Г. Ю. Ишмуратов^a

^a Уфимский институт химии, Уфимский федеральный исследовательский центр Российской академии наук,
пр. Октября 71, Уфа, 450054 Россия

^b Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа, 450064 Россия
*e-mail: legostaevayuv@yandex.ru

Поступило в Редакцию 26 октября 2020 г.

После доработки 9 ноября 2020 г.

Принято к печати 17 ноября 2020 г.

Предложен одnoreакторный синтез ацилгидразонов, основанный на озонolитическом расщеплении 1-метил-2,2-дихлор-1-этенилциклопропана в метаноле и обработке промежуточно образующихся пероксидов двукратным избытком гидразидов ряда карбоновых кислот (декановой, циклогексановой, изоникотиновой, бензойной, *n*- и *o*-гидроксibenзойных кислот).

Ключевые слова: 1-метил-2,2-дихлор-1-этенилциклопропан, озонolиз-восстановление, гидразиды карбоновых кислот, ацилгидразоны

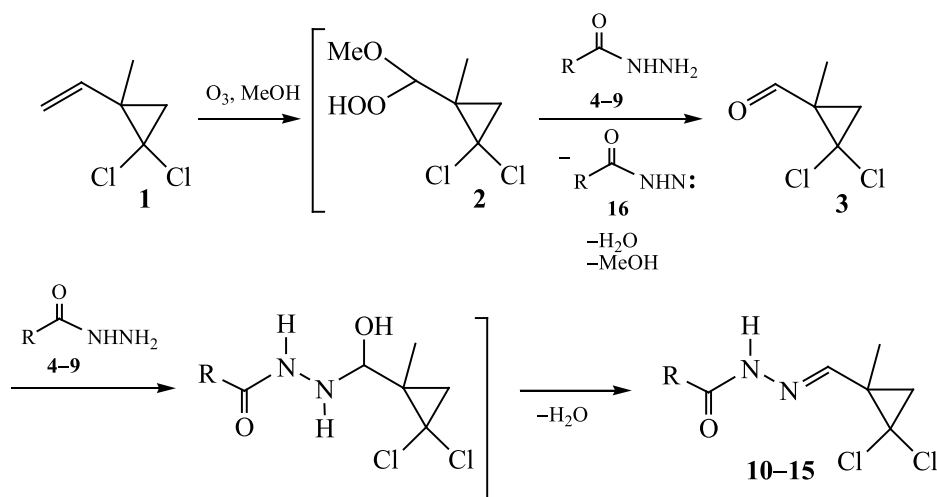
DOI: 10.31857/S0044460X21040211

Синтез, изучение свойств и применение производных циклопропана при получении гетеро-, карбо- и алициклических систем – одно из интенсивно развивающихся направлений органической химии [1–3]. Соединения с *гем*-дихлорциклопропановым фрагментом используются в качестве субстратов при синтезе веществ с различными полезными свойствами: пестицидными, ростстимулирующими, фармакологическими [4]. Комплексные ингибиторы на основе аминов с *гем*-дихлорциклопропановым фрагментом обладают степенью защиты до 85–95% [5]. Производные *гем*-дигалогенциклопропана с алкенильным заместителем могут служить мономерами и полупродуктами нефтехимического синтеза [4, 6]. Сообщалось о синтезе циклопропилацилгидразонов, проявляющих активность в отношении вируса простого герпеса (HSV-1) [7].

На большом количестве примеров показано, что соединения с гидразоновым фрагментом обладают различными видами биологической активности [8, 9] и комплексообразующими свойствами [10]. Гидразоны обычно получают конденсацией карбонильных соединений с гидразином или его производными в спиртовых растворителях в присутствии катализаторов [11]. Циклопропилгидразоны получали с высокими выходами обработкой этанольного раствора циклопропилкетонов гидразингидратом и ВаО в качестве катализатора [12].

Гидразиды карбоновых кислот также вступают в реакцию конденсации с карбонильными соединениями, приводя к ацилгидразонам, которые в последнее время приобрели большое значение из-за разнообразных биологических свойств, включая антибактериальную, противогрибковую, противосудорожную, противовоспалительную,

Схема 1.



$R = CH_3(CH_2)_8$ (**4**, **10**), цикло- C_6H_{11} (**5**, **11**), C_6H_5 (**6**, **12**), 4- $HO-C_6H_4$ (**7**, **13**), 2- $HO-C_6H_4$ (**8**, **14**), пиридин-4-ил (**9**, **15**).

противомаларийную и противотуберкулезную активность [13, 14].

Ранее было показано, что при использовании избытка гидразидов карбоновых кислот в качестве восстановителей пероксидных продуктов озонирования алкенов в некоторых случаях, преимущественно при проведении реакций в метаноле, образуются ацилгидразоны [15]. В связи с этим нами разработан одnoreакторный синтез новых потенциально полезных соединений, сочетающих ацилгидразоновый и дихлорциклопропановый фрагменты, из этенилциклопропана **1** с использованием метода озонолитического расщепления с применением двукратного избытка гидразидов карбоновых кислот, различающихся строением, наличием и положением функциональных групп: декановой (**4**), циклогексанкарбоновой (**5**), бензойной (**6**), *n*-гидроксидной (**7**) и *o*-гидроксидной (**8**) бензойных, а также изоникотиновой кислот **9** (схема 1).

Стратегия синтеза ацилгидразонов заключалась в низкотемпературном ($-70^\circ C$) окислении двойной связи 1-метил-2,2-дихлор-1-этилциклопропана **1** озоном в метаноле и восстановлении гидразидами **4–9** промежуточно образующегося α -метоксигидропероксида **2** в 1-метил-2,2-дихлорциклопропанкарбальдегид **3**. Альдегид **3** из реакционной смеси не выделяли; его конденсация с гидразидами **4–9**, протекающая при перемешивании

при комнатной температуре, приводит к ацилгидразонам **10–15** с выходами от 63 до 81% (схема 1). Относительно низкие выходы (63–69%) получены в реакциях с аренкарбогидразидами **6–8**, высокие (74–81%) – с гидразидами **4**, **5** и **9**.

В спектрах ЯМР ^{13}C соединений **10–15** присутствуют сигналы, характерные для групп $CH=N$ (дублет в области 145–153 м. д.) и $C=O$ (синглет при 162–176 м. д.). В спектрах ЯМР 1H полученных соединений присутствует синглет протона группы $CH=N$ при 7.0–7.5 м. д., а также уширенный синглет протона группы NH в области 10–12 м. д.

Два атома хлора в соединениях **1**, **10–15** легко детектируются в масс-спектрах по четкому триплету пиков, отстоящих друг от друга на 2 а. е. м.

Предполагаемый механизм протекающих реакций представлен на схеме 1. На первом этапе при окислении озоном соединения **1** в метаноле формируется метоксигидропероксид **2**, который, вступая в окислительно-восстановительную реакцию с гидразидом соответствующей кислоты, окисляет его, вероятно, до нитрена **16** [16], а сам восстанавливается до альдегида **3**. Нуклеофильное присоединение гидразидов **4–9** к альдегиду **3** с последующей дегидратацией приводит к гидразонам **10–15**. Скорость обеих реакций (окислительно-восстановительного взаимодействия с

пероксидом **2** и нуклеофильного присоединения к промежуточному альдегиду **3**) возрастает с увеличением нуклеофильности незамещенного атома азота гидразидов **4–9** в ряду: *o*-гидроксibenзойной (**8**) < *n*-гидроксibenзойной (**7**) < бензойной (**6**) < циклогексанкарбоновой (**5**) < изоникотиновой (**9**) < декановой (**4**) кислот.

Таким образом, однореакторный синтез ацилгидразонов озонолитическим расщеплением доступного 1-метил-2,2-дихлор-1-этиленциклопропана в метаноле и использованием в качестве реагента избытка гидразидов карбоновых кислот может быть предложен для получения потенциально полезных соединений с фрагментом 1-метил-2,2-дихлорциклопропана.

1-Метил-2,2-дихлор-1-этиленциклопропан **1** получали по известной методике [17].

Общая методика синтеза ацилгидразонов 10–15. Через раствор 1.0 г (6.6 ммоль) соединения **1** в 20 мл MeOH при -70°C барботировали озono-кислородную смесь до появления голубого окрашивания. Реакционную смесь продували аргоном, при 0°C добавляли 13.2 ммоль гидразида соответствующей кислоты **4–9**. Полученную смесь перемешивали при комнатной температуре до исчезновения перекисей (контроль – иод-крахмальная проба). Реакционную смесь упаривали, остаток растворяли в CHCl_3 (100 мл), промывали H_2O (до pH 7), сушили Na_2SO_4 и упаривали. Остаток гидразида удаляли при кристаллизации продукта реакции из *трет*-бутилметилового эфира.

N'-[(1-Метил-2,2-дихлорциклопропил)метилен]декангидразид (10**).** При использовании гидразида декановой кислоты **4** (2.45 г) получили 1.70 г (81%) ацилгидразона **10**, т. пл. $119\text{--}120^{\circ}\text{C}$ (CHCl_3), R_f 0.5 (петролейный эфир–*трет*-бутилметиловый эфир, 1:1). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3060 (NH), 1663 ($\text{C}=\text{N}$). Спектр ЯМР ^1H ($\text{CDCl}_3\text{--MeOD}$), δ , м. д.: 0.65 с (3H, CH_3), 1.20 с (3H, CH_3), 1.40–1.60 м (12H, CH_2), 1.65 д (2H, C^3H_2 , J 7.3 Гц), 2.05–2.15 м (2H, CH_2), 2.45–2.55 м (2H, CH_2), 7.10 с (1H, $\text{CH}=\text{N}$), 10.30 уш. с (1H, NH). Спектр ЯМР ^{13}C ($\text{CDCl}_3\text{--MeOD}$), δ_{C} , м. д.: 13.84 (CH_3), 17.67 (CH_3); 22.46, 24.69, 25.40, 29.04, 29.09, 29.16, 29.20, 29.27 (8 CH_2), 31.68 (CH_2), 32.45 (C), 65.39 (CCl_2), 146.11 ($\text{CH}=\text{N}$), 176.79 ($\text{C}=\text{O}$). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 321 (100), 323 (62), 325 (12) [$M + \text{H}$] $^+$, 285 (51)

[$M - \text{Cl}$] $^+$, 319 [$M - \text{H}$] $^-$. Найдено, %: C 56.20; H 8.23; N 9.05. $\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}$. Вычислено, %: C 56.07; H 8.16; N 8.72.

N'-[(1-Метил-2,2-дихлорциклопропил)метилен]циклогексанкарбогидразид (11**).** При использовании гидразида циклогексанкарбоновой кислоты **5** (1.87 г) получили 1.35 г (74%) ацилгидразона **11**, т. пл. $76\text{--}77^{\circ}\text{C}$ (CHCl_3), R_f 0.51 (петролейный эфир–*трет*-бутилметиловый эфир, 1:1). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3062 (NH), 1665 ($\text{C}=\text{N}$). Спектр ЯМР ^1H ($\text{CDCl}_3\text{--MeOD}$), δ , м. д.: 1.20–1.35 м (5H, CH_2), 1.38 с (3H, CH_3), 1.50–1.70 м (5H, CH_2), 1.73 д (1H, C^3H_2 , J 7.4 Гц), 1.75 д (1H, C^3H_2 , J 7.5 Гц), 2.85–2.95 м (1H, CH), 7.00 с (1H, $\text{CH}=\text{N}$), 10.10 уш. с (1H, NH). Спектр ЯМР ^{13}C ($\text{CDCl}_3\text{--MeOD}$), δ_{C} , м. д.: 17.47 (CH_3), 25.27 (2 CH_2), 25.66 (CH_2), 29.03 (2 CH_2), 31.62 (CH_2), 32.40 (C), 43.49 (CH), 65.33 (CCl_2), 145.84 ($\text{CH}=\text{N}$), 173.66 ($\text{C}=\text{O}$). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 277 (100), 279 (74), 281 (16) [$M + \text{H}$] $^+$, 241 (54) [$M - \text{Cl}$] $^+$. Найдено, %: C 52.15; H 6.72; N 10.03. $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}$. Вычислено, %: C 52.00; H 6.55; N 10.11.

N'-[(1-Метил-2,2-дихлорциклопропил)метилен]бензогидразид (12**).** При использовании гидразида бензойной кислоты **6** (1.79) получили 1.16 г (69%) ацилгидразона **12**, т. пл. $99\text{--}100^{\circ}\text{C}$ (CHCl_3), R_f 0.28 (петролейный эфир–*трет*-бутилметиловый эфир, 1:1). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3065 (NH), 1665 ($\text{C}=\text{N}$). Спектр ЯМР ^1H ($\text{CDCl}_3\text{--MeOD}$), δ , м. д.: 1.43 д (2H, CH_2 , J 7.7 Гц), 1.48 с (3H, CH_3), 1.88 д (2H, CH_2 , J 8.0 Гц), 7.30–7.35 м (1H, CH), 7.38–7.45 м (2H, CH), 7.55 с (1H, $\text{CH}=\text{N}$), 7.80 д (2H, CH, J 7.7 Гц), 11.25 уш. с (1H, NH). Спектр ЯМР ^{13}C ($\text{CDCl}_3\text{--MeOD}$), δ_{C} , м. д.: 17.61 (CH_3), 31.83 (CH_2), 32.88 (C), 65.45 (CCl_2), 128.47 (2CH), 128.81 (2CH), 131.94 (CH), 132.58 (C), 151.86 ($\text{CH}=\text{N}$), 165.05 ($\text{C}=\text{O}$). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 271 (10), 273 (60), 275 (12) [$M + \text{H}$] $^+$, 235 (45) [$M - \text{Cl}$] $^+$. Найдено, %: C 53.20; H 4.48; N 10.74. $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}$. Вычислено, %: C 53.11; H 4.46; N 10.33.

N'-[(1-Метил-2,2-дихлорциклопропил)метилен]-4-гидроксibenзогидразид (13**).** При использовании гидразида *n*-гидроксibenзойной кислоты **7** (2.0 г) получили 1.25 г (66%) ацилгидразона **13**, вязкое вещество, R_f 0.65 (петролейный эфир–*трет*-бутилметиловый эфир, 1:1). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1662 ($\text{C}=\text{N}$), 3061 (NH). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 1.48 с (3H, CH_3), 1.88 д

(1H, CH₂, *J* 2.0 Гц), 1.91 д (1H, CH₂, *J* 2.0 Гц), 3.75 уш. с (1H, OH), 6.90 д (2H, CH, *J* 8.7 Гц), 7.75 с (1H, CH=N), 7.85 д (2H, CH, *J* 8.7 Гц), 9.25 уш. с (1H, NH). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ_C, м. д.: 17.67 (CH₃), 31.78 (CH₂), 32.52 (C), 65.45 (CCl₂), 115.36 (2CH), 121.65 (C), 131.82 (2CH), 160.92 (COH), 164.27 (CH=N), 167.50 (C=O). Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 287 [*M* + H]⁺, 285 [*M* – H][–]. Найдено, %: C 50.22; H 4.26; N 9.88. C₁₂H₁₂Cl₂N₂O₂. Вычислено, %: C 50.19; H 4.21; N 9.76.

N'-[(1-Метил-2,2-дихлорциклопропил)метилен]-2-гидроксibenзогидразид (14). При использовании гидразида *o*-гидроксibenзойной кислоты **8** (2.0 г) получили 1.20 г (63%) ацилгидразона **14**, вязкое вещество, *R*_f 0.35 (петролейный эфир–*трет*-бутилметилловый эфир, 1:1). ИК спектр, ν, см^{–1}: 3065 (NH), 1663 (C=N). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м. д.: 1.43 с (3H, CH₃), 1.47 д (1H, CH₂, *J* 8.8 Гц), 1.83 д (1H, CH₂, *J* 7.4 Гц), 3.40 уш. с (1H, OH), 7.30–7.45 м (3H, CH), 7.73 с (1H, CH=N), 7.90 д (1H, CH, *J* 7.6 Гц), 11.45 уш. с (1H, NH). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ_C, м. д.: 17.75 (CH₃), 31.99 (CH₂), 32.73 (C), 65.44 (CCl₂), 113.87 (C), 117.99 (CH), 119.03 (CH), 128.66 (CH), 134.40 (CH), 152.24 (CH=N), 160.86 (COH), 164.89 (C=O). Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 287 [*M* + H]⁺, 285 [*M* – H][–]. Найдено, %: C 50.20; H 4.19; N 9.81. C₁₂H₁₂Cl₂N₂O₂. Вычислено, %: C 50.19; H 4.21; N 9.76.

N'-[(1-Метил-2,2-дихлорциклопропил)метилен]пиридин-4-карбогидразид (15). При использовании изониазида **9** (1.8 г) после колоночной хроматографии на SiO₂ (петролейный эфир–*трет*-бутилметилловый эфир, 5:1→2:1, *трет*-бутилметилловый эфир, CHCl₃) выделили 1.42 г (79%) гидразона **15**, т. пл. 140°C (CHCl₃), *R*_f 0.13 (петролейный эфир–*трет*-бутилметилловый эфир, 1:1). ИК спектр, ν, см^{–1}: 3061 (NH), 1662 (C=N). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃–MeOD), δ, м. д.: 1.45 с (3H, CH₃), 1.50 д (1H, CH₂, *J* 7.7 Гц), 1.85 д (1H, CH₂, *J* 7.4 Гц), 7.51 с (1H, CH=N), 7.75 д (2H, CH, *J* 6.0 Гц), 8.55 д (2H, CH, *J* 6.0 Гц), 11.85 уш. с (1H, NH). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃–MeOD), δ_C, м. д.: 17.49 (CH₃), 31.79 (CH₂), 32.65 (C), 65.31 (CCl₂), 121.81 (2CH), 140.66 (C), 149.53 (2CH), 153.66 (CH=N), 162.53 (C=O). Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 272 (100), 274 (68), 276 (11) [*M* + H]⁺,

270 (13) [*M* – H][–], 236 (65) [*M* – Cl]⁺, 200 (62) [*M* – Cl – HCl]⁺. Найдено, %: C 48.61; H 4.12; N 15.51. C₁₁H₁₁Cl₂N₃O. Вычислено, %: C 48.55; H 4.07; N 15.44.

ИК спектры записывали на приборе IR Prestige-21 Shimadzu в тонком слое. Спектры ЯМР регистрировали на спектрометре Bruker Avance III 500 [рабочие частоты 500.13 МГц (¹H), 125.76 МГц (¹³C)], внутренний стандарт – ТМС. ГЖХ-Анализ выполняли на приборе Chrom-5 [длина колонки 1.2 м, неподвижная фаза – силикон SE-30 (5%) на носителе Chromaton N-AW-DMCS (0.16–0.20 мм), рабочая температура 50–300°C], газ-носитель – гелий. Масс-спектры снимали на хромато-масс-спектрометре LCMS-2010 EV Shimadzu (ввод образца шприцем, элюент – ацетонитрил–вода, 95:5, скорость потока – 0.1 мл/мин) в режиме регистрации положительных и отрицательных ионов при потенциале капилляра 4.5 и –3.5 кВ. Температура интерфейса АРСІ – 250°C, нагревателя – 200°C, испарителя – 230°C. Скорость потока небулизирующего (распыляющего) газа (азот) – 2.5 л/мин. Элементный анализ выполняли на CHNS-анализаторе Euro-3000 (Hekatech). Контроль методом ТСХ проводили на SiO₂ марки Sorbfil (Россия). Для колоночной хроматографии применяли SiO₂ (70–230) марки Lancaster (Великобритания). Производительность озонатора – 40 ммоль О₃/ч.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке Российской академии наук в рамках программы «Фундаментальные основы химии» (тема № 8, «Хемо-, регио- и стереоселективные превращения терпеноидов, стероидов и липидов в направленном синтезе низкомолекулярных биорегуляторов», № госрегистрации АААА-А20-120012090023-8) с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Химия» Уфимского института химии РАН и Регионального центра коллективного пользования «Агидель» Уфимского федерального исследовательского центра РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Анисимова Н.А., Беркова Г.А., Дейко Л.И. // ЖОХ. 2002. Т. 72. Вып. 1. С. 86; *Anisimova N.A., Berkova G.A., Deiko L.I.* // Russ. J. Gen. Chem. 2002. Vol. 72. N 1. P. 86. doi 10.1023/a:1015301513947
2. Казакова А.Н., Спирихин Л.В., Злотский С.С. // ЖОХ. 2013. Т. 83. Вып. 2. С. 294; *Kazakova A.N., Spirikhin L.V., Zlotsky S.S.* // Russ. J. Gen. Chem. 2013. Vol. 83. N 2. P. 348. doi 10.1134/s1070363213020187
3. Талибов Г.М. // ЖОРХ. 2018. Т. 54. Вып. 8. С. 1242; *Talybov G.M.* // Russ. J. Org. Chem. 2018. Vol. 54. N 8. P. 1256. doi 10.1134/S1070428018080225
4. Клеттер Е.А., Козырева Ю.П., Кутуков Д.И., Злотский С.С. // Нефтехимия. 2010. Т. 50. Вып. 1. С. 66; *Kletter E.A., Kozyreva Yu.P., Kutukov D.I., Zlotskii S.S.* // Petrol. Chem. 2010. Vol. 50. N 1. P. 65. doi 10.1134/S0965544110010093
5. Раскильдина Г.З., Султанова Р.М., Злотский С.С. // Изв. Уфимск. научн. центра РАН. 2019. Вып. 3. С. 5.
6. Копсов С.В., Злотский С.С. // ЖПХ. 2008. Т. 81. Вып. 3. С. 490; *Kopsov S.V., Zlotskii S.S.* // Russ. J. App. Chem. 2008. Vol. 81. N 3. P. 475. doi 10.1134/S1070427208030269
7. McNulty J., Babu Dokuburra C., D'Aiuto L., Demers M., McClain L., Piazza P., Williamson K., Zheng W., Nimgaonkar V.L. // Bioorg. Med. Chem. Lett. 2020. doi 10.1016/j.bmcl.2020.127559
8. Verma G., Marella A., Shaquiquzzaman M., Akhtar M., Ali M.R., Alam M.M. // J. Pharm. Bioallied Sci. 2014. Vol. 6. N 2. P. 69. doi 10.4103/0975-7406.129170
9. Khan M.S., Siddiqui S.P., Tarannum N. // Hygeia: J. Drugs Med. 2017. Vol. 9. N 1. P. 61. doi 10.15254/H.J.D.Med.9.2017.165
10. Коган В.А., Луков В.В., Щербаков И.Н. // Коорд. хим. 2010. Т. 36. № 6. С. 403; *Kogan V.A., Lukov V.V., Shcherbakov I.N.* // Russ. J. Coord. Chem. 2010. Vol. 36. N 6. P. 401. doi 10.1134/S1070328410060011
11. Loncle C., Brunel J.M., Vidal N., Dherbomez M., Letourneux Y. // Eur. J. Med. Chem. 2004. Vol. 39. P. 1067. doi 10.1016/j.ejmech.2004.07.005
12. Di Chenna P.H., Ferrara A., Ghini A.A., Burton G. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1. 2002. P. 227. doi 10.1039/b107258g
13. Popiolek L. // Med. Chem. Res. 2017. Vol. 26. P. 287. doi 10.1007/s00044-016-1756-y
14. Mohareb R.M., Fleita D.H., Sakka O.K. // Molecules. 2011. N 16. P. 16. doi 10.3390/molecules16010016
15. Легостаева Ю.В., Гарифуллина Л.Р., Назаров И.С., Кравченко А.А., Ишмуратова Н.М., Ишмуратов Г.Ю. // ХПС. 2017. Вып. 5. С. 758; *Legostaeva Yu.V., Garifullina L.R., Nazarov I.S., Kravchenko A.A., Ishmuratova N.M., Ishmuratov G.Yu.* // Chem. Nat. Compd. 2017. Vol. 53. N 5. P. 891. doi 10.1007/s10600-017-2149-2
16. Мясоедова Ю.В., Гарифуллина Л.Р., Нуриева Э.Р., Ишмуратова Н.М., Ишмуратов Г.Ю. // ХПС. 2020. Вып. 2. С. 227; *Myasoedova Yu.V., Garifullina L.R., Nurieva E.R., Ishmuratova N.M., Ishmuratov G.Yu.* // Chem. Nat. Compd. 2020. Vol. 56. N 2. P. 259. doi 10.1007/s10600-020-03002-5
17. Раскильдина Г.З., Борисова Ю.Г., Яныбин В.М., Злотский С.С. // Нефтехимия. 2017. Т. 57. Вып. 2. С. 220; *Raskil'dina G.Z., Borisova Yu.G., Yanybin V.M., Zlotskii S.S.* // Petrol. Chem. 2017. Vol. 57. N 3. P. 278. doi 10.7868/S0028242117020149

One-Pot Ozonolytic Synthesis of Acylhydrazones from 1,1-Dichloro-2-ethenyl-2-methylcyclopropane

Yu. V. Myasoedova^{a,*}, L. R. Garifullina^a, G. Z. Raskil'dina^b,
S. S. Zlotskii^b, and G. Yu. Ishmuratov^a

^a Ufa Institute of Chemistry, Ufa Research Center of the Russian Academy of Sciences, Ufa, 450054 Russia

^b Ufa State Petroleum Technological University, Ufa, 450062 Russia

*e-mail: legostaevayuv@yandex.ru

Received October 26, 2020; revised November 9, 2020; accepted November 17, 2020

A one-pot ozonolytic synthesis of acylhydrazones from 1,1-dichloro-2-ethenyl-2-methylcyclopropane was proposed based on ozonolytic cleavage of the substrate in methanol and the treatment of intermediate peroxides with a two-fold excess of hydrazides of capric, cyclohexanoic, isonicotinic, benzoic, *para*- and *ortho*-hydroxybenzoic acids.

Keywords: 1,1-dichloro-2-ethenyl-2-methylcyclopropane, ozonolysis, reduction, carboxylic acid hydrazides, acylhydrazones

УДК 541.49;546.74

СИНТЕЗ И СТРУКТУРА КОМПЛЕКСА НИКЕЛЯ(II) С МЕТИЛЗАМЕЩЕННЫМ (N₂O₂)-ТЕТРАДЕНТАТНЫМ ОСНОВАНИЕМ ШИФФА

© 2021 г. Ю. С. Данилова^а, В. А. Быков^а, Д. В. Спиридонова^б, М. В. Новожилова^а,
Ю. А. Положенцева^а, М. П. Карушев^а, А. М. Тимонов^{а,*}

^а Физико-технический институт имени А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
Политехническая ул. 26, Санкт-Петербург, 194021 Россия

^б Санкт-Петербургский государственный университет Санкт-Петербург, 199034, Россия
*e-mail: antimonov@yahoo.com

Поступило в Редакцию 11 февраля 2021 г.

После доработки 11 февраля 2021 г.

Принято к печати 25 февраля 2021 г.

С помощью метода рентгеноструктурного анализа установлена кристаллическая структура комплекса N,N'-(2,3-диметилбутан-2,3-диил)бис(3-метилсалицилидениминато)никель(II). Приведены характеристики комплекса, полученные с использованием методов электронной и ИК спектроскопии, ЯМР ¹H, вольтамперометрии.

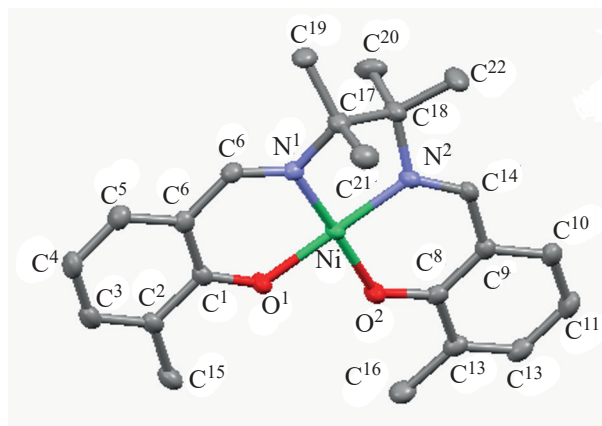
Ключевые слова: основания Шиффа саленового типа, комплексы никеля(II), электронодонорные заместители

DOI: 10.31857/S00444460X21040223

Комплексные соединения никеля(II) с (N₂O₂)-тетраденатными основаниями Шиффа активно исследуются с целью получения новых функциональных материалов для источников тока [1], катализаторов [2], материалов с управляемыми магнитными свойствами [3]. С целью регулирования свойств комплексов, таких как область потенциалов электрохимической активности, дипольный момент, распределение электронной плотности по структуре молекулы, в лигандное окружение вводят электронодонорные и электроноакцепторные заместители [4].

Нами исследован комплекс N,N'-(2,3-диметилбутан-2,3-диил)бис(3-метилсалицилидениминато)никель(II) с шестью метильными заместителями (4 в составе диаминового моста и 2 – в положениях 3 и 3' ароматических колец лиганда) (см. рисунок), методом рентгеноструктурного ана-

лиза установлена его кристаллическая структура, определены спектроскопические и электрохимические характеристики.



Общий вид молекулы комплекса [Ni(3-CH₃SaltmEn)]
(без молекулы ДМСО).

Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структуры комплекса $[\text{Ni}(\text{3-CH}_3\text{SaltmEn})]\cdot\text{DMSO}$

Параметр	Значение
Эмпирическая формула	$\text{C}_{24}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{NiO}_3\text{S}$
M	487.28
Температура, К	100(2)
Сингония	Ромбическая
Пространственная группа	$P2_12_12_1$
a , Å	10.6359 (1)
b , Å	10.7411 (2)
c , Å	20.5091 (3)
V , Å ³	2342.99(6)
Z	4
$d_{\text{выч}}$, г/см ³	1.381
μ , мм ⁻¹	2.248
$F(000)$	1032.0
Размер кристалла, мм	$0.1 \times 0.08 \times 0.06$
Излучение, Å	CuK_α (1.54184)
Интервалы углов, град	$8.622\text{--}139.846$
Интервалы индексов отражений	$-12 \leq h \leq 12, -12 \leq k \leq 13, -24 \leq l \leq 24$
Всего отражений	17975
Независимых отражений	4336
	$R_{\text{int}} 0.0368, R_\sigma 0.0307$
GOOF по F^2	1.043
R -Факторы [$I \geq 2\sigma(I)$]	$R_1 0.0254, wR_2 0.0659$
R -Факторы (все отражения)	$R_1 0.0261, wR_2 0.0662$
Остаточная электронная плотность max/min, е/Å ³	$0.26\text{--}0.19$

Комплекс $\text{N,N}'\text{-(2,3-диметилбутан-2,3-диил)-бис(3-метилсалицилидениминато)никель(II)}$ получали взаимодействием 2- $\{(\text{E})\text{-(3-амино-2,3-диметилбутан-2-ил)имино}\}$ метил-6-метилфенола с ацетатом никеля(II) в этаноле. Пригодные для исследования методом рентгеноструктурного анализа образцы комплекса получены кристаллизацией из насыщенного раствора в диметилсульфоксиде при медленном испарении растворителя в вакууме при 60°C до появления пленки на поверхности раствора. После выдерживания раствора в течение 24 ч в холодильнике (–4°C) наблюдалось образование игольчатых оранжево-коричневых кристаллов. По данным РСА (см. таблицу), в исследованных кристаллах металлокомплекс $[\text{Ni}(\text{3-CH}_3\text{SaltmEn})]$ существует в виде кристаллосольвата с ДМСО в соотношении 1:1.

На рисунке показана молекулярная структура комплекса $[\text{Ni}(\text{3-CH}_3\text{SaltmEn})]$. Атом Ni в комплексе связан с двумя фенолятными атомами кислорода и двумя иминными атомами азота, находящимися

в вершинах искаженного квадрата. Степень искажения можно оценить по величинам торсионных углов $\text{NiO}^1\text{C}^1\text{C}^6$ [1.0(3)°] и $\text{NiN}^2\text{C}^{14}\text{C}^9$ [2.7(3)°], а также валентных углов O^1NiN^2 [177.93(8)°] и N^1NiO^2 [178.03(8)°]. Введение метильных групп в ароматические кольца лиганда не увеличивает степень искажения плоскоквадратного координационного окружения атома никеля, так как в комплексе $[\text{Ni}(\text{SaltmEn})]$ без метильных групп в ароматических кольцах аналогичные валентные углы равны 176.46(17) и 174.3(2)° [5]. Длины связей Ni–N и Ni–O в комплексах $[\text{Ni}(\text{3-CH}_3\text{SaltmEn})]$ и $[\text{Ni}(\text{SaltmEn})]$ практически одинаковы (примерно 1.84 Å).

Молекулы исследуемого комплекса $[\text{Ni}(\text{3-CH}_3\text{SaltmEn})]$ не образуют между собой димеров или более сложных ассоциатов. В то же время, нами установлено, что молекулы комплекса $[\text{Ni}(\text{3-CH}_3\text{SaltmEn})]$ существуют в кристаллическом состоянии в виде димеров *face-to-face* со связью Ni–Ni 3.428 Å. Следовательно, возможность или

невозможность образования стековых межмолекулярных ассоциатов определяется не наличием метильных групп в положениях 3 и 3' ароматических колец лиганда, а присутствием объемных заместителей в иминном мосте.

Спектральные характеристики полученного комплекса подтверждают его строение.

На вольтамперограмме раствора комплекса $[\text{Ni}(\text{3-CH}_3\text{Saltmen})]$ присутствуют два анодных пика (E_1 0.95, E_2 1.20 В относительно хлоридсеребряного электрода). Введение электронодонорных метильных групп в положения 3 и 3' ароматических колец лиганда смещает указанные потенциалы пиков окисления по сравнению с комплексом $[\text{Ni}(\text{Saltmen})]$ в отрицательную область.

Полученные характеристики комплекса $[\text{Ni}(\text{3-CH}_3\text{Saltmen})]$ имеют важное значение в исследованиях, направленных на создание новых функциональных материалов на основе комплексов Ni с основаниями Шиффа.

2-{(E)-[(3-Амино-2,3-диметилбутан-2-ил)-имино]метил}-6-метилфенол. Исходный 2,3-диметилбутан-2,3-диамин получали восстановлением 2,3-диметил-2,3-динитробутана водородом в момент выделения [9]. Для синтеза иминофенола к насыщенному этанольному раствору 3-метилсалицилового альдегида (Aldrich, 98%) добавляли насыщенный раствор полученного диамина, соблюдая стехиометрическое отношение реагентов. Осадок отфильтровывали в вакууме, промывали этанолом, перекристаллизовали из этанола и сушили на воздухе. Выход до 70%. Характеристики соответствуют приведенным в работе [10].

N,N'-(2,3-Диметилбутан-2,3-диил)бис(3-метилсалицилидениминато)никель(II) $[\text{Ni}(\text{3-CH}_3\text{Saltmen})]$. К насыщенному этанольному раствору соли $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich, 98%) постепенно добавляли горячий насыщенный раствор 2-{(E)-[(3-амино-2,3-диметилбутан-2-ил)-имино]метил}-6-метилфенола в этаноле при постоянном перемешивании (стехиометрическое соотношение реагентов). Смесь кипятили 30 мин до уменьшения общего объема примерно в 2 раза. Образующийся при охлаждении смеси до комнатной температуры осадок промывали холодным этанолом, отфильтровывали и перекристаллизовывали из ацетонитрила. Выход 60%. ИК

спектр, ν , см^{-1} : 2883 и 2975 (C–H), 3021 ($\text{C}_{\text{AR}}\text{--H}$), 1607 (C=N, в азометиновой группе с координированным азотом к атому Ni [6]), 1149 (C–O [7]), 500–650 см^{-1} (Ni–O, Ni–N [8]). Электронный спектр поглощения (CH_3CN), λ_{max} , нм, (ϵ , $\text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$): 342 (9100) (ВЛ), 410 (7237) (ПЗМЛ), 444 (3664) (ВЛ/ПЗМЛ). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , 297 К), δ , м. д.: 1.4 м (12H, CH_3), 2.23–2.26 м (6H, CH_3), 6.43–7.05 м (6H_{Ar}), 7.5 м (2H, =CH). Найдено, %: C 63.86; H 6.41; N 6.85. $\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{NiO}_2$. Вычислено, %: C 64.55; H 6.36; N 6.84.

Электронные спектры поглощения записывали на спектрофотометре СФ-2000 (ОКБ Спектр). ИК спектры получали на приборе Hyperion Series 2000 FTIR (KBr). Для регистрации спектров ЯМР использовали спектрометр Jeol 400 MHz (Япония). Элементный анализ проводили на установке Hewlett Packard 185B CHN Analyzer (США).

Рентгеноструктурный анализ проводили при 100 К на дифрактометре XtaLAB Synergy, оснащенном CCD детектором HyPix-6000HE, излучение CuK_α (λ 1.54184 Å). Структура решена с помощью программного комплекса ShelXT [11] и уточнена с помощью программ комплекса ShelXL [12], включенных в интерфейс OLEX2 [13]. Кристаллографические данные депонированы в Кембриджской базе рентгеноструктурных данных (CCDC 2057803).

Электрохимические измерения проводили на модульном потенциостате Bio-Logic (Science Instruments, Франция) в трехэлектродной ячейке при скорости развертки потенциала 0.05 В/с. В качестве рабочего использовали стеклоуглеродный электрод MF-2012 (BAS, США) с площадью рабочей поверхности 0.07 см^2 , электрод сравнения – неводный электрод MF-2062 (BAS, США). Потенциал электрода относительно стандартного водного электрода $\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{KCl}_{\text{нас}}$ 300 мВ. Все потенциалы, приведены относительно хлоридсеребряного электрода сравнения, заполненного ацетонитрильным раствором с 0.1 моль/л Et_4NBF_4 и 0.005 моль/л AgNO_3 .

БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследования проведены с использованием оборудования ресурсного центра «Рентгенодифракционные методы исследования» Научного парка Санкт-Петербургского государственного университета.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhang J., Xu L., Wongb W.-Y. // *Coord. Chem. Rev.* 2018. Vol. 355. P. 180. doi 10.1016/j.ccr.2017.08.007
2. Shaw S., White J.D. // *Chem. Rev.* 2019. Vol. 119. P. 9381. doi 10.1021/acs.chemrev.9b00074.
3. Mukherjee T., Pessoa J.C., Kumar A., Sarkar A.R. // *Dalton Trans.* 2013. Vol. 42. P. 2594. doi 10.1039/C2DT31575K
4. Дмитриева Е.А., Чепурная И.А., Карусев М.П., Тимонов А.М. // *Электрохимия*. 2019. Т. 55. С. 1285; Dmitrieva E.A., Chepurnaya I.A., Karushev M.P., Timonov A.M. // *Russ. J. Electrochem.* 2019. Vol. 55. P. 1039. doi 10.1134/S1023193519110041
5. Santos I.C., Vilas-Boas M., Piedade M.F.M., Freire C., Duarte M.T., de Castro B. // *Polyhedron*. 2000. Vol. 19. P. 655. doi 10.1016/S0277-5387(00)00300-4
6. Mukherjee P., Drew M. G.B., Ghosh A. // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2008. Vol. 21. P. 3372. doi 10.1002/ejic.200800186
7. Chakraborty J., Samanta B., Pilet G., Mitra S. // *Struct. Chem.* 2006. Vol. 17. P. 585. doi 10.1007/s11224-006-9076-3
8. Sheng G.-H., Cheng X.-S., Wang X., Huang D., You Z.-L., Zhu H.-L. // *Synth. React. Inorg. Metal-Organ. Nano-Metal Chem.* 2014. Vol. 44. P. 864. doi 10.1080/15533174.2013.791850
9. Sayre R. // *J. Am. Chem. Soc.* 1955. Vol. 77. P. 6689. doi 10.1021/ja01629a112
10. Chen D., Martell A.E. // *Inorg. Chem.* 1987. Vol. 26. P. 1026. doi 10.1021/ic00254a013
11. Sheldrick G.M. // *Acta Crystallogr. (A)*. 2015. Vol. 71. P. 3. doi 10.1107/S2053273314026370
12. Sheldrick G.M. // *Acta Crystallogr. (C)*. 2015. Vol. 71. P. 3. doi 10.1107/S2053229614024218
13. 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

Synthesis and Structure of Nickel(II) Complex with Methyl-Substituted N₂O₂ Tetradentate Schiff Base

Yu. S. Danilova^a, V. A. Bykov^a, D. V. Spiridonova^b, M. V. Novozhilova^a,
Yu. A. Polozhentseva^a, M. P. Karushev^a, and A. M. Timonov^{a,*}

^a Ioffe Physical-Technical Institute of the Russian Academy of Sciences (Ioffe Institute), St. Petersburg, 194021 Russia

^b St. Petersburg State University. St. Petersburg, 190034 Russia

*e-mail: amtimonov@yahoo.com

Received February 11, 2021; revised February 11, 2021; accepted February 25, 2021

The crystal structure of *N,N'*-2,3-dimethylbutane-2,3-diylbis(3-methylsalicylideneimine)nickel(II) complex [Ni(3-CH₃SaltnEn)] was determined by means of single crystal X-ray diffraction data. The main characteristics of the complex obtained by ¹H NMR, UV-VIS and IR spectroscopy, voltammetry are presented.

Keywords: N₂O₂ type Schiff bases, nickel(II) complexes, electron donor substituents

УДК 547.241

СИНТЕЗ 2,3,5,6-ТЕТРАКИС(ДИФЕНИЛФОСФИНИЛ)- ПИРИДИНА – N,O-ДОНОРНОГО ЛИГАНДА НОВОГО ТИПА С НЕОБЫЧНЫМИ КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИМИ СВОЙСТВАМИ

О. И. Артюшин, А. В. Вологжанина, В. К. Брель*

*Институт элементоорганических соединений имени А. Н. Несмеянова Российской академии наук,
ул. Вавилова 28, Москва, 119991 Россия*

**e-mail: v_brel@mail.ru*

Поступило в Редакцию 23 октября 2020 г.

После доработки 1 ноября 2020 г.

Принято к печати 11 ноября 2020 г.

Разработан простой и эффективный метод синтеза нового N,O-донорного лиганда – 1,2,4,5-тетра(дифенилфосфинил)пиридина, и изучены его комплексообразующие свойства с нитратом уранила. Строение комплекса установлено методом рентгеноструктурного анализа.

Ключевые слова: синтез лигандов, комплексообразование, N,O-донорные лиганды, рентгеноструктурный анализ

DOI: 10.31857/S0044460X21040235

N,O-Донорные лиганды, основу которых составляют N-содержащие гетероциклические соединения (пиридины, триазины, триазолы, тетразолы и т. д.) с привитыми к ним карбонильными и, особенно, фосфорильными группами, в настоящее время широко применяются для разделения актинидов и лантанидов при переработке отработанного ядерного топлива [1]. Особый интерес среди них на сегодняшний момент представляют 2,6-бис(дифенилфосфинил)пиридин и его ближайшие аналоги, которые проявили уникально высокую Am/Cm селективность [2]. Вместе с тем, синтез подобных соединений весьма непрост и предполагает использование палладий-катализируемого кросс-сочетания [3].

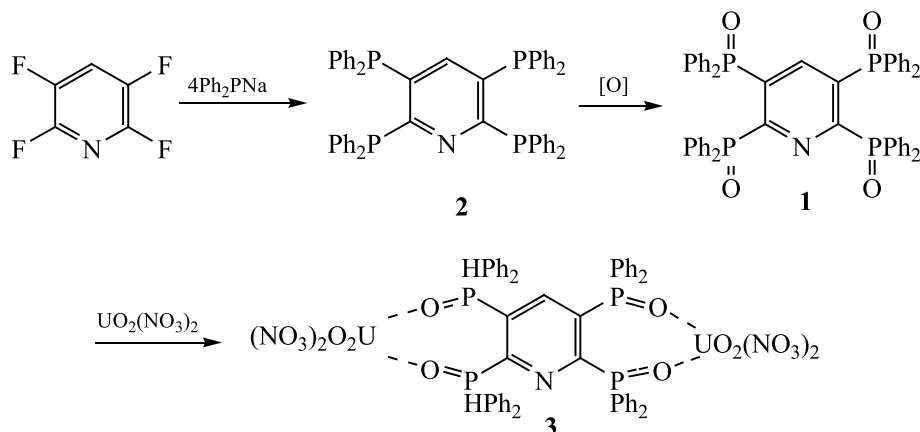
Ранее нами был разработан простой и эффективный метод синтеза 1,2,4,5-тетракис(дифенилфосфинил)бензола, проявившего высокую экстракционную способность при извлечении актиноидов

и лантаноидов из азотнокислых растворов [4]. В настоящей работе нами синтезирован новый представитель N,O-донорных лигандов – 2,3,5,6-тетракис(дифенилфосфинил)пиридин **1**, и показано, что при комплексообразовании с уранилнитратом он ведет себя необычным образом, давая комплекс **3** островного димерного строения (схема 1).

Синтез соединения **1** осуществлен разработанным нами методом, исходя из 2,3,5,6-тетрафторпиридина, при этом в качестве промежуточного продукта был получен 2,3,5,6-тетракис(дифенилфосфино)пиридин **2**, представляющий самостоятельный интерес.

Для подтверждения состава и определения строения комплекса **3** медленной кристаллизацией из смеси CHCl_3 –MeCN были получены монокристаллы, пригодные для рентгеноструктурного анализа (см. рисунок). Кристаллы, полученные на границе двух фаз, содержат комплекс состава

Схема 1.

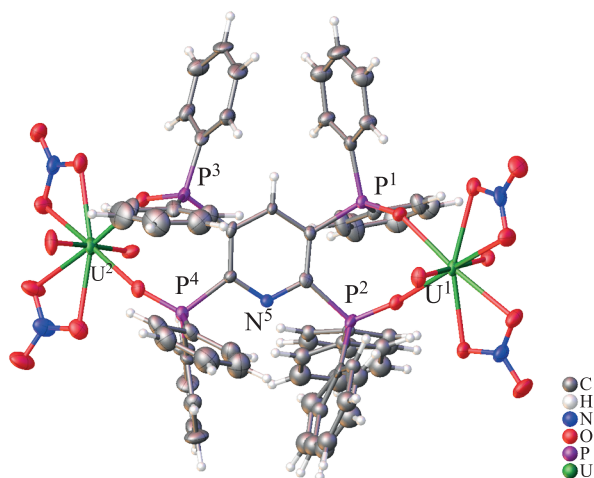


$[(UO_2)_2(tpp)(NO_3)_4]$ и молекулы обоих растворителей. Молекула *tpp* является тетрадентатным мостиково-хелатным лигандом между двумя катионами уранила, при этом в образовании координационных связей участвуют все атомы кислорода, но не атом азота. Нитрат-анионы являются бидентатно-хелатными лигандами по отношению к катиону, так что атомы урана(VI) имеют координационное число 8, а координационный полиэдр $U^{VI}O_8$ имеет форму гексагональной бипирамиды, в аксиальных положениях которой находятся атомы кислорода катиона UO_2^{2+} . Катионы уранила равноплечны [$r(U=O)$ 1.749(6)–1.773(6) Å], линейны [угол $O=U=O$ составляет 177.9(3)–179.7(3)°] и примерно параллельны друг другу [угол между ними составляет

13.4(2)°]. Комплекс имеет островное димерное строение. Соседние фосфорильные группы расположены по одну сторону относительно плоскости пиридинского фрагмента, а противолежащие – по разные стороны. Экваториальные плоскости координационных полиэдров расположены под углами 49(1) и 50(2)° к плоскости, образованной четырьмя атомами фосфора и пиридином. Можно предположить, что конформация комплекса стабилизирована контактами $C-H \cdots \pi$ и $\pi \cdots \pi$ с участием фенильных колец, при этом электронная пара атома азота пиридина экранирована фенильными кольцами, что затрудняет возможность ее участия в растворах в образовании водородных связей.

2,3,5,6-Тетрафторпиридин, дифенилфосфин, гексагидрат нитрата уранила – коммерческие продукты. ТГФ абсолютировали кипячением с бензофенилкетилнатрием, все реакции проводили в атмосфере сухого аргона.

2,3,5,6-Тетракис(дифенилфосфино)пиридин (2). К раствору 3.06 г (16.4 ммоль) дифенилфосфина в 50 мл ТГФ добавляли 0.378 г (16.4 ммоль) натрия, раскатанного в фольгу, и перемешивали 4 ч до полного его растворения. К полученному раствору при охлаждении до $-20^\circ C$ прибавляли по каплям 0.495 г (3.28 ммоль, 80% от теории) 2,3,5,6-тетрафторпиридина. Полученную смесь перемешивали при этой температуре 1 ч, затем 4 ч при $20^\circ C$ и 3 ч при $60^\circ C$. После охлаждения до $20^\circ C$ прибавляли последовательно 3 мл метанола и 50 мл воды, затем растворители отгоняли в вакууме до половины первоначального объема. Желтый осадок отфильтровывали и промывали водой



Общий вид молекулы комплекса $[(UO_2)_2(tpp)(NO_3)_4]$ в кристалле (CCDC 2039621).

(2×50 мл), сушили в вакууме и перекристаллизовывали из смеси этанол–хлороформ (1:1). Выход 2.2 г (82%), т. пл. 235–236°C, желтоватые кристаллы. ИК спектр, ν , см^{-1} : 510 ср, 592 ср, 693 с, 742 с, 1354 ср, 1435 ср, 1480 ср, 1584 сл. Спектр ЯМР $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ (CDCl_3), δ , м. д.: 6.83 с (1H, C^4H), 6.96 д и 6.97 д (2×8H, $o\text{-CH}_{\text{Ph}}$, $^3J_{\text{HH}}$ 7.8 Гц), 7.06 т и 7.10 т (2×8H, $m\text{-CH}_{\text{Ph}}$, $^3J_{\text{HH}}$ 7.8 Гц), 7.20 т (8H, $n\text{-CH}_{\text{Ph}}$, $^3J_{\text{HH}}$ 7.8 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ_{C} , м. д.: 127.60 д и 128.33 д ($m\text{-CH}_{\text{Ph}}$, $^3J_{\text{PC}}$ 7.4 Гц), 128.07 и 128.57 ($n\text{-CH}_{\text{Ph}}$), 133.70 д и 134.40 д ($o\text{-CH}_{\text{Ph}}$, $^2J_{\text{PC}}$ 20.0 Гц), 135.35 д и 135.40 д ($unco\text{-C}_{\text{Ph}}$, $^1J_{\text{PC}}$ 11.3 Гц), 135.93 д и 135.98 д ($unco\text{-C}_{\text{Ph}}$, $^1J_{\text{PC}}$ 8.0 Гц), 140.69 д. д (C^3 , $^1J_{\text{PC}}$ 38.2, $^2J_{\text{PC}}$ 18.6 Гц), 144.48 т (C^4H , $^2J_{\text{PC}}$ 6.9 Гц), 166.66 д. д (C^2 , $^1J_{\text{PC}}$ 31.0, $^2J_{\text{PC}}$ 10.5 Гц). Спектр ЯМР ^{31}P (CDCl_3), δ_{P} , м. д.: –16.90 д и –11.40 д ($^3J_{\text{PP}}$ 136.0 Гц). Масс-спектр (ESI-HRMS), m/z : 816.2268 [$\text{C}_{53}\text{H}_{41}\text{NP}_4 + 3\text{H}$] $^+$ (вычислено: 816.2262).

2,3,5,6-Тетракис(дифенилфосфинил)пиридин (1). К раствору 1.16 г (1.42 ммоль) фосфина **2** в 20 мл хлороформа при интенсивном перемешивании прибавляли по каплям 1 мл 30%-ной H_2O_2 (8.82 ммоль). Смесь перемешивали при комнатной температуре 2 ч, затем прибавляли 20 мл воды. Органический слой отделяли и упаривали досуха в вакууме. Остаток выдерживали в вакууме 0.1 мм рт. ст. при 80°C до постоянной массы. Выход 1.25 г (100%), т. пл. 305–306°C, бесцветные кристаллы. ИК спектр, ν , см^{-1} : 533 ср, 562 с, 599 ср, 694 ср, 723 ср, 1119 ср, 1206 ср ($\text{P}=\text{O}$), 1438 ср. Спектр ЯМР $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ (CDCl_3), δ , м. д.: 7.21 т и 7.23 т (2×8H, $m\text{-CH}_{\text{Ph}}$, $^3J_{\text{HH}}$ 7.8 Гц), 7.38 т и 7.47 т (2×4H, $n\text{-CH}_{\text{Ph}}$, $^3J_{\text{HH}}$ 7.8 Гц), 7.10 д и 7.53 д (2×8H, $o\text{-CH}_{\text{Ph}}$, $^3J_{\text{HH}}$ 7.8 Гц), 8.39 с (1H, C^4H). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ_{C} , м. д.: 127.98 д и 128.12 д ($m\text{-CH}_{\text{Ph}}$, $^3J_{\text{PC}}$ 6.4 Гц), 130.90 д ($unco\text{-C}_{\text{Ph}}$, $^1J_{\text{PC}}$ 104.0 Гц), 131.42–131.64 м ($o,n\text{-CH}_{\text{Ph}}$), 131.80 д ($o\text{-CH}_{\text{Ph}}$, $^2J_{\text{PC}}$ 11.0 Гц), 131.68 д ($unco\text{-C}_{\text{Ph}}$, $^1J_{\text{PC}}$ 110.0 Гц), 136.20 д. д. д (C^3 , $^1J_{\text{PC}}$ 59.0, $^2J_{\text{PC}}$ 14.0, $^4J_{\text{PC}}$ 3.0 Гц), 149.30 т. т (C^4H , $^2J_{\text{PC}}$ = $^3J_{\text{PC}}$ = 6.5 Гц), 161.66 д. д. д (C^2 , $^1J_{\text{PC}}$ 82.0, $^2J_{\text{PC}}$ 10.5, $^4J_{\text{PC}}$ 6.2 Гц). Спектр ЯМР ^{31}P (CDCl_3), δ_{P} , м. д.: 27.30 д и 24.46 д ($^3J_{\text{PP}}$ 4.4 Гц). Масс-спектр (ESI-HRMS), m/z : 880.2056 [$\text{C}_{53}\text{H}_{41}\text{NO}_4\text{P}_4$] $^+$ (вычислено: 880.2058).

Комплекс 2,3,5,6-тетракис(дифенилфосфинил)пиридина с нитратом уранила (3). В пробирку диаметром 2 см и высотой 10 см последо-

вательно осторожно помещали растворы 0.1 г (0.11 ммоль) фосфиноксида **1** в 3 мл хлороформа и 0.114 г (0.23 ммоль) гексагидрата уранилнитрата в 3 мл ацетонитрила и оставляли на 4 сут при 20°C. Образовавшиеся кристаллы отфильтровывали, промывали гексаном и сушили в вакууме. Выход 0.189 г (100%), т. разл. 440°C, желто-зеленые кристаллы. ИК спектр, ν , см^{-1} : 939 ср (UO_2), 1029 ср, 1282 ср, 1491 ср, 1520 ср (NO_3), 1172 ср ($\text{P}=\text{O}$). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 7.14 уш. с (8H, $n\text{-CH}_{\text{Ph}}$), 7.36 уш. с и 7.43 уш. с (2×8H, $o\text{-CH}_{\text{Ph}}$), 7.50–7.80 м (16H, $m\text{-CH}_{\text{Ph}}$), 8.24 уш. с (1H, C^4H). Спектр ЯМР ^{31}P (CDCl_3), δ_{P} , м. д.: 42.97 уш. с и 44.23 уш. с (2×2P). Найдено, %: С 36.74; Н 2.57; N 4.03. $\text{C}_{53}\text{H}_{41}\text{N}_5\text{O}_{20}\text{P}_4\text{U}_2 \cdot \text{CHCl}_3 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$. Вычислено, %: С 36.79; Н 2.48; N 4.59.

ИК спектры записывали в таблетках KBr на спектрометре FT IR Bruker Tensor 37 с разрешением 2 см^{-1} в диапазоне 4000–400 см^{-1} . Спектры ЯМР ^1H и ^{31}P регистрировали на спектрометре Bruker AV-400 (400.13 и 161.97 МГц соответственно) в растворах CDCl_3 и ДМФА- d_7 . Спектры ЯМР ^{13}C регистрировали на приборе Bruker AV-600 (150.925 МГц) в тех же растворителях в режиме JMODECHO. В качестве внутренних стандартов использовали остаточные сигналы растворителей, для спектров ЯМР ^{31}P в качестве внешнего стандарта использовали 85%-ный раствор фосфорной кислоты.

Рентгеноструктурный анализ соединения $3 \cdot \text{CHCl}_3 \cdot \text{MeCN}$ выполнен на дифрактометре Bruker Apex 2 с CCD-детектором с использованием MoK_α -излучения. При 120.0(2) К структура состава $\text{C}_{55.5}\text{H}_{44}\text{Cl}_{4.5}\text{N}_{5.5}\text{O}_{20}\text{P}_4\text{U}_2$ (M 1867.42) моноклинная, пространственная группа $P2_1/c$, a 15.8382(12), b 23.5747(17), c 19.4048(14) Å, β 110.601(1)°, V 6782.1(9) Å³, Z 4, $d_{\text{выч}}$ 1.829 г/см³. Поглощение учтено эмпирически. Структура расшифрована с помощью программы SHELXT [5] и уточнена полноматричным МНК по F^2 в анизотропном приближении для всех неводородных атомов с использованием программ SHELXL [5] и OLEX2 [6]. Атомы водорода найдены геометрически и уточнены в модели *наездника*. Параметры уточнения: R_1 0.0727 (по 12540 наблюдаемым отражениям) и wR_2 0.1580 (по 20702 независимым отражениям [R_{int} 0.1217]), GOF 1.098. Результаты

РСА зарегистрированы в Кембриджском центре структурных данных (CCDC 2039621).

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 20-13-00329). Регистрация спектров ЯМР выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации с использованием научного оборудования Центра исследования строения молекул Института элементоорганических соединений РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bhattacharyya A., Ansari S.A., Matveev P.I., Zakirova G.G., Borisova N.E., Petrov V.G., Sumyanova T., Verma P.K., Kalmykov S.N., Mohapatra P.K.* // Dalton Trans. 2019. Vol. 48. P. 16279. doi 10.1039/c9dt033422f
2. *Matveev P.I., Borisova N.E., Andreadi N.G., Zakirova G.G., Petrov V.G., Belova E.V., Kalmykov S.N., Myasoedov B.F.* // Dalton Trans. 2019. Vol. 48. P. 2554. doi 10.1039/c8dt04729d
3. *Zakirova G.G., Mladentsev D. Yu., Borisova N.E.* // Tetrahedron Lett. 2017. Vol. 58. P. 3415. doi 10.1016/j.tetlet.2017/07/055
4. *Turanov A.N., Karandashev V.K., Artyushin O.I., Brel V.K.* // Solvent Extr. Ion Exch. 2020. Vol. 38. N 2. P. 166. doi 10.1080/07366299.2019.1708001
5. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr. (C). 2015. Vol. 71. P. 3. doi 10.1107/S2053229614026540
6. *Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J., Howard J.A.K., Puschmann H.* // J. Appl. Cryst. 2009. Vol. 42. Pt 2. P. 339. doi 10.1107/S0021889808042726

Synthesis of 2,3,5,6-Tetra(diphenylphosphinyl)pyridine – *N,O*-Donor Ligand of a New Type with Unusual Complexing Properties

O. I. Artyushin, A. V. Vologzhanina, and V. K. Brel*

Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences, Moscow, 119991 Russia

**e-mail: v_brel@mail.ru*

Received October 23, 2020; revised November 1, 2020; accepted November 11, 2020

A simple and effective method was proposed for the synthesis of a new *N,O*-donor ligand – 1,2,4,5-tetrakis(diphenylphosphinyl)pyridine, and its complexing properties with uranyl nitrate were studied. Structure of the complex was established using single crystal X-ray diffraction analysis.

Keywords: ligand synthesis, complexation, *N,O*-donor ligands, X-ray diffraction analysis