

Том 93, Номер 4

ISSN 0044-460X
Апрель 2023



ЖУРНАЛ ОБЩЕЙ ХИМИИ

www.sciencejournals.ru



СОДЕРЖАНИЕ

Том 93, номер 4, 2023

Синтез, антихолинэстеразная и антирадикальная активность 2,3,5-тризамещенных 4(Н)-имидазол-4-онов, аналогов хромофора зеленого флуоресцентного белка <i>В. О. Топузян, С. Р. Тосунян, А. Т. Макичян, Э. А. Акопян, Л. Х. Галстян, А. А. Оганесян</i>	495
Синтез тетразинильных бирадикалов, содержащих <i>n</i> -фениленовый фрагмент <i>С. Г. Кострюков, А. А. Буртасов, А. В. Долганов, А. Ш. Козлов, И. А. Конушкин, Н. А. Малов, А. Д. Краснов, А. Ю. Асфандеев</i>	507
Синтез диэтил-6-амино-1,4-диарил- 2-оксо-1,2,3,4-тетрагидропиридин-3,5-дикарбоксилатов на основе реакции арилметилиденциануксусных эфиров с N-ариламиноэфирами малоновой кислоты <i>К. А. Авагян, М. С. Саргсян, А. Э. Бадасян, А. А. Саргсян, А. Г. Манукян, Г. А. Паносян, А. Г. Айвазян, А. Х. Хачатрян</i>	516
Синтез и исследование воздействия замещенных пиридо[2,3- <i>d</i>]пиримидин-2,4-дионов на метилирование опухолевой ДНК в условиях <i>in vitro</i> <i>А. У. Исаханян, Н. З. Акопян, З. А. Овасян, Л. Э. Нерсисян, А. С. Агаронян, И. С. Даниелян, Г. А. Паносян, А. А. Арутюнян</i>	525
Селективное окисление метиленовой группы 4-этил-3-метилциннолина оксидом хрома на подложке оксида алюминия <i>С. Ю. Чикунев, Е. А. Балакина, И. В. Кулаков</i>	531
Масс-спектрометрическое исследование замещенных (β-гидрокси-, β-ацетокси)сульфидов и -сульфонов 1,3-диоксепанового ряда при электронной ионизации <i>Л. Р. Шамсутдинова, Р. З. Мусин, Р. С. Павельев, И. Х. Ризванов, М. Н. Димухаметов</i>	539
Гидрогермирование аллилсиланов и -германов <i>В. Г. Лахтин, Д. А. Ефименко, А. К. Шестакова, А. М. Филиппов, И. Б. Сокольская, Н. И. Кирилина, П. А. Стороженко</i>	548
Синтез этил-2-метил-4-(диэтоксифосфорил)-4,7-дигидро-5Н-тиопирано[3,4- <i>b</i>]фуран-5-карбоксилата и функционализация его по положению 3 <i>Л. М. Певзнер, А. А. Островская, М. Л. Петров, А. В. Степаков</i>	561
Синтез и экстракционные свойства 4,5-дифосфорилированных триазолов <i>А. Н. Туранов, В. К. Карандашев, О. И. Артюшин, Е. В. Смирнова, В. К. Брель</i>	577
Спектрофотометрическое исследование основных свойств гликозилированных производных тетрафенилпорфина <i>Ю. Б. Иванова, С. Г. Пуховская, А. В. Любимцев, С. А. Сырбу</i>	586
Получение, термические свойства и электропроводность растворов пиридиниевых ионных жидкостей с тетрахлорферрат-анионом <i>О. Е. Журавлев, А. Д. Кафтанов, Г. С. Юлмасов</i>	593
Синтез, строение и биологическая активность новых карбоксилатных комплексов металлов, содержащих гликольурильный фрагмент <i>В. В. Баранов, Н. И. Викрищук, А. А. Зубенко, И. А. Эстрин, Е. С. Липатов, А. Е. Святогорова</i>	602
Квантово-химическое исследование строения амидин- инилтетраметоксикарбонилциклопентадиена и его Hg(II) и Tl(I) комплексов <i>Г. А. Душенко, И. Е. Михайлов, О. И. Михайлова, Р. М. Миняев, В. И. Минкин</i>	610
Синтез и исследование плотных материалов в системе Zr–Al–C <i>И. Е. Арлашкин, С. Н. Перевислов, В. Л. Столярова</i>	622

Особенности окисления нанопористого железа, полученного деаллоингом ферромарганца в расплавленных солях <i>Д. А. Рожнецев, С. В. Першина, С. А. Петрова, Н. К. Ткачев</i>	628
Композиционные пленки на основе полиакрилонитрила и детонационных наноалмазов <i>О. А. Соболева, Е. В. Породенко</i>	635
Структура и устойчивость водородных соединений элементов 13/15 групп, стабилизированных кислотами и основаниями Льюиса <i>А. В. Помогаева, А. С. Лисовенко, А. Ю. Тимошкин</i>	644

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Практичный синтез 1-[3-(триметоксисилил)пропил]-1 <i>H</i> -имидазола <i>Н. А. Ельков, Дж. Н. Коншина, В. В. Коншин</i>	654
--	-----

СИНТЕЗ, АНТИХОЛИНЭСТЕРАЗНАЯ И АНТИРАДИКАЛЬНАЯ АКТИВНОСТЬ 2,3,5-ТРИЗАМЕЩЕННЫХ 4(Н)-ИМИДАЗОЛ-4-ОНОВ, АНАЛОГОВ ХРОМОФОРА ЗЕЛЕНОГО ФЛУОРЕСЦЕНТНОГО БЕЛКА

© 2023 г. В. О. Топузян¹, С. Р. Тосунян¹, А. Т. Макичян^{1,2,*}, Э. А. Акопян¹,
Л. Х. Галстян³, А. А. Оганесян¹

¹ Научно-технологический центр органической и фармацевтической химии Национальной академии наук
Республики Армения, пр. Азатутян 26, Ереван, 0014 Армения

² Российско-Армянский университет, Ереван, 0051 Армения

³ Ереванский государственный университет, Ереван, 0025 Армения

*e-mail: ani.makichyan@rau.am

Поступило в редакцию 23 января 2023 г.

После доработки 10 февраля 2023 г.

Принято к печати 14 февраля 2023 г.

Азлактонным методом осуществлен одnoreакторный синтез N-замещенных α,β -дегидротирозилдипептидов. Целевые дипептиды были получены с хорошими выходами (53–79%). Из последних получены 2,3,5-тризамещенные 4-имидазолы с применением 1,1,1,3,3,3-гексаметилдисилазана в качестве дегидрирующего агента. Выявлено, что в случае β -аланинсодержащих пептидов наблюдается отрыв метилового эфира акриловой кислоты и образование 2,5-дизамещенного 4-имидазолона. Исследованы антирадикальные и антихолинэстеразные свойства синтезированных соединений. Осуществлен докинг-анализ некоторых дипептидов и имидазол-4-онов.

Ключевые слова: α,β -дегидропептиды, 4(Н)-имидазол-4-оны, гексаметилдисилазан, антирадикальные свойства, антихолинэстеразные свойства

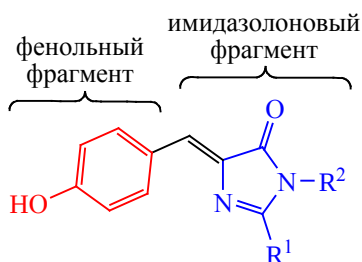
DOI: 10.31857/S0044460X23040017, **EDN:** ATEGBU

Хромофор зеленого флуоресцентного белка имеет структуру 4-имидазолона (схема 1) [1]. Структурные особенности этого хромофора позволяют предположить о конструировании на его основе веществ, проявляющих как антихолинэстеразные, так и антирадикальные свойства. Ранее было установлено, что 4-имидазолы способны ингибировать ацетил- и бутирилхолинэстеразы [2–6]. С другой стороны имеются многочисленные свидетельства об антирадикальных свойствах соединений, содержащих фрагмент фенола [7]. Комбинация отмеченных структурных фрагмен-

тов (4-имидазолы и фенолы) может привести к соединениям, обладающим как антихолинэстеразными, так и антирадикальными свойствами. При конструировании таких молекул легко убедиться, что один из вариантов является аналогом хромофора зеленого флуоресцентного белка. В связи с этим нами предпринят синтез аналогов хромофора зеленого флуоресцентного белка и исследование их антирадикальных, а также антихолинэстеразных свойств.

Для синтеза целевых имидазолонов в качестве исходных веществ применяли метиловые эфиры

Схема 1.



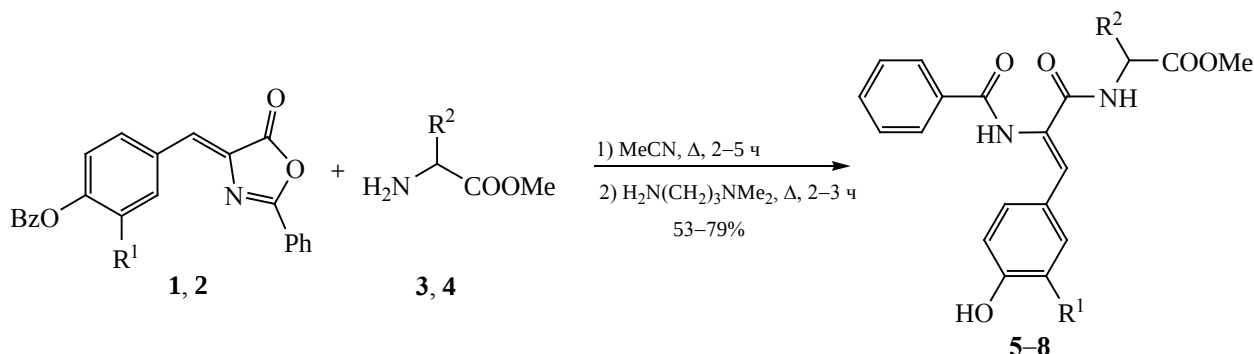
N-бензоил- α,β -дегидротирозилдипептидов. Синтез глицин- и фенилаланинсодержащих дипептидов **5–8** осуществляли одnoreакторным синтезом, включающим две стадии: (1) конденсацию мети-

ловых эфиров аминокислот **3, 4** с соответствующими ненасыщенными 5(4H)-оксазолонами **1, 2** и (2) удаление O-бензоильной группы из полученных N,O-дibenзоилдипептидов 3-(N,N-диметиламино)пропил-1-амином (схема 2).

В спектрах ЯМР пептидов **5–8** винильный протон α,β -дегидротирозина проявляется при 7.09–7.34 м. д., что говорит о Z-конфигурации этих соединений. Выходы дипептидов **5–8** колеблются в пределах 53–79%. В этом случае исключается выделение и очистка N,O-дibenзоил- α,β -дегидротирозилдипептидов, что было осуществлено в работе [8] при синтезе аналогичных дипептидов **9–14**.

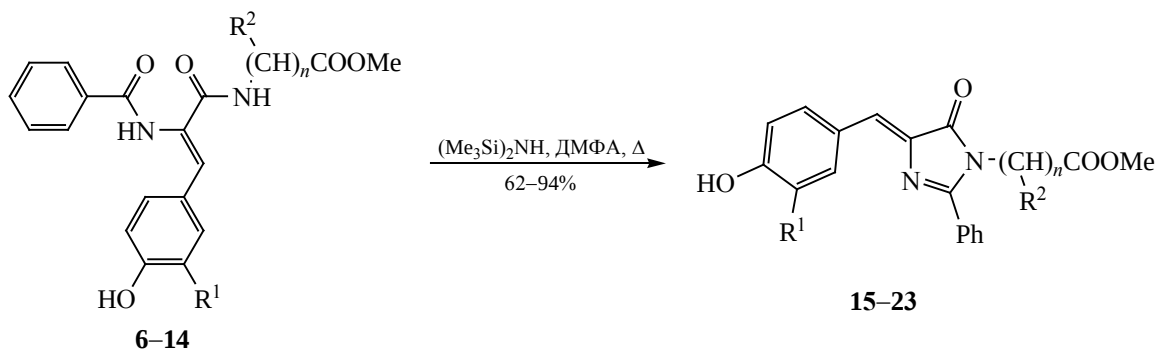
Дегидратация дипептидов **6–14** в ДМФА 1,1,1,3,3,3-гексаметилдисилазаном (ГМДС), по

Схема 2.



$R^1 = \text{OMe}, R^2 = \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ (**1, 3, 5**); $R^1 = \text{H}, R^2 = \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ (**2, 6**); $R^1 = R^2 = \text{H}$ (**4, 7**); $R^1 = \text{OMe}, R^2 = \text{H}$ (**8**).

Схема 3.



$R^1 = \text{H}, R^2 = \text{Bn}, n = 1$ (**6, 15**); $R^1 = R^2 = \text{H}, n = 1$ (**7, 16**); $R^1 = \text{OMe}, R^2 = \text{H}, n = 1$ (**8, 17**); $R^1 = \text{OEt}, R^2 = \text{H}, n = 1$ (**9, 18**); $R^1 = R^2 = \text{H}, n = 2$ (**10, 19**); $R^1 = \text{OMe}, R^2 = \text{H}, n = 2$ (**11, 20**); $R^1 = \text{OEt}, R^2 = \text{H}, n = 2$ (**12, 21**); $R^1 = \text{H}, R^2 = \text{CHMe}_2, n = 1$ (**13, 22**); $R^1 = \text{OMe}, R^2 = \text{CHMe}_2, n = 1$ (**14, 23**).

Схема 4.

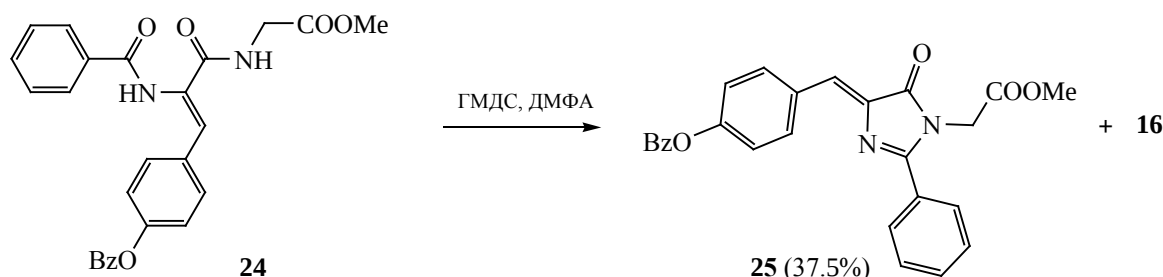
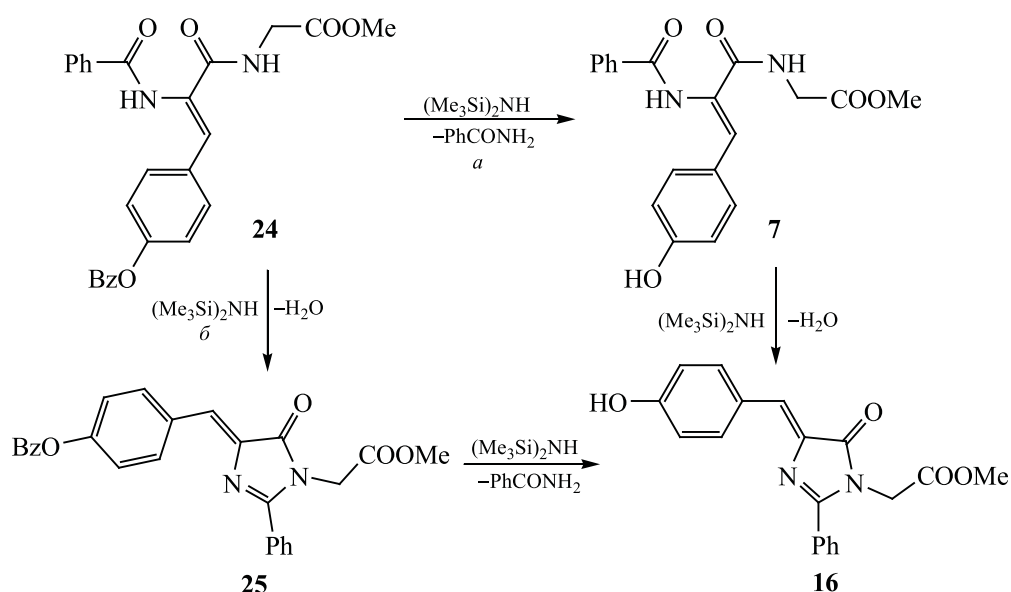


Схема 5.



разработанному ранее нами методу [3, 4], при кипячении в течение 15–25 мин привела к образованию целевых 2,3,5-тризамещенных 4-имидазолонов **15–23** с выходами 62–94% (схема 3).

Изучение реакции метилового эфира N,O-дибензоил- α,β -дегидротирозилглицина **24** с ГМДС (соотношение реагентов 1:4) в ДМФА при 150°C показало, что в течение 15 мин образуется смесь, состоящая из двух соединений с R_f 0.57 и 0.83 (схема 4). Отметим, что исходный пептид **24** имеет R_f 0.50. На основании данных ЯМР ^1H установлено, что смесь состоит из метилового эфира (Z)-2-[4-(4-бензоилоксибензилиден)-5-оксо-2-фенил-4,5-дигидро-1H-имидазол-1-ил]уксусной кислоты **25** (R_f 0.83) и метилового эфира (Z)-2-[4-

(4-гидроксibenзилиден)-5-оксо-2-фенил-4,5-дигидро-1H-имидазол-1-ил]уксусной кислоты **16** (R_f 0.57) в соотношении 0.3:1 (схема 4, рис. S33–S41, см. Дополнительные материалы). Увеличение времени проведения реакции до 1.5 ч привело к образованию имидазона **16** с выходом 88.6%.

Образование имидазона **16** из пептида **24** под действием ГМДС может протекать по двум направлениям: через незащищенный пептид **7** (путь a) и через имидазолон **25** (путь б, схема 5). В связи с этим реакции пептидов **7** и **24** с ГМДС в соотношении 1:3 в ДМФА при 150°C изучали методом УФ спектрофотометрии. Отметим, что O-бензоилпептид **24** в УФ спектре имеет максимум поглощения при 282 нм (рис. S2, см. Дополнительные

Схема 6.

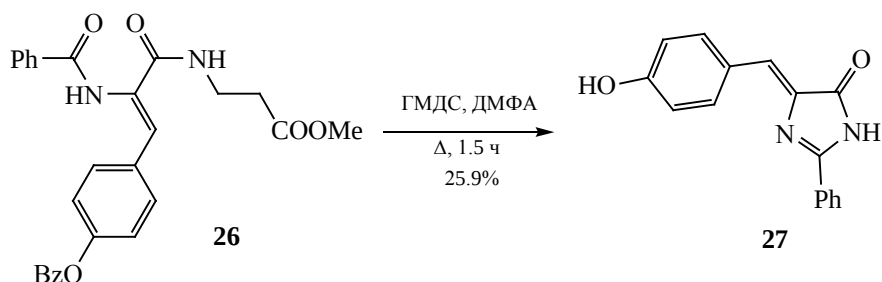
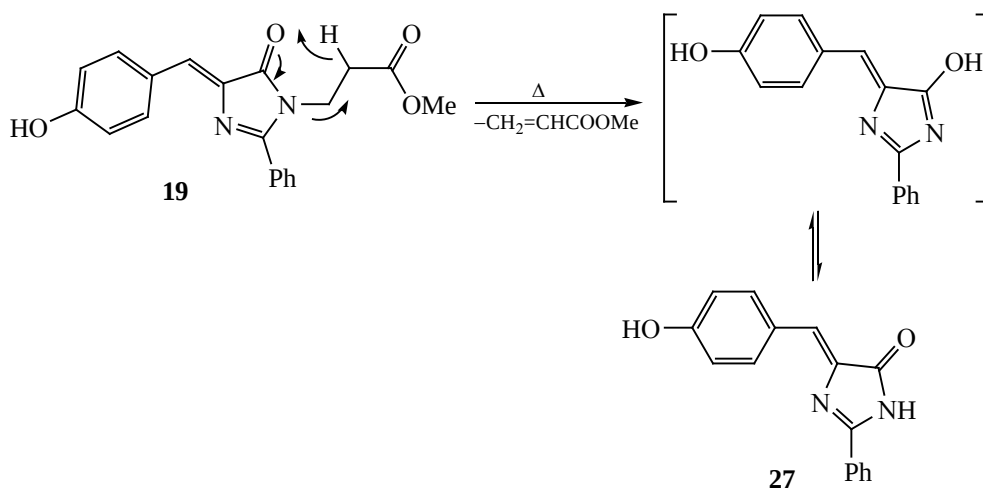


Схема 7.



материалы), в то время как пептид **7** поглощает при 309 нм (рис. S3), а имидазолон **16** – при 392 нм (рис. S4), в то время как имидазолон **25** имеет максимум поглощения при 368 и 373 нм (рис. S5).

Для установления пути образования имидазолона **16** из пептида **24** методом УФ спектроскопии изучена реакция пептида **24** и ГМДС (в соотношении 1:3) в ДМФА при нагревании при 150°C. Пробы, взятые через каждые 30 мин из реакционной смеси пептида **24** с ГМДС в ДМФА с последующим разбавлением этанолом, показывают, что уже через 30 мин пептид **24** превращается в пептид **7** (поглощение при 309 нм), одновременно наблюдается поглощение и увеличение интенсивности при 385 нм, что можно отнести к имидазолону **16** (рис. S6, см. Дополнительные материалы). Полученный результат свидетельствует о том, что об-

разование имидазолона **16** из О-бензоилзащищенного пептида **24**, в основном, протекает по пути *a* (схема 5).

Следует отметить, что в течение всего эксперимента не наблюдается какого-либо поглощения при 368 нм, характерного для имидазолона **25**. Таким образом, можно предположить, что реакция циклизации пептида **24** в имидазолон **16** является tandemной и протекает через образование пептида **7**.

В случае метилового эфира N,O-дibenзоил- α,β -дегидротирозил- β -аланина **26** реакция дегидратации с участием ГМДС в течение как 30 мин, так и 1.5 ч приводит к образованию смеси. В последнем случае удалось из реакционной смеси выделить 2-фенил-5-(4-гидроксibenзилиден)-4-имидазолон **27** с выходом 25.9% (схема 6). образо-

Таблица 1. Антирадикальная и антихолинэстеразная активность пептидов **5**, **6** и 4-имидазолонов **15–23**

№	Ингибирование, %		
	DPPH [•]	AChE	BuChE
5	88.1	0	33
6	46.6	3.3	52.1
15	5.0	11.3	42.6
16	2.9	11.0	35.5
17	43.1	46.9	35.5
18	41.4	63.6	12.2
19	12.7	62.2	79.1
20	54.5	22.4	72.7
21	36.7	19.0	44.8
22	10.8	53.5	68.7
23	41.2	41.4	76.4
25	2.6	38.0	28.4

вание последнего можно объяснить термическим разложением метилового эфира 2-фенил-5-(4-гидроксibenзилиден)-4-имидазолонпропионовой кислоты **19** по схеме 7.

Термогравиметрическое исследование синхронно с масс-спектроскопией соединения **19** показало наличие фрагмента $\text{CH}_2=\text{CHCO}$ (m/z 55), что дает основание предполагать отрыв под воздействием высоких температур (в растворе ДМФА при 150°C и в твердом состоянии при 316°C) метилового эфира акриловой кислоты (рис. S8, см. Дополнительные материалы). Отметим, что аналогичное разложение 3-(4-имидазолон)пропионовых кислот было описано и в работах [3, 4].

Исследованы антирадикальные и антихолинэстеразные действия синтезированных соединений (табл. 1). Исследование антирадикальных свойств проводили с помощью их реакции со свободным стабильным радикалом 2,2'-дифенил-1-пикрилгидразилом (DPPH[•]) в среде метанола при 25°C и соотношении реагентов 1:1. Измерения проводили спектрофотометрическим методом [9]. Для количественной оценки антирадикальной активности (АРА, %) использовали формулу (1).

$$\text{АРА} = \frac{A_0 - A_1}{A_0} \times 100, \quad (1)$$

где A_0 – оптическая плотность раствора DPPH[•] при отсутствии ингибитора; A_1 – оптическая плотность раствора через 40 мин после добавления ингибитора.

В целом, данные, приведенные в табл. 1, показывают, что имидазолонны **15–23** обладают от слабой до средней (2–54%) антирадикальной активностью. Из них сравнительно высокую антирадикальную активность проявляет метиловый эфир (Z)-3-[4-(4-гидрокси-3-метоксибензилиден)-5-оксо-2-фенил-4,5-дигидро-1H-имидазол-1-ил]-пропионовой кислоты **20**. Надо отметить, что введение в положение 3 бензилиденового фрагмента имидазолон метокси- (соединения **17**, **20**, **23**) или этоксигруппы (соединения **18**, **21**) приводит к возрастанию ингибиторных свойств по отношению к стабильному радикалу DPPH[•]. Аналогичное влияние метоксигруппы наблюдается также при сопоставлении данных ингибирования DPPH[•] пептидов **5** и **6**.

Антихолинэстеразные свойства пептидов **5**, **6** и имидазолонов **15–23** исследовали в отношении как ацетил- (AChE), так и бутирилхолинэстеразы (BuChE). Данные, приведенные в табл. 1, показывают, что имидазолонны **15–23** ингибируют как AChE, так и BuChE. Из них сравнительно высокую антихолинэстеразную активность проявляет метиловый эфир (Z)-2-[4-(3-этокси-4-гидроксибензилиден)-5-оксо-2-фенил-4,5-дигидро-1H-имидазол-1-ил]уксусной кислоты **18**. В случае BuChE сравнительно высокая активность наблюдается у метилового эфира (Z)-3-[4-(4-гидроксибензилиден)-5-оксо-2-фенил-4,5-дигидро-1H-имидазол-1-ил]пропионовой кислоты **19**. Введение в положение 3 бензилиденового остатка метокси- (соединения **17**, **20**, **23**) и этоксигрупп (соединения **18**, **21**) в зависимости от кислотного остатка (уксусная, пропионовая или 3-метилбутановая кислота) в положение 3 имидазолон влияет по-разному. Так, в случае имидазолонов 3-замещенной уксусной кислоты (**16–18**) с введением алкоксигруппы антихолинэстеразная активность возрастает, тогда как в случае аналогов с пропионовой (**19–21**) или 3-метилбутановой кислот (**22**, **23**) наблюдается обратная картина. Полученные данные показывают, что при введении алкоксизаместителей наблюдается уменьшение активности у имидазолонов с

пропионовой кислотой в положении 3 гетероцикла (**19–21**) и увеличение активности с остатками уксусной (**16–18**) и 3-метилбутановой кислот (**22, 23**). Надо отметить, что имидазолон **20** обладает сравнительно хорошими ингибирующими свойствами как по отношению DPPH^{*}, так и BuChE. Сопоставлением данных для имидазолонов **16** и **25** можно заключить, что бензоилирование гидроксильной группы 4-гидроксibenзилиденового фрагмента имидазолон **16** имеет ощутимое влияние только на антиацетилхолинэстеразные свойства.

На основе дескрипторов, используемых платформами SwissADME [10] и ADMETsar [11], рассчитаны значения физико-химических и фармакокинетических параметров: получены значения молекулярных масс, которые варьируются в пределах 336–474 г/моль; число доноров и акцепторов водородных связей: у соединений **5** и **6** рассчитано 3 донора, 5 и 6 акцепторов соответственно, по 1 донору и 5 акцепторов имеют соединения **16, 19, 22**, по 1 донору и 6 акцепторов для соединений **17, 18, 20, 21, 23**. Для предсказания биоактивности рассчитаны значения топологической площади полярной поверхности молекулы: TPSA-EI 113.96 и 104.73 (**5** и **6**), 79.20 (**16, 19, 22**), 88.43 (**17, 18, 20, 21, 23**) и 85.27 (**27**). Также рассчитаны значения липофильности молекул, которые варьируются в пределах $\text{LogP}_{\text{o/w}}$ 2.34–3.90.

Рассчитанные фармакокинетические значения соединений свидетельствуют о том, что показатель всасываемости через желудочно-кишечный тракт на основе метода оценки проницаемости Эгана [12] имеет высокое значение для всех исследуемых соединений, однако, исследуемые соединения показали отрицательный результат при переходе через гематоэнцефалический барьер. Был рассчитан коэффициент проницаемости через кожу (LogK_p), который варьируется в пределах $-5.72 \div -6.77$ см/с.

Установлено, что данные соединения соответствуют «правилу пяти» Липински [13], расчеты значений биодоступности составили 0.55 по шкале Abbot (ABS) [14]. С точки зрения соответствия исследуемых соединений в качестве «соединения лидера», был выявлен отрицательный результат.

Для полной оценки биоактивности была определена возможная токсичность соединений. Все соединения показали отрицательный результат по

оценке мутагенности и канцерогенности, а также не проявили раздражающего эффекта на кожу и глаза. При этом все они показывают умеренную гепатотоксичность и имеют острую оральную токсичность.

Были рассчитаны также значения экотоксичности, в результате чего показано, что все исследуемые соединения имеют высокое значение коэффициента биоразложения и не являются пестицидами. Все они могут являться токсичными для рыб, но не проявляют токсичность к ракообразным, кроме соединения **23**.

Окончательные расчеты молекулярного докинга показали, что все исследуемые соединения находятся в активных центрах обоих ферментов – ацетилхолинэстеразы и бутирилхолинэстеразы. Отмечены типы взаимодействий ферментов с исследуемыми соединениями: в основном преобладает электростатический тип взаимодействия, отмечены гидрофобные взаимодействия с аминокислотными остатками, формирующими активный центр фермента, также наблюдаются водородные связи при взаимодействии. Длина водородной связи не превышает 3.4 Å (рис. S9–20, см. Дополнительные материалы).

Нециклические пептиды **5** и **6** имеют взаимодействия с аминокислотными остатками, находящимися в активном центре ацетилхолинэстеразы. Так, пептид **6** взаимодействует с Asp74, Phe297, Phe338, Ser125, Trp286 гидрофобными связями, а с Trp86 и Tyr124 – водородными связями. Соединение **5** связывается с Trp86, Tyr72 также гидрофобными связями, а с Ser293 связь водородная.

Имидазолон также взаимодействует с аминокислотами в активном центре фермента, кроме соединения **16**, которое не показало комплексобразования. Возможно, по причине очень слабой активности взаимодействие данного соединения и фермента не зафиксировалось.

Выделено несколько основных аминокислот, с которыми все исследуемые соединения показали взаимодействие. Так, с Tyr337 водородными связями связываются практически все соединения, кроме имидазолонов **17** и **20**. С Tyr124 имеют взаимодействие имидазолон **18, 21, 23**, а соединения **19** и **22** связываются водородными связями. Также практически все соединения связываются с

Таблица 2. Рассчитанные значения биофизических параметров^a

№	AChE		BuChE	
	ΔG , ккал/моль	K_c , моль ⁻¹	ΔG , ккал/моль	K_c , моль ⁻¹
5	-7.78	5×10^5	-9.63	1×10^7
6	-7.90	6×10^5	-9.53	9×10^6
15	-8.0	7×10^5	-9.87	2×10^7
16	—	—	-8.34	1×10^6
17	-7.33	2×10^5	-8.31	1×10^6
18	-7.65	4×10^5	-8.46	1×10^6
19	-7.23	2×10^5	8.43	1×10^6
20	-7.20	2×10^5	-8.26	1×10^6
21	-7.61	4×10^5	-8.38	1×10^6
22	-7.03	1×10^5	-8.67	2×10^6
23	-6.81	9×10^4	-8.74	2×10^6
25	-8.90	3×10^6	-9.20	5×10^6

^a ΔG – энергия связывания, K_c – константа связывания.

Трp286, кроме имидазолонa **19**.

Комплексообразование с бутирилхолинэстеразой показало прочные взаимодействия. Так, у нециклических пептидов **5** и **6** имеются гидрофобные и статические взаимодействия с Ala328, Gly116, Gly117, Leu286, Phe329, Трp231, Трp82, Туг332. Соединение **6** связывается водородной связью с Ser287. Имидазолонa также взаимодействуют с вышеперечисленными аминокислотными остатками. Надо отметить, что с Leu286 водородными связями связываются имидазолонa **16**, **19**, **20**. Рассчитанные биофизические параметры связывания представлены в табл. 2.

Таким образом, осуществлен синтез 2,3,5-тризамещенных 4*H*-имидазол-4-онов, производных хромофора зеленого флуоресцентного белка, проявляющих как антирадикальные, так и антихолинэстеразные свойства. Дальнейшие исследования в этом направлении могут привести к высокоэффективным соединениям, обладающим одновременно антирадикальными и антихолинэстеразными свойствами, что может найти применение при создании лекарств для лечения болезни Альцгеймера.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Температуры плавления измерены на приборе Boetius (Германия). ИК спектры сняты в вазелиновом масле на спектрометре Specord M-80. Спектры ЯМР ¹H и ¹³C сняты на спектрометре Mercury-300 (300 МГц) в ДМСO-*d*₆-CCl₄ (1:3). Элементный анализ выполнен на анализаторе EuroEA3000CHNS-O. Определение чистоты полученных соединений осуществлено методом ТСХ на пластинках AlugramXtraSILG/UV в системе растворителей C₆H₆-MeOH (5:2), проявление УФ светом. Термогравиметрия выполнена на синхронном термоанализаторе STA449F3 Jupiter, совмещенном с масс-спектрометром QMS 403 Quadro Aeolos. УФ спектры сняты на спектрофотометре Agilent Cary100 UV/Vis. Термогравиметрические измерения проводили в атмосфере азота. Начальная температура составляла 40°C, температуру повышали со скоростью 10 К/мин, финальная температура – 500°C. Использовали открытые тигли Al₂O₃ с объемом 85 мкл.

Ненасыщенные 5(4*H*)-оксазолонa **1**, **2** синтезированы аналогично методу, описанному в работе [15]. Гидрохлориды метиловых эфиров аминокислот **3**, **4** получены по методу [16]. Метиловые эфиры (Z)-N-бензоил- α,β -дегидротирозинсодержащих дипептидов **9–14**, **24** синтезированы по методу, описанному в работе [8].

Синтез метиловых эфиров (Z)-N-бензоил- α,β -дегидротирозинсодержащих дипептидов **5, **6**.** К раствору 1.26 ммоль соответствующего 5-(4*H*)-оксазолонa **1**, **2** в 25 мл ацетонитрила добавляли 1.64 ммоль гидрохлорида метилового эфира аминокислоты (глицина или фенилаланина) и 0.29 мл (0.165 г, 1.64 ммоль) триэтиламина. Реакционную смесь кипятили 2–5 ч, после чего добавляли 0.32 мл (0.25 г, 2.52 ммоль) N,N-диметилпропан-1,3-диамина и продолжали кипячение в течение 2–4 ч. К реакционной смеси добавляли 50 мл воды и водный раствор подкисляли до pH $\approx$ 3, выпавший осадок отфильтровывали и сушили на воздухе, затем перекристаллизовывали из 50%-ного водного этанола.

Метиловый эфир (Z)-N-бензоиламино- α,β -дегидро-3-метокситирозилфенилаланина(5**).** Выход 80.7%, т. пл. 140–146°C, R_f 0.65. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3255 (NH), 3388 (OH), 1739 (CO,

эфир), 1643 (CO, амид). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 3.08 д (2H, CH_2 , J 6.8 Гц), 3.57 с (3H, OCH_3), 3.67 с (3H, OCH_3), 4.66 к (1H, CH, J 7.0 Гц), 6.69–6.75 м (1H, C_6H_3), 6.93–7.00 м (1H, C_6H_3), 7.10–7.23 м (7H, C_6H_5 , C_6H_3 , $\text{CH}=\text{C}$), 7.42–7.57 м (3H, C_6H_5), 7.75 д (1H, NH, J 7.8 Гц), 8.04–8.11 м (2H, C_6H_5), 8.88 с (1H, OH), 9.67 с (1H, NH). Найдено, %: C 68.76; H 5.14; N 5.61. $\text{C}_{27}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_6$. Вычислено, %: C 68.34; H 5.52; N 5.90.

Метилловый эфир (Z)-N-бензоиламино- α,β -дегидротирозилфенилаланина (6). Выход 79.3%, т. пл. 100–102°C, R_f 0.67. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3235 (OH, NH), 1738 (CO, эфир), 1646 (CO, амид). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 3.0 д (2H, CH_2 , J 6.7 Гц), 3.67 с (3H, OCH_3), 4.66 к (1H, CH, J 5.7 Гц), 6.68–6.76 м (2H, C_6H_4), 7.09–7.21 м (6H, C_6H_5 , $\text{CH}=\text{C}$), 7.36–7.44 м (2H, C_6H_4), 7.45–7.58 м (3H, C_6H_5), 7.74 д (1H, NH, J 8.6 Гц), 8.00–8.07 м (2H, C_6H_5), 9.46 с (1H, NH), 9.65 с (1H, OH). Найдено, %: C 70.59; H 5.04; N 5.98. $\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_5$. Вычислено, %: C 70.26; H 5.44; N 6.30.

Метилловый эфир (Z)-N-бензоиламино- α,β -дегидротирозилглицина (7). Выход 78.7%, т. пл. 142–144°C, R_f 0.56. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3565 (OH), 3255 (NH), 1749 (CO, эфир), 1644 (CO, амид). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 3.69 с (3H, OCH_3), 3.92 д (2H, NCH_2 , J 5.9 Гц), 6.69–6.75 м (2H, C_6H_4), 7.26 с (1H, $\text{CH}=\text{C}$), 7.36–7.42 м (2H, C_6H_4), 7.43–7.57 м (3H, C_6H_5), 7.98–8.13 м (3H, C_6H_5 , NH), 9.45 с (1H, OH), 9.68 с (1H, NH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 51.0, 115.1, 124.6, 125.8, 127.6, 127.8, 130.8, 130.9, 133.7, 158.1, 165.3, 165.4, 169.8. Найдено, %: C 64.69; H 4.86; N 8.01. $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_5$. Вычислено, %: C 64.40; H 5.12; N 7.91.

Метилловый эфир (Z)-N-бензоиламино- α,β -дегидро-3-метокситирозилглицина (8). Выход 83.3%, т. пл. 158–160°C, R_f 0.68. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3349 (OH), 3310 (NH), 1717 (CO, эфир), 1670 (CO, амид). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 3.54 с (3H, OCH_3), 3.70 с (3H, OCH_3), 3.93 д (2H, NCH_2 , J 5.7 Гц), 6.69–6.77 м (1H, C_6H_3), 6.93–7.02 м (1H, C_6H_3), 7.17–7.23 м (1H, C_6H_3), 7.31 с (1H, $\text{CH}=\text{C}$), 7.41–7.58 м (3H, C_6H_5), 8.04–8.21 м (3H, C_6H_5 , NH), 8.92 с (1H, OH), 9.74 с (1H, NH). Найдено, %: C 62.11; H 5.64; N 6.95. $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_6$. Вычислено, %: C 62.49; H 5.24; N 7.29.

Синтез имидазолонов 15–23. К раствору 1.2 ммоль соответствующего N-бензоилдипепти-

да **6–14** в 5 мл ДМФА добавляли 1 мл (0.76 г, 4.8 ммоль) ГМДС. Полученную смесь кипятили 10–25 мин. После охлаждения добавляли 50 мл разбавленного водного раствора соляной кислоты ($\text{pH} \approx 4.0$). Образовавшийся осадок отфильтровывали, промывали водой до нейтрального значения pH и сушили на воздухе.

Метилловый эфир (Z)-2-[4-(4-гидроксibenзил-иден)-5-оксо-2-фенил-4,5-дигидро-1H-имидазол-1-ил]-3-фенилпропионовой кислоты (15). Выход 93.3%, т. пл. 92–94°C, R_f 0.72. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1684 (CO, цикл), 1747 (CO, эфир), 3335 (OH). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 3.37 т. т (1H, CH, J_1 15.8, J_2 12.3 Гц), 3.78 с (3H, OCH_3), 4.70 д. д (2H, CH_2 , J_1 4.4, J_2 4.1 Гц), 6.74–6.82 м (2H, C_6H_4), 6.86–6.95 м (2H, C_6H_5), 6.97–7.49 м (9H, C_6H_5 , $\text{CH}=\text{C}$), 7.99–8.09 м (2H, C_6H_4), 9.82 с (1H, OH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 33.5, 52.1, 56.9, 115.5, 124.9, 126.2, 127.8, 128.0, 128.6, 128.7, 128.9, 129.9, 134.4, 134.9, 136.5, 159.7, 160.1, 168.4, 169.7. Найдено, %: C 72.73; H 5.60; N 6.27. $\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_4$. Вычислено, %: C 73.23; H 5.20; N 6.57.

Метилловый эфир (Z)-2-[4-(4-гидроксibenзилиден)-5-оксо-2-фенил-4,5-дигидро-1H-имидазол-1-ил]уксусной кислоты (16). Выход 81%, т. пл. 206–208°C, R_f 0.63. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1694 (CO, цикл), 1746 (CO, эфир), 3332 (OH). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 3.67 с (3H, OCH_3), 4.48 с (2H, CH_2CO), 6.78–6.87 м (2H, C_6H_4), 7.09 с (1H, $\text{CH}=\text{C}$), 7.47–7.60 м (3H, C_6H_5), 7.69–7.79 м (2H, C_6H_5), 8.06–8.17 м (2H, C_6H_4), 9.83 с (1H, OH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 38.7, 38.9, 51.8, 115.5, 124.9, 127.8, 128.3, 128.9, 129.1, 130.4, 134.3, 135.0, 158.9, 160.1, 167.7, 169.6. Найдено, %: C 67.97; H 5.04; N 8.63. $\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_4$. Вычислено, %: C 67.85; H 4.80; N 8.33.

Метилловый эфир (Z)-2-[4-(4-гидрокси-3-метоксибензилиден)-5-оксо-2-фенил-4,5-дигидро-1H-имидазол-1-ил]уксусной кислоты (17). Выход 83.3%, т. пл. 158–160°C, R_f 0.68. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1709 (CO, цикл), 1748 (CO, эфир), 3508 (OH). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 3.69 с (3H, OCH_3), 3.88 с (3H, OCH_3), 4.51 с (2H, CH_2), 6.79–6.85 м (1H, C_6H_3), 7.09 с (1H, $\text{CH}=\text{C}$), 7.48–7.62 м (4H, C_6H_3 , C_6H_5), 7.71–7.78 м (2H, C_6H_5), 8.07–8.11 м (1H, C_6H_3), 9.35 с (1H, OH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 42.3, 51.8, 55.1, 115.3, 115.4, 125.5, 127.4, 127.7, 128.3, 129.1, 130.5, 135.1, 147.3, 149.9, 158.8,

167.7, 169.6. Найдено, %: С 65.71; Н 5.11; N 7.96. $C_{20}H_{18}N_2O_5$. Вычислено, %: С 65.57; Н 4.95; N 7.65.

Метилловый эфир (Z)-2-[4-(3-этокси-4-гидроксibenзилиден)-5-оксо-2-фенил-4,5-дигидро-1H-имидазол-1-ил]уксусной кислоты (18). Выход 83%, т. пл. 157–160°C, R_f 0.69. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1698 (СО, цикл), 1741 (СО, эфир), 3296 (ОН). Спектр ЯМР 1H , δ , м. д.: 1.45 т (3H, CH_3 , J 6.9 Гц), 3.69 с (3H, OCH_3), 4.12 к (2H, OCH_2 , J 7.0 Гц), 4.51 с (2H, CH_2), 6.80–6.86 м (1H, C_6H_3), 7.08 с (1H, $CH=C$), 7.49–7.61 м (4H, C_6H_3 , C_6H_5), 7.71–7.7 м (2H, C_6H_5), 8.03–8.07 м (1H, C_6H_3), 9.26 с (1H, ОН). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_C , м. д.: 14.4, 42.3, 51.8, 63.6, 115.3, 116.7, 125.5, 127.4, 127.7, 128.3, 129.2, 130.5, 135.1, 146.4, 150.2, 158.8, 167.7, 169.6. Найдено, %: С 66.62; Н 5.70; N 6.95. $C_{21}H_{20}N_2O_5$. Вычислено, %: С 66.31; Н 5.30; N 7.36.

Метилловый эфир (Z)-3-[4-(4-гидроксibenзилиден)-5-оксо-2-фенил-4,5-дигидро-1H-имидазол-1-ил]пропионовой кислоты (19). Выход 94%, т. пл. 80–83°C, R_f 0.67. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1690 (СО, цикл), 1734 (СО, эфир), 3467 (ОН). Спектр ЯМР 1H , δ , м. д.: 2.61 т (2H, CH_2 , J 7.6 Гц), 3.57 с (3H, OCH_3), 3.99 т (2H, CH_2 , J 7.2 Гц), 6.77–6.84 м (2H, C_6H_4), 7.03 с (1H, $CH=C$), 7.51–7.59 м (3H, C_6H_5), 7.76–7.83 м (2H, C_6H_5), 8.05–8.11 м (2H, C_6H_4), 9.79 с (1H, ОН). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_C , м. д.: 32.2, 37.1, 50.9, 115.5, 125.1, 127.9, 128.2, 128.4, 129.4, 130.3, 134.2, 135.5, 159.5, 160.0, 169.8, 170.1. Найдено, %: С 68.74; Н 5.41; N 7.78. $C_{20}H_{18}N_2O_4$. Вычислено, %: С 68.56; Н 5.18; N 8.00.

Метилловый эфир (Z)-3-[4-(4-гидрокси-3-метоксибензилиден)-5-оксо-2-фенил-4,5-дигидро-1H-имидазол-1-ил]пропионовой кислоты (20). Выход 70.2%, т. пл. 163–165°C, R_f 0.70. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1706 (СО, цикл), 1724 (СО, эфир), 3460 (ОН). Спектр ЯМР 1H , δ , м. д.: 2.62 т (2H, CH_2 , J 7.4 Гц), 3.57 с (3H, OCH_3), 3.86 с (3H, OCH_3), 4.01 т (2H, CH_2 , J 7.4 Гц), 6.78–6.84 м (1H, C_6H_3), 7.04 с (1H, $CH=C$), 7.52–7.59 м (4H, C_6H_3 , C_6H_5), 7.78–7.83 м (2H, C_6H_5), 8.03–8.06 м (1H, C_6H_3), 9.31 с (1H, ОН). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_C , м. д.: 32.2, 37.1, 50.9, 55.1, 115.3, 115.4, 125.5, 127.3, 127.8, 128.3, 128.5, 129.5, 130.3, 135.5, 147.3, 149.8, 159.3, 169.8, 170.0. Найдено, %: С 66.00; Н 5.69; N 7.09. $C_{21}H_{20}N_2O_5$. Вычислено, %: С 66.31; Н 5.30; N 7.36.

Метилловый эфир (Z)-3-[4-(3-этокси-4-гидроксibenзилиден)-5-оксо-2-фенил-4,5-диги-

дро-1H-имидазол-1-ил]пропаноат (21). Выход 78.9%, т. пл. 120–122°C, R_f 0.67. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1690 (СО, цикл), 1737 (СО, эфир), 3335 (ОН). Спектр ЯМР 1H , δ , м. д.: 1.44 т (3H, CH_3 , J 7.0 Гц), 2.62 т (2H, CH_2 , J 7.6 Гц), 3.57 с (3H, OCH_3), 4.00 т (2H, CH_2 , J 7.4 Гц), 4.10 к (2H, OCH_2 , J 7.0 Гц), 6.78–6.85 м (1H, C_6H_3), 7.02 с (1H, $CH=C$), 7.50–7.60 м (4H, C_6H_3 , C_6H_5), 7.75–7.83 м (2H, C_6H_5), 7.99–8.04 м (1H, C_6H_3), 9.20 с (1H, ОН). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_C , м. д.: 14.4, 32.2, 37.1, 38.7, 40.3, 41.1, 50.9, 63.5, 115.3, 116.6, 125.5, 127.2, 127.8, 128.2, 128.6, 129.5, 130.3, 135.5, 146.4, 149.9, 159.3, 169.8, 169.9. Найдено, %: С 66.49; Н 5.12; N 6.60. $C_{22}H_{22}N_2O_5$. Вычислено, %: С 66.99; Н 5.62; N 7.10.

Метилловый эфир (Z)-2-[4-(4-гидроксibenзилиден)-5-оксо-2-фенил-4,5-дигидро-1H-имидазол-1-ил]-3-метилбутаноат (22). Выход 65.8%, т. пл. 80–83°C, R_f 0.68. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1708 (СО, цикл), 1751 (СО, эфир), 3332 (ОН). Спектр ЯМР 1H , δ , м. д.: 0.75 д (3H, CH_3 , J 7.0 Гц), 0.99 д (3H, CH_3 , J 6.5 Гц), 2.61 м (1H, CH), 3.71 с (3H, OCH_3), 4.19 д (1H, CH , J 9.4 Гц), 6.77–6.84 м (2H, C_6H_4), 7.04 с (1H, $CH=C$), 7.49–7.59 м (3H, C_6H_5), 7.62–7.69 м (2H, C_6H_5), 8.05–8.10 м (2H, C_6H_4), 9.81 с (1H, ОН). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_C , м. д.: 18.9, 20.7, 27.4, 51.7, 60.5, 115.5, 124.9, 128.1, 128.3, 129.2, 129.4, 130.3, 134.3, 134.6, 159.8, 160.2, 168.3, 169.4. Найдено, %: С 66.95; Н 6.48; N 7.21. $C_{22}H_{22}N_2O_4$. Вычислено, %: С 66.83; Н 5.86; N 7.40.

Метилловый эфир (Z)-2-[4-(4-гидрокси-3-метоксибензилиден)-5-оксо-2-фенил-4,5-дигидро-1H-имидазол-1-ил]-3-метилбутаноат (23). Выход 40.8%, т. пл. 73–75°C, R_f 0.68. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1708 (СО, цикл), 1751 (СО, эфир), 3432 (ОН). Спектр ЯМР 1H , δ , м. д.: 0.75 д (3H, CH_3 , J 6.8 Гц), 1.00 д (3H, CH_3 , J 6.5 Гц), 2.63 м (1H, CH), 3.71 с (3H, OCH_3), 3.85 с (3H, OCH_3), 4.21 д (1H, CH , J 9.5 Гц), 6.78–6.84 м (1H, C_6H_3), 7.04 с (1H, $CH=C$), 7.51–7.60 м (4H, C_6H_3 , C_6H_5), 7.63–7.70 м (2H, C_6H_5), 8.00–8.05 м (1H, C_6H_3), 9.35с (1H, ОН). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_C , м. д.: 18.9, 20.7, 27.4, 51.7, 55.2, 60.5, 115.3, 115.5, 125.4, 127.5, 128.0, 128.3, 129.4, 129.5, 130.3, 134.7, 147.3, 150.0, 159.8, 168.3, 169.4. Найдено, %: С 67.80; Н 5.69; N 6.47. $C_{23}H_{24}N_2O_5$. Вычислено, %: С 67.63; Н 5.92; N 6.86.

(Z)-4-[[1-(2-Метокси-2-оксоэтил)-5-оксо-2-фенил-1,5-дигидро-4H-имидазол-4-илиден]-метил]фенилбензоат (25). К раствору 1.1 ммоль

пептида **24** в 7 мл ДМФА добавляли 0.69 мл (0.53 г, 3.3 ммоль) 1,1,1,3,3,3-гексаметилдисилазана. Реакционную смесь кипятили 10 мин, затем добавляли 30 мл воды и водный раствор подкисляли до pH $\approx$ 3. Выпавший осадок отфильтровывали и сушили на воздухе, затем перекристаллизовывали из этанола. Выход 37.5%, т. пл. 157–159°C, R_f 0.83. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1712 и 1736 (CO, эфир). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 3.69 с (3H, OCH_3), 4.53 с (2H, CH_2), 7.21 с (1H, $\text{CH}=\text{C}$), 7.28–7.34 м (2H, C_6H_4), 7.50–7.80 м (8H, C_6H_5), 8.13–8.19 м (2H, C_6H_5), 8.35–8.39 м (2H, C_6H_4). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 42.4, 51.9, 121.5, 126.8, 127.9, 128.1, 128.4, 128.7, 128.8, 129.6, 130.9, 131.5, 133.2, 133.3, 137.8, 151.8, 161.3, 163.4, 167.5, 169.7. Найдено, %: C 70.40; H 4.98; N 6.66. $\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_5$. Вычислено, %: C 70.90; H 4.58; N 6.36.

(Z)-5-(4-Гидроксибензилиден)-2-фенил-3,5-дигидро-4H-имидазол-4-он (27). К раствору 0.64 ммоль пептида **26** в 5 мл ДМФА добавляли 0.54 мл (0.41 г, 2.56 ммоль) 1,1,1,3,3,3-гексаметилдисилазана. Реакционную смесь кипятили 1.5 ч. К реакционной смеси добавляли 30 мл воды и водный раствор подкисляли до pH $\approx$ 3. Выпавший осадок отфильтровывали и сушили на воздухе. Выход 26%, т. пл. 297–300°C, R_f 0.85. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1698 (CO, цикл), 3335 (NH), 3509 (OH). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 6.79–6.86 м (2H, C_6H_4), 6.88 с (1H, $\text{CH}=\text{C}$), 7.41–7.54 м (3H, C_6H_5), 8.05–8.21 м (4H, C_6H_4 , C_6H_5), 9.71 с (1H, NH), 11.74 с (1H, OH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 115.5, 125.5, 125.9, 126.9, 128.1, 128.5, 130.9, 133.9, 137.8, 158.2, 159.5, 171.8. Найдено, %: C 73.22; H 5.08; N 10.10. $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2$. Вычислено, %: C 72.72; H 4.58; N 10.60.

Антирадикальные свойства соединений определяли по методу, описанному в работе [3].

Антихолинэстеразные свойства синтезированных соединений определяли методом, описанным в работе [9]. В исследованиях применяли эритроцитарную ацетилхолинэстеразу и плазматическую бутирилхолинэстеразу человека. Измерения проводили в термостатируемой ячейке спектрофотометра Specord UV-Vis при 412 нм. В опытах реакционная среда в 2.5 мл конечного объема содержала реагенты в следующих количествах: дистиллированная вода – 1.25 мл, фосфатный буфер 0.1 М. – 1 мл (pH 7.6 $\pm$ 0.1), 5,5'-дитиобис(2-нитробензойная кислота) 0.005 М. – 0.02 мл, ацетилтиохолин 0.005 М. – 0.005 мл, соответствующий фермент – 0.01 мл, и исследуемое вещество 0.01 М. (в ДМСО) – 0.02 мл. Для контрольных опытов раствор, содержащий фермент и 5,5'-дитиобис(2-нитробензойная кислота), инкубировали 10 мин при 25°C, измеряли поглощение, после чего добавляли ацетилтиохолин. Смесь инкубировали 20 мин при 25°C и повторно измеряли поглощение раствора. Тестовые опыты проводили аналогично, изначально в присутствии исследуемого соединения. Ингибирующую активность соединения (%) определяли по формуле (2).

ис(2-нитробензойная кислота) 0.005 М. – 0.02 мл, ацетилтиохолин 0.005 М. – 0.005 мл, соответствующий фермент – 0.01 мл, и исследуемое вещество 0.01 М. (в ДМСО) – 0.02 мл. Для контрольных опытов раствор, содержащий фермент и 5,5'-дитиобис(2-нитробензойная кислота), инкубировали 10 мин при 25°C, измеряли поглощение, после чего добавляли ацетилтиохолин. Смесь инкубировали 20 мин при 25°C и повторно измеряли поглощение раствора. Тестовые опыты проводили аналогично, изначально в присутствии исследуемого соединения. Ингибирующую активность соединения (%) определяли по формуле (2).

$$\text{Ингибирование} = \frac{\text{Конт} - \text{Тест}}{\text{Конт}} \times 100, \quad (2)$$

где Конт – значение поглощения измерении контрольного опыта, Тест – значение поглощения измерении тестового опыта через 20 мин.

Трехмерные молекулярные модели исследуемых соединений были собраны программой ChemOffice версии 13.0 [17]. Минимизацию и стабилизацию полученных трехмерных структур проводили силовым полем MM2 [18]. Молекулярные модели исследуемых соединений были сохранены в формате *.PDB и *.SMILES. Молекулярные модели ферментов (AChE и BuChE) взяты из базы данных RCSB [19].

Молекулярный докинг проводили по методике «слепой способ», использовали программные пакеты AutoDockVina и AutoDockTools [20]. Статистическую достоверность результатов докинга обеспечивали 5-кратной повторяемостью 20-и начальных конформаций для каждого соединения с объемом пространственного поиска, не превышающим 27000 Å³. Значение континуума исчислений равно 500.

Конформационный анализ осуществляли с использованием программы DiscoveryStudioVisualizer v19.1.0.18287 [21]. Физико-химические и фармакокинетические параметры исследуемых соединений определяли с помощью онлайн-платформы SwissADME [10]. Статистический анализ результатов исследования проводили на основе комплексного применения стандартных статистических методов, включаю-

щих вычисления стандартных отклонений, средних значений, стандартных средних ошибок.

Токсичность соединений определяли с помощью онлайн-платформы admetSAR [22].

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Топузян Виген Оникович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1721-1993>

Тосунян Сюзанна Рудиковна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6641-4420>

Макичян Ани Тиграновна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0615-2542>

Акопян Эдвард Акопович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2409-1894>

Оганесян Армен Арамович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0879-6800>

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Дополнительные материалы для этой статьи доступны по doi 10.31857/S0044460X23040017 для авторизованных пользователей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Shimomura O. // FEBS Lett. 1979. Vol. 104. P. 220. doi 10.1016/0014-5793(79)80818-2
2. Топузян В.О., Казоян В.М. // Докл. НАН Армении. 2018. Т. 118. С. 268.
3. Топузян В.О., Казоян В.М., Тамазян Р.А., Айвазян А.Г., Галстян Л.Х. // ЖОрХ. 2018. Т. 54. С. 1355; Topuzyan V.O., Kazooyan V.M., Tamazyan R.A., Aivazyan A.G., Galstyan L.Kh. // Russ. J. Org. Chem. 2018. Vol. 54. P. 1369. doi 10.1134/S1070428018090178
4. Топузян В.О., Оганесян А.А., Казоян В.М., Алексанян Е.Р. // Докл. НАН Армении. 2019. Т. 119. С. 162.
5. Оганесян А.А., Оганнесян Н.А., Тосунян С.Р., Топузян В.О. // Докл. НАН Армении. 2021. Т. 121. С. 61.
6. Топузян В.О., Оганесян А.А., Тосунян С.Р., Тамазян Р.А., Айвазян А.Г., Макичян А.Т. // ЖОХ. 2022. Т. 92. С. 1356. doi 10.31857/S0044460X22090049; Topuzyan V.O., Hovhannisyanyan A.A., Tosunyan S.R., Tamazyan R.A., Aivazyan A.G., Makichyan A.T. // Russ. J. Gen. Chem. 2022. Vol. 92. P. 1610. doi 10.1134/S1070363222090043
7. Меншикова Е.Б., Ланкин В.З., Кандалицева Х.В. Фенольные антоксианты в биологии и медицине. Строение, свойства, механизмы действия. LAP Lambert Academic Publishing, 2012. С. 488.
8. Топузян В.О., Оганесян А.А., Макичян А.Т., Унанян Л.С. // ЖОХ. 2022. Т. 92. С. 755. doi 10.31857/S0044460X22050110; Topuzyan V.O., Hovhannisyanyan A.A., Makichyan A.T., Hunanyan L.S. // Russ. J. Gen. Chem. 2022. Vol. 92. P. 819. doi 10.1134/S1070363222050115
9. Zhu Q.Y., Hackman R.M., Ensuna J.L. // J. Agric. Food Chem. 2002. Vol. 50. P. 6929. doi 10.1021/jf0206163
10. Daina A., Michielin O., Zoete V. // Sci. Rep. 2017. Vol. 7. Article no. 42717. doi 10.1038/srep42717
11. Cheng F., Liu C., Jiang J., Lu W., Li W., Liu G., Zhou W., Huang J., Tang Y. // PLoS Comput. Biol. 2012. doi 10.1371/journal.pcbi.1002503
12. Egan W.J., Merz K.M., Jr., Baldwin J.J. // J. Med. Chem. 2000. Vol. 43. N 21. P. 3867. doi 10.1021/jm000292e
13. Lipinski C. // Drug Discovery Today: Technologies. 2004. Vol. 1. N 4. P. 337. doi 10.1016/j.ddtec.2004.11.007
14. Martin Y.C. // J. Med. Chem. 2005. Vol. 48. P. 3164. doi 10.1021/jm0492002
15. Abdel-Galil E., Moawad E.B., El-Mekabaty A., Said G.E. // J. Heterocycl. Chem. 2018. Vol. 55. P. 1092. doi 10.1002/jhet.3139
16. Оганесян А.А., Макичян А.Т., Топузян В.О., Оганнесян Н.А. // Хим. ж. Армении. 2020. Т. 73. № 4. С. 381.
17. Narayanaswamy V.K., Rissdörfer M., Odhav B. // Int. J. Theor. Appl. Sci. 2013. Vol. 5. № 2. P. 43.
18. Evans M.J., Moore J.S. // J. Chem. Educ. 2011. Vol. 88. P. 764. doi 10.1021/ed100517g
19. Burley S.K., Bhikadiya C., Bi C., Chen L., Di Costanzo L., Christie C., Dalenberg K., Duarte J.M., Dutta S., Feng Z., Ghosh S., Goodsell D.S., Green R.K., Guranovic V., Guzenko D., Hudson B.P., Liang Y., Lowe R., Namkoong H., Peisach E., Periskova I., Prlic A., Randle C., Rose A., Rose P., Sala R., Sekharan M., Shao C., Tan L., Tao Y.P., Valasatava Y., Voigt M., Westbrook J., Woo J., Yang H., Young J., Zhuravleva M., Zardecki C. // Nucl. Acids Res. 2021. Vol. 49. P. 437. doi 10.1093/nar/gkaa1038
20. Trott O., Olson A.J. // J. Comput. Chem. 2010. Vol. 31. N 2. P. 455. doi 10.1002/jcc.21334
21. BIOVIA Discovery Studio (2017) R2: A comprehensive predictive science application for the Life Sciences, San Diego, USA. <https://discover.3ds.com/discovery-studio-visualizer-downlo>
22. Yang H., Lou C., Sun L., Li J., Cai Y., Wang Z., Li W., Liu G., Tang Y. // Bioinformatics. 2018. Vol. 35. N 6. P. 1067. doi 10.1093/bioinformatics/bty707

Synthesis, Anticholinesterase and Anti-Radical Activity of 2,3,5-Trisubstituted 4*H*-Imidazol-4-ones, Green Fluorescent Protein Chromophore Analogues

V. O. Topuzyan^a, S. R. Tosunyan^a, A. T. Makichyan^{a,b,*}, E. H. Hakobyan^a,
L. Kh. Galstyan^c, and A. A. Hovhannisyan^a

^a *Scientific Technological Center of Organic and Pharmaceutical Chemistry of National Academy of the Republic of Armenia, Yerevan, 0014 Armenia*

^b *Russian-Armenian University, Yerevan, 0051 Armenia*

^c *Yerevan State University, Yerevan, 0025 Armenia*

*e-mail: ani.makichyan@rau.am

Received January 23, 2023; revised February 10, 2023; accepted February 14, 2023

The one-pot synthesis of *N*-substituted α,β -dehydrotyrosyl dipeptides was carried out by the azlactone method. The target dipeptides were obtained in good yields (53–79%). From the latter, 2,3,5-trisubstituted 4-imidazolones were obtained using 1,1,1,3,3,3-hexamethyldisilazane as a dehydrating agent. It was found that in the case of β -alanine-containing peptides, abstraction of the methyl ester of acrylic acid and the formation of 2,5-disubstituted 4-imidazoline were observed. Antiradical and anticholinesterase properties of the synthesized compounds were studied. Docking analysis was carried out for both some dipeptides and imidazole-4-ones.

Keywords: α,β -dehydropeptides, 4*H*-imidazol-4-ones, hexamethyldisilazane, antiradical properties, anticholinesterase properties

СИНТЕЗ ТЕТРАЗИНИЛЬНЫХ БИРАДИКАЛОВ, СОДЕРЖАЩИХ *n*-ФЕНИЛЕНОВЫЙ ФРАГМЕНТ

© 2023 г. С. Г. Кострюков^{1,*}, А. А. Буртасов¹, А. В. Долганов¹, А. Ш. Козлов¹,
И. А. Конушкин¹, Н. А. Малов¹, А. Д. Краснов¹, А. Ю. Асфандеев¹

¹ Национальный исследовательский Мордовский государственный университет имени Н. П. Огарёва,
ул. Большевикская 68, Саранск, 430005 Россия

*e-mail: kostyukov_sg@mail.ru

Поступило в редакцию 21 декабря 2022 г.

После доработки 25 февраля 2023 г.

Принято к печати 1 марта 2023 г.

Перхлораты 3,3'-(1,4-фенилен)бис[1-(4-*R*-фенил)-5-фенил-5,6-дигидро-1,2,4,5-тетразиния] действием D-глюкозы в слабощелочной среде (NH₄OH) в присутствии кислорода воздуха были превращены в соответствующие тетразинильные бирадикалы, которые были выделены в индивидуальном состоянии и охарактеризованы данными циклической вольтамперометрии, элементного анализа, ИК, УФ, ЭПР спектроскопии.

Ключевые слова: 5,6-дигидро-1,2,4,5-тетразинийперхлорат, 1,2,3,4-тетрагидро-1,2,4,5-тетразинил, вердазильный радикал, циклическая вольтамперометрия, спектроскопия ЭПР

DOI: 10.31857/S0044460X23040029, **EDN:** ATFBUF

Тетразинильные радикалы (вердазилы), впервые описанные в 1964 г. Куном и Тришманом [1], продолжают привлекать внимание исследователей своей высокой химической стабильностью, структурным разнообразием и разностороннему применению [2, 3]. Так, на основе вердазильных радикалов получены координационные соединения с различными металлами [4, 5]. Интерес к металлокомплексам вердазилов обусловлен тем, что гибкость молекулярных орбиталей в вердазильном радикале позволяет настраивать молекулярные магнитные взаимодействия, а введение атома металла дает возможность значительно менять магнитное поведение лигандов и получать системы новыми свойствами [5, 6]. Бирадикальные системы перспективны благодаря наличию в них дополнительных центров координации, что позволяет использовать их для синтеза мультиспиновых структур [7–9].

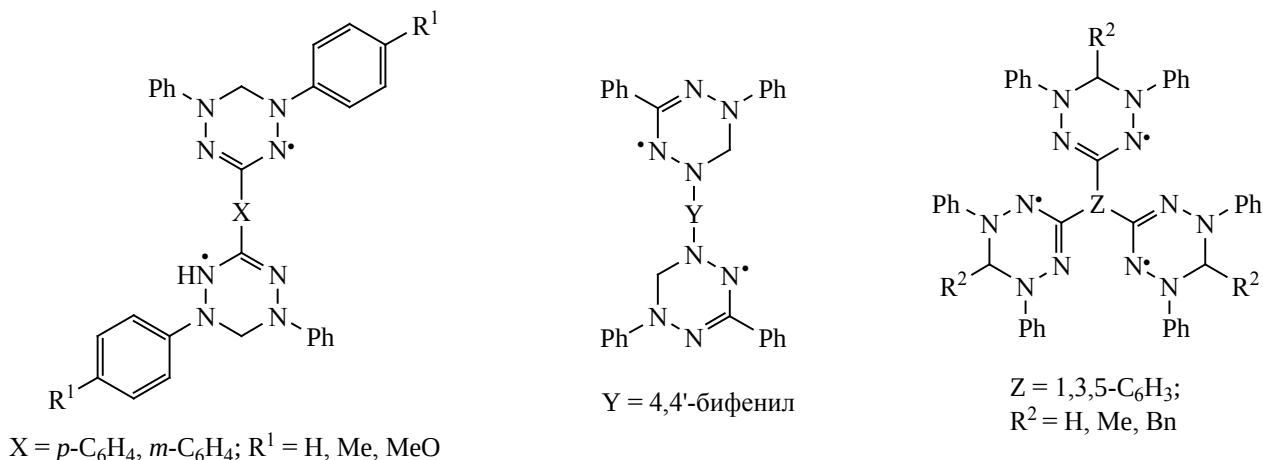
π-Сопряженные органические высокоспиновые молекулы (ди- и полирадикалы) с существенными

внутримолекулярными обменными взаимодействиями и магнитными свойствами имеют значительный потенциал для современных технологических приложений и фундаментальной науки [10]. Стабильные ди- и полирадикалы могут использоваться в качестве рабочих элементов спинтронных устройств [11, 12], многофункциональных магнитных материалов на основе молекул и квантовых машин [13], но несмотря на очевидные успехи в химии бирадикалов, стабильные на воздухе три- и полирадикалы все еще являются экзотическими соединениями.

Впервые стабильные вердазильные би- и трирадикалы были получены Куном и сотр. [14] (схема 1).

В дальнейшем данные радикалы являлись объектами квантово-химических исследований [15–17] и экспериментальных исследований магнитных свойств [18, 19], а также изучалось применение одного из них в качестве бирадикального

Схема 1.



зонда для резонансного исследования фосфолипидных мембран [20].

Следует отметить, что бирадикалы Куна с другими заместителями в настоящее время не описаны. Таким образом, было бы интересно синтезировать ряд подобных бирадикалов с различным набором заместителей, с целью исследования влияния природы заместителя, например, на их электрохимические свойства. Тем более, что ранее было показано [21], что заместители в фенильных фрагментах вердазилов Куна влияют на величину электрохимической щели, которая важным параметром, определяющим емкость аккумулятора на основе нейтральных радикалов [22].

В данной работе мы обратились к синтезу и изучению электрохимических свойств вердазильных бирадикалов, имеющих в качестве спейсера, разделяющего вердазильные фрагменты, *n*-фениленовый фрагмент. В качестве объектов исследования была выбрана серия вердазильных бирадикалов **1a–e**, различающихся заместителями в *para*-положениях фенильных фрагментов у атома N² 3,4-дигидро-1,2,4,5-тетразинильного цикла.

Вердазильные радикалы **1a–e** получали по методике [23] из соответствующих биядерных перхлоратов тетразиния **2a–e**, синтез которых был описан ранее [24] (схема 2).

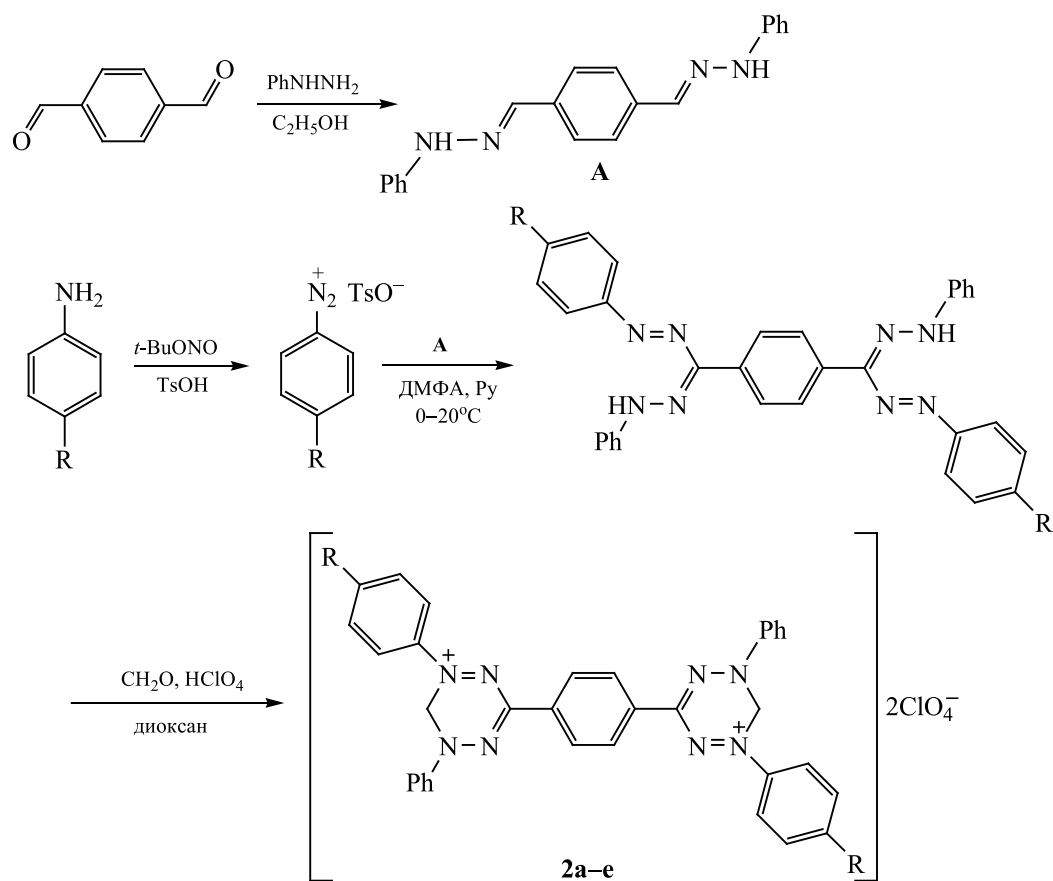
Вердазильные бирадикалы **1a–e** получали в двухфазной системе EtOAc–H₂O при действии

на суспензию перхлоратов 5,6-дигидро-1,2,4,5-тетразиния **2a–e** D-глюкозы в присутствии NH₄OH (схема 3).

Данная реакция сопровождалась постепенным изменением цвета: в большинстве случаев с темно-фиолетового на изумрудно-зеленый, за исключением солей **2д, е**, содержащих циано- и нитрогруппы (в этих случаях цвет изменялся на коричневый). Все вердазильные бирадикалы **1a–e** были выделены в индивидуальном виде с помощью флеш-хроматографии, охарактеризованы с использованием ИК, УФ и ЭПР спектроскопии. Соединения **1a–г** представляют собой мелкокристаллические вещества темно-зеленого цвета, кроме циано- (**1д**) и нитропроизводных (**1е**), имеющих темно-коричневую окраску. В ИК спектрах вердазилов **1a–e** присутствует полоса колебаний в области ~1150–1160 см⁻¹, характерная для тетразинильного фрагмента [1]. Бензольные растворы радикалов **1a–e** дают устойчивые во времени спектры ЭПР, содержащие 9 широких линий, вызванным взаимодействием неспаренного электрона с четырьмя атомами азота тетразинового кольца [1] (рис. 1). Бирадикальная природа соединений **1a–e** дополнительно подтверждается обнаружением слабых ЭПР сигналов отвечающих запрещенным ΔMs = 2 переходам.

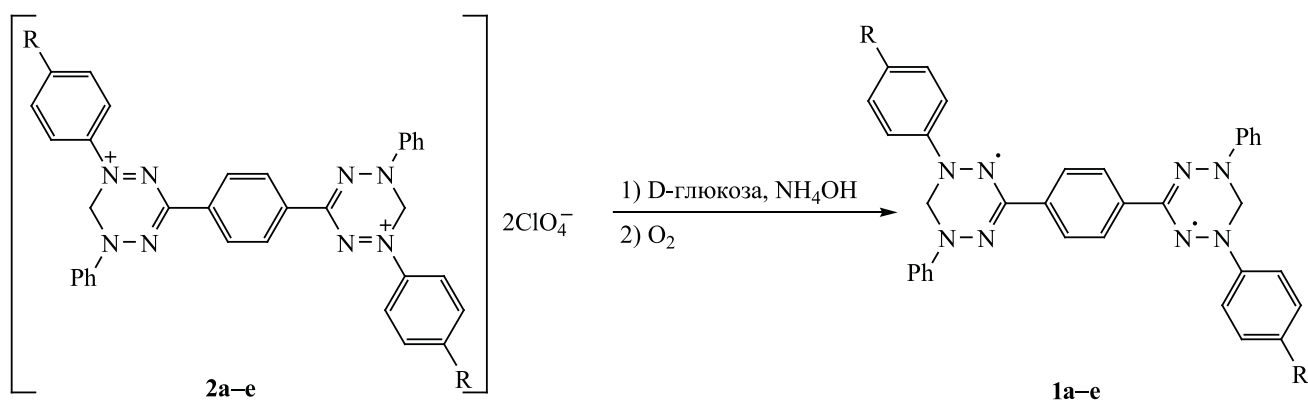
Электрохимические свойства радикалов **1a–e** исследовали методом циклической вольтамперометрии в ацетонитриле с использованием в каче-

Схема 2.



$\text{R} = \text{H}$ (**a**), Me (**б**), Cl (**в**), OMe (**г**), CN (**д**), NO_2 (**е**).

Схема 3.



$\text{R} = \text{H}$ (**a**), Me (**б**), Cl (**в**), OMe (**г**), CN (**д**), NO_2 (**е**).

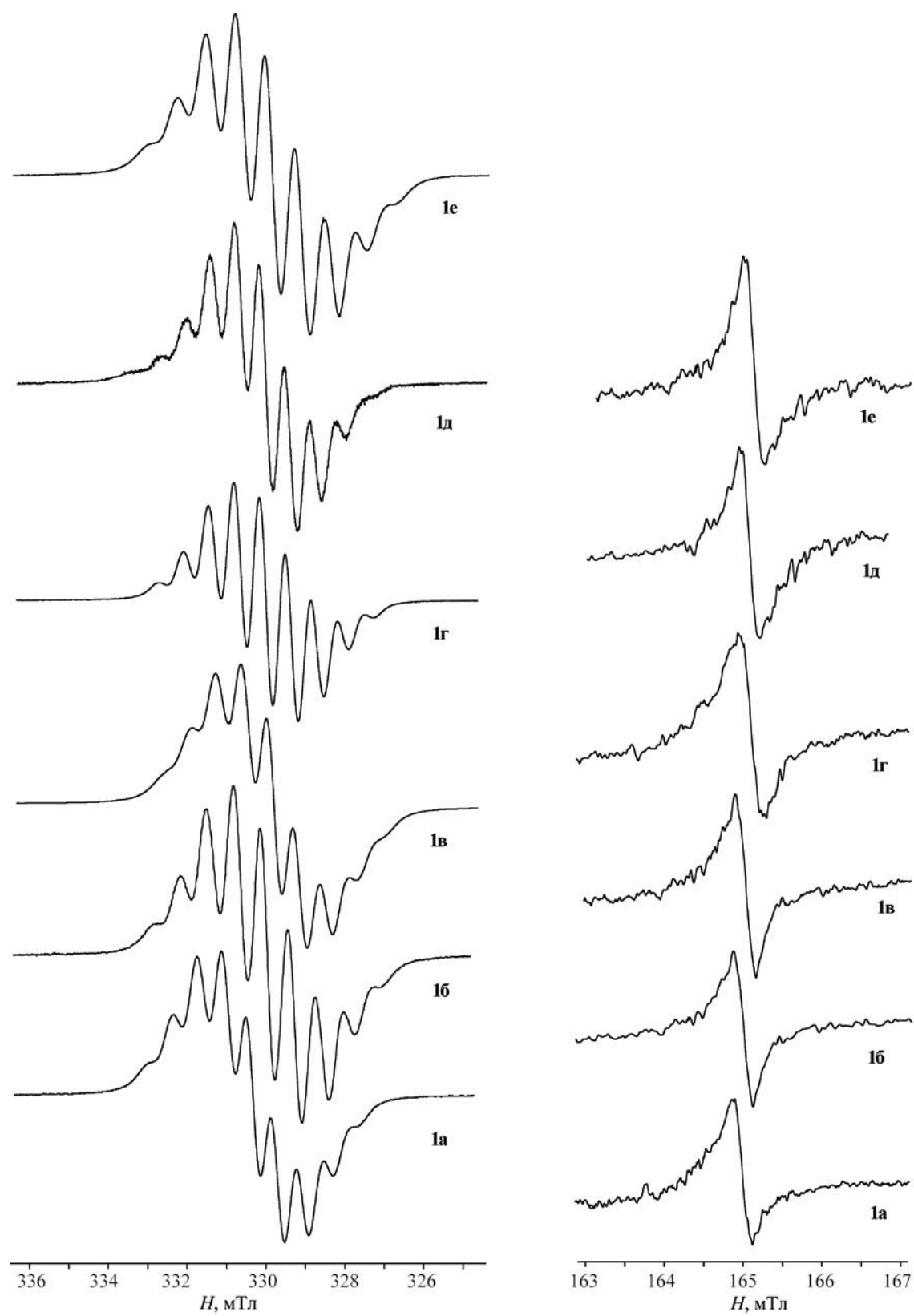


Рис. 1. Спектры ЭПР вердазилов **1a–e** в бензоле при 25°C.

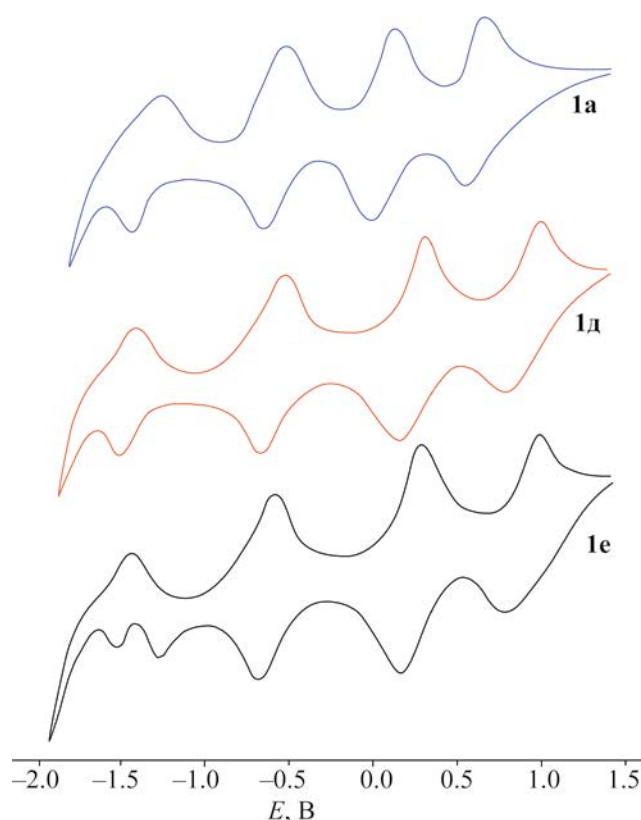


Рис. 2. Циклические вольтамперограммы соединений **1e** и **1d**. Вольтамперограммы сняты в растворе CH_3CN в присутствии фонового электролита 0.1 М. Bu_4NBF_4 со скоростью сканирования 200 мВ/с (вольтамперограммы изображены со смещением относительно оси у).

стве фонового электролита Bu_4NBF_4 . В качестве рабочего использовался платиновый электрод, вспомогательным электродом выступала – платина, а электродом сравнения – стандартный хлорид-серебряный. В случае всех радикалов, за исключением нитропроизводного **1e**, при регистрации

цикловольтамперограммы наблюдается появление обратимых волн как при окислении, так и при восстановлении. В цикловольтамперограмме бирадикалов **1a–d** наблюдается образование четырех обратимых волн, которые в анодной области соответствуют последовательному их окислению до катион-радикала **K1** и далее до дикатиона **K2**, в катодной области последовательному восстановлению бирадикала до анион-радикала **A1**, а затем до дианиона **A2** (схема 4).

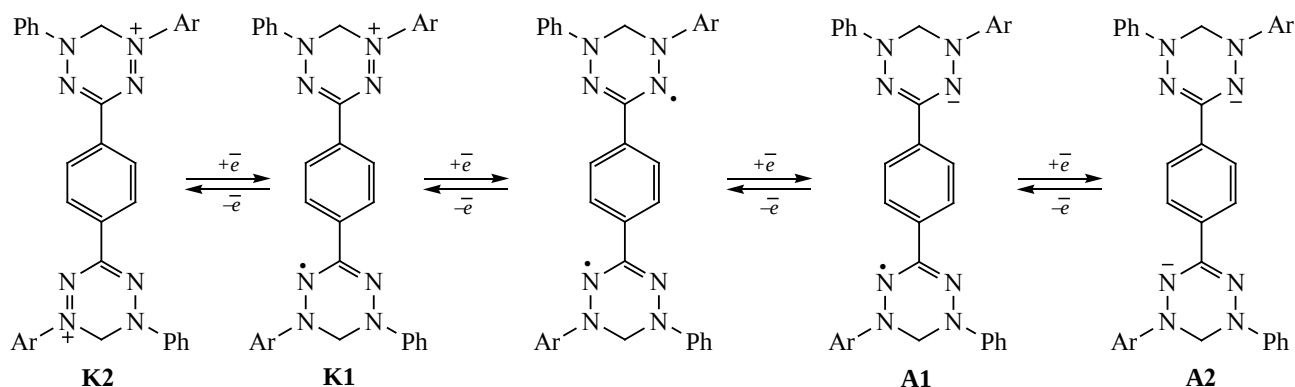
Значения первого потенциала окисления вердазилов **1a–d** находятся в диапазоне от 0.05 до 0.22 В, второго потенциала окисления – от 0.59 до 0.89 В ($\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{KCl}$). Значения первого потенциала восстановления – от –0.50 до –0.59 В и второго потенциала – от –1.08 до –1.51 В ($\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{KCl}$) (рис. 2).

Как видно из табл. 1, природа заместителя в *para*-положении ароматического кольца положения 2 сильнее влияет на процесс окисления и значительно меньше – на процесс восстановления. Так, донорные заместители практически не влияют на процесс окисления, так как имеет место увеличение $E_{\text{ox1}}^{1/2}$ для соединения **1b** (Me) на 0.04 В и для соединения **1g** (OMe) на 0.08 В по сравнению с вердазилом **1a**. Электроноакцепторные заместители значительно затрудняют процесс окисления, смещая $E_{\text{ox1}}^{1/2}$ в катодную область для соединений **1d** (CN) и **1e** (NO_2) на 0.16 и 0.17 В соответственно по сравнению с вердазилом **1a**. На значение первого потенциала восстановления $E_{\text{red1}}^{1/2}$ электронодонорные и электроноакцепторные заместители практически не влияют, однако наблюдается более значительное и дифференцированное влияние на значение второго потенциала восстановления: электронодонорные заместители (Me, MeO)

Таблица 1. Электрохимические параметры вердазильных радикалов **1a–e**

№	R	$E_{\text{ox1}}^{1/2}$, В	$E_{\text{ox2}}^{1/2}$, В	$E_{\text{red1}}^{1/2}$, В	$E_{\text{red2}}^{1/2}$, В	$E_{\text{щели}}$, В
1a	H	0.05	0.61	–0.51	–1.25	0.56
1b	Me	0.09	0.60	–0.50	–1.12	0.59
1в	Cl	0.16	0.59	–0.59	–1.31	0.75
1г	MeO	0.13	0.58	–0.55	–1.08	0.68
1д	CN	0.21	0.84	–0.55	–1.48	0.76
1e	NO_2	0.22	0.89	–0.56	–1.51	0.78

Схема 4.



смещают потенциал $E_{\text{red2}}^{1/2}$ в катодную область, а электроноакцепторные (Cl, CN, NO₂) – в анодную. В рассмотренном ряду бирадикалов **1b–e** величина электрохимической щели ($E_{\text{щели}} = |E_{\text{ox1}}^{1/2} - E_{\text{red1}}^{1/2}|$) незначительно увеличивается по сравнению с радикалом **1a**.

Таким образом, синтезированы тетразинильные бирадикалы, содержащие в своем составе *n*-фениленовый фрагмент и 4-R-замещенные арилы. Полученные радикалы исследованы с помощью методов спектроскопии ЭПР и циклической вольтамперометрии, данные которых подтверждают их бирадикальную природу и способность обратимо окисляться или восстанавливаться.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали коммерчески доступные реагенты: терефталевый альдегид (99%, CAS 623-27-8), анилин (99%, CAS 62-53-3), *n*-толуидин (99%, CAS 106-49-0), 4-хлоранилин (99%, CAS 106-47-8), 4-метоксианилин (99%, CAS 104-94-9), 4-нитроанилин (99%, CAS 100-01-6), гидрохлорид фенилгидразина (99%, CAS 59-88-1) и 70%-ный раствор хлорной кислоты (CAS 7601-90-3, Sigma-Aldrich), а также водные растворы формальдегида (35%) и гидроксида аммония (25%) (АО «Вектон»). Диоксан, ДМФА, этилацетат, бензол предварительно очищали перегонкой.

ИК спектры получены в таблетках KBr на Фурье-спектрометре ИнфраЛЮМ ФТ-08 (ООО «Люмэкс», Россия). УФ спектры получены на

двулучевом УФ-ВИД спектрофотометре UV-2600 (Shimadzu) в ацетонитриле. Спектры ЭПР регистрировали для бензольных растворов радикалов с концентрацией $\sim 10^{-4}$ М. на ЭПР-спектрометре PS 100.X (Advanced Analytical Instruments) при комнатной температуре в кварцевых ампулах на частоте 9.3 ГГц. Настройки ЭПР спектрометра: мощность СВЧ 2.0–2.6 мВт, частота модуляции 100 кГц, амплитуда модуляции 0.1 мТл, время развертки 20 с, количество точек 4096, количество сканирований 1. Элементный анализ выполнен на CHNS-анализаторе Vario MICRO (Elementar, Германия). Условия аналитической ТСХ: адсорбент – Sorbfil, элюент – гексан–этилацетат (3:1), проявление в иодной камере или УФ светом. Флеш-хроматографию проводили на колонке с силикагелем Merck 60 (0.040–0.063 мм⁻¹) с использованием градиентных систем растворителей гексан–этилацетат (10:0 → 10:3). Температуры плавления соединений определяли в запаянных стеклянных капиллярах с использованием анализатора точки плавления MP-50 (Mettler-Toledo, Швейцария).

Перхлораты 3,3'-(1,4-фенилен)бис(1-4-R-фенил-5-фенил-5,6-дигидро-1,2,4,5-тетразиния) **1a–e** получали по методике, аналогичной приведенной в работе [22]. Температуры плавления и спектральные характеристики совпадают с литературными данными.

Общая методика синтеза вердазилов 1a–e. К перемешиваемому раствору 0.001 моля одной из тетразиниевой соли **2a–e** в 40 мл этилацетата при

перемешивании и охлаждении ледяной водой добавляли одной порцией раствор 1.8 г (0.01 моль) D-глюкозы в 40 мл H_2O и сразу после этого 6 мл 25%-ного раствора аммиака. Постепенно реакционная смесь изменяла цвет на темно-зеленый (**1а-г**) или коричнево-зеленый (**1д, е**). Перемешивание продолжали от 15 мин до 1 ч, контролируя по ТСХ исчезновение перхлоратов 5,6-дигидро-1,2,4,5-тетразиния **2а-г**. По окончании реакции органический слой отделяли, промывали ледяной водой (3×20 мл) и сушили над безводным Na_2SO_4 . После удаления растворителя, полученный остаток очищали с помощью флеш-хроматографии на силикагеле.

6,6'-(1,4-Фенилен)бис(2,4-дифенил-3,4-дигидро-1,2,4,5-тетразин-1-2Н-ил) (1а). Выход 0.29 г (53%), т. пл. 193–194°C (разл.) (гексан–этилацетат). ИК спектр (KBr), ν , cm^{-1} : 3094, 2864, 1653 ($C=C$), 1575 ($C=N$), 1499 ($N=N$), 1256, 1105, 752. УФ спектр, λ_{max} , нм: 376, 731. Спектр ЭПР: g 2.0034, a_{N-1} 5.80 Г, a_{N-2} 5.80 Г, a_{N-4} 6.00 Г, a_{N-5} 6.00 Г. Найдено, %: С 74.55; Н 4.88; N 20.56. $C_{34}H_{28}N_8$. Вычислено, %: С 74.43; Н 5.14; N 20.42.

6,6'-(1,4-Фенилен)бис[2-(*n*-толил)-4-фенил-3,4-дигидро-1,2,4,5-тетразин-1-2Н-ил] (1б). Выход 0.31 г (54%), т. пл. 165–166°C (разл.) (гексан–этилацетат). ИК спектр (KBr), ν , cm^{-1} : 3097, 2954 (CH_3), 1601 ($C=N$), 1495 ($N=N$), 1277, 1175, 799. УФ спектр, λ_{max} , нм: 381, 728. Спектр ЭПР: g 2.0033, a_{N-1} 5.55 Г, a_{N-2} 5.70 Г, a_{N-4} 6.06 Г, a_{N-5} 6.16 Г. Найдено, %: С 75.99; Н 5.39; N 19.52. $C_{36}H_{32}N_8$. Вычислено, %: С 74.98; Н 5.59; N 19.43.

6,6'-(1,4-Фенилен)бис[4-фенил-2-(4-хлорфенил)-3,4-дигидро-1,2,4,5-тетразин-1-2Н-ил] (1в). Выход 0.41 г (58%), т. пл. 202–203°C (разл.) (гексан–этилацетат). ИК спектр (KBr), ν , cm^{-1} : 3097, 1601 ($C=N$), 1498 ($N=N$), 1259, 1139, 1078, 930, 795, 588 ($C-Cl$). УФ спектр, λ_{max} , нм: 391, 742. Спектр ЭПР: g 2.0035, a_{N-1} 5.40 Г, a_{N-2} 5.79 Г, a_{N-4} 6.14 Г, a_{N-5} 6.24 Г. Найдено, %: С 57.86; Н 3.58; N 14.99. $C_{34}H_{26}Cl_2N_8$. Вычислено, %: С 57.81; Н 3.71; N 14.86.

6,6'-(1,4-Фенилен)бис[2-(4-метоксифенил)-4-фенил-3,4-дигидро-1,2,4,5-тетразин-1-2Н-ил] (1г). Выход 0.36 г (59%), т. пл. 156–157°C (разл.) (гексан–этилацетат). ИК спектр (KBr), ν , cm^{-1} : 3093, 2865, 1605 ($C=N$), 1495 ($N=N$), 1273, 1245,

1153, 1046, 937. УФ спектр, λ_{max} , нм: 350, 710. Спектр ЭПР: g 2.0034, a_{N-1} 5.65 Г, a_{N-2} 5.78 Г, a_{N-4} 6.10 Г, a_{N-5} 6.25 Г. Найдено, %: С 71.15; Н, 5.19; N 18.52. $C_{36}H_{32}N_8O_2$. Вычислено, %: С 71.04; Н 5.30; N 18.41.

6,6'-(1,4-Фенилен)бис[4-фенил-2-(4-цианофенил)-3,4-дигидро-1,2,4,5-тетразин-1-2Н-ил] (1д). Выход 0.27 г (43%), т. пл. 232–233°C (разл.) (гексан–этилацетат). ИК спектр (KBr), ν , cm^{-1} : 3096, 2256 (CN), 1599 ($C=N$), 1513 ($N=N$), 1285, 843. УФ спектр, λ_{max} , нм: 395, 721. Спектр ЭПР: g 2.0034, a_{N-1} 5.61 Г, a_{N-2} 5.79 Г, a_{N-4} 6.19 Г, a_{N-5} 6.30 Г. Найдено, %: С 64.13; Н 3.97; N 21.75. $C_{36}H_{26}N_{10}$. Вычислено, %: С 63.94; Н 4.10; N 21.93.

6,6'-(1,4-Фенилен)бис[2-(4-нитрофенил)-4-фенил-3,4-дигидро-1,2,4,5-тетразин-1-2Н-ил] (1е). Выход 0.26 г (44%), т. пл. 198–199°C (разл.) (гексан–этилацетат). ИК спектр (KBr), ν , cm^{-1} : 3097, 1605 ($C=N$), 1559 (NO_2), 1507 ($N=N$), 1349 (NO_2), 1312, 1234, 841. УФ спектр, λ_{max} , нм: 410, 735. Спектр ЭПР: g 2.0034, a_{N-1} 5.50 Г, a_{N-2} 5.81 Г, a_{N-4} 6.22 Г, a_{N-5} 6.34 Г. Найдено, %: С 72.13; Н 4.27; N 23.61. $C_{34}H_{26}N_{10}O_4$. Вычислено, %: С 72.23; Н 4.38; N 23.40.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Кострюков Сергей Геннадьевич, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1774-0836>

Буртасов Алексей Анатольевич, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2889-7369>

Долганов Александр Викторович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7120-1908>

Козлов Артур Шамилевич, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6245-2414>

Конушкин Иван Александрович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0440-3400>

ФИНАНСОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема № 121111000064-5) в рамках государственного задания Мордовского национального исследовательского университета им Н.П. Огарева (создание новых молодежных лабораторий).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kuhn R., Trischman H. // *Monatsh. Chem.* 1964. Vol. 95. N 2. P. 457. doi 10.1007/BF00901311
2. 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
3. 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
4. Brook D.J.R. // *Comments Inorg. Chem.* 2015. Vol. 35. N 1. P. 1. doi 10.1080/02603594.2014.974805
5. Липунова Г.Н., Федорченко Т.Г., Чупахин О.Н. // *Коорд. хим.* 2022. Т. 48. № 7. С. 389; Lipunova G.N., Fedorchenko T.G., Chupakhin O.N. // *Russ. J. Coord. Chem.* Vol. 48. N 7. P. 397. doi 10.1134/S1070328422070065
6. Miyamoto S., Iwasaki Y., Uemoto N., Hosokoshi Y., Fujiwara H., Shimono S., Yamaguchi H. // *Phys. Rev. Mat.* 2019. Vol. 3. N 6. Article 064410. doi 10.1103/PhysRevMaterials.3.064410
7. Novitchi G., Shova S., Train C. // *Inorg. Chem.* 2022. Vol. 61. N 43. P. 17037. doi 10.1021/acs.inorgchem.2c01742
8. Tretyakov E.V., Zhivetyeva S.I., Petunin P.V., Gorbunov D.E., Gritsan N.P., Bagryanskaya I.Yu., Bogomyakov A.S., Postnikov P.S., Kazantsev M.S., Trusova M.E., Shundrina I.K., Zaytseva E.V., Parkhomenko D.A., Bagryanskaya E.G., Ovcharenko V.I. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2020. Vol. 59. N 46. P. 20704. doi 10.1002/anie.202010041
9. Tretyakov E.V., Petunin P.V., Zhivetyeva S.I., Gorbunov D.E., Gritsan N.P., Fedin M.V., Stass D.V., Samoilova R.I., Bagryanskaya I.Y., Shundrina I.K., Bogomyakov A.S., Kazantsev M.S., Postnikov P.S., Trusova M.E., Ovcharenko V.I. // *J. Am. Chem. Soc.* 2021. Vol. 143. N 21. P. 8164. doi 10.1021/jacs.1c02938
10. Abe M. // *Chem. Rev.* 2013. Vol. 113. N 9. P. 7011. doi 10.1021/cr400056a
11. Sanvito S. // *Chem. Soc. Rev.* 2011. Vol. 40. P. 3336. doi 10.1039/C1CS15047B
12. Hu G., Xie S., Wang C., Timm C. // *Beilstein J. Nanotechnol.* 2017. Vol. 8. P. 1919. doi 10.3762/bjnano.8.192
13. Sugisaki K., Nakazawa S., Toyota K., Sato K., Shiomi D., Takui T. // *ACS Cent. Sci.* 2019. Vol. 5. N 1. P. 167. doi 10.1021/acscentsci.8b00788
14. Kuhn R., Neugebauer F.A., Trischmann H. // *Monatsh. Chem.* 1966. Vol. 97. P. 525. doi 10.1007/BF00905273
15. Fischer P.H.H. // *Tetrahedron.* 1967. Vol. 23. N 4. P. 1939. doi 10.1016/S0040-4020(01)82597-7
16. Chung G., Lee D. // *Chem. Phys. Lett.* 2001. Vol. 350. N 3–4. P. 339. doi 10.1016/S0009-2614(01)01296-9
17. Bhattacharya D., Shil S., Panda A., Misra A. // *J. Phys. Chem. (A).* 2010. Vol. 114. N 43. P. 11833. doi 10.1021/jp1072507
18. Azuma N., Ishizu K., Mukai K. // *J. Chem. Phys.* 1974. Vol. 61. P. 2294. doi 10.1063/1.1682306
19. Kopf P., Morokuma K., Kreilick R. // *J. Chem. Phys.* 1971. Vol. 54. P. 105. doi 10.1063/1.1674577
20. Meier P., Blume A., Ohmes E., Neugebauer F.A., Kothe G. // *Biochemistry.* 1982. Vol. 21. N 3. P. 526. doi 10.1021/bi00532a018
21. Кострюков С.Г., Баландина А.В., Козлов А.Ш., Крайнов Е.В., Пряничникова М.К., Черняева О.Ю., Ахматова А.А., Люкишина Ю.И. // *ЖОХ.* 2020. Т. 90. № 3. С. 353; Kostryukov S.G., Balandina A.V., Kozlov A.S., Krainov 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
22. Wilcox D.A., Agarkar V., Mukherjee S., Boudouris B.W. // *Annu. Rev. Chem. Biomol. Eng.* 2018. Vol. 9. P. 83. doi 10.1146/annurev-chembioeng-060817-083945
23. Кострюков С.Г., Козлов А.Ш., Конушкин И.А., Краснов Д.А., Янцен Н.В. // *ЖОРХ.* 2022. Т. 58. № 10. С. 1080; Kostryukov S.G., Kozlov A.S., Konushkin I.A., Krasnov D.A., Yantsen N.V. // *Russ. J. Org. Chem.* 2022. Vol. 58. N 10. P. 1416. doi 10.1134/S1070428022100050
24. Кострюков С.Г., Козлов А.Ш., Краснов Д.А., Буртасов А.А., Петров П.С., Тезикова В.С., Асфандеев А.Ю., Идрис Т.Д. // *ЖОХ.* 2021. Т. 91. № 4. С. 531; Kostryukov S.G., Kozlov A.S., Krasnov D.A., Burtasov A.A., Petrov P.S., Tezikova V.S., Asfandeev A.Yu., Idris T.D. // *Russ. J. Gen. Chem.* 2021. Vol. 91. N 4. P. 614. doi 10.1134/S107036322104006X

Synthesis of Tetrazinyl Biradicals Containing a *p*-Phenylene Fragment

S. G. Kostryukov^{a,*}, A. A. Burtasov^a, A. V. Dolganov^a, A. Sh. Kozlov^a, I. A. Konushkin^a,
N. A. Malov^a, D. A. Krasnov^a, and A. Yu. Asfandeev^a

^a National Research Ogarev Mordovia State University, Saransk, 430005 Russia

*e-mail: kostryukov_sg@mail.ru

Received December 21, 2022; revised February 25, 2023; accepted March 1, 2023

3,3'-(1,4-Phenylene)bis[1-(4-R-phenyl)-5-phenyl-5,6-dihydro-1,2,4,5-tetrazinium] perchlorates were transformed into stable tetrazinyl biradicals by the action of D-glucose in slightly alkaline medium (NH₄OH) in the presence of air oxygen. The tetrazinyl biradicals were isolated in individual state and characterized by cyclic voltammetry, elemental analysis, IR, UV, EPR spectroscopy methods.

Keywords: 5,6-dihydro-1,2,4,5-tetrazinium perchlorate, 1,2,3,4-tetrahydro-1,2,4,5-tetrazinyl, verdazyl radical, cyclic voltammetry, EPR spectroscopy

СИНТЕЗ ДИЭТИЛ-6-АМИНО-1,4-ДИАРИЛ- 2-ОКСО- 1,2,3,4-ТЕТРАГИДРОПИРИДИН- 3,5-ДИКАРБОКСИЛАТОВ НА ОСНОВЕ РЕАКЦИИ АРИЛМЕТИЛИДЕНЦИАНУКСУСНЫХ ЭФИРОВ С N-АРИЛАМИДОЭФИРАМИ МАЛОНОВОЙ КИСЛОТЫ

© 2023 г. К. А. Авагян¹, М. С. Саргсян¹, А. Э. Бадасян¹, А. А. Саргсян¹, А. Г. Манукян¹,
Г. А. Паносян¹, А. Г. Айвазян¹, А. Х. Хачатрян^{1,2,*}

¹ Научно-технологический центр органической и фармацевтической химии Национальной академии наук
Республики Армения, пр. Азатутян 26, Ереван, 0014 Армения

² Государственная академия кризисного управления Министерства чрезвычайных ситуаций Республики Армения,
Ереван, 0040 Армения

*e-mail: khachatryan-ax@mail.ru

Поступило в редакцию 23 января 2023 г.

После доработки 9 февраля 2023 г.

Принято к печати 14 февраля 2023 г.

Взаимодействие арилметиленциануксусных эфиров с N-ариламидами малоновой кислоты приводит к ранее неизвестным диэтил- 6-амино-1,4-диарил-2-оксо-1,2,3,4-тетрагидропиридин-3,5-дикарбоксилатам с выходами 15–83%. Изучена антибактериальная активность некоторых полученных соединений.

Ключевые слова: ариламидоэфир малоновой кислоты, арилметиленциануксусный эфир, реакция Михаэля, внутримолекулярная циклизация, тетрагидропиридин

DOI: 10.31857/S0044460X23040030, **EDN:** ATJZFC

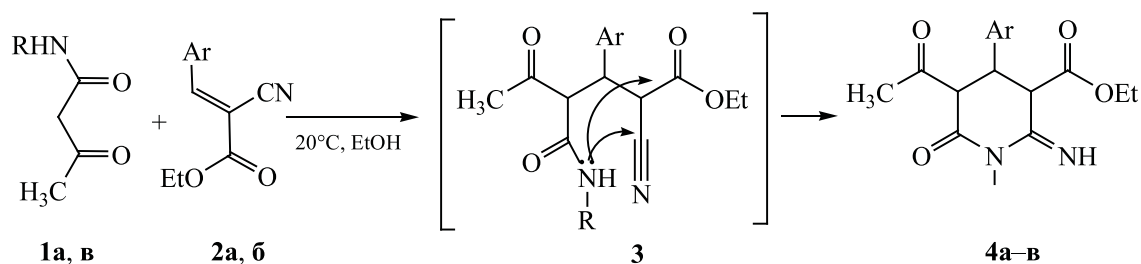
Производные пиридина, содержащие 2-пиридиновый фрагмент, обладают разнообразной биологической активностью [1], в частности, противоопухолевой [2], противомаларийной [3], противовоспалительной [4], противовирусной [5]. Они используются в медицине, сельском хозяйстве, а также являются синтонами для синтеза гетероциклических соединений [6]. В связи с этим, в последнее время синтез новых аналогов пиридина является актуальным [7, 8]. В литературе описаны различные методы синтеза полифункционально-замещенных пиридинов в присутствии различных катализаторов основного характера в многокомпонентных системах [9, 10], реакцией нуклеофильного присоединения к двойной связи C=C. В качестве потенциального нуклеофила чаще

всего используются амиды различных СН-кислот, в ряду которых наименее изучены амидоэфиры малоновой кислоты [11–14].

Ранее нами в качестве нуклеофильных агентов были изучены N-ариламыды ацетоуксусной кислоты. Было показано, что взаимодействие указанных ариламидов **1** с арилметиленциануксусными эфирами **2** происходит в абсолютном этаноле при комнатной температуре без катализатора. Согласно данным ИК и ЯМР спектроскопии, образуются этил-5-ацетил-1,4-диарил-2-имино-6-оксопиперидин-3-карбоксилаты **4a–в** с выходами 72–85% (схема 1) [15].

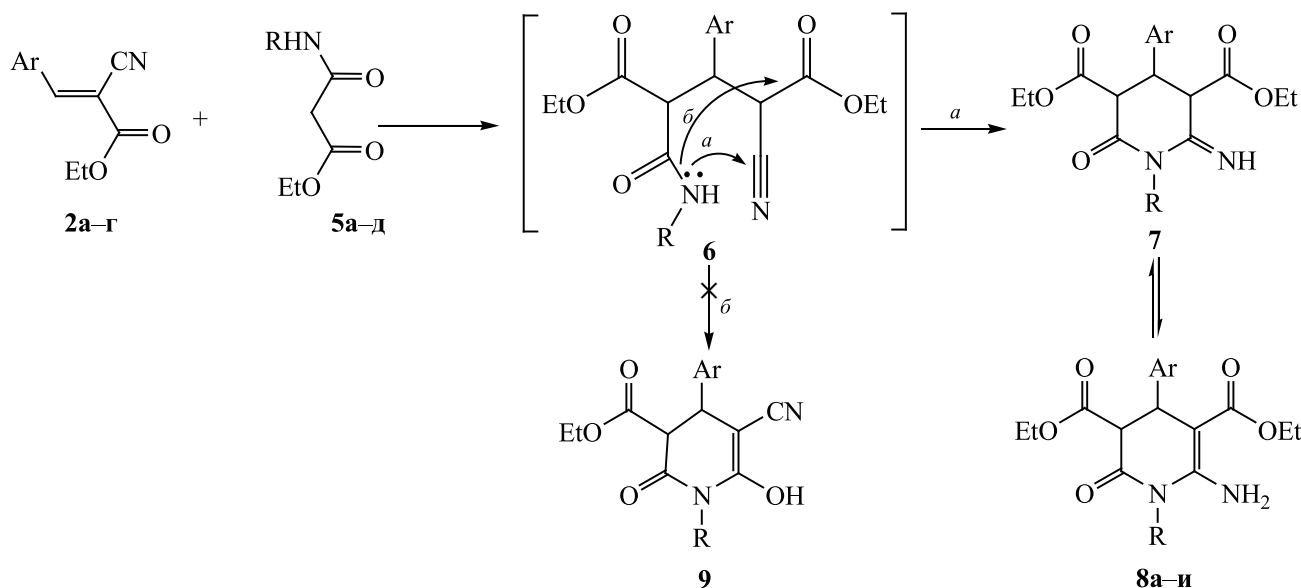
В представленной работе изучены особенности взаимодействия арилметиленциануксусных

Схема 1.



Ar = C₆H₅, R = 2,4-(CH₃)₂C₆H₃ (**a**); Ar = 4-CH₃OC₆H₄, R = 2,4-(CH₃)₂C₆H₃ (**б**); Ar = C₆H₅, R = 2-CH₃C₆H₄ (**в**).

Схема 2.



Ar = C₆H₅ (**2a**), 4-ClC₆H₄ (**2б**), 4-NO₂C₆H₄ (**2в**), 4-CH₃OC₆H₄ (**2г**); R = 2-CH₃C₆H₄ (**5a**), 2,4-(CH₃)₂C₆H₃ (**5б**), 4-CH₃C₆H₄ (**5в**), 4-NO₂C₆H₄ (**5г**), 2-CH₃-4-NO₂C₆H₄ (**5д**); Ar = C₆H₅, R = 2-CH₃C₆H₄ (**8a**), 4-NO₂C₆H₄ (**8б**), Ar = 4-CH₃C₆H₄, R = 4-NO₂C₆H₄ (**8в**); 4-CH₃C₆H₄ (**8г**), Ar = R = 4-NO₂C₆H₄ (**8д**); 4-ClC₆H₄, R = 4-CH₃C₆H₄ (**8е**), Ar = 4-NO₂C₆H₄ (**8ж**), 2,4-(CH₃)₂C₆H₃ (**8з**), 2-CH₃-4-NO₂C₆H₃ (**8и**); R = 2,4-(CH₃)₂C₆H₃ (**7**).

эфиров **2a–г** с N-ариламидами малоновой кислоты **5a–д** в абсолютном этаноле с целью получения новых производных пиридина и выяснения региоселективности внутримолекулярной циклизации промежуточного аддукта Михаэля **6** (схема 2).

Показано, что реакция протекает в абсолютном этаноле при комнатной температуре в присутствии каталитических количеств катализатора

основного характера (**8a–в**) – пиперидина, а также при кипячении как в отсутствие катализатора (**7**, **8г**), так и в его присутствии (**8д–и**). Проведенные опыты показали, что при кипячении в присутствии катализатора выход полученных продуктов реакции увеличился. Как видно из схемы 2, образовавшийся в результате взаимодействия арилметилендициануксусных эфиров **2** с N-ариламидами

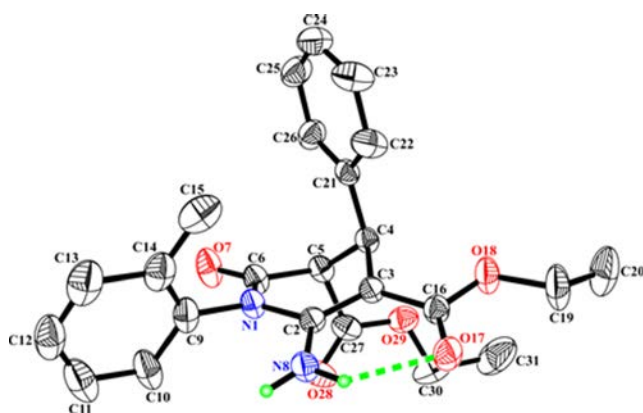


Рис. 1. Общий вид молекулы **8a** в кристалле. Эллипсоиды анизотропных тепловых колебаний изображены с вероятностью 30%.

малоновой кислоты **5**, промежуточный аддукт Михаэля **6** может подвергаться гетероциклизации как по циано- (путь *a*), так и по этоксикарбонильной группе (путь *b*). Согласно данным ИК, ЯМР ^1H , ^{13}C спектроскопии и рентгеноструктурного анализа, единственными продуктами реакции оказались диэтил-6-амино-1,4-диарил-2-оксо-1,2,3,4-тетрагидропиридин-3,5-дикарбоксилаты **8a–и**, выделенные с выходами 15–83%, тогда как региоизомерные соединения **9** выделить или обнаружить не удалось. По всей вероятности, это свидетельствует о региоселективности гетероциклизации по нитрильной группе и последующей изомеризации иминопроизводного **7** в соответствующий термодинамически стабильный таутомер – енамин **8**, за исключением одного случая [$\text{Ar} = 4\text{-ClC}_6\text{H}_4$, $\text{R} = 2,4\text{-(CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3$], когда, по данным ИК [3253 см^{-1} (NH)], ЯМР ^1H спектроскопии [9.47 м. д. (1H, NH)] образуется иминопроизводное – диэтил-4-(4-хлорфенил)-1-(2,4-диметилфенил)-2-имино-6-оксопиперидин-3,5-дикарбоксилат **7** (30%). Следует отметить, что в литературе описаны случаи, когда промежуточные аддукты Михаэля, содержащие одновременно циано- и этоксикарбонильную группы, подвергаются гетероциклизации как с участием сложноэфирной группировки [16, 17], так и цианогруппы [18].

Согласно данным ЯМР ^1H , ^{13}C , соединения **8a**, **з**, **и**, в которых ароматическое кольцо амидной части молекулы содержит *орто*-заместитель, в растворе находятся в виде двух ротамеров

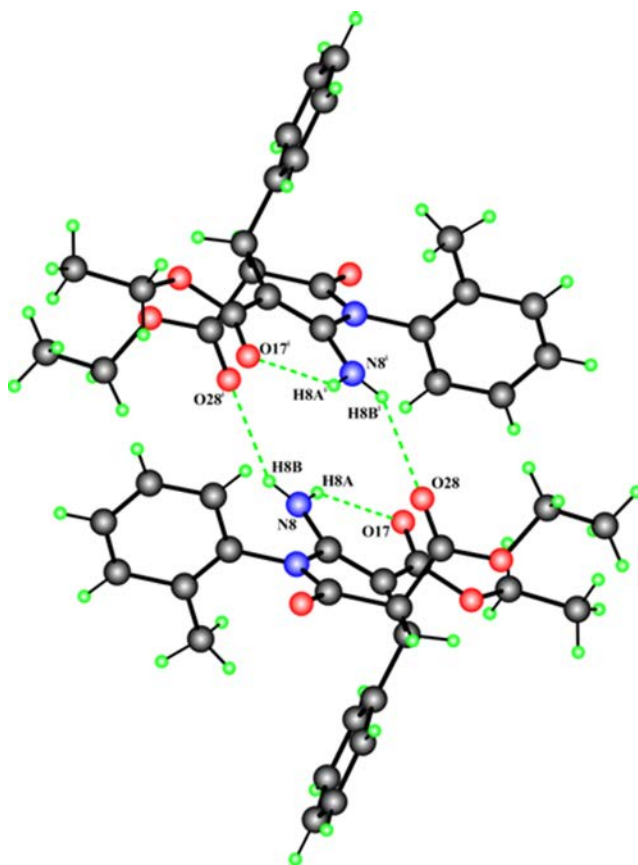


Рис. 2. Схема межмолекулярных водородных связей в соединении **8a**, образующих димер.

(в Экспериментальной части приведены соотношения ротамеров). В пользу того, что указанные соединения существуют в виде двух ротамеров свидетельствует и тот факт, что при наличии двух метильных заместителей в *орто*- и *пара*-положениях в соединении **8з** химический сдвиг протонов *пара*-заместителя не меняется.

Структура соединения **8a** была подтверждена также данными РСА (рис. 1). Основные кристаллографические и экспериментальные данные приведены в табл. 1. По данным рентгеноструктурного анализа, в молекуле присутствуют два ароматических кольца – фенильное и толильное, и один цикл тетрагидропиридина. Максимальное отклонение атомов от плоскостей ароматических колец не превышает $0.0067(1)\text{ Å}$. Тетрагидропиридиновое кольцо имеет конформацию искаженного *полукресла*, отклонения атомов N^1 , C^2 , C^3 , C^4 ,

Таблица 1. Основные кристаллографические характеристики и экспериментальные данные для соединения **8a**

Параметр	Значение
Брутто-формула	C ₂₂ H ₂₁ N ₃ O ₃
<i>M</i>	375.42
Сингония	Триклинная
Пространственная группа	<i>P</i> -1
<i>a</i> , Å	7.9275(16)
<i>b</i> , Å	8.6548(17)
<i>c</i> , Å	14.846(3)
α, град	86.47(3)
β, град	80.14(3)
γ, град	86.43(3)
<i>V</i> , Å ³	1000.3(4)
<i>Z</i>	2
<i>d</i> _{выч} , г/см ³	1.246
μ(MoK _α), мм ⁻¹	0.084
<i>F</i> (000)	396
Размер кристалла, мм	0.12×0.20×0.26
Температура, К	293
Излучение, Å	0.71073
θ _{min} /θ _{max} , град	1.4/30.0
Область сканирования	0 ≤ <i>h</i> ≤ 11, -12 ≤ <i>k</i> ≤ 12, -20 ≤ <i>l</i> ≤ 20
Число измеренных отражений	6181
Число наблюдаемых отражений с [<i>I</i> > 2.0σ(<i>I</i>)]	2599
<i>N</i> _{ref} / <i>N</i> _{par}	5787, 347
<i>R</i> , <i>wR</i> 2, <i>S</i>	0.0688, 0.1940, 1.01

C⁵ и C⁶ от усредненной плоскости составляют -0.1695(4), 0.1509(4), 0.1048(4), -0.3520(4), 0.3414(4) и -0.0756(4) Å соответственно. В молекуле соединения **8a** имеются асимметричные атомы C⁴ и C⁵. Учитывая, что соединения кристаллизовались в centrosymmetric пространственной группе *P*-1, кристалл является рацемической смесью (3*R*,4*S*)- и (3*S*,4*R*)-энантиомеров. В ходе расшифровки анализ эллипсоидов тепловых колебаний и разностных синтезов Фурье электронной плотности указал на возможность статистической неупорядоченности атома C²⁰ этилацетатной группы. Окончательная структура была уточнена с учетом расщепления позиций атома C²⁰, что указывало на статистическое заселение позиций с вероятностью 24 и 76%. В структуре соединения **8a** имеется внутримолекулярная водородная связь N⁸-H^{8A}...O¹⁷, длина донорно-акцепторной связи

2.685(3) Å. Анализ упаковки молекул в кристаллической решетке показал, что молекулы связываются в димеры с помощью межмолекулярных водородных связей N⁸-H^{8B}...O²⁸ⁱ и N⁸ⁱ...H^{8Bi}-O²⁸, длина донорно-акцепторной связи 2.973(3) Å (рис. 2). Связь между димерами осуществляется за счет ван-дер-ваальсовых взаимодействий.

Исследования антибактериальной активности показали, что соединения **7**, **8b**, **в**, **д** проявляют умеренную, а остальные вещества слабую антибактериальную активность (табл. 2), подавляя рост как грамположительных, так и грамотрицательных микроорганизмов. Все изученные соединения по активности уступают контрольному препарату фурадонину (*d* 23–25 мм).

Таким образом, предложен эффективный метод синтеза неизвестных ранее диэтил-6-амино-1,4-диарил-2-оксо-1,2,3,4-тетрагидропиридин-3,5-ди-

Таблица 2. Антибактериальная активность соединений 7, 8а–з

Соединение	Диаметр зоны отсутствия роста микроорганизмов, мм			
	<i>St. aureus</i> 209p	<i>B. subtilis</i> 6633	<i>Sh. flexneri</i>	<i>E. coli</i> 0-55
7	15	16	15	15
8а	10	14	11	10
8б	14	13	11	11
8в	15	16	15	14
8г	12	12	14	10
8д	16	16	16	15
8ж	12	14	12	14
8з	13	10	10	12
Фурадонин	25	25	25	23

карбоксилатов на основе реакции арилметилендициануксусных эфиров с N-ариламидами малоновой кислоты в присутствии каталитических количеств пиперидина. Синтезированные соединения проявляют умеренную антибактериальную активность.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры сняты на спектрофотометре Nicolet Avatar 330 FT-IR в вазелиновом масле. Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C записаны на спектрометре Varian Mercury 300VX с рабочей частотой 300 и 75 МГц соответственно в растворе $\text{DMCO}-d_6\text{--CCl}_4$ (1:3), внутренний стандарт – ТМС. Элементный анализ выполнен на приборе Коршуна–Климовой для С и Н, и методом Дюма–Прегля для N. Температуры плавления определены на микронагревательном столике Voetius.

Рентгенодифракционный анализ соединения 8а проведен при комнатной температуре на автодифрактометре Enraf-Nonius CAD-4 (графитовый монохроматор, MoK_α -излучение, $\theta/2\theta$ -сканирование). Кристаллы, пригодные для РСА, были получены путем медленного упаривания раствора соединения 8а в смеси EtOH и ацетонитрила. Параметры триклинной элементарной ячейки определены и уточнены по 24 рефлексам с $13.08 < \theta < 15.75$. Структура расшифрована прямыми методами, координаты атомов водорода были определены по геометрическим расчетам и уточнены по модели *наездника* со следующими условиями: длина связей C–H равна 0.93–0.98 Å, $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.2\text{--}1.5U_{\text{eq}}(\text{C})$.

Структура уточнена полноматричным МНК в анизотропном приближении для неводородных атомов и изотропном – для атомов водорода. Все структурные расчеты были проведены по комплексу программ SHELXTL [19]. Кристаллографические данные депонированы в Кембриджском центре кристаллографических данных (CCDC 2184599).

Антибактериальная активность изучена методом диффузии в агаре при бактериальной нагрузке 20 млн микробных тел на 1 мл среды [20]. В опытах использованы четыре штамма микроорганизмов – грамположительные стафилакокки (*St. aureus* 209p, *B. subtilis* 6633) и грамотрицательные палочки (*Sh. flexneri* 6858, *E. coli* 0-55), в качестве положительного контроля использован лекарственный препарат фурадонин [21].

Взаимодействие арилметилендициануксусных эфиров 2 с N-ариламидами малоновой кислоты 5. Раствор эквимольных количеств соединений 2а–г и 5а–д в абсолютном этаноле в присутствии 0.1 г пиперидина оставляли при комнатной температуре до прекращения выделения кристаллов (5 сут). Выделившиеся кристаллы отфильтровывали, промывали абсолютным эфиром и перекристаллизовывали из изопропилового спирта (8а–в). Аналогично были получены соединения 8г, 7 при кипячении в течение 12 ч (без катализатора) и соединения 8д–и (в присутствии пиперидина).

Диэтил-6-имино-2-оксо-4-фенил-1-(2-метилфенил)-1,2,3,4-тетрагидропиридин-3,5-ди-

карбоксилат (8а). Выход 38%, белые кристаллы, т. пл. 138°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3439 (NH_2), 1727 (COOC), 1702 (CO), 1661 (CON). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (85:15): 1.18* т (0.45Н, J 7.1 Гц) и 1.19 т (2.55Н, CH_3 , J 7.1 Гц), 1.31* т (0.45Н, J 7.1 Гц) и 1.34 т (2.55Н, CH_3 , J 7.1 Гц), 1.87 с (2.55Н) и 2.28* с (0.45Н, $\text{CH}_3\text{-Ar}$), 3.77* д (0.15Н, J 2.0 Гц) и 3.90 д (0.85Н, CH , J 2.1 Гц), 4.01–4.17 м (2Н, OCH_2), 4.21–4.38 м (2Н, OCH_2), 4.67* д (0.15Н, J 2.0 Гц) и 4.68 д (0.85Н, CH , J 2.1 Гц), 6.86–6.90 м (0.15Н, C_6H_4), 6.95 уш. с (2Н, NH_2), 7.16–7.38 м (8.85Н, C_6H_5 и C_6H_4). Здесь и далее сигналы второго ротамера обозначены *звездочкой*. Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д. (основной ротамер): 13.7 (CH_3), 14.2 (CH_3), 16.9 (CH_3), 37.6 (CH), 54.6 (CH), 58.1 (OCH_2), 60.9 (OCH_2), 75.8 ($=\text{CCO}$), 126.1 (CH), 126.3 (2СН), 126.7 (CH), 127.8 (2СН), 128.8 (CH), 129.1 (CH), 130.7 (CH), 133.2, 136.7, 141.0, 153.6, 165.1, 167.8, 168.1. Найдено, %: С 67.61; Н 6.14; N 6.59. $\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_5$. Вычислено, %: С 68.23; Н 6.20; N 6.63.

Диэтил-6-амино-1-(4-нитрофенил)-2-оксо-4-фенил-1,2,3,4-тетрагидропиридин-3,5-дикарбоксилат (8б). Выход 38%, желтые кристаллы, т. пл. 185°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3427 (NH_2), 1730 (COOC), 1713 (CO), 1665 (CON). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 1.18 т (3Н, CH_3 , J 7.1 Гц), 1.33 т (3Н, CH_3 , J 7.1 Гц), 3.76 д (1Н, CH , J 2.2 Гц), 4.05 д. к (1Н, J 10.9, 7.1 Гц) и 4.12 д. к (1Н, OCH_2 , J 10.9, 7.1 Гц), 4.22–4.37 м (2Н, OCH_2), 4.66 д (1Н, CH , J 2.2 Гц), ~7.2 ш (2Н, NH_2), 7.18–7.36 м (5Н, C_6H_5), 8.30–8.35 м (2Н, C_6H_4). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 13.7 (CH_3), 14.1 (CH_3), 38.2 (CH), 55.5 (CH), 58.3 (OCH_2), 61.0 (OCH_2), 77.0 ($=\text{CCO}$), 124.1 (2СН), 126.2 (2СН), 126.4 (CH), 128.2 (2СН), 130.2 (2СН), 140.6, 140.8, 147.2, 153.9, 164.9, 167.3, 167.8. Найдено, %: С 60.37; Н 5.06; N 9.36. $\text{C}_{23}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}_7$. Вычислено, %: С 60.92; Н 5.11; N 9.27.

Диэтил-6-амино-4-(4-метоксифенил)-1-(4-нитрофенил)-2-оксо-1,2,3,4-тетрагидропиридин-3,5-дикарбоксилат (8в). Выход 26%, белые кристаллы, т. пл. 165°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3468 (NH_2), 1728 (COOC), 1713 (CO), 1657 (CON). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 1.20 т (3Н, CH_3 , J 7.1 Гц), 1.33 т (3Н, CH_3 , J 7.1 Гц), 3.73 д (1Н, CH , J 2.2 Гц), 3.78 с (3Н, OCH_3), 3.99–4.18 м (2Н, OCH_2), 4.29–4.36 м (2Н, OCH_2), 4.61 д (1Н, CH , J 2.2 Гц), 6.83–6.88 м (2Н, $\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe}$), 7.19 уш. с (2Н, NH_2), 7.19–7.24 м (2Н, $\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe}$), 7.43–7.58 м (2Н, $\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$),

8.30–8.35 м (2Н, $\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 13.7 (CH_3), 14.1 (CH_3), 37.5 (CH), 54.4 (OCH_3), 55.7 (CH), 58.3 (OCH_2), 60.9 (OCH_2), 77.5 ($=\text{CCO}$), 113.7 (2СН), 124.1 (2СН), 127.2 (2СН), 130.3 (2СН), 132.5, 140.7, 147.1, 153.8, 157.9, 165.0, 167.3, 167.8. Найдено, %: С 59.08; Н 5.16; N 8.61. $\text{C}_{24}\text{H}_{25}\text{N}_3\text{O}_8$. Вычислено, %: С 59.62; Н 5.21; N 8.69.

Диэтил-6-амино-2-оксо-4-фенил-1-(4-метилфенил)-1,2,3,4-тетрагидропиридин-3,5-дикарбоксилат (8г). Выход 29%, белые кристаллы, т. пл. 170°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3484 (NH_2), 1735 (COOC), 1715 (CO), 1656 (CON). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 1.16 т (3Н, CH_3 , J 7.1 Гц), 1.32 т (3Н, CH_3 , J 7.1 Гц), 2.44 с (3Н, $\text{CH}_3\text{-Ar}$), 3.67 д (1Н, CH , J 2.1 Гц), 4.04 д. к (1Н, J 10.9, 7.1 Гц) и 4.09 д. к (1Н, OCH_2 , J 10.9, 7.1 Гц), 4.26 д. к (1Н, J 10.8, 7.1 Гц) и 4.29 д. к (1Н, OCH_2 , J 10.8, 7.1 Гц), 4.62 д (1Н, CH , J 2.1 Гц), 6.9 уш. с (2Н, NH_2), 7.03–7.09 м (2Н, C_6H_4), 7.18–7.24 м (1Н, C_6H_5), 7.27–7.36 м (6Н, C_6H_4 и C_6H_5). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 13.7 (CH_3), 14.1 (CH_3), 20.7 ($\text{CH}_3\text{-Ar}$), 38.2 (CH), 55.6 (CH), 58.1 (OCH_2), 60.8 (OCH_2), 76.2 ($=\text{CCO}$), 126.20 (2СН), 126.24 (CH), 128.1 (2СН), 128.4 (2СН), 129.7 (2СН), 131.7, 138.1, 141.2, 154.2, 164.8, 167.4, 167.8. Найдено, %: С 67.61; Н 6.27; N 6.57. $\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_5$. Вычислено, %: С 68.23; Н 6.20; N 6.63.

Диэтил-4-(4-хлорфенил)-1-(2,4-диметилфенил)-2-имино-6-оксопиперидин-3,5-дикарбоксилат (7). Выход 30%, белые кристаллы, т. пл. 185°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3253 (NH), 1745 (COOC), 1726 (CO), 1649 (CON). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 1.16 т (3Н, CH_3 , J 7.1 Гц), 1.34 т (3Н, CH_3 , J 7.1 Гц), 1.83 с (3Н, CH_3), 2.22 с (3Н, CH_3), 4.06 к (2Н, OCH_2 , J 7.1 Гц), 4.07 д. д (1Н, $\text{CHC}_6\text{H}_4\text{Cl}$, J 11.9, 4.8 Гц), 4.19–4.37 м (2Н, OCH_2), 4.61 д (1Н, CH , J 2.2 Гц), 4.61 д (1Н, CH , J 4.8 Гц), 6.65 д (1Н, C_6H_3 , J 8.0 Гц), 6.78 д (1Н, C_6H_3 , J 8.0, 1.7 Гц), 6.84 д (1Н, C_6H_3 , J 1.7 Гц), 7.27–7.32 м (2Н, C_6H_4), 7.39–7.44 м (2Н, C_6H_4), 9.47 с (1Н, NH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 13.3 (CH_3), 13.6 (CH_3), 16.8 (CH_3), 20.2 (CH_3), 41.3 (CH), 42.7 (CH), 53.7 (CH), 60.8 (OCH_2), 61.6 (OCH_2), 124.7, 125.7, 127.6 (2СН), 127.8, 130.1, 130.3 (2СН), 131.6, 132.4, 133.0, 134.0, 134.2, 163.2, 163.9, 167.7. Найдено, %: С 64.27; Н 5.70; N 5.89; Cl 7.61. $\text{C}_{25}\text{H}_{27}\text{ClN}_2\text{O}_5$. Вычислено, %: С 63.76; Н 5.78; N 5.95; Cl 7.53.

Диэтил-6-амино-1,4-бис(4-нитрофенил)-2-оксо-1,2,3,4-тетрагидропиридин-3,5-дикар-

боксилат (8д). Выход 49%, коричневые кристаллы, т. пл. 195°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3429 (NH_2), 1737 (COOC), 1706 (CO), 1666 (CON). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 1.18 т (3H, CH_3 , J 7.1 Гц), 1.33 т (3H, CH_3 , J 7.1 Гц), 3.89 д (1H, CH , J 2.2 Гц), 3.98–4.17 м (2H, OCH_2), 4.31 к (2H, OCH_2), 4.77 д (1H, CH , J 2.2 Гц), 7.35 уш. с (2H, NH_2), 7.47–7.52 м (2H, C_6H_4), 7.58–7.63 м (2H, C_6H_4), 8.19–8.24 м (2H, C_6H_4), 8.30–8.35 м (2H, C_6H_4). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 13.7 (CH_3), 14.1 (CH_3), 38.3 (CH), 54.8 (CH), 58.4 (OCH_2), 61.3 (OCH_2), 75.9 ($=\text{CCO}$), 123.5 (2CH), 124.2 (2CH), 127.7 (2CH), 130.3 (2CH), 140.2, 146.5, 147.3, 148.5, 154.2, 164.5, 166.8, 167.5. Найдено, %: С 54.92; Н 4.40; N 11.13. $\text{C}_{23}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_9$. Вычислено, %: С 55.42; Н 4.45; N 11.24.

Диэтил-6-амино-4-(4-хлорфенил)-2-оксо-1-(4-метилфенил)-1,2,3,4-тетрагидропиридин-3,5-дикарбоксилат (8е). Выход 15%, белые кристаллы, т. пл. 165°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3456 (NH_2), 1731 (COOC), 1713 (CO), 1658 (CON). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 1.18 т (3H, CH_3 , J 7.1 Гц), 1.32 т (3H, CH_3 , J 7.1 Гц), 2.44 с (3H, $\text{CH}_3\text{-Ar}$), 3.69 д (1H, CH , J 2.2 Гц), 4.03 д. к (1H, J 10.8, 7.1 Гц) и 4.09 д. к (1H, OCH_2 , J 10.8, 7.1 Гц), 4.21–4.35 м (2H, OCH_2), 4.61 д (1H, CH , J 2.2 Гц), 6.95 уш. с (2H, NH_2), 7.03–7.09 м (2H) и 7.27–7.36 м (6H, $2\text{C}_6\text{H}_4$). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 13.7 (CH_3), 14.1 (CH_3), 20.7 ($\text{CH}_3\text{-Ar}$), 37.7 (CH), 55.3 (CH), 58.2 (OCH_2), 60.9 (OCH_2), 75.8 ($=\text{CCO}$), 127.9 (2CH), 128.2 (2CH), 128.5 (2CH), 129.7 (2CH), 131.5, 131.7, 138.2, 140.0, 154.3, 164.6, 167.2, 167.7. Найдено, %: С 62.52; Н 5.59; Cl 7.69; N 6.07. $\text{C}_{24}\text{H}_{25}\text{ClN}_2\text{O}_5$. Вычислено, %: С 63.09; Н 5.51; Cl 7.76; N 6.13.

Диэтил-6-амино-4-(4-хлорфенил)-1-(4-нитрофенил)-2-оксо-1,2,3,4-тетрагидропиридин-3,5-дикарбоксилат (8ж). Выход 30%, белые кристаллы, т. пл. 160°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3473, 3421 (NH_2), 1732 (COOC), 1715 (CO), 1654 (CON). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 1.19 т (3H, CH_3 , J 7.1 Гц), 1.32 т (3H, CH_3 , J 7.1 Гц), 3.78 д (1H, CH , J 2.2 Гц), 4.04 д. к (1H, J 10.8, 7.1 Гц) и 4.11 д. к (1H, OCH_2 , J 10.8, 7.1 Гц), 4.24–4.34 м (2H, OCH_2), 4.65 д (1H, CH , J 2.2 Гц), 7.26 уш. с (2H, NH_2), 7.32 с (4H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$), 7.43–7.49 м (2H) и 8.30–8.35 м (2H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 13.7 (CH_3), 14.1 (CH_3), 37.7 (CH), 55.3 (CH), 58.3 (OCH_2), 61.1 (OCH_2), 76.6 ($=\text{CCO}$), 124.2 (2CH), 127.9 (2CH), 128.3 (2CH), 130.3 (2CH), 131.8, 139.5, 140.5, 147.2,

154.0, 164.7, 167.1, 167.7. Найдено, %: С 56.11; Н 4.60; Cl 7.20; N 8.53. $\text{C}_{23}\text{H}_{22}\text{ClN}_3\text{O}_7$. Вычислено, %: С 56.62; Н 4.55; Cl 7.27; N 8.61.

Диэтил-6-амино-1-(2,4-диметилфенил)-2-оксо-4-фенил-1,2,3,4-тетрагидропиридин-3,5-дикарбоксилат (8з). Выход 54%, белые кристаллы, т. пл. 150°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3478 (NH_2), 1732 (COOC), 1713 (CO), 1655 (CON). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (50:50): 1.18 т (1.5H, J 7.1 Гц) и 1.19 т (1.5H, CH_3 , J 7.1 Гц), 1.31 т (1.5H, J 7.1 Гц) и 1.33 т (1.5H, CH_3 , J 7.1 Гц), 1.83 с (1.5H) и 2.23 с (1.5H, $2\text{-CH}_3\text{-Ar}$), 2.38 с (3H, $4\text{-CH}_3\text{-Ar}$), 3.75 д (0.5H, J 2.0 Гц) и 3.88 д (0.5H, CH , J 2.2 Гц), 3.98–4.17 м (2H, OCH_2), 4.18–4.37 м (2H, OCH_2), 4.66 д (0.5H, J 2.2 Гц) и 4.67 д (0.5H, CH , J 2.0 Гц), 6.76 д (0.5H, $\text{H-6 C}_6\text{H}_3$, J 8.0 Гц), 6.9 уш. с (2H, NH_2), 7.03–7.38 м (7.5H, C_6H_5 и $\text{H}^6\text{-C}_6\text{H}_3$). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 13.68 и 13.71 (CH_3), 14.14 и 14.15 (CH_3), 16.9 и 17.0 (CH_3), 20.55 и 20.57 (CH_3), 37.7 и 38.1 (CH), 54.7 и 55.7 (CH), 58.1 (OCH_2), 60.81 и 60.86 (OCH_2), 75.7 и 76.1 ($=\text{CCO}$), 126.1 и 126.3, 126.2 и 126.3 (2CH), 127.3 и 127.4, 127.8 и 128.1 (2CH), 127. и 128.8, 130.5 и 130.7, 131.4 и 131.5, 136.3 и 137.5, 138.2 и 138.4, 141.1 и 141.5, 153.7 и 154.2, 163.7 и 165.0, 167.4 и 167.8, 167.9 и 168.1. Найдено, %: С 68.17; Н 6.41; N 6.36. $\text{C}_{25}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_5$. Вычислено, %: С 68.79; Н 6.47; N 6.42.

Диэтил-6-амино-1-(2-метил-4-нитрофенил)-2-оксо-4-фенил-1,2,3,4-тетрагидропиридин-3,5-дикарбоксилат (8и). Выход 83%, желтые кристаллы, т. пл. 205°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3433 (NH_2), 1726 (COOC), 1705 (CO), 1655 (CON). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (55:45): 1.18* т (1.65H, J 7.1 Гц) и 1.20 т (1.35H, CH_3 , J 7.1 Гц), 1.3* т (1.65H, J 7.1 Гц) и 1.33 т (1.35H, CH_3 , J 7.1 Гц), 1.96* с (1.35H) и 2.39 с (1.65H, $\text{CH}_3\text{-Ar}$), 3.96 д (0.55H, J 2.1 Гц) и 3.99* д (0.45H, CH , J 2.2 Гц), 3.99–4.16 м (2H, OCH_2), 4.19–4.37 м (2H, OCH_2), 4.69 д (0.55H, J 2.1 Гц) и 4.70* д (0.45H, CH , J 2.2 Гц), 7.11 д (0.55H, $\text{H}^6\text{-C}_6\text{H}_3$, J 8.6 Гц), 7.15 уш. с (2H, NH_2), 7.17–7.43 м (5.45H, C_6H_5 и $\text{H}^6\text{-C}_6\text{H}_3$), 8.07 д. д (0.55H, $\text{H}^5\text{-C}_6\text{H}_3$, J 8.6, 2.6 Гц), 8.13–8.17 м (1H) и 8.20 д (0.45H, C_6H_3 , J 2.6 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 14.16 и 14.19 (CH_3), 14.65 и 14.67 (CH_3), 17.3 и 17.7 (CH_3), (CH_2), 38.0 и 38.5 (CH), 54.9 и 56.2 (CH), 59.0 (OCH_2), 61.9 и 62.0 (OCH_2), 76.7 и 77.0 ($=\text{CCO}$), 122.3 и 122.6, 126.1 и 126.2, 126.76 и 126.80 (2CH), 127.1 и 127.2, 128.6 и 129.0 (2CH),

130.0 и 131.5, 139.4 и 139.8, 140.2 и 140.9, 141.2 и 141.3, 147.9 и 148.1, 153.8 и 154.4, 164.6 и 166.3, 167.9 и 168.4, 168.5 и 168.8. Найдено, %: С 61.10; Н 5.34; N 8.90. $C_{24}H_{25}N_3O_7$. Вычислено, %: С 61.66; Н 5.39; N 8.99.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Авагян Катя Арсеновна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5370-041X>

Бадасян Алик Эдуардович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3574-5443>

Айвазян Армен Григорьевич, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3224-0549>

Хачатрян Ануш Хачиковна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1210-9903>

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Patel N.B., Sharma R.D. // Synth. Commun. 2013. Vol. 43. N 9. P. 1250. doi 10.1080/00397911.2011.630771
2. Pemberton N., Pinkner J. S., Jones J. M., Jakobsson L., Hultgren S. J., Almqvist F. // Tetrahedron Lett. 2007. Vol. 48. N 26. P. 4543. doi 10.1016/j.tetlet.2007.04.142
3. Audu O., Stander A., Ajani O., Egieyeh S., October N. // Chem. Biol. Drug Des. 2022 May. Vol. 99. N 5. P. 674. doi 10.1111/cbdd.13987
4. Uscumlic G., Mijin D., Valentic N., Vajs V., Susic B. // Chem. Phys. Lett. 2004. Vol. 397. N 1–3. P. 148. doi 10.1016/j.cplett.2004.07.057
5. Forlani L., Cristoni G., Boga C., Todesco P.E., Del Vecchio Er., Selva S., Monari M. // Arkivoc. 2002. Vol. 11. P. 198.
6. Sangwan S., Yadav N., Kumar R., Chauhan S., Dhanda V., Walia P., Duhan A. // Eur. J. Med. Chem. 2022. Vol. 232. P. 114199. doi 10.1016/j.ejmech.2022.114199
7. Li Q., Mitscher L.A., Shen L.L. // Med. Res. Rev. 2000. Vol. 20. N 4. P. 231. doi 10.1002/1098-1128(200007)20:4<231::aid-med1>3.0.co;2-n
8. Aridoss G., Amirthaganesan Sh., Kumar N.A., Kim J.T., Lim K.T., Kabilan S., Jeong Y.T. // Bioorg. Med. Chem. Lett. 2008. Vol. 18. N 24. P. 6542. doi 10.1016/j.bmcl.2008.10.045
9. Sarkar S., Das D.K., Khan A.T. // RSC Adv. 2014. Vol. 4. N 96. P. 53752. doi 10.1039/c4ra08237k
10. Blümel M., Chauhan P., Hahn R., Raabe G., Ender D. // Org. Lett. 2014. Vol. 16. № 22. P. 6012. doi 10.1021/ol503024d

11. Саргсян М.С., Авагян К.А., Саргсян А.А., Бадасян А.Э., Хачатрян А.Х., Айвазян А.Г., Балян А.А., Конькова С. Г., Айоцян С.С. // Хим. ж. Армении. 2019. Т. 72. № 3. С. 304.
12. Айоцян С.С., Асратян А.Г., Саргсян А.А., Хачатрян А.Х., Бадасян А.Э., Конькова С.Г., Саргсян М.С. // ЖОрХ. 2016. Т. 52. Вып. 6. С. 871; Hayotsyan S.S., Hasratyan A.H., Sargsyan A.A., Khachatryan A.Kh., Badasyan A.E., Kon'kova S.G., Sargsyan M.S. // Russ. J. Org. Chem. 2016. Vol. 52. N 6. P. 857. doi 10.1134/s1070428016060166
13. Айоцян С.С., Конькова С.Г., Асратян А.Г., Хачатрян А.Х., Бадасян А.Э., Саргсян А.А., Паносян Г.А., Саргсян М.С. // ЖОХ. 2016. Т. 86. Вып. 10. С. 1685; Hayotsyan S.S., Kon'kova S.G., Hasratyan A.G., Khachatryan A.Kh., Badasyan A.E., Sargsyan A.A., Panosyan G.A., Sargsyan M.S. // Russ. J. Gen. Chem. 2016. Vol. 86. N 10. P. 2332. doi 10.1134/S1070363216100145
14. Айоцян С.С., Асратян А.Г., Конькова С.Г., Хачатрян А.Х., Бадасян А.Э., Айвазян А.Г., Паносян Г.А., Саргсян М.С. // ХГС. 2014. № 8. С. 1221; Hayotsyan S.S., Hasratyan A.H., Kon'kova S.G., Khachatryan A.Kh., Badasyan A.E., Ayvazyan A.G., Panosyan G.A., Sargsyan M.S. // Chem. Heterocycl. Compd. 2014. Vol. 50. N 8. P. 122. doi 10.1007/s10593-014-1572-6
15. Саргсян А.А., Айоцян С.С., Хачатрян А.Х., Бадасян А.Э., Авагян К.А., Паносян Г.А., Конькова С.Г., Саргсян М.С. // Хим. ж. Армении. 2019. Т. 72. № 3. С. 362.
16. Дяченко А.Д., Десенко С.М., Дяченко В.Д., Литвинов В.П. // ХГС. 2000. № 8. С. 554; Dyachenko A.D., Desenko S.M., Dyachenko V.D., Litvinov V.P. // Chem. Heterocycl. Compd. 2000. Vol. 36. N 4. P. 480. doi 10.1007/BF02269551
17. Дяченко В.Д., Литвинов В.П. // ХГС. 1998. № 2. С. 208; Dyachenko V.D., Litvinov V.P. // Chem. Heterocycl. Compd. 1998. Vol. 34. N 2. P. 183. doi 10.1007/BF02315181
18. Фефелова С.Р., Красников Д.А., Дяченко В.Д., Дяченко А.Д. // ХГС. 2014. Т. 50. № 8. С. 1228; Fefelova S.R., Krasnikov D.A., Dyachenko V.D., Dyachenko A.D. // Chem. Heterocycl. Compd. 2014. Vol. 50. N 8. P. 1133. doi 10.1007/s10593-014-1573-5
19. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. (C). 2015. Vol. 71. N 1. P. 3. doi 10.1107/S2053229614024218
20. Руководство по проведению доклинических исследований лекарственных средств / Под ред. А.Н. Миронова. М.: Гриф и К, 2012. С. 640.
21. Машиковский М.Д. Лекарственные средства. М.: Новая волна, 2010. С. 852.

Synthesis of Diethyl 6-Amino-1,4-diaryl-2-oxo-1,2,3,4-tetrahydropyridin-3,5-dicarboxylates Based on the Reaction of Arylmethylidenecyanoacetic Esters with *N*-Arylamido Esters of Malonic Acid

K. A. Avagyan^a, M. S. Sargsyan^a, A. E. Badasyan^a, A. A. Sargsyan^a, A. G. Manukyan^a,
G. A. Panosyan^a, A.G. Ayvazyan^a, and A. Kh. Khachatryan^{a,b,*}

^a *Scientific Technological Center of Organic and Pharmaceutical Chemistry of the National Academy of Sciences of the Republic of Armenia, Yerevan, 0014 Armenia*

^b *Crisis Management State Academy, Yerevan, 0040 Armenia*

*e-mail: khachatryan-ax@mail.ru

Received January 23, 2023; revised February 9, 2023; accepted February 14, 2023

The reaction of arylmethylidenecyanoacetic esters with *N*-arylamides of malonic acid led to the formation of previously unknown diethyl 6-amino-1,4-diaryl-2-oxo-1,2,3,4-tetrahydropyridine-3,5-dicarboxylates in 15–83% yields. Antibacterial activity of some obtained compounds was studied.

Keywords: malonic acid arylamidoesters, arylmethylidenecyanoacetic acid ester, Michael reaction, tetrahydropyridine

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ ЗАМЕЩЕННЫХ ПИРИДО[2,3-*d*]ПИРИМИДИН-2,4-ДИОНОВ НА МЕТИЛИРОВАНИЕ ОПУХОЛЕВОЙ ДНК В УСЛОВИЯХ *IN VITRO*

© 2023 г. А. У. Исаханян^{1,*}, Н. З. Акопян¹, З. А. Овасян¹, Л. Э. Нерсисян¹, А. С. Агаронян¹,
И. С. Даниелян¹, Г. А. Паносян¹, А. А. Арутюнян¹

¹ Научно-технологический центр органической и фармацевтической химии Национальной академии наук
Республики Армения, пр. Азатутян 26, Ереван, 0014 Армения

*e-mail: anush.isakhanyan.51@mail.ru

Поступило в редакцию 19 января 2023 г.

После доработки 13 марта 2023 г.

Принято к печати 14 марта 2023 г.

Взаимодействием гидрохлоридов 3-диэтиламино-1-арил-, 3-диэтиламино-1-арил-2-фенил(4-галогенофенил)пропан-1-онов с 6-амино-1,3-диметилурацилом получены продукты гетероциклизации – 1,3-диметил-7-арил-5,6-дигидро-1*H*-пиридо[2,3-*d*]пиримидин-2,4-дионы, 1,3-диметил-7-арил-6-фенил(4-галогенофенил)-5,6-дигидро-1*H*-пиридо[2,3-*d*]пиримидин-2,4-дионы и 1,3-диметил-7-арил-6-фенил(4-галогенофенил)-1*H*-пиридо[2,3-*d*]пиримидин-2,4-дионы. Изучено влияние синтезированных соединений на процессы метилирования опухолевой ДНК в условиях *in vitro*.

Ключевые слова: 6-амино-1,3-диметилурацил, гетероциклизация, замещенные пиридо[2,3-*d*]пиримидины, опухолевая ДНК

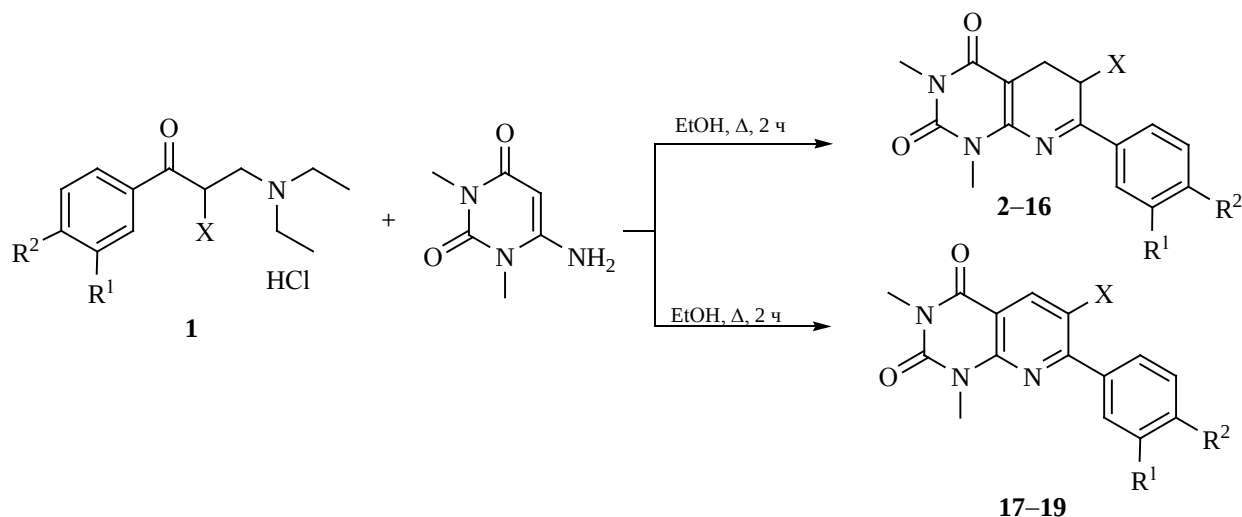
DOI: 10.31857/S0044460X23040042, **EDN:** ATMREL

Химия азотсодержащих гетероциклических соединений (пиримидинов, пиридинов, и др.) и их конденсированных систем, один из наиболее динамично развивающихся разделов современной органической и биорганической химии. Выбор в качестве базовых объектов пиримидин-2,4(1*H*,3*H*)-дионов основывался на широком диапазоне их реакционной способности и родстве с биогенными веществами живых организмов. Пиримидиновый цикл в качестве структурного фрагмента присутствует в молекулах многих природных биологически активных соединений, являясь обязательными компонентами всех живых организмов, в частности, в алкалоидах, витами-

нах, нуклеозидах, нуклеотидных коферментах, на их основе синтезируются новые противоопухолевые, противовирусные, иммуномодулирующие, гипотензивные, противомикробные, противогрибковые, снотворные, антиоксидантные и другие лекарственные вещества [1]. Известно, что некоторые производные пиридо[2,3-*d*]пиримидинов проявляют противоопухолевую активность [2, 3; Дашян Ш.Ш. и др., ЖОХ, 2022, т. 92, № 3, с. 432, doi 10.31857/S0044460X22030064; Dashyan S.S. et al., Russ. J. Gen. Chem., 2022, vol. 92, no. 3, p. 383, doi 10.1134/S1070363222030069).

Метилирование ДНК контролирует все генетические процессы. Профиль метилирования ДНК

Схема 1.



$R^1 = X = H$: $R^2 = Cl$ (**2**), Me (**3**), OMe (**4**), OEt (**5**), O^iPr (**6**), OPr (**7**), OBu (**8**), OPent (**9**), OH (**10**); $R^1 = H$, $X = Ph$: $R^2 = Cl$ (**11**), Me (**12**); $R^1 = Br$, $X = Ph$, $R^2 = OMe$ (**13**); $R^1 = H$, $X = 4-Cl-C_6H_4$: $R^2 = Cl$ (**14**), OMe (**15**), OEt (**16**); $R^1 = H$, $X = Ph$, $R^2 = F$ (**17**); $R^1 = H$, $X = 4-F-C_6H_4$, $R^2 = F$ (**18**); $R^1 = F$, $X = 4-Cl-C_6H_4$, $R^2 = OMe$ (**19**).

изменяется при канцерогенезе и служит надежным диагностическим признаком разных форм рака уже на ранних этапах канцерогенеза. Ферментативное метилирование ДНК является эпигенетическим механизмом регуляции гена и нарушения определенного статуса метилирования генома организма могут привести к образованию ряда эпигенетических заболеваний, в том числе злокачественных новообразований. Метилирование ДНК, являясь стабильным, но в то же время обратимым процессом в жизнедеятельности клетки, может быть использовано как мишень для создания новых противоопухолевых средств [4, 5]. В настоящее время в клинике для лечения миелодисплазии (прелейкемический синдром) используются деме-тилирующие агенты [5].

Настоящая работа является продолжением ранее начатых исследований [6] по поиску потенциальных биологически активных средств среди производных пиридо[2,3-*d*]пиримидинов. В статье также приведены данные биологических исследований некоторых соединений, описанных в работе [6]. Взаимодействием гидрохлоридов замещенных 3-диэтиламино-1-фенилпропан-1-онов **1** с 6-ами-

но-1,3-диметилурацилом получены продукты гетероциклизации – 1,3-диметил-7-арил-5,6-дигидро-1*H*-пиридо[2,3-*d*]пиримидин-2,4(1*H*,3*H*)-дионы **2–10**. Для введения в положение 6 замещенных пиридо[2,3-*d*]пиримидин-2,4-дионов фенильного или 4-галогенофенильного заместителей, в качестве исходных β-аминокетон-ов были использованы гидрохлориды замещенных 3-диэтиламино-1,2-дифенилпропан-1-онов **1**. Взаимодействие последних с 6-амино-1,3-диметилурацилом привело к 1,3-диметил-7-арил-6-фенил(4-галогенофенил)-5,6-дигидро-1*H*-пиридо[2,3-*d*]пиримидин-2,4(1*H*,3*H*)-дионам **11–16**. В некоторых случаях продуктами реакции являются 1,3-диметил-7-арил-6-фенил(4-галогенофенил)-1*H*-пиридо[2,3-*d*]пиримидин-2,4(1*H*,3*H*)-дионы **17–19** (схема 1).

Все синтезированные производные пиридо[2,3-*d*]пиримидин-2,4(1*H*,3*H*)-дионов **2–19** представляют собой кристаллические вещества ярко-желтого цвета. Строение вышеуказанных соединений доказано методами ИК и ЯМР 1H спектроскопии, чистота подтверждена данными ТСХ и элементного анализа.

Таблица 1. Уровень метилирования опухолевой ДНК соединениями **2–15, 18, 19** в условиях *in vitro*^a

Соединение	Содержание оснований в ДНК, мол%		Ингибирование уровня метилирования, % ^b
	5-МЦ±ζ	Г+Ц+5-МЦ	
Контроль (С-180)	1.51±0.02	42.50	—
7	0.86±0.01	43.08	43.0
9	0.45±0.03	44.56	70.2
11	0.80±0.03	43.80	47.0
12	0.40±0.02	43.50	73.5
14	0.76±0.05	42.96	50.0
19	0.79±0.02	43.66	50.0

^a В таблице приведены данные для соединений, проявивших активность; число экспериментов $n = 7$.^b $P < 0.05$.

Исследовано действие производных пиридо[2,3-*d*]пиримидин-2,4-диона **2–15, 18, 19** на уровень метилирования опухолевой (саркома 180) ДНК в условиях *in vitro*. Большинство соединений ингибирует уровень метилирования опухолевой ДНК. Как видно из табл. 1, умеренную деметилирующую активность (43–50%) проявляют соединения, содержащие в структуре группы 7-(4-пропоксифенил) (**7**), 6-фенил-7-(4-хлорфенил) (**11**), 6,7-бис(4-хлорфенил) (**14**), 7-(3-фтор-4-метокси-фенил) (**19**). Наибольшей активностью обладают соединения, содержащие в структуре группы 7-(4-пентилоксифенил) (**9**) и 6-фенил-7-(4-толил) - (**12**), которые ингибируют содержание 5-МЦ опухолевой ДНК на 70.2 и 73.5% (табл. 1). Введение ароматического заместителя в положение 6 соединений **11, 12** и **14** привело к повышению активности по сравнению с соединениями **2** и **3**, которые не проявляют деметилирующую активность. Деметилирование генов-супрессоров опухолей с их последующей реактивацией представляется разумным подходом к лечению злокачественных новообразований [7], а известные деметилирующие агенты используются в клинике для лечения лейкозов [8].

Таким образом, деметилирующая активность соединений меняется в зависимости от заместителей в положениях 6 и 7 замещенных пиридо[2,3-*d*]пиримидин-2,4-дионов. Полученные результаты свидетельствуют о перспективности дальнейшего углубленного изучения активных соединений в условиях *in vivo*.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры сняты на приборе Nicolet Avatar 330 FT-IR в вазелиновом масле. Спектры ЯМР ¹H и ¹³C записаны на спектрометре Mercury-300 Varian (300 и 75 МГц соответственно) в ДМСO-*d*₆-CCl₄, внутренний стандарт – ТМС. Чистота соединений доказана с помощью ТСХ на пластинках Silufol UV-254 в системе этилацетат–хлороформ (1:1); проявитель – пары иода. Температуры плавления определены на приборе Boetius.

Гидрохлориды исходных аминокетонов **1** синтезированы по методу, описанному в работе [9].

Замещенные пиридо[2,3-*d*]пиримидин-2,4-(1*H*,3*H*)-дионы (2–19). Смесь 3.2 ммоль гидрохлорида замещенного β-диэтиламинопропиофенона **1**, 0.5 г (3.2 ммоль) 6-амино-1,3-диметилаурацила, 10 мл этанола и 10 мл воды кипятили 2 ч. Полученный осадок отфильтровывали, промывали водой и перекристаллизовывали из смеси этанол–диметилформамид (3:1). Синтез соединений **2–6, 13, 19** описан в работе [6].

1,3-Диметил-7-(4-пропоксифенил)-5,6-дигидро-1*H*-пиридо[2,3-*d*]пиримидин-2,4-(1*H*,3*H*)-дион (7). Выход 62%, т. пл. 174–176°C, R_f 0.64. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1685, 1635 (C=O). Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д.: 1.07 т (3H, CH₃, J 7.4 Гц), 1.76–1.92 м (2H, CH₂CH₃), 2.51–2.59 м (2H, CH₂), 2.86–2.93 м (2H, CH₂), 3.26 с (3H, NCH₃), 3.56 с (3H, NCH₃), 4.02 т (2H, OCH₂, J 6.5 Гц), 6.94–6.99 м (2H, C₆H₄), 8.04–8.09 м (2H, C₆H₄). Спектр ЯМР ¹³C, δ_C , м. д.: 10.4 (CH₃), 16.4 (CH₂), 22.2 (CH₂),

23.0 (CH₂), 27.5 (CH₃), 31.7 (CH₃), 69.1 (OCH₂), 96.9, 111.9 (2CH), 127.1 (2CH), 129.7, 149.4, 155.8, 161.9, 162.3, 173.0. Найдено, %: С 66.08; Н 6.40; N 12.69. C₁₈H₂₁N₃O₃. Вычислено, %: С 66.04; Н 6.47; N 12.84.

7-(4-Бутоксифенил)-1,3-диметил-5,6-дигидро-1H-пиридо[2,3-d]пиримидин-2,4(1H,3H)-дион (8). Выход 82%, т. пл. 141–142°C, R_f 0.71. ИК спектр, ν, см⁻¹: 1682, 1645 (C=O). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д.: 1.01 т (3H, CH₃, J 7.4 Гц), 1.46–1.59 м (2H, CH₂CH₃), 1.74–1.84 м (2H, CH₂), 2.55 т (2H, CH₂, J 9.0 Гц), 2.89 т (2H, CH₂, J 9.0 Гц), 3.26 с (3H, NCH₃), 3.56 с (3H, NCH₃), 4.06 т (2H, OCH₂, J 6.4 Гц), 6.93–6.98 м (2H, C₆H₄), 8.04–8.09 м (2H, C₆H₄). Спектр ЯМР ¹³C, δ_C, м. д.: 13.8 (CH₃), 16.5 (CH₂), 19.1 (CH₂), 23.0 (CH₂), 27.5 (CH₃), 31.1 (CH₂), 31.7 (CH₃), 67.6 (OCH₂), 96.9, 111.9 (2CH), 127.1 (2CH), 130.5, 149.4, 155.8, 160.4, 162.3, 173.0. Найдено, %: С 66.78; Н 6.84; N 12.39. C₁₉H₂₃N₃O₃. Вычислено, %: С 66.84; Н 6.79; N 12.31.

1,3-Диметил-7-(4-пентилоксифенил)-5,6-дигидро-1H-пиридо[2,3-d]пиримидин-2,4(1H,3H)-дион (9). Выход 50%, т. пл. 144–145°C, R_f 0.66. ИК спектр, ν, см⁻¹: 1685, 1641 (C=O). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д.: 0.96 т (3H, CH₃, J 7.1 Гц), 1.35–1.53 м (4H, CH₂CH₂CH₃), 1.76–1.86 м (2H, OCH₂CH₂C₃H₇), 2.52–2.59 м (2H, CH₂), 2.86–2.92 м (2H, CH₂), 3.27 с (3H, NCH₃), 3.57 с (3H, NCH₃), 4.05 т (2H, OCH₂, J 6.4 Гц), 6.92–6.97 м (2H, C₆H₄), 8.04–8.09 м (2H, C₆H₄). Спектр ЯМР ¹³C, δ_C, м. д.: 13.5 (CH₃), 15.8 (CH₂), 21.8 (CH₂), 23.2 (CH₂), 27.2 (CH₃), 27.5 (CH₂), 28.1 (CH₂), 29.0 (CH₃), 67.5 (OCH₂), 92.6, 113.9 (2CH), 128.5 (2CH), 129.8, 148.9, 150.9, 161.4, 162.3, 173.0. Найдено, %: С 67.65; Н 7.02; N 11.86. C₂₀H₂₅N₃O₃. Вычислено, %: С 67.58; Н 7.09; N 11.82.

7-(4-Гидроксифенил)-1,3-диметил-5,6-дигидро-1H-пиридо[2,3-d]пиримидин-2,4(1H,3H)-дион (10). Выход 80%, т. пл. 355–357°C, R_f 0.5. ИК спектр, ν, см⁻¹: 3350 (ОН), 1683, 1624 (C=O). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д.: 2.48–2.54 м (2H, CH₂), 2.83–2.90 м (2H, CH₂), 3.24 с (3H, NCH₃), 3.54 с (3H, NCH₃), 6.83–6.88 м (2H, C₆H₄), 7.97–8.02 м (2H, C₆H₄), 10.18 с (1H, ОН). Спектр ЯМР ¹³C, δ_C, м. д.: 16.5 (CH₂), 23.0 (CH₂), 27.5 (CH₃), 31.7 (CH₃), 96.9, 116.4 (2CH), 129.6, 131.4 (2CH), 149.4, 155.8, 161.1, 162.3, 173.0. Найдено,

%, С 63.22; Н 5.24; N 14.79. C₁₅H₁₅N₃O₃. Вычислено, %: С 63.15; Н 5.30; N 14.73.

1,3-Диметил-6-фенил-7-(4-хлорфенил)-5,6-дигидро-1H-пиридо[2,3-d]пиримидин-2,4(1H,3H)-дион (11). Выход 56%, т. пл. 207–209°C, R_f 0.70. ИК спектр, ν, см⁻¹: 1687, 1651 (C=O). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д.: 2.84 д. д (1H, CH₂, J 17.5, 8.6 Гц), 3.01 д. д (1H, CH₂, J 17.5, 1.5 Гц), 3.22 с (3H, NCH₃), 3.68 с (3H, NCH₃), 4.78 д. д (1H, CH, J 8.6, 1.5 Гц), 7.06–7.12 м (2H, C₆H₅), 7.16–7.28 м (3H, C₆H₅), 7.40–7.45 м (2H, C₆H₄), 8.05–8.10 м (2H, C₆H₄). Спектр ЯМР ¹³C, δ_C, м. д.: 24.5 (CH₂), 27.5 (CH₃), 31.7 (CH₃), 36.8 (CH), 96.01, 125.1 (2CH), 125.2 (CH), 127.8 (2CH), 128.4 (2CH), 128.8 (2CH), 133.5, 134.3, 134.4, 149.4, 155.6, 165.2, 175.9. Найдено, %: С 66.51; Н 4.72; N 11.10. C₂₁H₁₈ClN₃O₂. Вычислено, %: С 66.40; Н 4.78; N 11.06.

1,3-Диметил-6-фенил-7-(4-толил)-5,6-дигидро-1H-пиридо[2,3-d]пиримидин-2,4(1H,3H)-дион (12). Выход 41%, т. пл. 212–213°C, R_f 0.69. ИК спектр, ν, см⁻¹: 1691, 1638 (C=O). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д.: 2.41 с (3H, CH₃), 2.81 д. д (1H, CH₂, J 17.4, 8.3 Гц), 3.02 д. д (1H, CH₂, J 17.4, 1.3 Гц), 3.21 с (3H, NCH₃), 3.68 с (3H, NCH₃), 4.74 д. д (1H, CH, J 8.3, 1.3 Гц), 7.07–7.27 м (7H, H_{Ar}), 7.94–7.99 м (2H, H_{Ar}). Спектр ЯМР ¹³C, δ_C, м. д.: 21.6 (CH₃), 24.5 (CH₂), 27.3 (CH₃), 31.6 (CH₃), 36.8 (CH), 95.9, 125.1 (2CH), 125.2 (CH), 127.2 (2CH), 127.5 (2CH), 128.4 (2CH), 133.1, 134.3, 143.2, 149.4, 155.6, 165.2, 175.9. Найдено, %: С 73.45; Н 5.82; N 11.61. C₂₂H₂₁N₃O₂. Вычислено, %: С 73.52; Н 5.89; N 11.69.

6,7-Бис(4-хлорфенил)-1,3-диметил-5,6-дигидро-1H-пиридо[2,3-d]пиримидин-2,4(1H,3H)-дион (14). Выход 47 %, т. пл. 238–240°C, R_f 0.73. ИК спектр, ν, см⁻¹: 1685, 1648 (C=O). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д.: 2.82 д. д (1H, CH₂, J 17.6, 8.4 Гц), 2.98 д. д (1H, CH₂, J 17.6, 1.5 Гц), 3.22 с (3H, NCH₃), 3.66 с (3H, NCH₃), 4.82 д. д (1H, CH, J 8.4, 1.5 Гц), 7.07–7.12 м (2H, C₆H₄), 7.20–7.25 м (2H, C₆H₄), 7.41–7.46 м (2H, C₆H₄), 8.05–8.10 м (2H, C₆H₄). Спектр ЯМР ¹³C, δ_C, м. д.: 24.5 (CH₂), 27.5 (CH₃), 31.7 (CH₃), 36.8 (CH), 95.9, 125.9 (2CH), 127.8 (2CH), 128.3 (2CH), 128.8 (2CH), 131.9, 132.1, 133.5, 134.4, 149.4, 155.6, 165.2, 175.8. Найдено, %: С 60.79; Н 5.00; N 10.18. C₂₁H₁₇Cl₂N₃O₂. Вычислено, %: С 60.88; Н 4.14; N 10.14.

1,3-Диметил-6-(4-хлорфенил)-7-(4-метоксифенил)-5,6-дигидро-1H-пиридо[2,3-d]пиримидин-2,4(1H,3H)-дион (15). Выход 49 %, т. пл. 233–235°C, R_f 0.68. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1691, 1638 (C=O). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 2.78 д. д (1H, CH_2 , J 17.4, 8.2 Гц), 2.98 д. д (1H, CH_2 , J 17.4, 1.2 Гц), 3.21 с (3H, NCH_3), 3.66 с (3H, NCH_3), 3.86 с (3H, OCH_3), 4.76 д. д (1H, CH , J 8.2, 1.2 Гц), 6.92–6.97 м (2H, C_6H_4), 7.07–7.12 м (2H, C_6H_4), 7.19–7.24 м (2H, C_6H_4), 8.03–8.08 м (2H, C_6H_4). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 24.5 (CH_2), 27.5 (CH_3), 31.7 (CH_3), 36.8 (CH), 55.5 (CH_3), 95.9, 110.0 (2CH), 126.0 (2CH), 128.3 (2CH), 129.6, 130.0 (2CH), 131.9, 132.1, 149.4, 155.6, 163.1, 165.2, 175.9. Найдено, %: C 64.59; H 4.87; N 10.28. $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{ClN}_3\text{O}_3$. Вычислено, %: C 64.47; H 4.92; N 10.25.

1,3-Диметил-6-(4-хлорфенил)-7-(4-этоксифенил)-5,6-дигидро-1H-пиридо[2,3-d]пиримидин-2,4(1H,3H)-дион (16). Выход 37 %, т. пл. 229–230°C, R_f 0.65. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1685, 1648 (C=O). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 1.42 т (3H, CH_3 , J 7.0 Гц), 2.77 д. д (1H, CH_2 , J 17.5, 8.2 Гц), 2.97 д. д (1H, CH_2 , J 17.5, 1.2 Гц), 3.21 с (3H, NCH_3), 3.66 с (3H, NCH_3), 4.10 к (2H, OCH_2 , J 7.0 Гц), 4.76 д. д (1H, CH , J 8.2, 1.2 Гц), 6.89–6.94 м (2H, C_6H_4), 7.07–7.12 м (2H, C_6H_4), 7.19–7.24 м (2H, C_6H_4), 8.02–8.07 м (2H, C_6H_4). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 17.1 (CH_3), 24.5 (CH_2), 27.6 (CH_3), 31.8 (CH_3), 36.8 (CH), 67.1 (OCH_2), 96.0, 112.2 (2CH), 125.9 (2CH), 128.3 (2CH), 129.5, 129.6 (2CH), 131.9, 132.1, 149.4, 155.6, 164.0, 165.2, 175.8. Найдено, %: C 65.25; H 5.17; N 9.97. $\text{C}_{23}\text{H}_{22}\text{ClN}_3\text{O}_3$. Вычислено, %: C 65.17; H 5.23; N 9.91.

1,3-Диметил-6-фенил-7-(4-фторфенил)-1H-пиридо[2,3-d]пиримидин-2,4(1H,3H)-дион (17). Выход 82 %, т. пл. 205–207°C, R_f 0.69. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1688, 1640 (C=O). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 3.41 с (3H, NCH_3), 3.72 с (3H, NCH_3), 6.94–7.02 м (2H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{F}$), 7.18–7.22 м (2H, C_6H_5), 7.29–7.34 м (3H, C_6H_5), 7.38–7.45 м (2H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{F}$), 8.32 с (1H, CH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 27.6 (CH_3), 28.7 (CH_3), 108.5, 114.3 д (3,3'-CH, $\text{C}_6\text{H}_4\text{F}$, J_{CF} 21.6 Гц), 127.0 (4-CH, C_6H_5), 128.1 (2,2'-CH, C_6H_5), 128.9 (3,3'-CH, C_6H_5), 130.4, 131.6 д (2,2'-CH, $\text{C}_6\text{H}_4\text{F}$, J_{CF} 8.4 Гц), 134.3 д (C^1 , $\text{C}_6\text{H}_4\text{F}$, J_{CF} 3.2 Гц), 137.9, 139.1 (CH, Py), 148.9, 150.3, 158.7, 159.8, 162.3 д (4-CF, $\text{C}_6\text{H}_4\text{F}$, J_{CF} 249.6 Гц). Найдено,

%: C 69.92; H 4.49; N 11.58. $\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{FN}_3\text{O}_2$. Вычислено, %: C 69.80; H 4.46; N 11.63

6,7-Бис(4-фторфенил)-1,3-диметил-1H-пиридо[2,3-d]пиримидин-2,4(1H,3H)-дион (18). Выход 65%, т. пл. 177–179°C, R_f 0.71. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1685, 1646 (C=O). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 3.41 с (3H, NCH_3), 3.71 с (3H, NCH_3), 6.97–7.09 м (4H, H_{Ar}), 7.18–7.25 м (2H, H_{Ar}), 7.38–7.45 м (2H, H_{Ar}), 8.31 с (1H, CH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 27.7 (CH_3), 28.8 (CH_3), 108.6, 114.5 д (2CH, J_{CF} 21.7 Гц), 115.2 д (2CH, J_{CF} 21.6 Гц), 129.4, 130.8 д (2CH, J_{CF} 8.1 Гц), 131.6 д (2CH, J_{CF} 8.5 Гц), 133.9 д (J_{CF} 3.2 Гц), 134.3 д (J_{CF} 3.2 Гц), 139.1 (CH), 149.0, 150.4, 158.9, 159.9, 161.5 д (J_{CF} 248.1 Гц), 162.3 д (J_{CF} 249.2 Гц). Найдено, %: C 66.37; H 4.17; N 11.01. $\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{F}_2\text{N}_3\text{O}_2$. Вычислено, %: C 66.49; H 3.99; N 11.08.

Определение уровня метилирования опухолевой ДНК. К опухолевому гомогенату добавляли 3×10^{-6} М. раствор исследуемого соединения (12.5 мл раствора на 10 г опухоли), предварительно растворенного в карбоксиметилцеллюлозе. После инкубации в термостате при 37°C в течение 24 ч экстрагировали ДНК фенольно-хлороформным методом [10]. Осуществляли кислотный гидролиз ДНК до азотистых оснований, разделяли азотистые основания: гуанин (Г), цитозин (Ц), 5-метилцитозин (5-МЦ), аденин (А), тимин (Т). С помощью тонкослойной хроматографии в растворителе *n*-бутанол–вода–аммиак (60:10:0.1) проводили спектрофотометрию элюатов всех оснований. Данные статистически обрабатывали по методу Стьюдента–Фишера. Выделенные ДНК принадлежали к АТ-типу. Количество (Г+Ц+5-МЦ) в них составляло 42.24–44.56 мол% (табл. 1). Нуклеотидный состав ДНК соответствует правилам Чаргаффа.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Арутюнян Артур Арменович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0641-5453>

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мещерякова С.А. Дисс. ... докт. фарм. наук. Уфа, 2015.
2. Fares M., Abou-Seri S.M., Abdel-Aziz H.A., Abbas S.E., Youssef M.M., Eladwy R.A. // Eur. J. Med. Chem. 2014. Vol. 83. P. 155. doi 10.1016/j.ejmech.2014.06.027
3. Abadi A.H., Hany M.S., Elsharif S.A., Eissa A.A., Gary B.D., Tinsley H.N., Piazza G.A. // Chem. Pharm. Bull. 2013. Vol. 61. N 4. P. 405. doi 10.1248/cpb.c12-00993
4. Vanyushin B.F. // JSM Genet. Genomics. 2016. Vol. 3. N 1. P. 1010.
5. Azad N., Zahnow C.A., Rudin C.M., Baylin S.B. // Nat. Rev. Clin. Oncol. 2013. Vol. 10. N 5. P 256. doi 10.1038/nrclinonc.2013.42
6. Геворгян Г.А., Авакян А.П., Агабабян А.Г., Акопян Н.З., Маркарян Т.А., Паносян Г.А. // Хим. ж. Армении. 2013. Т. 66. № 4. С. 597.
7. Baylin S.B., Herman J.G. // Trends Genetics. 2000. Vol. 16. N 4. P. 168.
8. Howell P.M., Jr, Liu Z., Khong H.T. // Pharmaceuticals. 2010. Vol. 3. N 7. P. 2022. doi 10.3390/ph3072022
9. Геворгян Г.А., Авакян А.П., Гаспарян Н.К., Паносян Г.А. // ЖОрХ. 2009. Т. 45. С. 1854; Gevorgyan G.A., Avakyan A.P., Gasparyan N.K., Panosyan G.A. // Russ. J. Org. Chem. 2009. Vol. 45. P. 1853. doi 10.1134/S1070428009120173
10. Vanyushin B.F., Masin A.L., Vasiliev V.K., Belozersky A.N. // Biochim. Biophys. Acta. 1973. Vol. 299. N 3. P. 397. doi 10.1016/0005-2787(73)90264-5

Synthesis and Effect of Substituted Pyrido[2,3-*d*]pyrimidine-2,4-diones on *In Vitro* Tumor DNA Methylation

A. U. Isakhanyan^{a,*}, N. Z. Hakobyan^a, Z. A. Hovasyan^a, L. E. Nersesyan^a, A. S. Aharonyan^a,
I. S. Danielyan^a, H. A. Panosyan^a, and A. A. Harutyunyan^a

^a Scientific Technological Center of Organic and Pharmaceutical Chemistry of the National Academy of Sciences
of the Republic of Armenia, Yerevan, 0014 Armenia

*e-mail: anush.isakhanyan.51@mail.ru

Received January 19, 2023; revised March 13, 2023; accepted March 14, 2023

Reaction of 3-diethylamino-1-aryl-, 3-diethylamino-1-aryl-2-phenyl(4-halophenyl)propane-1-ones hydrochlorides with 6-amino-1,3-dimethyluracil results in heterocyclization products, namely 1,3-dimethyl-7-aryl-5,6-dihydro-1*H*-pyrido[2,3-*d*]pyrimidine-2,4-diones, 1,3-dimethyl-7-aryl-6-phenyl(4-halophenyl)-5,6-dihydro-1*H*-pyrido[2,3-*d*]pyrimidine-2,4-diones and 1,3-dimethyl-7-aryl-6-phenyl-(4-halophenyl)-1*H*-pyrido[2,3-*d*]pyrimidine-2,4-diones. The effect of the synthesized compounds *in vitro* tumor DNA methylation was studied.

Keywords: 6-amino-1,3-dimethyluracil, heterocyclization, substituted pyrido[2,3-*d*]pyrimidines, heterocyclization, tumor DNA

СЕЛЕКТИВНОЕ ОКИСЛЕНИЕ МЕТИЛЕНОВОЙ ГРУППЫ 4-ЭТИЛ-3-МЕТИЛЦИННОЛИНА ОКСИДОМ ХРОМА НА ПОДЛОЖКЕ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

© 2023 г. С. Ю. Чикунов^{1,2}, Е. А. Балакина¹, И. В. Кулаков^{1,3,*}

¹ Институт химии, Тюменский государственный университет, ул. Перекопская 15а, Тюмень, 625003 Россия

² Лаборатория теории и оптимизации химических и технологических процессов,

Тюменский государственный университет, Тюмень, 625003 Россия

³ Лаборатория природовдохновенного химического инжиниринга, Тюменский государственный университет,

Тюмень, 625003 Россия

*e-mail: i.v.kulakov@utmn.ru

Поступило в редакцию 8 марта 2023 г.

После доработки 4 апреля 2023 г.

Принято к печати 5 апреля 2023 г.

Подобраны оптимальные условия окисления метиленовой группы в 4-этил-3-метилциннолине до соответствующего кетона – 3-метил-4-ацетилциннолина. Показано, что предварительное нанесение 4-этил-3-метилциннолина на некоторые неорганические подложки оказывает значительное влияние как на селективность окисления только метиленовой группы, так и на высокую степень конверсии в целевой продукт.

Ключевые слова: производные циннолина, 4-этил-3-метилциннолин, 3-метил-4-ацетилциннолин, окислительные системы, оксид алюминия, неорганические подложки

DOI: 10.31857/S0044460X23040054, **EDN:** ATOBGU

Циннолин или 1,2-дизанафталин **1** представляет собой азотистое органическое основание, получаемое из определенных диазосоединений. Само по себе циннолин токсичен и способен проявлять антибактериальное действие в отношении кишечной палочки [1]. Одно из первых природных производных циннолина было выделено из *Cichorium endivia* при исследовании гепатопротекторных свойств экстракта *Cichorium endivia* L. *in vitro* и *in vivo* [2]. Известно, что различные функциональные производные циннолина, синтезированные на сегодняшний день, способны проявлять широкий спектр биологической активности. Сообщается о проявлении производными циннолина противовоспалительной [3], антипсихотической [4], инсектицидной [5], противомолярной [6] и многих других видах биологической активности [7] (схема 1). Ведутся исследования перспективных

производных циннолина, обладающих выраженной цитостатической и противораковой активностью [8, 9].

Циннолиновое ядро впервые было синтезировано Рихтером при диазотировании *орто*-аминофенилпропионовой кислоты и циклизации полученной арендиазониевой соли [10]. Среди методов синтеза циннолинового кольца можно выделить три основных подхода использующих производные арендиазониевых солей, арилгидразоны и арилгидразины в качестве предшественников. Также применяются восстановительные методы синтеза поликонденсированных производных циннолина [11].

Ввиду потенциально высокой и разносторонней биологической активности для нас представляло интерес введение циннолинового ядра в объекты наших исследований, относящихся к синтезу но-

Схема 1.

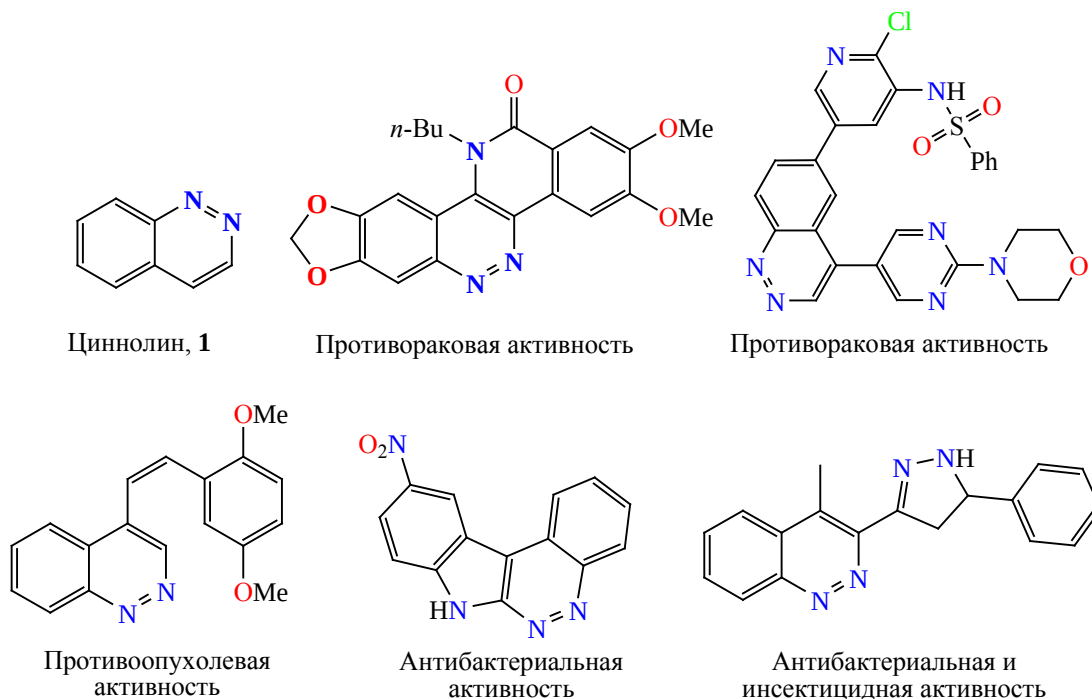
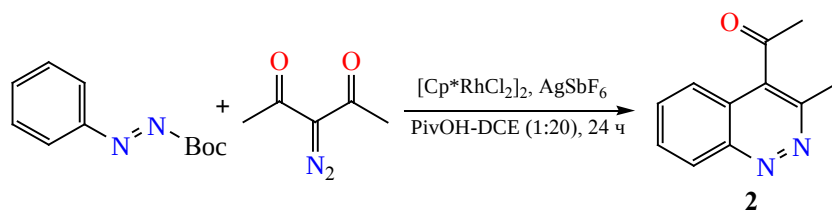


Схема 2.



вых гетероциклических аналогов природных интегратинов А и В (являющихся эффективными ингибиторами интегразы ВИЧ) – эпоксибензо[7,8]-оксоцинов по аналогии с 3,5-диацетил-2,6-диметилпиридином [12]. Для этих целей нам было необходимо получить 3-метил-4-ацетилциннолин **2** либо его замещенные производные.

В 2016 году была опубликована работа, в которой сообщалось об одностадийной, Rh-катализируемой, окислительно-нейтральной реакции циклизации между азо- и диазосоединениями. Описываемая реакция открывает доступ к различным замещенным производным циннолина, в том числе 3-метил-4-ацетилциннолину **2** [13] (схема 2).

Однако нас заинтересовал другой перспективный подход, основанный на синтезе более доступного 4-этил-3-метилциннолина **3** с последующим окислением метиленовой группы (схема 3). Такой метод в перспективе имеет ряд преимуществ, так как не требует применения дорогостоящих катализаторов, содержащих металлы платиновой группы. Исходный эфир антраниловой кислоты легкодоступен, а синтез прямого прекурсора **3** осуществим простыми синтетическими методами [14, 15].

В литературе приводятся различные методы окисления метиленовой группы, одними из самых доступных являются окисление хромовым анги-

Схема 3.

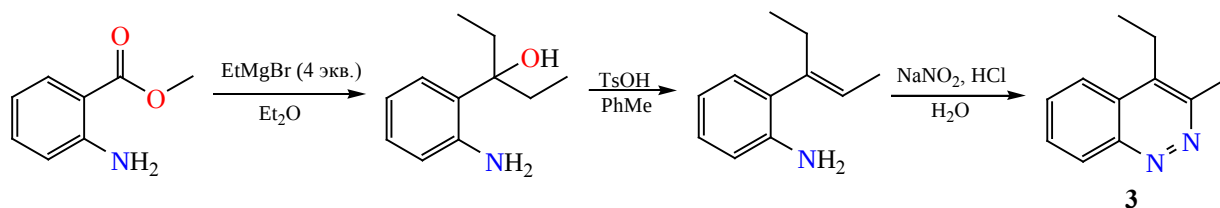
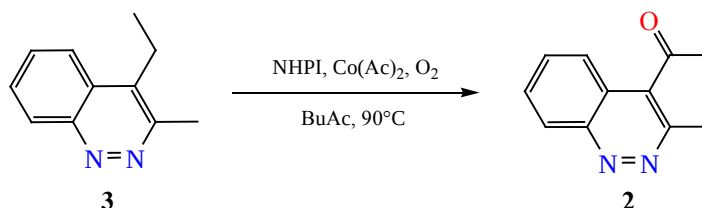


Схема 4.



дридотом [16] и окисление селенистой кислотой или диоксидом селена [17]. Также интересным методом представляется окисление метиленовой компоненты окислительной системой $\text{NHPI-CoAc}_2\text{-O}_2$ [18] (схема 4). Однако, как будет показано далее, приведенные методы оказались неэффективны по отношению к метиленовой группе циннолина **3**, ввиду низкой степени конверсии и протекания побочных реакций окисления метильных групп.

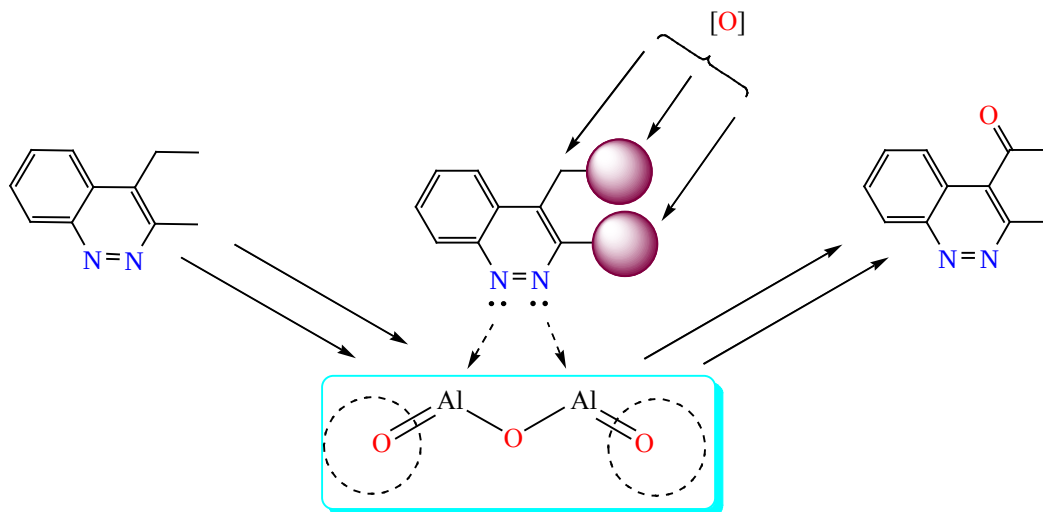
В поисках селективного метода окисления метиленовой группы 4-этил-3-метилциннолина **3** наше внимание привлекло использование неорганических подложек. Анализ литературных данных показал, что данное направление, несмотря на высокую перспективность, изучено сравнительно мало. Однако применение в органических реакциях гетерогенных катализаторов или подложек активно развивается. Так, авторы [19] сообщают об успешном окислении циклогексена с получением 2-циклогексен-1-она в качестве основного продукта и 2-циклогексен-1-ола в качестве второстепенного продукта, на легированной рутением Ti -pillared глине (Ru/Ti-PILC) и *трет*-бутилгидропероксидом (ТВНР) в качестве источника кислорода. В работе [20] сообщается о эпексидировании циклогексена на мезопористом NiO (NPS) катализаторе с использованием *м*-хлорпероксибензойной кислоты (*м*-CPBA) в качестве окислителя при

комнатной температуре и атмосферном давлении. В качестве продуктов реакции авторы указывают 2-циклогексенон и 2-циклогексанон, а также циклогексан-1,2-диол.

С целью получения целевого 3-метил-4-ацетилциннолина **2** нами были опробованы различные методы окисления метиленовой группы в циннолине **3** с применением таких окислителей как CrO_3 , SeO_2 (или H_2SeO_3), MnO_2 (акт.), $\text{NHPI-CoAc}_2\text{-O}_2$. Однако данные окислительные системы показали весьма низкую степень конверсии субстрата в целевой кетон **2**. Кроме того, методом ГХ-МС спектрометрии, было установлено протекание нежелательных для нас побочных реакций окисления, в основном, 3-метильной группы.

Нами было выдвинуто предположение, что возможное применение в реакции окисления неорганической подложки, может увеличить необходимую селективность окисления именно метиленовой группы. Так, сорбция исходного циннолина **3** на неорганической подложке может создать стерические препятствия для атаки окислителя на метильные группы, что позволит провести региоселективное окисление только метиленовой группы исходного циннолина **3**. Основная идея заключалась в том, что неподеленные пары электронов атомов азота молекулы циннолина за счет возможных донорно-акцепторных взаимодействий с поло-

Схема 5.



жительно заряженными центрами неорганической подложки ориентируются на ее поверхности так, что создадут стерическое препятствие (заблокируют) от возможной атаки молекулой достаточно объемного окислителя 3-метильную группу (схема 5). И, таким образом, стерически более свободная этильная группа будет основной мишенью для молекулы окислителя.

В ходе оптимизации условий окисления нами были опробованы 24 различных комбинации растворитель–подложка–окислитель (рис. 1).

В качестве контрольной группы сравнения выступали 6 комбинаций растворитель–окислитель в отсутствие подложки. Степень конверсии реакции определялась по результатам анализа ГХ-МС

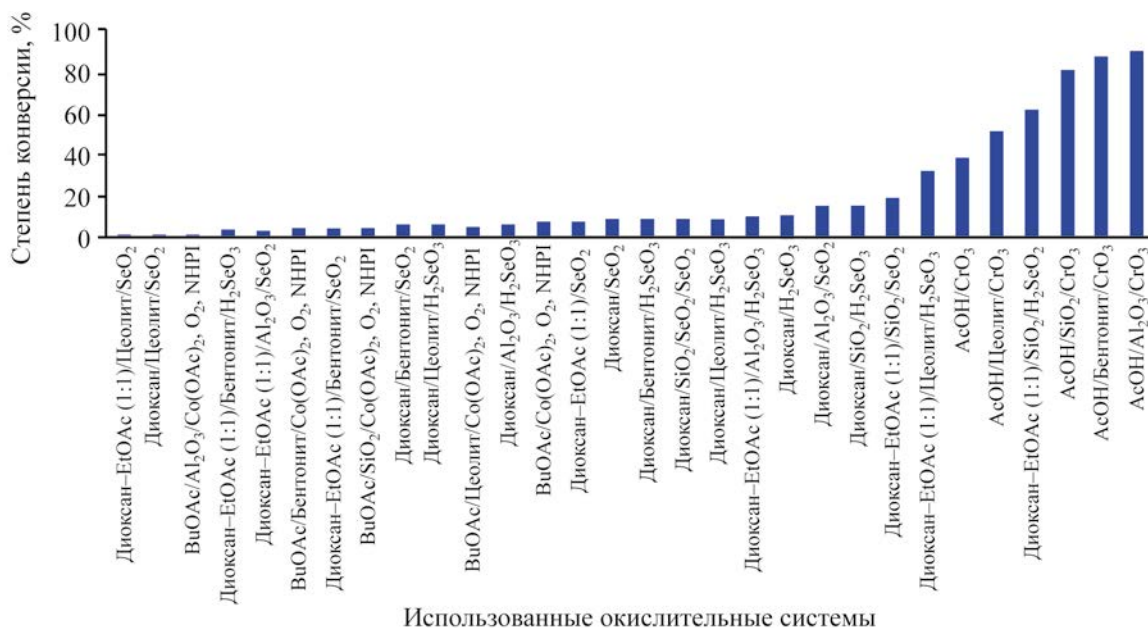


Рис. 1. Степень конверсии (%) циннолина **3** в присутствии различных окислительных систем с неорганическими подложками.

Таблица 1. Подбор оптимальных условий окисления метиленовой группы 4-этил-3-метилциннолина **3**

№	Растворитель	Подложка	Окислитель	Количество, экв.		t, °C	Конверсия, %		
				окислитель	подложка		1.5 ч	3 ч	6 ч
1	Диоксан	—	SeO ₂	2	0	100	1.45	3.21	11.66
2	Диоксан	—	H ₂ SeO ₃	2	0	100	1.14	3.12	10.46
3	Диоксан–EtOAc, 1:1	—	SeO ₂	2	0	100	0.30	1.44	6.86
4	Диоксан–EtOAc, 1:1	—	H ₂ SeO ₃	2	0	100	0.29	1.02	4.86
5	AcOH	—	CrO ₃	2	0	100	30.23	34.40	38.36
6	BuOAc	—	Co(OAc) ₂ , O ₂ , NHPI	2	0	100	2.06	3.19	6.56
7	Диоксан	Al ₂ O ₃	SeO ₂	2	2	100	2.79	7.63	14.92
8	Диоксан	Al ₂ O ₃	H ₂ SeO ₃	2	2	100	2.19	4.43	15.35
9	Диоксан–EtOAc, 1:1	Al ₂ O ₃	SeO ₂	2	2	100	1.65	1.70	12.61
10	Диоксан–EtOAc, 1:1	Al ₂ O ₃	H ₂ SeO ₃	2	2	100	0.57	2.20	5.75
11	AcOH	Al ₂ O ₃	CrO ₃	2	2	100	86.37	89.24	90.2
12	BuOAc	Al ₂ O ₃	Co(OAc) ₂ , O ₂ , NHPI	2	2	100	1.26	1.3	1.5
13	Диоксан	SiO ₂	SeO ₂	2	2	100	0.42	4.99	8.27
14	Диоксан	SiO ₂	H ₂ SeO ₃	2	2	100	2.62	8.85	15.45
15	Диоксан–EtOAc, 1:1	SiO ₂	SeO ₂	2	2	100	2.22	11.43	18.93
16	Диоксан–EtOAc, 1:1	SiO ₂	H ₂ SeO ₃	2	2	100	41.14	46.52	60.64
17	AcOH	SiO ₂	CrO ₃	2	2	100	63.13	71.08	81.32
18	BuOAc	SiO ₂	Co(OAc) ₂ , O ₂ , NHPI	2	2	100	2.23	4.45	4.52
19	Диоксан	Al ₂ [Si ₄ O ₁₀](OH) ₂ ·nH ₂ O	SeO ₂	2	2	100	0.81	1.52	4.80
20	Диоксан	Al ₂ [Si ₄ O ₁₀](OH) ₂ ·nH ₂ O	H ₂ SeO ₃	2	2	100	1.71	3.53	17.88
21	Диоксан–EtOAc, 1:1	Al ₂ [Si ₄ O ₁₀](OH) ₂ ·nH ₂ O	SeO ₂	2	2	100	0.76	0.91	4.41
22	Диоксан–EtOAc, 1:1	Al ₂ [Si ₄ O ₁₀](OH) ₂ ·nH ₂ O	H ₂ SeO ₃	2	2	100	0.43	0.69	2.12
23	AcOH	Al ₂ [Si ₄ O ₁₀](OH) ₂ ·nH ₂ O	CrO ₃	2	2	100	78.31	78.83	86.67
24	BuOAc	Al ₂ [Si ₄ O ₁₀](OH) ₂ ·nH ₂ O	Co(OAc) ₂ , O ₂ , NHPI	2	2	100	1.07	2.37	3.39
25	Диоксан	Цеолит	SeO ₂	2	2	100	0.10	0.10	0.11
26	Диоксан	Цеолит	H ₂ SeO ₃	2	2	100	0.06	5.13	8.27
27	Диоксан–EtOAc, 1:1	Цеолит	SeO ₂	2	2	100	0.02	0.08	0.1
28	Диоксан–EtOAc, 1:1	Цеолит	H ₂ SeO ₃	2	2	100	0.05	5.79	11.94
29	AcOH	Цеолит	CrO ₃	2	2	100	18.36	29.0	71.61
30	BuOAc	Цеолит	Co(OAc) ₂ , O ₂ , NHPI	2	2	100	3.53	4.98	5.01

методом нормализации с учетом площадей пиков как исходного 4-этил-3-метилциннолина, целевого продукта 3-метил-4-ацетилциннолина, так и всех побочных продуктов окисления метильных групп циннолина **3**.

Окисление 4-этил-3-метилциннолина **3** без применения подложки только оксидом хрома показало селективность (конверсию на целевой про-

дукт) около 38%. Реакция при этом осложнялась побочными реакциями окисления двух метильных групп 4-этил-3-метилциннолина до альдегидных. Остальные окислители оказались не эффективны как без подложки, так и с подложкой.

Наилучшие результаты нами были получены при использовании CrO₃ в уксусной кислоте на подложке из оксида алюминия, бентоните и

силикагеле (табл. 1). Применение оксида хрома при окислении на подложке полностью сделало процесс и эффективным и селективным. Никаких побочных продуктов окисления метильных групп циннолина **3** не было обнаружено.

Строение полученного 3-метил-4-этилциннолина **2** было подтверждено методами масс-спектрометрии, спектроскопии ЯМР ^1H и ^{13}C .

Таким образом, нам удалось не только достичь высокой селективности в реакции окисления, но и достаточной степени конверсии (около 90%) и выделить целевой кетон с хорошим выходом (82%).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C регистрировали на приборах Spinsolve 80 Carbon ULTRA (81 и 20 МГц соответственно) с использованием CDCl_3 . В качестве внутреннего стандарта были использованы сигналы остаточных протонов растворителя. Хроматографический анализ с масс-селективным детектором (ГХ-МС) проводили на хроматографе Trace GC Ultra с масс-селективным детектором DSQ II в режиме электронной ионизации (70 эВ) на кварцевой капиллярной колонке Thermo TR-5 MS (длина – 30 м, внутренний диаметр – 0.25 мм) с пленкой (толщина неподвижной фазы – 0.25 мм). Использовался режим ввода без деления потоков. Скорость газа-носителя (водорода) составляла 1.5 мл/мин. Температура испарителя составляла 240°C, температура переходной камеры – 240°C, температура источника ионов – 220°C. Температуру термостата колонки изменяли в соответствии с программой: с 40 (задержка 5 мин) до 220°C со скоростью 20 град/мин (без задержки), до 290°C со скоростью 15 град/мин. Общее время анализа составило 30 мин. Объем введенного образца составлял 1 мкл. Хроматограммы записывали в режиме ТИС. Диапазон массового сканирования составлял 30–450 а. е. м.

Реактивы и растворители были получены из коммерческих источников и использовались без дополнительной очистки. Исходный 4-этил-3-метилциннолин **3** был получен в соответствии с описанными в литературе методами [14, 15].

Оптимизация условий реакции окисления метиленовой группы 3-метил-4-этилциннолина. К навеске (20 мг, 0.11 ммоль) 3-метил-4-этил-

циннолина **3** приливали 3 мл соответствующего растворителя. В случае проведения синтеза на подложке дополнительно вносили 2 экв. неорганической подложки. Полученную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 30 мин. Далее к смеси прибавляли соответствующий окислитель (2 экв.) и перемешивали при 100°C. Из реакционной смеси через определенные промежутки времени (1.5, 3 и 6 ч) отбирали аллиquotу (50 мкл) и обрабатывали 5 мл дистиллированной воды. Органические соединения экстрагировали однократно 2 мл этилацетата. Органический экстракт отделяли, сушили безводным сульфатом натрия и фильтровали. Полученный раствор использовали для анализа без дополнительной обработки.

1-(3-Метилциннолин-4-ил)этан-1-он (2). К смеси 200 мг (1.1 ммоль) 3-метил-4-этилциннолина **3** и 109 мг (2.2 ммоль) Al_2O_3 приливали 5 мл уксусной кислоты. Полученную смесь перемешивали 4 ч при комнатной температуре, после чего добавляли 107 мг (2.2 ммоль) оксида хрома (ε) и кипятили в течение 6 ч. За ходом реакции следили с помощью хромато-масс-спектрометрического анализа. По мере протекания реакции раствор изменяет окраску от коричневой до зеленой, что служит визуальным признаком прошедшего окисления. Реакционную смесь нейтрализовали раствором аммиака до нейтральной среды, фильтровали и экстрагировали дихлорметаном (3×10 мл). Органический экстракт сушили сульфатом натрия, удаляли растворитель при пониженном давлении. Продукт очищали перекристаллизацией из гексана. Выход 177 мг (82%), т. пл. 118–119°C (гексан) (120–121°C [13]). Спектр ЯМР ^1H , δ, м. д. (J, Гц): 2.66 с (3H, H¹), 2.89 с (3H, H²), 7.45–7.97 м (3H, H⁵, H⁶, H⁷), 8.42–8.67 м (1H, H⁸). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_C, м. д.: 19.98 (C¹, CH₃), 32.45 (C², CH₃), 121.53 (C⁴), 122.97 (C⁵), 130.46 (C⁶, ⁷), 132.67 (C⁸), 133.20 (C⁹), 146.94 (C³), 149.08 (C¹⁰), 202.87 (C¹¹, C=O). Масс-спектр (EI), *m/z* (*I*_{отн.}, %): 186.06 (82) [M]⁺, 143.03 (46), 116.04 (18), 115.01 (100), 89.00 (21), 63.02 (20), 43.05 (52).

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Кулаков Иван Вячеславович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5772-2096>

Чикуннов Семен Юрьевич, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1918-6936>

БЛАГОДАРНОСТЬ

Спектрофотометрические исследования получены с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Рациональное природопользование и физико-химические исследования» и Лаборатории теории и оптимизации химических и технологических процессов Тюменского государственного университета.

ФИНАНСОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 22-23-01015, <https://rscf.ru/project/22-23-01015/>).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bekhit A.A.* // *Boll. Chim. Farm.* 2001. Vol. 140. N 4. P. 243.
2. *Chen C.J., Deng A.J., Liu C., Shi R., Qin H.L., Wang A.P.* // *Molecules.* 2011. Vol. 16. N 11. P. 9049. doi 10.3390/molecules16119049
3. *Tonk R.K., Bawa S., Chawla G., Deora G.S., Kumar S., Rathore V., Mulakayala N., Rajaram A., Kalle A.M., Afzal O.* // *Eur. J. Med. Chem.* 2012. Vol. 57. P. 176. doi 10.1016/j.ejmech.2012.08.045
4. *Alvarado M., Barceló M., Carro L., Masaguer C.F.* // *Chem. Biodivers.* 2006. Vol. 3. N 1. P. 106. doi 10.1002/cbdv.200690001
5. *Gautam N., Chourasia O.* // *Ind. J. Chem. (B).* 2010. Vol. 49. P. 830.
6. *Unnissa S.H., Nisha N., Reddy G.K.* // *J. Appl. Pharm. Sci.* 2015. Vol. 5. N 11. P. 121. doi 10.7324/JAPS.2015.501121
7. *Szumilak M., Stanczak A.* // *Molecules.* 2019. Vol. 24. P. 2271. doi 10.3390/molecules24122271
8. *Kandeel M.M., Kamal A.M., Naguib B.H., Hassan M.A.* // *Anticancer Agents Med. Chem.* 2018. Vol. 18. N 8. P. 1208. doi 10.2174/187152061866618022012131
9. *Tian C., Yang C., Wu T., Lu M., Chen Y., Yang Y., Liu X., Ling Y., Deng M., Jia Y., Zhou Y.* // *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 2021. Vol. 15. N 48. Article ID 128271. doi 10.1016/j.bmcl.2021.128271
10. *Richter V.* // *Ber.* 1883. Vol. 16. N 1. P. 677.
11. *Виноградова О., Балова И.* // *ХГС.* 2008. № 5. С. 643; *Vinogradova O., Balova I.* // *Chem. Heterocycl. Compd.* 2008. Vol. 44. P. 501. doi 10.1007/s10593-008-0070-0
12. *Kulakov I.V., Stalinskaya A.L., Chikunov S.Y., Gatilov Y.V.* // *New J. Chem.* 2021. Vol. 45. N 7. P. 3559. doi 10.1039/D0NJ06117D
13. *Sun P., Wu Y., Huang Y., Wu X., Xu J., Yao H., Lin A.* // *Org. Chem. Front.* 2016. Vol. 3. N 1. P. 91. doi 10.1039/C5QO00331H
14. *Xia H.D., Zhang Y.D., Wang Y.H., Zhang C.* // *Org. Lett.* 2018. Vol. 20. N 13. P. 4052. doi 10.1021/acs.orglett.8b01615
15. *Simpson J.C.* // *J. Chem. Soc.* 1946. P. 673–675. doi 10.1039/JR9460000673
16. *Heber D.* // *Der Pharmazie.* 1987. Vol. 320. N 5. P. 402. doi 10.1002/ardp.19873200505
17. *Warpehoski M.A., Chabaud B., Sharpless K.B.* // *J. Org. Chem.* 1982. Vol. 47. N 15. P. 2897. doi 10.1021/jo00136a017
18. *Hruszkewycz D.P., Miles K.C., Thiel O.R., Stahl S.S.* // *Chem. Sci.* 2017. Vol. 8. N 2. P. 1282. doi 10.1039/C6SC03831J
19. *Dali A., Rekkab-Hammoumraoui I., Choukchou-Braham A., Bachir R.* // *RSC Adv.* 2015. Vol. 5. N 37. P. 29167. doi 10.1039/c4ra17129b
20. *Abboud M.* // *Mechanisms and Catalysis.* 2020. Vol. 131. N 2. P. 781. doi 10.1007/s11144-020-01864-y

Selective Oxidation of the 4-Ethyl-3-methylcinnoline Methylene Group by Al_2O_3 -Supported Chromium Oxide

S. Yu. Chikunov^{a,b}, E. A. Balakina^a, and I. V. Kulakov^{a,c,*}

^a Institute of Chemistry, Tyumen State University, Tyumen, 625003 Russia

^b Laboratory of Theory and Optimization of Chemical and Technological Processes, Tyumen State University, Tyumen, 625003 Russia

^c Laboratory of Naturally Inspired Chemical Engineering, Tyumen State University, Tyumen, 625003 Russia

*e-mail: i.v.kulakov@utmn.ru

Received March 8, 2023; revised April 4, 2023; accepted April 5, 2023

The optimal conditions for the oxidation of the methylene group in 4-ethyl-3-methylcinnoline to the corresponding ketone, 3-methyl-4-acetylcinnoline, were selected. It was shown that preliminary deposition of 4-ethyl-3-methylcinnoline on some inorganic substrates has a significant effect both on the selectivity of the oxidation of only the methylene group and on a high degree of conversion to the target product.

Keywords: cinnoline derivatives, 4-ethyl-3-methylcinnoline, 3-methyl-4-acetylcinnoline, oxidizing systems, alumina, inorganic supports

МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАМЕЩЕННЫХ (β -ГИДРОКСИ-, β -АЦЕТОКСИ)СУЛЬФИДОВ И -СУЛЬФОНОВ 1,3-ДИОКСЕПАНОВОГО РЯДА ПРИ ЭЛЕКТРОННОЙ ИОНИЗАЦИИ

© 2023 г. Л. Р. Шамсутдинова^{1,*}, Р. З. Мусин¹, Р. С. Павельев²,
И. Х. Ризванов¹, М. Н. Димухаметов¹

¹ Институт органической и физической химии имени А. Е. Арбузова, Федеральный исследовательский центр
«Казанский научный центр Российской академии наук», ул. Академика Арбузова 8, Казань, 420088 Россия

² Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, 420008 Россия

*e-mail: leisan.shamsutdinova@iopc.ru

Поступило в редакцию 9 февраля 2023 г.

После доработки 17 февраля 2023 г.

Принято к печати 18 февраля 2023 г.

Изучены масс-спектры электронной ионизации замещенных (β -гидроксисульфидов, -сульфонов и их соответствующих ацетатов 1,3-диоксепанового ряда. Выявлены основные закономерности в путях фрагментации их молекулярных ионов. Показано, что при электронной ионизации главные направления распада исследуемых соединений обусловлены отщеплением заместителей при 1,3-диоксепановом цикле. Для 6-фенилтио-1,3-диоксепанов и 6-фенилсульфонил-1,3-диоксепанов наблюдается образование ионов, связанных с разрывом связей C–S с локализацией заряда на серосодержащем фрагменте.

Ключевые слова: 1,3-диоксепаны, сульфиды, сульфоны, стереоизомеры, масс-спектрометрия, электронная ионизация

DOI: 10.31857/S0044460X23040066, **EDN:** ATTCCH

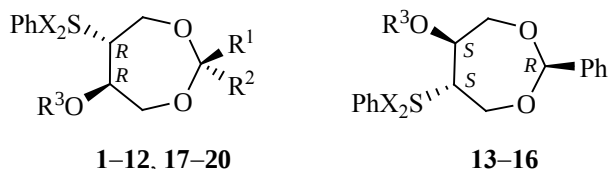
Интерес к β -гидроксисульфидам и β -гидроксисульфонам обусловлен их широким применением в органическом синтезе. Известно использование β -гидроксисульфидов для получения аллиловых спиртов [1], циклических сульфидов [2], тиокетон [3]. β -Гидроксисульфоны могут служить для получения лактонов [4], замещенных тетрагидрофуранов [5] и винилсульфонов [6]. В то же время среди β -гидроксисульфидов найдены вещества, проявляющие широкий спектр биологической активности [7–9].

Ранее *транс*-раскрытием эпоксидного кольца производных 3,5,8-триоксабицикло[5,1,0]октана тиофенолом и последующей их модификацией

(окислением атома серы оксоном до сульфонов и ацилированием гидроксильной группы ангидридом уксусной кислоты) были получены [β -гидроксис(ацетокси)]сульфиды 1,3-диоксепанового ряда и продукты их окисления – сульфоны **1–20** [10–14]. В этих работах для соединений **1–4**, **6–8**, **17–20** приведены лишь значения m/z молекулярных ионов. В настоящей работе мы приводим обобщенные результаты масс-спектральных исследований соединений **1–20** (схема 1) с учетом характерных для них фрагментаций ионов.

Все изученные соединения **1–20** представляют собой смесь стереоизомеров. Соединения **1–8**, **17–20**, содержащие одинаковые заместители во

Схема 1.



$R^1 = R^2 = \text{CH}_3$, $R^3 = \text{H}$, $\text{X} = \text{НЭП}^*$ (**1**); $R^1 = R^2 = \text{CH}_3$, $R^3 = \text{H}$, $\text{X} = \text{O}$ (**2**); $R^1 = R^2 = \text{CH}_3$, $R^3 = \text{Ac}$, $\text{X} = \text{НЭП}$ (**3**); $R^1 = R^2 = \text{CH}_3$, $R^3 = \text{Ac}$, $\text{X} = \text{O}$ (**4**); $R^1, R^2 = -(\text{CH}_2)_5-$, $R^3 = \text{H}$, $\text{X} = \text{НЭП}$ (**5**); $R^1, R^2 = -(\text{CH}_2)_5-$, $R^3 = \text{H}$, $\text{X} = \text{O}$ (**6**); $R^1, R^2 = -(\text{CH}_2)_5-$, $R^3 = \text{Ac}$, $\text{X} = \text{НЭП}$ (**7**); $R^1, R^2 = -(\text{CH}_2)_5-$, $R^3 = \text{Ac}$, $\text{X} = \text{O}$ (**8**); $R^1, R^2 = -(\text{CH}_2)_5-$, $R^3 = \text{H}$, $\text{X} = \text{НЭП}$ (**9**), **О** (**10**); $R^1, R^2 = -(\text{CH}_2)_5-$, $R^3 = \text{Ac}$, $\text{X} = \text{НЭП}$ (**11**), **О** (**12**); $R^3 = \text{H}$, $\text{X} = \text{НЭП}$ (**13**), **О** (**14**); $R^3 = \text{Ac}$, $\text{X} = \text{НЭП}$ (**15**), **О** (**16**); $R^1 = R^2 = \text{H}$, $R^3 = \text{H}$, $\text{X} = \text{НЭП}$ (**17**), **О** (**18**); $R^1 = R^2 = \text{H}$, $R^3 = \text{Ac}$, $\text{X} = \text{НЭП}$ (**19**), **О** (**20**). *НЭП – неподеленная электронная пара атома серы.

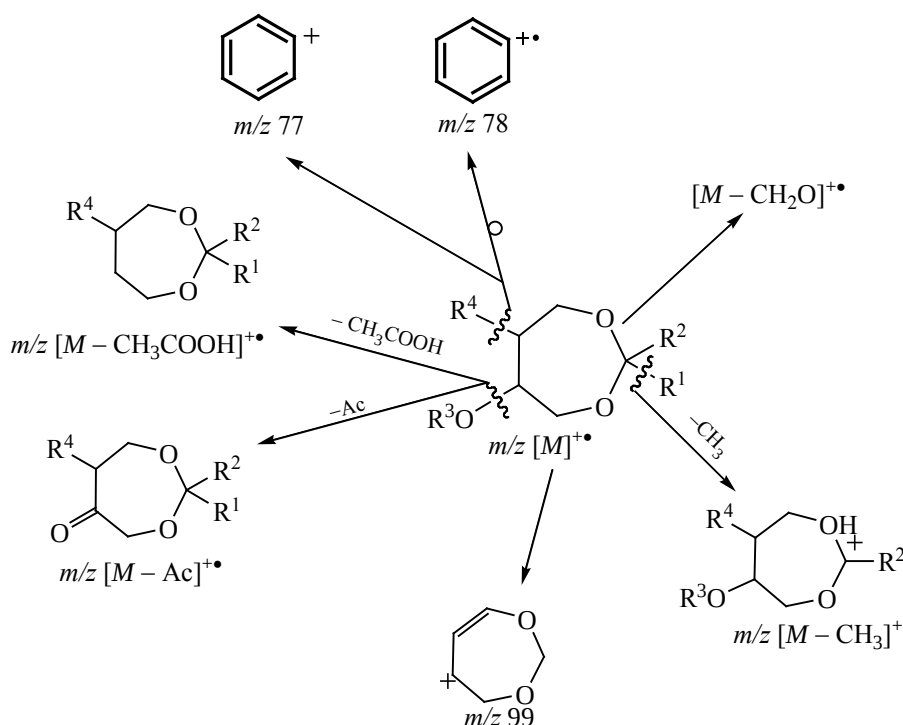
положении 2 семичленного цикла ($R^1 = R^2$), в том числе имеющие спиро-структуру, или не содержащие заместителей ($R^1 = R^2 = \text{H}$) представляют собой смесь двух энантиомеров с *R,R*- и *S,S*-конфигурациями хиральных центров в положениях

5 и 6 1,3-диоксепанового цикла (показаны только *R,R*-энантиомеры). В то же время соединения **9–16**, содержащие Ph-группу во втором положении цикла ($R^1 = \text{Ph}$, $R^2 = \text{H}$), попарно (**9** и **13**, **10** и **14**, **11** и **15**, **12** и **16**) представляют собой смеси двух

Таблица 1. Основные характеристичные ионы соединений **1–20**

№	M^{+*} ($I_{\text{отн}}$, %)	Значения m/z осколочных ионов и их интенсивности (I , %)							
		m/z 77	m/z 99	m/z 105	m/z 106	m/z 107	$[M - \text{CH}_2\text{O}]^{++}$	$[M - \text{Ac}]^+$, $[M - \text{CH}_3\text{COOH}]^{1+}$	$[M - \text{CH}_3]^+$
1	254 (13)	6	0.14	—		—	2.26	—	0.35
2	286 (—)	72	0.45	—		—	—	—	0.03
3	296 (4)	14	15	—		—	0.03	0.01, 69	4.54
4	328 (—)	100	87	—		—	—	—	16.53
5	294 (7)	19	34	—		—	1	—	—
6	326 (6)	71	50	—		—	3	—	—
7	336 (4)	11	73	—		—	6	89, 52	—
8	368 (16)	86	90	—		—	13	95, 3	—
9	302 (4)	88	1	100	81	34	0.53	—	—
13	302 (3)	84	0.5	100	74	17	0.57	—	—
10	334 (3)	66	0.25	60	25	100	2	—	—
14	334 (5)	72	0.57	84	31	100	0.5	—	—
11	344 (1)	60	8	55	16	37	0.01	0.01, 5	—
15	344 (1)	62	7	60	18	34	0.01	—, 3	—
12	376 (2)	100	11	87	21	35	—	—	—
16	376 (3)	100	19	85	20	69	—	0.44, 0.01	—
17	226 (54)	8	3	—		—	4	—	—
18	258 (0.5)	95	83	—		—	46	—	—
19	268 (4)	4	9	—		—	0.03	0.02, 71	—
20	300 (0.5)	96	100	—		—	1	1, 14	—

Схема 2.



рацемических диастереомеров (показаны только 2*S*,5*R*,6*R*-диастереомер для соединений **9–12** и 2*R*,5*S*,6*S*-диастереомер для соединений **13–16**).

В табл. 1 и на схеме 2 приведены данные об основных характеристичных ионах, образующихся под действием электронной ионизации соединений **1–20**. В масс-спектрах исследованных соединений (за исключением соединений **2, 4**) наблюдаются пики молекулярных ионов $M^{+\bullet}$, имеющие относительную интенсивность от 0.5 до 54%.

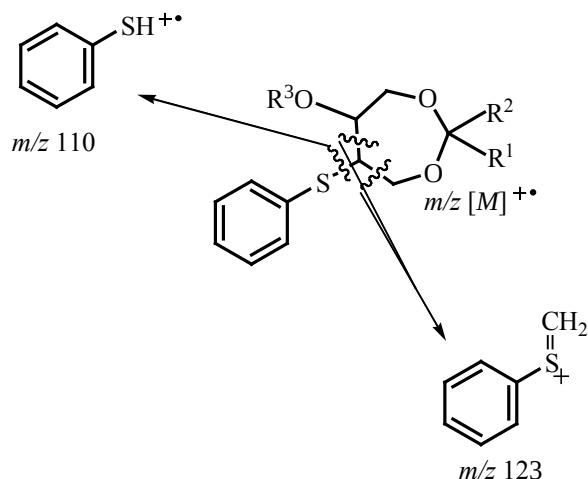
Наиболее информативным для соединений является отщепление заместителей с образованием ионов в области больших масс [15]. Это подтверждает наличие метильных заместителей для соединений **1, 3, 4** ($[M - \text{CH}_3]^+$); ацетильной группы для соединений **3, 7, 8, 11, 15, 16, 19, 20** ($[M - \text{Ac}]^+$ и $[M - \text{CH}_3\text{COOH}]^+$). В масс-спектрах соединений (кроме соединений **2, 4, 12, 16**) присутствует пик иона $[M - \text{CH}_2\text{O}]^+$.

В масс-спектрах всех исследуемых соединений присутствует ион с m/z 77 $[\text{C}_6\text{H}_5]^+$ и перегруппировочный ион с m/z 78 $[\text{C}_6\text{H}_6]^{+\bullet}$, указывающие на на-

личие в структуре фенильного фрагмента. Причем в спектрах сульфонов интенсивность пика иона с m/z 77 заметно выше, чем в спектрах сульфидов. В масс-спектрах соединений **9–16** наблюдается высокая интенсивность пика иона с m/z 77, что объясняется присутствием фенильного заместителя в 1,3-диоксепановом цикле при атоме углерода C^2 , который вносит дополнительный вклад в масс-спектр. Следует отметить, что наличием в диоксепановом цикле фенильного заместителя при атоме углерода C^2 (соединения **9–16**) объясняется и присутствие осколочных ионов с высокой интенсивностью пиков ионов с m/z 105 $[\text{PhCO}]^+$, 106 $[\text{PhCHO}]^+$, 107 $[\text{PhCH}_2\text{O}]^+$ [16]. При этом, вероятно, при электронной ионизации происходит миграция одного или двух атомов водорода, что объясняет наличие групп пиков (перегруппировочных ионов) в масс-спектрах исследуемых соединений.

При наличии в структуре бензильной группы (соединения **9–16**) в масс-спектре наблюдается ион с m/z 91 $[\text{C}_7\text{H}_7]^+$, образование которого возможно в результате разрыва связи $\text{C}-\text{O}$. Данный ион имеет структуру тропилиевого иона [15]. В

Схема 3.



масс-спектрах соединений наблюдается ион с m/z 65 $[\text{C}_5\text{H}_5]^+$, что объясняется элиминированием молекулы ацетилена из тропилиевого иона [15–17].

В масс-спектрах соединений **1–20** присутствует пик иона с m/z 99, который, вероятно, соответствует иону состава $[\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2]^+$ и обусловлен наличием 1,3-диоксепанового цикла. Образование данного иона может происходить на более глубоких стадиях распада молекулярного иона. В масс-спектрах соединений **9–16** небольшая интенсивность данного пика иона объясняется тем, что в конкурентном направлении распада наиболее выгодно

образование более стабильного иона бензоила с m/z 105.

Масс-спектры для каждой пары соединений в основном идентичные. Таким образом, для данных соединений пространственное расположение заместителей относительно друг друга в молекуле, вероятно, не влияет на пути фрагментации. Основные пути фрагментации, характерные для всех исследуемых соединений, обобщены на схеме 2.

Для β -гидроксисульфидов и их ацетатов 1,3-диоксепанового ряда характерно образование следующих ионов (табл. 2). В масс-спектрах всех изу-

Таблица 2. Относительные интенсивности пиков ионов в масс-спектрах сульфидов

№	$[M]^{+\bullet}$ (I, %)	Значения m/z осколочных ионов и их интенсивности (I, %)							
		m/z 110	m/z 123	m/z 135	m/z 136	m/z 137	m/z 165	m/z 166	m/z 167
1	254 (13)	100	8	7	8	3	2	18	2
3	296 (4)	100	23	43	8	86	71	13	4
5	294 (7)	100	20	20	10	6	3	13	2
7	336 (4)	100	33	36	9	97	77	15	9
9	302 (4)	71	10	11	10	3	2	4	0.5
13	302 (3)	31	5	5	4	2	1	3	0.5
11	344 (1)	100	14	29	9	52	28	5	2
15	344 (1)	100	13	26	8	48	24	5	1
17	226 (54)	91	9	41	100	13	4	2	0.5
19	268 (4)	100	9	55	16	14	5	1	0.4

Таблица 3. Относительные интенсивности пиков ионов в масс-спектрах сульфонов

№	[M] ⁺ (I, %)	Значения m/z осколочных ионов и их интенсивности (I, %)					
		m/z 125	m/z 141	m/z 142	m/z 143	m/z 94	m/z 97
2	286 (–)	100	6	2	5	5	8
4	328 (–)	60	20	14	23	4	8
6	326 (6)	91	13	3	9	19	14
8	368 (16)	93	48	7	30	4	14
10	334 (3)	20	7	3	7	3	3
14	334 (5)	23	5	3	7	2	2
12	376 (2)	20	6	2	6	2	8
16	376 (3)	31	12	5	13	3	4
18	258 (0.5)	87	76	65	79	39	31
20	300 (0.5)	94	93	86	79	35	29

ченных сульфидов присутствует пик иона с m/z 123 $[\text{C}_6\text{H}_5\text{SCH}_2]^+$, образованный, по-видимому, за счет разрыва связей C–C в диоксепановом цикле с локализацией заряда на серосодержащем фрагменте. Характеристичным для сульфидов является пик иона с m/z 110 $[\text{C}_6\text{H}_5\text{SH}]^{++}$, наличие которого обусловлено разрывом C–S связи с миграцией атома водорода к серосодержащему фрагменту. Образование ионов с m/z 135 и 165 состава $[\text{C}_8\text{H}_7\text{S}]^+$ и $[\text{C}_9\text{H}_9\text{SO}]^+$ соответственно, и перегруппировочных ионов с m/z 136 и 137 $[\text{C}_8\text{H}_8\text{S}]^{++}$, $[\text{C}_8\text{H}_9\text{S}]^+$ и m/z 166 и 167 $[\text{C}_9\text{H}_{10}\text{SO}]^{++}$, $[\text{C}_9\text{H}_{11}\text{SO}]^+$ для сульфидов происходит на глубоких стадиях распада молекулярного иона. Основные пути фрагментации, характерные для исследуемых сульфидов и их ацетатов, представлены на схеме 3.

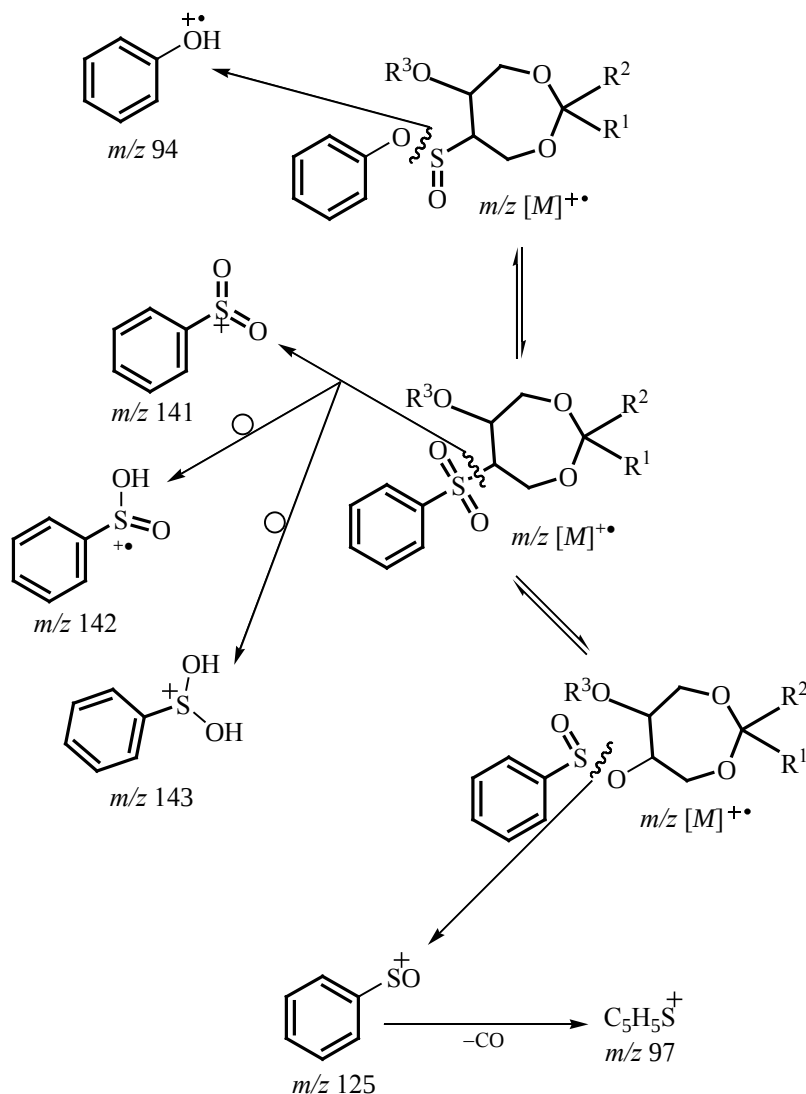
Данные о характеристичных ионах для β-гидроксисульфонов и их ацетатов 1,3-диоксепанового ряда представлены в табл. 3. Ионы $[\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}]^{++}$ m/z 94 и $[\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}]^+$ m/z 125 образованы в результате изомеризации молекулярного иона до его распада. Ион $[\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}]^+$ m/z 125 распадается с выбросом молекулы CO до иона $[\text{C}_5\text{H}_5\text{S}]^+$ m/z 97. Кроме того, ион $[\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}]^+$ m/z 125 имеет высокую интенсивность в масс-спектрах сульфонов. Данный механизм образования ионов для сульфонов согласуется с литературными данными [17]. Исключением являются соединения 10 и 14, 12 и 16. Для них основной путь распада связан с наличием фенильного заместителя при 1,3-диоксепановом цикле.

В масс-спектрах сульфонов наблюдается наличие иона $[\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2]^+$ m/z 141 и перегруппировочных ионов $[\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{H}]^{++}$ и $[\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{H}_2]^+$ m/z 142 и 143 соответственно. Образование этих ионов происходит за счет разрыва 1,3-диоксепанового цикла. При этом, вероятно, происходит миграция одного и двух атомов водорода к заряженному осколку.

На схеме 4 представлены пути фрагментации сульфонов. Основные направления согласуются с данными, представленными в литературе для простых сульфонов [17].

Выявлены основные закономерности фрагментации молекулярных ионов 1,3-диоксепанов: гидроксисульфидов (соединения 1, 5, 9, 13, 17), гидроксисульфонов (соединения 2, 6, 10, 14, 18), ацетоксисульфидов (соединения 3, 7, 11, 15, 19) и ацетоксисульфонов (соединения 4, 8, 12, 16, 20), полученных на основе 3,5,8-триоксабицикло[5.1.0]октанов. Для всех изученных соединений при электронной ионизации наблюдаются пики молекулярных ионов M^{++} (за исключением соединений 2, 4). Показано, что главные направления распада исследуемых соединений связаны с отщеплением заместителей в 1,3-диоксепановом цикле. Образование ионов с выбросом нейтральных частиц происходит как за счет разрыва связей диоксепановом цикле, так и за счет их выброса на более глубоких стадиях распада осколочных ионов. Для фенилтиодиоксепанов и фенилсульфонилдиоксепанов наблюдается образование ионов, обу-

Схема 4.



ловленных разрывом C–S связей с локализацией заряда на серосодержащем фрагменте. В области низких масс образуются ионы, содержащие ароматический заместитель.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Соединения **1–20** получены по известным методикам [10–14], константы соответствуют литературным данным.

Масс-спектрометрическое исследование проводили на приборе DFS Thermo Electron Corporation (Германия). Метод ионизации – электронная ионизация. Энергия ионизирующих электронов состав-

ляла 70 эВ, температура источника ионов – 280°C. Использовали систему прямого ввода веществ в источник. Температура ампулы-испарителя изменялась от 50 до 350°C. Обработку масс-спектральных данных проводили с использованием программы XCalibur.

2,2-Диметил-6-(фенилтио)-1,3-диоксепан-5-ол (1). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 254 (13) $[M]^+$, 166 (18), 110 (100), 109 (12), 59 (25), 57 (10).

2,2-Диметил-6-(фенилсульфонил)-1,3-диоксепан-5-ол (2). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 286 $[M]^+$, 125 (100), 110 (10), 78 (33), 77 (72), 65 (10).

2,2-Диметил-6-(фенилтио)-1,3-диоксепан-5-илацетат (3). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 296 (4) $[M]^+$, 236 (69), 179 (21), 178 (74), 166 (13), 165 (71), 152 (16), 150 (21), 149 (22), 147 (24), 138 (10), 137 (86), 135 (43), 134 (19), 129 (11), 123 (23), 116 (11), 111 (20), 110 (100), 109 (64), 101 (11), 99 (15), 97 (41), 91 (13), 77 (14), 69 (28), 65 (18), 59 (34).

2,2-Диметил-6-(фенилсульфонил)-1,3-диоксепан-5-илацетат (4). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 328 $[M]^+$, 313 (17), 184 (10), 182 (12), 143 (23), 142 (14), 141 (20), 125 (60), 101 (97), 99 (87), 78 (23), 77 (100), 69 (47), 59 (34), 51 (24).

10-(Фенилтио)-7,12-диоксаспиро[5.6]додекан-9-ол (5). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 294 (7) $[M]^+$, 179 (12), 166 (13), 141 (16), 137 (10), 135 (20), 123 (20), 111 (11), 110 (100), 109 (31), 99 (34), 98 (13), 91 (17), 84 (10), 83 (10), 81 (28), 77 (19), 70 (12), 69 (30), 66 (23), 65 (22), 57 (17), 55 (90), 53 (10), 51 (20), 45 (17), 44 (14), 43 (27), 42 (34), 41 (51), 39 (37).

10-(Фенилсульфонил)-7,12-диоксаспиро[5.6]-додекан-9-ол (6). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 326 (6) $[M]^+$, 283 (18), 141 (13), 125 (91), 99 (50), 98 (33), 97 (14), 94 (19), 91 (10), 83 (10), 81 (22), 79 (14), 78 (24), 77 (71), 70 (19), 69 (34), 68 (20), 65 (11), 57 (12), 56 (10), 55 (100).

10-(Фенилтио)-7,12-диоксаспиро[5.6]додекан-9-илацетат (7). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 336 (4) $[M]^+$, 294 (15), 293 (89), 276 (52), 179 (42), 178 (99), 166 (15), 165 (77), 161 (15), 151 (23), 150 (16), 149 (28), 148 (14), 147 (15), 141 (11), 138 (10), 137 (97), 135 (36), 134 (13), 129 (10), 123 (33), 115 (16), 111 (17), 110 (100), 109 (60), 99 (73), 91 (11), 81 (16), 77 (11), 69 (43), 65 (12), 55 (41).

10-(Фенилсульфонил)-7,12-диоксаспиро[5.6]-додекан-9-илацетат (8). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 368 (16) $[M]^+$, 339 (13), 326 (17), 325 (95), 265 (11), 253 (11), 143 (30), 141 (48), 125 (93), 113 (12), 99 (90), 98 (21), 97 (14), 81 (17), 78 (16), 77 (86), 70 (17), 69 (70), 55 (100).

2-Фенил-6-(фенилтио)-1,3-диоксепан-5-ол (9). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 302 (4) $[M]^+$, 136 (10), 135 (11), 123 (10), 110 (71), 109 (16), 108 (10), 107 (34), 106 (81), 105 (100), 91 (43), 79 (14), 78 (25), 77 (88), 55 (13).

2-Фенил-6-(фенилсульфонил)-1,3-диоксепан-5-ол (10). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 334 (3)

$[M]^+$, 145 (13), 125 (20), 107 (100), 106 (25), 105 (60), 91 (12), 79 (23), 78 (24), 77 (66), 69 (11), 57 (21), 51 (21).

2-Фенил-6-(фенилтио)-1,3-диоксепан-5-ил ацетат (11). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 344 $[M]^+$, 178 (16), 165 (28), 163 (10), 162 (73), 161 (10), 149 (19), 147 (27), 145 (32), 137 (52), 135 (28), 134 (16), 129 (31), 123 (14), 116 (17), 115 (12), 111 (12), 110 (100), 109 (58), 107 (37), 106 (16), 105 (55), 91 (35), 79 (18), 78 (16), 77 (60), 71 (20), 69 (36), 66 (11), 65 (26), 59 (15), 51 (32), 50 (10).

2-Фенил-6-(фенилсульфонил)-1,3-диоксепан-5-ил ацетат (12). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 376 (2) $[M]^+$, 175 (14), 149 (14), 145 (14), 125 (19), 107 (35), 106 (21), 105 (87), 79 (14), 78 (32), 77 (100), 69 (35), 51 (42), 50 (14).

2-Фенил-6-(фенилтио)-1,3-диоксепан-5-ол (13). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 302 (3) $[M]^+$, 110 (31), 107 (17), 106 (74), 105 (100), 91 (17), 78 (19), 77 (84).

2-Фенил-6-(фенилсульфонил)-1,3-диоксепан-5-ол (14). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 334 (5) $[M]^+$, 175 (19), 145 (11), 125 (22), 107 (100), 106 (31), 105 (84), 91 (12), 79 (28), 78 (30), 77 (82), 69 (14), 57 (27), 51 (28).

2-Фенил-6-(фенилтио)-1,3-диоксепан-5-ил ацетат (15). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 344 (1) $[M]^+$, 178 (16), 165 (24), 162 (67), 149 (17), 147 (25), 145 (29), 137 (48), 135 (26), 134 (14), 129 (27), 123 (13), 116 (15), 115 (12), 111 (11), 110 (100), 109 (57), 107 (34), 106 (18), 105 (60), 91 (33), 79 (17), 78 (15), 77 (62), 71 (18), 69 (34), 66 (12), 65 (24), 59 (13), 51 (32), 50 (11).

2-Фенил-6-(фенилсульфонил)-1,3-диоксепан-5-ил ацетат (16). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 376 (3) $[M]^+$, 175 (28), 149 (48), 145 (37), 143 (13), 141 (12), 125 (31), 113 (11), 107 (69), 106 (20), 105 (85), 99 (19), 91 (13), 79 (17), 78 (32), 77 (100), 69 (52), 51 (30).

6-(Фенилтио)-1,3-диоксепан-5-ол (17). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 226 (54) $[M]^+$, 137 (13), 136 (100), 135 (41), 110 (91), 109 (24), 91 (12), 57 (22).

6-(Фенилсульфонил)-1,3-диоксепан-5-ол (18). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 258 $[M]^+$, 227 (46), 198 (63), 197 (53), 182 (56), 169 (52), 168 (23), 144 (14), 143 (79), 142 (65), 141 (76), 127 (13), 126 (43),

125 (87), 117 (33), 116 (10), 115 (13), 109 (11), 99 (83), 97 (31), 94 (39), 91 (27), 87 (60), 86 (26), 85 (14), 79 (33), 78 (89), 77 (95), 76 (14), 75 (12), 74 (13), 73 (24), 71 (23), 70 (15), 69 (90), 68 (16), 66 (11), 65 (23), 64 (12), 59 (10), 58 (36), 57 (100), 55 (50), 53 (12), 52 (17), 51 (83), 50 (50).

6-(Фенилтио)-1,3-диоксепан-5-ол ацетат (19).

Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 268 (4) $[M]^+$, 208 (71), 178 (72), 150 (21), 146 (10), 137 (14), 136 (16), 135 (55), 134 (18), 111 (15), 110 (100), 109 (55), 91 (11), 77 (10), 69 (36), 65 (12).

6-(Фенилсульфонил)-1,3-диоксепан-5-ол ацетат (20). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 300 $[M]^+$, 240 (14), 227 (25), 210 (28), 198 (16), 197 (69), 192 (11), 185 (11), 184 (36), 183 (17), 182 (88), 169 (26), 159 (63), 145 (14), 144 (20), 143 (79), 142 (86), 141 (93), 136 (14), 129 (29), 128 (21), 127 (20), 126 (47), 125 (94), 117 (25), 116 (13), 115 (24), 109 (10), 105 (41), 103 (13), 100 (32), 99 (100), 98 (11), 97 (29), 94 (35), 91 (19), 87 (12), 86 (15), 85 (14), 79 (22), 78 (86), 77 (96), 76 (12), 73 (11), 71 (22), 70 (20), 69 (93), 68 (47), 65 (13), 60 (25), 57 (39), 55 (25), 52 (10), 51 (75), 50 (25).

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Шамсутдинова Лейсан Ринатовна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5654-8839>

Павельев Роман Сергеевич, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3195-1218>

Ризванов Ильдар Хамидович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7417-7106>

ФИНАНСОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена в рамках Программы стратегического академического лидерства Казанского федерального университета (ПРИОРИТЕТ-2030) с использованием оборудования Распределенного коллективного спектро-аналитического Центра изучения строения, состава и свойств веществ и материалов Федерального исследовательского центра «Казанский научный центр РАН».

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kesavan V., Bonnet-Delpon D., Begue J.-P. // *Tetrahedron Lett.* 2000. Vol. 41. N 16. P. 2895. doi 10.1016/S0040-4039(00)00305-1
2. Ozaki S., Matsui E., Yoshinaga H., Kitagawa S. // *Tetrahedron Lett.* 2000. Vol. 41. N 15. P. 2621. doi 10.1016/S0040-4039(00)00231-8
3. Begue J.-P., Bonnet-Delpon D., Kornilov A. // *Synthesis.* 1996. N 4. P. 529. doi 10.1055/s-1996-4235
4. Tanikaga R., Hosoya K., Kaji A. // *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1.* 1987. Vol. 1. P. 1799. doi 10.1039/p19870001799
5. Otera J., Misawa H., Sugimoto K. // *J. Org. Chem.* 1986. Vol. 51. N 20. P. 3830. doi 10.1021/jo00370a016
6. Achmatowicz B., Baranowska E., Daniewski A.R., Pankowski J., Wicha J. // *Tetrahedron.* 1988. Vol. 44. N 15. P. 4989. doi 10.1016/s0040-4020(01)86203-7
7. Furutani T., Imashiro R., Hatsuda M., Seki M. // *J. Org. Chem.* 2002. Vol. 67. N 13. P. 4599. doi 10.1021/jo025647b
8. Sato T., Okumura Y., Itai J., Fujisawa T. // *Chem. Lett.* 1988. Vol. 17. N 9. P. 1537. doi 10.1246/cl.1988.1537
9. Пат. RU 2122745 (2015).
10. Pavelyev R.S., Gnevashev S.G., Vafina R.M., Gnezdi-
lov O.I., Dobrynin A.B., Lisovskaya S.A., Nikitina L.E.,
Klimovitskii E.N. // *Mendelev Commun.* 2012. Vol. 22.
P. 127. doi 10.1016/J.MENCOM.2012.05.003
11. Pavelyev R.S., Vafina R.M., Balakin K.V., Gnezdi-
lov O.I., Dobrynin A.B., Lodochnikova O.A., Musin R.Z.,
Chmutova G.A., Lisovskaya S.A., Nikitina L.E. // *J. Chem.* 2018. Vol. 2018. Article ID 3589342. doi 10.1155/2018/3589342
12. Павельев Р.С., Климовицкий Е.Н., Никитина Л.Е. // *Химия в интересах устойчивого развития.* 2010. Т. 18. Вып. 6. С. 6.
13. Павельев Р.С., Гневашев С.Г., Вафина Р.М., Гнезди-
лов О.И., Мусин Р.З., Никитина Л.Е. // *Ученые записки Казанского университета. Серия Естественные науки.* 2011. Т. 153. Кн. 3. С. 9.
14. Мусин Р.З., Мусин Р.Р., Бабаев В.М., Павельев Р.С.,
Климовицкий Е.Н. // *Тезисы докл. 4 Всерос. конф. с междунар. участием «Масс-спектрометрия и ее прикладные проблемы».* Москва, 2011. С. 39.
15. Джонстон Р. Руководство по масс-спектрометрии для химиков-органиков. М.: Мир, 1975. 236 с.
16. Краснокутская Е.А., Филимонов В.Д. Спектральные методы исследования в органической химии. Томск: ТПУ, 2013. Ч. 2. 88 с.
17. Лебедев А.Т. Масс-спектрометрия в органической химии. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2003. 493 с.

Mass-Spectrometric Study of Substituted (β -Hydroxy-, β -Acetoxy)sulfides and -Sulfones of 1,3-Dioxepane Series Using Electron Ionization

L. R. Shamsutdinova^{a,*}, R. Z. Musin^a, R. S. Paveliev^b,
I. Kh. Rizvanov^a, and M. N. Dimukhametov^a

^a *A.E. Arbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry, Federal Research Center
“Kazan Scientific Center of the Russian Academy of Sciences”, Kazan, 420088 Russia*

^b *Kazan (Volga Region) Federal University, Kazan, 420008 Russia*

*e-mail: leisan.shamsutdinova@iopc.ru

Received February 9, 2023; revised February 17, 2023; accepted February 18, 2023

The electron ionization mass spectra of substituted (β -hydroxy)sulfides, -sulfones, and their corresponding acetates of the 1,3-dioxepane series were studied. The main regularities in the pathways of fragmentation of their molecular ions were revealed. It was shown that during electron ionization, the main directions of decomposition of the studied compounds are due to the elimination of substituents in the 1,3-dioxepane ring. For 6-phenylthio-1,3-dioxepanes and 6-phenylsulfonyl-1,3-dioxepanes, the formation of ions associated with the breaking of C–S bonds with charge localization on the sulfur-containing fragment is observed.

Keywords: 1,3-dioxepanes, sulfides, sulfones, stereoisomers, mass spectrometry, electron ionization

ГИДРОГЕРМИЛИРОВАНИЕ АЛЛИЛСИЛАНОВ И -ГЕРМАНОВ

© 2023 г. В. Г. Лахтин^{1,*}, Д. А. Ефименко¹, А. К. Шестакова¹, А. М. Филиппов¹,
И. Б. Сокольская¹, Н. И. Кирилина¹, П. А. Стороженко¹

¹ Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений,
ш. Энтузиастов 38, Москва, 105118 Россия

*e-mail: vlachtin@rambler.ru

Поступило в редакцию 14 марта 2023 г.

После доработки 14 марта 2023 г.

Принято к печати 28 марта 2023 г.

Исследованы реакции гидрогермилирования аллилсиланов и -германов R_3MAlI ($M = Si, Ge$; $R = Cl, EtO, Me$) гидридгерманами R_3GeH ($R = Cl, Me$) и эфиром трихлоргермана $2Et_2O \cdot HGeCl_3$. Установлено, что в реакциях с эфиром образуются небольшие количества продуктов моно- (β - и γ -аддукты) и двойного гермилирования и, в основном, полимеры. При гидрогермилировании Me_3SiAlI трихлоргерманом зафиксированы незначительные количества β -аддукта, но, главным образом, во всей серии опытов с Cl_3GeH образуются γ -аддукты. В каталитических реакциях аллилсиланов и -германов с триметилгерманом независимо от обрамления атомов кремния и германия образуются исключительно γ -аддукты. Предложена схема возможного протекания изучаемых реакций. С помощью методов газожидкостной хроматографии, спектроскопии ЯМР 1H , ^{13}C и хромато-масс-спектрометрии проведена идентификация синтезированных соединений

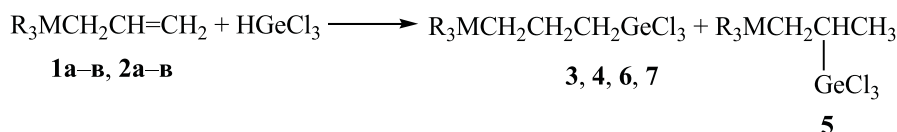
Ключевые слова: аллилсилан, аллилгерман, гидридгерман, гидрогермилирование, катализатор Карстедта, хромато-масс-спектрометрия

DOI: 10.31857/S0044460X23040078, **EDN:** ATTPGG

Ранее мы сообщали о гидросилилировании аллилгерманов и аллилсиланов [1, 2], где отмечали потенциальную полезность получаемых аддуктов – 1,3-бис(силил/гермил)пропанов. Такие соединения могут найти применение при создании солнечных батарей, а также в синтезе новых биологически активных соединений. Продолжая исследования в этом направлении в данной работе мы изучали взаимодействие аллилсиланов и аллилгерманов общей формулы R_3MAlI , ($M = Si, Ge$; $R = Cl, OEt, Me$) с доступными гидридгерманами – трихлоргерманом, триметилгерманом и эфиром трихлоргермана, поскольку в некоторых случаях этот путь получения целевых 1,3-бис(силил/гермил)пропанов представляется более предпочтительным.

До настоящего исследования сведения о гидрогермилировании аллилсиланов и аллилгерманов содержались лишь в нескольких работах. В статьях [3, 4] сообщалось о гидрогермилировании трихлоргерманом аллилтрихлорсилана и аллилтрихлоргермана. Эти реакции успешно проводились в отсутствие катализаторов. В работе [5] изучалось присоединение триэтилгермана к аллилтриэтилгерману на гетерогенном платиновом катализаторе (Pt/асбест). В статьях [6, 7] сообщалось о гидрогермилировании аллилтрифенилгермана и -силана трифенилгерманом в присутствии перекиси бензоила, а в работе [8] авторам удалось присоединить триэтилгерман к аллилсилатрану, используя родиевый катализатор $Rhacac(CO)_2$. Имеется также сообщение о взаимодействии те-

Схема 1.



M = Si, R = Cl (**1a**), OEt (**1б**), Me (**1в**); M = Ge, R = Cl (**2a**), OEt (**2б**), Me (**2в**); M = Si, R = Cl (**3**), Me (**4**, **5**); M = Ge, R = Cl (**6**), Me (**7**).

трааллилстанана с трифенилгерманом, где вместо ожидаемых Sn/Ge аддуктов, образуется продукт перераспределения – 1,3-бис(трифенилгермил)-пропан [9].

Известно, что в реакциях эфиратных комплексов трихлоргермана с непредельными соединениями часто превалирует образование полимерных продуктов. Так при взаимодействии $\text{Cl}_3\text{GeH} \cdot 2\text{Et}_2\text{O}$ с этиленом образуется полимер $[-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{GeCl}_2-]_n$ [10–12]. Введение силильного заместителя в молекулу этилена не оказывает существенного влияния на эти реакции – при взаимодействии метилхлорвинилсиланов $\text{Me}_n\text{Cl}_{3-n}\text{SiCH}=\text{CH}_2$ ($n = 0-3$) с эфиратом трихлоргермана с незначительными выходами были получены смеси аддуктов – α - и β -изомеры (5–11%) и продукты двойного гермилирования (~5–7%), но в основном образуются неперегоняемые вязкие продукты [13, 14]. Можно было предположить, что реакции $\text{Cl}_3\text{GeH} \cdot \text{Et}_2\text{O}$ с аллилсиланами и -германами будут протекать также с преимущественным образованием полимеров. Однако соединения $\equiv\text{MCH}=\text{CH}_2$ и $\equiv\text{MCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ (M = Si, Ge) – это структурно различные соеди-

нения и в некоторых реакциях по кратной связи ведут себя по-разному. Например, в реакциях гидросилилирования винилсиланы образуют смеси α -и β -изомеров, и доля α -изомера бывает весьма существенной [15], в то время как аллилсиланы образуют исключительно γ -аддукты [2]. Поэтому нами также изучены реакции аллилсиланов и -германов с эфиратом трихлоргермана.

Взаимодействие с трихлоргерманом. Взаимодействие аллилсиланов **1a–в** и -германов **2a–в** с трихлоргерманом проводили в обычных условиях без катализаторов (схема 1).

В процессе прибавления HGeCl_3 к аллильным производным протекала экзотермическая реакция и в зависимости от скорости прибавления возможно повышение температуры реакционной массы до 80–90°C. В реакциях с аллилсиланами **1a** и **1в** и -германами **2a** и **2в** образуются в основном γ -аддукты. Незначительные количества β -аддукта были зафиксированы лишь в реакции с олефином **1в** (табл. 1, оп. № 3), продуктов двойного гермилирования не было обнаружено. Следует отметить, что в данных реакциях образуются также непер-

Таблица 1. Гидрогермилирование аллилсиланов и -германов трихлоргерманом

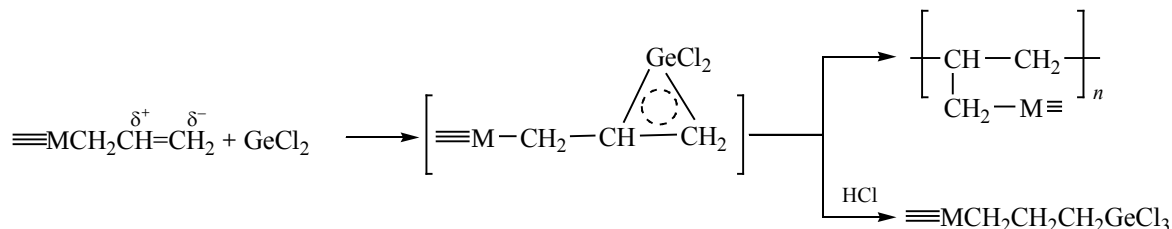
№ опыта	Исходный олефин	Продукт реакции	Выход, %	Т. кип., °C	n_D^{20}
1	1a	$\text{Cl}_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{GeCl}_3$ (3)	72.1	110/5	1.5042
2	1б	–	–	–	–
3	1в	$\text{Me}_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{GeCl}_3$ (4)	44.4	58–60	1.4751 ^a
		$\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{GeCl}_3$ (5)	9.7	(2–3) ^a	
4	2a	$\text{Cl}_3\text{Ge}(\text{CH}_2)_3\text{GeCl}_3$ (6)	67.3	120 (3)	1.5305
5	2б	–	–	–	–
6	2в	$\text{Me}_3\text{Ge}(\text{CH}_2)_3\text{GeCl}_3$ (7)	42.7	77 (1–2)	1.4883

^a γ - и β -изомеры выделены одной фракцией, выходы рассчитаны с помощью методов газожидкостной хроматографии и ЯМР ^1H .

Схема 2.



Схема 3.



гоняемые кубовые остатки, количества которых увеличиваются при переходе от трихлорных к триметильным производным. В этом же направлении снижаются и выходы получаемых аддуктов.

При наличии в исходных олефинах группировки $(\text{EtO})_3\text{M}$ образуются лишь вязкие неперегоняемые продукты, в которых, по данным ЯМР ^1H , преобладают сигналы этоксигрупп. Полученные результаты представлены в табл. 1.

Для реакций гидрогермирования непредельных соединений гидридгерманами R_3GeH ($\text{R} = \text{Cl}$, Alk) предполагались разные механизмы с участием частиц различной природы: ионный механизм [16], электрофильное присоединение с последовательным образованием π - и σ -комплексов [17], образование промежуточных трехчленных гетероциклов с последующей атакой его хлористым водородом [11, 12]. Среди гидридгерманов HGeCl_3 выделяется своей крайне высокой реакционной способностью в реакциях присоединения по кратным углерод-углеродным связям. Это соединение в зависимости от среды и природы реагентов может выступать как источник и дихлоргермилена, и трихлоргермильного аниона [18] (схема 2).

Авторы работы [19] при помощи квантово-химических расчетов показали, что при наличии в аллильном фрагменте силильной группы ($\text{H}_3\text{SiCH}_2\text{CH}=\text{C}=\text{}$) связь $\text{Si}-\text{C}$ находится практически параллельно π -электронному облаку кратной связи $\text{C}=\text{C}$, что обуславливает σ, π -гиперсопряжение и способствует смещению электронной

плотности на γ -углеродный атом. Последующие исследования каталитических реакций гидросилилирования аллилгерманов и -силанов [1, 2] позволяют предположить, что для аллильных соединений $\equiv\text{MCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ($\text{M} = \text{Si}$, Ge) независимо от характера заместителей у атомов кремния и германия (Cl_3M , Me_3M) относительно больший отрицательный заряд все равно будет находиться на крайнем атоме углерода. Поэтому маловероятно, что при нуклеофильном присоединении аниона GeCl_3^- по кратной связи аллильной группы, он будет координироваться с крайним углеродным атомом.

Если рассматривать электрофильное присоединение трихлоргермана, то вызывает сомнение возможность координации протона H^+ с β -, а не с γ -атомом углерода при образовании промежуточных π -, а затем σ -комплексов на первых стадиях реакции.

Наиболее вероятным представляется протекание этих реакций через образование нестойких трехчленных гетероциклов, так как при присоединении гермилена GeCl_2 к олефину возможна делокализация электронной плотности связи $\text{C}=\text{C}$. В этом случае в результате последующей атаки промежуточного гермациклопропанового интермедиата хлористым водородом, возможно образование γ -аддукта (схема 3).

Следует отметить, что β -аддукт был получен только при участии олефина **1в**, имеющего группировку Me_3Si , которая является наиболее

Схема 4.

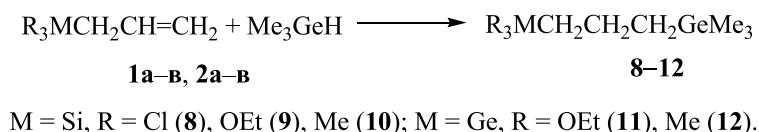
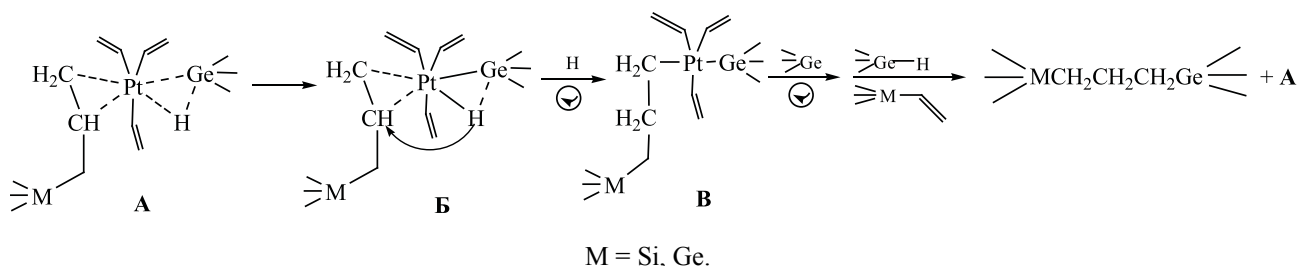


Схема 5.



электронодонорной в данном ряду исходных реагентов. Возможно, что именно ее наличие способствует образованию β-изомера.

Взаимодействие с триметилгерманом. Была проведена серия реакций с триметилгерманом. При взаимодействии Cl_3SiAlI с Me_3GeH в присутствии катализатора Карстедта в обычных условиях реакция протекает медленно: за 4 ч выход целевого силилгермилпропана **10** не превышает 14%, но в запаянной ампуле при 60°C за 4 ч выход аддукта $\text{Me}_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{GeMe}_3$ достигает 73.8%, а при 100°C и той же продолжительности – 84.0%. Все реакции этой серии проводили в запаянных ампулах. В отсутствие катализатора реакции не протекают. Независимо от обрамления атомов кремния и германия в исходных неопределенных соединениях образуются исключительно γ-аддукты (схема 4). Полученные результаты представлены в табл. 2.

Наиболее реакционноспособными в данных реакциях оказались Me_3M -производные Me_3SiAlI и Me_3GeAlI (табл. 2, оп. № 3, 6). Значительно меньшую реакционную способность показали олефины с Cl_3M -группировками: в реакции аллилтрихлорсилана с триметилгерманом при 60°C и продолжительности 4 ч выход аддукта **8** составил всего лишь 34%. В более жестких условиях (100°C, 4 ч)

удается повысить выход этого аддукта до 52% (табл. 2, оп. № 1). Аллилтрихлоргерман (табл. 2, оп. № 4) не вступал в данную реакцию даже при 110–120°C.

Реакционная способность этоксипроизводных $(\text{EtO})_3\text{SiAlI}$ и $(\text{EtO})_3\text{GeAlI}$ в изучаемых реакциях занимает промежуточное положение между Me_3M - и Cl_3M -замещенными аллилами. При 60°C за 4 ч выход аддуктов **9** и **11** составил 61.3 и 15.3% соответственно. Ужесточение условий проведения (100°C, 4 ч) позволило увеличить выходы аддуктов до 70.2 и 20.7% (табл. 2, оп. № 2, 5).

Реакции этой серии – каталитические, и полученные результаты вполне объяснимы предложенной нами ранее схемой [1, 2] (схема 5). На первой стадии происходит образование π-комплекса **A** и активация германа. Поскольку в конечном итоге образуются только γ-аддукты, то можно предположить преимущественную координацию атома металла с γ-углеродным атомом олефина, на котором, как было сказано выше, сосредоточена максимальная электронная плотность. На следующем этапе на каталитическом центре происходит взаимодействие активированного гидрогермана с координированным олефином, при этом атом водорода присоединяется к β-атому углерода (**B**→**B**). Этот

Таблица 2. Гидрогермилирование аллилсиланов и -германов триметилгерманом (100°C, 4 ч)

№ опыта	Исходный олефин	Продукт реакции	Т. кип., °C (мм рт. ст.)	n_D^{20}	Выход, %
1	1a	$\text{Cl}_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{GeMe}_3$ (8)	89 (12)	1.4612	52.5
2	1б	$(\text{EtO})_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{GeMe}_3$ (9)	102–103 (2)	1.4263	70.2
3	1в	$\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{GeMe}_3$ (10)	74 (15)	1.4369	84.0
4	2a	$\text{Cl}_3\text{GeCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{GeMe}_3$	—	—	—
5	2б	$(\text{EtO})_3\text{GeCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{GeMe}_3$ (11)	105–106 (2)	1.4432	20.7
6	2в	$\text{Me}_3\text{GeCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{GeMe}_3$ (12)	77 (15)	1.4515	74.3

процесс будет проходить тем легче, чем больше дефицит электронной плотности на β -атоме углерода и чем больше степень гидридности атома водорода гидрогермана. Известно, что атом водорода в гидридгерманах $\text{Alk}_3\text{Ge}^+\text{H}^-$ имеет гидридный характер [16].

Реакционная способность олефинов в данных реакциях снижается в ряду: $\text{Me}_3\text{M} > (\text{EtO})_3\text{M} > \text{Cl}_3\text{M}$. При этом в той же последовательности увеличиваются значения химических сдвигов протонов метиленовых звеньев $\equiv\text{MCH}_2$ в исходных олефинах: для кремниевых (м. д.) Me_3SiCH_2 (1.54) < $(\text{EtO})_3\text{SiCH}_2$ (1.63) < Cl_3SiCH_2 (2.35) и для германиевых: Me_3GeCH_2 (1.67) < $(\text{EtO})_3\text{GeCH}_2$ (2.11) < Cl_3GeCH_2 (2.89), так же как и в получаемых аддуктах: для кремниевых (м. д.) Me_3SiCH_2 (0.56) < $(\text{EtO})_3\text{SiCH}_2$ (0.67) < Cl_3SiCH_2 (0.87) и для германиевых Me_3GeCH_2 (0.77) < $(\text{EtO})_3\text{GeCH}_2$ (1.56). Это качественно подтверждает увеличение электроотрицательности группировок R_3M в данном ряду. Следовательно, чем выше электроотрицательность группировок R_3M , тем больше вероятность частичного смещения электронной плотности на β -атом углерода и тем меньше вероятность присоединения к нему H^- триметилгермана. Поэтому, при наличии в исходных олефинах электронодонорных групп Me_3M , по-видимому, не происходит смещения электронной плотности на β -атом углерода и H^- легко присоединяется к нему. Если исходный олефин содержит электроноакцепторные группы Cl_3M , то имеет место смещение электронной плотности, что существенно затрудняет присоединение H^- к β -атому углерода. Это подтверждается экспериментальными данными. Исходный олефин **2a** имеет наиболее электроотрицательную группу

Cl_3Ge и при этом взаимодействия с триметилгерманом не происходит.

Взаимодействие с эфиром трихлоргермана. Взаимодействие Cl_3SiAlI и Cl_3GeAlI с эфиром трихлоргермана протекает спокойно. При прикапывании к указанным хлоридам $\text{Cl}_3\text{GeH} \cdot 2\text{Et}_2\text{O}$ наблюдается лишь незначительный разогрев реакционной массы (на 5–7°C). При этом смесь остается гомогенной, ни расслаивания, ни выпадения осадка не наблюдается.

Проведенные исследования показали, что в данных реакциях также, как и с винилсиланами, преобладает образование полимеров. Так, при взаимодействии аллилтрихлорсилана с эфиром трихлоргермана после отгонки эфира при атмосферном давлении вакуумной разгонкой удалось отогнать лишь ~28–30 мас% от всей реакционной массы жидкой фракции (без учета эфира). Анализ отогнанных фракций методами ГЖХ, спектроскопии ЯМР и хромато-масс-спектрометрии (ХМС) показал, что реакция протекает в двух направлениях: присоединение Cl_3GeH по кратной связи и двойное гермилирование. В данной реакции наряду с γ -аддуктом **3** были зафиксированы два продукта двойного гермилирования **13a** и **13б** (в последнем случае один атом хлора у кремния замещен на EtO -группу), о чем однозначно свидетельствуют данные спектров ЯМР ^1H и ^{13}C (схема 6). В этой реакции продукты β -присоединения трихлоргермана зафиксированы не были.

Полученный кубовый остаток из-за наличия реакционноспособных этокси групп, представлял собой, по-видимому, набор полимеров хаотичной пространственной структуры. В спектре ЯМР ^1H имеются многочисленные сигналы в широкой

Схема 6.

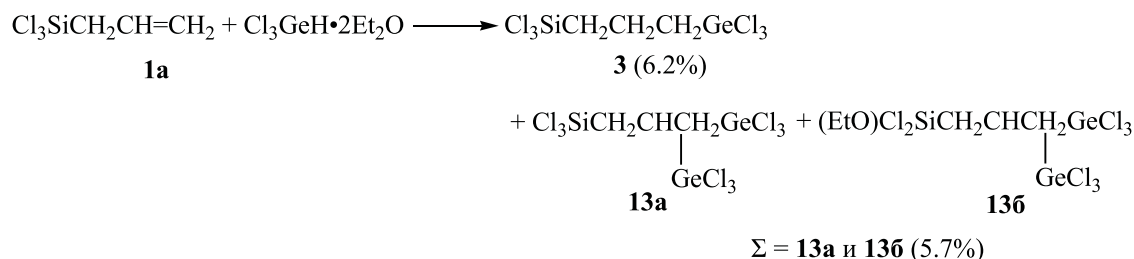
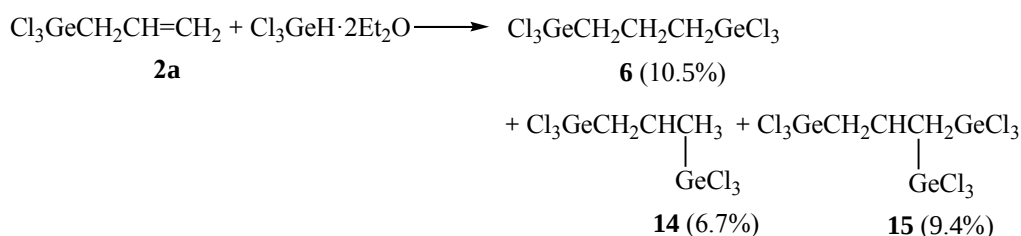


Схема 7.



области химических сдвигов: 2.25–2.85 д. д (4H, CH_2CHCH_2) и 2.95–3.25 м (1H, CH_2CHCH_2), очевидно, относящиеся к пропановым звеньям. Здесь также присутствовали сигналы протонов этоксигрупп при 1.25–1.40 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$) и 3.95–4.10 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$).

В опыте с аллилтрихлоргерманом реакция протекает более селективно: после отгонки эфира при помощи вакуумной разгонки удалось отогнать ~36 мас% от всей реакционной массы (без учета эфира), кубовый остаток был меньше, отогнанные фракции содержали три основных соединения – γ- и β-аддукты **6** и **14** и продукт двойного гермилирования **15** (схема 7). В данной реакции не происходил обмен $\text{Cl} \leftrightarrow \text{EtO}$ и полученные соединения содержали только Cl_3Ge -группы, что подтверждает их стабильность в эфирной среде. Эти результаты вполне объяснимы разницей в реакционной способности связей $\text{Si}-\text{Cl}$ и $\text{Ge}-\text{Cl}$ в реакциях алкоксилирования [20].

В спектре ЯМР ^1H кубового остатка наблюдаются сигналы при 2.50–2.75 (4H, CH_2CHCH_2) и 3.10–3.20 (1H, CH_2CHCH_2), причем по соотношению интегральных интенсивностей они являются основными, что может свидетельствовать

о наличии полимера нерегулярной структуры, содержащего в основном чередующиеся звенья $[-\text{Cl}_2\text{GeCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{GeCl}_3)-]$.

В этих реакциях из-за малых выходов образующихся продуктов гидрогермилирования выделялись не индивидуальные соединения, а фракции, содержащие их смеси. Идентификация аддуктов проведена методами ЯМР ^1H , ^{13}C и ХМС. Выходы рассчитаны с помощью газожидкостной хроматографии и ЯМР ^1H .

Реакции $(\text{EtO})_3\text{SiAlI}$ и $(\text{EtO})_3\text{GeAlI}$ с эфиром трихлоргермана более экзотермичны. При прибавлении $\text{Cl}_3\text{GeH}\cdot 2\text{Et}_2\text{O}$ температура реакционной массы поднимается до 45–50°C. После медленного прибавления и выдержки в течение 2 ч при перемешивании при комнатной температуре повышается вязкость реакционных смесей, но они остаются прозрачными. Однако уже на стадии отгонки эфира цвет реакционной массы в опыте с $(\text{EtO})_3\text{SiAlI}$ начинает меняться на оранжевый, а при вакуумной разгонке весь кубовый остаток превращается в темно-оранжевую вязкую неперегоняемую массу. В опыте с $(\text{EtO})_3\text{GeAlI}$ кубовый остаток остается прозрачным и бесцветным. Жидкие продукты в этих опытах выделить не удалось.

Таблица 3. Параметры спектров ЯМР ^1H и ^{13}C продуктов гидрогермирования

№	Атом	δ_{H} , м. д	Атом	δ_{C} , м. д. ($^1J_{\text{CH}}$, Гц)
3		$\text{Cl}_3\text{SiCH}_2^1\text{CH}_2^2\text{CH}_2^3\text{GeCl}_3$		
	H ¹	1.58 м	C ¹	25.58 (123.9)
	H ²	2.07 м	C ²	16.88 (127.6)
	H ³	2.16 м	C ³	34.07 (135.4)
4		$\text{Me}_3^4\text{SiCH}_2^1\text{CH}_2^2\text{CH}_2^3\text{GeCl}_3$		
	H ¹	0.670 м	C ¹	18.98 (117.8)
	H ²	1.764 м	C ²	18.34 (129.0)
	H ³	2.107 м	C ³	36.80 (134.5)
	H ⁴	0.016 с	C ⁴	-1.83 (118.6)
5		$\text{Me}_3^4\text{SiCH}_2^1\text{CH}^2\text{GeCl}_3\text{CH}_3^3$		
	H ^{1a} , H ^{1b}	0.83 д. д ($^2J_{\text{H}^1\text{aH}^1\text{b}}$ 14.5, $^3J_{\text{H}^1\text{aH}^2}$ 12.9 Гц), 1.15 д. д. к ($^2J_{\text{H}^1\text{aH}^1\text{b}}$ 14.5, $^3J_{\text{H}^1\text{bH}^2}$ 2.5, $^4J_{\text{H}^1\text{bH}^3}$ 0.5 Гц)	C ¹	18.13 (138.8)
	H ²	2.37 д. к. д ($^3J_{\text{H}^1\text{aH}^2}$ 12.9, $^3J_{\text{H}^1\text{bH}^2}$ 2.5, $^3J_{\text{H}^2\text{H}^3}$ 7.3 Гц)	C ²	38.01 (136.2)
	H ³	1.38 д. д ($^3J_{\text{H}^2\text{H}^3}$ 7.3, $^4J_{\text{H}^1\text{bH}^3}$ 0.5 Гц)	C ³	16.29 (128.7)
	H ⁴	0.10 с	C ⁴	-0.84 (119.0)
6		$\text{Cl}_3\text{GeCH}_2^1\text{CH}_2^2\text{CH}_2^3\text{GeCl}_3$		
	H ¹ , H ³	2.17 м	C ¹ , C ³	32.78 (134.1)
10	H ²	2.19 м	C ²	28.09 (134.5)
		$\text{Me}_3^4\text{SiCH}_2^1\text{CH}_2^2\text{CH}_2^3\text{GeMe}_3^5$		
	H ¹	0.56 м	C ¹	20.88 (117.2)
	H ²	1.43 м	C ²	19.68 (125.5)
	H ³	0.78 м	C ³	21.44 (123.5)
	H ⁴	0.01 с	C ⁴	-1.47 (118.3)
	H ⁵	0.12 с	C ⁵	-2.13 (124.4)
13a		$\text{Cl}_3\text{SiCH}_2^1\text{CH}^2\text{GeCl}_3\text{CH}_2^3\text{GeCl}_3$		
	H ^{1a} , H ^{1b}	2.02 д. д ($^2J_{\text{H}^1\text{aH}^1\text{b}}$ 16.2, $^3J_{\text{H}^1\text{aH}^2}$ 7.3 Гц), 2.16 д. д ($^2J_{\text{H}^1\text{aH}^1\text{b}}$ 16.2, $^3J_{\text{H}^1\text{bH}^2}$ 6.5 Гц)	C ¹	25.96 (124.8)
	H ²	3.01 м	C ²	34.00 (138.7)
	H ^{3a} , H ^{3b}	2.52 д. д ($^2J_{\text{H}^3\text{aH}^3\text{b}}$ 14.6, $^3J_{\text{H}^3\text{aH}^2}$ 8.0 Гц), 2.65 д. д ($^2J_{\text{H}^3\text{aH}^3\text{b}}$ 14.6, $^3J_{\text{H}^3\text{bH}^2}$ 5.7)	C ³	34.06 (135.2)
136		$\text{Cl}_2(\text{CH}_3^5\text{CH}_2^4\text{O})\text{SiCH}_2^1\text{CH}^2(\text{GeCl}_3)\text{CH}_2^3\text{GeCl}_3$		
	H ^{1a} , H ^{1b}	1.75 д. д ($^2J_{\text{H}^1\text{aH}^1\text{b}}$ 15.9, $^3J_{\text{H}^1\text{aH}^2}$ 7.5 Гц), 1.86 д. д ($^2J_{\text{H}^1\text{aH}^1\text{b}}$ 15.9, $^3J_{\text{H}^1\text{bH}^2}$ 6.4 Гц)	C ¹	22.0 (123.8)
	H ²	2.98 м	C ²	34.73 (139.2)
	H ^{3a} , H ^{3b}	2.57 д. д ($^2J_{\text{H}^3\text{aH}^3\text{b}}$ 14.4, $^3J_{\text{H}^3\text{aH}^2}$ 7.8 Гц), 2.62 ($^2J_{\text{H}^3\text{aH}^3\text{b}}$ 14.4, $^3J_{\text{H}^3\text{bH}^2}$ 6.8 Гц)	C ³	34.30 (134.2)
	H ⁴	4.04 к ($^3J_{\text{H}^4\text{H}^5}$ 7.0 Гц)	C ⁴	61.41 (146.0)
	H ⁵	1.34 т ($^3J_{\text{H}^4\text{H}^5}$ 7.0 Гц)	C ⁵	17.30 (126.9)
14		$\text{Cl}_3\text{GeCH}_2^1\text{CH}^2(\text{GeCl}_3)\text{CH}_3^3$		
	H ^{1a} , H ^{1b}	2.29 д. д ($^2J_{\text{H}^1\text{aH}^1\text{b}}$ 13.6, $^3J_{\text{H}^1\text{aH}^2}$ 13.4 Гц), 2.53 д. д. к ($^2J_{\text{H}^1\text{aH}^1\text{b}}$ 13.6, $^3J_{\text{H}^1\text{bH}^2}$ 2.6, $^4J_{\text{H}^1\text{bH}^3}$ 0.7 Гц)	C ¹	33.99 (135.1)
	H ²	2.71 д. к. д ($^3J_{\text{H}^1\text{aH}^2}$ 13.4, $^3J_{\text{H}^2\text{H}^3}$ 7.3, $^4J_{\text{H}^1\text{bH}^3}$ 0.7 Гц)	C ²	34.67 (137.6)
	H ³	1.57 д. д ($^3J_{\text{H}^2\text{H}^3}$ 7.3, $^4J_{\text{H}^1\text{bH}^3}$ 0.7 Гц)	C ³	15.17 (139.9)
15		$\text{Cl}_3\text{GeCH}_2^1\text{CH}^2(\text{GeCl}_3)\text{CH}_2^3\text{GeCl}_3$		
	H ^{1a} , H ^{3a}	2.54 д. д ($^2J_{\text{H}^1\text{aH}^1\text{b}}$ 14.7, $^3J_{\text{H}^1\text{aH}^2}$ 7.7 Гц), 2.65 д. д ($^2J_{\text{H}^1\text{aH}^1\text{b}}$ 14.7, $^3J_{\text{H}^1\text{bH}^2}$ 6.1 Гц)	C ¹ , C ³	33.31 (135.6)
	H ^{1b} , H ^{3b} H ²	3.13 м	C ²	34.31 (139.2)

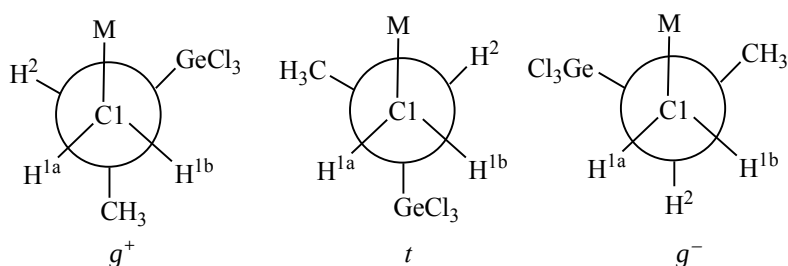


Рис. 1. Возможные конформации β -аддуктов **5** ($M = \text{SiMe}_3$) и **14** ($M = \text{GeCl}_3$).

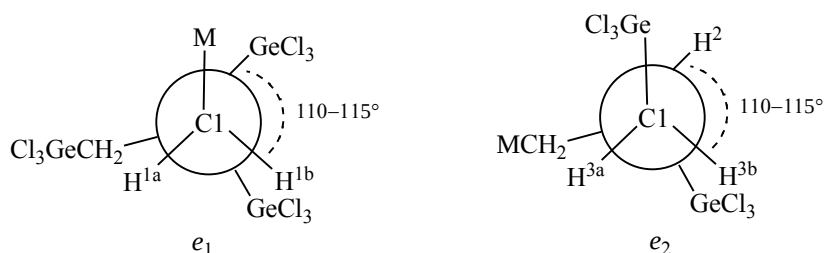


Рис. 2. Преимущественные конформации продуктов двойного гермилирования ($M = \text{SiCl}_3$, $\text{SiCl}_2(\text{OEt})$ и GeCl_3): e_1 – заслоненная конформация в проекции по связи $\text{C}^1\text{--C}^2$, e_2 – заслоненная конформация в проекции по связи $\text{C}^3\text{--C}^2$.

Не удалось выделить аддукты и в аналогичных реакциях с Me_3M -производными. Здесь также были получены лишь вязкие неперегоняемые массы.

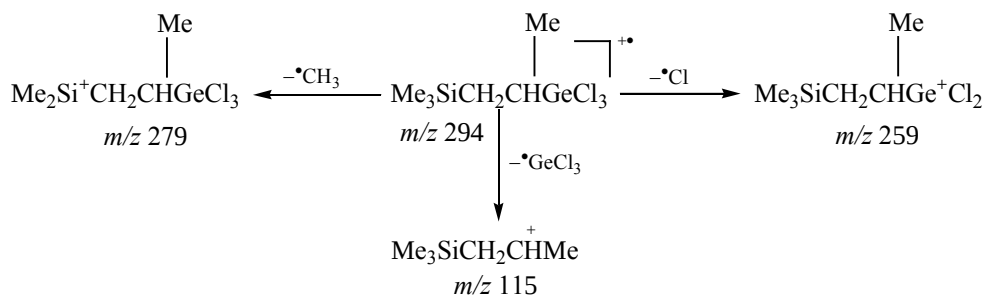
Исследование методом ЯМР. Все продукты реакций гидрогермилирования, которые удалось выделить из реакционных смесей, были охарактеризованы данными ЯМР ^1H . При этом следует отметить следующее. Спектры ЯМР ^1H всех γ -аддуктов представляют собой набор сложных мультиплетов непервого порядка (двух или трех в зависимости от заместителей на концах пропановой цепи), детальный анализ мультиплетной структуры которых не входит в задачу настоящего исследования.

Напротив, протонные спектры β -аддуктов и продуктов двойного гермилирования имеют существенно более простую структуру мультиплетов и были нами расшифрованы полностью. Отнесение сигналов в спектрах ЯМР ^1H и ^{13}C было сделано с использованием двумерных спектров ЯМР COSY и HSQC [21]. В табл. 3 приведены результаты анализа спектров ЯМР ^1H и ^{13}C образовавшихся в данном процессе β -аддуктов и продуктов двойного гермилирования, а также соответствующих γ -аддуктов.

Из приведенных в табл. 3 данных особый интерес представляют значения вицинальных КССВ между протонами метиленовой группы при C^1 или C^3 и метиновым протоном при C^2 . Метиленовые протоны являются химически неэквивалентными из-за наличия асимметрического центра при атоме углерода C^2 , содержащем три разных заместителя (рис. 1, 2), и имеют разные химические сдвиги и разные константы спин-спинового взаимодействия с соседним метиновым протоном. Значения этих констант являются весьма информативными и позволяют охарактеризовать конформацию молекулы. Теоретическая зависимость значений вицинальных КССВ от двугранного угла во фрагменте H--C--C--H описывается уравнением Карплуса [22]. Соответствующая функция имеет два максимума: при значении двугранного угла 180° (14–16 Гц) и 0° (9–11 Гц). Минимальное значение наблюдается для двугранного угла в 90° .

Для соединений **5** и **14** теоретически возможны три конформера, различающиеся взаимным расположением металлоорганических групп (рис. 1). Сильнопольные протоны при C^1 в этих соединениях имеют константы с H^2 порядка 13.6–14.5 Гц, что свидетельствует об их *транс*-расположении

Схема 8.



относительно метинового протона H^2 (конформеры g^+ и t на рис. 1). При этом конформация g^+ представляется менее вероятной, чем t , из-за существенного стерического и электростатического отталкивания двух металлоорганических групп в *gauche*-положении. Таким образом, на основании анализа данных ЯМР ^1H можно сделать вывод о том, что образовавшиеся в результате реакции гидрогермирования β -аддукты **5** и **14** находятся преимущественно в конформации с *транс*-расположением металлоорганических групп.

В отличие от β -аддуктов значения вицинальных констант метиленовых протонов при C^1 и C^3 с метиновым протоном H^2 в продуктах двойного гермирования **13a**, **13b** и **15** имеют близкие значения (6–8 Гц), которые соответствуют двугранным углам 110 – 130° . Это свидетельствует о том, что как по связи C^1 – C^2 , так и по связи C^3 – C^2 в этих соединениях реализуются заслоненные конформации (рис. 2).

Важную информацию о характере элементоорганических заместителей могут дать прямые константы спин-спинового взаимодействия ^{13}C – ^1H в алкильных группах, непосредственно связанных с элементом. Анализ литературных данных показывает [23], что величина константы зависит от электроотрицательности как самого элемента, так и заместителей при нем. При этом, чем больше суммарная электроотрицательность, тем больше значение прямой константы спин-спинового взаимодействия ^{13}C – ^1H . Из данных табл. 3 следует, что для метилов в группе SiMe_3 наблюдаются наименьшие по величине константы (117–119 Гц), а в группе GeMe_3 константы заметно увеличиваются (124.4 Гц в соединении **10**). Для CH_2 - и CH -групп,

непосредственно связанных с группой GeCl_3 , прямые ^{13}C – ^1H константы приобретают наибольшие значения (α -эффект, 134–139 Гц). Следует отметить, что влияние группы GeCl_3 распространяется даже на атомы углерода, удаленные от германия на две связи (β -эффект, 134–138 Гц). Наблюдаемые эффекты свидетельствуют о том, что совокупная электроотрицательность группы GeCl_3 заметно выше, чем группы GeMe_3 .

Масс-спектрометрическое исследование. Состав продуктов реакции **4**–**12** подтвержден данными масс-спектрометрии. Анализ соединений **4** и **5** показал их совпадение по катионам m/z 279 и 259. Отличительной особенностью масс-спектра аддукта **5** является фрагментация по схеме 8, приводящая к образованию высокой интенсивности катиона m/z 115, что не наблюдается для соединения **4**.

Для соединений **8**, **10**, **11** и **12** характерным является образование катиона максимальной интенсивности Me_3Ge^+ с m/z 119, не зависящее от присутствия на втором конце молекулы атомов хлора, метильных или этокси групп при атомах кремния или германия. В то же время образование m/z 119 не характерно для соединения **9**.

При фрагментации соединений **9** и **11** в условиях электронной ионизации (ЭИ) в масс-спектрах наблюдается несколько наборов катионов. Каждый набор содержит большое число масс-спектральных линий (от 11 до 15), что напрямую связано не только с присутствием пяти стабильных изотопов германия, но и с лабильными свойствами этих молекул. Наиболее интенсивными в каждом наборе являются, как правило, катионы, содержащие изотоп ^{74}Ge , и по ним исследовали масс-спектры.

Схема 9.

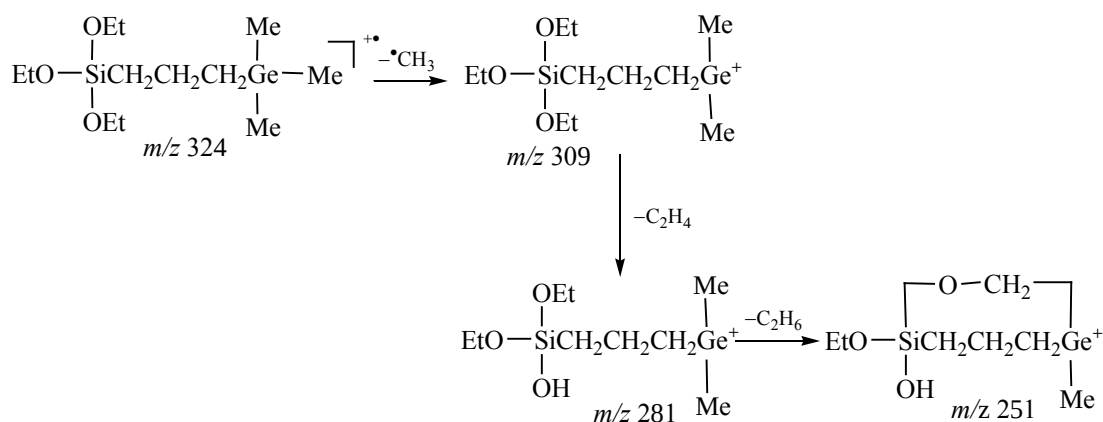
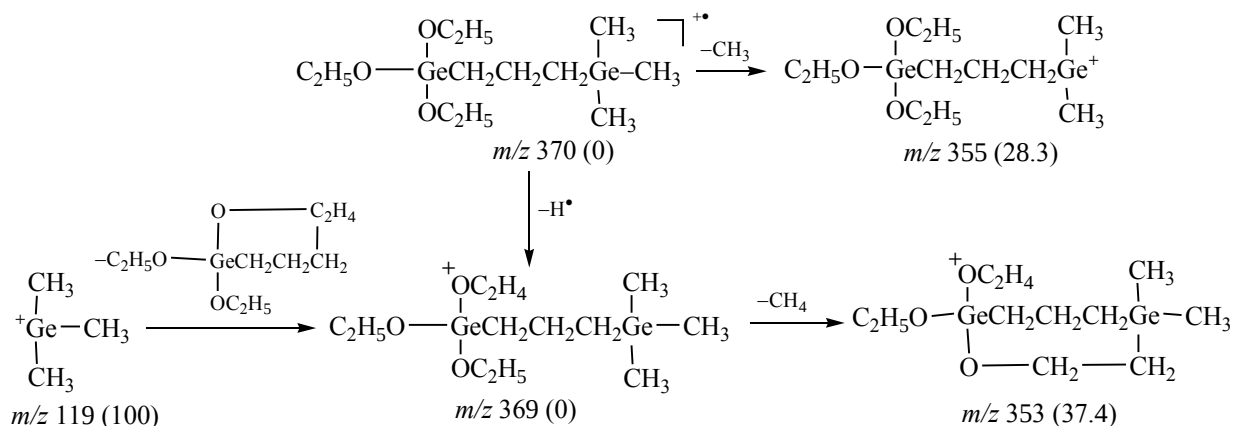


Схема 10.



Необходимо особо отметить фрагментацию соединений **9** и **11**, содержащих этоксигруппы. Фрагментация соединения **9** с тремя этоксигруппами при атоме кремния после отрыва радикала $\cdot\text{CH}_3$ приводит к появлению катиона m/z 309 (100%), а при последующем элиминировании C_2H_4 – к катиону m/z 281 (29%). При дальнейшем элиминировании одной CH_3 -группы от Ge из m/z 281 и второй от этоксигруппы образуется циклический катион с m/z 251 (схема 9).

Для соединения **11** катион m/z 355 образуется из молекулярного иона m/z 370 в результате отрыва метильного радикала (схема 10). Параллельный отрыв от m/z 370 атома водорода приводит к образованию неустойчивого катиона m/z 369, который фрагментирует по двум направлениям: до катио-

на Me_3Ge^+ с m/z 119 после элиминирования цикла массой 250 Да и до циклического катиона с m/z 353 после выброса CH_4 (схема 10). Таким образом, наличие этоксигрупп в изучаемых аддуктах делает их лабильными в условиях электронной ионизации и способствует образованию циклических катионов.

В настоящей работе установлено, что в каталитических реакциях гидрогермилирования аллилсиланов и -германов образуются исключительно γ -аддукты. При этом увеличение электроотрицательности силильной (гермилльной) группы в исходных олефинах существенно снижает их реакционную способность. В некаталитических реакциях с трихлоргерманом возможно образование β -аддуктов. В данном случае выходы продуктов

присоединения HGeCl_3 снижаются при переходе от Cl_3M к Me_3M и в той же последовательности увеличиваются количества полимеров. При наличии в исходных олефинах группировки $(\text{EtO})_3\text{M}$ образование аддуктов имеет место только в реакциях с триметилгерманом. Показано, что реакции аллильных производных $\equiv\text{MCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ($\text{M} = \text{Si}, \text{Ge}$) с эфиром трихлоргермана неселективны и приводят в основном к образованию полимерных продуктов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Количественное определение исходных соединений и продуктов реакции проводили методом ГЖХ на приборе Хроматэк-Кристалл 5000.2 в изотермических условиях при температуре 110°C капиллярной колонки НР-1 ($30 \times 0.32 \times 0.25$) и температуре 230°C испарителя и детектора по теплопроводности. Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C регистрировали на спектрометре Bruker AVANCE 600 с рабочей частотой 600.03 МГц для ядер ^1H при 303 К для растворов в дейтерохлороформе. В качестве внутреннего стандарта использовали тетраметилсилан. Для исследований методом ЯМР было использовано оборудование Центра коллективного пользования Государственного научно-исследовательского института химии и технологии элементоорганических соединений.

Для идентификации полученных соединений использовали также хромато-масс-спектрометр с ионной ловушкой 240 Ion Trap GC/MS Agilent Technologies и энергией ионизирующих электронов 70 эВ (метод ХМС). Для разделения компонентов использовали капиллярную колонку DB-1 ($25 \text{ м} \times 0.32 \text{ мм} \times 0.25 \text{ мкм}$). Соединения растворяли в гексане. Навеску образца в количестве 3 мг вносили в 1 мл растворителя и с помощью автоэмплера вводили 1 мкл пробы в испаритель хроматографа при 240°C . Разделение газового потока составляло 1:30, скорость газа-носителя (гелий марки 6.0) 1 мл/мин. Анализ начинали при температуре 50°C в изотерме 0.5 мин, затем нагревали до 200°C со скоростью 10 град/мин. Для идентификации исследуемых соединений использовали электронную библиотеку масс-спектров NIST 11 [24].

Аллилтрихлорсилан **1a** получали по методике [25], аллилтриметилсилан **1в** – по методике [26],

но в качестве реактива Гриньяра использовали MeMgCl . Аллилтрихлоргерман **2a** получали по методике [27], аллилтриметилгерман **2в** – по методике [28]. Триэтоксипроизводные **1б** и **2б** получали этоксилированием соответствующих хлорпроизводных **1a** и **2a**. В качестве акцептора хлористого водорода использовали триэтиламин [29].

1-Трихлорсилил-3-трихлоргермилпропан (3). Выход 72.1%, т. кип. $115\text{--}117^\circ\text{C}$ (5 мм рт. ст.) {т. кип. $74\text{--}75^\circ\text{C}$ (1.5 мм рт. ст.) [24]}, n_{D}^{20} 1.5042 (n_{D}^{20} 1.5040 [24]). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 354 (0) $[\text{M}]^+$, 323(6), 321 (7.5), 319 (9) $[\text{M} - \text{Cl}]^+$, 179 (17), 178 (38), 177 (45), 176 (100), 174 (85) $[\text{M} - 180]^+$, 135 (23), 133 (18), 117 (8.5), 115 (13.5), 42 (12), 39 (11).

1-Триметилсилил-3-трихлоргермилпропан (4). Выход 44.4% (ГЖХ, ЯМР ^1H), т. кип. смеси β - и γ -изомеров $58\text{--}60^\circ\text{C}$ (2–3 мм рт. ст.), n_{D}^{20} 1.4751. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 294 (0) $[\text{M}]^+$, 279 (100) $[\text{M} - \text{CH}_3]^+$, 259 (50) $[\text{M} - \text{Cl}]^+$, 223 (8) $[259 - \text{HCl}]^+$.

1-Триметилсилил-2-трихлоргермилпропан (5). Выход 9.7% (ГЖХ, ЯМР ^1H). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 294 (0) $[\text{M}]^+$, 279 (15) $[\text{M} - \text{CH}_3]^+$, 259 (8) $[\text{M} - \text{Cl}]^+$, 115 (92), 89 (31), 73 (100) $[\text{Me}_3\text{Si}]^+$.

1,3-Бис(трихлоргермил)пропан (6). Выход 67.3%, т. кип. 120°C (3 мм рт. ст.), n_{D}^{20} 1.5305. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 400 (0) $[\text{M}]^+$, 365 (100) $[\text{M} - \text{Cl}]^+$, 220 (43.1) $[\text{M} - \text{HGeCl}_3]^+$.

1-Триметилгермил-3-трихлоргермилпропан (7). Выход 42.7%, т. кип. 77°C (1–2 мм рт. ст.), n_{D}^{20} 1.4883. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 0.18 с (9H, Me_3Ge), 0.85–0.92 м (2H, CH_2GeMe_3), 1.78–1.92 м (2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 2.08–2.15 м (2H, CH_2GeCl_3). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 340 (0) $[\text{M}]^+$, 325 (12) $[\text{M} - \text{CH}_3]^+$, 179 (6,7) $[\text{M} - \text{Me}_2\text{Ge}(\text{CH}_2)_3]^+$, 159 (1.2) $[179 - \text{Cl} + \text{Me}]^+$, 139 (15.6) $[159 - \text{Cl} + \text{Me}]^+$, 119 (100) $[\text{GeMe}_3]^+$, 105 (7.5) $[\text{HGeMe}_2]^+$, 89 (19.9) $[\text{CH}_2=\text{GeH}]^+$.

1-Трихлорсилил-3-триметилгермилпропан (8). Выход 52.5%, т. кип. $88\text{--}89^\circ\text{C}$ (12 мм рт. ст.), n_{D}^{20} 1.4612. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 0.17 с (9H, Me_3Si), 0.83–0.90 м (2H, CH_2Ge), 1.45–1.52 м (2H, CH_2Si), 1.67–1.74 м (2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 294 (0) $[\text{M}]^+$, 279 (15.4) $[\text{M} - 15]^+$, 119 (100) $[\text{GeMe}_3]^+$, 105 (28.6) $[\text{HGeMe}_2]^+$, 89 (13.5) $[\text{CH}_2=\text{GeH}]^+$.

1-Триэтоксисилил-3-триметилгермилпропан (9). Выход 70.2%, т. кип. 102–103°C (2 мм рт. ст.), n_D^{20} 1.4263. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 0.09 с (9H, Me_3Ge), 0.65–0.70 м (2H, $\text{CH}_2\text{Si}(\text{OEt})_3$), 0.75–0.82 м (2H, CH_2GeMe_3), 1.45–1.56 м (2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1.18–1.25 м ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$), 3.77–3.85 м ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 324 (0.3) $[M]^+$, 309 (100) $[M - 15]^+$, 281 (28.8) $[309 - 28]^+$, 251 (9.1), 205 (16.3), 177 (8.8), 117 (7.1).

1-Триметилсилил-3-триметилгермилпропан (10). Выход 84.0%, т. кип. 74°C (15 мм рт. ст.), n_D^{20} 1.4370. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 234 (0) $[M]^+$, 219 (12.4) $[M - 15]^+$, 119 (100) $[\text{Me}_3\text{Ge}]^+$, 89 (18.6) $[\text{CH}_2=\text{GeH}]^+$, 73 (74.2) $[\text{Me}_3\text{Si}]^+$.

1-Триэтоксигермил-3-триметилгермилпропан (11). Выход 20.7%, т. кип. 105–106°C (2 мм рт. ст.), n_D^{20} 1.4432. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 0.10 с (9H, Me_3Ge), 0.76–0.82 м (2H, CH_2GeMe_3), 1.28–1.34 м (2H, $\text{CH}_2\text{Ge}(\text{OEt})_3$), 1.62–1.70 м (2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1.20–1.25 м ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$), 3.82–3.90 м ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 370 (0) $[M]^+$, 355 (28.3) $[M - 15]^+$, 353 (37.4) $[M - \text{H} - \text{CH}_4]^+$, 351 (34.9), 349 (15.5), 307 (16.8), 281 (40.4), 119 (100) $[\text{Me}_3\text{Ge}]^+$, 105 (10.9) $[\text{HGeMe}_2]^+$, 89 (3.2) $[\text{CH}_2=\text{GeH}]^+$.

1,3-Бис(триметилгермил)пропан (12). Выход 74.3%, т. кип. 76–77°C (15 мм рт. ст.), n_D^{20} 1.4515. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 0.13 с (18H, Me_3Ge), 0.75–0.81 м (4H, CH_2Ge), 1.46–1.55 м (2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 280 (0) $[M]^+$, 265 (1.3) $[M - 15]^+$, 145 (36.7), 119 (100) $[\text{Me}_3\text{Ge}]^+$, 104 (12.0), 89 (24).

1-Трихлорсилил-2,3-бис(трихлоргермил)пропан (13а) и 1-этоксидихлорсилил-2,3-бис(трихлоргермил)пропан (13б). Выход 5.7% (ГЖХ, ЯМР ^1H).

1,2-Бис(трихлоргермил)пропан (14). Выход 6.7% (ГЖХ, ЯМР ^1H).

1,2,3-Трис(трихлоргермил)пропан (15). Выход 9.4% (ГЖХ, ЯМР ^1H).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лахтин В.Г., Ефименко Д.А., Филиппов А.М., Шулятьева Т.И., Сокольская И.Б., Семьяшкина И.А., Комаленкова Н.Г., Стороженко П.А. // ЖОХ. 2021. Т. 91. Вып. 1. С. 102. doi 10.31857/S0044460X21010108; Lakhtin V.G., Efimenko D.A., Filippov A.M., Shulyatieva T.I., Sokolskaya I.B., Semyashkina I.A., Komalenkova N.G., Storozhenko P.A. // Russ. J. Gen. Chem. 2021. Vol. 91. N 1. P. 77. doi 10.1134/S1070363221010084
2. Лахтин В.Г., Ефименко Д.А., Филиппов А.М., Сокольская И.Б., Шестокова А.К., Шулятьева Т.И., Комаленкова Н.Г., Стороженко П.А. // ЖОХ. 2022. Т. 92. Вып. 5. С. 746. doi 10.31857/S0044460X22050109; Lakhtin V.G., Efimenko D.A., Filippov A.M., Sokolskaya I.B., Shestakova A.K., Shulyatieva T.I., Komalenkova N.G., Storozhenko P.A. // Russ. J. Gen. Chem. 2022. Vol. 92. N 5. P. 811. doi 10.1134/S1070363222050103
3. Джуриная Н.Г., Миронов В.Ф., Петров А.Д. // Докл. АН СССР. 1961. Т. 138. № 5. С. 1107.
4. Миронов В.Ф., Джуриная Н.Г., Гар Т.К., Петров А.Д. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1962. Вып. 3. С. 460; Mironov V.F., Dzhurinskaya N.G., Gar T.K., Petrov A.D. // Bull. Acad. Sci. USSR. Div. Chem. Sci. 1962. Vol. 11. N 3. P. 425. doi 10.1007/BF00909535
5. Mazerolles P., Lesbrie M. // C.r. Acad. Sci. 1959. Vol. 248. N 13. P. 2018.
6. Gilman H., Gerow C.W. // J. Am. Chem. Soc. 1957. Vol. 79. N 2. P. 342. doi 10.1021/ja01559a027
7. Meen R.H., Gilman H. // J. Org. Chem. 1957. Vol. 22. N 6. P. 684. doi 10.1021/jo01357a601
8. Воронков М.Г., Адамович С.Н., Кудяков Н.Н., Храмова С.Ю., Рахлин В.И., Мирсков Р.Г. // Изв. АН СССР. Отд. хим. наук. 1986. № 2. С. 488; Voronkov M.G., Adamovich S.N., Kudakov N.M., Khramtsova S.Yu., Rakhlin V.I., Mirskov R.G. // Bull. Acad. Sci. USSR. Div. Chem. Sci. 1986. Vol. 35. N 2. P. 451. doi 10.1007/BF00952952
9. H.Schumann, Y.Aksu // Organometallics. 2007. Vol. 26. N 2. P. 397. doi 10.1021/om0608531
10. Нефедов О.М., Колесников С.П., Шейченко В.И., Шейнкер Ю.Н. // Докл. АН СССР. 1965. Т. 162. Вып. 3. С. 589.
11. Нефедов О.М., Колесников С.П. // Изв. АН СССР, Отд. хим. наук. 1966. № 2. С. 201.
12. Нефедов О.М., Колесников С.П. // Изв. АН СССР, Отд. хим. наук. 1963. № 11. С. 2068.
13. Лахтин В.Г., Князев С.П., Павлов К.В., Гусельников Л.Е., Буравцева Е.Н., Куянцева Н.А., Паршкова Л.А., Мидько А.А., Быковченко В.Г., Кисин А.В., Чернышев Е.А. // ЖОХ. 2008.

- Т. 78. Вып. 5. С. 756; *Lakhtin V.G., Knyazev S.P., Pavlov K.V., Gusel'nikov L.E., Buravtseva E.N., Kuyantseva N.A., Parshkova L.A., Mid'ko A.A., Bykovchenko V.G., Kisin A.V., Chernyshev E.A.* // Russ. J. Gen. Chem. 2008. Vol. 78. N 5. С. 756. doi 10.1134/S1070363208050101
14. *Лактин В.Г., Волкова В.В., Гусельников Л.Е., Паршкова Л.А., Буравцева Е.Н., Мокшанов А.Н., Мидько А.А., Чернышев Е.А.* Деп. ВИНТИ. М., 2005. № 1730-B2005.
 15. *Власенко С.Д.* Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М., 1983. 177 с.
 16. *Satge J.* // Ann. Chim. 1961. Vol. 6. P. 519.
 17. *Колесников С.П., Нефедов О.М., Шейченко В.И.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1966. Т. 3. С. 443.
 18. *Миронов В.Ф., Гар Т.К.* Органические соединения германия. М.: Наука, 1967. С. 45.
 19. *Deleris G., Pillot J.P., Rayex J.G.* // Tetrahedron. 1980. Vol. 36. N 15. P. 2215. doi 10.1016/0040-4020(80)80114-1
 20. *Лебр М., Мазероль П., Сатже Ж.* Органические соединения германия. М.: Мир, 1974. С. 269.
 21. *Chertkov, V.A., Davydov, D.V., Shestakova, A.K.* // XTC. 2011. № 1. С.63; *Chertkov V.A., Davydov D.V., Shestakova A.K.* // Chem. Heterocycl. Compd. 2011. Vol. 47. N 1. P. 45. doi 10.1007/s10593-011-0718-z
 22. *Gunther H.* NMR. Spectroscopy, Basic Principles, Concepts and Applications in Chemistry. Weinheim: Wiley-VCH, 2013.
 23. *Сергеев Н.М., Чертков В.А.* // Докл. АН СССР, 1986. Т. 286. С.1186.
 24. Mass Spectral Data Base NIST 11. NIST/EPA/NIH (NIST 11). 2011.
 25. *Furiya N., Sukawa T.* // J. Organomet. Chem. 1975. Vol. 96. N 1. P. C1. doi 10.1016/S0022-328X(00)86430-X
 26. *Burchard C.A.* // J. Am. Chem. Soc. 1950. Vol. 72. N 3. P. 1078. doi 10.1021/ja01159a007
 27. *Наметкин Н.С., Королев В.К., Кузьмин О.В.* // Докл. АН СССР. 1972. Т. 205. № 5. С. 1111.
 28. *Петров А.Д., Миронов В.Ф., Долгий И.Е.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1956. № 9. С. 1146; *Petrov A.D., Mironov V.F., Golgy I.E.* // Bull. Acad. Sci. USSR. Div. Chem. Sci. 1956. Vol. 5. N 9. P. 1169. doi 10.1007/BF01177372
 29. *Faller J.W., Kultyshev R. G., Parr J.* // J. Organometal. Chem. 2004. Vol. 689. N 15. P. 2565. doi 10.1016/j.jorganchem.2004.05.011

Hydrogermylation of Allylsilanes and -Germanes

V. G. Lakhtin^{a,*}, D. A. Efimenko^a, A. K. Shestakova^a, A. M. Filippov^a, I. B. Sokolskaya^a,
N. I. Kirilina^a, and P. A. Storozhenko^a

^a State Research Institute of Chemistry and Technology of Organoelement Compounds, Moscow, 105118 Russia

*e-mail: vlachtin@rambler.ru

Received March 14, 2023; revised March 14, 2023; accepted March 28, 2023

The reactions of hydrogermylation of allylsilanes and -germanes R_3MAl ($M = Si, Ge$; $R = Cl, EtO, Me$) by hydridgermanes R_3GeH ($R = Cl, Me$) and trichlorogermane ether $2Et_2O \cdot HGeCl_3$ were studied. It has been established that small amounts of mono- (β - and γ -adducts) and double germylation products and, mainly, polymers are formed in reactions with ether. During hydrogermylation of Me_3SiAl with trichlorogermane, insignificant amounts of β -adduct were recorded, but mainly in the entire series of experiments with Cl_3GeH , γ -adducts are formed. In the catalytic reactions of allylsilanes and -germanes with trimethylgermane, exclusively γ -adducts are formed regardless of the framing of silicon and germanium atoms. A scheme of the possible course of the studied reactions is proposed. The identification of synthesized compounds was carried out using the methods of gas-liquid chromatography, 1H , ^{13}C NMR spectroscopy and chromatography-mass spectrometry

Keywords: allylsilane, allylgermane, hydride germane, hydrogermylation, Karstedt catalyst, chromatography-mass spectrometry

СИНТЕЗ ЭТИЛ-2-МЕТИЛ-4-(ДИЭТОКСИФОСФОРИЛ)-4,7-ДИГИДРО-5H-ТИОПИРАНО[3,4-b]ФУРАН-5-КАРБОКСИЛАТА И ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ ЕГО ПО ПОЛОЖЕНИЮ 3

© 2023 г. Л. М. Певзнер^{1,*}, А. А. Островская¹, М. Л. Петров¹, А. В. Степаков^{1,2}

¹ Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),
Московский пр. 26, Санкт-Петербург, 190013 Россия

² Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, 199034 Россия
*e-mail: pevzner_lm@list.ru

Поступило в редакцию 7 марта 2023 г.
После доработки 4 апреля 2023 г.
Принято к печати 7 апреля 2023 г.

Синтезирован этил-2-метил-4-(диэтоксифосфорил)-4,7-дигидро-5H-тиопирано[3,4-b]фуран-5-карбоксилат. Показано, что при повышенных температурах он ацетируется в присутствии тетрахлорида олова и хлорметилируется системой параформ–хлористый водород в присутствии хлорида цинка в положение 3 гетероциклической системы. Изучены реакции хлорметильного производного с N-, S- и O-нуклеофилами.

Ключевые слова: 4,7-дигидро-5H-тиопирано[3,4-b]фуран, реакции электрофильного замещения, O-, S- и N-нуклеофилы, 3-хлорметил-4,7-дигидро-5H-тиопирано[3,4-b]фуран

DOI: 10.31857/S0044460X2304008X, **EDN:** ATWLMT

Интерес к 7H-тиопирано[3,4-b]фуранам возник достаточно давно, но развитие этого направления сдерживалось отсутствием удобных методов их синтеза и функционализации [1]. Производные тиопирано[3,4-b]фуранов описаны в двух патентах [2, 3] как вещества для лечения и диагностики широкого спектра заболеваний, однако детальное рассмотрение материала показывает, что в патентах отсутствуют упоминания о способах получения и использования каких-то конкретных веществ этого ряда, а интересующие нас соединения оказываются включенными в формулу изобретения, охватывающую очень широкую область бициклических структур, состоящих из гетероароматического пятичленного и аннелированного к нему насыщенного шестичленного кольца. Таким образом, разработка методов синтеза полифункционализированных производных тиопирано[3,4-b]фуранов остается актуальной задачей.

Недавно были продемонстрированы методы функционализации положения 2 этил-4-(диэтоксифосфорил)-4,7-дигидро-5H-тиопирано[3,4-b]фуран-5-карбоксилата [1]. Было показано, что с помощью реакций электрофильного замещения и последующей трансформации функциональных групп можно получить широкий спектр производных. В настоящей работе мы обратились к функционализации положения 3 этой гибридной гетероциклической системы.

В работе [1] показано, что тиопирановое кольцо аннелированной системы проявляет себя как акцепторный заместитель. Поэтому, учитывая правила ориентации в реакциях электрофильного замещения в фурановом кольце, для вступления заместителя в положение 3 необходимо блокировать положение 2 фуранового фрагмента. Удобным блокирующим заместителем является метильная

Схема 2.

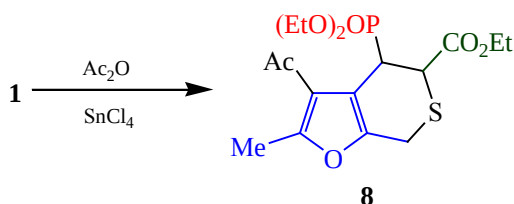
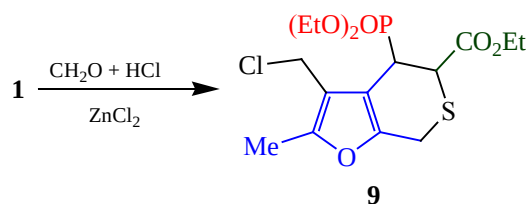


Схема 3.



сопровождается выделением тепла, температура реакционной массы поднимается до 35°C. Хлорид **7** был выделен с выходом 96%. Синглет протонов хлорметильной группы в этом соединении находился при 4.49 м. д., сигнал соответствующего ядра углерода – при 36.45 м. д.

Реакцию хлорида **7** с тиомочевинной проводили в этаноле при кипячении в течение 8 ч (мольное соотношение хлорид **7**:тиомочевина = 1:1.05). После этого к реакционной массе добавляли эквивалентное количество 30%-ного гидроксида калия и кипятили при перемешивании 5 ч. Образующийся при гидролизе тиурониевой соли тиол сразу же присоединялся по двойной связи акрилата с формированием тиопиранового цикла. Целевой продукт **1** был выделен с выходом 49%. Сигнал ядра фосфора в этом соединении наблюдался при 24.39 м. д., сигналы ядер углерода C⁴, C⁵ и C⁷ располагались при 36.30 (¹J_{PC} 142.6 Гц), 40.68 (²J_{PC} 2.4 Гц) и 22.19 м. д. (⁴J_{PC} 2.5 Гц) соответственно. Сигнал карбонильного ядра углерода находился при 170.16 м. д. (³J_{PC} 15.4 Гц). Приведенные данные подтверждают образование предельного гетероцикла, аннелированного с фурановым кольцом и содержащего вицинальные сложноэфирную и фосфонатную группы. Сдвиги ядер углерода C⁵ и C⁷ находятся в обычном интервале значений для фрагмента C-S и согласуются с литературными данными [1]. Соединение **1** существует в виде пары диастереомеров, разделить которые не удалось.

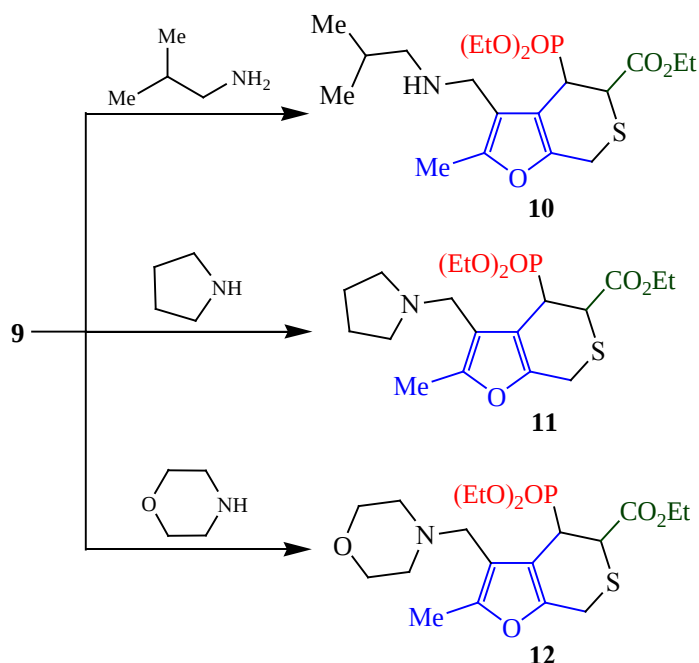
Тиопирано[3,4-*b*]фуран **1** был введен в реакции ацетилирования и хлорметилирования. Ацетилирование проводили уксусным ангидридом в присутствии тетрахлорида олова (мольное соотношение **1**:ангидрид:SnCl₄ = 1:18:1.1). Растворение тетрахлорида олова в смеси ангидрида и тиопи-

рано[3,4-*b*]фурана **1** сопровождалось слабым разогревом до 32°C, однако ацетилирование началось только при 56°C, а для завершения реакции потребовалась выдержка при 56–60°C в течение 9 ч. Ацетильное производное **8** было выделено с выходом 68% (схема 2). Заметного осмоления в ходе реакции не наблюдалось. В спектре ЯМР ¹H синглет протонов ацетильной группы располагался при 2.46 м. д., сигнал соответствующего ядра углерода наблюдался при 30.54 м. д., а сигнал карбонильного ядра углерода – при 194.55 м. д. Сигналы протонов H⁷_{AB} и H⁴ диастереомеров оказались спектрально различимы, и расчетным путем удалось установить сдвиги и константы спин-спинового взаимодействия каждого из них. К сожалению, соотношение диастереомеров оказалось равным 1:1, поэтому отнести полученные данные к конкретному диастереомеру не представлялось возможным.

Далее мы предприняли попытку получить карбэтоксигидразон соединения **8**. Реакцию проводили в смеси этанола с бензолом в присутствии *n*-толуолсульфокислоты с азеотропной отгонкой воды и в этаноле, в присутствии уксусной кислоты. В обоих случаях происходило осмоление реакционной массы. Причины этого непонятны, поскольку исходное ацетильное производное **8** показало высокую устойчивость в кислой среде.

Хлорметилирование тиопирано[3,4-*b*]фурана **1** проводили в хлороформе, используя параформ и хлористый водород в присутствии хлорида цинка (мольное соотношение **1**:параформ:ZnCl₂ = 1:2.2:0.57). Реакционную смесь насыщали хлористым водородом при комнатной температуре, и в дальнейшем поддерживали условия насыщения постоянным барботированием хлористого водорода в реакционную массу. Хлорметилирование

Схема 4.



протекало при температуре 42–45°C в течение 2 ч, при повышении температуры выше 50°C началось заметное осмоление. Хлорид **9** был выделен с выходом 56% (схема 3). Протоны хлорметильной группы диастереотопны, их сигналы в спектре ЯМР ^1H представлял собой АВ-систему с химическими сдвигами H_A 4.40 м. д. и H_B 4.94 м. д., J_{AB} 11.6 Гц. Сигнал соответствующего ядра углерода наблюдали при 37.00 м. д.

Синтетический потенциал хлорида **9** был продемонстрирован на реакциях замещения с N-, S- и O-нуклеофилами. В качестве N-нуклеофилов были использованы изобутиламин, пирролидин, морфолин и азид натрия. Алкилирование изобутиламина проводили в бензоле при мольном соотношении хлорид **9**:амин = 1:6 при 65°C в течение 8 ч. В результате реакции был выделен только продукт моноалкилирования **10** с выходом 35% (схема 4). Сигнал протонов метиленовой группы NCH_2 -фуран в этом соединении также оказался АВ-системой с химическими сдвигами протонов H_A 3.54 м. д. и H_B 3.79 м. д., J_{AB} 16.3 Гц.

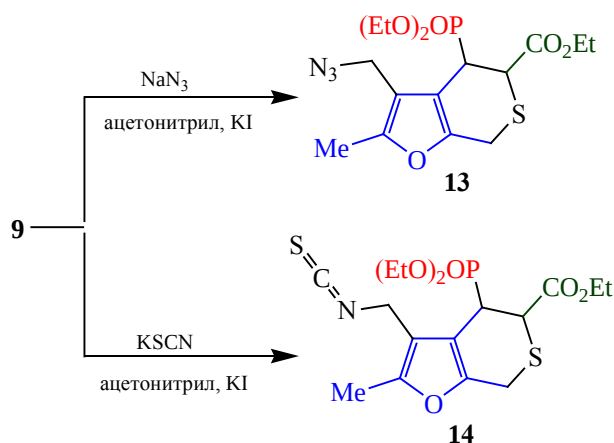
Алкилирование пирролидина и морфолина проводили по аналогичному методу в бензоле при

80°C в течение 11 ч (при мольном соотношении хлорид **9**:амин = 1:2.5). Выход пирролидинового производного **11** составил 41%, а морфолинового **12** – 26%. Протоны метиленовой группы NCH_2 -фуран в обоих соединениях неэквивалентны, химические сдвиги для пирролидина **11** H_A 3.03 м. д., H_B 3.98 м. д., J_{AB} 12.8 Гц. Соответствующие сигналы для морфолина **12** характеризуются величинами H_A 2.99 м. д., H_B 3.86 м. д., J_{AB} 13.0 Гц.

Реакцию хлорида **9** с азидом натрия проводили в ацетонитриле при кипячении в течение 10 ч в присутствии иодида калия (мольное соотношение **9**:азид:KI = 1:2.2:0.3). Выход азиды **13** составлял 68% (схема 5). Дублет протонов азидометильной группы наблюдался при 4.26 (H_A) и 4.43 м. д. (H_B), J_{AB} 13.8 Гц. Сигнал соответствующего ядра углерода располагался при 44.55 м. д.

Реакцию хлорида **9** с тиоцианатом калия проводили аналогично в течение 10 ч (мольное соотношение **9**:тиоцианат:KI = 1:2.0:0.3). Выход соединения **14** составил 54%. В его спектре ЯМР ^{13}C сигнал ядра углерода метиленовой группы, связанной с фурановым фрагментом, находился при 39.22 м. д. Сигнал ядра, связанного с азотом

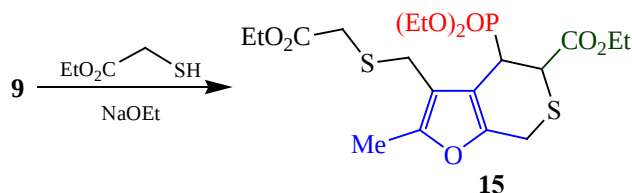
Схема 5.



и серой, располагался при 132.94 м.д. Эти данные показывают, что в данном случае тиоцианат-ион проявляет себя как N-нуклеофил, и в ходе реакции образуется изотиоцианат. Дублет протонов изотиоцианатометильной группы наблюдали при 4.45 (H_A) и 4.90 м. д. (H_B), J_{AB} 15.6 Гц. Соединение **14** существует в виде двух диастереомеров. В одном из них протоны H^7 эквивалентны, их дублет наблюдается при 3.57 м. д., J_{PH} 6.8 Гц. В другом диастереомере они неэквивалентны: сигнал протона H^7_A проявлялся при 3.45 м. д. (J_{PH} 4.2, J_{AB} 16.2 Гц), а сигнал протона H^7_B – при 3.92 м. д. (J_{PH} 6.4, J_{AB} 16.2 Гц).

В качестве S-нуклеофилов были использованы этилсульфанилацетат и калиевые соли 4-метокси- и 4-хлорфенилсульфиновых кислот. Реакцию хлорида **9** с этилсульфанилацетатом проводили при комнатной температуре в этаноле. Во избежание образования дисульфидов к эквимольной смеси хлорида и тиола добавляли эквивалентное количество раствора этилата натрия и смесь перемешивали без доступа воздуха 4 ч. Сульфид **15** был выделен с выходом 58% (схема 6). Сигнал протонов фрагмента $O=CCH_2S$ наблюдали при 3.59 м. д., сигнал соответствующего ядра углерода проявлялся при 29.71 м. д. Ядро углерода фрагмента фуран- CH_2S резонировало при 31.61 м. д., сигналы протонов регистрировались в виде АВ-системы со сдвигами H_A 3.80 м. д. (J_{AB} 14.0 Гц), H_B 3.98 м. д. (J_{AB} 14.0 Гц).

Схема 6.



Реакцию хлорида **9** с сульфитами калия проводили в ацетонитриле при 80°C в течение 11 ч (мольное соотношение хлорид:сульфит = 1:1.05). 4-Метоксифенилсульфон **16** был выделен с выходом 18%, тогда как в случае 4-хлорфенилсульфона **17** выход увеличился до 52% (схема 7). Сигнал углерода фрагмента фуран- CH_2SO_2 регистрировался при 52.65 м. д. в спектре сульфона **16** и 52.59 м. д. в спектре соединения **17**. Сигналы соответствующих протонов образовывали АВ-систему со сдвигами H_A 3.87 м. д. (J_{AB} 14.4 Гц), H_B 5.02 м. д. (J_{AB} 14.4 Гц) в спектре сульфона **16** и H_A 3.91 м. д. (J_{AB} 14.4 Гц), H_B 5.13 м. д. (J_{AB} 14.4 Гц) в спектре соединения **17**. Такая большая разница в сдвигах протонов может быть обусловлена тем, что один из протонов испытывает дезэкранирующее влияние бензольного кольца сульфона.

В качестве О-нуклеофилов были выбраны ацетат натрия, а также *о*-, *м*- и *п*-гидроксibenзальдегиды. Реакцию хлорида **9** с ацетатом натрия проводили в кипящем ацетонитриле в присутствии иодистого калия в течение 10 ч (мольное соотношение хлорид:ацетат:йодид = 1:2.1:0.26). Ацетат **18** был выделен с выходом 75% (схема 8). Сигнал протонов метильной группы ацетата наблюдался при 2.04 м. д., сигнал соответствующего ядра углерода – при 20.92 м. д., сигнал карбонильного углерода – при 170.88 м. д. Сигнал ядра углерода фрагмента фуран- CH_2O располагался при 57.27 м. д., сигналы протонов этого фрагмента образовывали АВ-систему со сдвигами H_A 4.97 м. д. (J_{AB} 12.6 Гц), H_B 5.16 м. д. (J_{AB} 12.6 Гц).

Реакцию хлорида **9** с гидроксibenзальдегидами проводили в системе вода–хлороформ при 60°C. В качестве межфазного катализатора использовали бромид триэтилбензиламмония (ТЕВА-Br) (мольное соотношение хлорид **9**:гидроксibenзаль-

Схема 7.

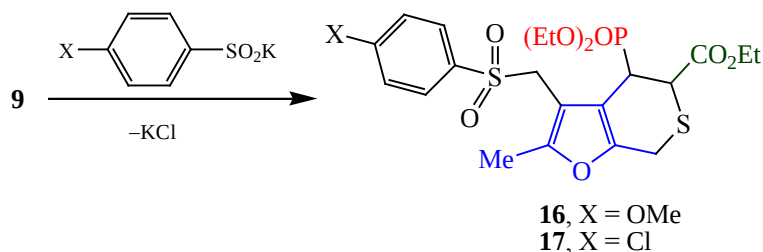
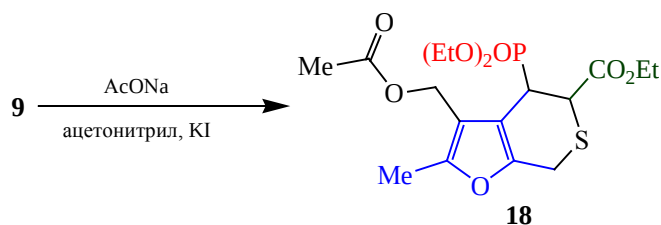


Схема 8.



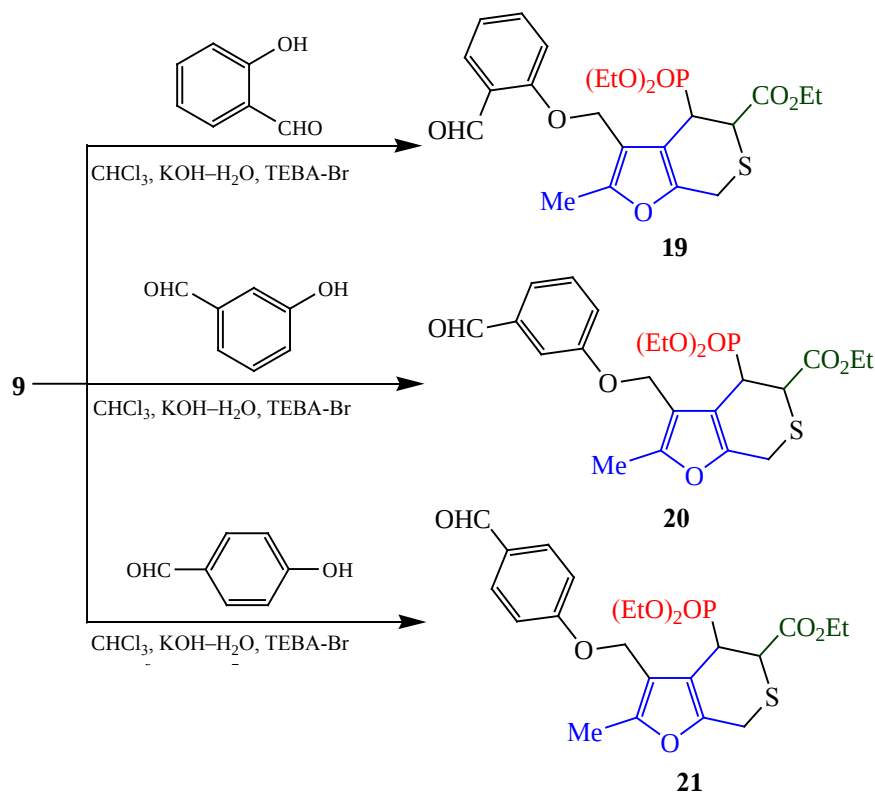
дегид: ТЕВА-Вг: гидроксид калия = 1:2:0.8:2.7). Гидроксид калия использовался в виде 0.9 н. водного раствора. Время реакции во всех случаях составляло 9 ч. *o*-Формилфеноксипроизводное **19** было выделено с выходом 83% (схема 9). Сигнал протонов метильной группы в положении 2 был удвоен, два набора сигналов давали и неэквивалентные протоны H^7 . Скорее всего, они характеризовали разные диастереомеры, однако из-за равенства интенсивностей сигналов определить принадлежность не удалось. В углеродном спектре удвоение сигналов отмечалось для ядер C^2 , C^3 , C^4 , C^7 , а также углеродов метильных групп в положении 2 кольца и этильного заместителя сложного эфира. Уширенный сигнал ядра углерода феноксиметильной группы располагался при 53.78 м. д., а сигналы соответствующих протонов образовывали АВ-систему со сдвигами H_A 4.40 м. д. (J_{AB} 11.6 Гц), H_B 4.95 м. д. (J_{AB} 11.6 Гц). В спектре ЯМР ^{31}P этого соединения наблюдался единственный сигнал при 24.32 м. д.

m-Формилфеноксипроизводное **20** было получено с выходом 64% (схема 9). В фосфорном спектре этого соединения присутствовали три сигнала равной интенсивности при 24.35, 24.43 и 24.89 м. д. Все три характеризовали фосфонатную группу у sp^3 -гибридизованного атома углерода. Удвоение

сигналов протонов наблюдали для метильной группы в положении 2 кольца, для феноксиметильного фрагмента и для альдегидной группы, но соотношение интенсивностей у всех трех пар сигналов заметно отличалось. Два уширенных сигнала при 4.03 (J_{PH} 20.4 Гц) и 4.05 м. д. (J_{PH} 22.4 Гц) принадлежали протонам H^4 . Они частично перекрывались с интенсивным мультиплетом протонов OCH_2 сложноэфирных групп, поэтому интегрирование в данном случае дает искаженный результат. В углеродном спектре удвоение сигналов наблюдали для ядер метильной группы в положении 2 кольца, альдегидной группы, узлового C^4 -фуран, C^4 , C^5 . Ядро углерода феноксиметильной группы давало единственный сигнал при 55.33 м. д., а сигналы соответствующих протонов образовывали две АВ-системы со сдвигами H_A 4.42 м. д. (J_{AB} 11.6 Гц), H_B 4.97 м. д. (J_{AB} 11.6 Гц) и H_A 4.51 м. д. (J_{AB} 11.2 Гц), H_B 4.50 м. д. (J_{AB} 11.2 Гц) с соотношением интенсивностей 1:1. Таким образом, в случае фенилового эфира **20** диастереомеры не только отличаются спектрально, но и образуют спектрально различимые конформеры, в которых сигналы ядер частично перекрываются.

n-Формилфеноксипроизводное **21** было выделено с выходом 34%. В протонном спектре удвоение сигналов наблюдали для метильной группы в

Схема 9.



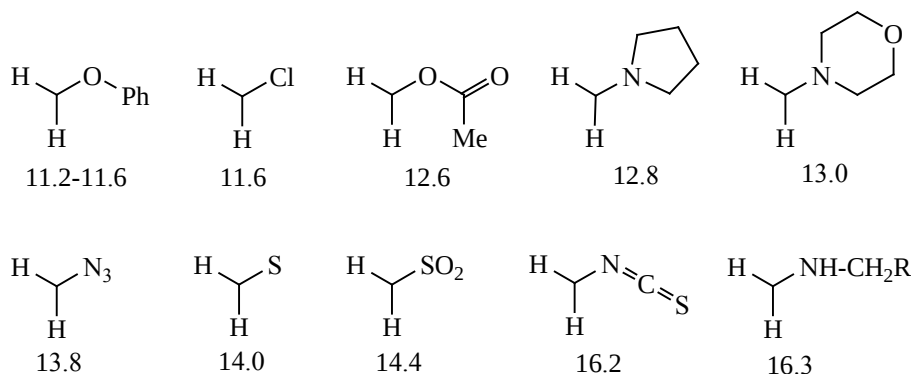
положении 2, для протонов H^7_{A} , и для альдегидной группы. В фосфорном спектре присутствовали два сигнала при 24.34 и 24.41 м. д. Во всех случаях соотношение интенсивности было близко к 1:0.7. В углеродном спектре наблюдали удвоение сигналов группы OSN_2 сложноэфирного радикала, фенильных ядер $\text{C}^{2,6}$, $\text{C}^{3,5}$ и карбонильного углерода альдегидной группы. Всегда четко различались сигналы основного и минорного продукта. Сложно сказать, являются ли эти продукты диастереомерами или нет, однако понятно, что спектральные различия определяются относительной ориентацией фенильного и дигидротиопирано[3,4-*b*]фуранового фрагментов.

В ходе работы нами были получены значения геминальных констант J_{HH} для фрагмента XCH_2 в положении 3 дигидротиопирано[3,4-*b*]фуранового гетероцикла. Как известно [5], величина геминальной константы спин-спинового взаимодействия при прочих равных условиях определяется

природой заместителя X. С увеличением его электроотрицательности она увеличивается. При этом, если константа – величина отрицательная, то ее увеличение означает снижение значения модуля до перехода через 0. Другим фактором, влияющим на величину константы, является величина угла между биссекторальной плоскостью угла HCH и плоскостью, определяемой осью неподеленной электронной пары атома X и связью C-X . На схеме 10 приведено строение фрагмента XCH_2 и соответствующая величина геминальной константы J_{HH} (Гц).

Из приведенных данных видно, что атом кислорода, связанный с фенильной группой, и атом хлора оказывают примерно одинаковое влияние на величину J_{HH} . В случае ацетата абсолютная величина константы увеличивается по сравнению с фениловыми эфирами примерно на 1 Гц. Возможно, это связано с влиянием π -электронного облака карбонильной группы. В ряду производных менее

Схема 10.



электроотрицательного элемента – серы – увеличение степени окисления от сульфида до сульфона увеличивает J_{HH} по модулю всего на 0.4 Гц. Скорее всего, здесь действуют два разнонаправленных фактора – изменение электроотрицательности заместителя и исчезновение электронной пары у серы компенсируется влиянием электронного облака двойных связей $\text{S}=\text{O}$. Влияние стерических факторов, определяющих величину константы J_{HH} во вторичном и третичном амине хорошо прослеживается на примере изобутиламинового **10**, пирролидинового **11** и морфолинового производного **12**. В соединении **10** торсионный угол между рассмотренными выше плоскостями должен быть минимальным, так как заместитель у азота не создает серьезных препятствий для наиболее выгодного расположения протонов группы CH_2 и неподеленной электронной пары на азоте. Включение атома азота в пяти- или шестичленный цикл за счет взаимного отталкивания метиленовых фрагментов приводит к увеличению торсионного угла, и абсолютная величина J_{HH} сразу уменьшается на 3.3–3.5 Гц. В линейной изотиоцианатной группе стерических препятствий к уменьшению торсионного угла также нет, и значение J_{HH} в соединении **14** практически то же, что и во вторичном амине **10**, несмотря на увеличение электроотрицательности заместителя. Азидная группа стерически эквивалентна изотиоцианатной, однако из-за биполярной структуры азид-иона электронная плотность с атома азота, образующего связь $\text{C}-\text{N}$ оттянута. В результате, в азиде **13** значение J_{HH} уменьшается по модулю на 2.4 Гц.

Таким образом, этил-2-метил-4-(диэтоксифосфорил)-4,7-дигидро-5*H*-тиопирано[3,4-*b*]фуран-5-карбоксилат в реакциях электрофильного замещения ведет себя как 2,5-дизамещенный фуран с акцепторным заместителем в кольце. Ацилирование и хлорметилирование этого соединения в положение 3 требуют достаточно жестких для фуранов условий. При этом оказывается, что как исследуемое соединение, так и продукты электрофильного замещения демонстрируют высокую устойчивость к действию кислот Льюиса и хлористому водороду. Хлорметильное производное вступает в широкий круг реакций с N-, S-, и O-нуклеофилами с образованием обычных продуктов замещения. Анализ зависимости величин констант спин-спинового взаимодействия J_{HH} фрагмента XCH_2 -фуран от природы заместителя X позволяет выявить влияние электроотрицательности заместителя и стерических факторов для данной серии структур.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ^1H , ^{13}C , и ^{31}P получали на приборе Bruker AVANCE-400 (400.13, 100.16 и 161.97 МГц соответственно). Масс-спектры высокого разрешения регистрировали на масс-спектрометре Bruker MicrOTOF. Контроль за протеканием реакции осуществляли с помощью спектроскопии ЯМР ^1H .

2-Метоксиметил-5-метилфуран-3-карбоновая кислота (3). К раствору 2.20 г (39 ммоль) гидроксида калия в 20 мл воды прибавляли 5.23 г (28 ммоль) метилового эфира **2** и полученную смесь

кипятили при перемешивании 8 ч. Реакционную массу оставляли на ночь и подкисляли концентрированной соляной кислотой до pH 1–2. Выпавшее масло затирали до кристаллизации и оставляли на 3 ч на ледяной бане. Осадок отфильтровывали и сушили на воздухе. Выход 4.29 г (25 ммоль, 90%), т. пл. 105°C. Спектр ЯМР ^1H ($\text{DMSO}-d_6$), δ , м. д.: 2.27 с (3H, CH_3 -фуран), 3.24 с (3H, CH_3O), 4.53 с (2H, фуран- CH_2O), 6.32 с (H, H^4 -фуран). Спектр ЯМР ^{13}C ($\text{DMSO}-d_6$), δ_{C} , м. д.: 13.45 (CH_3 -фуран), 57.89 (CH_3O), 62.24 (фуран- CH_2O), 107.25 (C^4 -фуран), 118.11 (C^3 -фуран), 152.88 (C^5 -фуран), 155.09 (C^2 -фуран), 164.70 ($\text{C}=\text{O}$).

Хлорангидрид 2-метоксиметил-5-метилфуран-3-карбоновой кислоты (4). К суспензии 4.29 г (25 ммоль), кислоты **3** в 25 мл бензола прибавляли при перемешивании 3 мл (41 ммоль) хлористого тионила и 4 капли ДМФА. Полученную смесь кипятили при перемешивании 6 ч и перегоняли в вакууме. Выход 4.22 г (22.4 ммоль, 89%), т. кип. 76°C (1 мм рт. ст.). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 2.34 с (3H, CH_3 -фуран), 3.42 с (3H, CH_3O), 4.64 с (2H, фуран- CH_2O), 6.42 с (H, H^4 -фуран). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ_{C} , м. д.: 13.23 (CH_3 -фуран), 58.79 (CH_3O), 64.90 (фуран- CH_2O), 108.29 (C^4 -фуран), 121.32 (C^3 -фуран), 153.03 (C^5 -фуран), 157.49 (C^2 -фуран), 161.84 ($\text{C}=\text{O}$).

Диэтил-2-метоксиметил-5-метил-3-фурилфосфонат (5). Раствор 5.01 г (26.6 ммоль) хлорангидрида **4** и 7.2 мл (40.2 ммоль) триэтилфосфита в 50 мл бензола выдерживали при 55°C при перемешивании 4 ч, затем перегоняли в вакууме. Выход 6.21 г (21.4 ммоль, 80%), т. кип. 167°C (1 мм рт. ст.). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 1.37 т (6H, CH_3 -фосфонат, J_{HH} 7.2 Гц), 2.24 с (3H, CH_3 -фуран), 3.41 с (3H, CH_3O), 4.24 д. к (4H, CH_2O -фосфонат, J_{HH} 7.2 Гц, J_{PH} 14.8 Гц), 4.69 с (2H, фуран- CH_2O), 6.79 с (1H, H^4 -фуран). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ_{C} , м. д.: 13.33 (CH_3 -фуран), 16.38 д (CH_3 -фосфонат, $^3J_{\text{PC}}$ 5.7 Гц), 58.74 (CH_3O), 63.93 д (CH_2O -фосфонат, $^2J_{\text{PC}}$ 7.1 Гц), 65.64 (фуран- CH_2O), 106.83 д (C^4 -фуран, $^3J_{\text{PC}}$ 2.1 Гц), 123.13 д (C^3 -фуран, $^2J_{\text{PC}}$ 68.5 Гц), 152.98 (C^5 -фуран), 157.17 д (C^2 -фуран, $^3J_{\text{PC}}$ 15.5 Гц), 194.32 д ($\text{C}=\text{O}$, $^1J_{\text{PC}}$ 188.2 Гц). Спектр ЯМР ^{31}P (CDCl_3), δ_{P} , м. д.: -1.94.

Е-Этил-3-(2-метоксиметил-5-метилфур-3-ил)-3-(диэтоксифосфорил)акрилат (6). Раствор 3.73 г (12.9 ммоль) фурилфосфоната **5** и

5.37 г (15.4 ммоль) этоксикарбонилметилентрифенилфосфорана в 30 мл бензола кипятили при перемешивании 10 ч, после чего к горячему раствору при перемешивании прибавляли 200 мл гексана. Полученную смесь перемешивали до начала кристаллизации окиси трифенилфосфина и оставляли на ночь. На следующий день декантировали раствор, пропускали его через тонкий слой силикагеля, отгоняли растворители на ротаторном испарителе, а остаток выдерживали в вакууме (1 мм рт.ст.) 1 ч при комнатной температуре. Получали 4.29 г (11.9 ммоль, 92%) акрилата **6** в виде желтого масла. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 1.18 т (3H, CH_3 -эфир, J_{HH} 7.2 Гц), 1.30 т (6H, CH_3 -фосфонат, J_{HH} 7.2 Гц), 2.28 с (3H, CH_3 -фуран), 3.29 с (3H, CH_3O), 4.07–4.13 м (6H, CH_2O -фосфонат, CH_2O -эфир), 4.21 уш.с (2H, фуран- CH_2O), 5.99 с (1H, H^4 -фуран), 6.85 д (1H, $=\text{CH}$, J_{PH} 22.4 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ_{C} , м. д.: 13.57 (CH_3 -фуран), 13.91 (CH_3 -эфир), 16.29 д (CH_3 -фосфонат, $^3J_{\text{PC}}$ 6.3 Гц), 58.04 (CH_3O), 60.90 (CH_2O -эфир), 62.84 д (CH_2O -фосфонат, $^2J_{\text{PC}}$ 6.1 Гц), 64.87 (фуран- CH_2O), 107.65 д (C^4 -фуран, $^3J_{\text{PC}}$ 2.0 Гц), 117.23 д (C^3 -фуран, $^2J_{\text{PC}}$ 7.3 Гц), 132.67 д ($=\text{CH}$, $^2J_{\text{PC}}$ 10.8 Гц), 136.37 д ($\text{C}=\text{C}$, $^1J_{\text{PC}}$ 177.1 Гц), 147.09 д (C^2 -фуран, $^3J_{\text{PC}}$ 10.9 Гц), 152.10 (C^5 -фуран), 164.38 д ($\text{C}=\text{O}$, $^3J_{\text{PC}}$ 28.2 Гц). Спектр ЯМР ^{31}P (CDCl_3), δ_{P} , м. д.: 14.21.

Е-Этил-3-(2-хлорметил-5-метилфур-3-ил)-3-(диэтоксифосфорил)акрилат (7). К раствору 4.29 г (11.9 ммоль) акрилата **6** в 40 мл хлороформа прибавляли при перемешивании 2 мл (22 ммоль) дихлорметилметилового эфира и 0.4 г (3 ммоль) хлорида цинка. Температура реакционной массы поднялась с 20 до 35°C, а затем в течение 2 ч вернулась к исходному значению. Полученную смесь перемешивали еще 6 ч при 20°C, промывали 2×15 мл воды, 15 мл рассола (насыщенного раствора хлорида натрия) и сушили над сульфатом натрия. Высушенный раствор пропускали его через тонкий слой силикагеля, отгоняли растворители на ротаторном испарителе, а остаток выдерживали в вакууме (1 мм рт.ст.) 1 ч при комнатной температуре. Получали 4.15 г (11.4 ммоль, 96%) хлорида **7** в виде светло-коричневого масла. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 1.21 т (3H, CH_3 -эфир, J_{HH} 7.2 Гц), 1.33 т (6H, CH_3 -фосфонат, J_{HH} 7.2 Гц), 2.32 с (3H, CH_3 -фуран), 4.09–4.16 м (6H, CH_2O -фосфонат, CH_2O -эфир), 4.49 с (2H, CH_2Cl), 6.00 с (1H,

H⁴-фуран), 6.90 д (1H, =CH, J_{PH} 22.8 Гц). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ_{C} , м. д.: 13.63 (CH₃-фуран), 13.95 (CH₃-эфир), 16.34 д (CH₃-фосфонат, $^3J_{\text{PC}}$ 6.3 Гц), 36.45 (CH₂Cl), 61.10 (CH₂O-эфир), 63.10 д (CH₂O-фосфонат, $^2J_{\text{PC}}$ 6.1 Гц), 108.31 д (C⁴-фуран, $^3J_{\text{PC}}$ 1.2 Гц), 117.73 д (C³-фуран, $^2J_{\text{PC}}$ 10.2 Гц), 132.15 д (=CH, $^2J_{\text{PC}}$ 10.1 Гц), 136.07 д (CР=, $^1J_{\text{PC}}$ 177.9 Гц), 145.14 д (C²-фуран, $^3J_{\text{PC}}$ 10.4 Гц), 153.10 (C⁵-фуран), 164.16 д (C=O, $^3J_{\text{PC}}$ 27.9 Гц). Спектр ЯМР ³¹P (CDCl₃): δ_{P} 13.66 м. д.

Этил-2-метил-4-(диэтоксифосфорил)-4,7-дигидро-5H-тиопирано[3,4-b]фуран-5-карбоксилат (1). К раствору 4.15 г (11.4 ммоль) хлорида **7** в 40 мл этанола прибавляли 0.91 г (11.9 ммоль) тиомочевины и полученную смесь кипятили при перемешивании 8 ч. После этого прибавляли раствор 0.68 г (11.9 ммоль) гидроксида калия в 1.6 мл воды и кипятили еще 5 ч. На следующий день отфильтровывали осадок, фильтрат упаривали досуха, остаток растворяли в 50 мл хлороформа, промывали 15 мл воды, 15 мл раствора NaCl и сушили сульфатом натрия. Высушенный раствор пропускали его через тонкий слой силикагеля, отгоняли растворители, остаток выдерживали в вакууме (1 мм рт. ст.) 1 ч при комнатной температуре. Выход 2.03 г (5.6 ммоль, 49%), светло-желтое масло. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ , м. д.: 1.25–1.36 м (9H, CH₃-фосфонат, CH₃-эфир), 2.24 с (3H, CH₃-фуран), 3.52 д. д (0.5H, H⁷_A, J_{AB} 15.2, J_{PA} 4.2 Гц), 3.53 д. д (0.5H, H⁷_A, J_{AB} 15.2, J_{PA} 4.2 Гц), 3.70 уш. д (1H, H⁴, J_{PH} 20.0 Гц), 3.76 уш. д (0.5H, H⁷_B, J_{AB} 15.2 Гц), 3.77 уш. д (0.5H, H⁷_B, J_{AB} 15.2 Гц), 4.02–4.21 м (7H, CH₂O-фосфонат, CH₂O-эфир, H⁵-фуран), 6.08 с (1H, H³). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ_{C} , м. д.: 13.48 (CH₃-фуран), 14.08 (CH₃-эфир), 16.35 д (CH₃-фосфонат, $^3J_{\text{PC}}$ 5.7 Гц), 16.41 д (CH₃-фосфонат, $^3J_{\text{PC}}$ 5.6 Гц), 22.19 д (C⁷, $^4J_{\text{PC}}$ 2.5 Гц), 36.30 д (C⁴, $^1J_{\text{PC}}$ 142.5 Гц), 40.68 д (C⁵, $^2J_{\text{PC}}$ 2.4 Гц), 61.88 (CH₂O-эфир), 62.57 д (CH₂O-фосфонат, $^2J_{\text{PC}}$ 6.8 Гц), 62.77 д (CH₂O-фосфонат, $^2J_{\text{PC}}$ 6.6 Гц), 107.32 д (C³, $^3J_{\text{PC}}$ 1.4 Гц), 112.62 д (C⁴-фуран, $^2J_{\text{PC}}$ 8.1 Гц), 143.56 д (C⁵-фуран, $^3J_{\text{PC}}$ 10.8 Гц), 149.92 (C²), 170.16 д (C=O, $^3J_{\text{PC}}$ 15.4 Гц). Спектр ЯМР ³¹P (CDCl₃): δ_{P} 24.39 м. д.

Этил-2-метил-3-ацетил-4-(диэтоксифосфорил)-4,7-дигидро-5H-тиопирано[3,4-b]фуран-5-карбоксилат (8). К раствору 2.03 г (5.6 ммоль) эфира **1** в 10 мл (103 ммоль) уксусного ангидри-

да при перемешивании прибавляли по каплям 0.7 мл (6.0 ммоль) тетрахлорида олова. Реакционная масса разогревалась до 32°C. После прекращения выделения тепла образовавшуюся смесь перемешивали 9 ч при 56–60°C, затем выливали в 100 мл горячей воды. После охлаждения смеси ее насыщали хлоридом натрия и экстрагировали хлороформом (3×20 мл). Экстракт промывали 15 мл воды, 15 мл раствора NaCl и сушили сульфатом натрия. Высушенный раствор пропускали его через тонкий слой силикагеля, отгоняли растворители, остаток выдерживали в вакууме (1 мм рт. ст.) 1 ч при комнатной температуре. Выход 1.55 г (3.8 ммоль, 60%), светло-желтое масло. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ , м. д.: 1.22–1.36 м (9H, CH₃-фосфонат, CH₃-эфир), 2.46 с (3H, CH₃-ацетил), 2.52 с (3H, CH₃-фуран), 3.48 д. д (0.5H, H⁷_A, J_{AB} 16.0, J_{PA} 4.4 Гц), 3.50 д. д (0.5H, H⁷_A, J_{AB} 16.0, J_{PA} 4.4 Гц), 3.91 д. д (0.5H, H⁷_B, J_{AB} 16.0, J_{PB} 6.4 Гц), 3.92 д. д (0.5H, H⁷_B, J_{AB} 16.0, J_{PB} 6.4 Гц), 4.06–4.18 м (7H, CH₂O-фосфонат, CH₂O-эфир, H⁵-фуран), 4.52 д. д (0.5H, H⁴, J_{PH} 20.0, $J_{4,5}$ 1.6 Гц), 4.53 д. д (0.5H, H⁴, J_{PH} 20.0, $J_{4,5}$ 2.0 Гц). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ_{C} , м. д.: 13.48 (CH₃-фуран), 14.09 (CH₃-эфир), 14.79 (CH₃-фуран), 16.15 д (CH₃-фосфонат, $^3J_{\text{PC}}$ 6.5 Гц), 16.27 д (CH₃-фосфонат, $^3J_{\text{PC}}$ 6.4 Гц), 21.13 д (C⁷, $^4J_{\text{PC}}$ 3.0 Гц), 30.54 (CH₃-ацетил), 35.47 д (C⁴, $^1J_{\text{PC}}$ 145.7 Гц), 40.12 д (C⁵, $^2J_{\text{PC}}$ 2.0 Гц), 61.95 (CH₂O-эфир), 62.48 д (CH₂O-фосфонат, $^2J_{\text{PC}}$ 6.9 Гц), 62.81 д (CH₂O-фосфонат, $^2J_{\text{PC}}$ 6.8 Гц), 112.90 д (C⁴-фуран, $^2J_{\text{PC}}$ 9.2 Гц), 119.87 д (C³, $^3J_{\text{PC}}$ 1.0 Гц), 143.87 д (C⁵-фуран, $^3J_{\text{PC}}$ 9.7 Гц), 155.57 (C²), 170.13 д (C=O-эфир, $^3J_{\text{PC}}$ 19.5 Гц), 194.55 (C=O-ацетил). Спектр ЯМР ³¹P (CDCl₃): δ_{P} 23.81 м. д. Масс-спектр, m/z : 405.1130 [$M + H$]⁺ (вычислено для C₁₇H₂₅O₇PS: 405.1131).

Этил-2-метил-3-хлорметил-4-(диэтоксифосфорил)-4,7-дигидро-5H-тиопирано[3,4-b]фуран-5-карбоксилат (9). К раствору 1.33 г (3.7 ммоль) соединения **1** в 40 мл хлороформа прибавляли при перемешивании 0.24 г (8.0 ммоль) параформа и 0.29 г (2.1 ммоль) хлорида цинка. Полученную смесь насыщали при 20°C хлористым водородом, нагревали до 42°C и при постоянном барботировании хлористого водорода и перемешивании выдерживали реакционную массу 2 ч при 42–45°C. После этого полученную смесь охлаждали до комнатной температуры, промывали во-

дой (2×20 мл), 20 мл насыщенного раствора гидрокарбоната натрия, 20 мл раствора NaCl и сушили сульфатом натрия. Осушитель отфильтровывали, отгоняли растворитель, остаток выдерживали в вакууме (1 мм рт. ст.) 1 ч при комнатной температуре. Выход 0.85 г (2.1 ммоль, 56%), светло-коричневое масло. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 1.21 т (3H, CH_3 -эфир, J_{HH} 7.2 Гц), 1.25–1.35 м (6H, CH_3 -фосфонат), 2.26 с (3H, CH_3 -фуран), 3.42 д. д (1H, H^7_{A} , J_{AB} 15.6, J_{PA} 4.4 Гц), 3.93 д. д (1H, H^7_{B} , J_{AB} 15.6, J_{PB} 6.2 Гц), 4.00–4.18 м (8H, CH_2O -фосфонат, CH_2O -эфир, H^4 , H^5), 4.40 д (1H, ClCH_A , J_{AB} 11.6 Гц), 4.94 д (1H, ClCH_B , J_{AB} 11.6 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ_{C} , м. д.: 11.58 (CH_3 -фуран), 14.09 (CH_3 -эфир), 16.37 д (CH_3 -фосфонат, $^3J_{\text{PC}}$ 5.6 Гц), 16.42 д (CH_3 -фосфонат, $^3J_{\text{PC}}$ 5.5 Гц), 21.55 д (C^7 , $^4J_{\text{PC}}$ 2.4 Гц), 35.87 д (C^4 , $^1J_{\text{PC}}$ 141.2 Гц), 37.00 (ClCH_2), 40.65 д (C^5 , $^2J_{\text{PC}}$ 2.5 Гц), 62.17 (CH_2O -эфир), 62.74 д (CH_2O -фосфонат, $^2J_{\text{PC}}$ 6.8 Гц), 62.85 д (CH_2O -фосфонат, $^2J_{\text{PC}}$ 6.6 Гц), 112.13 д (C^4 -фуран, $^2J_{\text{PC}}$ 8.1 Гц), 116.29 д (C^3 , $^3J_{\text{PC}}$ 1.3 Гц), 143.82 д (C^5 -фуран, $^3J_{\text{PC}}$ 9.5 Гц), 149.12 уш.с (C^2), 169.66 д ($\text{C}=\text{O}$, $^3J_{\text{PC}}$ 18.6 Гц). Спектр ЯМР ^{31}P (CDCl_3): δ_{P} 24.33 м. д.

Этил-2-метил-3-(2-метилпропиламинометил)-4-(диэтоксифосфорил)-4,7-дигидро-5H-тиопирано[3,4-b]фуран-5-карбоксилат (10). К раствору 0.75 г (1.8 ммоль) хлорида **9** в 15 мл бензола прибавляли 1.1 мл (10.8 ммоль) изобутиламина и полученную смесь нагревали при перемешивании при 65°C 8 ч. После этого реакционную массу упаривали досуха, суспендировали в 15 мл этилацетата и промывали 5%-ной соляной кислотой (2×10 мл). Кислый экстракт подщелачивали карбонатом калия до pH 10, насыщали хлоридом калия и экстрагировали хлороформом (3×10 мл). Хлороформную вытяжку промывали 10 мл воды, 10 мл раствора NaCl и сушили сульфатом натрия. Осушитель отфильтровывали, отгоняли растворитель, остаток выдерживали в вакууме (1 мм рт. ст.) 1 ч при комнатной температуре. Выход 0.29 г (0.65 ммоль, 35%), светло-коричневое масло. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 0.92 д (6H, CH_3 -изобутил, J_{HH} 6.4 Гц), 1.23 т (3H, CH_3 -эфир, J_{HH} 7.2 Гц), 1.30 т (6H, CH_3 -фосфонат, J_{HH} 6.8 Гц), 1.76 м (1H, CH -изобутил, J_{HH} 6.4 Гц), 2.26 с (3H, CH_3 -фуран), 2.40 уш. с (2H, CH_2 -изобутил), 3.47 д. д (1H, H^7_{A} , J_{AB} 16.0, J_{PA} 4.2 Гц), 3.54 д (1H,

фуран- CH_AN , J_{AB} 16.3 Гц), 3.79 д (1H, фуран- CH_BN , J_{AB} 16.3 Гц), 3.92 д. д (1H, H^7_{B} , J_{AB} 16.0, J_{PB} 6.2 Гц), 4.03–4.20 м (8H, CH_2O -фосфонат, CH_2O -эфир, H^4 , H^5). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ_{C} , м. д.: 11.76 (CH_3 -фуран), 14.09 (CH_3 -эфир), 16.39 д (CH_3 -фосфонат, $^3J_{\text{PC}}$ 5.6 Гц), 20.74 (CH_3 -изобутил), 21.77 д (C^7 , $^4J_{\text{PC}}$ 2.6 Гц), 28.13 (CH -изобутил), 35.81 д (C^4 , $^1J_{\text{PC}}$ 145.6 Гц), 40.48 д (C^5 , $^2J_{\text{PC}}$ 2.8 Гц), 42.92 (фуран- CH_2N), 57.01 (CH_2 -изобутил), 57.04 (CH_2 -изобутил), 61.86 (CH_2O -эфир), 62.69 д (CH_2O -фосфонат, $^2J_{\text{PC}}$ 6.9 Гц), 112.52 д (C^4 -фуран, $^2J_{\text{PC}}$ 8.4 Гц), 116.62 уш. с (C^3), 143.80 д (C^5 -фуран, $^3J_{\text{PC}}$ 10.2 Гц), 148.15 уш. с (C^2), 170.00 д ($\text{C}=\text{O}$, $^3J_{\text{PC}}$ 19.2 Гц). Спектр ЯМР ^{31}P (CDCl_3): δ_{P} 24.85 м. д. Масс-спектр, m/z : 449.1953 [$M + 2\text{H}$] $^+$ (вычислено для $\text{C}_{20}\text{H}_{34}\text{NO}_6\text{PS}$: 449.1950).

Алкилирование пирролидина и морфолина хлоридом (9) (общая методика). К раствору 2 ммоль хлорида **9** в 15 мл бензола прибавляли при перемешивании 5 ммоль пирролидина или морфолина и полученную смесь кипятили 11 ч. После этого реакционную массу промывали 5%-ной соляной кислотой (2×10 мл), кислый экстракт обрабатывали карбонатом натрия до pH 9 и насыщали хлоридом натрия. Выделившееся масло экстрагировали хлороформом (3×15 мл), промывали 10 мл воды, 10 мл раствора NaCl и сушили сульфатом натрия. Осушитель отфильтровывали, отгоняли растворитель, остаток выдерживали в вакууме (1 мм рт. ст.) 1 ч при комнатной температуре.

Этил-2-метил-3-(N-пирролидинометил)-4-(диэтоксифосфорил)-4,7-дигидро-5H-тиопирано[3,4-b]фуран-5-карбоксилат (11). Выход 41%, светло-коричневое масло. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 1.21 т (3H, CH_3 -эфир, J_{HH} 7.2 Гц), 1.26 т (3H, CH_3 -фосфонат, J_{HH} 7.2 Гц), 1.31 т (3H, CH_3 -фосфонат, J_{HH} 7.2 Гц), 1.67–1.71 м (4H, $\text{CH}_2^{3,4}$ -пирролидин), 2.20 с (3H, CH_3 -фуран), 2.37 уш. с (4H, $\text{CH}_2^{2,5}$ -пирролидин), 3.03 д (1H, фуран- CH_AN , J_{AB} 12.8 Гц), 3.44 д. д (1H, H^7_{A} , J_{AB} 15.6, J_{PA} 4.6 Гц), 3.95 д. д (1H, H^7_{B} , J_{AB} 15.6, J_{PB} 6.4 Гц), 3.98 д (1H, фуран- CH_BN , J_{AB} 12.8 Гц), 4.03–4.20 м (7H, CH_2O -фосфонат, CH_2O -эфир, H^5), 4.41 уш. д (1H, H^4 , J_{PH} 23.2 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ_{C} , м. д.: 11.63 (CH_3 -фуран), 14.09 (CH_3 -эфир), 16.43 д (CH_3 -фосфонат, $^3J_{\text{PC}}$ 5.7 Гц), 16.45 д (CH_3 -фосфонат, $^3J_{\text{PC}}$ 6.5 Гц), 21.79 д (C^7 , $^4J_{\text{PC}}$ 2.7 Гц), 23.62 ($\text{CH}_2^{3,4}$ -пирролидин), 35.74 д (C^4 , $^1J_{\text{PC}}$ 145.2 Гц),

40.26 д (C^5 , $^2J_{PC}$ 2.0 Гц), 49.37 (фуран- CH_2N), 53.62 ($CH_2^{2,5}$ -пирролидин), 61.67 (CH_2O -эфир), 62.10 д (CH_2O -фосфонат, $^2J_{PC}$ 6.8 Гц), 62.69 д (CH_2O -фосфонат, $^2J_{PC}$ 6.6 Гц), 112.79 д (C^4 -фуран, $^2J_{PC}$ 8.5 Гц), 116.66 уш. с (C^3), 142.41 д (C^5 -фуран, $^3J_{PC}$ 9.7 Гц), 146.94 уш.с (C^2), 170.21 д ($C=O$, $^3J_{PC}$ 19.9 Гц). Спектр ЯМР ^{31}P ($CDCl_3$): δ_P 25.78 м. д. Масс-спектр, m/z : 447.1777 [$M + 2H$] $^+$ (вычислено для $C_{20}H_{32}NO_6PS$: 447.1761).

Этил-2-метил-3-(N-морфолинометил)-4-(диэтоксифосфорил)-4,7-дигидро-5H-тиопирано[3,4-b]фуран-5-карбоксилат (12). Выход 26%, светло-желтое масло. Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$), δ , м. д.: 1.24 т (3H, CH_3 -эфир, J_{HH} 7.2 Гц), 1.29 т (3H, CH_3 -фосфонат, J_{HH} 7.2 Гц), 1.30 т (3H, CH_3 -фосфонат, J_{HH} 7.2 Гц), 2.20 с (3H, CH_3 -фуран), 2.37 уш. с (4H, $CH_2^{2,5}$ -пирролидин), 2.34–2.40 м (4H, CH_2N -морфолин), 2.99 д (1H, фуран- $CH_A N$, J_{AB} 13.0 Гц), 3.45 д. д (1H, H^7_A , J_{AB} 16.0, J_{PA} 4.4 Гц), 3.62–3.73 м (4H, CH_2O -морфолин), 3.86 д (1H, фуран- $CH_B N$, J_{AB} 13.0 Гц), 3.89 д. д (1H, H^7_B , J_{AB} 16.0, J_{PB} 6.4 Гц), 4.05–4.18 м (7H, CH_2O -фосфонат, CH_2O -эфир, H^5), 4.47 уш. д (1H, H^4 , J_{PH} 23.6 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$), δ_C , м. д.: 11.55 (CH_3 -фуран), 14.16 (CH_3 -эфир), 16.46 д (CH_3 -фосфонат, $^3J_{PC}$ 5.6 Гц), 16.49 д (CH_3 -фосфонат, $^3J_{PC}$ 6.0 Гц), 21.73 д (C^7 , $^4J_{PC}$ 2.6 Гц), 35.38 д (C^4 , $^1J_{PC}$ 145.5 Гц), 39.85 д (C^5 , $^2J_{PC}$ 1.8 Гц), 52.52 (фуран- CH_2N), 53.23 (CH_2N -морфолин), 61.66 (CH_2O -эфир), 62.27 д (CH_2O -фосфонат, $^2J_{PC}$ 6.7 Гц), 62.59 д (CH_2O -фосфонат, $^2J_{PC}$ 6.6 Гц), 67.16 (CH_2O -морфолин), 112.98 д (C^4 -фуран, $^2J_{PC}$ 8.5 Гц), 115.00 д (C^3 , $^3J_{PC}$ 1.7 Гц), 142.64 д (C^5 -фуран, $^3J_{PC}$ 9.6 Гц), 147.83 уш. с (C^2), 170.18 д ($C=O$, $^3J_{PC}$ 19.9 Гц). Спектр ЯМР ^{31}P ($CDCl_3$): δ_P 25.73 м. д. Масс-спектр, m/z : 462.1729 [$M + H$] $^+$ (вычислено для $C_{20}H_{32}NO_7PS$: 462.1710).

Этил-2-метил-3-азидометил-4-(диэтоксифосфорил)-4,7-дигидро-5H-тиопирано[3,4-b]фуран-5-карбоксилат (13). К раствору 0.85 г (2.1 ммоль) хлорида **9** в 15 мл ацетонитрила прибавляли при перемешивании 0.30 г (4.6 ммоль) азидата натрия и 0.10 г (0.6 ммоль) иодида калия. Реакционную смесь перемешивали 10 ч при 80°C, отфильтровывали осадок, фильтрат упаривали и растворяли в 40 мл хлороформа. Раствор промывали 10 мл 5%-ного раствора сульфата натрия, 10 мл воды, 10 мл раствора NaCl и сушили сульфатом натрия. Осушитель отфильтровывали, отгоня-

ли растворитель, остаток выдерживали в вакууме (1 мм рт. ст.) 1 ч при комнатной температуре. Выход 0.59 г (1.4 ммоль, 68%), светло-коричневое масло. Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$), δ , м. д.: 1.22–1.37 м (9H, CH_3 -эфир, CH_3 -фосфонат), 2.30 с (3H, CH_3 -фуран), 3.47 д. д (1H, H^7_A , J_{AB} 15.6, J_{PA} 4.4 Гц), 3.95 д. д (1H, H^7_B , J_{AB} 15.6, J_{PB} 5.6 Гц), 3.96 уш. д (1H, H^4 , J_{PH} 22.4 Гц), 4.06–4.20 м (7H, CH_2O -фосфонат, CH_2O -эфир, H^5), 4.26 д (1H, N_3CH_A , J_{AB} 13.8 Гц), 4.43 д (1H, N_3CH_B , J_{AB} 13.8 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$), δ_C , м. д.: 11.70 (CH_3 -фуран), 14.04 (CH_3 -эфир), 16.39 д (CH_3 -фосфонат, $^3J_{PC}$ 5.7 Гц), 16.43 д (CH_3 -фосфонат, $^3J_{PC}$ 5.6 Гц), 21.64 д (C^7 , $^4J_{PC}$ 2.7 Гц), 35.96 д (C^4 , $^1J_{PC}$ 146.1 Гц), 40.59 д (C^5 , $^2J_{PC}$ 2.6 Гц), 44.55 (N_3CH_2), 62.14 (CH_2O -эфир), 62.85 д (CH_2O -фосфонат, $^2J_{PC}$ 6.7 Гц), 62.99 д (CH_2O -фосфонат, $^2J_{PC}$ 6.9 Гц), 112.29 д (C^4 -фуран, $^2J_{PC}$ 8.2 Гц), 113.71 д (C^3 , $^3J_{PC}$ 1.4 Гц), 143.73 д (C^5 -фуран, $^3J_{PC}$ 9.6 Гц), 149.43 д (C^2 , $^4J_{PC}$ 1.1 Гц), 169.73 д ($C=O$, $^3J_{PC}$ 18.8 Гц). Спектр ЯМР ^{31}P ($CDCl_3$): δ_P 24.28 м. д.

Этил-2-метил-3-изотиоцианатометил-4-(диэтоксифосфорил)-4,7-дигидро-5H-тиопирано[3,4-b]фуран-5-карбоксилат (14) получали аналогично из 0.78 г (1.9 ммоль) хлорида **9**, 0.37 г (3.8 ммоль) тиоцианата калия и 0.10 г иодида калия в 15 мл ацетонитрила. Выход 0.45 г (1.04 ммоль, 54%), светло-коричневое масло. Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$), δ , м. д.: общие сигналы, 1.23–1.36 м (9H, CH_3 -эфир, CH_3 -фосфонат), 2.28 с (3H, CH_3 -фуран), 3.90 уш. д (1H, H^4 , J_{PH} 22.8 Гц), 4.06–4.20 м (7H, CH_2O -фосфонат, CH_2O -эфир, H^5), 4.47 д (1H, $SCNCH_A$, J_{AB} 15.6 Гц), 4.90 д (1H, $SCNCH_B$, J_{AB} 15.6 Гц); диастереомер **14a**, 3.56 д (2H, CH_2^7 , J_{PH} 6.8 Гц); диастереомер **14b**, 3.46 д. д (1H, H^7_A , J_{AB} 16.2, J_{PA} 4.2 Гц), 3.92 д. д (1H, H^7_B , J_{AB} 16.2, J_{PB} 6.4 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$), δ_C , м. д.: 11.74 (CH_3 -фуран), 14.15 (CH_3 -эфир), 16.41 д (CH_3 -фосфонат, $^3J_{PC}$ 5.7 Гц), 16.43 д (CH_3 -фосфонат, $^3J_{PC}$ 5.8 Гц), 21.54 д (C^7 , $^4J_{PC}$ 2.3 Гц), 35.77 д (C^4 , $^1J_{PC}$ 145.8 Гц), 39.22 ($SCNCH_2$), 40.44 д (C^5 , $^2J_{PC}$ 2.6 Гц), 62.24 (CH_2O -эфир), 62.96 д (CH_2O -фосфонат, $^2J_{PC}$ 6.6 Гц), 112.78 д (C^4 -фуран, $^2J_{PC}$ 8.8 Гц), 113.25 д (C^3 , $^3J_{PC}$ 1.3 Гц), 132.94 ($S=C=N$), 143.92 д (C^5 -фуран, $^3J_{PC}$ 10.0 Гц), 149.79 (C^2), 169.68 д ($C=O$, $^3J_{PC}$ 18.6 Гц). Спектр ЯМР ^{31}P ($CDCl_3$): δ_P 23.95 м. д.

Этил-2-метил-3-(этоксикарбонилметилсульфанилметил)-4-(диэтоксифосфорил)-4,7-дигидро-5H-тиопирано[3,4-b]фуран-5-карбоксилат

(15). К раствору 0.74 г (1.8 ммоль) хлорида **9** и 0.20 мл (1.8 ммоль) этилсульфанилацетата в 20 мл этанола прибавляли при перемешивании 1.8 мл 1 н. раствора этилата натрия в этаноле. Реакционную массу перемешивали 4 ч при комнатной температуре без доступа воздуха, отфильтровывали осадок, промывали его этанолом и отгоняли этанол. Остаток растворяли в 30 мл хлороформа, промывали раствор 10 мл воды, 10 мл раствора NaCl и сушили сульфатом натрия. Отфильтровывали осушитель, пропускали фильтрат через тонкий слой силикагеля, отгоняли хлороформ, остаток выдерживали в вакууме (1 мм рт. ст.) 1 ч при комнатной температуре. Выход 0.52 г (1.05 ммоль, 58%), светло-желтое масло. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 1.23–1.37 м (12H, CH_3 -эфир, CH_3 -фосфонат), 2.24 с (3H, CH_3 -фуран), 3.46 д. д (1H, H^7_{A} , J_{AB} 15.8, J_{PA} 6.4 Гц), 3.59 с (2H, SCH_2), 3.80 д (1H, SCH_A , J_{AB} 14.0 Гц), 3.93 д. д (1H, H^7_{B} , J_{AB} 15.8, J_{PB} 4.2 Гц), 3.98 д (1H, SCH_B , J_{AB} 13.8 Гц), 4.08–4.26 м (9H, CH_2O -фосфонат, CH_2O -эфир, H^5), 4.34 уш. д (1H, H^4 , J_{PH} 22.8 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ_{C} , м. д.: 11.49 (CH_3 -фуран), 14.16 (CH_3 -эфир), 14.21 (CH_3 -эфир), 16.41 д (CH_3 -фосфонат, $^3J_{\text{PC}}$ 6.1 Гц), 16.43 д (CH_3 -фосфонат, $^3J_{\text{PC}}$ 5.7 Гц), 21.66 д (C^7 , $^4J_{\text{PC}}$ 2.7 Гц), 29.71 (SCH_2), 31.61 (SCH_2 -фуран), 35.58 д (C^4 , $^1J_{\text{PC}}$ 145.7 Гц), 40.22 д (C^5 , $^2J_{\text{PC}}$ 2.3 Гц), 62.22 (CH_2O -эфир), 62.57 д (CH_2O -фосфонат, $^2J_{\text{PC}}$ 6.7 Гц), 62.76 д (CH_2O -фосфонат, $^2J_{\text{PC}}$ 6.8 Гц), 62.84 (CH_2O -эфир), 112.35 д (C^4 -фуран, $^2J_{\text{PC}}$ 8.1 Гц), 113.65 д (C^3 , $^3J_{\text{PC}}$ 1.4 Гц), 143.49 д (C^5 -фуран, $^3J_{\text{PC}}$ 9.5 Гц), 148.66 уш. с (C^2), 169.90 д ($\text{C}=\text{O}$, $^3J_{\text{PC}}$ 18.8 Гц), 170.71 ($\text{C}=\text{O}$). Спектр ЯМР ^{31}P (CDCl_3): δ_{P} 24.25 м. д. Масс-спектр, m/z : 517.1069 [$M + \text{Na}$] $^+$ (вычислено для $\text{C}_{20}\text{H}_{31}\text{O}_8\text{PS}_2$: 517.1090).

Этил-2-метил-3-(4-метоксифенилсульфонилметил)-4-(диэтоксифосфорил)-4,7-дигидро-5H-тиопирано[3,4-*b*]фуран-5-карбоксилат (16). К раствору 0.80 г (1.9 ммоль) хлорида **9** в 12 мл ацетонитрила прибавляли при перемешивании 0.43 г (2.0 ммоль) 4-метоксифенилсульфината калия и реакционную смесь кипятили 11 ч. Осадок отфильтровывали, фильтрат упаривали досуха, остаток растворяли в 30 мл хлороформа, промывали 10 мл воды, 10 мл раствора NaCl и сушили сульфатом натрия. Отфильтровывали осушитель, пропускали фильтрат через тонкий слой силикагеля, отгоняли хлороформ, остаток выдерживали в

вакууме (1 мм рт. ст.) 1 ч при комнатной температуре. Выход 0.19 г (0.35 ммоль, 18%), светло-желтое масло. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 1.28 т (6H, CH_3 -фосфонат, J_{HH} 7.2 Гц), 1.34 т (3H, CH_3 -эфир, J_{HH} 7.2 Гц), 2.17 с (3H, CH_3 -фуран), 3.42 д. д (1H, H^7_{A} , J_{AB} 16.0, J_{PA} 4.0 Гц), 3.84 с (3H, CH_3O), 3.87 д (1H, O_2SCH_A , J_{AB} 14.4 Гц), 4.04–4.20 м (8H, CH_2O -фосфонат, CH_2O -эфир, H^5 , H^7_{B}), 4.42 уш. д (1H, H^4 , J_{PH} 23.2 Гц), 5.02 д (1H, O_2SCH_B , J_{AB} 14.4 Гц), 6.95 д (2H, $\text{H}^{3,5}$ -фенил, J_{HH} 8.8 Гц), 7.06 д (2H, $\text{H}^{2,6}$ -фенил, J_{HH} 8.8 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ_{C} , м. д.: 10.68 (CH_3 -фуран), 14.03 (CH_3 -эфир), 16.39 д (CH_3 -фосфонат, $^3J_{\text{PC}}$ 5.7 Гц), 21.48 д (C^7 , $^4J_{\text{PC}}$ 2.4 Гц), 35.25 д (C^4 , $^1J_{\text{PC}}$ 143.7 Гц), 39.70 д (C^5 , $^2J_{\text{PC}}$ 3.6 Гц), 52.65 (O_2SCH_2), 55.67 (CH_3O), 61.94 (CH_2O -эфир), 62.70 д (CH_2O -фосфонат, $^2J_{\text{PC}}$ 6.6 Гц), 62.89 д (CH_2O -фосфонат, $^2J_{\text{PC}}$ 6.7 Гц), 108.27 д (C^3 , $^3J_{\text{PC}}$ 1.5 Гц), 112.31 д (C^4 -фуран, $^2J_{\text{PC}}$ 7.9 Гц), 114.19 ($\text{C}^{3,5}$ -фенил), 129.37 (C^1 -фенил), 130.80 ($\text{C}^{2,6}$ -фенил), 144.27 д (C^5 -фуран, $^3J_{\text{PC}}$ 10.1 Гц), 150.67 уш. с (C^2), 163.74 (C^4 -фенил), 169.99 д ($\text{C}=\text{O}$, $^3J_{\text{PC}}$ 19.0 Гц). Спектр ЯМР ^{31}P (CDCl_3): δ_{P} 24.66 м. д.

Этил-2-метил-3-(4-хлорфенилсульфонилметил)-4-(диэтоксифосфорил)-4,7-дигидро-5H-тиопирано[3,4-*b*]фуран-5-карбоксилат (17) получали аналогично из 0.87 г (2.1 ммоль) хлорида **9** и 0.47 г (2.2 ммоль) 4-хлорфенилсульфината калия. Выход 0.61 г (1.1 ммоль, 52%), светло-желтое масло. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 1.26–1.35 м (9H, CH_3 -фосфонат, CH_3 -эфир), 2.16 с (3H, CH_3 -фуран), 3.42 д. д (1H, H^7_{A} , J_{AB} 15.6, J_{PA} 3.6 Гц), 3.91 д (1H, O_2SCH_A , J_{AB} 14.4 Гц), 3.97–4.22 м (8H, CH_2O -фосфонат, CH_2O -эфир, H^5 , H^7_{B}), 4.36 уш. д (1H, H^4 , J_{PH} 23.6 Гц), 5.13 д (1H, O_2SCH_B , J_{AB} 14.4 Гц), 7.47 д (2H, $\text{H}^{3,5}$ -фенил, J_{HH} 8.8 Гц), 7.66 д (2H, $\text{H}^{2,6}$ -фенил, J_{HH} 8.8 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ_{C} , м. д.: 10.76 (CH_3 -фуран), 14.03 (CH_3 -эфир), 16.39 д (CH_3 -фосфонат, $^3J_{\text{PC}}$ 5.8 Гц), 21.41 д (C^7 , $^4J_{\text{PC}}$ 2.2 Гц), 35.07 д (C^4 , $^1J_{\text{PC}}$ 143.7 Гц), 39.53 д (C^5 , $^2J_{\text{PC}}$ 3.6 Гц), 52.59 (O_2SCH_2), 61.91 (CH_2O -эфир), 62.69 д (CH_2O -фосфонат, $^2J_{\text{PC}}$ 6.5 Гц), 62.99 д (CH_2O -фосфонат, $^2J_{\text{PC}}$ 6.9 Гц), 107.85 д (C^3 , $^3J_{\text{PC}}$ 1.0 Гц), 112.82 д (C^4 -фуран, $^2J_{\text{PC}}$ 7.5 Гц), 129.29 ($\text{C}^{3,5}$ -фенил), 130.23 ($\text{C}^{2,6}$ -фенил), 136.36 (C^4 -фенил), 140.40 (C^1 -фенил), 144.54 д (C^5 -фуран, $^3J_{\text{PC}}$ 10.1 Гц), 150.75 уш. с (C^2), 169.88 д ($\text{C}=\text{O}$, $^3J_{\text{PC}}$ 18.8 Гц). Спектр ЯМР ^{31}P (CDCl_3): δ_{P}

24.44 м. д. Масс-спектр, m/z : 551.0724 $[M + H]^+$ (вычислено для $C_{22}H_{28}ClO_8PS_2$: 551.0730).

Этил-2-метил-3-ацетоксиметил-4-(диэтоксифосфорил)-4,7-дигидро-5H-тиопирано[3,4-*b*]-фуран-5-карбоксилат (18). К раствору 0.96 г (2.3 ммоль) хлорида **9** в 15 мл ацетонитрила прибавляли при перемешивании 0.40 г (4.9 ммоль) ацетата натрия и 0.10 г (0.6 ммоль) иодида калия. Реакционную смесь перемешивали 10 ч при 80°C, отфильтровывали осадок, фильтрат упаривали и растворяли в 40 мл хлороформа. Раствор промывали 10 мл 5%-ного раствора сульфита натрия, 10 мл воды, 10 мл раствора NaCl и сушили сульфатом натрия. Осушитель отфильтровывали, отгоняли растворитель, остаток выдерживали в вакууме (1 мм рт. ст.) 1 ч при комнатной температуре. Выход 0.75 г (1.73 ммоль, 75%), светло-коричневое масло. Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$), δ , м. д.: 1.21–1.37 м (9H, CH_3 -эфир, CH_3 -фосфонат), 2.04 с (1H, CH_3 -ацетат), 2.27 с (3H, CH_3 -фуран), 3.45 д. д (1H, H^7_A , J_{AB} 15.6, J_{PA} 4.4 Гц), 3.88–3.96 м (1H, H^7_B), 4.05 уш. д (1H, H^4 , J_{PH} 21.2 Гц), 4.06–4.20 м (7H, CH_2O -фосфонат, CH_2O -эфир, H^5), 4.97 д (1H, OCH_A , J_{AB} 12.6 Гц), 5.16 д (1H, OCH_B , J_{AB} 12.6 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$), δ_C , м. д.: 11.75 (CH_3 -фуран), 14.10 (CH_3 -эфир), 16.35 д (CH_3 -фосфонат, $^3J_{PC}$ 6.0 Гц), 16.43 д (CH_3 -фосфонат, $^3J_{PC}$ 5.0 Гц), 20.93 (CH_3 -ацетат), 21.64 д (C^7 , $^4J_{PC}$ 2.4 Гц), 35.94 д (C^4 , $^1J_{PC}$ 146.1 Гц), 40.48 д (C^5 , $^2J_{PC}$ 2.0 Гц), 57.27 (OCH_2 -фуран), 61.94 (CH_2O -эфир), 62.44 д (CH_2O -фосфонат, $^2J_{PC}$ 6.8 Гц), 62.93 д (CH_2O -фосфонат, $^2J_{PC}$ 6.6 Гц), 112.59 д (C^4 -фуран, $^2J_{PC}$ 8.2 Гц), 114.54 д (C^3 , $^3J_{PC}$ 1.3 Гц), 143.21 д (C^5 -фуран, $^3J_{PC}$ 9.4 Гц), 149.77 уш. с (C^2), 169.89 д ($C=O$, $^3J_{PC}$ 19.1 Гц). Спектр ЯМР ^{31}P ($CDCl_3$): δ_P 24.91 м. д.

Реакция хлорида **9 с *o*-, *m*-, и *p*-гидроксibenзальдегидами (общая методика).** К раствору 2.0 ммоль хлорида **9** в 30 мл хлороформа прибавляли 0.4 ммоль гидроксибензальдегида и 1.6 ммоль ТЕВА-Br. После этого при перемешивании со скоростью 750 об/мин прибавляли 6 мл 0.9 н. водного раствора гидроксида калия. Образовавшуюся смесь перемешивали 9 ч при 60°C, охлаждали, отделяли водный слой. Органический слой промывали 0.9 н. водным раствором гидроксида калия (2×6 мл), 10 мл воды, 10 мл раствора NaCl и сушили сульфатом натрия. Высушенный раствор фильтровали через тонкий слой силикаге-

ля и упаривали. Остаток выдерживали в вакууме (1 мм рт. ст.) 1 ч при комнатной температуре.

Этил-2-метил-3-(2-формилфеноксиметил)-4-(диэтоксифосфорил)-4,7-дигидро-5H-тиопирано[3,4-*b*]-фуран-5-карбоксилат (19). Выход 83%, светло-желтое сиропообразное вещество. Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$), δ , м. д.: 1.21–1.39 м (9H, CH_3 -фосфонат, CH_3 -эфир), 2.26 с (1.5H, CH_3 -фуран), 2.29 с (1.5H, CH_3 -фуран), 3.43 д. д (0.5H, H^7_A , J_{AB} 15.6, J_{PA} 4.4 Гц), 3.46 д. д (0.5H, H^7_B , J_{AB} 15.6, J_{PA} 4.4 Гц), 3.84 уш. д (1H, H^4 , J_{PH} 23.2 Гц), 3.93 д (1H, H^7_B , J_{AB} 15.6, J_{PA} 7.2 Гц), 4.01–4.22 м (7H, CH_2O -фосфонат, CH_2O -эфир, H^5), 4.40 д (1H, OCH_A , J_{AB} 11.2 Гц), 4.95 д (1H, OCH_B , J_{AB} 11.2 Гц), 7.03 уш. т (1H, H^4 -фенил, J_{HH} 7.6 Гц), 7.10 д (1H, H^6 -фенил, J_{HH} 8.4 Гц), 7.53 уш. д. д (1H, H^5 -фенил, J_{HH} 7.6, 8.4 Гц), 7.84 д (1H, H^3 -фенил, J_{HH} 7.6 Гц), 10.45 с (1H, CHO). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$), δ_C , м. д.: 11.49 (CH_3 -фуран), 11.57 (CH_3 -фуран), 14.08 (CH_3 -эфир), 14.12 (CH_3 -эфир), 16.13 д (CH_3 -фосфонат, $^3J_{PC}$ 6.6 Гц), 16.33 д (CH_3 -фосфонат, $^3J_{PC}$ 5.0 Гц), 16.36 д (CH_3 -фосфонат, $^3J_{PC}$ 5.3 Гц), 16.41 д (CH_3 -фосфонат, $^3J_{PC}$ 5.5 Гц), 21.55 д (C^7 , $^4J_{PC}$ 2.5 Гц), 21.68 д (C^7 , $^4J_{PC}$ 2.4 Гц), 35.78 д (C^4 , $^1J_{PC}$ 145.8 Гц), 35.95 д (C^4 , $^1J_{PC}$ 145.9 Гц), 40.66 д (C^5 , $^2J_{PC}$ 2.8 Гц), 53.78 (фуран- CH_2O), 62.06 (CH_2O -эфир), 62.47 д (CH_2O -фосфонат, $^2J_{PC}$ 7.4 Гц), 62.73 д (CH_2O -фосфонат, $^2J_{PC}$ 6.1 Гц), 62.82 д (CH_2O -фосфонат, $^2J_{PC}$ 6.9 Гц), 111.40 д (C^4 -фуран, $^2J_{PC}$ 7.9 Гц), 112.03 д (C^3 , $^3J_{PC}$ 2.1 Гц), 112.10 уш. с (C^3), 112.44 (C^6 -фенил), 116.31 (C^4 -фенил), 120.78 (C^2 -фенил), 133.04 (C^3 -фенил), 135.90 (C^5 -фенил), 144.83 д (C^5 -фуран, $^3J_{PC}$ 9.6 Гц), 149.12 д (C^2 , $^4J_{PC}$ 1.2 Гц), 149.40 уш. с (C^2), 161.20 (C^1 -фенил), 169.67 д ($C=O$, $^3J_{PC}$ 19.4 Гц), 189.74 (CHO). Спектр ЯМР ^{31}P ($CDCl_3$): δ_P 24.32 м. д. Масс-спектр, m/z : 519.1233 $[M + Na]^+$ (вычислено для $C_{23}H_{29}O_8PS$: 519.1213).

Этил-2-метил-3-(3-формилфеноксиметил)-4-(диэтоксифосфорил)-4,7-дигидро-5H-тиопирано[3,4-*b*]-фуран-5-карбоксилат (20). Выход 64%, светло-желтое сиропообразное вещество. Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$), δ , м. д.: 1.22–1.33 м (9H, CH_3 -фосфонат, CH_3 -эфир), 2.28 с (1.35H, CH_3 -фуран), 2.29 с (1.55H, CH_3 -фуран), 3.48 д. д (1H, H^7_A , J_{AB} 14.4, J_{PA} 4.4 Гц), 3.91–3.98 м (1H, H^7_B), 4.03 уш. д (0.5H, H^4 , J_{PH} 22.4 Гц), 4.05 д (0.5H, H^4 , J_{PH} 20.4 Гц), 4.09–4.21 м (7H, CH_2O -фосфонат, CH_2O -эфир, H^5), 4.42 д (0.5H, OCH_A , J_{AB} 11.6 Гц),

4.51 д (0.5Н, ОСН_А, J_{AB} 11.2 Гц), 4.97 д (0.5Н, ОСН_В, J_{AB} 11.6 Гц), 5.20 д (0.5Н, ОСН_В, J_{AB} 11.2 Гц), 7.47 д (1Н, Н⁶-фенил, J_{HH} 7.6 Гц), 7.48 уш. с (1Н, Н²-фенил), 7.56 уш. д. д (1Н, Н⁴-фенил, J_{HH} 7.6, 2.0 Гц), 7.70 т (1Н, Н³-фенил, J_{HH} 7.6 Гц), 10.00 с (0.66Н, СНО), 10.07 с (0.34Н, СНО). Спектр ЯМР ¹³С (CDCl₃), δ_C , м. д.: общие сигналы, 14.14 (СН₃-эфир), 16.15 д (СН₃-фосфонат, $^3J_{PC}$ 6.6 Гц), 22.72 д (С⁷, $^4J_{PC}$ 1.9 Гц), 55.32 (фуран-СН₂О), 62.02 (СН₂О-эфир), 62.49 д (СН₂О-фосфонат, $^2J_{PC}$ 6.6 Гц), 62.85 д (СН₂О-фосфонат, $^2J_{PC}$ 6.1 Гц), 112.61 д (С⁴-фуран, $^2J_{PC}$ 7.4 Гц), 113.21 уш. с (С³), 114.65 (С²-фенил), 122.13 (С⁶-фенил), 123.51 (С⁴-фенил), 130.09 (С⁵-фенил), 137.11 (С³-фенил), 143.53 д (С⁵-фуран, $^3J_{PC}$ 9.8 Гц), 149.02 уш.с (С²), 161.53 (С¹-фенил), 169.27 д (С=О, $^3J_{PC}$ 19.2 Гц); основные сигналы, 11.93 (СН₃-фуран), 36.36 д (С⁴, $^1J_{PC}$ 149.9 Гц), 39.40 д (С⁵, $^2J_{PC}$ 3.6 Гц), 192.10 (СНО); минорные сигналы, 11.56 (СН₃-фуран), 36.04 д (С⁴, $^1J_{PC}$ 146.4 Гц), 39.06 д (С⁵, $^2J_{PC}$ 1.5 Гц), 191.98 (СНО). Спектр ЯМР ³¹Р (CDCl₃), δ_P , м. д.: 24.35, 24.43, 24.89 (соотношение интенсивностей 1:1:1). Масс-спектр, m/z : 519.1748 [$M + Na$]⁺ (вычислено для C₂₃H₂₉O₈PS: 519.1213).

Этил-2-метил-3-(4-формилфеноксиметил)-4-(диэтоксифосфорил)-4,7-дигидро-5Н-тиопирано[3,4-*b*]фуран-5-карбоксилат (21). Выход 34%, желтое сиропообразное вещество. Спектр ЯМР ¹Н (CDCl₃), δ , м. д.: 1.22–1.36 м (9Н, СН₃-фосфонат, СН₃-эфир), 2.27 с (1.8Н, СН₃-фуран), 2.29 с (1.2Н, СН₃-фуран), 3.43 д. д (0.6Н, Н⁷_А, J_{AB} 15.6, J_{PA} 4.4 Гц), 3.54 д. д (0.4Н, Н⁷_А, J_{AB} 16.0, J_{PA} 4.4 Гц), 3.94 д. д (0.6Н, Н⁷_В, J_{AB} 15.6, J_{PB} 7.2 Гц), 3.98 д. д (0.6Н, Н⁴, J_{PH} 22.4, J_{HH} 1.6 Гц), 4.00 д. д (0.4Н, Н⁴, J_{PH} 20.4, J_{HH} 1.6 Гц), 4.07–4.21 м (7.4Н, СН₂О-фосфонат, СН₂О-эфир, Н⁵, Н⁷_В), 4.41 д (1Н, ОСН_А, J_{AB} 11.6 Гц), 4.96 д (1Н, ОСН_В, J_{AB} 11.6 Гц), 7.06 д (2Н, Н^{2,6}-фенил, J_{HH} 8.6 Гц), 7.85 д (2Н, Н^{3,5}-фенил), 9.88 с (0.4Н, СНО), 9.89 с (0.6Н, СНО). Спектр ЯМР ¹³С (CDCl₃), δ_C , м. д.: общие сигналы, 11.58 (СН₃-фуран), 16.32 д (СН₃-фосфонат, $^3J_{PC}$ 5.5 Гц), 16.42 д (СН₃-фосфонат, $^3J_{PC}$ 5.3 Гц), 21.56 д (С⁷, $^4J_{PC}$ 2.3 Гц), 35.88 д (С⁴, $^1J_{PC}$ 146.2 Гц), 40.66 д (С⁵, $^2J_{PC}$ 2.2 Гц), 55.78 (фуран-СН₂О), 62.84 д (СН₂О-фосфонат, $^2J_{PC}$ 6.6 Гц), 112.14 д (С⁴-фуран, $^2J_{PC}$ 7.7 Гц), 112.80 д (С³, $^3J_{PC}$ 2.3 Гц), 130.10 (С⁴-фенил), 143.83 д (С⁵-фуран, $^3J_{PC}$ 9.9 Гц), 149.14 уш. с (С²), 163.87 (С¹-фенил), 169.67 д (С=О, $^3J_{PC}$ 18.8 Гц); основные сигналы, 14.13 (СН₃-эфир), 62.08 (СН₂О-эфир), 114.97

(С^{2,6}-фенил), 133.03 (С^{3,5}-фенил), 190.81 (СНО); минорные сигналы, 14.09 (СН₃-эфир), 62.04 (СН₂О-эфир), 114.92 (С^{2,6}-фенил), 132.86 (С^{3,5}-фенил), 190.76 (СНО). Спектр ЯМР ³¹Р (CDCl₃), δ_P , м. д.: 24.34, 24.41 (соотношение интенсивностей 1:0.7).

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Певзнер Леонид Маркович, ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-1678-2524>

Петров Михаил Львович, ORCID: <http://orcid.org/0000-0001-8666-282X>

Степаков Александр Владимирович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9470-1710>

ФИНАНСОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования России (№ FSEN-2023-0002) с использованием оборудования Инжинирингового центра Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследования проведены с использованием оборудования Ресурсного центра Санкт-Петербургского государственного университета «Методы анализа состава вещества».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Певзнер Л.М., Островская А.А., Петров М.Л., Степаков А.В. // ЖОХ. 2022. Т. 92. Вып. 10. С. 1543. doi 10.31857/S0044460X22100079; Pevzner L.M., Ostrovskaya A.A., Petrov M.L., Stepakov A.A. // Russ. J. Gen. Chem. 2022. Vol. 92. N 10. P. 1919. doi 10.1134/S1070363222100073
2. Pat. WO 20043397A1.
3. Pat. WO 2004066912A2.
4. Valenta M., Maloň P., Janda M., Šrogl J. // Collect. Czech. Chem. Commun. 1972. Vol. 37. P. 493. doi 10.1135/cccc19720493
5. Гюнтер Х. Введение в курс спектроскопии ЯМР. М.: Мир, 1984. С. 115.

Synthesis of Ethyl 2-Methyl-4-(diethoxyphosphoryl)-4,7-dihydro-5*H*-thiopyrano[3,4-*b*]furan-5-carboxylate and Its Functionalization at the Position 3

L. M. Pevzner^{a,*}, A. A. Ostrovskaya^a, M. L. Petrov^a, and A. V. Stepanov^{a,b}

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

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

*e-mail: pevzner_lm@list.ru

Received March 7, 2023; revised April 4, 2023; accepted April 7, 2023

Ethyl 2-methyl-4-(diethoxyphosphoryl)-4,7-dihydro-5*H*-thiopyrano[3,4-*b*]furan-5-carboxylate was synthesized. It was shown that at elevated temperatures it is acetylated in presence of tin tetrachloride and chloromethylated with paraformaldehyde–hydrogen chloride system in the presence of zinc dichloride at the position 3 of heterocyclic system. Reaction of chloromethyl derivative with *N*-, *S*- and *O*-nucleophiles were studied.

Keywords: 4,7-dihydro-5*H*-thiopyrano[3,4-*b*]furan, electrophilic substitution reaction, *O*-, *S*-, *N*-nucleophiles, 3-chloromethyl-4,7-dihydro-5*H*-thiopyrano[3,4-*b*]furan

СИНТЕЗ И ЭКСТРАКЦИОННЫЕ СВОЙСТВА 4,5-ДИФОСФОРИЛИРОВАННЫХ ТРИАЗОЛОВ

© 2023 г. А. Н. Туранов¹, В. К. Карандашев², О. И. Артюшин³,
Е. В. Смирнова^{3,*}, В. К. Брель³

¹ Институт физики твердого тела имени Ю. А. Осипяна Российской академии наук, Черноголовка, 142432 Россия

² Институт проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов Российской академии наук,
Черноголовка, 142432 Россия

³ Институт элементоорганических соединений имени А. Н. Несмеянова Российской академии наук,
ул. Вавилова 28, Москва, 119334 Россия
*e-mail: matveeva@gmail.com

Поступило в редакцию 21 февраля 2023 г.

После доработки 22 марта 2023 г.

Принято к печати 27 марта 2023 г.

Разработан метод синтеза 4,5-дифосфорилированных 1,2,3-триазолов и изучены их экстракционные свойства в отношении ионов U(VI), Th(IV) и лантанидов(III). Обнаружен эффект синергизма при экстракции ионов металлов из азотнокислых растворов смесями 4,5-дифосфорилированных 1,2,3-триазолов и динонилнафталинсульфокислоты. Определена стехиометрия извлекаемых комплексов, рассмотрено влияние строения экстрагента и концентрации HNO₃ в водной фазе на эффективность извлечения ионов металлов в органическую фазу. Установлено, что 4,5-дифосфорилированный 1,2,3-триазол с октильным заместителем у атома азота обладает наиболее высокой экстракционной способностью по отношению к актинидам и лантанидам в азотнокислых средах.

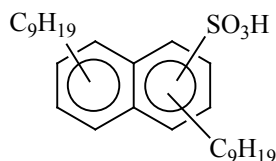
Ключевые слова: экстракция, уран(VI), торий(IV), лантаниды(III), фосфиноксиды, динонилнафталин-сульфокислота

DOI: 10.31857/S0044460X23040091, **EDN:** AUJXTI

Экстракционные методы широко используются в процессах разделения и концентрирования лантанидов и актинидов при переработке отработанного ядерного топлива, а также при анализе различных материалов, в том числе объектов окружающей среды [1]. Среди известных экстрагентов высокой экстракционной способностью по отношению к актинидам и лантанидам обладают нейтральные полифункциональные фосфорорганические реагенты [2–10]. Детально изучены экстракционные свойства тетраалкил- и тетраарилзамещенных дифосфиноксидов при извлечении актинидов и лантанидов из азотнокислых сред [7, 11, 12]. По своей экстракционной способности эти соединения значительно превосходят свои монодентатные

аналоги. При этом было установлено, что природа и строение углеродного мостика, который связывает два фосфиноксидных фрагмента, оказывают существенное влияние на экстракционные свойства используемого дифосфиноксида [13, 14]. Например, этилендифосфиноксиды экстрагируют актиниды и лантаниды из азотнокислых растворов значительно менее эффективно, чем их аналоги с метиленовым мостиком между фосфиноксидными группами [7]. При замене этиленового мостика на виниленовый [15, 16] или *o*-фениленовый [17–19] происходит значительное увеличение коэффициентов распределения актинидов и лантанидов при их экстракции из азотнокислых растворов. В последнее время появились данные, что высокую

Схема 1.



экстракционную способность по отношению к актинидам и лантанидам в азотнокислых средах демонстрируют также бисфосфиноксиды на основе азотсодержащих гетероциклов [20–23].

В 2000 году был синтезирован перспективный полидентатный лиганд, совмещающий в молекуле две фосфорильные группы, разделенные виниленовым мостиком, и донорные атомы азота триазольного цикла, — 4,5-бис(дифенилфосфорил)-1,2,3-триазол [24]. Активное исследование комплексообразования данного лиганда с катионами различных металлов показало, что в кристаллическом виде комплексы с Co(II), Ni(II), Rh(III) и In(III) N,O-координированные, а с U(VI), La(III), Al(III) и Mg(II) O,O-координированные [24–26]. Кроме того были изучены структура и люминесцентные свойства его комплексов с ионами лантанидов [27] и экстракционное поведение в отношении ионов Mg(II), Zn(II), Cd(II), Pb(II), Mn(II), Co(II), Ni(II) и Cu(II) из слабокислых водных растворов [28]. Однако сведения об экстракционной способности этого соединения по отношению к актинидам и лантанидам в литературе отсутствуют.

В связи с этим представляло интерес синтезировать новые 1,2-бисфосфиноксиды, совмещающие в своей молекуле виниленовый мостик и полиазотсодержащий гетероцикл, и исследовать их экстракционные свойства. Поскольку ранее было показано, что экстракция актинилов и лантанидов

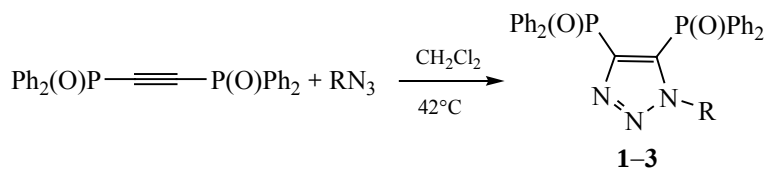
из азотнокислых растворов нейтральными экстрагентами значительно увеличивается в присутствии динонилнафталинсульфонокислоты (схема 1) [29–31], представляло интерес исследовать влияние данной кислоты на экстракцию ионов металлов растворами синтезированных дифосфорилированных триазолов.

Цель настоящей работы состояла в синтезе новых 4,5-бисфосфиноксидов, содержащих 1,2,3-триазольный фрагмент и различные заместители в 1-м положении, оценке их экстракционной способности по отношению к актинидам и лантанидам. Для этого были синтезированы 4,5-дифосфорилированные триазолы **1–3**, содержащие в положении 1 *n*-октильный (**1**), 2-гидроксиэтильный (**2**) и 2-диэтоксифосфорилэтильный (**3**) заместители (схема 2), и изучено межфазное распределение U(VI), Th(IV) и Ln(III) между растворами HNO₃ и органической фазой, содержащей соединения **1–3**. Эффективность экстракции ионов металлов фосфиноксидами **1–3** представлена в сравнении с данными по экстракции ионов металлов с использованием 1,2-бис(дифенилфосфорил)этана **4** в аналогичных условиях.

Синтез фосфорзамещенных 1,2,3-триазолов **1–3** осуществляли конденсацией октил-, 2-гидроксиэтил- и 2-диэтоксифосфорилэтилазидов с 1,2-бис(дифенилфосфорил)ацетиленом при нагревании в растворе хлористого метилена в отсутствие катализаторов (схема 2). Реакция протекает гладко за 24 ч и приводит к образованию целевых 1,2,3-триазолов практически с количественными выходами (после хроматографической очистки выходы составили 79–89%).

Следующий этап наших исследований включал изучение экстракционных свойств синтезированных фосфорилированных триазолов **1–3**. Проведение

Схема 2.



R = *n*-Oct (**1**), CH₂CH₂OH (**2**), CH₂CH₂P(O)(OEt)₂ (**3**).

Таблица 1. Коэффициенты распределения U(VI) и Th(IV) при экстракции растворами 0.005 моль/л соединений **1–4** в дихлорэтано из раствора 3 моль/л HNO₃

Соединение	$\lg D_U$	$\lg D_{Th}$
1	1.26	0.57
2	0.41	–0.18
3	0.24	–0.45
4	0.80	2.87

но сравнение эффективности экстракции U(VI) и Th(IV) из растворов азотной кислоты растворами дифосфорилированных триазолов **1–3** и дифосфиноксида **4** в дихлорэтано. Из данных табл. 1 видно, что при экстракции U(VI) соединением **1** значение коэффициента распределения D_U выше, чем при экстракции соединением **4**. Напротив, диоксид **4** экстрагирует Th(IV) значительно более эффективно, чем соединение **1**. Природа заместителя при атоме азота фосфорилированных триазолов **1–3** оказывает существенное влияние на эффективность экстракции ионов металлов. При экстракции U(VI) и Th(IV) из раствора 3 моль/л HNO₃ величины D_U и D_{Th} возрастают в ряду **3** < **2** < **1**.

Было изучено влияние концентрации HNO₃ в равновесной водной фазе на изменение коэффици-

циентов распределения U(VI) и Th(IV) при экстракции растворами соединения **1** в дихлорэтано (рис. 1). Наблюдаемая при этом зависимость D –[HNO₃] соответствует экстракции координационно-сольватированных нитратов U(VI) и Th(IV).

Стехиометрическое соотношение металл–дифосфорилированный триазол в экстрагируемых комплексах определено методом сдвига равновесия. Полученные данные (рис. 2) показали, что соединения **1–3** в дихлорэтано экстрагируют U(VI) и Th(IV) из азотнокислых растворов в форме моно- и дисольватов.

Установлено, что ионы Ln(III) практически не экстрагируются соединениями **1–3** из растворов HNO₃. Величины D_{Ln} не превышают 10^{–2} при экс-

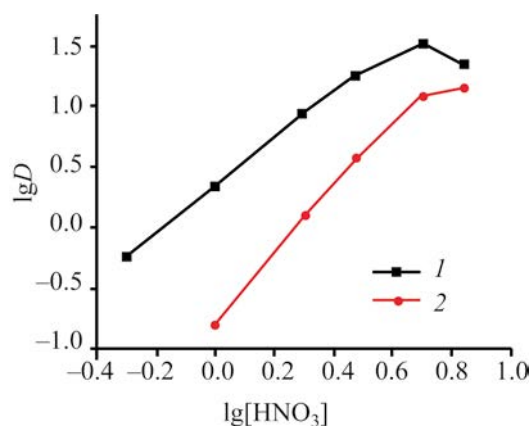


Рис. 1. Зависимость коэффициентов распределения U(VI) (1) и Th(IV) (2) от концентрации HNO₃ в водной фазе при экстракции растворами 0.005 моль/л соединения **1** в дихлорэтано.

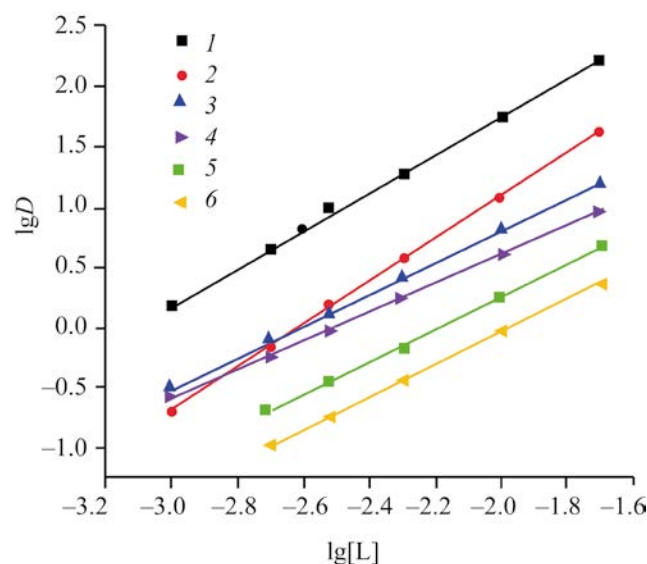


Рис. 2. Зависимость коэффициентов распределения U(VI) (1, 3, 4) и Th(IV) (2, 5, 6) от концентрации соединений **1** (1, 2), **2** (3, 5) и **3** (4, 6) в дихлорэтано при экстракции из раствора 3 моль/л HNO₃.

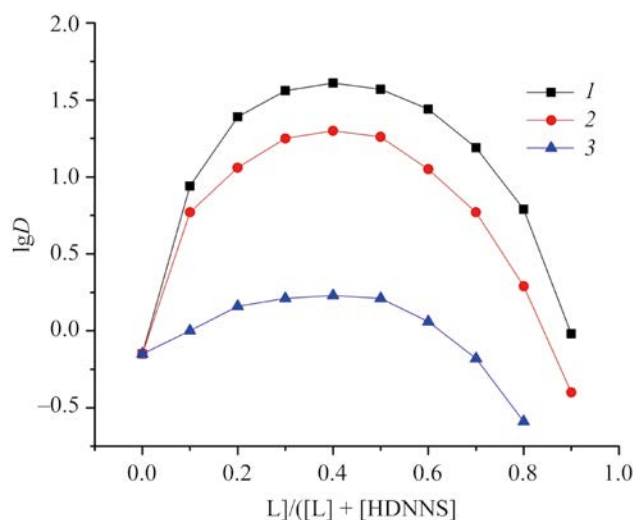


Рис. 3. Экстракция La(III) из раствора 1 моль/л HNO_3 смесями соединений (1–3) и динонилнафталинсульфокислоты в дихлорэтано в зависимости от их мольного соотношения в органической фазе. $[L] + [\text{HDNNS}] = 0.05$ моль/л.

тракции 0.05 мол/л растворами этих соединений в дихлорэтано из раствора 3 моль/л HNO_3 . Однако при экстракции смесями фосфорилированных триазолов и динонилнафталинсульфокислоты переход ионов Ln(III) в органическую фазу значительно возрастает. Данные по экстракции ионов La(III) из раствора 1 моль/л HNO_3 изомольными смесями соединений 1–3 и динонилнафталинсульфокислоты в дихлорэтано (рис. 3) указывают на значительный синергетический эффект в этой системе. По-видимому, это связано с участием гидрофобных анионов динонилнафталинсульфокислоты в образовании экстрагируемых комплексов.

При экстракции Ln(III) смесями триазолов 1–3 и динонилнафталинсульфокислоты из азотнокис-

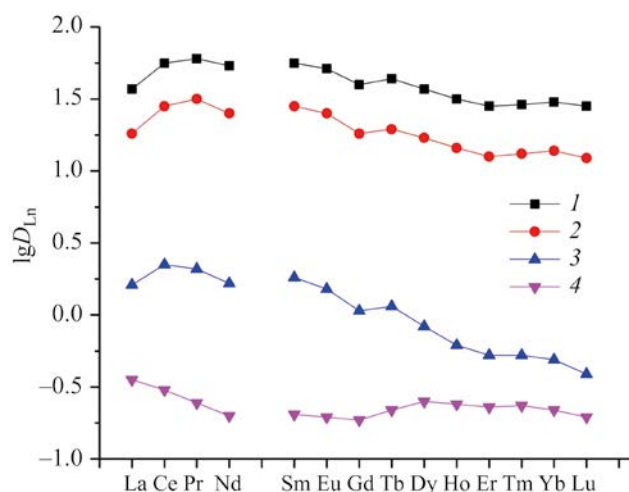


Рис. 4. Коэффициенты распределения Ln(III) при экстракции растворами 0.025 моль/л соединений 1 (1), 2 (2), 3 (3) в дихлорэтано, содержащем 0.035 моль/л динонилнафталинсульфокислоты, и раствором 0.025 моль/л динонилнафталинсульфокислоты (4) в дихлорэтано из растворов 1 моль/л HNO_3 .

лых растворов величины D_{Ln} возрастают в ряду $3 < 2 < 1$ (рис. 4). В ряду лантанидов эффективность экстракции Ln(III) возрастает от La(III) к Sm(III) , а затем снижается по мере увеличения атомного номера лантанида (Z) (рис. 4). Аналогичный характер зависимости $\lg D_{\text{Ln}} - Z$ наблюдался при экстракции Ln(III) из азотнокислых растворов растворами ряда бидентатных фосфорорганических соединений, что связано с увеличением энергии гидратации ионов Ln^{3+} с увеличением Z [9].

Синергизм при экстракции смесями фосфорилированных триазолов и динонилнафталинсульфокислоты из азотнокислых растворов наблюдается также в системах с U(VI) и Th(IV) (табл. 2). При этом величина синергетического эффекта

Таблица 2. Коэффициенты распределения U(VI) и Th(IV) при экстракции растворами 0.002 моль/л соединений 1–4 в дихлорэтано (D_0) и в дихлорэтано, содержащем 0.002 моль/л динонилнафталинсульфокислоты (D), из раствора 3 моль/л HNO_3

Соединение	U(VI)			Th(IV)		
	D_0	D	SC	D_0	D	SC
1	4.36	758	174	0.71	275	388
2	0.76	67.6	88.9	0.21	26.9	128
3	0.57	26.9	47.2	0.11	6.17	56
4	2.29	23.9	10.5	178	398	2.24

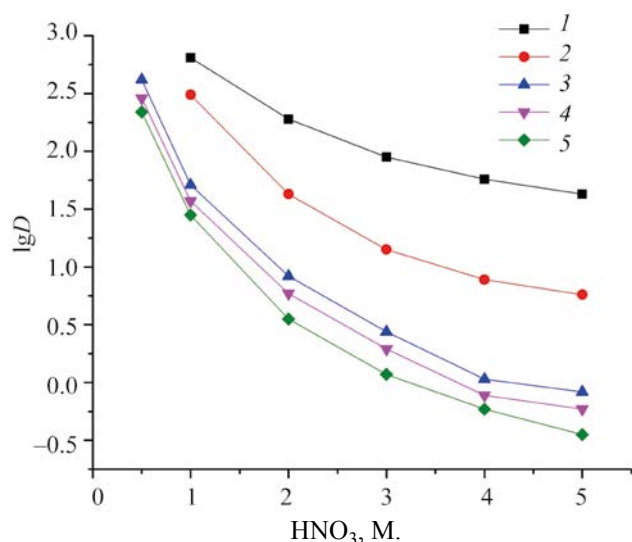


Рис. 5. Зависимость коэффициентов распределения U(VI) (1), Th(IV) (2), Eu(III) (3), La(III) (4) и Lu(III) (5) от концентрации HNO_3 в водной фазе при экстракции растворами смесей соединения **1** и динонилнафталинсульфокислоты в дихлорэтано. $[L] = [\text{HDNNS}] = 0.001$ (1, 2), 0.025 (3–5) моль/л.

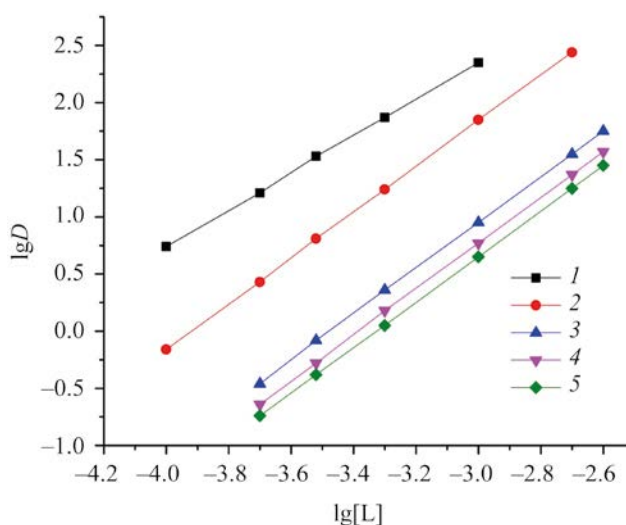


Рис. 6. Зависимость коэффициентов распределения U(VI) (1), Th(IV) (2), Ce(III) (3), Dy(III) (4) и Lu(III) (5) от концентрации соединения **1** в дихлорэтано, содержащем 0.002 (1, 2) или 0.025 (3–5) моль/л динонилнафталинсульфокислоты, при экстракции из растворов 3 моль/л (1, 2) и 1 моль/л (3–5) HNO_3 .

$SC = D/D_0$ (где D и D_0 – коэффициенты распределения в присутствии и в отсутствие динонилнафталинсульфокислоты в органической фазе) при экстракции Th(IV) выше, чем при экстракции U(VI) смесями фосфорилированных триазолов и динонилнафталинсульфокислоты. Синергетический эффект возрастает в ряду соединений $4 < 3 < 2 < 1$.

При постоянной исходной концентрации соединения **1** и динонилнафталинсульфокислоты в органической фазе увеличение концентрации HNO_3 в равновесной водной фазе сопровождается снижением коэффициентов распределения Ln(III), U(VI) и Th(IV) (рис. 5), что характерно для экстракции ионов металлов смесями нейтральных и катионообменных экстрагентов [28–30].

При постоянных концентрациях HNO_3 в водной и динонилнафталинсульфокислоты в органической фазах угловой наклон зависимостей $\lg D - \lg [L]$ близок к 2 в случае экстракции Ln(III) и Th(IV) (рис. 6), что указывает на экстракцию этих ионов в виде дисольватов. При экстракции U(VI) угловой наклон зависимостей $\lg D_U - \lg [L]$ составляет 1.52 (рис. 6), что указывает на экстракцию U(VI) в виде смеси моно- и дисольватов.

При постоянных концентрациях HNO_3 в водной и лиганда **1** в органической фазах угловой наклон зависимостей $\lg D - \lg [\text{HDNNS}]$ близок к 2 в случае экстракции U(VI), к 3 при экстракции Th(IV) и 2.6 при экстракции Ln(III) (рис. 7). На основании этих данных можно предположить, что при экстракции из азотнокислых растворов смесями лиганда **1** (L) и динонилнафталинсульфокислоты ионы U(VI) переходят в органическую фазу в виде комплексов $\text{UO}_2\text{L}_2(\text{DNNS})_2$ и $\text{UO}_2\text{L}(\text{DNNS})_2$, ионы Th(IV) в виде $\text{ThL}_2(\text{DNNS})_3(\text{NO}_3)$, а Ln(III) в виде $\text{LnL}_2(\text{DNNS})_3$ и $\text{LnL}_2(\text{DNNS})_2(\text{NO}_3)$ (где DNNS^- – анион динонилнафталинсульфокислоты).

Представленные данные показали, что 1-октил-1,2,3-триазоло-4,5-бис(дифенилфосфиноксид), в молекуле которого дифенилфосфорильные группы соединены между собой через виниленовый мостик и триазольный гетероцикл, обладает в азотнокислых средах более высокой экстракционной способностью по отношению к U(VI), чем 1,2-бис(дифенилфосфорил)этан, в молекуле которого дифенилфосфорильные группы соединены этиленовым спейсером, однако существенно уступает ему при экстракции Th(IV) и Ln(III). Экс-

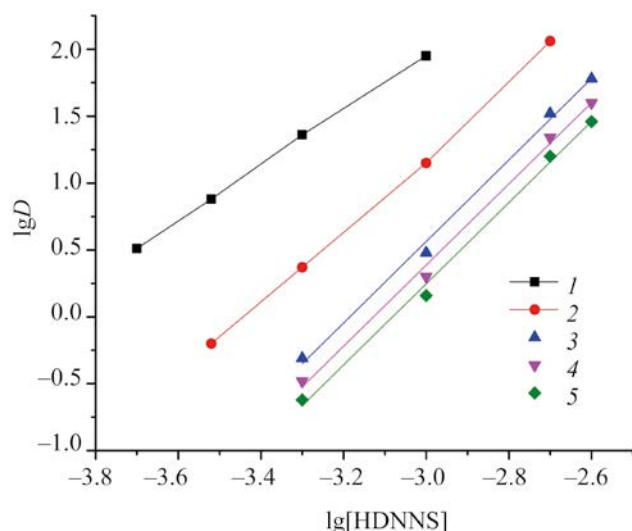


Рис. 7. Зависимость коэффициентов распределения U(VI) (1), Th(IV) (2), Pr(III) (3), Gd(III) (4) и Tm(III) (5) от концентрации динонилнафталинсульфокислоты в дихлорэтано, содержащем 0.002 (1, 2) или 0.025 (3–5) моль/л соединения **1**, при экстракции из растворов 3 моль/л (1, 2) и 1 моль/л (3–5) HNO_3 .

тракция актинидов и лантанидов фосфорилированными триазилами из азотнокислых растворов значительно возрастает в присутствии динонилнафталинсульфокислоты в органической фазе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Органические растворители марки ХЧ обезвоживали и очищали по стандартным методикам. Динонилнафталинсульфокислоту (Sigma-Aldrich) очищали по методике [32]. 1,2-Бис(дифенилфосфорил)ацетилен [33], октилазид [34], 2-азидоэтанол [35], диэтил(2-азидоэтил)фосфонат [36] и 1,2-бис(дифенилфосфорил)этан **4** [37] получены по ранее описанным методикам.

Спектры ЯМР регистрировали в растворах дейтерохлороформа на приборах Bruker AMX-400 (^1H и ^{13}C) и Bruker AMX-300 (^{31}P), в качестве стандартов использовали ТМС (^1H , ^{13}C , внутренний стандарт) и 85%-ную H_3PO_4 (^{31}P , внешний стандарт). ИК спектры записывали на Фурье-спектрометре Magna-IR 750 (Nicolet) в таблетках KBr.

Общая методика синтеза соединений 1–3. Раствор смеси 1,2-бис(дифенилфосфорил)ацетилена (0.5 г, 1.17 ммоль) и соответствующего азид

(1.17 ммоль) в 10 мл CH_2Cl_2 кипятили в токе аргона 24 ч (контроль по ТСХ и ЯМР ^{31}P). Растворитель удаляли в вакууме, остаток очищали хроматографически на силикагеле, используя в качестве элюента смесь CHCl_3 –EtOH, 50:0.6.

1-Октил-1,2,3-триазоло-4,5-бис(дифенилфосфиноксид) (1). Выход 83%, т. пл. 103–104°C. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 0.80 т (3H, CH_3 , $^3J_{\text{HH}}$ 7.0 Гц), 1.05–1.19 м [10H, $(\text{CH}_2)_5$], 1.70–1.73 м (2H, NCH_2CH_2), 5.03 т (2H, NCH_2 , $^3J_{\text{HH}}$ 7.2 Гц), 7.22–7.31 м (8H, *m*-H, C_6H_5), 7.39 т (4H, *n*-H, C_6H_5 , $^3J_{\text{HH}}$ 7.3 Гц), 7.46 д. д (4H, *o*-H, C_6H_5 , $^3J_{\text{PH}}$ 12.6, $^3J_{\text{HH}}$ 7.1 Гц), 7.88 д. д (4H, *o*-H в C_6H_5 , $^3J_{\text{PH}}$ 13.4, $^3J_{\text{HH}}$ 7.3 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ_{C} , м. д.: 13.68 (CH_3), 22.13 (CH_2), 25.91 (CH_2), 28.44 (CH_2), 28.45 (CH_2), 30.44 (CH_2), 31.20 (CH_2), 51.28 (NCH_2), 127.73 д (*m*-C, C_6H_5 , $^3J_{\text{PC}}$ 13.6 Гц), 127.78 д (*m*-C, C_6H_5 , $^3J_{\text{PC}}$ 12.8 Гц), 129.55 д (*unco*-C, C_6H_5 , $^1J_{\text{PC}}$ 114.8 Гц), 130.96 д (*o*-C, C_6H_5 , $^2J_{\text{PC}}$ 10.1 Гц), 131.32 д (*n*-C, C_6H_5 , $^4J_{\text{PC}}$ 2.4 Гц), 131.94 д (*unco*-C, C_6H_5 , $^1J_{\text{PC}}$ 111.0 Гц), 132.19 д (*o*-C, C_6H_5 , $^2J_{\text{PC}}$ 11.1 Гц), 132.29 д (*n*-C, C_6H_5 , $^4J_{\text{PC}}$ 2.7 Гц), 135.03 д. д ($=\text{C}^5$, $^1J_{\text{PC}}$ 100.0, $^2J_{\text{PC}}$ 24.3 Гц), 144.69 д. д ($=\text{C}^4$, $^1J_{\text{PC}}$ 131.0, $^2J_{\text{PC}}$ 15.2 Гц). Спектр ЯМР ^{31}P (CDCl_3): δ_{P} 17.67 и 21.03 м. д. Найдено, %: C 64.78; H 5.56; N 6.62; P 9.53. $\text{C}_{34}\text{H}_{37}\text{N}_3\text{O}_2\text{P}_2 \cdot 0.5 \text{CHCl}_3$. Вычислено, %: C 64.61; H 5.89; N 6.55; P 9.66.

1-(2-Гидроксиэтил)-1,2,3-триазоло-4,5-бис(дифенилфосфиноксид) (2). Выход 89%, т. пл. 69–71°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3338, 1438, 1197 ($\text{P}=\text{O}$), 1121, 729, 690, 537. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 4.07 т (2H, NCH_2 , $^3J_{\text{HH}}$ 5.0 Гц), 4.61 уш. с (1H, OH), 5.09 т (2H, CH_2OH), 7.30 дт (4H, *m*-H, C_6H_5 , $^3J_{\text{HH}}$ 7.6, $^4J_{\text{PH}}$ 3.0 Гц), 7.35 д. т (4H, *m*-H, C_6H_5 , $^3J_{\text{HH}}$ 7.6, $^4J_{\text{PH}}$ 3.1 Гц), 7.44–7.52 м (8H, *o,n*-H, C_6H_5), 7.94 д. д (4H, *o*-H, C_6H_5 , $^3J_{\text{PH}}$ 13.6, $^3J_{\text{HH}}$ 7.3 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ_{C} , м. д.: 52.76 (NCH_2), 61.67 (CH_2OH), 128.02 д (*m*-C, C_6H_5 , $^3J_{\text{PC}}$ 12.8 Гц), 128.06 д (*m*-C, C_6H_5 , $^3J_{\text{PC}}$ 13.8 Гц), 128.87 д (*unco*-C, C_6H_5 , $^1J_{\text{PC}}$ 116.0 Гц), 131.12 д (*o*-C, C_6H_5 , $^2J_{\text{PC}}$ 10.1 Гц), 131.64 д (*n*-C, C_6H_5 , $^4J_{\text{PC}}$ 2.7 Гц), 131.72 д (*unco*-C, C_6H_5 , $^1J_{\text{PC}}$ 110.8 Гц), 132.40 д (*o*-C, C_6H_5 , $^2J_{\text{PC}}$ 11.5 Гц), 132.78 (*n*-C, C_6H_5 , $^4J_{\text{PC}}$ 2.7 Гц), 136.35 д. д ($=\text{C}^5$, $^1J_{\text{PC}}$ 100.9, $^2J_{\text{PC}}$ 24.0 Гц), 144.90 д. д ($=\text{C}^4$, $^1J_{\text{PC}}$ 129.9, $^2J_{\text{PC}}$ 15.4 Гц). Спектр ЯМР ^{31}P (CDCl_3): δ_{P} 17.74 и 24.09 м. д. Найдено, %: C 63.44; H 5.27; N 7.71; P 11.60. $\text{C}_{28}\text{H}_{25}\text{N}_3\text{O}_3\text{P}_2 \cdot 0.5 \text{CH}_2\text{Cl}_2$. Вычислено, %: C 63.46; H 4.81; N 7.86; P 11.59.

1-[2-(Диэтоксифосфорил)этил]-1,2,3-триазоло-4,5-бис(дифенилфосфиноксид) (3). Выход 79%, т. пл. 99–101°C. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 1.30 т (6H, CH_3 , $^3J_{\text{HH}}$ 7.2 Гц), 2.39 д. т (2H, CH_2P , $^2J_{\text{HH}}$ 19.0, $^3J_{\text{HH}}$ 8.0 Гц), 4.06–4.13 м (4H, POCH_2), 5.26 д. т (2H, NCH_2 , $^3J_{\text{PH}}$ 8.0, $^3J_{\text{HH}}$ 8.0 Гц), 7.31 д. т (4H, *мета*-H, C_6H_5 , $^3J_{\text{HH}}$ 7.6, $^4J_{\text{PH}}$ 3.0 Гц), 7.35 д. т (4H, *м*-H, C_6H_5 , $^3J_{\text{HH}}$ 7.6, $^3J_{\text{PH}}$ 3.1 Гц), 7.44–7.52 м (8H, *о*,*п*-H, C_6H_5), 7.91 д. д (4H, *о*-H, C_6H_5 , $^3J_{\text{PH}}$ 13.5, $^3J_{\text{HH}}$ 7.2 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ_{C} , м. д.: 15.63 д (CH_3 , $^3J_{\text{PC}}$ 5.9 Гц), 26.90 д (PCH_2 , $^1J_{\text{PC}}$ 138.7 Гц), 45.59 (NCH_2), 127.52 д (*м*-C, C_6H_5 , $^3J_{\text{PC}}$ 12.6 Гц), 127.55 д (*м*-C, C_6H_5 , $^3J_{\text{PC}}$ 13.6 Гц), 128.90 д (*unco*-C, C_6H_5 , $^1J_{\text{PC}}$ 114.9 Гц), 130.60 д (*о*-C, C_6H_5 , $^2J_{\text{PC}}$ 9.9 Гц), 131.16 (*п*-C, C_6H_5), 131.32 д (*unco*-C, C_6H_5 , $^1J_{\text{PC}}$ 107.3 Гц), 131.79 д (*о*-C, C_6H_5 , $^2J_{\text{PC}}$ 11.2 Гц), 132.20 (*п*-C, C_6H_5), 134.99 д. д ($=\text{C}^5$, $^1J_{\text{PC}}$ 99.2, $^2J_{\text{PC}}$ 24.3 Гц), 144.79 д. д ($=\text{C}^4$, $^1J_{\text{PC}}$ 129.7, $^2J_{\text{PC}}$ 14.9 Гц). Спектр ЯМР ^{31}P (CDCl_3), δ_{P} , м. д.: 17.39, 21.13, 25.18. Найдено, %: C 51.16; H 4.90; N 5.42; P 12.04. $\text{C}_{32}\text{H}_{34}\text{N}_3\text{O}_5\text{P}_3 \cdot 1.2 \text{CHCl}_3$. Вычислено, %: C 51.33; H 4.57; N 5.41; P 11.96.

Исследование экстракционных свойств. Распределение Ln(III), U(VI) и Th(IV) в экстракционных системах изучали на модельных растворах 0.3–5.0 моль/л HNO_3 . Исходные водные растворы с концентрацией каждого элемента 4×10^{-6} моль/л готовили растворением соответствующих нитратов в воде с последующим добавлением HNO_3 до требуемой концентрации. Все Ln(III) (кроме Pm) присутствовали в исходных водных растворах. Используемые реактивы соответствовали марке ХЧ В качестве органического растворителя использовали 1,2-дихлорэтан марки ХЧ (Вектон).

Опыты по экстракции проводили в пробирках с притертыми пробками при температуре $21 \pm 1^\circ\text{C}$ и соотношении объемов органической и водной фаз 1:1. Контакт фаз осуществляли на роторном аппарате для перемешивания со скоростью 60 об/мин в течение 1 ч. Предварительно установлено, что этого времени достаточно для установления постоянных значений коэффициентов распределения (D).

Содержание Ln(III), U(VI) и Th(IV) в исходных и равновесных водных растворах определяли методом масс-спектрометрии с ионизацией пробы в индуктивно связанной плазме с использованием масс-спектрометра XSeries II (Thermo Scientific, США). Содержание элементов в органической

фазе определяли по разнице концентраций в водном растворе до и после экстракции. Коэффициенты распределения элементов рассчитывали как отношение их концентраций в равновесных фазах. Погрешность определения коэффициентов распределения не превышала 10%. Концентрацию HNO_3 в равновесных водных фазах определяли потенциометрическим титрованием раствором NaOH.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Туранов Александр Николаевич, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5064-191X>

Артюшин Олег Иванович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6333-5973>

Смирнова Екатерина Владимировна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7161-4793>

Брель Валерий Кузьмич, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4645-3251>

ФИНАНСОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена в рамках государственного задания Института физики твердого тела им. Ю.А. Осипяна РАН, Института проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов РАН, Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова (№075-03-2023-642) Министерства науки и высшего образования РФ 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. Myasoedov B.F., Kalmykov S.N., Kulyako Yu.M., Vinokurov S.E. // *Geochem. Int.* 2016. Vol. 54. N 13. P. 1156. doi 10.1134/S0016702916130115
2. Аляпишев М.Ю., Бабаин В.А., Устынюк Ю.А. // *Усп. хим.* 2016. Т. 85. № 9. С. 943; *Alyapyshev M.Yu., Babain V.A., Ustynyuk Yu.A.* // *Russ. Chem. Rev.* 2016. Vol. 85. N 9. P. 943. doi 10.1070/RCR4588
3. Leoncini A., Huskens J., Verboom W. // *Chem. Soc. Rev.* 2017. Vol. 46. P. 7229. doi 10.1039/C7CS00574A

4. Wilson A.M., Bailey P.J., Tasker P.A. // Chem. Soc. Rev. 2014. Vol. 43. P. 123. doi 10.1039/C3CS60275C
5. Werner E.J., Biro S.M. // Org. Chem. Front. 2019. Vol. 6. P. 2067. doi 10.1039/C9QO00242A
6. Bhattacharyya A., Mohapatra P.K. // Radiochim. Acta. 2019. Vol. 107. P. 931. doi 10.1515/ract-2018-3064
7. Розен А.М., Крупнов Б.В. // Усп. хим. 1996. Т. 65. № 11. С. 1052; Rozen A.M., Krupnov B.V. // Rus. Chem. Rev. 1996. Vol. 65. N 11. P. 973. doi 10.1070/RC1996v065n11ABEH000241
8. Myasoedov B.F., Chmutova M.K., Kochetkova N.E., Koiro O.E., Pribylova G.A., Nesterova N.P., Medved T.Y., Kabachnik M.I. // Solv. Extr. Ion Exch. 1986. Vol. 4. N 1. P. 61. doi 10.1080/07366298608917853
9. Horwitz E.P., Martin K.A., Diamond H., Kaplan L. // Solv. Extr. Ion Exch. 1986. Vol. 4. N 3. P. 449. doi 10.1080/07366298608917877
10. Чмутова М.К., Литвина М.Н., Прибылова Г.А., Иванова Л.А., Смирнов И.В., Шадрин А.Ю., Мясоедов Б.Ф. // Радиохимия. 1999. Т. 41. № 4. С. 331.
11. Siddall T.H. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1963. Vol. 25. P. 883. doi 10.1016/0022-1902(63)80376-0
12. Mrochek J.E., Banks V.C. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1965. Vol. 27. P. 589. doi 10.1016/0022-1902(65)80265-2
13. Розен А.М., Николотова З.И., Карташева Н.А., Юдина К.С. // Докл. АН СССР. 1975. Т. 222. № 5. С. 1151.
14. Розен А.М., Николотова З.И., Карташева Н.А. // Радиохимия. 1986. Т. 28. № 3. С. 407.
15. Беркман З.А., Бертина Л.Э., Кабачник М.И., Косых В.Г., Медведь Т.Я., Нестерова Н.П., Розен А.М., Юдина К.С. // Радиохимия. 1975. Т. 17. № 2. С. 210.
16. Розен А.М., Николотова З.И., Карташева Н.А., Медведь Т.Я., Нестерова Н.П., Юдина К.С., Кабачник М.И. // Радиохимия. 1976. Т. 18. № 6. С. 846.
17. Matveeva A.G., Artyushin O.I., Pasechnik M.P., Stash A.I., Vologzhanina A.V., Matveev S.V., Godovikov I.A., Aysin R.R., Moiseeva A.A., Turanov A.N., Karandashev V.K., Brel V.K. // Polyhedron. 2021. Vol. 198. Article ID 115085. doi 10.1016/j.poly.2021.115085
18. Туранов А.Н., Карандашев В.К., Артюшин О.И., Костикова Г.В., Федосеев А.М., Брель В.К. // ЖОХ. 2022. Т. 92. № 8. С. 1289; Turanov A.N., Karandashev V.K., Artyushin O.I., Kostikova G.V., Fedoseev A.M., Brel V.K. // Russ. J. Gen. Chem. 2022. Vol. 92. P. 1479. doi 10.1134/S1070363222080163
19. Turanov A.N., Karandashev V.K., Artyushin O.I., Brel V.K. // Solv. Extr. Ion Exch. 2020. Vol. 38. N 2. P. 166. doi 10.1080/07366299.2019.1708001
20. Konopkina E.A., Matveev P.I., Huang P.-W., Kirsanova A.A., Chernysheva M.G., Sumyanova T. B., Domnikov K.S., Shi W.-Q., Kalmykov S.N., Petrov V.G., Borisova N.E. // Dalton Trans. 2022. Vol. 51. P. 11180. doi 10.139/d2dt01007k
21. Zakirova G.G., Matveev P.I., Mladentsev D.Yu., Evsiunina M.V., Tafeenko V.A., Borisova N.E. // Mendeleev Commun. 2019. Vol. 29. N 4. P. 463. doi 10.1016/j.mencom.2019.07.037
22. 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
23. Artyushin O.I., Vologzhanina A.V., Turanov A.N., Karandashev V.K., Brel V.K. // Mendeleev Commun. 2021. Vol. 31. P. 306. doi 10.1016/j.mencom.2021.05.009
24. Rheingolp A.L., Liable-Sands L.M., Trofimenko S. // Angew. Chem. Int. Ed. 2000. Vol. 39. P. 3321. doi 10.1002/1521-3773(20000915)39:18<3321::AID-ANIE3321>3.0.CO;2-V
25. Moya-Cabrera M., Jancik V., Castro R.A., Herbst-Irmer R., Roesky H.W. // Inorg. Chem. 2006. Vol. 45. P. 5167. doi 10.1021/ic051567p
26. Alcantara-Garsia J., Jancik V., Barroso J., Hidalgo-Bonilla S., Cea-Olivares R., Toscano R.A., Moya-Cabrera M. // Inorg. Chem. 2009. Vol. 48. P. 5874. doi 10.1021/ic900166u
27. Correa-Ascencio M., Galvan-Miranda E.K., Rascon-Cruz F., Jimenez-Sandoval O., Jimenez-Sandoval S.J., Cea-Olivares R., Jancik V., Toscano R.A., Garcia-Montalvo V. // Inorg. Chem. 2010. Vol. 49. P. 4109. doi 10.1021/ic902120e
28. Mukai H., Sohrin Y. // Inorg. Chim. Acta. 2009. Vol. 362. P. 4526. doi 10.1016/j.ica.2009.06.01327
29. Ramadan A., Mahmoud M., Khalifa S.M., Souka N. // J. Radioanal. Nucl. Chem. Lett. 1993. Vol. 176. P. 457. doi 10.1007/bf02177682
30. Туранов А.Н., Карандашев В.К., Яркевич А.Н. // Радиохимия. 2018. Т. 60. № 6. С. 520.

31. Turanov A.N., Karandashev V.K. // *Solv. Extract. Ion Exch.* 2018. Vol. 36. P. 257. doi 10.1060/07366299.1459157
32. Danesi P.R., Chiarizia R., Scibona G. // *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1973. Vol. 35. N 11. P. 3926. doi 10.1016/0022-1902(73)80089-2
33. Полянский К.Б., Афанасьев В.В., Беспалова Н.Б. Пат. RU 2616628 C2 (2017).
34. Baek S.-Y., Kim Y.-W., Yoo S.-H., Chung K., Kim N.-K., Kim J.-S. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2012. Vol. 51. N 28. P. 9669. doi 10.1021/ie300316f
35. Smith Jr. R.H., Mehl A.F., Shantz Jr. D.L., Chmurny G.N., Michejda C.J. // *J. Org. Chem.* 1988. Vol. 53. N 7. P. 1467. doi 10.1021/jo00242a022
36. Artyushin O.I., Vorob'eva D.V., Vasil'eva T.P., Osipov S.N., Roeschenthaler G.-V., Odinets I.L. // *Heteroatom Chem.* 2008. Vol. 19. P. 293. doi 10.1002/hc
37. Tsvetkov E.N., Bondarenko N.A., Malakhova I.G., Kabachnik M.I. // *Synthesis.* 1986. N 3. P. 198. doi 10.1055/s-1986-31510

Synthesis and Extraction Properties of 4,5-Diphosphorylated Triazoles

A. N. Turanov^a, V. K. Karandashev^b, O. I. Artyushin^c, E. V. Smirnova^{c,*}, and V. K. Brel^c

^a Yu.A. Ossipyan Institute of Solid State Physics of the Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, 142432 Russia

^b Institute of Microelectronics Technology and High Pure Materials of the Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, 142432 Russia

^c A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of the Russian Academy of Sciences, Moscow, 119991 Russia

*e-mail: matveeva@gmail.com

Received February 21, 2023; revised March 22, 2023; accepted March 27, 2023

A method for the synthesis of 4,5-diphosphorylated 1,2,3-triazoles has been developed, and the extraction of U(VI), Th(IV), and lanthanides(III) from nitric acid solutions by them was studied. A synergistic effect was found in the extraction of metal ions with mixtures of 4,5-diphosphorylated 1,2,3-triazoles and dinonylnaphthalenesulfonic acid. The stoichiometry of the extracted complexes was determined, and the influence of the structure of the extractant and the concentration of HNO₃ in the aqueous phase on the efficiency of the extraction of metal ions into the organic phase was considered. It was established that 4,5-diphosphorylated 1,2,3-triazole with the octyl substituent at nitrogen atom has the highest extraction ability with respect to actinides and lanthanides in nitric acid media.

Keywords: extraction, uranium(VI), thorium(IV), lanthanides(III), phosphine oxides, dinonylnaphthalenesulfonic acid

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ОСНОВНЫХ СВОЙСТВ ГЛИКОЗИЛИРОВАННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ТЕТРАФЕНИЛПОРФИНА

© 2023 г. Ю. Б. Иванова^{1,*}, С. Г. Пуховская², А. В. Любимцев², С. А. Сырбу^{1,2}

¹ Институт химии растворов имени Г. А. Крестова Российской академии наук,
ул. Академическая 1, Иваново, 153045 Россия

² Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, 153000 Россия
*e-mail: jjiv@yandex.ru

Поступило в редакцию 1 февраля 2023 г.

После доработки 26 февраля 2023 г.

Принято к печати 27 февраля 2023 г.

В работе представлены результаты синтеза и спектрофотометрического исследования основных свойств гликозилированных замещенных производных 5,10,15,20-тетрафенилпорфирина: 5-(4'-О-галактозилфенил)-10,15,20-трис(N-метилпиридин-3-ил)порфина, 5,15-бис(4'-О-галактозилфенил)-10,20-бис(N-метилпиридин-3-ил)порфина, 5,10,15,20-тетра(N-метилпиридин-3-ил)порфина, 5,10,15,20-тетра(4'-О-галактозил-фенил)порфина. Спектрофотометрическим методом изучены основные свойства исследуемых лигандов в ацетонитриле при 298 К. Проанализировано влияние гликозилированных фрагментов как составных частей макромолекулы на протолитические равновесия при кислотно-основных взаимодействиях лиганда в основных средах и изменение реакционной способности порфириновых лигандов в зависимости от природы периферийного заместителя.

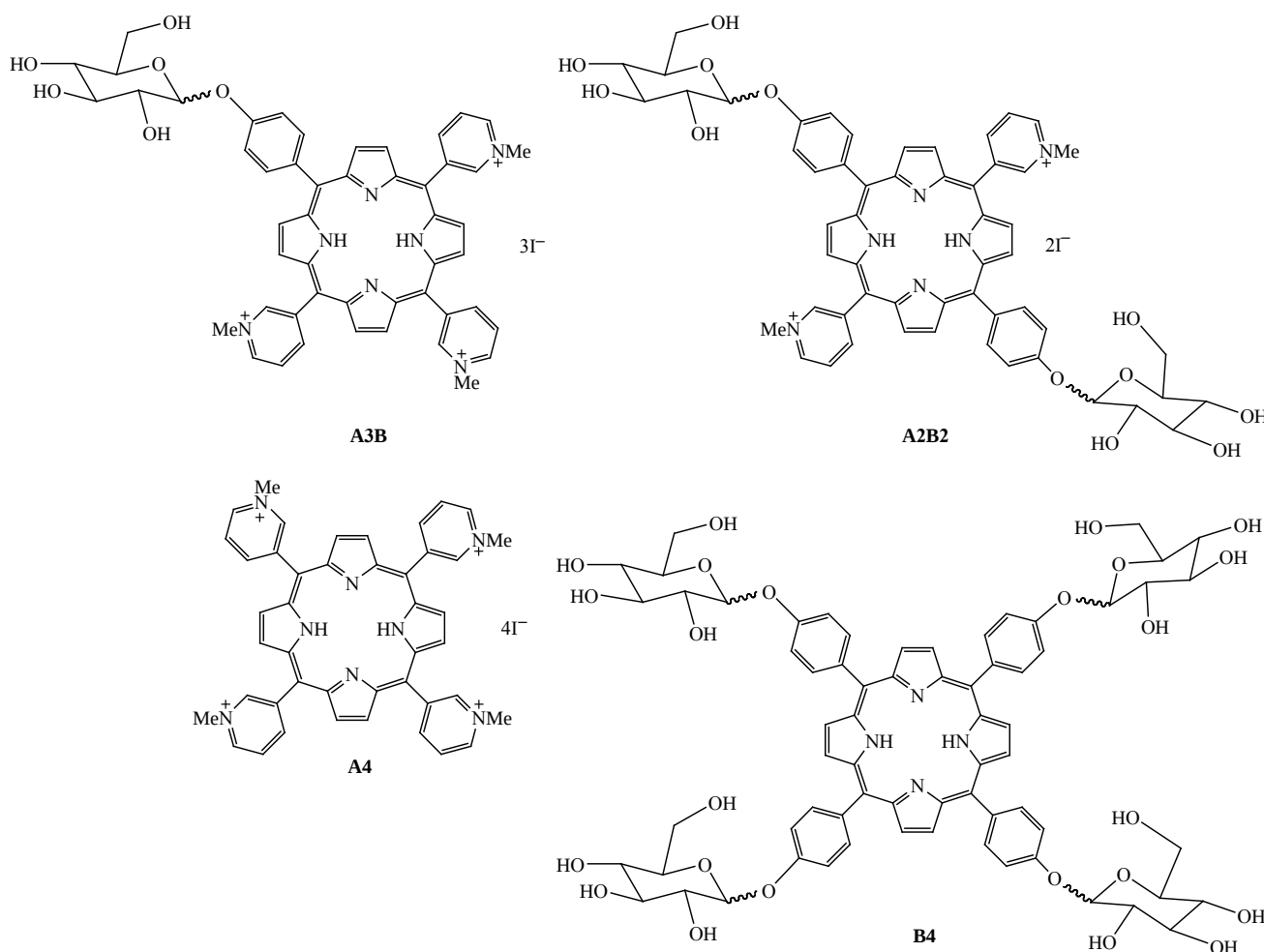
Ключевые слова: порфирины, гликозилированный фрагмент, кислотно-основные равновесия

DOI: 10.31857/S0044460X23040108, **EDN:** BNBCCQ

Гликозилированные порфирины представляют собой структуры, в которых присутствует ковалентно связанные углеводные фрагменты с порфириновым кольцом через различные спейсерные участки [1–4]. Эти соединения являются перспективными материалами для использования в фотодинамической терапии, так как способны действовать как фотосенсибилизаторы с повышенным эффектом удержания (туморотропностью) вещества в пораженных тканях [4]. Исследования их химических свойств от строения, в частности связи структура–реакционная способность, в зависимости от вводимых в порфириновое кольцо функциональных групп, позволяет осуществлять их структурную модификацию в направлении получения требуемых свойств. Так, введение полярных углеводных фрагментов позволяет повысить

растворимость, что благоприятствует быстрому удалению сенсибилизатора из организма после терапии, а гликозидные остатки могут участвовать в процессах межклеточного узнавания, повышая тем самым селективность накопления в раковых клетках [5, 6]. Являясь неотъемлемой частью биологических процессов, кислотно-основные взаимодействия биологических субстратов, способствуют активации буферных систем организма для предотвращения изменений pH (образуют первую линию защиты против изменений pH жидкости биосистемы). В результате жизнедеятельности в клетках постоянно образуются кислоты, которые диссоциируют с освобождением активных ионов H^+ , часть которых нейтрализуется буферными системами самих клеток, другая – буферными системами межклеточной жидкости и крови [7, 8].

Схема 1.



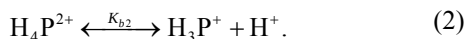
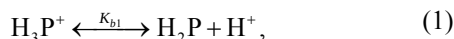
Изменение кислотно-основного баланса во внутренней среде в значительной мере определяет интенсивность окислительно-восстановительных процессов и приводит к кардинальному изменению свойств всей системы. Сдвиги pH приводят к существенным изменениям окислительно-восстановительных процессов, активности соединений, проницаемости биологических мембран. Изменение pH порфириновой системы зависит от природы различных биомолекул в качестве заместителей, в том числе гликоконъюгатов, которые наделяют целевые молекулы рядом уникальных фотофизических и биохимических свойств. В связи с изложенным, спектрофотометрическое исследование

основных свойств гликозилированных замещенных производных 5,10,15,20-тетрафенилпорфирина, анализ влияния гликозилированных фрагментов, как составных частей макромолекулы на протолитические равновесия при кислотно-основных взаимодействиях лиганда в основных средах и изменение реакционной способности порфириновых лигандов при обменных реакциях, является актуальной и востребованной задачей.

Структурные формулы исследуемых соединений представлены на схеме 1.

Порфирины, обладающие основными свойствами (N-основания), в кислых растворах образуют

одно- и двухзарядные ионы, находящиеся в равновесии друг с другом и с нейтральной формой, которое описывается уравнениями (1), (2) [9, 10].



Здесь H_2P , H_3P^+ , H_4P^{2+} – свободное основание, моно- и дважды протонированные формы порфиринов **A3B**, **A2B2**, **A4**, **B4** соответственно.

Основные свойства синтезированных порфиринов **A3B**, **A2B2**, **A4**, **B4** изучали в системе $\text{CH}_3\text{CN}-\text{HClO}_4$ (раствор 0.01 моль/л в ацетонитриле) при 298 К. Раствор 0.01 моль/л хлорной кислоты (6.42 моль/л, ЧДА) в ацетонитриле готовили на основе осушенного ацетонитрила (Aldrich, содержание воды 0.03%). В этих условиях HClO_4 , имеющая высокую константу диссоциации в ацетонитриле [11], находится в полностью диссоциированной форме, а процесс протонирования осуществляется за счет сольватированного протона.

Константы основной ионизации для исследованных соединений в системе $\text{CH}_3\text{CN}-\text{HClO}_4$ при 298 К вычисляли по уравнению (3) [3].

$$\text{p}K_b = \text{pH} + \lg \text{Ind}. \quad (3)$$

Здесь K_b – это K_{b1} , K_{b2} , $K_{b1,2}$ – константы протонирования по первой, второй или первой и второй ступеням, Ind – индикаторное отношение $[\text{H}_2\text{P}]/[\text{H}_3\text{P}^+]$ или $[\text{H}_3\text{P}^+]/[\text{H}_4\text{P}^{2+}]$, $[\text{H}_2\text{P}]/[\text{H}_4\text{P}^{2+}]$, pH – аналитические значения кислотности раствора, создаваемого титрантом, определенное с использованием полученных ранее данных спектропотенциометрического исследования pH -функции стеклянного электрода [10]. Погрешность определения констант составляла 3–5%. В качестве объекта сравнения использовали ранее исследованный 5,10,15,20-тетрафенилпорфирин.

Природа заместителя и его положение в макроцикле оказывают значительное влияние на электронооптические свойства и реакционную способность порфиринов [9]. Протонирование порфиринов **A3B**, **A2B2**, **A4**, **B4** в ацетонитриле

показало, что модификация порфиринового макроцикла изменяет кислотно-основные свойства этих соединений, а ассиметричная архитектура замещения исследуемых лигандов способствует спектральному выделению их заряженных форм (рис. S1–4, см. Дополнительные материалы). Было установлено, что в процессе спектрофотометрического титрования в системе $\text{CH}_3\text{CN}-\text{HClO}_4$ спектры поглощения порфиринов **A3B**, **A2B2**, **A4** (рис. S16, S26, S36, см. Дополнительные материалы) при изменении концентрации HClO_4 ($0-1.45 \times 10^{-6}$, $0-1.73 \times 10^{-6}$, $0-7.07 \times 10^{-6}$ моль/л соответственно) претерпевали незначительные изменения, которые, вероятно, можно отнести к связыванию иодид-ионов титрантом. Дальнейшее повышение концентрации титранта в системе $\text{HClO}_4-\text{CH}_3\text{CN}$ приводило к образованию в электронном спектре поглощения лигандов нескольких семейств спектральных кривых, каждому из которых соответствовали свои семейства изосбестических точек (рис. S1в, г, S2в, г, S3в, г, S4в, г, см. Дополнительные материалы), а кривые титрования имели две ярко выраженные ступени (рис. 1–4). Параметры электронных спектров поглощения для молекулярных и ионизированных форм порфиринов **A3B**, **A2B2**, **A4**, **B4** и значения констант протонирования в системе $\text{HClO}_4-\text{CH}_3\text{CN}$ (298 К) представлены в табл. 1. Литературные данные по квантово-химическим расчетам 5,10,15,20-тетрафенилпорфирина [13] показали, что введение *мезо*-фенильных групп, проявляющих слабые электроноакцепторные свойства, способствует смещению электронной плотности из макрокольца по сравнению с незамещенным лигандом, а фенильное замещение в порфине уменьшает эффективный отрицательный заряд на *мезо*-атомах углерода на $\approx 0.03 e$, эффективный заряд на атомах азота реакционного центра практически не изменяется. Вероятно, увеличение и уменьшение основности исследуемых лигандов (табл. 1) по сравнению с 5,10,15,20-тетрафенилпорфином ($\text{p}K$ 19.8 [9]), в основном, связано с суммарным донорно-акцепторным влиянием вводимых на периферию галактозильных и N-метилпиридин-3-ильных групп, с помощью которых происходит смещение электронной плотности по σ -связям макрокольца от заместителя на внутрициклические атомы азота порфириновой полости. Замещение на перифе-

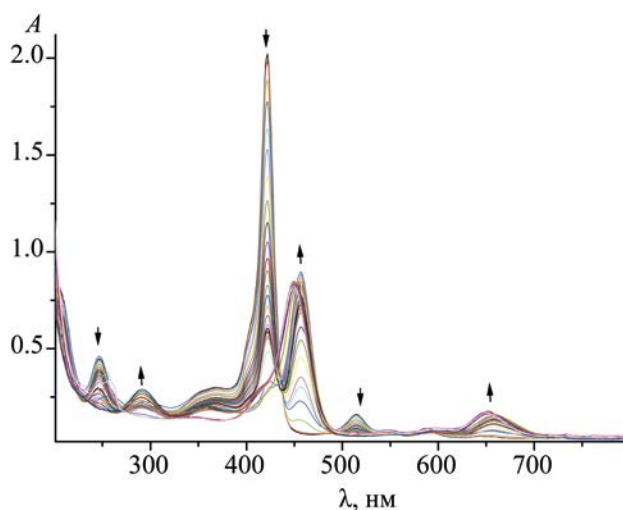


Рис. 1. Изменение ЭСП порфирина **A3B** в системе $\text{HClO}_4\text{--CH}_3\text{CN}$ (298 К). $[\text{A3B}] = 6.1 \times 10^{-6}$ моль/л, $[\text{HClO}_4] = 0\text{--}1.41 \times 10^{-3}$ моль/л.

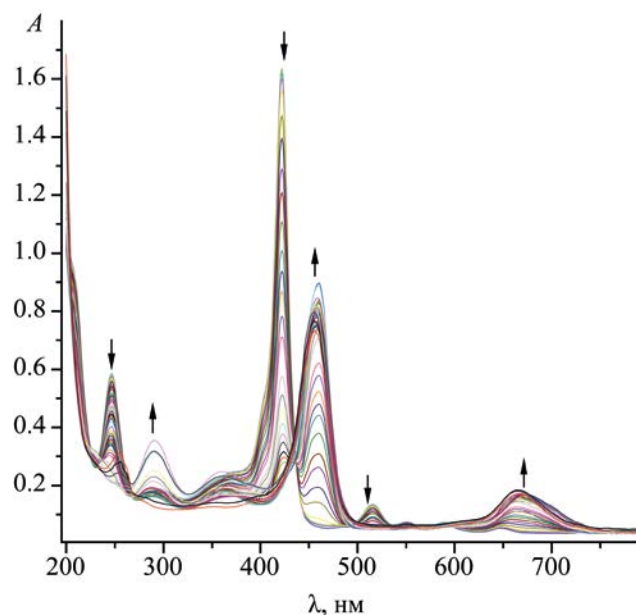


Рис. 2. Изменение ЭСП порфирина **A2B2** в системе $\text{HClO}_4\text{--CH}_3\text{CN}$ (298 К). $[\text{A2B2}] = 4.30 \times 10^{-6}$ моль/л, $[\text{HClO}_4] = 0\text{--}1.23 \times 10^{-3}$ моль/л.

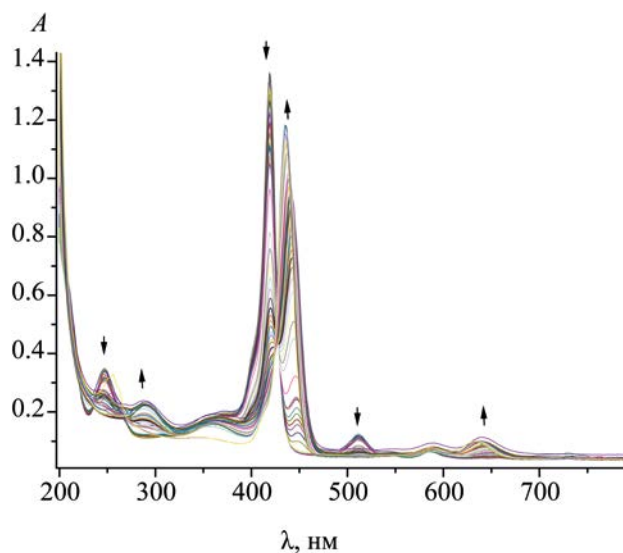


Рис. 3. Изменение ЭСП порфирина **A4** в системе $\text{HClO}_4\text{--CH}_3\text{CN}$ (298 К). $[\text{A4}] = 4.47 \times 10^{-6}$ моль/л, $[\text{HClO}_4] = 0\text{--}3.16 \times 10^{-2}$ моль/л.

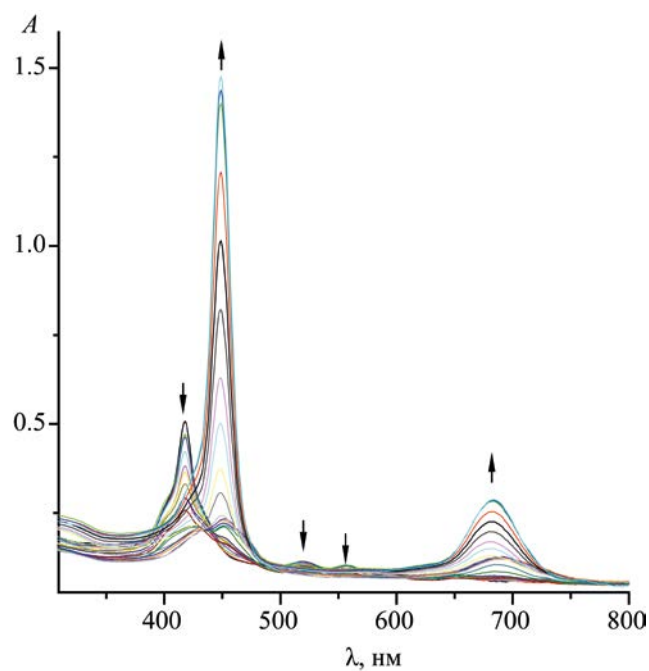


Рис. 4. Изменение ЭСП порфирина **B4** в системе $\text{HClO}_4\text{--CH}_3\text{CN}$ (298 К). $[\text{B4}] = 5.30 \times 10^{-6}$ моль/л, $[\text{HClO}_4] = 0\text{--}1.12 \times 10^{-2}$ моль/л.

рии молекулы изменяет свойства лиганда гораздо слабее, чем замещение в β -положение тетрафенилпорфина [14], однако анализ значений суммар-

ных констант основности для порфиринов **A3B**, **A2B2**, **A4**, **B4** в ацетонитриле показал существенное уменьшение основности соединений в ряду:

Таблица 1. Параметры электронных спектров поглощения для молекулярных и ионизированных форм порфиринов **A3B**, **A2B2**, **A4**, **B4** и значения констант протонирования в системе $\text{HClO}_4\text{--CH}_3\text{CN}$ (298 K)

Порфирин	λ , нм (lg ϵ)						pK_{b1}	pK_{b2}	$\sum pK_{b1,2}$
H_2P (A3B)	247 (4.86)	295 (4.52)	422 (5.52)	514 (3.42)	587 (4.10)	552 (4.05)	12.33	9.22	21.55
H_3P^+ (A3B)	245 (4.62)	290 (4.55)	364 (4.50)	424 пл (4.70)	456 (5.17)	661 (4.40)			
H_4P^{2+} (A3B)	256 (4.70)		449 (5.14)	649 (4.46)			12.79	10.99	23.78
H_2P (A2B2)	247 (5.13)	295 (4.64)	422 (5.58)	516 (4.50)	551 (4.25)	589 (4.22), 646 (4.14)			
H_3P^+ (A2B2)	246 (5.03)	287 (4.59)	365 (4.64)	423 (4.91)	460 (5.29)	664 (4.57)	7.47	5.82	13.29
H_4P^{2+} (A2B2)	256 (4.76)	291 (4.87)	361 (4.73)	456 (5.27)	—	665 (4.62)			
H_2P (A4)	246 (4.89)	—	419 (5.48)	510 (4.46)	585 (4.19)	—			
H_3P^+ (A4)	247 (4.86)	289 (4.39)	419 (5.46)	447 (4.35)	511 (4.43)	584 (4.15), 654 (3.99)			
H_4P^{2+} (A4)	256 (4.86)	290 (4.46)	435 (5.42)	—	585 (4.24)	640 (4.35)	13.60	11.30	24.91
H_2P (B4)	417 (4.98)	519 (4.33)	560 (4.25)	593 (4.18)	—	650 (4.14)			
H_3P^+ (B4)	450 (4.66)	—	564 (4.12)	626 пл (4.13)	—	691 (4.36)			
H_4P^{2+} (B4)	449 (5.45)	423 пл (4.78)	571 пл (4.27)	—	—	684 (4.76)			

A4 < **H2TPP** < **A3B** < **A2B2** < **B4**. Вероятно, галактозилные заместители способствуют увеличению электронной плотности по сигма-связям на внутрициклические атомы азота (+I-эффект), а положительно заряженные N-метилпиридин-3-ильные заместители оттягивают электронную плотность с внутрициклических атомов азота на себя (–I эффект). Введение четырех галактозилных заместителей повышает основность соединения более чем на 5 порядков, а введение N-метилпиридин-3-ильных заместителей уменьшает основность соединения более чем на 6.5 порядка по сравнению с незамещенным 5,10,15,20-тетрафенилпорфином. В итоге, сила оснований, в качестве которых рассматриваются исследуемые лиганды, зависит от преобладающего действия вида заместителей и их количества. Анализ значений констант протонирования для порфиринов **A3B**, **A2B2**, **A4**, **B4** в ацетонитриле (табл. 1) показал, что введение одной галактозилной группы увеличивает основность соединения по сравнению с H_2TPP на 1.28 порядка, а одной N-метилпиридин-3-ильной группы – на 1.63 порядка. Таким образом, изменение «молекулярной архитектуры» молекулы лиганда за счет

варьирования вида и количества заместителей позволяет получать порфирины с ярко выраженными кислотными и основными свойствами, что позволяет устанавливать взаимосвязи между составом, строением и свойствами синтезируемых веществ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

5-(4'-О-Галактозилфенил)-10,15,20-трис(N-метилпиридин-3-ил)порфин (**A3B**), 5,15-бис(4'-О-галактозилфенил)-10,20-бис(N-метилпиридин-3-ил)порфин (**A2B2**), 5,10,15,20-тетра(N-метилпиридин-3-ил)порфин (**A4**) и 5,10,15,20-тетра(4'-О-галактозил-фенил)порфин (**B4**) получали по методикам [15, 16].

Спектры ЯМР ^1H регистрировали на спектрометре Bruker. Масс-спектры (MALDI-TOF) снимали на времяпролетном масс-спектрометре Shimadzu Axima Confidence. Индивидуальность соединений контролировали методом ТСХ на пластинах Alufol и Silufol с толщиной слоя 0.5 мм (Merck). Электронные спектры поглощения записывали на спектрофотометре Cary-100 (Varian). Кислотно-основные свойства изучали по методике, представленной в работах [17, 18].

5-(4'-О-Галактозилфенил)-10,15,20-трис(Н-метилпиридин-3-ил)порфин (A3B). Выход 5.8%. Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м. д.: -2.95 с (2H), 3.51–3.84 м (12H), 4.69 с (12H), 7.53 д (2H, $^3J_{\text{HH}}$ 8.5 Гц), 8.08–8.24 м (2H), 8.57–8.72 м (6H), 8.95–9.45 м (11H), 9.61–9.65 м (3H), 9.93–10.11 м (3H).

5,15-Бис(4'-О-галактозилфенил)-10,20-бис(Н-метилпиридин-3-ил)порфин (A2B2). Выход 12.5%. Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м. д.: -2.99 с (2H), 3.17–4.01 м (22H), 4.69 с (12H), 7.51 д (4H, $^3J_{\text{HH}}$ 8.4 Гц), 8.14 д (4H, $^3J_{\text{HH}}$ 8.4 Гц), 8.60 т (2H, $^3J_{\text{HH}}$ 7.0 Гц), 8.91–9.20 м (8H), 9.38 т (2H, $^3J_{\text{HH}}$ 7.5 Гц), 9.52 д (2H, $^3J_{\text{HH}}$ 5.8 Гц), 10.02 д (2H, $^3J_{\text{HH}}$ 10.4 Гц).

5,10,15,20-Тетра(Н-метилпиридин-3-ил)-порфин (A4). Выход 26.0%. Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м. д.: -3.14 с (2H), 4.71 с (12H), 8.65 т (4H, $^3J_{\text{HH}}$ 6.8 Гц), 9.20–9.42 м (12H), 9.59 (4H, $^3J_{\text{HH}}$ 6.2 Гц), 10.04 с (4H).

5,10,15,20-Тетра(4'-О-галактозилфенил)-порфин (B4). Выход 63.6%. Спектр ЯМР ^1H (пиридин- d_5), δ , м. д.: -2.40 с (2H), 4.58–4.61 м (8H), 4.62–4.65 м (8H), 4.72–4.77 м (4H), 4.96–5.01 м (4H), 5.92 д (4H, $^3J_{\text{HH}}$ 8.0 Гц), 6.74 д (4H, $^3J_{\text{HH}}$ 4.0 Гц), 6.92 т (4H, $^3J_{\text{HH}}$ 6.0 Гц), 7.12 д (4H, $^3J_{\text{HH}}$ 6.0 Гц), 7.80 с (4H), 7.79 д (8H, $^3J_{\text{HH}}$ 8.0 Гц), 8.23 д (8H, $^3J_{\text{HH}}$ 8.0 Гц), 9.00 с (8H).

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Иванова Юлия Борисовна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2580-1328>

Пуховская Светлана Геннадьевна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8349-2239>

Любимцев Алексей Васильевич, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9983-216X>

Сырбу Сергей Александрович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1482-2809>

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена с привлечением оборудования Верхневолжского регионального центра физико-химических исследований.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Дополнительные материалы для этой статьи доступны по doi 10.31857/S0044460X23040108 для авторизованных пользователей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Maillard P., Guerin J.-L., Momenteau M. // J. Am. Chem. Soc. 1989. Vol. 111. P. 9125. doi 10.1021/ja00207a033
2. Maillard P., Guerin J.-L., Huel C., Momenteau M. // J. Org. Chem. 1993. Vol. 58. P. 2774. doi 10.1021/jo00062a020
3. Maillard P., Guerin J.-L., Momenteau M. // Tetrahedron Lett. 1991. Vol. 37. P. 4901. doi 10.1016/S0040-4039(00)93491-9
4. Driaf K., Granet R., Krausz P., Kaouadji M., Tomasson F., Chilia A., Spiro M., Biais J.-C. // Can. J. Chem. 1996. Vol. 74. P. 1550. doi 10.1139/v96-172
5. Миронов А.Ф., Исаева Г.М., Швец В.И., Евстигнеева Р.П., Степанов А.Н., Перов А.А., Куприянов С.Е. // Биоорг. хим. 1978. Т. 4. № 10. С. 1410.
6. Аксенова А.А., Себякин Ю.Л., Миронов А.Ф. // Биоорг. хим. 2000. Т. 26. № 2. С. 126.
7. Малышев В.Д. Интенсивная терапия острых водно-электролитных нарушений. М.: Медицина, 1985. С. 192.
8. Halestrap A.P., Doran E., Gillespie J.P., O'Toole A. // Biochem. Soc. Trans. 2000. Vol. 28. P. 170. doi 10.1042/bst0280170
9. Андрианов В.Г., Малкова О.В. // Макрогетероциклы. 2009. Т. 2. С. 130; Andrianov V.G., Malkova O.V. // Macroheterocycles. 2009. Vol. 2. P. 130. doi 10.6060/mhc2009.2.130
10. Шейнин В.Б., Иванова Ю.Б. // ЖФХ. 2007. Т. 81. № 8. С. 1419; Sheinin V.B., Ivanova Yu.B. // Russ. J. Phys. Chem. (A). 2007. Vol. 81. N 8. P. 1250. doi 10.1134/S0036024407080134
11. Kolthoff I.M., Chantooni M.K., Sadhana Ir. // Anal. Chem. 1967. Vol. 39. N 13. P. 1627. doi 10.1021/ac50156a039
12. Пуховская С.Г., Иванова Ю.Б., Нам Д.Т., Вахурин А.С. // ЖФХ. 2014. Т. 88. С. 1487; Pukhovskaya S.G., Ivanova Yu.B., Nam D.T., Vashurin A.S. // Russ. J. Phys. Chem. 2014. Vol. 88. P. 1670. doi 10.7868/S004445371410032X
13. Slota R., Broda M. A., Dyrda G., Ejsmont K., Mele G. // Molecules. 2011. Vol. 16. N 12. P. 9957. doi 10.3390/molecules16129957
14. Пуховская С.Г., Иванова Ю.Б., Чижова Н.В., Сырбу С.А. // ЖОХ. 2021. Т. 91. № 6. С. 935; Pukhovskaya S.G., Ivanova Yu.B., Chizhova N.V.,

- Syrbu S.A. // Russ. J. Gen. Chem. 2021. Vol. 91. N 6. P. 1050. doi 10.1134/S1070363221060104
15. Dalila Oulmi D., Maillard P., Guerquin-Kern J.-L., Huel C., Momenteau M. // J. Org. Chem. 1995. Vol. 60. N 6. P. 1554. doi 10.1021/jo00111a013
16. Любимцев А.В., Семейкин А.С., Жеглова Н., Шейнин В.Б., Куликова О.М., Сырбу С.А. // Макрогетероциклы. 2018. Т. 11. С. 103; Lyubimtsev A.V., Semeikin A.S., Zheglava N., Sheinin V.B., Kulikova O.M., Syrbu S.A. // Macroheterocycles. 2018. Vol. 11. P. 103. doi 10.6060/mhc1711511
17. Иванова Ю.Б., Чуракина Ю.И., Мамардашвили Н.Ж. // ЖОХ. 2008. Т. 78. № 4. С. 691; Ivanova Yu.B., Churakhina Yu.I., Mamardashvili N.Zh. // Russ. J. Gen. Chem. 2008. Vol. 78. N 4. P. 673. doi 10.1134/S1070363208040269
18. Иванова Ю.Б., Шейнин В.Б., Мамардашвили Н.Ж. // ЖОХ. 2007. Т. 77. № 8. С. 1380; Ivanova Yu.B., Sheinin V.B., Mamardashvili N.Zh. // Russ. J. Gen. Chem. 2007. Vol. 77. N 8. P. 1458. doi 10.1134/S1070363207080270

Spectrophotometric Study of Basic Properties of Glycosylated Tetraphenylporphin Derivatives

Yu. B. Ivanova^{a,*}, S. G. Pukhovskaya^b, A. V. Lyubimtsev^b, and S. A. Syrbu^{a,b}

^a G.A. Krestov Institute of Chemistry of Solutions, Russian Academy of Sciences, Ivanovo, 153045 Russia

^b Ivanovo State University of Chemical Technology, Ivanovo, 153000 Russia

*e-mail: jjiv@yandex.ru

Received February 1, 2023; revised February 26, 2023; accepted February 27, 2023

The paper presents the results of spectrophotometric study of the basic properties of glycosylated substituted derivatives of 5,10,15,20-tetraphenylporphyrin, namely 5-(4'-O-galactosylphenyl)-10,15,20-tris(*N*-methylpyridin-3-yl)porphine, 5,15-bis(4'-O-galactosylphenyl)-10,20-bis(*N*-methylpyridin-3-yl)porphine, 5,10,15,20-tetra(*N*-methylpyridin-3-yl)porphin, 5,10,15,20-tetra(4-O-galactosylphenyl)porphin. The basic properties of the studied ligands in acetonitrile at 298 K were studied by spectrophotometric method. The effect of glycosylated fragments, as constituents of a macromolecule, on protolytic equilibria during acid-base interactions of the ligand in basic media and the change in the reactivity of porphyrin ligands depending on the nature of the peripheral substituent was analyzed.

Keywords: porphyrins, glycosylated fragment, acid-base equilibria

ПОЛУЧЕНИЕ, ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ РАСТВОРОВ ПИРИДИНИЕВЫХ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ С ТЕТРАХЛОРФЕРАТ-АНИОНОМ

© 2023 г. О. Е. Журавлев^{1,*}, А. Д. Кафтанов¹, Г. С. Юлмасов¹

¹ Тверской государственный университет, Садовый пер. 35, Тверь, 170002 Россия

*e-mail: pifchem@mail.ru

Поступило в редакцию 19 февраля 2023 г.

После доработки 4 апреля 2023 г.

Принято к печати 5 апреля 2023 г.

Изучена термическая стабильность тетрахлорферратов(III) N-алкилпиридиния общей формулы $[C_5H_5NR]FeCl_4$, где $R = C_4H_9$, $(CH_2)_3CN$, $CH_2C_6H_5$, C_8H_{17} , $C_{10}H_{21}$, на воздухе в интервале 25–600°C, а также термическая стабильность хлоридов N-алкилпиридиния. Исследована эквивалентная электропроводность тетрахлорферратов(III) N-алкилпиридиния в растворе ацетонитрила при 25°C. На основе кондуктометрических данных методом Ли–Уитона рассчитаны константы ионной ассоциации K_a , предельная молярная электрическая проводимость (λ_0) и стандартная энергия Гиббса ассоциации (ΔG°) в растворах ацетонитрила.

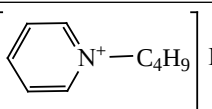
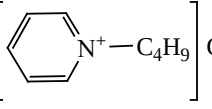
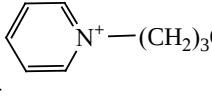
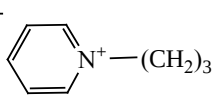
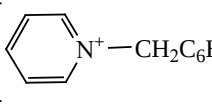
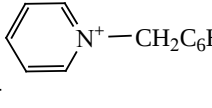
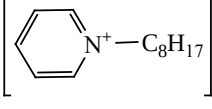
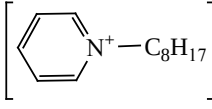
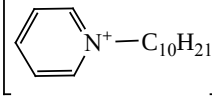
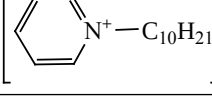
Ключевые слова: ионные жидкости, термическая стабильность, электропроводность, ассоциация, ацетонитрил

DOI: 10.31857/S0044460X2304011X, **EDN:** AUSRWJ

Ионные жидкости представляют собой интересный класс немолекулярных растворителей, состоящих из органических катионов и органических или неорганических анионов [1, 2]. Ионные жидкости обладают низкими температурами плавления и множеством физико-химических свойств, включая варьируемую вязкость, низкое давление пара при нормальных условиях, электропроводность и высокую термическую стабильность. Более того, свойства ионных жидкостей могут быть изменены путем подбора катиона и аниона в составе ионных жидкостей [3]. Эта особенность структурной модификации делает ионные жидкости привлекательными объектами для широкого спектра применения в различных областях науки и техники. Подклассом ионных жидкостей, содержащих парамагнитный фрагмент в структуре

катиона или аниона, являются магнитные ионные жидкости [4–6]. Эти соединения обладают многими свойствами, характерными для традиционных ионных жидкостей, с дополнительной характеристикой – откликом на внешнее магнитное поле. Магнитная восприимчивость таких ионных жидкостей часто используется в жидкостной экстракции [7–9] и в магнитных датчиках [10]. Магнитные ионные жидкости успешно применяются для измерения плотности с помощью магнитной левитации [11], в катализе [12, 13], для получения магнитных жидкостей [14], в качестве растворителя для целлюлозы [15]. Магнитные ионные жидкости также привлекли внимание благодаря своей низкой летучести и термостабильности, что делает их экологически безопасными и подходящими для применения при высоких температурах, напри-

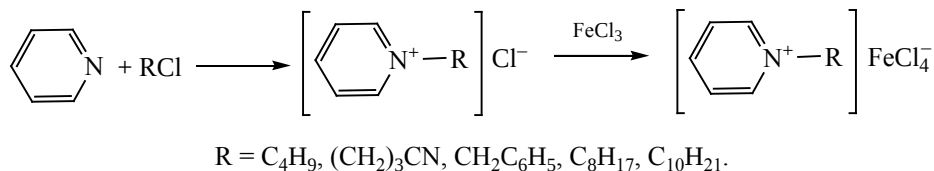
Таблица 1. Выход и физико-химические свойства хлоридов и тетрахлорферратов N-алкилпиридиния **1–10**

№	Структура	M, г/моль	Выход, %	Содержание воды, мас. %	Элементный анализ, найденно/вычислено, %			ν , см ⁻¹
					C	H	N	
1	 FeCl_4^-	333.7	94	0.19	32.6/32.4	3.1/4.2	4.0/4.2	3241, 3145, 3089 (C–H _{Ar}), 2956, 2842 (C–H _{Alk}), 1640, 1510, 1491 (C–C _{Ar}), 743, 690 [δ (C–H _{Alk})]
2	 Cl^-	171.5	61	0.17	62.9/63.0	8.4/8.2	8.1/8.2	3052 (C–H _{Ar}), 2962, 2936 (C–H _{Alk}), 1633, 1487 (C–C _{Ar}), 1442, 1372 [δ (C–H _{Alk})]
3	 FeCl_4^-	344.7	88	0.18	31.6/31.4	3.3/3.2	8.2/8.1	3247, 3133, 3079 (C–H _{Ar}), 2955, 2848 (C–H _{Alk}), 2252 (C≡N), 1631, 1512, 1480 (C–C _{Ar}), 751, 688 [δ (C–H _{Alk})]
4	 Cl^-	182.5	66	0.16	59.0/59.2	6.2/6.0	15.2/15.3	3057 (C–H _{Ar}), 2943 (C–H _{Alk}), 2249 (C≡N), 1629, 1489 (C–C _{Ar}), 1438 [δ (C–H _{Alk})]
5	 FeCl_4^-	367.8	83	0.15	39.0/39.2	3.4/3.2	3.6/3.8	3059 (C–H _{Ar}), 2979 (C–H _{Alk}), 1631, 1486 (C–C _{Ar}), 1444 [δ (C–H _{Alk})]
6	 Cl^-	205.6	77	0.13	70.0/70.1	6.0/5.8	6.7/6.8	3049 (C–H _{Ar}), 2968 (C–H _{Alk}), 1631, 1448 (C–C _{Ar}), 1446 [δ (C–H _{Alk})]
7	 FeCl_4^-	389.8	86	0.19	40.0/40.1	5.9/5.6	3.4/3.6	3066 (C–H _{Ar}), 2928, 2856 (C–H _{Alk}), 1634, 1485 (C–C _{Ar}), 1455, 1377 [δ (C–H _{Alk})]
8	 Cl^-	227.6	51	0.18	68.5/68.6	9.9/9.7	6.0/6.2	3051 (C–H _{Ar}), 2927, 2856 (C–H _{Alk}), 1633, 1478 (C–C _{Ar}), 1456, 1378 [δ (C–H _{Alk})]
9	 FeCl_4^-	417.8	92	0.14	43.0/43.1	6.4/6.2	3.3/3.4	3055 (C–H _{Ar}), 2978, 2843 (C–H _{Alk}), 1648, 1515, 1458 (C–C _{Ar}), 765, 680 [δ (C–H _{Alk})]
10	 $\text{Cl}^- \cdot \text{H}_2\text{O}$	273.6	–	6.72	Коммерческий продукт марки ХЧ. Перекристаллизован из ацетона			

мер, в качестве растворителей для органического синтеза [16, 17] и экстракции опасных химических веществ [7]. Было показано, что как катионы, так

и анионы в составе ионных жидкостей вносят значительный вклад в их термическую стабильность. Например, установлено, что магнитные ионные

Схема 1.



жидкости на основе солей аммония обладают значительно более низкой термической стабильностью, чем магнитные ионные жидкости на основе 1,3-диалкилимидазолия [18].

Одним из факторов, ограничивающим крупномасштабное применение ионных жидкостей, является их высокая вязкость, что приводит к низкой подвижности ионов и, как следствие, понижению электропроводности. Добавление органического растворителя, такого как дихлорметан [19], γ -бутиролактон [20], пропиленкарбонат [21] или ацетонитрил [22], позволяет увеличить подвижность ионов и перенос заряда в ионных жидкостях. Изучение электропроводности таких систем, а также ион-ионных и ион-дипольных взаимодействий в смесях ионных жидкостей с органическими растворителями необходимо для достижения заданных свойств ионных жидкостей.

Целью настоящей работы является изучение термической стабильности и электропроводности

растворов N-алкилпиридиниевых магнитных ионных жидкостей с тетрахлорферрат(III)-анионом. Исследованные соединения **1–10** были получены методом, описанным ранее (схема 1) [23]. Физико-химические свойства хлоридов и тетрахлорферратов N-алкилпиридиния **1–10** представлены в табл. 1.

Спектры поглощения в видимой области (рис. 1) указывают на наличие в составе всех магнитных ионных жидкостей **1–10** аниона FeCl₄[−]. Спектры тетрахлорферратов **1–10** имеют три характеристические полосы поглощения для аниона FeCl₄[−] при 534, 619, 688 нм, что согласуется с литературными данными [5]. Данные полосы поглощения отсутствуют у хлорида железа(III).

Учитывая различную структуру алкильного заместителя при атоме азота в катионе N-алкилпиридиния, можно предположить, что они будут обладать различной термической стабильностью. Термодеструкция тетрахлорферратов N-алкилпи-

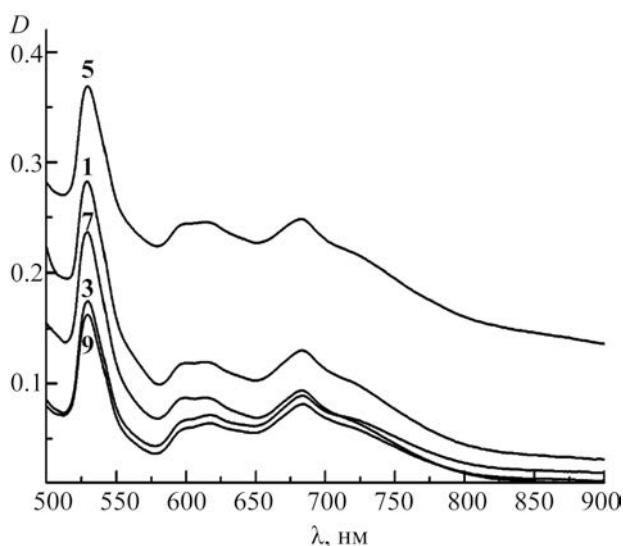


Рис. 1. Спектры поглощения в видимой области тетрахлорферратов N-алкилпиридиния **1, 3, 5, 7, 9**.

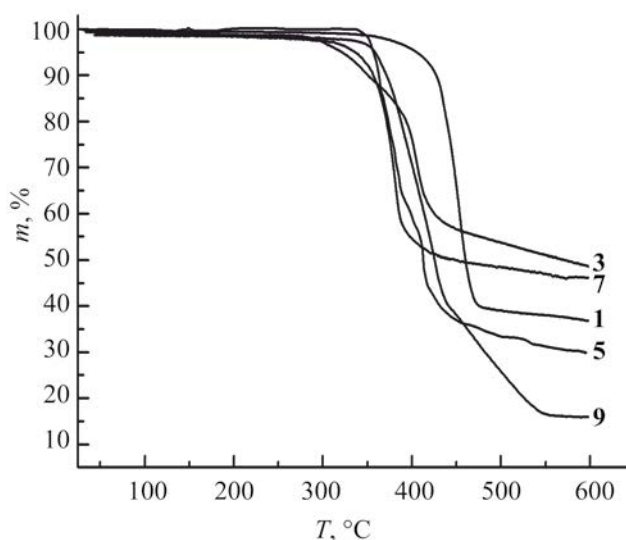


Рис. 2. Термическая стабильность тетрахлорферратов N-алкилпиридиния **1, 3, 5, 7, 9**.

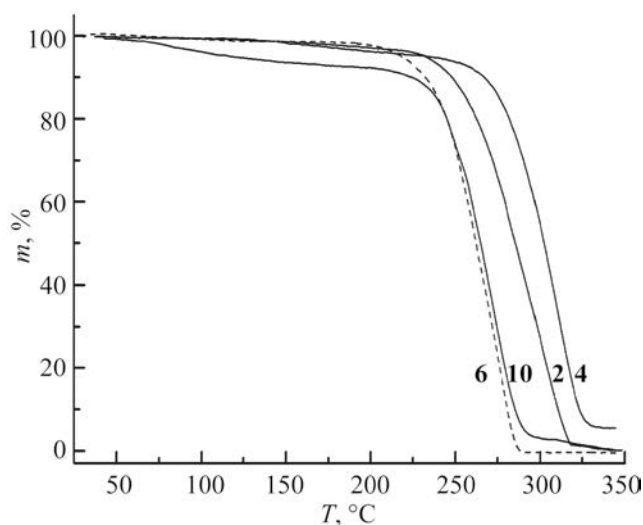


Рис. 3. Термическая стабильность хлоридов N-алкилпиридиния 2, 4, 6, 10.

ридиния представляет собой стадийный процесс, на что указывают перегибы на кривых потери массы (рис. 2). Температуры разложения для исследуемых соединений определяли графически путем нахождения точки пересечения касательных к базовой линии и прямолинейному участку кривой потери массы. В общем случае все исследованные тетрахлорферраты N-алкилпиридиния стабильны до 300°C и постепенно разлагаются в интервале 300–600°C. При этом во всех случаях наблюдали

образование неразложившегося остатка, состав и структура которого была проанализирована нами ранее [24]. Среди тетрахлорферратов N-алкилпиридиния наибольшей термической стабильностью обладает соединение с бутильной группой, для которого наблюдается только 5% потери массы при 400°C (табл. 2). Температуры разложения для остальных изученных тетрахлорферратов лежат в интервале от 310 до 365°C.

Для установления влияния тетрахлорферрат-аниона на термическую стабильность исследованных соединений нами была изучена термическая стабильность хлоридов N-алкилпиридиния (рис. 3). Хлориды N-алкилпиридиния, как и тетрахлорферраты, обладают высокой ионностью, давление их насыщенного пара близко к нулю, поэтому потеря массы обуславливается их термической деструкцией. В отличие от тетрахлорферратов хлориды разлагаются в одну стадию с большей скоростью в интервале 250–330°C с практически полной потерей массы. Для N-децилпиридинийхлорида 10 наблюдается потеря массы при 100°C, что обусловлено, по-видимому, отщеплением кристаллизационной воды.

Температуры разложения ионных жидкостей зависят, в первую очередь, от координирующей способности аниона, причем термическая стабильность значительно ниже для высоко координирующих анионов, таких как галогены [25]. Можно

Таблица 2. Термическая стабильность тетрахлорферратов и хлоридов N-алкилпиридиния 1–10

№	R	Анион	$T_{\text{разл}}$, °C ^a	T_{50} , °C ^b	Потеря массы, %					Остаток, %
					100	200	300	400	500	
1	C ₄ H ₉	FeCl ₄ ⁻	425	460	0	0	0	5	60	36
2		Cl ⁻	258	284	0	2	71	–	–	0
3	(CH ₂) ₃ CN	FeCl ₄ ⁻	310	557	0	0	3	24	47	48
4		Cl ⁻	273	303	0	4	45	–	–	6
5	CH ₂ C ₆ H ₅	FeCl ₄ ⁻	355	413	0	0	0	41	66	29
6		Cl ⁻	234	262	0	2	98	–	–	0
7	C ₈ H ₁₇	FeCl ₄ ⁻	357	440	0	0	2	46	52	46
8		Cl ⁻	238	263	0	0	98	–	–	0
9	C ₁₀ H ₂₁	FeCl ₄ ⁻	365	425	0	0	3	30	74	16
10		Cl ⁻	240	263	3	8	97	–	–	0

^a $T_{\text{разл}}$ – температура начала термического разложения.

^b T_{50} – температура, соответствующая 50%-ной потере массы.

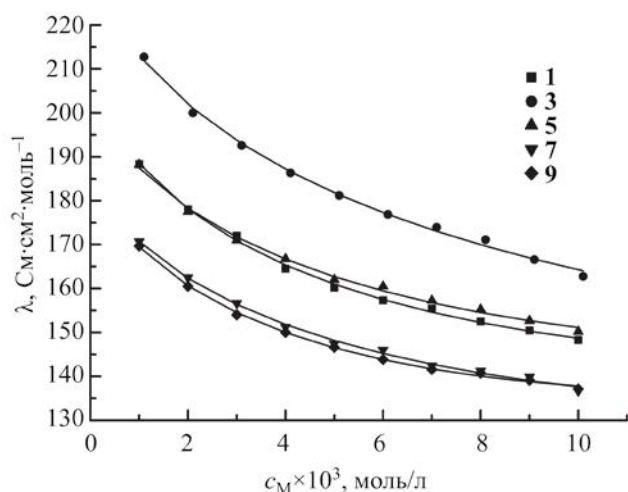


Рис. 4. Зависимости эквивалентной электропроводности растворов тетрахлорферратов N-алкилпиридиния **1**, **3**, **5**, **7**, **9** от концентрации в ацетонитриле при 25°C. Линиями обозначена теоретическая электропроводность, рассчитанная по формуле (4), точками – экспериментальные данные.

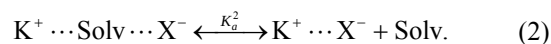
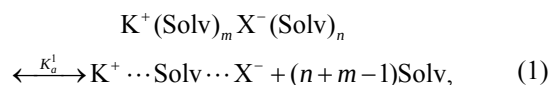
предположить, что термический распад как тетрахлорферратов, так и хлоридов N-алкилпиридиния, протекает по механизму внутримолекулярного β -элиминирования, включающему образование 5-центрового переходного состояния с непосредственным участием аниона [26]. Чем больше размер аниона, тем труднее ему участвовать в образовании переходного состояния и тем выше энергия переходного состояния. В результате процесс внутримолекулярного β -элиминирования при термическом разложении тетрахлорферратов затруднен, и тем самым наблюдается их повышенная термическая стабильность по сравнению с хлоридами N-алкилпиридиния (табл. 2). Исходя из полученных данных, видно, что природа катиона оказывает незначительное влияние на термическую стабильность как хлоридов, так и тетрахлорферратов N-алкилпиридиния. Однако стоит отметить, что при увеличении длины алкильного заместителя в катионе (от бутиронитрил- к децил-заместителю), наблюдается повышение температур разложения для тетрахлорферратов N-алкилпиридиния с 310 до 365°C. Для хлоридов такой зависимости не наблюдается.

Одним из важнейших вопросов химии ионных жидкостей является их состояние в растворах.

Ионные жидкости могут полностью или частично диссоциировать в растворах, т. е. существовать в растворах как в виде ионов, так и в виде недиссоциированных молекул. Отправной точкой для изучения процессов ассоциации в растворах является изучение концентрационной зависимости эквивалентной электропроводности. В качестве растворителя в данной работе был выбран ацетонитрил из-за его высокой электрохимической стабильности, низкой плотности и вязкости. На основе кондуктометрических измерений были построены зависимости эквивалентной электропроводности от концентрации для тетрахлорферратов N-алкилпиридиния (рис. 4).

Эквивалентная электропроводность разбавленных растворов тетрахлорферратов N-алкилпиридиния при увеличении концентрации снижается (рис. 4). Значения эквивалентной электропроводности для изученных соединений лежат в интервале 135–215 См·см²·моль⁻¹. Наибольшей электропроводностью из изученных тетрахлорферратов в исследуемом диапазоне концентраций обладает тетрахлорферрат N-бутиронитрилпиридиния **3**. Растворы тетрахлорферратов N-октил- и N-децилпиридиния обладают наименьшей электропроводностью с очень близкими значениями, также как и электропроводность растворов тетрахлорферратов N-бутил- и N-бензилпиридиния.

В случае ионной ассоциации при взаимодействии ионов возможно образование новых заряженных частиц, которые вносят свой вклад в перенос заряда в растворе. В упрощенном виде процесс ассоциации ионной жидкости в растворе может быть выражен следующими равновесиями (1), (2):



Пары обоих типов будут существовать в растворе одновременно и, поскольку оба типа не являются проводниками, их нельзя различить методами кондуктометрии. Уравнение для суммарной константы ассоциации в растворе ацетонитрила будет иметь следующий вид (3):

$$K_a = \frac{[K^+ \cdots X^-] + [K^+ \cdots \text{Solv} \cdots X^-]}{[K^+ (\text{Solv})_m][X^- (\text{Solv})_n]} = K_a^1 + K_a^1 K_a^2. \quad (3)$$

Следовательно, величина K_a будет зависеть от устойчивости обоих ассоциатов $K^+ \cdots X^-$ и $K^+ \cdots \text{Solv} \cdots X^-$.

Для обработки полученных концентрационных зависимостей эквивалентной электропроводности могут быть использованы различные уравнения (Питтса, Фуосса, Онзагера, Квинта, Вилларда и др.) [27]. Выбор конкретного теоретического уравнения для обработки кондуктометрических данных достаточно субъективный, поскольку большинство этих уравнений дают очень близкие значения рассчитанных параметров. Одним из таких уравнений, достаточно хорошо описывающих зависимость эквивалентной электропроводности от концентрации, является уравнение Ли–Уитона [28] в редакции Петтибриджа [29], которое было использовано нами, а также авторами работы [30] для расчета констант ионной ассоциации (K_a) и предельной молярной электрической проводимости (λ_0) по экспериментальным кондуктометрическим данным:

$$\lambda = \alpha \left\{ \lambda_0 \left[1 + C_1 \beta k' + C_2 (\beta k')^2 + C_3 (\beta k')^3 \right] - \frac{\rho k'}{1+t} \left[1 + C_4 \beta k' + C_5 (\beta k')^2 + \frac{t}{12} \right] \right\}. \quad (4)$$

Здесь λ – молярная электропроводность электролита, $\text{См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$; λ_0 – предельная молярная электропроводность, $\text{См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$; α – степень диссоциации электролита; $\beta = 2q$, q – критическое расстояние Бьеррума (5), м.

$$q = \frac{[z_+ z_-] e^2}{8\pi \epsilon \epsilon_0 kT}, \quad (5)$$

где ϵ – относительная диэлектрическая проницаемость среды; ϵ_0 – электрическая постоянная; k – постоянная Больцмана; T – абсолютная температура, К.

Значение параметра Дебая для I – I -электролита определяется выражением (6) [29].

$$k' = 50.2901284 \times 10^8 \sqrt{\frac{\alpha c}{\epsilon T}}, \quad (6)$$

где c – молярная концентрация раствора электролита, моль/л.

$$\rho = \frac{Fe}{3\pi\eta_0}. \quad (7)$$

Здесь F – число Фарадея, Кл/моль; e – заряд электрона, Кл; η_0 – вязкость растворителя, Па с.

$C_n = f(k', r)$ – коэффициенты, выраженные нелинейными зависимостями [31].

$$t = k' r, \quad (8)$$

где r – параметр наибольшего сближения ионов, м.

Обработку кондуктометрических данных для нахождения искомых параметров (K_a и λ_0) проводили путем минимизации функции $\sigma(\lambda)$ [27]:

$$\sigma(\lambda) = \frac{\sum_{i=1}^n (\lambda_i^{\text{теор}} - \lambda_i^{\text{эксп}})^2}{(x-y-1)}, \quad (9)$$

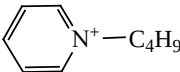
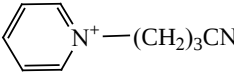
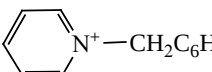
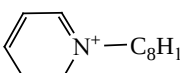
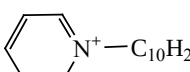
где x – число экспериментальных точек; y – число неизвестных параметров.

Стандартную энергию Гиббса ассоциации рассчитывали по формуле (10). Результаты расчетов представлены в табл. 3.

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_a. \quad (10)$$

При увеличении длины алкильного заместителя в катионе наблюдается снижение предельной молярной электропроводности (табл. 2). Увеличение размера катиона приводит к снижению его подвижности в растворе и, тем самым, снижается его предельная молярная электропроводность. Наибольшей предельной электропроводностью обладает *N*-бутиронитрилпиридинийтетрахлорфerrat. Значения предельной электропроводности

Таблица 3. Предельные эквивалентные электропроводности (λ_0), константы ионной ассоциации (K_a), стандартные энергии Гиббса ассоциации (ΔG°) тетрахлорферратов N-алкилпиридиния при 25°C

№	Структура катиона	λ_0 , См·см ² ·моль ⁻¹	K_a , л/моль	$-\Delta G^\circ$, кДж/моль
1		210±1	64±4	10.32±0.06
3		235±2	62±2	10.22±0.03
5		207±2	51±5	9.76±0.10
7		189±1	50±4	9.72±0.08
9		188±1	58±3	10.06±0.05

для тетрахлорферратов N-октил- и N-децилпиридиния имеют очень близкие значения и совпадают в пределах погрешности, также как и значения электропроводности для тетрахлорферратов N-бутил- и N-бензилпиридиния. Для изученных ионных жидкостей не наблюдается четкой зависимости между длиной алкильной цепи в катионе и константами ионной ассоциации. Анализируя данные по константам ионной ассоциации и стандартным энергиям Гиббса ассоциации, можно заключить, что наиболее ассоциированными в растворе ацетонитрила являются тетрахлорферраты **1** и **3**. Это может быть обусловлено меньшими размерами катионов, входящими в состав данных тетрахлорферратов по сравнению с другими изученными соединениями, что сказывается на способности их сближения в растворе с тетрахлорферрат-анионами и образования ионных ассоциатов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры записаны на спектрометре ALPHA в тонкой пленке между стеклами КВг для жидких соединений и в таблетках КВг – для твердых. Спектры поглощения в видимой области записаны на спектрофотометре СФ-56 в растворе ацетонитрила. Длина оптического пути – 1 см. Данные дифференциальной термогравиметрии получены на приборе Netzsch STA 449 F3 (температурный интервал 25–600°C, скорость нагрева – 5 град/мин

в токе воздуха, скорость подачи воздуха – 20 мл/мин, точность измерения температуры ±0.1°C). Элементный анализ проводили на автоматическом приборе Hewlett-Packard 185, C,H,N-Analyser. Электропроводность растворов ионных жидкостей измерена на кондуктометре Seven Go Pro Mettler Toledo при термостатировании 25±0.1°C в ацетонитриле. Относительная погрешность измерения электропроводности составляла не более 3%. Ацетонитрил марки ЧДА предварительно сушили путем кипячения и последующей перегонки над P₄O₁₀. Чистоту ацетонитрила контролировали по значению удельной электропроводности [κ_{25} (1–3)×10⁻⁸ См·см⁻¹]. Отсутствие галогенид-ионов, которые чаще всего являются примесями в ионных жидкостях, контролировали по отрицательной пробе Бейльштейна. Все ионные жидкости сушили в вакууме при 60°C до постоянной массы. Содержание примеси воды определяли методом амперометрического титрования по Фишеру. Для каждой ионной жидкости готовили серию растворов в концентрационном интервале 10⁻²–10⁻³ моль/л. Измерение электропроводности каждого раствора проводили 5 раз и находили среднее значение. Удельную электропроводность пересчитывали в эквивалентную по формуле (11).

$$\lambda = \frac{\chi \times 1000}{c_M}, \quad (11)$$

где λ – эквивалентная электропроводность, $\text{См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$; χ – удельная электропроводность, $\text{См}/\text{см}$; c_M – молярная концентрация раствора, $\text{моль}/\text{л}$.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Журавлев Олег Евгеньевич, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6187-4287>

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Seddon K.R. // J. Chem. Technol. Biotechnol. 1997. Vol. 68. P. 351. doi 10.1002/(SICI)1097-4660(199704)68:4<351::AID-JCTB613>3.0.CO;2-4
2. Hallett J.P., Welton T. // Chem. Rev. 2011. Vol. 111. N 5. P. 3508. doi 10.1021/cr1003248
3. Carmichael A.J., Seddon K.R. // J. Phys. Org. Chem. 2000. Vol. 13. P. 591. doi 10.1002/1099-1395(200010)13:10<591::AID-POC305>3.0.CO;2-2
4. Clark K.D., Nacham O., Purslow J.A., Pierson S.A., Anderson J.L. // Anal. Chim. Acta. 2016. Vol. 934. P. 9. doi 10.1016/j.aca.2016.06.011
5. Hayashi S., Hamaguchi H. // Chem. Lett. 2004. Vol. 33. N 12. P. 1590. doi 10.1246/cl.2004.1590
6. Yoshida Y., Saito G. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2010. Vol. 12. P. 1675. doi 10.1039/B920046K
7. Deng N., Li M., Zhao L., Lu C., de Rooy S.L., Warner I.M. // J. Hazard. Mater. 2011. Vol. 192. P. 1350. doi 10.1016/j.jhazmat.2011.06.053
8. Ko N.H., Lee J.S., Huh E.S., Lee H., Jung K.D., Kim H.S., Cheong M. // Energy Fuels. 2008. Vol. 22. P. 1687. doi 10.1021/ef7007369
9. Wang J., Yao H., Nie Y., Bai L., Zhang X., Li J. // Ind. Eng. Chem. Res. 2012. Vol. 51. P. 3776.
10. Zhang S., Zhang Y., Wang Y., Liu S., Deng Y. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2012. Vol. 14. P. 5132. doi 10.1039/C2CP23675C
11. Bwambok D.K., Thuo M.M., Atkinson M.B.J., Mirica K.A., Shapiro N.D., Whitesides G.M. // Anal. Chem. 2013. Vol. 85. P. 8442. doi 10.1021/ac401899u
12. Bica K., Gaertner P. // Eur. J. Org. Chem. 2008. Vol. 2008. N 20. P. 3453. doi 10.1002/ejoc.200800323
13. Valkenberg M.H., de Castro C., Holderich W.F. // Appl. Catal. (A). 2001. Vol. 215. P. 185. doi 10.1016/S0926-860X(01)00531-2
14. Hayashi S., Saha S., Hamaguchi H. // IEEE Trans. Magn. 2006. Vol. 42. P. 12. doi 10.1109/TMAG.2005.854875
15. Muraoka J., Kamiya N., Ito Y. // J. Mol. Liq. 2013. Vol. 182. P. 76. doi 10.1016/j.molliq.2013.03.012
16. Tang Y., Hu X., Guan P., Lin X., Li X. // J. Phys. Org. Chem. 2014. Vol. 27. P. 498. doi 10.1002/poc.3291
17. Zakrzewska M.E., Paninho A.B., Molho M.F., Nunes A.V.M., Afonso C.A.M., Rosatella A.A., Lopes J.M., Najdanovic-Visak V. // J. Chem. Thermodyn. 2013. Vol. 63. P. 123. doi 10.1016/j.jct.2013.03.014
18. Nacham O., Clark K.D., Yu H., Anderson J.L. // Chem. Mater. 2015. Vol. 27. P. 923. doi 10.1021/cm504202v
19. Borun A., Bald A. // Ionics. 2016. Vol. 22. P. 859. doi 10.1007/s11581-015-1613-x
20. Papovic S., Gadz S., Bester-rogac M., Vranes M. // J. Chem. Thermodyn. 2016. Vol. 102. P. 367. doi 10.1016/j.jct.2016.07.039
21. Lam P.H., Tran A.T., Walczyk D.J., Miller A.M., Yu L. // J. Mol. Liq. 2017. Vol. 246. P. 215. doi 10.1016/j.molliq.2017.09.070
22. Timperman L., Galiano H., Lemordant D., Anouti M. // Electrochem. Commun. 2011. Vol. 13. P. 1112. doi 10.1016/j.elecom.2011.07.010
23. Журавлев О.Е., Веролайнен Н.В., Ворончихина Л.И. // ЖПХ. 2011. Т. 84. № 7. С. 1086; Zhuravlev O.E., Verolainen N.V., Voronchikhina L.I. // Russ. J. Appl. Chem. 2011. Vol. 84. N 7. P. 1158. doi 10.1134/S1070427211070068
24. Журавлев О.Е., Карпенков А.Ю., Карпенков Д.Ю., Ворончихина Л.И. // ЖОХ. 2015. Т. 85. Вып. 4. С. 641; Zhuravlev O.E., Karpenkov A.Yu., Karpenkov D.Yu., Voronchikhina L.I. // Russ. J. Gen. Chem. 2015. Vol. 85. N 4. P. 882. doi 10.1134/S1070363215040209
25. Crosthwaite J.M., Muldoon M.J., Dixon J.K., Anderson J.L., Brennecke J.F. // J. Chem. Thermodynamics. 2005. Vol. 37. P. 559. doi 10.1016/j.jct.2005.03.013
26. Wyraykowski D., Maniecki T., Garda M., Styezen E., Warnke Z. // J. Therm. Anal. Calor. 2007. Vol. 90. P. 893. doi 10.1007/s1097300682079
27. Сафонова Л.П., Колкер А.М. // Усп. хим. 1992. Т. 61. № 9. С. 1748; Safonova L.P., Kolker A.M. // Russ. Chem. Rev. 1992. Vol. 61. N 9. P. 959. doi 10.1070/RC1992v061n09ABEH001009
28. Lee W.H., Wheaton R.J. // Ibid. 1979. Pt 2. Vol. 75. N 8. P. 1128. doi 10.1039/f29797501128

29. Pethybridge A.D., Taba S.S. // Ibid. 1980. Pt 1. Vol. 76. N 9. P. 368. doi 10.1039/F19807600368
30. Короткова Е.Н. Дис. ... канд. хим. наук. Москва, 2016. 164 с.
31. Чумак В.Л., Максимюк М.Р., Нешта Т.В., Босак Ю.С. // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. 2013. Т. 62. № 2/5. С. 59.
32. Журавлев О.Е., Веролайн Н.В., Ворончихина Л.И. // ЖОХ. 2010. Т. 80. № 5. С. 854; Zhuravlev O.E., Verolainen, N.V., Voronchikhina, L.I. // Russ. J. Gen. Chem. 2010. Vol. 80. N 5. P. 1025. doi 10.1134/S1070363210050294

Preparation, Thermal Properties and Electrical Conductivity of Solutions of Pyridinium Ionic Liquids with Tetrachloroferrate Anion

O. E. Zhuravlev^{a,*}, A. D. Kaftanov^a, and G. S. Yulmasov^a

^a Tver State University, Tver, 170002 Russia

*e-mail: pifchem@mail.ru

Received February 19, 2023; revised April 4, 2023; accepted April 5, 2023

Thermal stability of *N*-alkylpyridinium tetrachloroferrates(III) [C₅H₅NR]FeCl₄ [R = C₄H₉, (CH₂)₃CN, CH₂C₆H₅, C₈H₁₇, C₁₀H₂₁] in air in the range of 25–600°C was studied, as well as the thermal stability of *N*-alkylpyridinium chlorides. The equivalent electrical conductivity of *N*-alkylpyridinium tetrachloroferrates(III) in acetonitrile solution at 25°C was investigated. The ionic association constants K_a , the limiting molar electrical conductivity (λ_0) and the standard Gibbs energy of the association (ΔG°) in acetonitrile solutions were calculated based on conductometric data by the Lee–Wheaton method.

Keywords: ionic liquids, thermal stability, electrical conductivity, association, acetonitrile

СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ НОВЫХ КАРБОКСИЛАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ МЕТАЛЛОВ, СОДЕРЖАЩИХ ГЛИКОЛЬУРИЛЬНЫЙ ФРАГМЕНТ

© 2023 г. В. В. Баранов¹, Н. И. Викришук^{2,*}, А. А. Зубенко³, И. А. Эстрин⁴,
Е. С. Липатов^{5,6}, А. Е. Святогорова³

¹ Институт органической химии имени Н. Д. Зелинского Российской академии наук, Москва, 119991 Россия

² Южный федеральный университет, ул. Зорге 7, Ростов-на-Дону, 344090 Россия

³ Северо-Кавказский зональный исследовательский ветеринарный институт, Новочеркасск, 346406 Россия

⁴ Ростовский государственный университет путей сообщения, Ростов-на-Дону, 344038 Россия

⁵ Институт элементоорганических соединений имени А. Н. Несмеянова Российской академии наук,
Москва, 119334 Россия

⁶ Высший химический колледж Российской академии наук, Российский химико-технологический университет
имени Д. И. Менделеева, Москва, 125047 Россия

*e-mail: natvi2004@mail.ru

Поступило в редакцию 21 марта 2023 г.

После доработки 4 апреля 2023 г.

Принято к печати 7 апреля 2023 г.

Впервые получены карбоксилаты Cu(II), Ni(II), Zn(II), Co (II), Fe (II), Mn(II), содержащие фармакофорный гликольурильный фрагмент. Предполагаемое строение комплексов установлено с применением элементного анализа, спектральных методов, магнетохимии. Структура одного из комплексов меди(II) доказана методом рентгеноструктурного анализа. Изучена антибактериальная и фунгицидная активность полученных соединений. Показано, что исходные кислоты неактивны, тогда как некоторые комплексы проявляют антибактериальную активность.

Ключевые слова: карбоксилаты, гликольурил, металлокомплекс, магнетохимия, биологическая активность

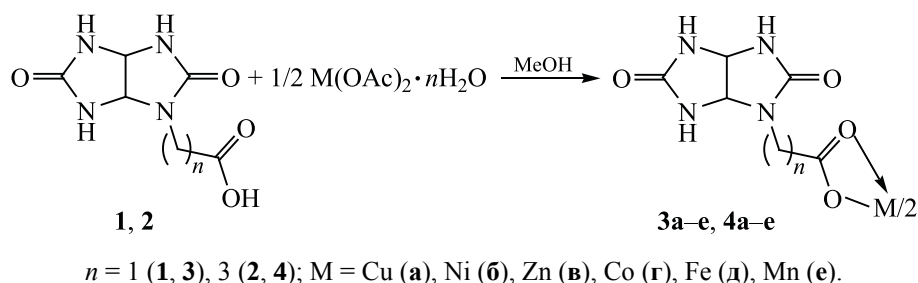
DOI: 10.31857/S0044460X23040121, **EDN:** AVNFXB

Карбоксилаты металлов занимают важное место в современной координационной и бионеорганической химии благодаря наличию у них ряда практически полезных свойств – каталитических [1, 2], магнитных [3–7], фотоактивных [8–10], кроме того, они проявляют биологически активные свойства [11]. Многие карбоксилаты используются как прекурсоры для получения металлорганических полимеров, которые, в свою очередь, являются составными блоками металлорганических каркасных структур [12, 13].

В настоящей работе в качестве лиганда выбраны кислоты, содержащие гликольурильный фрагмент, поскольку подобные производные широко применяются в качестве биологически активных агентов [14–17]. Несмотря на то, что карбоксилаты металлов изучены довольно подробно, данные о карбоксилатах, содержащих гликольурильный фрагмент, практически отсутствуют.

Синтез исходных лигандных систем **1**, **2** осуществляли по известной реакции α -уреидоалкилирования уреидокислот 4,5-дигидроксиимидазоли-

Схема 1.



дин-2-оном [18, 19]. В спектрах ЯМР лигандов **1**, **2** присутствуют сигналы метиленовых групп CH_2 в области 1.67–4.00 м. д. и групп CH при 5.19–5.29 м. д. Сигналы NH протонов проявляются в области 7.24–7.50 м. д., сигналы карбоксильной группы регистрируются при 12.06–12.72 м. д. В ИК спектрах соединений **1**, **2** наблюдаются уширенные полосы поглощения в области 2500–3250 см^{-1} , отнесенные нами к валентным колебаниям групп NH и OH , связанных водородной связью. В области 1640–1700 см^{-1} наблюдаются высокоинтенсивные валентные асимметричные сигналы карбонильных групп. В области 1500 см^{-1} регистрируются сигналы средней интенсивности симметричных колебаний COO -фрагмента.

При взаимодействии кислот **1**, **2** с ацетатами Cu(II) , Ni(II) , Zn(II) , Co(II) , Fe(II) , Mn(II) в метаноле были выделены, согласно данным элементного анализа, комплексные соединения состава ML_2 , где L – монодепротонированная форма лиганда. Синтез соединений **3**, **4** проводили в соответствии со схемой 1.

Строение комплексов **3**, **4** было установлено на основании данных ИК спектроскопии. В ИК спектрах комплексов **3**, **4** наблюдаются следующие особенности: сохранение полос валентных колебаний NH -групп в области 3084–3240 см^{-1} и исчезновение колебаний OH -групп карбоксильного фрагмента в области 2520–3048 см^{-1} .

В спектрах ЯМР ^1H комплексов Zn(II) **3в**, **4в** по сравнению со спектрами исходных кислот исчезают сигналы протонов OH -групп в области 12.07–12.72 м. д., а сигналы протонов групп CH_2 и NH смещаются в область более слабого поля (1.65–3.97 и 7.04–7.16 м. д. соответственно). Протоны CH -групп резонируют в области 5.20–5.31 м. д.

Комплексы Cu(II) **3а**, **4а** также имеют состав ML_2 . Строение комплекса **3а** ($n = 1$) было однозначно установлено методом РСА. По данным рентгеноструктурного исследования (табл. 1, рис. 1), комплекс **3а** кристаллизуется в моноклинной пространственной группе $P2_1/c$ с двумя сольватными молекулами воды на одну молекулу комплекса, занимающую в кристалле частное по-

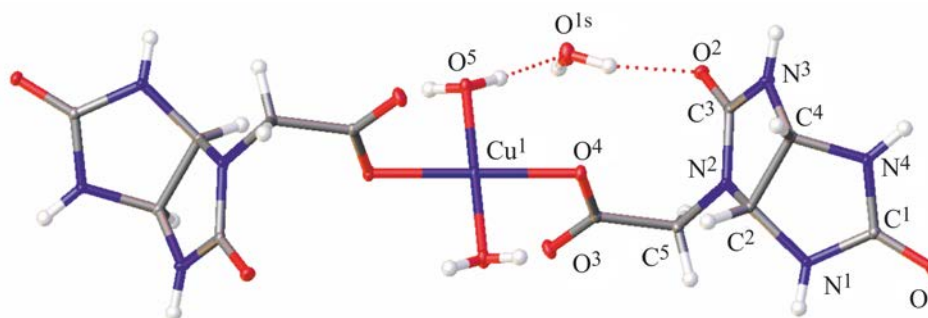


Рис. 1. Общий вид молекулы комплекса **3а**. Атомы представлены в виде эллипсоидов тепловых колебаний (p 50%), нумерация приведена для симметрически независимой части молекулы. Штриховыми линиями показаны водородные связи.

Таблица 1. Кристаллографические параметры и детали уточнения структуры **3a**

Параметр	Значение
Брутто формула	C ₁₂ H ₂₂ CuN ₈ O ₁₂
<i>M</i>	533.91
<i>T</i> , К	100
Сингония	Моноклинная
Пространственная группа	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>Z</i>	2
<i>a</i> , Å	9.2310(2)
<i>b</i> , Å	7.9326(2)
<i>c</i> , Å	13.5085(3)
α , град	90
β , град	91.8420(10)
γ , град	90
<i>V</i> , Å ³	988.66(4)
<i>d</i> _{выч} , г/см ³	1.794
μ , см ⁻¹	11.89
<i>F</i> (000)	550
2 θ _{мах} , град	58
Число измеренных отражений	12695
Число независимых отражений	2630
Число отражений с <i>I</i> > 3 σ (<i>I</i>)	2381
Количество уточняемых параметров	151
<i>R</i> ₁	0.0282
<i>wR</i> ₂	0.0794
GOOF	1.100
Остаточная электронная плотность (max/min), e/Å ³	0.480/–0.381

ложение (центр инверсии). Катион меди(II) находится в искаженном плоскоквадратном координационном окружении, образованном двумя атомами кислорода двух лигандов L [Cu–O 1.9307(11) Å] и двумя симметрически-эквивалентными молекулами воды [Cu–O 1.9500(12) Å] с углом O⁴Cu¹O⁵, равным 91.43(5)°. Пятичленные циклы в лиганде L принимают конформацию *конверт* с выходом атома C⁴ или C² из среднеквадратичной плоскости остальных атомов цикла на 0.213(3) или 0.263(3) Å соответственно. Угол между этими двумя плоскостями, которые повернуты на 42.06(8) и 77.37(8)° относительно плоского фрагмента C⁵C⁶O₂, составляет 54.36(8)°.

Водородные связи N–H $\cdots$ O между аминогруппами и карбоксильными/карбонильными атомами кислорода лигандов L [N $\cdots$ O 2.8056(16)–2.8829(17) Å, NHO 166.0(1)–173.85(10)°]

объединяют молекулы комплекса в водородно-связанные гофрированные слои параллельно кристаллографической плоскости *a*0*c*. Эти слои дополнительно стабилизированы водородными связями, которые образуют координированные к иону металла молекулы воды (рис. 2) с атомами кислорода групп C=O лигандов L [O $\cdots$ O 2.7198(17) Å, OHO 169.36(10)°] и сольватными молекулами воды [O $\cdots$ O 2.6255(18) Å, OHO 175.23(10)°]. Последние, в свою очередь, связывают карбонильную [O $\cdots$ O 2.7546(17) Å, OHO 165.47(9)°] и карбоксильную [O $\cdots$ O 2.8518(18) Å, OHO 169.05(10)°] группы лигандов L, принадлежащих молекулам комплекса **3a** из соседних водородно-связанных слоев.

Хорошо известно, что карбоксилаты меди имеют, как правило, димерное строение подобное «китайскому фонарику». В нашем случае получены мономерные металлокомплексы. Вероятно, это об-

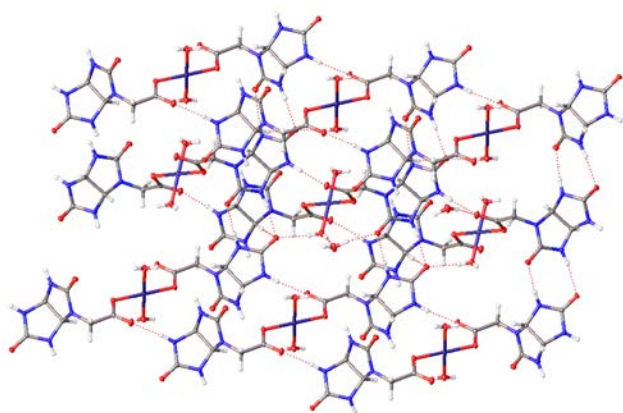


Рис. 2. Фрагмент кристаллической упаковки комплекса **3а**, иллюстрирующий образование водородно-связанного слоя.

условлено наличием объемного гликольурильного фрагмента, который препятствует димеризации. Подтверждением этого довода служат магнетохимические исследования. Так, величины магнит-

ных моментов комплексов Cu(II) лежат в пределах 1.78–1.8 М. Б. и практически не изменяются при понижении температуры до 77 К, что свидетельствует об отсутствии обменных взаимодействий. Комплексы Ni(II) **3б**, **4б** также оказались парамагнитны, что исключает низкоспиновое состояние иона никеля и свидетельствует о неплоской структуре хелатного узла. Величины их эффективных магнитных моментов лежат в интервале 3.5–3.6 М. Б. и соответствуют тетраэдрической конфигурации центрального иона. Изучение парамагнитных комплексов Co(II) **3г**, **4г** позволило получить следующие данные: величины $\mu_{\text{эф}}$ лежат в интервале 4.8–5.0 М. Б., что, с учетом спинорбитальной составляющей, говорит о тетраэдрической высокоспиновой структуре комплексов. Величины $\mu_{\text{эф}}$ комплексов Fe(II) **3д**, **4д** составляют 5.21–5.27 М. Б. с учетом спинорбитального взаимодействия, а для комплексов Mn(II) **3е**, **4е** – лежат в области 6.00 и 6.10 М. Б. Такие значения $\mu_{\text{эф}}$, вероятно, соответствуют высокоспиновому характеру их и, предпо-

Таблица 2. Биологическая активность соединений **3**, **4**

Соединение	Рона задержки роста <i>Penicillium italicum</i> , мм ^а	с, мкг/мл ^б	Зона задержки роста, мм ^в	
			<i>St. aureus</i>	<i>E. coli</i>
1	0	>500	0	0
3а	0	15.6±0.12	7±0.04	12±0.11
3б	0	>500	0	0
3в	0	>500	7±0.06	7±0.05
3г	0	31.25±0.28	15±0.14	8±0.06
3д	0	>500	0	0
3е	0	>500	0	7±0.06
2	0	>500	0	0
4а	10±0.11	>500	13±0.12	8±0.08
4б	0	125±1.12	7±0.08	8±0.06
4в	10±0.09	>500	12±0.10	8±0.07
4г	0	250±2.46	7±0.06	7±0.04
4д	0	500±4.8	7±0.05	10±0.08
4е	0	>500	7±0.08	14±0.11
Ципрофлоксацин	–	–	36±0.34	29±0.22
Фуразолидон	–	–	21±0.19	17±0.14
Хлорохин	–	15.6±0.152	–	–
Фундазол	42±0.42	–	–	–
Толтразурил	–	62.5±0.58	–	–

^а Фунгистатическая активность.

^б Протистоцидная активность в отношении *Colpoda steinii*.

^в Бактериостатическая активность.

ложительно, тетраэдрической конфигурации координационного узла [конфигурация d^5 для Mn(II) и d^6 для Fe(II)] [20].

Как указывалось ранее, соединения, включающие гликольурильный фрагмент, обладают биологической активностью. Полученные соединения были испытаны на антибактериальную, протистогубную и фунгистатическую активность (табл. 2). Как видно из таблицы, протистогубная активность высокого уровня выявлена у соединений **3а**, **г**, умеренный уровень – у соединения **4б**, и незначительный – у комплексов **4г**, **д**. Фунгистатическую активность проявили комплексы **4а**, **в** (23% от уровня активности фундазола). Бактериостатическую активность в отношении грамположительных бактерий обнаружили у 8 соединений: **3а**, **в** и **4в–е**, у соединений **3г** и **4в** активность составила 41% от уровня ципрофлоксацина. В отношении грамотрицательных бактерий активность проявили соединения **3а**, **в–е** и **4а–е**, причем у комплексов **3а**, **4д**, **е** активность составила 70, 58, и 82% соответственно от уровня активности препарата сравнения фуразолидона.

Таким образом, получены новые комплексные соединения Cu(II), Ni(II), Zn(II), Co(II), Fe(II), Mn(II) с кислотами, содержащими гликольурильный фрагмент, состава 1:2. изучено их строение и биологическая активность. Ряд полученных соединений проявляет выраженную антибактериальную активность.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Элементный анализ выполнен на приборе PerkinElmer 240C. Спектры ЯМР ^1H зарегистрированы на спектрометрах Bruker DPX-250, Bruker DRX-600 при 25°C, в качестве растворителя использовали $\text{DMSO}-d_6$. ИК спектры сняты на приборе Varian 3100 FT-IR. Магнитная восприимчивость определена относительным методом Фарадея в температурном интервале 78–300 К на установке, изготовленной на кафедре физической и коллоидной химии химического факультета Южного федерального университета. В качестве эталона для калибровки использован $\text{Hg}[\text{Co}(\text{CNS})_4]$.

Рентгеноструктурное исследование монокристаллов комплекса **3а** проведено на дифрактометре Bruker Quest D8 (MoK_α -излучение, графитовый

монохроматор, ω -сканирование) при 100 К. Структура расшифрована с использованием программы ShelXT [21] и уточнена полноматричным МНК с помощью программы Olex2 [22] в анизотропном приближении по F_{hkl}^2 . Положения атомов водорода NH-групп и молекул воды локализованы из разностного Фурье-синтеза, положения остальных атомов рассчитаны геометрически, и все они уточнены в изотропном приближении по модели *наездника*. Основные кристаллографические данные комплекса **3а** представлены в табл. 1. Полный набор рентгеноструктурных параметров депонирован в Кембриджском банке структурных данных (CCDC 2243337).

Методика испытаний на биологическую активность в модификации Северо-Кавказского зонального исследовательского ветеринарного института описана в работах [23, 24]. Изучение фунгистатической активности новых веществ проводили на культуре грибов рода *Penicillium*, вида *Penicillium italicum* Wehmer (1894), референтный штамм ВКМ F-1279. Препаратом сравнения служил фундазол. Протистогубную активность изучали на простейших вида *Colpoda steinii* (полевой изолят) (коллекция лаборатории паразитологии Северо-Кавказского зонального исследовательского ветеринарного института), методом серийных разведений по методике [25]. Препараты сравнения – толтразурил и хлорохин (делагил).

Исходные кислоты **1**, **2** получены по методике, описанной в работах [18, 19].

Общая методика получения комплексов **3**, **4**.

К горячему раствору 0.25 ммоль соответствующей кислоты **1** или **2** в 3 мл метанола добавляли раствор 0.125 ммоль ацетата соответствующего металла в 4 мл метанола. Полученную суспензию кипятили 2 ч. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали горячим метанолом и сушили в вакууме.

Комплекс меди(II) (3а). Выход 55%, голубой аморфный порошок, т. пл. 231°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 458, 493, 570, 633, 679, 712, 774, 881, 956, 1105, 1136, 1253, 1329, 1353, 1383, 1426, 1495, 1581, 1681, 1697, 1711, 3220, 3420. Найдено, %: С 31.10; Н 3.20; Cu 13.80; N 24.30. $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{CuN}_8\text{O}_8$. Вычислено, %: С 31.19; Н 3.03; Cu 13.76; N 24.27.

Комплекс никеля(II) (3б). Выход 62%, светло-зеленый аморфный порошок, т. пл. >250°C. ИК

спектр, ν , см^{-1} : 450, 447, 570, 603, 728, 767, 820, 885, 961, 1040, 1101, 1134, 1249, 1321, 1395, 1427, 1493, 1597, 1730, 3240, 3300. Найдено, %: C 31.20; H 3.70; Ni 12.70; N 24.20. $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_8\text{NiO}_8$. Вычислено, %: C 31.53; H 3.65; Ni 12.85; N 24.52.

Комплекс цинка(II) (3в). Выход 70%, светло-желтый аморфный порошок, т. пл. 249°C . ИК спектр, ν , см^{-1} : 474, 525, 562, 601, 727, 768, 819, 885, 989, 1099, 1134, 1231, 1250, 1305, 1341, 1398, 1494, 1594, 1659, 1681, 1710, 3241, 3310. Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м. д. (J, Гц): 3.58 д (1H, CH_2 , J 17.5), 3.93 д (1H, CH_2 , J 17.5), 5.26 д (1H, CH, J 7.5), 5.31 д (1H, CH, J 7.5), 7.09 с (1H, NH), 7.16 с (1H, NH), 7.28 с (1H, NH). Найдено, %: C 31.12; H 3.13; N 24.22; Zn 14.03. $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_8\text{O}_8\text{Zn}$. Вычислено, %: C 31.08; H 3.08; N 24.17; Zn 14.11.

Комплекс кобальта(II) (3г). Выход 57%, светло-розовый аморфный порошок, т. пл. $>250^\circ\text{C}$. ИК спектр, ν , см^{-1} : 459, 502, 531, 600, 727, 767, 819, 885, 960, 1041, 1100, 1134, 1250, 1323, 1396, 1427, 1492, 1591, 1672, 1731, 3240, 3307. Найдено, %: C 31.23; H 3.21; Co 12.84; N 24.31. $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{CoN}_8\text{O}_8$. Вычислено, %: C 31.15; H 3.06; Co 12.89; N 24.51.

Комплекс железа(II) (3д). Выход 53%, светло-коричневый аморфный порошок, т. пл. $>250^\circ\text{C}$. ИК спектр, ν , см^{-1} : 456, 505, 569, 606, 657, 694, 731, 761, 818, 883, 960, 1030, 1101, 1247, 1321, 1390, 1433, 1481, 1566, 1673, 1728, 3239, 3300. Найдено, %: C 31.83; H 3.22; Fe 12.39; N 24.57. $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{FeN}_8\text{O}_8$. Вычислено, %: C 31.73; H 3.08; Fe 12.31; N 24.68.

Комплекс марганца(II) (3е). Выход 64%, светло-желтый аморфный порошок, т. пл. $>250^\circ\text{C}$. ИК спектр, ν , см^{-1} : 417, 486, 566, 614, 670, 701, 447, 777, 813, 888, 957, 1000, 1053, 1115, 1143, 1254, 1300, 1319, 1386, 1414, 1493, 1591, 1681, 1735, 3211, 3260. Найдено, %: C 31.80; H 3.10; Mn 12.30; N 24.40. $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{MnN}_8\text{O}_8$. Вычислено, %: C 31.79; H 3.04; Mn 12.13; N 24.72.

Комплекс меди(II) (4а). Выход 62%, светло-голубой аморфный порошок, т. пл. 225°C . ИК спектр, ν , см^{-1} : 493, 539, 592, 688, 735, 884, 993, 1002, 1133, 1248, 1322, 1357, 1430, 1490, 1596, 1676, 1730, 3262, 3310. Найдено, %: C 30.91; H 4.69; Cu 13.80; N 23.88. $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{CuN}_8\text{O}_8$. Вычислено, %: C 30.69; H 4.68; Cu 13.53; N 23.85.

Комплекс никеля(II) (4б). Выход 65%, светло-зеленый аморфный порошок, т. пл. $>250^\circ\text{C}$. ИК

спектр, ν , см^{-1} : 438, 493, 524, 585, 661, 731, 763, 885, 1104, 1129, 1248, 1349, 1412, 1494, 1563, 1671, 1728, 3251, 3303. Найдено, %: C 31.21; H 4.70; Ni 12.80; N 23.91. $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{NiN}_8\text{O}_8$. Вычислено, %: C 31.10; H 4.73; Ni 12.68; N 24.09.

Комплекс цинка(II) (4в). Выход 61%, светло-желтый аморфный порошок, т. пл. 238°C . ИК спектр, ν , см^{-1} : 441, 495, 520, 612, 661, 736, 755, 886, 1005, 1066, 1115, 1250, 1325, 1376, 1422, 1456, 1504, 1536, 1694, 1740, 3219, 3250. Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м. д. (J, Гц): 1.65–1.74 м (2H, CCH_2C), 2.09 т (2H, CH_2CO , J 7.5), 2.94–3.02 м (1H, NCH_2), 3.16–3.24 м (1H, NCH_2), 5.20 д (1H, CH, J 7.5), 5.28 д (1H, CH, J 7.5), 7.04 с (1H, NH), 7.06 с (1H, NH), 7.28 с (1H, NH). Найдено, %: C 30.62; H 4.70; Zn 13.80; N 23.90. $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{ZnN}_8\text{O}_8$. Вычислено, %: C 30.57; H 4.67; Zn 13.86; N 23.75.

Комплекс кобальта(II) (4г). Выход 53%, светло-розовый аморфный порошок, т. пл. $>250^\circ\text{C}$. ИК спектр, ν , см^{-1} : 407, 457, 496, 536, 585, 635, 670, 761, 790, 886, 1001, 1052, 1108, 1137, 1250, 1300, 1345, 1407, 1428, 1497, 1549, 1671, 1731, 3206, 3315. Найдено, %: C 31.10; H 4.60; Co 12.70; N 24.00. $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{CoN}_8\text{O}_8$. Вычислено, %: C 30.99; H 4.73; Co 12.67; N 24.08.

Комплекс железа(II) (4д). Выход 53%, светло-коричневый аморфный порошок, т. пл. $>250^\circ\text{C}$. ИК спектр, ν , см^{-1} : 442, 495, 621, 743, 762, 795, 884, 910, 1099, 1100, 1246, 1300, 1348, 1424, 1487, 1549, 1668, 1735, 3252, 3275. Найдено, %: C 31.21; H 4.70; Fe 12.80; N 23.91. $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{FeN}_8\text{O}_8$. Вычислено, %: C 31.19; H 4.76; Fe 12.09; N 24.24.

Комплекс марганца(II) (4е). Выход 64%, светло-желтый аморфный порошок, т. пл. 248°C . ИК спектр, ν , см^{-1} : 432, 499, 555, 582, 636, 731, 762, 795, 884, 910, 1049, 1101, 1128, 1246, 1348, 1408, 1495, 1554, 1690, 1737, 3243, 3300. Найдено, %: C 31.50; H 4.70; Mn 12.50; N 24.50. $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{MnN}_8\text{O}_8$. Вычислено, %: C 31.26; H 4.77; Mn 11.91; N 24.29.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Баранов Владимир Владимирович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4818-7807>

Викришук Наталья Игоревна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7263-4262>

Липатов Егор Семенович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4704-5244>

Святогорова Александра Евгеньевна, ORCID:
<https://orcid.org/0000-0003-4233-1740>

БЛАГОДАРНОСТЬ

ИК и ЯМР спектры регистрировали в Центре коллективного пользования «Молекулярная спектроскопия» и Учебно-научной лаборатории резонансной спектроскопии кафедры химии природных и высокомолекулярных соединений Южного федерального университета.

ФИНАНСОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Рентгенодифракционные исследования проведены с использованием научного оборудования Центра исследования строения молекул Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания (№ 075-03-2023-642).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликтов интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wong V.L., Vummaleti S.C., Cavallo L., White A.P., Nolan S.P., Hii K.K. // *Chem. Eur. J.* 2016. N 22. P. 13320. doi 10.1002/chem.201601762
2. Yamaguchi K.I., Koshino S., Akagi F., Suzuki M., Uehara A., Suzuki S. // *J. Am. Chem. Soc.* 1997. Vol. 119. N 24. P. 5752. doi 10.1021/ja963982+
3. Peskov M.V., Miao X.H., Heryadi D., Eppinger J., Schwingenschlögl U. // *J. Phys. Chem. (C)*. 2013. Vol. 117. N 10. P. 5462. doi 10.1021/jp400172s
4. Chen X., Cui A.-L., Liu C.-M., Kou H.-Z. // *Trans. Met. Chem.* 2013. Vol. 38. P. 683.
5. Kalinnikov V.T., Rakitin Yu.V., Hatfield W.E. // *Inorg. Chim. Acta*. 1978. Vol. 31. P. 1. doi 10.1016/S0020-1693(00)94971-5
6. Zeng M., Chen X., Kou H.-Z. // *Magnetochemistry*. 2021. Vol. 7. N 7. P. 105. doi 10.3390/magnetochemistry7070105
7. Попов Л.Д., Бородкин С.А., Кискин М.А., Павлов А.А., Ефимов Н.Н., Уголкина Е.А., Минин В.В., Щербатов И.Н. // *Коорд. хим.* 2022. Т. 48. № 2. С. 1; Popov L.D., Borodkin C.A., Kiskin M.A., Pavlov A.A., Efimov N.N., Ugolkova E.A., Minin V.V., Shcherba-
- kov I.N. // *Russ. J. Coord. Chem.* Vol. 48. N 2. P. 75. doi 10.31857/S0132344X22020062
8. Utochnikova V., Kalyakina A., Kuzmina N. // *Inorg. Chem. Comm.* 2012. N 19. P. 4. doi 10.1016/j.inoche.2011.11.009
9. Kalyakina A., Utochnikova V., Bushmarinov I., Ananyev I., Eremenko I., Volz D., Ronicke F., Schepers U. // *Chem. Eur. J.* 2015. Vol. 21. N 49. P. 17921. doi 10.1002/chem.201501816
10. Калиновская И.В., Попов Л.Д., Задорожная А.Н. // *ЖПХ*. 2022. Т. 95. Вып. 4. С. 468; Kalinovskaya I.V., Popov L.D., Zadorozhnaya A.N. // *Russ. J. Appl. Chem.* 2022. Vol. 95. N 4. P. 529. doi 10.1134/S1070427222040085
11. Rogala P., Czerwonka G., Michalkiewicz S., Hodorowicz M., Barszcz B., Jabłońska-Wawrzycka A. // *Chem. Biodivers.* 2019. Vol. 16. N 11. P. 1 doi 10.1002/cbdv.201900403
12. Liu T.-F., Liu J., Tian C., Cao M., Lin Z., Cao R. // *Inorg. Chem.* 2011. Vol. 50. N 6. P. 2264. doi 10.1021/ic1019229
13. Rao C.N.R., Natarajan S., Vaidhyanathan R. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2004. Vol. 43. P. 1466. doi 10.1002/anie.200300588
14. Машиковский М.Д. Лекарственные средства. М.: Новая волна, 2016. Т. 1. С. 89.
15. Кравченко А.Н., Баранов В.В., Аникина Л.В., Вихарев Ю.Б., Бушмаринов И.С., Нелюбина Ю.В. // *Биоорг. хим.* 2012. Т. 38. Вып. 5. С. 621; Kravchenko A.N., Baranov V.V., Anikina L.V., Vikharev Yu.B., Bushmarinov I.S., Nelyubina Yu.V. // *Russ. J. Bioorg. Chem.* 2012. Vol. 38. N 5. P. 550. doi 10.1134/S106816201205007X
16. Кравченко А.Н., Баранов В.В., Газиева Г.А. // *Усп. хим.* 2018. Т. 87. Вып. 1. С. 89; Kravchenko A.N., Baranov V.V., Gazieva G.A. // *Russ. Chem. Rev.* 2018. Vol. 87. N 1. P. 89. doi 10.1070/RCR4763
17. Anikina L.V., Vikharev Yu.B., Baranov V.V., Malyshchev O.R., Kravchenko A.N. // *Mendeleev Commun.* 2018. Vol. 28. N 3. P. 317. doi 10.1016/j.mencom.2018.05.030
18. Кравченко А.Н., Максарева Е.Ю., Беляков П.А., Сигачев А.С., Чегаев К.Ю., Лысенко К.А., Лебедев О.В., Махова Н.Н. // *Изв. АН. Сер. хим.* 2003. Т. 52. Вып. 1. С. 180; Kravchenko A.N., Maksareva E.Yu., Belyakov P.A., Sigachev A.S., Chegaev K.Yu., Lyssenko K.A., Lebedev O.V., Makhova N.N. // *Russ. Chem. Bull.* 2003. Vol. 52. P. 192. doi 10.1023/A:1022473004714
19. Кравченко А.Н., Лысенко К.А., Чикунов И.Е., Беляков П.А., Ильин М.М., Баранов В.В., Нелюбина Ю.В., Даванков В.А., Пивина Т.С., Махова Н.Н., Антипин М.Ю. // *Изв. АН. Сер. хим.* 2009. Т. 58.

- Вып. 2. С. 390; Kravchenko A.N., Lyssenko K.A., Chikunov I.E., Belyakov P.A., Il'in M.M., Baranov V.V., Nelyubina Yu.V., Davankov V.A., Pivina T.S., Makhova N.N., Antipin M.Yu. // Russ. Chem. Bull. 2009. Vol. 58. P. 395. doi 10.1007/s11172-010-0022-6.
20. Figgis B.N. // Nature. 1958. Vol. 182. P. 1568. doi 10.1038/1821568a0
21. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. (A). 2008. Vol. 64. P. 112. doi 10.1107/S0108767307043930.
22. 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
23. Burlov A.S., Vlasenko V.G., Koshchlenko Yu.V., Makarova N.I., Zubenko A.A., Drobin Yu.D., Fetisov L.N., Kolodina A.A., Zubavichus Ya.V., Trigub A.L., Levchenkov S.I., Garnovskii D.A. // Polyhedron. 2018. Vol. 144. P. 249. doi 10.1016/j.poly.2018.01.020
24. Burlov A.S., Vlasenko V.G., Koshchlenko Yu.V., Makarova N.N., Zubenko A.A., Drobin Yu.D., Borodkin G.S., Metelitsa A.V., Zubavichus Y.V., Garnovskii D.A. // Polyhedron. 2018. Vol. 154. P. 65. doi 10.1016/j.poly.2018.07.034
25. Методы экспериментальной химиотерапии // Под ред. Г.Н. Першина. М.: Медицина, 1971. 502 с.

Synthesis, Structure, and Biological Activity of New Metal Carboxylate Complexes Containing a Glycoluril Fragment

V. V. Baranov^a, N. I. Vikrishchuk^{b,*}, A. A. Zubenko^c, I. A. Estrin^d,
E. S. Lipatov^{e,f}, and A. E. Svyatogorova^c

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

^b Southern Federal University, Rostov-on-Don, 344090 Russia

^c North-Caucasian Zonal Research Veterinary Institute, Novocherkassk, 346406 Russia

^d Rostov State Transport University, Rostov-on-Don, 344038 Russia

^e A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences, Moscow, 119334 Russia

^f Higher Chemical College of the Russian Academy of Sciences,

D.I. Mendeleev Russian University of Chemical Technology, Moscow, 125047 Russia

*e-mail: natvi2004@mail.ru

Received March 21, 2023; revised April 4, 2023; accepted April 7, 2023

Cu(II), Ni(II), Zn(II), Co(II), Fe(II), Mn(II) carboxylates containing a pharmacophoric glycoluril fragment were obtained for the first time. The proposed structure of the complexes was established using elemental analysis, spectral methods, and magnetochemistry. Structure of one of the copper(II) complexes was proved by X-ray diffraction analysis. Antibacterial and fungicidal activity of all the compounds was studied. It was shown that the starting acids are inactive, while some complexes exhibit antibacterial activity.

Keywords: carboxylate, glycoluril, metal complex, magnetochemistry, biological activity

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ АМИДИН- ИНИЛТЕТРАМЕТОКСИКАРБОНИЛ- ЦИКЛОПЕНТАДИЕНА И ЕГО Hg(II) И Tl(I) КОМПЛЕКСОВ

© 2023 г. Г. А. Душенко^{1,*}, И. Е. Михайлов¹, О. И. Михайлова¹,
Р. М. Миняев¹, В. И. Минкин¹

¹ Научно-исследовательский институт физической и органической химии Южного федерального университета,
пр. Стачки 194/2, Ростов-на-Дону, 344090 Россия
*e-mail: gadushenko@sfsedu.ru

Поступило в редакцию 11 марта 2023 г.

После доработки 20 марта 2023 г.

Принято к печати 21 марта 2023 г.

Расчетами DFT CAM-B3LYP/6-311++G(d,p) и CAM-B3LYP/6-311++G(d,p)/SDD показано, что полидентатный амидинилтетраметоксикарбонилциклопентадиенильный лиганд и его Hg(II) и Tl(I) комплексы наиболее устойчивы в виде илидных изомеров, в которых атом водорода или металла связан с терминальным атомом азота амидиниевого фрагмента и в случае металлокомплексов дополнительно координирован π -системой цикlopентадиенового кольца. Альтернативные изомеры, в которых атомы водорода или металла связаны с атомами углерода кольца цикlopентадиена или с карбонильными атомами кислорода метоксикарбонильных заместителей энергетически менее устойчивы на $\Delta E_{\text{ЗРЕ}}$ 4.1–15.1 ккал/моль.

Ключевые слова: амидинилтетраметоксикарбонилциклопентадиен, полидентатные лиганды, Hg(II), Tl(I), квантово-химические расчеты

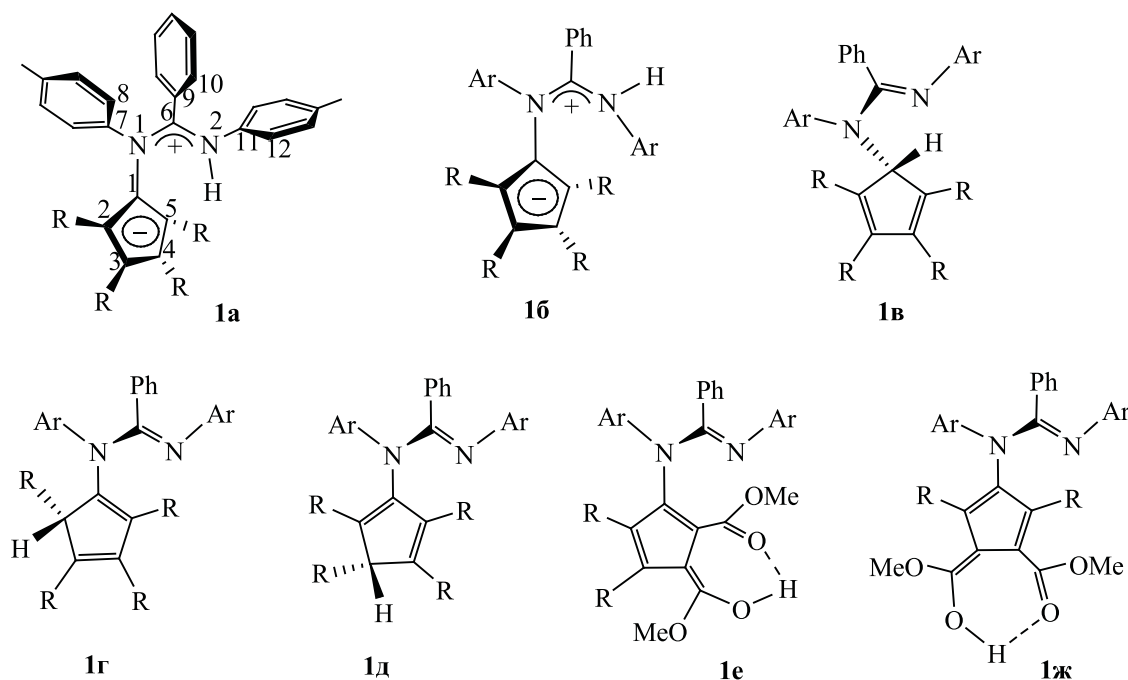
DOI: 10.31857/S0044460X23040133, **EDN:** AVQROK

Цикlopентадиены с метоксикарбонильными заместителями в пятичленном кольце используются в качестве энантиоселективных кислотных органо-катализаторов Бренстеда [1–4], для получения пуш-пульных хромофоров в органической фотовольтаике [5, 6], в синтезе комплексов с переносом заряда для нужд молекулярной электроники и создания полимерных ионных жидкостей [7–9]. Введение в цикlopентадиеновое кольцо боковой цепи с концевым N-донорным заместителем позволяет получать лиганды с дополнительной внутримолекулярной координацией металла при образовании комплексов, использующихся в катализе и меди-

цине [1, 10–13]. Комплексы Hg(II) применяются для создания координационных полимеров, металлоорганических функциональных материалов с люминесцентными и нелинейно-оптическими свойствами, получения биологически активных соединений [14–16]. Соединения Tl(I) служат в качестве стабильных и мягких реагентов, используемых в органическом, металлоорганическом и полимерном синтезах [17, 18].

Ранее нами были синтезированы N,N'-ди(*n*-толил)бензамидиний-N'-[2,3,4,5-тетраметоксикарбонилциклопентадиен-1-ил]илид **1** и его производные с широким рядом заместителей в амидиниевом

Схема 1.



фрагменте [19–22]. При взаимодействии илида **1** с ацетатом арилртути или гидроокисью таллия в метаноле были получены N-арилртуть- и N-таллий-N,N'-ди(*n*-толил)бензамидиний-N'-[2,3,4,5-тетраметоксикарбонилциклопентадиен-1-ил]илиды **2** и **3** соответственно [19, 23]. Методами ЯМР ^1H , ^{13}C , ИК спектроскопии установлено, что соединения **1–3** обладают стабильной жесткой структурой, в которой атом водорода или металла связан с терминальным атомом азота триады NCN. Строение илида **1** и близкого по структуре к соединению **3** комплекса таллия(I) с заместителем 2-Ме-6-Cl- C_6H_3 при углероде NCN триады подтверждено методом рентгеноструктурного анализа (РСА) [19, 23]. Для полидентатного лиганда **1** и его металлокомплексов **2** и **3** изомеры с координацией атома водорода или металла по углеродам кольца цикlopentadiена или карбонильным кислородам метоксикарбонильных заместителей в продуктах реакции или после термической обработки соединений **1–3** не были найдены.

Данная работа посвящена исследованию при помощи расчетов методами теории функционала

плотности (DFT) CAM-B3LYP/6-311++G(d,p) и CAM-B3LYP/6-311++G(d,p)/SDD в газовой фазе электронной и пространственной структуры полидентатных амидинилтетраметоксикарбонилциклопентадиенильных лигандов и их Hg(II) и Tl(I) комплексов, способных к различным типам связывания атомов водорода или металла, и выявлению наиболее устойчивых изомеров, а также сравнению расчетных данных с имеющимися экспериментальными данными.

Согласно расчетам, в газовой фазе структуры амидинилциклопентадиенильных лигандов **1а–ж**, а также их комплексов ртути **2а–е** и таллия **3а–д**, в которых атомы водорода, ртути и таллия связаны с терминальным атомом азота, либо с атомами углерода кольца цикlopentadiена, либо с карбонильными атомами кислорода метоксикарбонильных заместителей отвечают минимумам на поверхности потенциальной энергии (схемы 1–3).

Лиганд **1а** более устойчив, чем его изомеры **1б–ж** на $\Delta E_{\text{ZPE}} = 4.6\text{--}15.1$ ккал/моль, комплекс ртути **2а** энергетически выгоднее изомерных комплексов **2б–е** на $\Delta E_{\text{ZPE}} = 7.1\text{--}15.0$ ккал/моль, а ком-

Таблица 1. Относительные энергии структур основных состояний лигандов **1а–ж** и комплексов **2а–е** и **3а–д** в газовой фазе, рассчитанные методами CAM-B3LYP/6-311++G(d,p) (**1а–ж**) и CAM-B3LYP/6-311++G(d,p)/SDD (**2а–е**, **3а–д**)^{а–д}

Структура	ΔE , ккал/моль	ΔE_{ZPE} , ккал/моль	ω_1 , см ⁻¹
1а	0	0	11
1б	4.3	4.6	11
1в	16.0	15.1	12
1г	13.7	12.8	14
1д	12.1	11.4	14
1е	11.4	9.8	13
1ж	15.2	13.8	14
2а	0	0	15
2б	9.9	10.0	11
2в	7.6	7.1	13
2г	9.2	8.5	11
2д	15.2	15.0	10
2е	13.3	12.9	11
3а	0	0	18
3б	9.5	9.6	19
3в	11.6	11.4	11
3г	4.2	4.1	15
3д	8.2	8.0	11

^а ΔE , ΔE_{ZPE} – относительные энергии без учета и с учетом энергии нулевых гармонических колебаний; ω_1 – наименьшая величина гармонической колебательной частоты.

^б **1а**, $E_{\text{полн}}$ –2025.77487 а. е., E_{ZPE} –2025.16959 а. е.

^в **2а**, $E_{\text{полн}}$ –2544.10417 а. е., E_{ZPE} –2543.34639 а. е.

^г **3а**, $E_{\text{полн}}$ –2027.19428 а. е., E_{ZPE} –2026.60193 а. е.

^д 1 а. е. = 627.5095 ккал/моль.

плекс таллия **3а** стабильнее изомерных комплексов **3б–д** на ΔE_{ZPE} = 4.1–11.4 ккал/моль (табл. 1), что согласуется с экспериментальными данными о существовании лиганда **1** и комплексов **2**, **3** только в одной форме [19, 20, 23].

По данным расчетов, в газовой фазе лиганд **1а** обладает илidianой структурой, в которой атом водорода связан с терминальным атомом азота амидиниевого фрагмента (рис. 1). В нем реализуется Z,E-конфигурация амидиниевого фрагмента с расположением группы C₅(CO₂Me)₄ и водорода по одну сторону триады NCN. Поляризация структуры проявляется в близости длин связей как Cr-кольца (1.391–1.427 Å), характерных для Cr-анионов, так и амидиниевого фрагмента (1.323,

1.327 Å), типичных для амидиниевых катионов. Рассчитанный суммарный заряд на тетраметоксикарбонилциклопентадиенильном фрагменте в **1а** отрицательный и составляет –0.605 e, а амидиниевый фрагмент с заместителями несет соответствующий положительный заряд. Плоскость амидиниевого фрагмента развернута относительно плоскости Cr-кольца (торсионный угол C²C¹N¹C⁶ 81.5°). В стерически перегруженном амидиниевом фрагменте арильные группы выведены из амидиниевой плоскости и находятся в пропеллерной конформации: торсионные углы равны C⁶N¹C⁷C⁸ 122.0°, N¹C⁶C⁹C¹⁰ 123.6°, C⁶N²C¹¹C¹² 128.3°. Рассчитанные геометрические параметры структуры **1а** соответствуют данным РСА [19].

В илidianой структуре **1б** атом водорода также связан с атомом азота, но она имеет Z,Z-конфигурацию амидиниевого фрагмента с расположением фрагмента C₅(CO₂Me)₄ и водорода по противоположные стороны триады NCN. Структуры **1а** и **1б** достаточно близки по устойчивости: изомер **1б** на ΔE_{ZPE} = 4.6 ккал/моль менее стабильнее, чем изомер **1а** (схема 1, табл. 1, рис. 1). Структуры **1в–д**, в которых атом водорода связан с атомами углерода Cr-кольца, имеют значительно более низкую стабильность по сравнению с илidianыми структурами **1а**, **б** и менее устойчивы, чем изомер **1а** на ΔE_{ZPE} = 12.8–15.1 ккал/моль (схема 1, табл. 1, рис. 2, 3). Фульвеновые структуры **1е** и **1ж**, в которых атом водорода связан с карбонильным атомом кислорода метоксикарбонильной группы и дополнительно координирован карбонильным атомом кислорода соседнего заместителя [расстояния H...O 1.335 (**1е**) и 1.374 Å (**1ж**)], являются также значительно менее устойчивыми, чем изомер **1а** на ΔE_{ZPE} = 9.8 и 13.8 ккал/моль (схема 1, табл. 1, рис. 3).

Следует отметить, что родственный пентаметоксикарбонилциклопентадиен, по данным методов РСА, ЯМР и DFT-расчетов, в кристаллическом состоянии и растворах существует в форме фульвена, в которой атом водорода локализован на карбонильном атоме кислорода и дополнительно координирован карбонильным кислородом соседней группы, и в этой форме осуществляются внутримолекулярные круговые низкobarьерные 1,9-O,O'-сдвиги водорода с активационным барьером ~18–19 ккал/моль (Cl₂CDCDCl₂) в отличие от структурно жесткого илida **1а** [24–26].

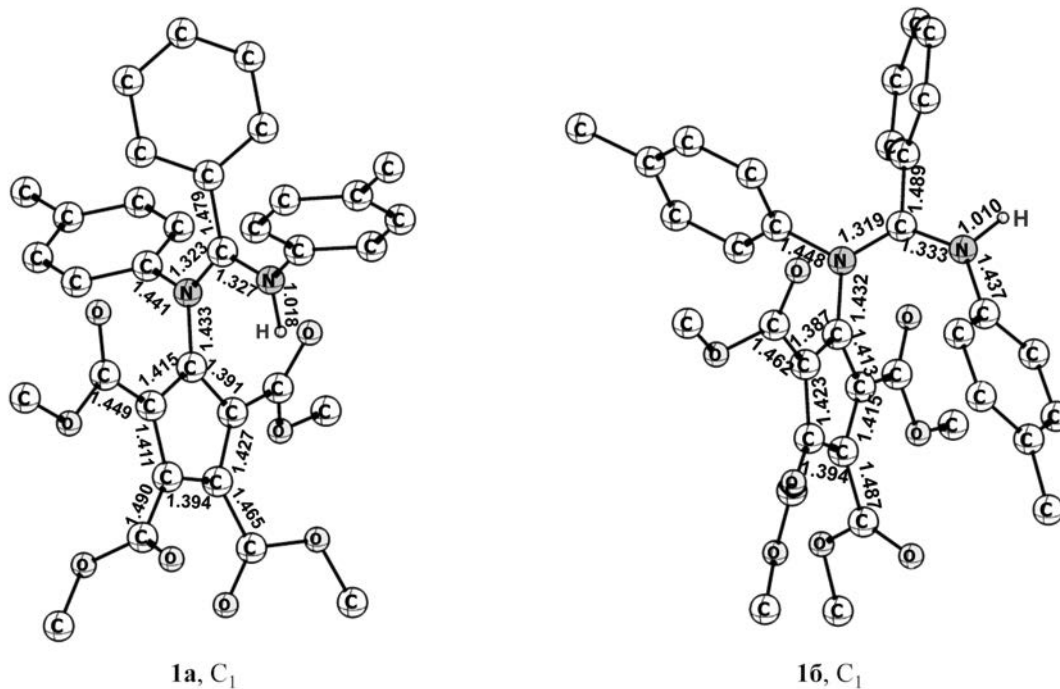


Рис. 1. Рассчитанные методом CAM-B3LYP/6-311++G(d,p) геометрические параметры структур основных состояний **1а**, **б** в газовой фазе. Здесь и далее атомы водорода при метильных и арильных группах не показаны, длины связей даны в Å.

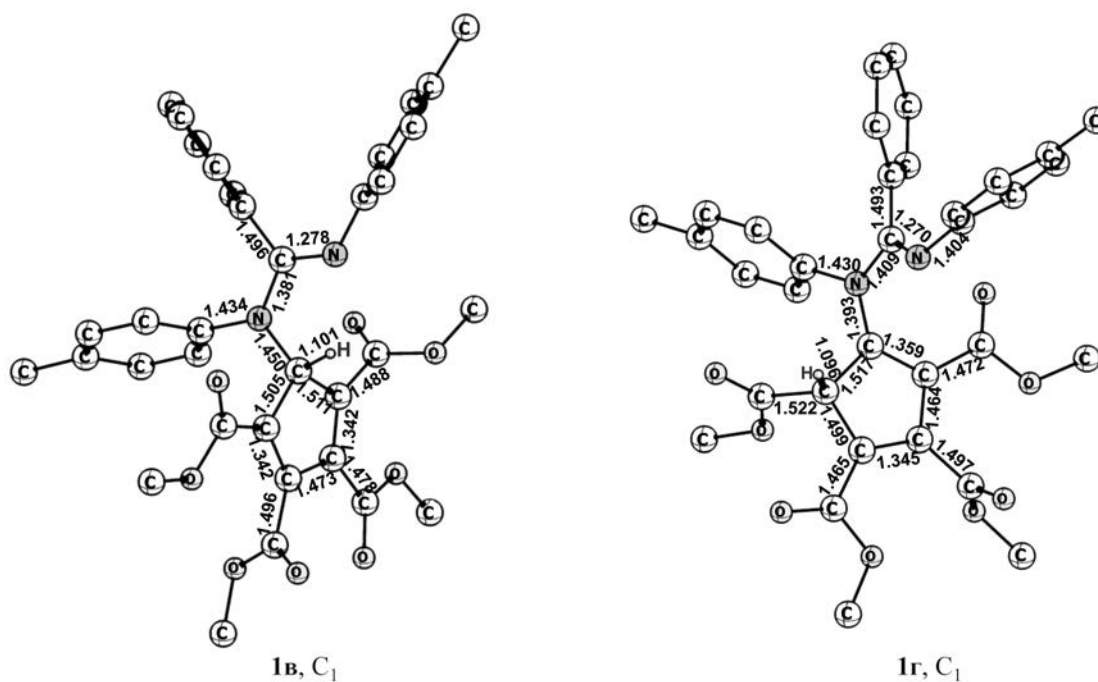


Рис. 2. Рассчитанные методом CAM-B3LYP/6-311++G(d,p) геометрические параметры структур основных состояний **1в**, **г** в газовой фазе.

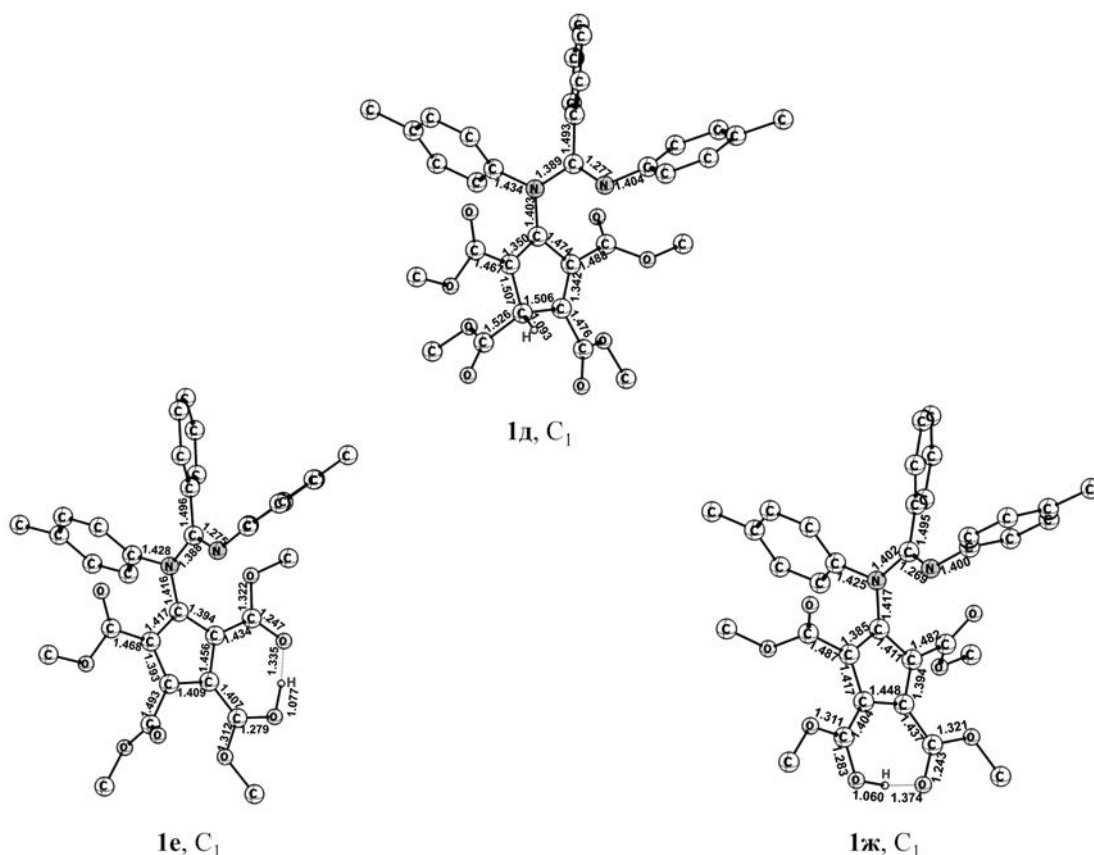


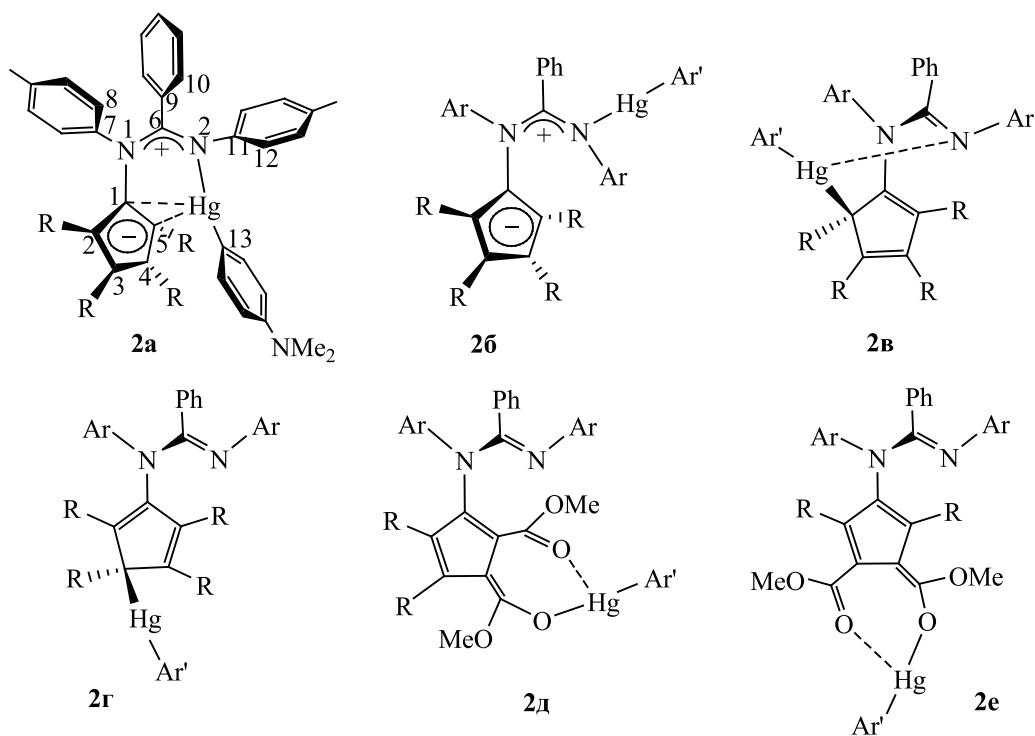
Рис. 3. Рассчитанные методом CAM-B3LYP/6-311++G(d,p) геометрические параметры структур основных состояний **1д–ж** в газовой фазе.

Расчеты в газовой фазе показали, что комплексы ртути **2а** и таллия **3а** также как и лиганд **1а** являются илидными структурами, в которых атом металла связан с терминальным атомом азота амидиниевого фрагмента с Z,Z-конфигурацией и расположением группы $C_5(CO_2Me)_4$ и атома металла по одну сторону триады NCN (схемы 2, 3). Поляризация структур **2а** и **3а** проявляется в близости длин связей как Cr-кольца, так и амидиниевого фрагмента. Рассчитанные суммарные заряды на тетраметоксикарбонилциклопентадиенильном фрагменте в **2а** и **3а** отрицательны и составляют -0.610 и -0.659 e соответственно, а амидиниевый фрагмент с заместителями несет соответствующие положительные заряды.

В комплексе ртути **2а** атом ртути линейно связан с амидиниевым атомом N^2 и атомом углерода C^{13} арильного кольца, при этом длины свя-

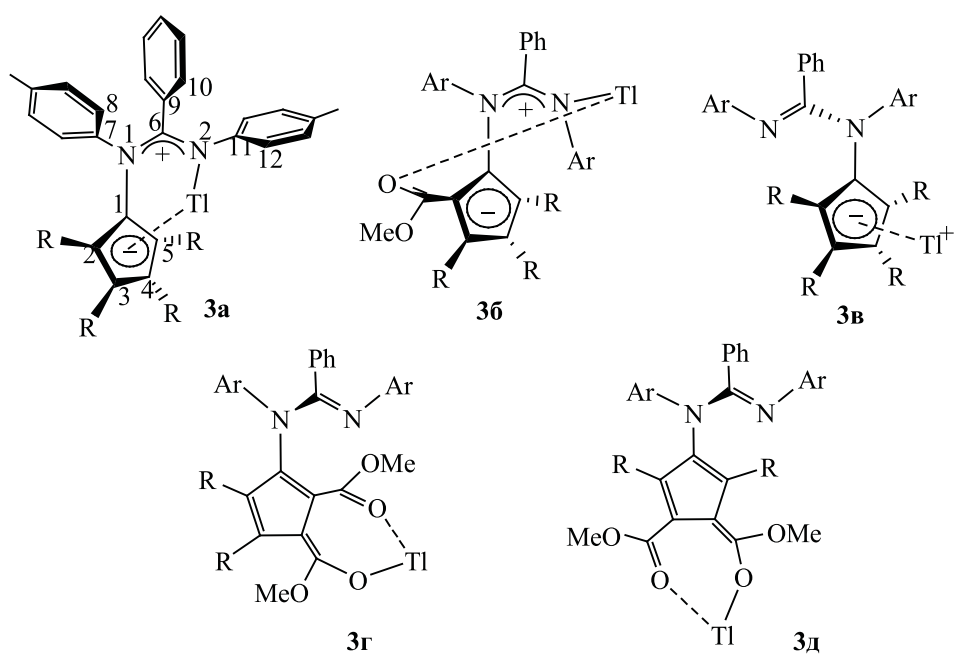
зей $Hg-N^2$ и $Hg-C^{13}$ составляют 2.161 и 2.054 Å. Плоскость амидиниевого фрагмента развернута относительно плоскости Cr-кольца (торсионный угол $C^2C^1N^1C^6$ 74.6°), а атом Hg несколько выведен из амидиниевой плоскости (торсионный угол $N^1C^6N^2Hg$ 14.9°), таким образом приближаясь к атомам C^1 и C^2 пятичленного цикла на расстояния 2.869 и 3.096 Å соответственно (схема 2, рис. 4). Короткие контакты $Hg \cdots C^1$ и $Hg \cdots C^2$, отклонение угла N^2HgC^{13} (167.0°) от 180° , а также искажение плоского строения узла C^1 (атом N^1 выведен из данной плоскости на 10.3°) указывает на дополнительную координацию атома ртути с π -системой Cr-кольца (η^2 -типа). Арильные группы амидиниевого фрагмента в структуре **2а** занимают пропеллерную конформацию: торсионные углы равны $C^6N^1C^7C^8$ 127.7° , $N^1C^6C^9C^{10}$ 122.0° , $C^6N^2C^{11}C^{12}$ 123.0° .

Схема 2.



$R = \text{CO}_2\text{Me}$, $\text{Ar} = 4\text{-MeC}_6\text{H}_4$, $\text{Ar}' = 4\text{-NMe}_2\text{C}_6\text{H}_4$.

Схема 3.



$R = \text{CO}_2\text{Me}$, $\text{Ar} = 4\text{-MeC}_6\text{H}_4$.

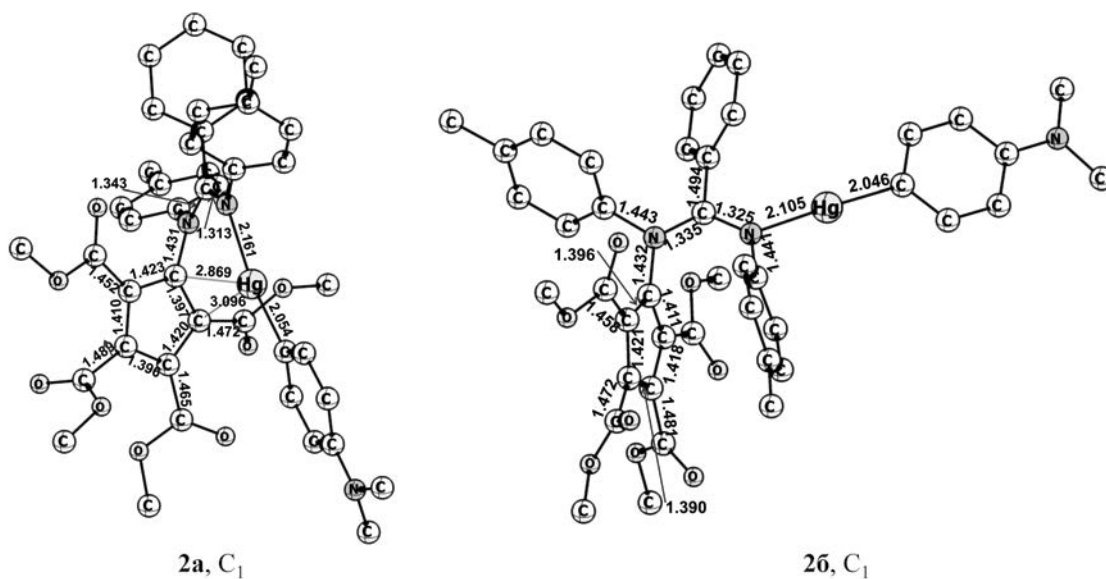


Рис. 4. Рассчитанные методом CAM-B3LYP/6-311++G(d,p)/SDD геометрические параметры структур основных состояний 2а, б в газовой фазе.

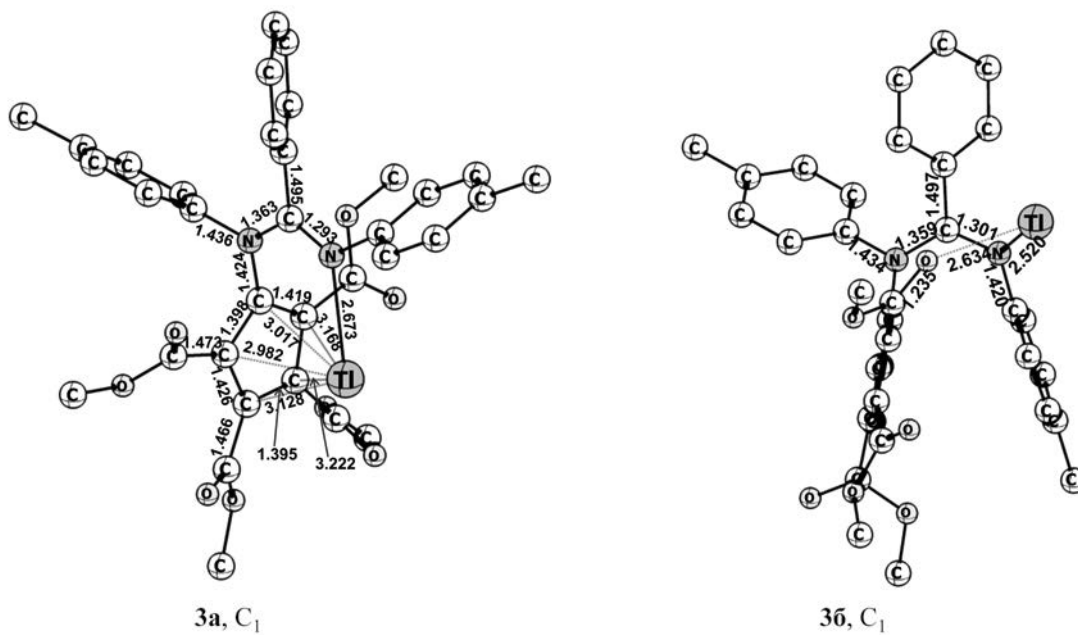


Рис. 5. Рассчитанные методом CAM-B3LYP/6-311++G(d,p)/SDD геометрические параметры структур основных состояний 3а, б в газовой фазе.

Отличительной чертой структуры комплекса таллия **3а** является связь атома таллия с амидиниевым атомом азота N^2 (длина связи $Tl-N^2$ 2.673 Å) и короткие расстояния между атомом таллия и

углеродами цикlopentadiенового кольца (расстояния $Tl \cdots C^1$ 3.017, $Tl \cdots C^2$ 2.982, $Tl \cdots C^3$ 3.128, $Tl \cdots C^4$ 3.222, $Tl \cdots C^5$ 3.168, $Tl \cdots$ центр Cp-кольца 2.864 Å), указывающие на π -связывание η^5 -типа

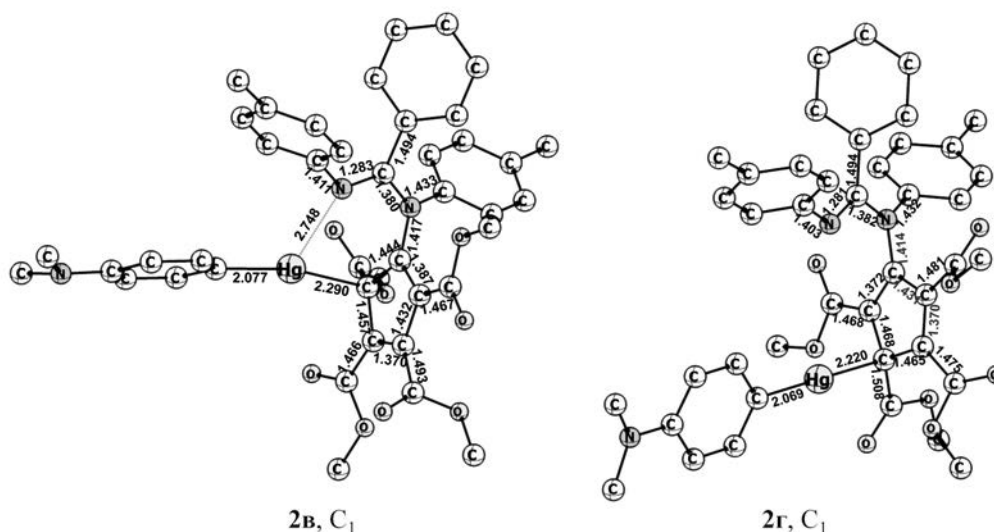


Рис. 6. Рассчитанные методом CAM-B3LYP/6-311++G(d,p)/SDD геометрические параметры структур основных состояний **2в**, **г** в газовой фазе.

таллия с пятичленным кольцом (схема 3, рис. 5). При этом плоскость амидиниевого фрагмента развернута относительно плоскости Sr -кольца (торсионный угол $\text{C}^2\text{C}^1\text{N}^1\text{C}^6$ 104.3°). Арильные группы амидиниевого фрагмента в комплексе **3а** также имеют пропеллерную конформацию: торсионные углы равны $\text{C}^6\text{N}^1\text{C}^7\text{C}^8$ 118.7° , $\text{N}^1\text{C}^6\text{C}^9\text{C}^{10}$ 124.6° , $\text{C}^6\text{N}^2\text{C}^{11}\text{C}^{12}$ 120.5° . Рассчитанные геометрические параметры структуры **3а** очень близки данным РСА для подобной структуры с заместителем 2-Ме-6- ClC_6H_3 при углероде NCN триады [23].

В илидных изомерных структурах **2б**, **3б** атом металла также связан с терминальным атомом азота, но в этих случаях имеет место Z,E -конфигурация амидиниевого фрагмента с расположением фрагмента $\text{C}_5(\text{CO}_2\text{Me})_4$ и металла по противоположные стороны триады NCN (схемы 2, 3, табл. 1, рис. 4, 5). В комплексе ртути **2б** атом ртути линейно связан с атомом N^2 и арильным атомом углерода (длины связей $\text{Hg}-\text{N}^2$ и $\text{Hg}-\text{C}$ 2.105 и 2.046 Å, угол N^2HgC 177.5°). В таллиевом комплексе **3б** атом таллия координирован по азоту N^2 и по карбонильному кислороду ближайшей метоксикарбонильной группы, выведенной из плоскости кольца Sr (расстояния $\text{Tl}-\text{N}^2$ 2.520, $\text{Tl}-\text{O}$ 2.634 Å). Существенно меньшую устойчивость структур **2б**, **3б** на $\Delta E_{\text{ЗРЕ}} = 10.0$ и 9.6 ккал/моль соответственно по

сравнению с комплексами **2а**, **3а** можно объяснить дополнительной координацией атома металла с π -системой Sr -кольца в комплексах **2а**, **3а**.

Структуры **2в** и **2г**, в которых атом ртути связан σ -связью с sp^3 -гибридизованным атомом углерода Sr -кольца [длины связей $\text{Hg}-\text{C}_{sp^3}$ 2.290 (**2в**) и 2.206 (**2г**) Å], а в комплексе **2в** дополнительно координирован терминальным атомом азота амидиниевого фрагмента (расстояние $\text{Hg}\cdots\text{N}$ 2.748 Å), менее стабильны по сравнению с илидной структурой **2а** на $\Delta E_{\text{ЗРЕ}} = 7.1$ и 8.5 ккал/моль соответственно, но наиболее близки к ней по устойчивости по сравнению с остальными изомерами (схема 2, табл. 1, рис. 6). Фульвеновые структуры **2д**, **е**, в которых атом ртути связан с карбонильным кислородом метоксикарбонильной группы [длины связей $\text{Hg}-\text{O}$ 2.168 (**2д**) и 2.176 (**2е**) Å] и дополнительно координирован карбонильным атомом кислорода соседнего заместителя [расстояния $\text{Hg}\cdots\text{O}$ 2.479 (**2д**) и 2.519 (**2е**) Å], существенно менее устойчивы, чем комплекс **2а** на $\Delta E_{\text{ЗРЕ}} = 15.0$ и 12.9 ккал/моль соответственно (схема 2, табл. 1, рис. 7).

В таллиевом комплексе **3в** амидинильная группа отвернута так, что терминальный атом азота амидиниевого фрагмента и атом Tl находятся по разные стороны плоскости Sr -кольца, и атом Tl

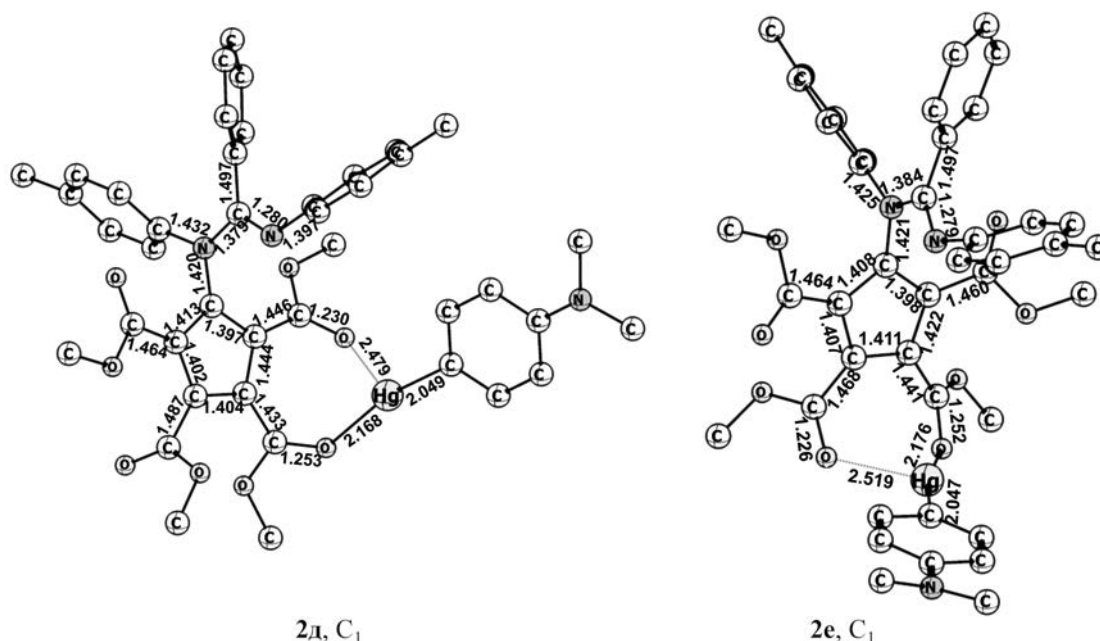


Рис. 7. Рассчитанные методом CAM-B3LYP/6-311++G(d,p)/SDD геометрические параметры структур основных состояний **2д**, **е** в газовой фазе.

координирует только с π -системой цикlopentadiенового кольца (расстояние $\text{Ti} \cdots \text{центр Sr-кольца}$ 2.739 Å), тогда как атом азота не служит координационным центром. Такой изомер **3в** значительно менее стабилен по сравнению с илidianой структурой **3а** на $\Delta E_{\text{ЗРЕ}} = 11.4$ ккал/моль (схема 3, табл. 1, рис. 8). Структуры талиевых комплексов **3г**, **д**, в которых атом таллия координирован по карбонильным кислородам соседних метоксикарбонильных групп [расстояния $\text{Ti}-\text{O}$ 2.779, 2.811 (**3г**) и 2.578, 2.580 (**3д**) Å] менее энергетически устойчивы по сравнению с илidianой структурой **3а** на $\Delta E_{\text{ЗРЕ}} = 4.1$ и 8.0 ккал/моль соответственно, но по сравнению с изомерами **3б**, **в** более близки к комплексу **3а** по устойчивости (схема 3, табл. 1, рис. 8).

В ранее описанных цикlopentadiенильных производных ртути(II) (H_5C_5)₂Hg, (Me_5C_5)₂Hg, (*t*-Bu₃C₅H₂)₂Hg, [(4-*i*-Pr-C₆H₄)₅C₅]₂Hg, $\text{H}_5\text{C}_5\text{HgCl}$, $\text{Me}_5\text{C}_5\text{HgCl}$ и $\text{Cl}_5\text{C}_5\text{HgR}$ [R = Ph, C₆Me₅, 2,4,6-(CMe₃)₃C₆H₂] атом ртути связан σ -связью с sp^3 -гибридизованным атомом углерода Sr-кольца [27–29]. В отличие от ртутного комплекса **2а** такие соединения являются структурно нежесткими вследствие очень быстрых миграций остатка HgSr

или HgAr по периметру пятичленного кольца как в растворах, так и в твердом состоянии [30, 31]. Быстрые N,N'-миграции арилртутных групп также осуществляются в соответствующих производных амидинов [32].

В противоположность талиевому комплексу **3а** в родственном пентаметоксикарбонилциклопентадиениде таллия атом таллия является пятикоординированным: с двумя вицинальными карбонильными кислородами от одного аниона и тремя от других анионов [24]. В ранее полученных нами комплексах золота(I) и калия с амидинилтетраметоксикарбонилциклопентадиенильными лигандами атомы металла имеют типы связывания, подобные таковым в комплексах ртути **2а** и таллия **3а** [33–35].

Таким образом, квантово-химическими расчетами DFT CAM-B3LYP/6-311++G(d,p) и CAM-B3LYP/6-311++G(d,p)/SDD показано, что полидентатный амидинилтетраметоксикарбонилциклопентадиенильный лиганд и его комплексы с арилртутью и таллием(I) наиболее устойчивы в виде илidianых изомеров, в которых атом водорода или металла связан с терминальным атомом азота

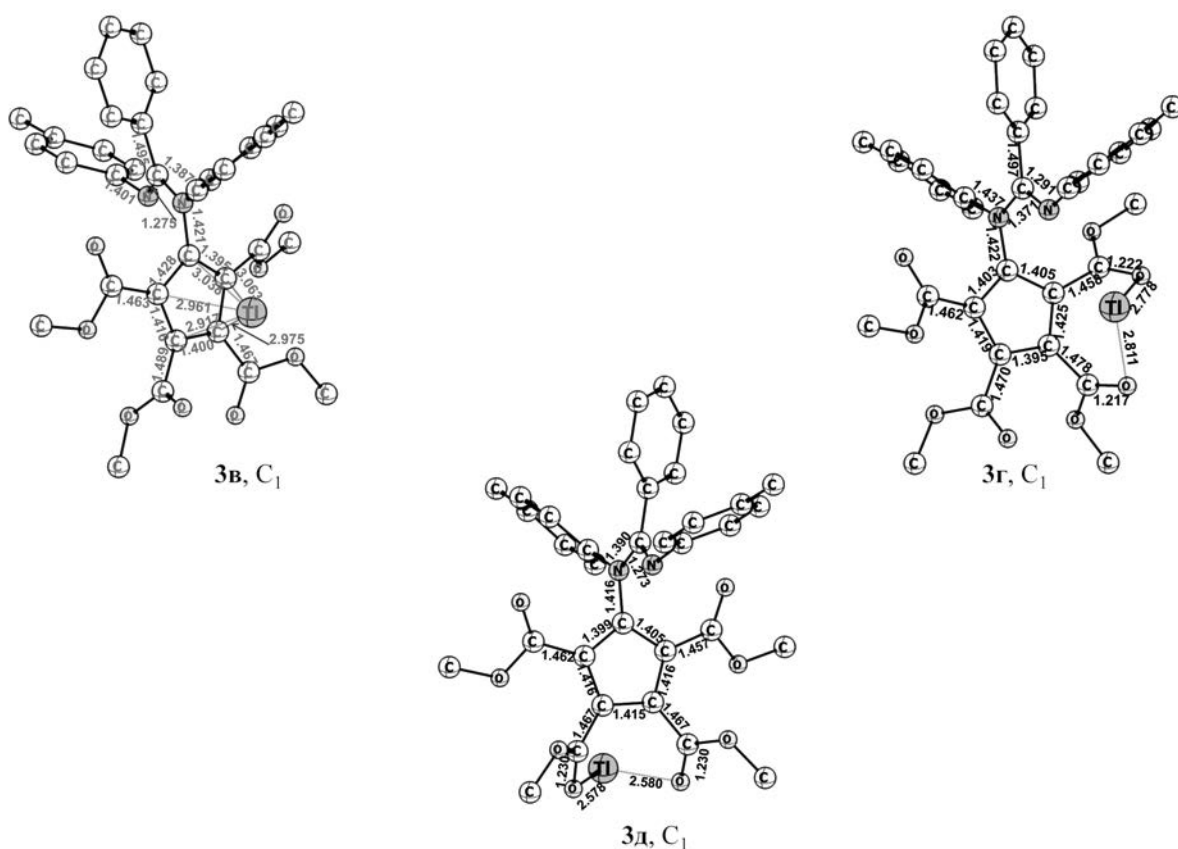


Рис. 8. Рассчитанные методом CAM-B3LYP/6-311++G(d,p)/SDD геометрические параметры структур основных состояний **3в–д** в газовой фазе.

амидиниевого фрагмента и в случае металлокомплексов дополнительно координирован π -системой цикlopentadiенового кольца (координация η^2 -типа – для ртутного производного или η^5 -типа для таллиевого комплекса). Альтернативные изомеры, в которых атомы водорода или металла связаны с атомами углерода кольца цикlopentadiена или с карбонильными атомами кислорода метоксикарбонильных заместителей энергетически значительно менее устойчивы на $\Delta E_{ZPE} = 4.1$ – 15.1 ккал/моль, что согласуется с экспериментальными данными о существовании лиганда и его комплексов только в одной форме.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Квантово-химические расчеты выполняли методами DFT [36] в газовой фазе с использованием функционала CAM-B3LYP, базиса 6-311++G(d,p)

для соединений **1а–ж** и комбинированного базиса (Gen) для соединений **2а–е** и **3а–д**: для атомов Hg и Tl – SDD с эффективным остоным псевдопотенциалом, для остальных атомов – валентно-расщепленного базиса 6-311++G(d,p) при помощи программного пакета Gaussian-09 [37]. Идентификацию всех стационарных точек осуществляли путем расчета матрицы Гессе. Заряды на атомах рассчитаны по схеме NBO.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Душенко Галина Анатольевна, ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-5455-8419>

Михайлов Игорь Евгеньевич, ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-1820-4012>

Миняев Руслан Михайлович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9563-736X>

Минкин Владимир Исаакович, ORCID: <http://orcid.org/0000-0001-6096-503X>

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (государственное задание в сфере научной деятельности, проект № FENW-2023-0017).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Михайлов И.Е., Душенко Г.А., Минкин В.И. // ЖОрХ. 2021. Т. 57. Вып. 11. С. 1505; Mikhailov I.E., Dushenko G.A., Minkin V.I. // Russ. J. Org. Chem. 2021. Vol. 57. N 11. P. 1757. doi 10.1134/S1070428021110014
2. Gheewala C.D., Collins B.E., Lambert T.H. // Science. 2016. Vol. 351. P. 961. doi 10.1126/science.aad0591
3. Gheewala C.D., Radtke M.A., Hui J., Hon A.B., Lambert T.H. // Org. Lett. 2017. Vol. 19. P. 4227. doi 10.1021/acs.orglett.7b01867
4. Gheewala C.D., Hirschi J.S., Lee W.-H., Paley D.W., Vetticatt M.J., Lambert T.H. // J. Am. Chem. Soc. 2018. Vol. 140. P. 3523. doi 10.1021/jacs.8b00260
5. Salikov R.F., Trainov K.P., Platonov D.N., Davydov D.A., Lee S., Gerasimov I.S., Medvedev M.G., Levina A.A., Belyy A.Yu., Tomilov Yu.V. // Dyes Pigments. 2019. Vol. 161. P. 500. doi 10.1016/j.dyepig.2018.09.040
6. Trainov K.P., Salikov R.F., Platonov D.N., Tomilov Yu.V. // Mendeleev Commun. 2020. Vol. 30. P. 647. doi 10.1016/j.mencom.2020.09.032
7. Jayanty S., Kumar D.B.K., Radhakrishnan T.P. // Synth. Met. 2000. Vol. 114. P. 37. doi 10.1016/S0379-6779(00)00204-6
8. Griffin P.J., Freyer J.L., Han N., Geller N., Yin X., Gheewala C.D., Lambert T.H., Campos L.M., Winey K.I. // Macromolecules. 2018. Vol. 51. P. 1681. doi 10.1021/acs.macromol.7b02546
9. Jayanty S., Radhakrishnan T.P. // J. Mater. Chem. 1999. Vol. 9. P. 1707. doi 10.1039/a901661i
10. Müller C., Vos D., Jutzi P. // J. Organomet. Chem. 2000. Vol. 600. P. 127. doi 10.1016/S0022-328X(00)00060-7
11. Moxey G.J., Ortu F., Sidley L.G., Strandberg H.N., Blake A.J., Lewis W., Kays D.L. // Dalton Trans. 2014. Vol. 43. P. 4838. doi 10.1039/c3dt53234h
12. Kalz K.F., Hausmann A., Dechert S., Meyer S., John M., Meyer F. // Chem. Eur. J. 2016. Vol. 22. P. 18190. doi 10.1002/chem.201603850
13. Минкин В.И., Михайлов И.Е., Душенко Г.А., Жунке А. // Усп. хим. 2003. Т. 72. № 10. С. 978; Minkin V.I., Mikhailov I.E., Dushenko G.A., Zschunke A. // Russ. Chem. Rev. 2003. Vol. 72. N 10. P. 867. doi 10.1070/RC2003v072n10ABEH000848
14. Morsalia A., Masoomi M.Y. // Coord. Chem. Rev. 2009. Vol. 253. P. 1882. doi 10.1016/j.ccr.2009.02.018
15. Wong W.-Y. // Coord. Chem. Rev. 2007. Vol. 251. P. 2400. doi 10.1016/j.ccr.2007.01.006
16. Beheshti A., Mousavifard E.S., Kubicki M., Grzeńskie-wicz A., Rezaatofghi S.E. // Inorg. Chim. Acta. 2021. Vol. 514. P. 120010. doi 10.1016/j.ica.2020.120010
17. Janiak C. // Coord. Chem. Rev. 1997. Vol. 163. P. 107. doi 10.1016/S0010-8545(97)00011-8
18. Blockhaus T., Sunkel K. // Z. anorg. allg. Chem. 2021. Vol. 647. P. 1849. doi 10.1002/zaac.202100244
19. Dushenko G.A., Mikhailov I.E., Kompan O.E., Zschunke A., Reck G., Schulz B., Mugge C., Minkin V.I. // Mendeleev Commun. 1997. Vol. 7. N 4. P. 127. doi 10.1070/MC1997v007n04ABEH000761
20. Душенко Г.А., Михайлов И.Е., Рецк Г., Шульц Б., Зшунке А., Харабаев Н.Н., Минкин В.И. // ЖОрХ. 2002. Т. 38. Вып. 7. С. 1024; Dushenko G.A., Mikhailov I.E., Reck G., Schulz B., Zschunke A., Kharabaev N.N., Minkin V.I. // Russ. J. Org. Chem. 2002. Vol. 38. N 7. P. 982. doi 10.1023/A:1020897411534
21. Mikhailov I.E., Kompan O.E., Dushenko G.A., Minkin V.I. // Mendeleev Commun. 1991. Vol. 1. N 4. P. 121. doi 10.1070/MC1991v001n04ABEH000074
22. Minkin V.I., Mikhailov I.E., Dushenko G.A. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1988. N 17. P. 1181. doi 10.1039/C39880001181
23. Душенко Г.А., Михайлов И.Е., Рецк Г., Шульц Б., Зшунке А., Минкин В.И. // Изв. АН. Сер. хим. 2001. Т. 50. № 5. С. 852; Dushenko G.A., Mikhailov I.E., Reck G., Schulz B., Zschunke A., Minkin V.I. // Russ. Chem. Bull. 2001. Vol. 50. N 5. P. 890. doi 10.1023/A:1011323629390
24. Bruce M.I., White A.H. // Aust. J. Chem. 1990. Vol. 43. P. 949. doi 10.1071/CH9900949
25. Lei Y.X., Cerioni G., Rappoport Z. // J. Org. Chem. 2000. Vol. 65. P. 4028. doi 10.1021/jo000046a
26. Душенко Г.А., Михайлов И.Е., Михайлова О.И., Миняев Р.М., Минкин В.И. // Докл. АН. 2017. Т. 476. С. 648; Dushenko G.A., Mikhailov I.E., Mikhailova O.I., Minyaev R.M., Minkin V.I. // Dokl. Chem. 2017. Vol. 476. P. 230. doi 10.1134/S0012500817100020
27. Schulte Y., Weinert H., Wolper C., Schulz S. // Organometallics. 2020. Vol. 39. P. 206. doi 10.1021/acs.organomet.9b00741
28. Sitzmann H., Wolmershäuser G. // Z. anorg. Allg. Chem. 1995. Vol. 621. P. 109. doi 10.1002/zaac.19956210120

29. Razavi A., Rausch M.D., Alt H.G. // J. Organomet. Chem. 1987. Vol. 329. P. 281. doi 10.1016/0022-328X(87)80061-X
30. Wulfsberg G.P., Frye J.S., Buchanan A.C., Weiss A., Jui C.C.C., Davis D.A., Bass K., Todd R.W. // Organometallics. 1987. Vol. 6. P. 2363. doi 10.1021/om00154a016
31. Weiden N., Weiss A., Wulfsberg G., Ilsley W., Benner K., Wourster W. // Zeit. Naturforsch. (A). 1990. Vol. 45. P. 503. doi 10.1515/zna-1990-3-450
32. Душенко Г.А., Михайлов И.Е., Михайлова О.И., Миняев Р.М., Минкин В.И. // Докл. АН. 2018. Т. 482. С. 292; Dushenko G.A., Mikhailov I.E., Mikhailova O.I., Minyaev R.M., Minkin V.I. // Dokl. Chem. 2018. Vol. 482. P. 189. doi: 10.1134/S0012500818090069.
33. Dushenko G.A., Mikhailov I.E., Zschunke A., Reck G., Schulz B., Mugge C., Minkin V.I. // Mendeleev Commun. 1999. Vol. 9. N 2. P. 67. doi 10.1070/mc1999v009n02abeh001064
34. Душенко Г.А., Михайлов И.Е., Михайлова О.И., Миняев Р.М., Минкин В.И. // Изв. АН. Сер. хим. 2022. Т. 71. № 9. С. 1847; Dushenko G.A., Mikhailov I.E., Mikhailova O.I., Minyaev R.M., Minkin V.I. // Russ. Chem. Bull. 2022. Vol. 71. N 9. P. 1847. doi 10.1007/s11172-022-3601-4
35. Михайлов И.Е., Душенко Г.А., Минкин В.И. // Докл. АН. 2007. Т. 412. С. 645; Mikhailov I.E., Dushenko G.A., Reck G., Schulz B., Zschunke A., Minkin V.I. // Dokl. Chem. 2007. Vol. 412. P. 49. doi 10.1134/S0012500807020073
36. Foresman J.B., Frisch E., Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods, Pittsburg: Gaussian Inc., 1996. 302 p.
37. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Scalmani G., Barone V., Mennucci B., Petersson G.A., Nakatsuji H., Caricato M., Li X., Hratchian H.P., Izmaylov A.F., Bloino J., Zheng G., Sonnenberg J.L., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Montgomery J.A., Jr., Peralta J.E., Ogliaro F., Bearpark M., Heyd J.J., Brothers E., Kudin K.N., Staroverov V.N., Keith T., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A., Burant J.C., Iyengar S.S., Tomasi J., Cossi M., Rega N., Millam J.M., Klene M., Knox J.E., Cross J.B., Bakken V., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R.E., Yazyev O., Austin A.J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J.W., Martin R.L., Morokuma K., Zakrzewski V.G., Voth G.A., Salvador P., Dannenberg J.J., Dapprich S., Daniels A.D., Farkas O., Foresman J.B., Ortiz J.V., Cioslowski J., Fox D.J. Gaussian 09. Revision E.01. Wallingford CT: Gaussian, Inc. 2013.

Quantum-Chemical Study of the Structure of Amidinyltetramethoxycarbonylcyclopentadiene and Its Hg(II) and Tl(I) Complexes

G. A. Dushenko^{a,*}, I. E. Mikhailov^a, O. I. Mikhailova^a, R. M. Minyaev^a, and V. I. Minkin^a

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

*e-mail: gadushenko@sfsedu.ru

Received March 11, 2023; revised March 20, 2023; accepted March 21, 2023

DFT CAM-B3LYP/6-311++G(d,p) and CAM-B3LYP/6-311++G(d,p)/SDD calculations showed that the polydentate amidinyltetramethoxycarbonylcyclopentadienyl ligand and its Hg(II) and Tl(I) complexes are the most stable in the form of ylide isomers, in which the hydrogen or metal atom is bonded to the terminal nitrogen atom of the amidinium fragment and in the case of metal complexes, it is additionally coordinated by the π -system of the cyclopentadiene ring. Alternative isomers in which hydrogen or metal atoms are bonded to carbon atoms of the cyclopentadiene ring or to carbonyl oxygen atoms of methoxycarbonyl substituents are energetically less stable at $\Delta E_{\text{ZPE}} = 4.1\text{--}15.1$ kcal/mol.

Keywords: amidinyltetramethoxycarbonylcyclopentadiene, polydentate ligands, Hg(II), Tl(I), DFT

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПЛОТНЫХ МАТЕРИАЛОВ В СИСТЕМЕ Zr–Al–C

© 2023 г. И. Е. Арлашкин^{1,2,*}, С. Н. Перевислов², В. Л. Столярова^{2,3}

¹ Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),
Московский пр. 26, Санкт-Петербург, 190013

² Институт химии силикатов имени И. В. Гребенщикова Российской академии наук,
Санкт-Петербург, 199034 Россия

³ Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, 199034 Россия
*e-mail: iarlashkin@mail.ru

Поступило в редакцию 14 февраля 2023 г.

После доработки 27 марта 2023 г.

Принято к печати 29 марта 2023 г.

Исходные порошки Zr, Al, C и Zr, Al, ZrC использовали для синтеза МАХ-фаз состава Zr_2AlC и Zr_3AlC_2 . Наибольшее содержание (50.4 об%) МАХ-фазы Zr_3AlC_2 получено при использовании исходных порошков Zr/Al/ZrC в соотношении компонентов 1:1.5:2 с добавкой 5 об% Al. Оптимальной температурой для синтеза материала на основе МАХ-фазы Zr_2AlC является 1525°C, материала на основе Zr_3AlC_2 – 1575°C. Структура полученных синтезированных МАХ-материалов включает вытянутые зерна состава Zr_2AlC и Zr_3AlC_2 , что определяет их высокую прочность. Карбид циркония, как промежуточная фаза, всегда присутствует в конечных продуктах. Из-за большого испарения алюминия в продуктах синтеза также присутствует фаза $ZrAl_2$. Избыток алюминия способствует наибольшему образованию фаз Zr_2AlC и Zr_3AlC_2 в процессе синтеза.

Ключевые слова: МАХ-фазы, синтез Zr_2AlC и Zr_3AlC_2 , горячее прессование, комбинированный синтез, микроструктура

DOI: 10.31857/S0044460X23040145, **EDN:** AVSRFC

На сегодняшний день большой практический интерес в области керамических материалов представляют так называемые МАХ-фазы, которые представляют собой слоистые гексагональные соединения, отвечающие условной формуле $M_{n+1}AX_n$ ($n = 1, 2, 3...$), где М – переходный металл d -группы (Sc, Ti, V, Cr, Zr, Nb, Mo, Hf, Ta); А – металл p -группы (Si, Ge, Al, Ga, S, P, Sn, As, Cd, I, Tl, Pb); X – углерод или азот [1–7]. МАХ-Фазы и материалы на их основе обладают рядом уникальных свойств, присущих как металлам, так и керамическим материалам: малая плотность, высокая прочность, высокие тепло- и электропроводность, хорошая коррозионная стойкость в кислотах, щелочах и расплавах металлов, легко обрабатываются [1].

Ранее методом спекания с последующим горячим прессованием нами получены высокоплотные материалы в системе Ti–Si–C с высоким содержанием фазы Ti_3SiC_2 (около 98 об%) [8–11]. Одной из перспективных МАХ-фазных систем считается Zr–Al–C [12, 13]. МАХ-Фазы остаются стабильными при ионном и нейтронном облучении. Эти факты в сочетании с малым сечением Zr для тепловых нейтронов позволяют рассматривать МАХ-фазы $Zr_{n+1}AlC_n$ в качестве кандидатов для использования в оболочках тепловыделяющих элементов [13]. Высокая температурная стойкость Zr_3AlC_2 и Zr_2AlC (устойчивы до 1800°C) в сочетании с другими особенностями позволяют считать МАХ-фазы весьма перспективными конкурентами современным керамическим материалам на основе тугоплавких карбидов, боридов и нитридов.

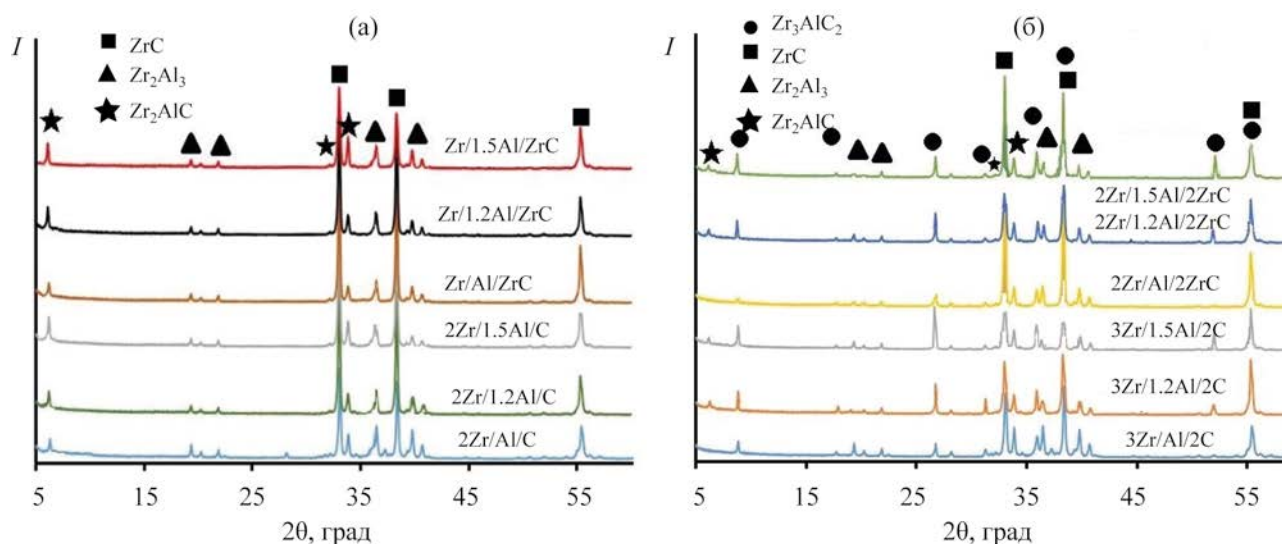
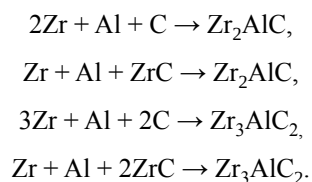


Рис. 1. Дифрактограммы рентгенофазового анализа спеченных в высокотемпературной печи образцов на основе Zr_2AlC при $1525^\circ C$ (а) и Zr_3AlC_2 при $1575^\circ C$ (б).

Целью работы является изучение закономерностей синтеза МАХ-фаз состава Zr_2AlC и Zr_3AlC_2 , из разных исходных компонентов комбинированным методом (синтезом в высокотемпературной печи без давления с последующим синтезом и консолидацией методом горячего прессования), изучение влияния параметров синтеза на плотность и пористость полученных образцов, получение плотных, имеющих практически равные удельный и объемный вес, материалов в этих системах.

Согласно тройной фазовой диаграмме состояния $Zr-Al-C$, к образованию фаз Zr_2AlC и Zr_3AlC_2 могут привести следующие реакции:



В качестве источника углерода для получения МАХ-фаз выбран технический углерод марки К-354. При рентгенофазовом анализе полученных составов выявлены пики, соответствующие Zr_3AlC_2 или Zr_2AlC в качестве основных фаз, а также пики побочных фаз – ZrC (и его нестехиометрические твердые растворы), $ZrAl_3$, $ZrAl_2$ и другие алюминаты циркония [14, 15] (рис. 1). Дифракционные пики, соответствующие цирконию, алюми-

нию и углероду не были обнаружены в полученных образцах. При синтезе необходимо учитывать, что область образования Zr_2AlC или Zr_3AlC_2 крайне мала, а значит любое отклонение от исходного соотношения может привести к получению материала с низким содержанием заданной фазы. Необходимо понимать, что получение материалов с высоким содержанием Zr_2AlC или Zr_3AlC_2 крайне затруднительно в связи с высоким испарением Al из синтезируемых материалов. Для минимизации этого эффекта в исходную смесь добавляют избыток алюминия.

В табл. 1 и 2 приведено количественное содержание фаз и плотности продуктов, полученных комбинированным синтезом при температурах 1525 (Zr_2AlC) и $1575^\circ C$ (Zr_3AlC_2) в зависимости от исходного соотношения компонентов. Количество фазы Zr_2AlC (%) определяли исходя из уравнения (1), количество фазы Zr_3AlC_2 (%) – исходя из уравнения (2). Количество остальных фаз было рассчитано эмпирическим путем по дифрактограммам рентгенофазового анализа.

$$W_{Zr_2AlC} (\text{об. \%}) = \frac{1.80}{1.80 + (I_{ZrC}/I_{Zr_2AlC})} \times 100, \quad (1)$$

$$W_{Zr_3AlC_2} (\text{об. \%}) = \frac{1.80}{1.80 + (I_{ZrC}/I_{Zr_3AlC_2})} \times 100. \quad (2)$$

Таблица 1. Результаты рентгенофазового анализа и плотности образцов материалов на основе Zr_2AlC , спеченных комбинированным методом, с добавкой 5 об% Al

Состав исходных компонентов	Мольное отношение компонентов	Содержание фазы, об%				Относительная плотность, %
		Zr_2AlC	ZrC	$ZrAl_2$	$ZrAl_3$	
Zr/Al/C	2:1:1	13.2	62.4	10.1	14.3	71.3
	2:1.2:1	22.8	55.2	11.2	10.8	78.4
	2:1.5:1	30.3	56.4	6.2	7.1	83.5
Zr/Al/ZrC	1:1:1	15.4	64.2	14.2	6.2	72.7
	1:1.2:1	29.7	62.3	2.1	5.9	82.2
	1:1.5:1	32.2	55.6	8.7	3.5	83.0

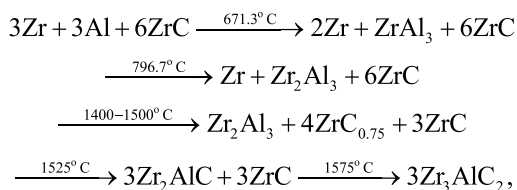
Таблица 2. Результаты рентгенофазового анализа и плотности образцов материалов на основе Zr_3AlC_2 , спеченных комбинированным методом, с добавкой 5 об% Al

Состав исходных компонентов	Мольное отношение компонентов	Содержание фазы, об%					Относительная плотность, %
		Zr_2AlC	Zr_3AlC_2	ZrC	$ZrAl_2$	$ZrAl_3$	
Zr/Al/C	3:1:2	3.5	17.2	60.8	12.2	6.3	74.8
	3:1.2:2	4.1	21.6	62.3	10.1	1.9	81.3
	3:1.5:2	6.2	30.2	52.3	5.2	6.1	83.7
Zr/Al/ZrC	1:1:2	8.2	23.4	57.4	3.3	3.7	77.6
	1:1.2:2	9.3	35.4	45.3	7.9	2.1	82.4
	1:1.5:2	10.2	50.4	33.6	4.2	1.6	86.2

На первой стадии синтеза в результате растворения части циркония в расплаве алюминия при 671°C происходит синтез $ZrAl_3$, затем при 797°C образуется обогащенный алюминием Zr_2Al_3 . При температурах, близких к 1500°C , образуется карбид циркония нестехиометрического состава, приближенного к $ZrC_{0.75}$, который, судя по результатам работ [12, 13], является обязательным компонентом образования МАХ-фаз. При температурах выше 1500°C происходит интенсивное испарение алюминия из исходной смеси, а полученные МАХ-фазы начинают частично разлагаться на карбид циркония и алюминат циркония.

Обнаружение в продуктах синтеза, по результатам рентгенофазового анализа, промежуточной фазы $ZrAl_3$ (рис. 1) говорит о невозможности полного прохождения синтеза в условиях испарения алюминия. При температуре спекания выше 1525°C синтезируется фаза Zr_2AlC , а при 1575°C – Zr_3AlC_2 . Однако интенсивное испарение Al и разложение фазы МАХ-фаз не позволяет получить

гомогенный продукт. В синтезируемом материале, помимо МАХ-фаз, всегда присутствуют фазы ZrC, $ZrAl_3$ и $ZrAl_2$. Для получения наибольшего содержания МАХ-фазы в синтезированном материале исходное количество алюминия должно быть в избытке, по сравнению с расчетным содержанием. Таким образом общий ход процесса синтеза МАХ-фаз можно описать следующим образом:



где I_{ZrC} , I_{Zr_2AlC} и $I_{Zr_3AlC_2}$ – интегрированные интенсивности дифракционных пиков ZrC (200), Zr_2AlC (103) и Zr_3AlC_2 (104).

На рис. 2 показаны микроструктуры изломов образцов Zr_2AlC и Zr_3AlC_2 после горячего прес-

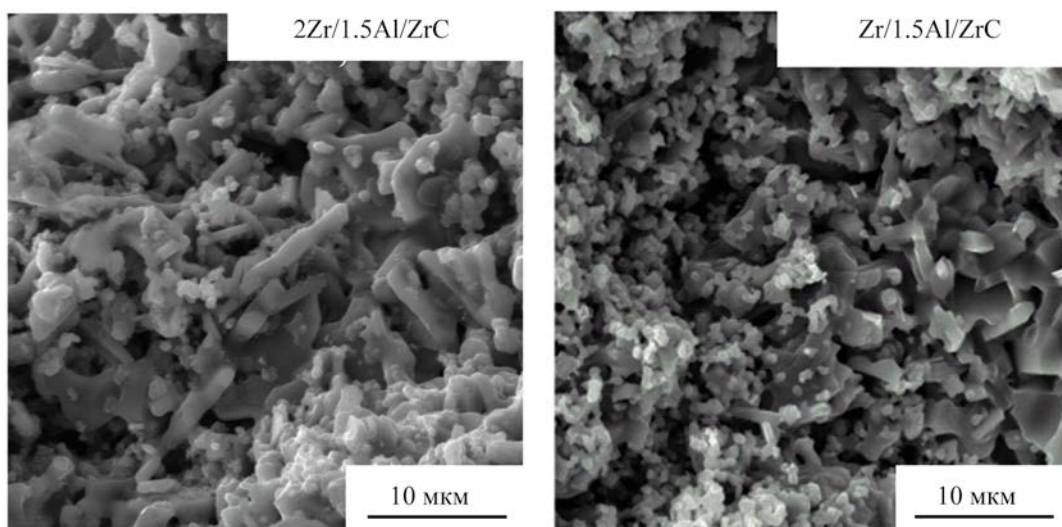


Рис. 2. Фрактограммы синтезированных комбинированным методом образцов Zr_2AlC и Zr_3AlC_2 с добавкой с добавкой 5 об% Al.

сования. Вытянутые зерна МАХ-фаз растут из частиц ZrC при их взаимодействии с Al. В процессе эпитаксиального роста МАХ-фаз скорость роста зерен вдоль оси z значительно ниже скорости роста вдоль осей x и y , что приводит к образованию пластинчатых зерен Zr_2AlC и Zr_3AlC_2 и определяет анизотропию свойств материалов. Также можно увидеть, что зерна Zr_2AlC и Zr_3AlC_2 не растут из каждой частицы ZrC , следовательно, их формирование определяется только наличием алюминия или алюмината циркония.

Благодаря хорошей смачиваемости исходных частиц Zr , ZrC , с жидкий алюминий легко перемещается в объеме исходной пористой заготовки и реагирует с частицами циркония и ZrC , что приводит к образованию сложных алюминатов циркония. Оставшийся цирконий реагирует с углеродом и ZrC с образованием нестехиометрических карбидов циркония. Нестехиометрический карбид циркония взаимодействует с Zr_2Al_3 с образованием МАХ-фазы состава Zr_2AlC , которая при взаимодействии с оставшимся карбидом циркония переходит в Zr_3AlC_2 . Растворение циркония в жидком алюминии ускоряет диффузию между Zr и $ZrAl_3$, а также стабилизирует соединения алюминия и уменьшает его испарение. Когда исходный Al полностью израсходуется зерна Zr_2AlC перестают расти.

Синтезированные материалы, характеризуются наличием зерен МАХ-фаз ламинарной формы (рис. 2), что позволяет ожидать высокую пластичность полученных материалов. Однако получить монофазную керамику на основе МАХ-фаз практически невозможно, в образцах всегда в большом количестве присутствуют вторичные фазы (ZrC и $ZrAl_x$).

Плотные материалы состава $Zr_{n+1}AlC_n$ с высоким содержанием фаз получены комбинированным синтезом в установке горячего прессования при 1500°C в течение 15 мин. Синтез Zr_3AlC_2 из соединений $Zr/Al/ZrC$ происходит через несколько стадий, характеризующихся образованием промежуточных соединений: $ZrAl_3$ (671°C), Zr_2Al_3 (797°C), $ZrC_{0.75}$ ($1400\text{--}1500^\circ\text{C}$), Zr_2AlC (1525°C), Zr_3AlC_2 (1575°C). Во всех образцах после синтеза помимо МАХ-фаз присутствуют фазы ZrC , $ZrAl_3$ и $ZrAl_2$. Избыток Al при высокой температуре способствует более полному прохождению синтеза с образованием фаз Zr_2AlC и Zr_3AlC_2 . Испарение алюминия сопровождается разложением МАХ-фаз до ZrC и $ZrAl_2$. Интенсивное испарение Al препятствует полному синтезу МАХ-фаз с образованием монофазных соединений Zr_2AlC и Zr_3AlC_2 .

Микроструктура синтезированных материалов содержит вытянутые зерна ламинарного вида (фазы Zr_2AlC и Zr_3AlC_2), прорастающие из зерен

ZrC при их взаимодействии с алюминием или алюминатом циркония. Максимальная плотность синтезированных образцов и содержание МАХ-фаз наблюдается у материалов, полученных из порошков Zr/Al/ZrC с добавлением 5 об% Al.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных порошков использовали: Zr (марка ПТМ-1, содержание основной фазы 99.9%, ООО «Плазмотерм», Россия); Al (марка ПАП-1, содержание основной фазы 99.8 %, $d < 30$ мкм, ООО «Плазмотерм», Россия); ZrC (содержание основной фазы 99.5 %, d 0.8–1.5 мкм, ООО «Плазмотерм», Россия); углерод технический (марка К-354, ООО ТПК «Инфрахим», Россия). Размер частиц (исходных и измельченных) порошков определяли лазерным анализатором дисперсности MasterSizer 3000. Исходные порошки (кроме углерода) измельчали в вибрационной мельнице мелющими телами из высокоплотного карбида кремния в сухую до размера 0.5–1.0 мкм. Намол мелющих тел составил около 0.2%. Измельченные порошки в необходимом соотношении перемешивали в шаровой мельнице в среде изопропилового спирта в течение 12 ч, в качестве мелющих тел использовали шары из высокоплотного SiC. Суспензии сушили до влажности 4–5% и гранулировали просеиванием через сито с размером ячеек 100 мкм. Из порошков формовали образцы в металлических пресс-формах при давлении 80 МПа. Образцы сушили в сушильном шкафу при температуре 110°C в течение 5 ч и термообработывали (процесс синтеза) при 1525 (для МАХ-фазы Zr_2AlC) и 1575°C (для МАХ-фазы Zr_3AlC_2) в высокотемпературной печи сопротивления ЭСКВГ-16/22 ГМ 7 в среде Ar с выдержкой 1 ч. Образцы для синтеза помещали в графитовые контейнеры с подсыпкой крупной фракции порошка карбида циркония (d 20–40 мкм), содержащей 3–5 мас% Al. Подсыпка из порошка состава ZrC–Al при синтезе минимизирует испарение алюминия из образцов. Скорость нагрева составила 150 град/ч до 900°C, затем до конечной температуры синтеза – 250°C. После выдержки производили остывание образцов со скоростью 350 град/ч.

После термообработки и синтеза определяли фазовый состав, плотность и пористость образцов,

затем их измельчали в шаровой мельнице всухую с добавлением 5 об% Al (в качестве мелющих тел использовали шары из высокоплотного карбида кремния) в течение 7 ч и повторно синтезировали и консолидировали в установке горячего прессования Thermal Technology Inc. модель HP20-3560-20 при 1500°C, давлении 30 МПа в течение 15 мин в среде Ar.

Плотность образцов определяли методом гидростатического взвешивания. Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре Rigaku Smartlab 3 с CuK_α -излучением и Ni-фильтром. Микроструктуру исследовали на электронном микроскопе TESCAN VEGA 3 SBH. Для оценки количественного содержания фазы Zr_2AlC и Zr_3AlC_2 в спеченных синтезированных образцах использовали метод Ритвельда, согласно уравнениям (1), (2) [6].

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Арлашкин Илья Евгеньевич, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9371-0746>

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского фонда фундаментальных исследований (грант РФФИ-Росатом № 20-21-00056) с использованием оборудования Инжинирингового центра Санкт-Петербургского государственного технологического института.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

В.Л. Столярова является членом редколлегии Журнала общей химии. Остальные авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Медведева Н.И., Еняшин А.Н., Ивановский А.Л. // ЖСХ. 2011. Т. 52. № 4. С. 806; Medvedeva N.I., Enyashin A.N., Ivanovskii A.L. // J. Struct. Chem. 2011. Vol. 52. P. 785. doi 10.1134/S0022476611040226
2. Barsoum M.W. // Progress Solid State Chem. 2000. Vol. 28. N 1–4. P. 201. doi 10.1016/S0079-6786(00)00006-6
3. Istomin P.V., Nadutkin A.V., Ryabkov Y.I., Goldin B.A. // Inorg. Mater. 2006. Vol. 42. N 3. P. 250. doi 10.1134/S0020168506030071

4. Zhang Z.F., Sun Z.M., Hashimoto H. // Mater. Lett. 2003. Vol. 57. N 7. P. 1295. doi 10.1016/S0167-577X(02)00974-6
5. El-Raghy T., Barsoum M.W. // J. Am. Ceram. Soc. 1999. Vol. 82. N 10. P. 2849. doi 10.1111/j.1151-2916.1999.tb02166.x
6. Gao N.F., Miyamoto Y., Zhang D. // J. Mater. Sci. 1999. Vol. 34. N 18. P. 4385. doi 10.1023/A:1004664500254
7. Jeitschko W., Nowotny H., Benesovsky F. // Monatsh. Chem. 1964. Vol. 95. N 1. P. 178. doi 10.1007/BF00913068
8. Perevislov S.N., Sokolova T.V., Stolyarova V.L. // Mater. Chem. Phys. 2021. Vol. 267. P. 124625. doi 10.1016/j.matchemphys.2021.124625
9. Bykova A.D., Semenova V.V., Perevislov S.N., Markov M.A. // Refract. Ind. Ceram. 2021. P. 89. doi 10.1007/s11148-021-00564-x
10. Перевислов С.Н., Семенова В.В., Лысенков А.С. // ЖХХ. 2021. Т. 66. № 8. С. 987; Perevislov S.N., Semenova V.V., Lysenkov A.S. // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. Vol. 66. N 8. P. 1100. doi 10.1134/S0036023621080210
11. Perevislov S.N., Arlashkin I.E., Lysenkov A.S. // Refract. Ind. Ceram. 2022. P. 215. doi 10.1007/s11148-022-00709-6
12. Lapauw T., Lambrinou K., Cabioc'h T., Halim J., Lu J., Pesach A., Rivin O., Ozeri O., Caspi E.N., Hultman L., Eklund P., Rosén J., Barsoum M.W., Vleugels J. // J. Eur. Ceram. Soc. 2016. Vol. 36. N 8. P. 1847. doi 10.1016/j.jeurceramsoc.2016.02.044
13. Lapauw T., Halim J., Lu J., Cabioc'h T., Hultman L., Barsoum M.W., Lambrinou K., Vleugels J. // J. Eur. Ceram. Soc. 2016. Vol. 36. N 3. P. 943. doi 10.1016/j.jeurceramsoc.2015.10.011
14. Okamoto H. // J. Phase Equilib. Diff. 2002. Vol. 23. N 5. P. 455. doi 10.1361/105497102770331497
15. Wang T., Jin Z., Zhao J.C. // J. Phase Equilib. 2001. Vol. 22. N 5. P. 544. doi 10.1007/s11669-001-0072-4

Synthesis and Study of Dense Materials in the Zr–Al–C System

I. E. Arlashkin^{a,b,*}, S. N. Perevislov^b, and V. L. Stolyarova^{b,c}

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

^b I.V. Grebenshchikov Institute of Silicate Chemistry of the Russian Academy of Sciences, St. Petersburg, 199034 Russia

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

*e-mail: iarlashkin@mail.ru

Received February 14, 2023; revised March 27, 2023; accepted March 29, 2023

The initial powders Zr, Al, C and Zr, Al, Sc were used for the synthesis of MAX phases of the composition Zr_2AlC and Zr_3AlC_2 . The highest content (50.4 vol%) of the MAX phase Zr_3AlC_2 was obtained using the initial powders Zr/Al/Zr in the ratio of components 1:1.5:2 with the addition of 5 vol% Al. The optimal temperature for the synthesis of a material based on the MAX phase Zr_2AlC is 1525° C, a material based on Zr_3AlC_2 is 1575° C. The structure of the synthesized MAX materials obtained includes elongated grains of the composition Zr_2AlC and Zr_3AlC_2 , which determines their high strength. Zirconium carbide, as an intermediate phase, is always present in the final products. Due to the large evaporation of aluminum, the ZrO_2 phase is also present in the synthesis products. Excess aluminum contributes to the greatest formation of Zr_2AlC and Zr_3AlC_2 phases during synthesis.

Keywords: MAX-phases, synthesis of Zr_2AlC and Zr_3AlC_2 , hot pressing, combined synthesis, microstructure

ОСОБЕННОСТИ ОКИСЛЕНИЯ НАНОПОРИСТОГО ЖЕЛЕЗА, ПОЛУЧЕННОГО ДЕАЛЛОИНГОМ ФЕРРОМАРГАНЦА В РАСПЛАВЛЕННЫХ СОЛЯХ

© 2023 г. Д. А. Роженцев^{1,*}, С. В. Першина¹, С. А. Петрова², Н. К. Ткачев¹

¹ Институт высокотемпературной электрохимии Уральского отделения Российской академии наук, ул. Академическая 20, Екатеринбург, 620066 Россия

² Институт металлургии Уральского отделения Российской академии наук, Екатеринбург, 620016 Россия
*e-mail: d.a.rozhentsev@mail.ru

Поступило в редакцию 4 февраля 2023 г.

После доработки 17 февраля 2023 г.

Принято к печати 21 февраля 2023 г.

Обнаружена метастабильная при комнатной температуре фаза вюстита в виде конгломерата вискеро-вых на поверхности нанопористого железа, полученного методом электрохимического деаллоинга (селективное анодное растворение менее благородного металла) ферромарганца. Исследованы особенности дальнейшего окисления железа методами ТГ-ДСК и РФА с разверткой по температуре. Описана широкая область сосуществования трех форм окислов железа и относительная устойчивость фазы магнетита до 900°C.

Ключевые слова: окисление нанопористого железа, ТГ-ДСК, высокотемпературный РФА

DOI: 10.31857/S0044460X23040157, **EDN:** AVVBGJ

Железо и его оксиды представляют огромный интерес из-за широкого распространения в природе и играют важную роль жизни человека во многих геологических и биологических процессах. В последние десятилетия изучение особенностей поведения разнообразных систем, содержащих железо в наноразмерном состоянии, получило сильный импульс из-за перспектив разнообразных приложений наноматериалов. Оксиды железа в наносостоянии все чаще изучаются для применения в разнообразных областях. В биомедицине благодаря их многофункциональным возможностям, включающим присущие им магнитный-резонанс в томографии, магнитное биоразделение, доставку лекарственных средств и поведение магнитной гипертермии при раке [1–4], все чаще обсуждается цитотоксичность оксидов железа против микробов в аэробных/анаэробных условиях [5], отмечается их антианемическое действие на животных [6] и т. д.

Наноструктурированные оксиды железа, содержащие двухвалентное железо (вюстит, магнетит), интенсивно изучаются в процессах окисления или восстановления в различных атмосферах и температурных условиях (воздух, азот, CO₂ и т. д., окисление при нагреве, охлаждении, а также при температурных остановках на кривых нагрева или охлаждения) с целью лучшего понимания термодинамики и кинетики окисления различных фаз железа [7–17]. Их также можно получить из мелкодисперсных металлических порошков железа, которые обладают пирофорными свойствами, т. е. самовоспламеняются на воздухе при комнатной температуре. Средний диаметр частиц пирофорного железа составляет всего несколько микрон. Их огромной общей поверхностью соприкосновения с воздухом и обусловлено резкое повышение скорости окисления. Причиной пирофорности является не только развитая поверхность, но и искажение кристаллической решетки частиц по

сравнению с устойчивой для соответствующего металла структурой [18]. В работе [19] обсуждается самопроизвольное возгорание нанопорошка железа на воздухе со средним диаметром наночастиц 85 нм с образованием на поверхности Fe_3O_4 . Пирофорность железа на воздухе также подтверждается в работе [20], в которой для изучения был взят порошок железа со средним размером частиц 50–70 нм и размером агломератов 5 мкм. Однако быстрое сгорание железа не позволяет точно контролировать состав будущего оксида.

Существует множество способов синтеза различных нано-оксидов железа (вюстита FeO , гематита Fe_2O_3 , магнетита Fe_3O_4): осаждение при комнатной/повышенной температуре, опосредование поверхностно-активными веществами, эмульсия/микроэмульсия, электроосаждение и т. д. [21–30]. Все они имеют свои особенности, связанные с морфологией – нанотрубки, наносвитки, порошки и т. д., а также обладают стабильностью состава и распределением концентрации кислорода, понимаемым в смысле распределения концентрации кислорода.

В нашей предыдущей работе было синтезировано нанопористое железо посредством селективного анодного растворения сплава FeMn в эвтектике LiCl-KCl [31]. При дальнейшем изучении поверхности электронной микроскопией более высокого разрешения было найдено, что наноразмерные лигamentы железа характерной би-непрерывной (bi-continuous) структуры нанопористой поверхности частично окислены, а фазы оксида формируют структуру нановискеров из вюстита. Состав оксида, соответствующий вюститу, был установлен методом энергодисперсионного анализа EDX, и также определена каталитическая активность в гетерогенной реакции Фентона, сравнимая с активностью нанокмпозиций на основе железа и его оксидов, полученных другими методами, такими как темплатный синтез [32].

Цель данной работы – изучение особенностей дальнейшего окисления поверхности нанопористого железа посредством совмещенного термического анализа (ТГ-ДСК) и рентгенофазовым анализом (РФА) при аналогичных временных раз-
вертках по температуре.

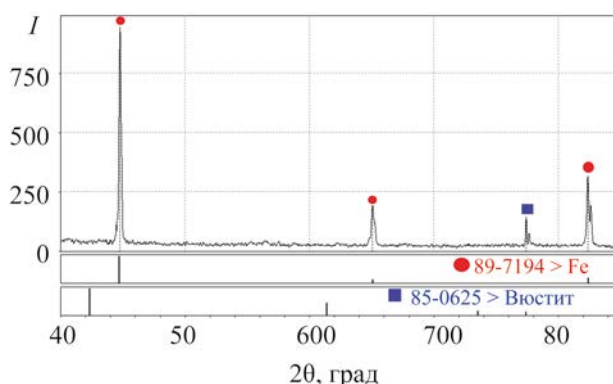


Рис. 1. Рентгенограмма полученного образца нанопористого железа.

Полученное нанопористое железо имеет характерную би-непрерывную структуру пор и лигamentов, обусловленную перколяционным режимом коррозионного процесса – селективного анодного растворения марганца. Интенсивность и положение рефлексов (рис. 1), полученных с помощью РФА образцов, соответствуют железу с объемно-центрированной кубической решеткой с примесью вюстита.

Нанопористая поверхность, как видно из рис. 2, покрыта нановискерами вюстита, которые можно заметить, как на лигamentах металлической фазы, так и в виде более сложного конгломерата нанонитей. Средний размер нановискеров вюстита составляет 100–200 нм в длину и величину порядка 10 нм в ширину. На укрупненном участке фото видно, что окисление на воздухе нанопористого железа не ограничивается образованием нановискеров, а проходит дальше в стадию их удлинения и переплетения, образуя причудливую наносеть на поверхности металла.

Рефлекс фазы FeO можно заметить только при углах 77.3° , что можно объяснить существованием оксидной фазы только на поверхности. Подчеркнем, что характерное расщепление пика в дублет при 77.3° указывает на однородность фазы FeO .

Высокотемпературный рентгеновский анализ (рис. 3) образца нанопористого железа также указывает на фазу железа с объемно-центрированной кубической решеткой и вюстита (как показано на рис. 1) при комнатной температуре. Отметим, что при повышении температуры до 640°C на поверхности образца образуется фаза MnO_2 , что связано

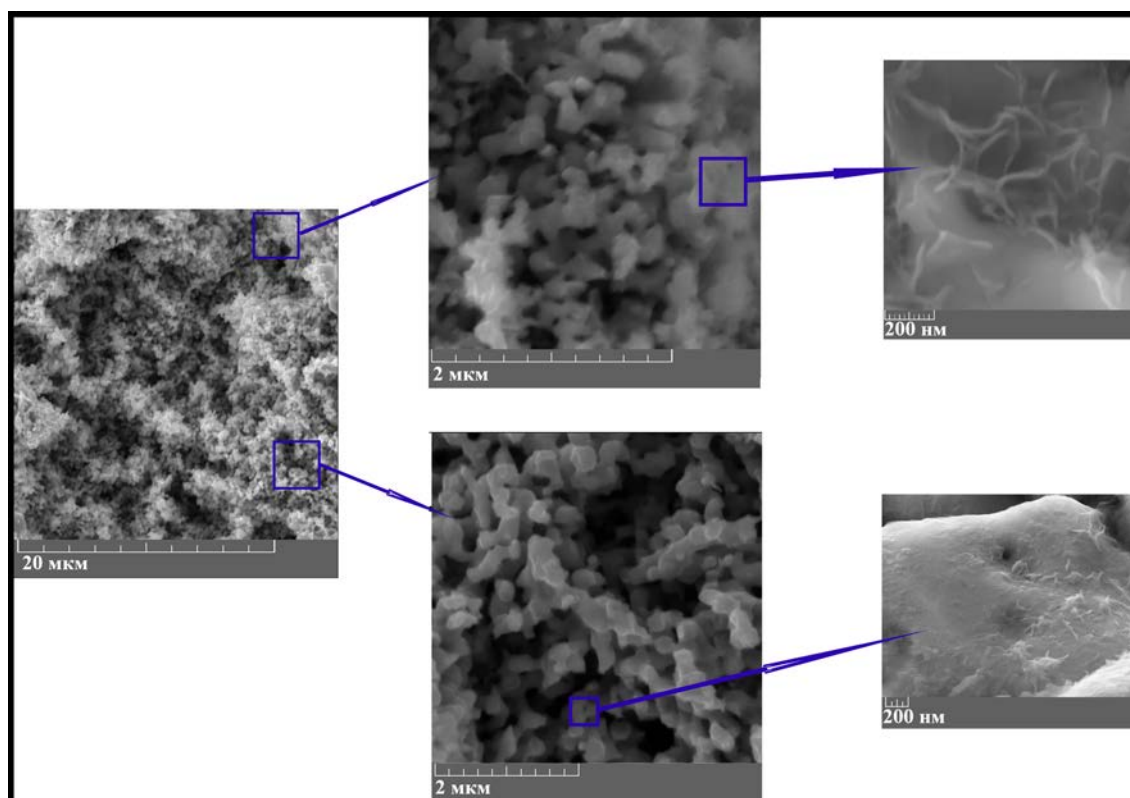


Рис. 2. СЭМ-Изображения частично окисленного нанопористого железа.

с присутствием марганца на глубине изучаемого образца порядка 100 мкм и обусловлено небольшим временем деаллоинга, которое обеспечивает образование слоя нанопористого железа на исходном ферромарганцевом сплаве порядка 100 мкм.

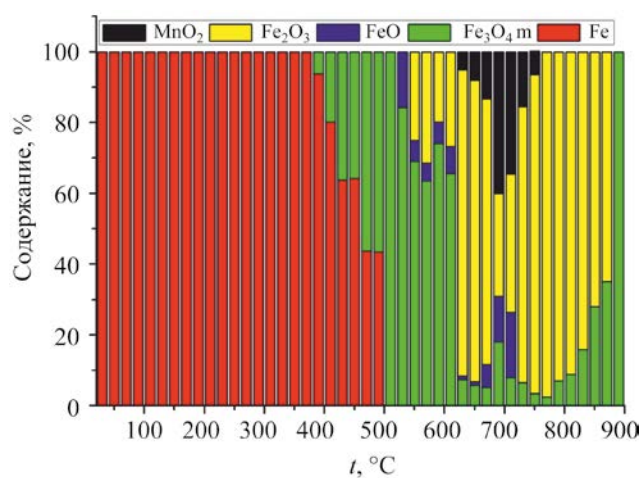
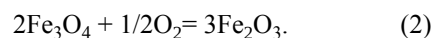
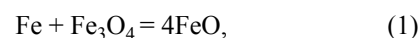


Рис. 3. Фазовый состав образца нанопористого железа в интервале температур 30–900°C по данным высокотемпературного РФА.

Фазовый состав описываемого нанопористого слоя начинает меняться примерно с 400°C (рис. 3). Повышение температуры ведет к образованию магнетита Fe_3O_4 , который устойчив на поверхности до самых высоких температур, а меняется лишь его концентрация. Примерно при 540°C, что близко к температуре Шадрона (570°C) [33], появляются заметные количества фаз вюстита и гематита. Отметим, что в рамках данного исследования трудно осветить наиболее тонкий вопрос о возможном образовании маггемита.

Ожидаемо происходит образование фазы вюстита FeO уже посредством реакции (1), которую можно считать обратной по отношению к диспропорционированию вюстита [34]. В то же время рост температуры активирует и реакцию окисления магнетита (2).



Таким образом, на поверхности нанопористого железа при температурах выше 550°C сосу-

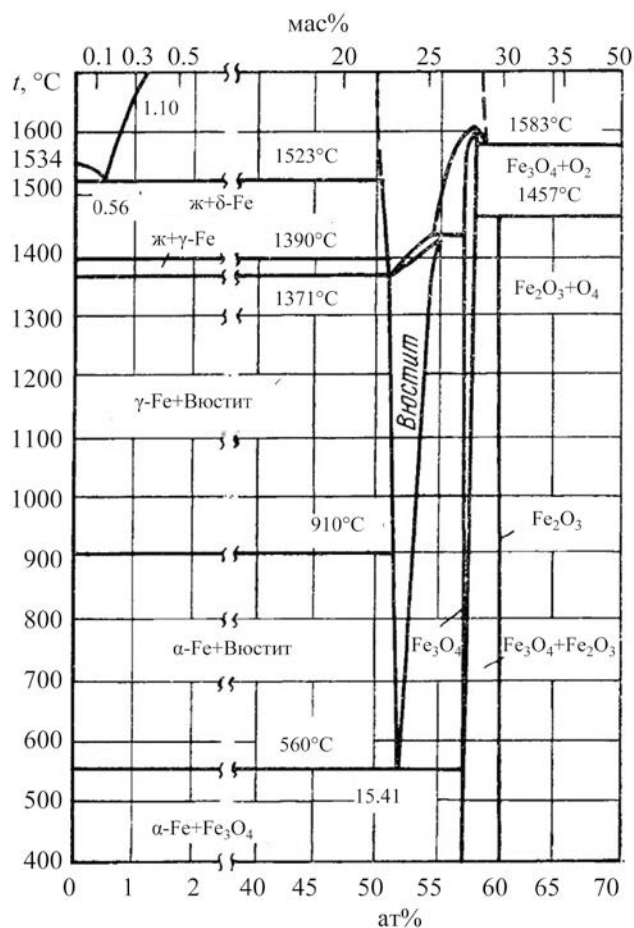


Рис. 4. Диаграмма состояния Fe–O [35].

существуют все 3 формы оксидов железа. Это хорошо согласуется с диаграммой состояния Fe–O (рис. 4) [35], где при высоких температурах ($>570^\circ\text{C}$) может сформироваться окалина, содержащая все три основные формы оксидов железа. Непосредственно примыкающие к поверхности вискры и нанонити FeO (вюстита) при термообработке при более высоких температурах могут окисляться до Fe_3O_4 (магнетита) и Fe_2O_3 (гематита), облегчая тем самым окисление нанопористого железа.

Данные, полученные с помощью высокотемпературного рентгеновского анализа, хорошо согласуются с результатами ТГ-ДСК (рис. 5). В верхней части рис. 5 приведены кривые ТГ-ДСК, полученные на гладких образцах исходного ферромарганцевого сплава, которые не подвергались

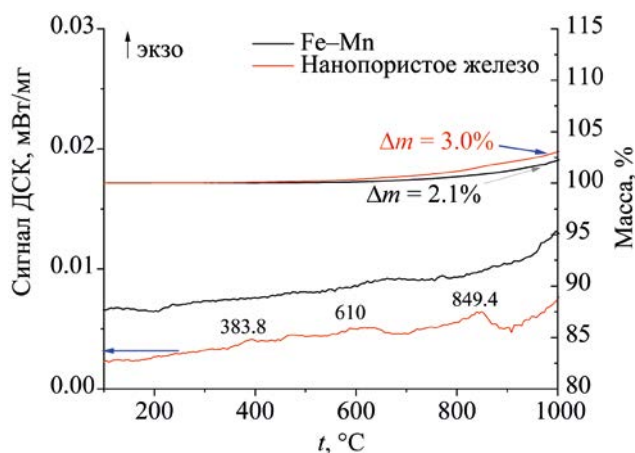


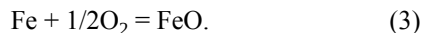
Рис. 5. ТГ-ДСК исходного образца Fe–Mn и образца нанопористого железа.

электрохимическому деаллоингу. Таким способом показывается роль возникшей поверхности и ее сложного фазового и морфологического состава при окислении нанопористого железа. В частности, свидетельство частичного окисления нанопористого железа на воздухе с образованием вискеров вюстита.

Для образца нанопористого железа небольшой прирост массы при $\sim 400^\circ\text{C}$, сопровождающийся экзотермическим эффектом, связан с образованием магнетита Fe_3O_4 . Дальнейшее увеличение температуры до $510\text{--}610^\circ\text{C}$ ведет к окислению поверхности нанопористого железа, где формируются фазы вюстита и гематита. Стоит отметить, что исходные вискры с небольшой массовой долей, обнаруживаемые посредством сканирующей электронной микроскопии, проявляют себя только как один из возможных и облегченных путей брутто реакции окисления железа до гематита. При нагреве до 850°C на поверхности ожидается еще и оксид марганца.

Объяснение найденным особенностям окисления нанопористого слоя на поверхности металлической фазы железа при сравнительно небольших временах, по нашему мнению, может быть следующим. Во-первых, аналогично быстрому высокотемпературному окислению гладких образцов железа, например, перегретым паром при 900°C , как описывается в работе [36], образуется имен-

но вюстит. В этом смысле развитая поверхность пористого слоя на поверхности железа просто помогает преодолеть кинетический барьер реакции окисления (3) уже при комнатной температуре.



Во-вторых, поскольку мольный объем вюстита максимально отличается от атомного объема чистого железа по сравнению с другими оксидами (гематитом и магнетитом) [34], то образующаяся фаза вюстита стремится быть минимально связанной с искривленной, нанопористой поверхностью железа. В результате вюстит образует вискеры, которые растут в длину с дальнейшим переплетением в виде нанонитей. В-третьих, нанопористый слой обладает существенным отличием от отдельных микрозерен пиррофорного железа, а именно, лигаменты переплетены и тесно связаны в непрерывную и макроскопическую сетку. По всей видимости, подобные металлические структуры способны окисляться довольно долго, будучи покрыты такой вюститной «ватой», которая деградирует на воздухе далее через магнетит к гематиту. Укажем и на возникающие разнообразные пути протекания реакции окисления до стадии гематита за счет возможностей формирования нестехиометрических и неравновесных фаз вюстита и магнетита. В любом случае, вопросы устойчивости и трансформации оксидов железа на поверхности нанопористого материала представляют большой интерес для будущих исследований.

Таким образом, изучены особенности окисления нанопористого железа, полученного высокотемпературным селективным анодным растворением ферромарганца эквимолярного состава в эвтектике LiCl–KCl при 400°C. Данные СЭМ свидетельствуют об образовании вискерообразных вюститов на поверхности лигаментов характерной би-непрерывной нанопористой структуры, рентгенофазовый анализ также показал наличие фазы вюстита непосредственно после деаллоинга. Несмотря на высокодисперсное состояние железа (лигаменты нанопористой структуры порядка 100 нм), оно не сгорает при комнатной температуре до магнетита или гематита, как в случае пиррофорных образцов, а формирует конгломерат нанонитей вюстита на искривленной поверхности чистого железа, кото-

рый устойчив достаточно длительное время. Сразу после деаллоинга (примерно через час) посредством ТГ-ДСК обнаруживаются пики при 400 и 510–610°C, что говорит о сосуществовании на поверхности нанопористого железа всех трех основных форм оксидов (FeO, Fe₂O₃, Fe₃O₄). Высокотемпературный рентгеновский анализ подтвердил изменения фазового состава частично окисленной поверхности нанопористого железа, которая, с одной стороны, согласуется с фазовой диаграммой Fe–O, и, с другой, показывает устойчивость фазы магнетита до температуры порядка 900°C.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для приготовления образцов нанопористого железа было проведено высокотемпературное селективное анодное растворение сплава Fe₅₀Mn₅₀ в эвтектике LiCl–KCl при 400°C, как описано в работе [31]. Подчеркнем, что синтезированный образец сразу (в течение часа) после отмывания от остатков солей и сушки был подвергнут термогравиметрическому исследованию на воздухе. Другая часть образца хранилась в ацетоне в инертном боксе. Для определения фазового состава при комнатной температуре был использован рентгеновский дифрактометр Rigaku D/MAX-2200VL/PC, медное излучение K α . Термогравиметрические исследования проводили с помощью термоанализатора Netzsch STA 449 F1 Jupiter при скорости развертки 10 град/мин в Al₂O₃ тиглях. Для исследования изменений фазового состава при нагреве от 30 до 900°C со скоростью 0.1 град/с, шаг – 20°C на воздухе был использован рентгеновский дифрактометр D8 Advance Bruker AXS. Время на съемку при одной температуре – 30 мин. Общее время эксперимента – 24 ч.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Роженцев Данил Александрович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3452-000X>

Першина Светлана Викторовна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0345-4978>

Петрова Софья Александровна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9796-5794>

Ткачев Николай Константинович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2835-2644>

ФИНАНСОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 22-23-20073).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Gharpure K.M., Wu S.Y., Li C., Berestein G.L., Sood A.K.* // Clin. Cancer. Res. 2015. Vol. 21. N 14. P. 3121. doi 10.1158/1078-0432.CCR-14-1189
2. *Hartshorn C.M., Bradbury M.S., Lanze G.M., Nel A.E., Rao J., Wang A.Z., Wiesner U.B., Yang L., Grodzinski P.* // ACS Nano. 2018. Vol. 12. N 1. P. 24. doi 10.1021/acsnano.7b05108
3. *Madamsetty V.S., Mukherjee A., Mukherjee S.* // Front. Pharmacol. 2019. Vol. 10. P. 1264. doi 10.3389/fphar.2019.01264
4. *Darson, J., Mohan, M.* Iron Oxide Nanoparticles and Nano-Composites: An Efficient Tool for Cancer Theranostics. London: IntechOpen, 2022. P. 1. doi 10.5772/intechopen.101934
5. *Siddiqi K.S., ur Rahman A., Tajuddin, Husen A.* // Nanoscale Res. Lett. 2016. Vol. 11. N 498. Article no. 498. doi 10.1186/s11671-016-1714-0
6. *Kurapov Y.A., Vazhnichaya E.M., Litvin S.E., Romanenko S.M., Didikin G.G., Devyatkina T.A., Mokliak Y.V. Oranskaya E.I.* // SN Appl. Sci. 2019. Vol. 1. Article no. 102. doi 10.1007/s42452-018-0110-z
7. *Ilbert M., Bonnefoy V.* // Biochim. Biophys. Acta. 2013. Vol. 1827. N 2. P. 161. doi 10.1016/j.bbabi.2012.10.001
8. *Karim W., Kleibert A., Hartfelder U., Balan A., Gobrecht H., Bokhoven J.A., Ekinici Y.* // Sci. Rep. 2016. Vol. 6. Article no. 18818. doi 10.1038/srep18818
9. *Saji T., Isumi M., Morimoto J., Makino Y., Miyake S.* // J. Japan Soc. Powder Powder Metallurgy. 2007. Vol. 54. N 8. P. 584. doi 10.2497/jjspm.54.584
10. *Kunc F., Gallerneault M., Kodra O., Brinkmann A., Lopinski G.P., Johnston L.J.* // Anal. Bioanal. Chem. 2022. Vol. 414. P. 4413. doi 10.1007/s00216-022-03906-x
11. *Jozwiak W., Kaczmarek E., Maniecki T., Ignaczak W., Maniukiewicz W.* // Appl. Catal. (A). 2007. Vol. 326. P. 17. doi 10.1016/j.apcata.2007.03.021
12. *Rahman M.M., Aisiri A.M., Jamal A., Faisal M., Khan S. B.* Iron oxide nanoparticles. Nanomaterials. London: IntechOpen, 2011. P. 43. doi 10.5772/27698
13. *Jeong M.H., Lee D.H., Bae J.W.* // Int. J. Hydrogen Energy. 2015. Vol. 40. P. 2613. doi 10.1016/j.ijhydene.2014.12.099
14. *Li M., Endo M., Susa M.* // ISIJ Int. 2017. Vol. 57. N 12. P. 2097. doi 10.2355/isijinternational.ISIJINT-2017-301
15. *Tamura Y., Buduan P.V., Katsura T.* // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1981. N 9. P. 1807. doi 10.1039/DT9810001807
16. *Shen Y., Chong J., Huang Z., Tian J., Zhang W., Tang X., Ding W., Du X.* // Mater. Res. Express. 2019. Vol. 6. N 9. P. 096551. doi 10.1088/2053-1591/ab2eeb
17. *Wermink W.N., Versteeg G.F.* // Ind. Eng. Chem. Res. 2017. Vol. 56. N 14. P. 3789. doi 10.1021/acs.iecr.6b04641
18. *Некрасов Б.В.* Основы общей химии. М.: Химия, 1973. С. 340.
19. *Alymov M.I., Seplyarskii B.S., Rubtsov N.M., Vadchenko S.G., Kochetkov R.A., Abzalov N.I., Kovalyov I.D.* // Pure Appl. Chem. 2020. Vol. 92. N 8. P. 1321. doi 10.1515/pac-2019-1112
20. *Krietsch A., Scheid M., Schmidt M., Krause U.* // J. Loss Prev. Process Ind. 2015. Vol. 36. P. 237. doi 10.1016/j.jlp.2015.03.016
21. *Mohapatra M., Anand S.* // Int. J. Eng. Sci. Technol. 2010. Vol. 2. N 6. P. 127. doi 10.4314/ijest.v2i8.63846
22. *Yan Z., FitzGerald S., Crawford T.M., Mefford O.T.* // J. Magn. Magn. Mater. 2021. Vol. 539. P. 168405. doi 10.1016/j.jmmm.2021.168405
23. *Mohanraj S., Kodhaiyolii S., Rengasamy M., Pugalenthil V.* // Appl. Biochem. Biotechnol. 2014. Vol. 173. N 1. P. 318. doi 10.1007/s12010-014-0843-0
24. *Kazantsev S.O., Kondranova A.M.* // IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng. 2018. Vol. 447. P. 012070. doi 10.1088/1757-899X/447/1/012070
25. *Schwaminger S.P., Surya R., Filser S., Wimmer A., Weigl F., Fraga-García P., Berensmeier S.* // Sci. Rep. 2017. Vol. 7. Article no. 12609. doi 10.1038/s41598-017-12791-9
26. *Trindade V., Borin R., Hanjari B.Z., Yang S., Krupp U., Christ H.-J.* // J. Mater. Res. 2005. Vol. 8. N 4. P. 365. doi 10.1590/S1516-14392005000400002
27. *Huang W., Gatel C., Li Z.-A., Richter G.* // Mater. Des. 2021. Vol. 208. P. 109914. doi 10.1016/j.matdes.2021.109914

28. Gurushankar K., Chinnaiiah K., Kannan K., Gohulkumar M., Periyasamy P. // *Rasayan J. Chem.* 2021. Vol. 14. N 3. P. 1985. doi 10.31788/RJC.2021.1436299
29. Palchoudhury S., An W., Xu Y.L., Qin Y., Zhang Z.T., Chopra N., Holler R.A., Turner C.H., Bao Y.P. // *Nano Lett.* 2011. Vol. 11. N 3. P. 1141. doi 10.1021/nl200136j
30. Macher T., Sherwood J., Xu Y., Lee M., Dennis G., Qin Y., Daly D., Swatloski R.P., Ba Y. // *J. Nanomater.* 2015. Article ID 376579. doi 10.1155/2015/37657
31. Rozhentsev D., Tkachev N. // *J. Electrochem. Soc.* 2021. Vol. 168. N 6. Article ID 061504. doi 10.1149/1945-7111/ac07c3
32. Роженцев Д.А., Мансуров Р.Р., Ткачев Н.К., Русских О.В., Остроушко А.А. // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. 2021. Вып. 13. С. 919. doi 10.26456/rscascp/2021.13.919
33. Рябухин А.Г., Тепляков Ю.Н., Пушкарева Т.А. // *Изв. Челяб. НЦ УрО РАН.* 2001. Вып. 1. С. 71.
34. Лыкасов А.А., Карел К., Мень А.Н., Варшавский М.Т., Михайлов Г.Г. Физико-химические свойства вюститита и его растворов. Свердловск: УНЦ АН СССР, 1987. С. 227.
35. Банных О.А., Будберг П.Б., Алисова С. П., Гузей Л.С., Дриц М.Е., Добаткина Т.В., Лысова Е.В. Никитина Н.И., Падежнова Е.М., Рохлин Л.Л., Чернигова О.П. Диаграммы состояния двойных и многокомпонентных систем на основе железа. М.: Металлургия, 1986. С. 41.
36. Тепляков Ю.Н. // *Вестн. ЮУрГУ.* 2009. Вып. 23. С. 36.

Peculiarities of Oxidation of Nanoporous Iron Produced by Ferromanganese Dealloying in Molten Salt

D. A. Rozhentsev^{a,*}, S. V. Pershina^a, S. A. Petrova^b, and N. K. Tkachev^a

^a *Institute of High-Temperature Electrochemistry, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Yekaterinburg, 620066 Russia*

^b *Institute of Metallurgy, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Yekaterinburg, 620016 Russia
e-mail: d.a.rozhentsev@mail.ru*

Received February 4, 2023; revised February 17, 2023; accepted February 21, 2023

A wuestite phase metastable at room temperature in the form of a whisker conglomerate was found on the surface of nanoporous iron obtained by electrochemical dealloying (selective anodic dissolution of a less noble metal) of ferromanganese. The features of the further oxidation of iron by TG-DSC and X-ray phase analysis with a temperature sweep were studied. A wide range of coexistence of three forms of iron oxides and relative stability of the magnetite phase up to 900°C were described.

Keywords: oxidation of nanoporous iron, TG-DSC, high-temperature X-ray phase analysis

КОМПОЗИЦИОННЫЕ ПЛЕНКИ НА ОСНОВЕ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА И ДЕТОНАЦИОННЫХ НАНОАЛМАЗОВ

© 2023 г. О. А. Соболева^{1,*}, Е. В. Породенко¹

¹ Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, Ленинские горы 1/3, Москва, 119991 Россия
*e-mail: Oxana_Soboleva@mail.ru

Поступило в редакцию 2 февраля 2023 г.

После доработки 6 марта 2023 г.

Принято к печати 9 марта 2023 г.

Изучены свойства композиционных пленок на основе полиакрилонитрила и детонационных наноалмазов. Установлено, что поверхностные свойства пленок (шероховатость и удельная свободная поверхностная энергия) не меняются при добавлении наноалмазов. Методом автордиографии с мечеными тритием наноалмазами показано, что распределение частиц в пленке зависит от модификации их поверхности. Добавки частиц и термообработка влияют на характер механического поведения пленок, образцы становятся более хрупкими. Модификация поверхности наноалмазов перфторнонановой кислотой приводит к уменьшению прочности пленок.

Ключевые слова: детонационные наноалмазы, полиакрилонитрил, композиционные пленки, удельная поверхностная энергия, одноосное растяжение

DOI: 10.31857/S0044460X23040169, **EDN:** AVWPWZ

Создание композиционных материалов на основе наноалмазов и полимеров разного типа является современным и перспективным направлением в нанотехнологии новых материалов [1–5]. Использование наноалмазов в качестве композиционной добавки обусловлено уникальными свойствами этих наночастиц: высокой механической прочностью ядра, состоящего из алмазной аллотропной модификации углерода, легкостью функционализации оболочки наночастиц, хорошей биосовместимостью, уникальным спектральным свойствам, высокой термической проводимостью. Основной целью добавления наноалмазов в полимерный материал является улучшение механических свойств нанокомпозита; наиболее заметного роста модуля Юнга (до 700%) добились авторы [6] при введении аминированных частиц детонационных наноалмазов в эпоксидную смолу. Для обеспечения эффективности действия наноалмазов на механические свойства нанокомпози-

тов, надо решить ряд задач. Во-первых, следует диспергировать наноалмазы до наноразмеров. Зачастую коммерчески доступный наноалмаз содержит агрегаты размером в сотни нанометров, состоящих из отдельных наночастиц размером 3–5 нм, соединенных друг с другом за счет химических и/или физических взаимодействий [7, 8]. Для разрушения агрегатов используют методы окисления с последующим ультразвуковым диспергированием [9], диспергирование в присутствии частиц оксида циркония [10], механохимического диспергирования [11] и другие методы. Стадия диспергирования при получении композиционных материалов важна, поскольку одной из причин упрочнения нанокомпозитов является индуцированная поверхностью наночастиц ориентация полимерных цепей.

Во-вторых, после диспергирования надо обеспечить агрегативную устойчивость дисперсий наноалмазов в тех средах, из которых формируют

полимерные материалы. Природа среды может быть разной для различных полимеров: так, пленки поливинилового спирта формируют из водных растворов [12, 13], полиакрилонитрила из растворов в диметилсульфоксиде [14], полилактида из хлороформа [15]. Основным методом создания устойчивых дисперсий является модификация поверхности наноалмазов. Создание на поверхности большого количества заряженных групп (в результате окисления или адсорбции многозарядных ионов) приводит к формированию двойного электрического слоя, обеспечивающего отталкивание частиц в водных средах [16, 11]. Для стабилизации дисперсий наноалмазов в воде можно использовать поверхностно-активные вещества и поливиниловый спирт [17–20]. Для создания стабильных дисперсий в неполярных средах используют маслорастворимые ПАВ: например, олеиламин для стабилизации наноалмазов в тетрагидрофуране [21], метилкетоне и ацетоне [22], смесь олеиламина и октадециламина для дисперсий наноалмазов в толуоле и хлороформе в [23]. Устойчивые дисперсии наноалмазов в диметилсульфоксиде получали при модификации наноалмазов поверхностно-активным веществом Igepal CA-630 [24].

Важным фактором, влияющим на механические свойства композиционных материалов на основе полимеров и наноалмазов, является совместимость наноалмазов с полимерной матрицей, а также взаимодействие между наноалмазами и полимером. То есть помимо уменьшения взаимодействия частица–частица следует усилить взаимодействие частиц с полимером. Этого можно достичь функционализацией поверхности наноалмазов: окисление с формированием карбоксильных групп на поверхности наноалмазов усиливает взаимодействие наночастиц с поливиниловым спиртом [13], аминирование поверхности наноалмазов способствует взаимодействию частиц с поликарбонатом и полиакрилатом [25]. Другим эффективным способом модификации поверхности является пришивка полимерных цепей, родственных полимерной матрице [26].

В качестве полимерной матрицы мы использовали полиакрилонитрил (ПАН), полимер, широко используемый в производстве прочных, термически стойких волокон. Композиционные пленки на основе ПАН и наноалмазов получали из дис-

персии в диметилсульфоксиде (ДМСО). Устойчивость дисперсии наноалмазов в ДМСО повышали за счет окисления поверхности наноалмазов, а усиление взаимодействия наноалмазов с полимерными цепями предполагали достичь термообработкой материала. Известно, что при повышении температуры активируются взаимодействия между слабоосновными нитрильными группами ПАН и функциональными группами на поверхности наноалмазов [14, 27].

В литературе практически отсутствуют данные о влиянии наноалмазов на свойства поверхности полимерных пленок: на энергетические характеристики и шероховатость поверхности полимерных пленок, на условия смачивания. В то время как эксплуатационные характеристики и области применения нанокompозитов могут существенно зависеть от свойств их поверхности. Исследование поверхностных свойств композиционных пленок было одной из задач настоящей работы. Как было показано нами ранее при изучении композиционных пленок на основе ПВС и наноалмазов с модифицированной поверхностью, распределение наночастиц в пленке (равномерное или концентрирование наночастиц вблизи поверхности) зависит от модификации поверхности частиц [28]. Поэтому можно ожидать, что модификация поверхности наноалмазов веществом, проявляющим поверхностную активность на границе ДМСО–воздух, будет способствовать поверхностному концентрированию наночастиц, что может влиять как на поверхностные свойства пленок, так и на прочностные характеристики композиционного материала. Таким образом, цель работы заключалась в изучении влияния концентрации добавленных наноалмазов, дополнительной термообработки пленок и модификации поверхности частиц на поверхностные свойства композиционных материалов на основе ПАН (удельную свободную энергию и шероховатость пленок), на распределение наночастиц в пленке и на механические свойства материала (прочность, модуль упругости, растяжение до разрыва).

Композиционные пленки формировали из системы, полученной при добавлении дисперсии окисленных наноалмазов в ДМСО в раствор ПАН в ДМСО. Окисление наноалмазов проводили в трубчатой печи кислородом воздуха при 420°C в течение 2 ч.

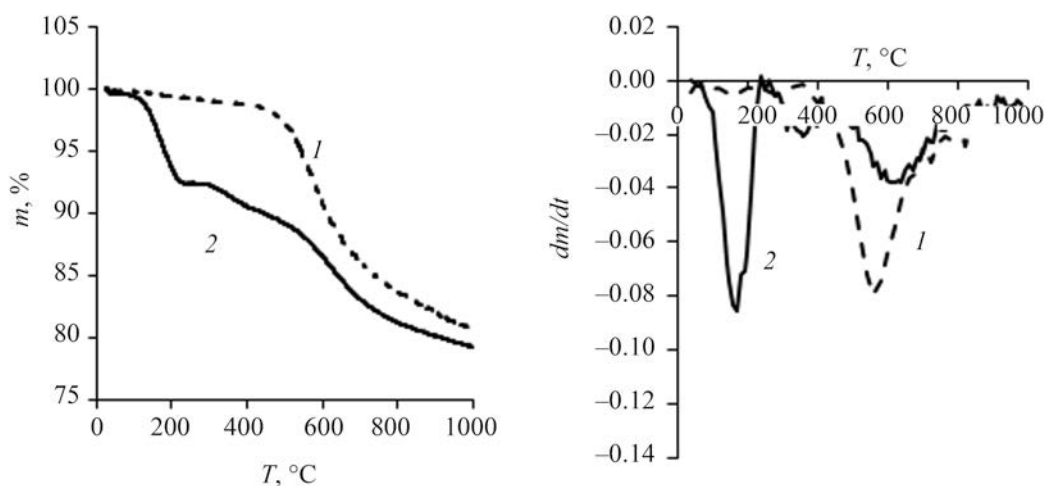


Рис. 1. Термограммы окисленных нанодIAMONДОВ (1) и нанодIAMONДОВ, модифицированных ПАИ (2).

О взаимодействии нанодIAMONДОВ с ПАИ судили по ИК спектрам и данным термогравиметрического анализа (ТГА) окисленных нанодIAMONДОВ и нанодIAMONДОВ, модифицированных ПАИ (методика модифицирования представлена в Экспериментальной части). Терморазложение окисленных нанодIAMONДОВ происходит начиная с 460°C, что согла-

суется с литературными данными (рис. 1, 1) [29]. Потеря массы нанодIAMONДОВ, модифицированных ПАИ из раствора ДМСО, происходит в три этапа: на первом, начиная с 180°C, удаляются остатки ДМСО, а выше 200°C, согласно данным работ [30, 14], происходит деструкция ПАИ с выделением газообразных продуктов (аммиака, водорода, возможно, цианистого водорода и др.). На втором этапе (при 350°C) происходит дальнейшее разложение полимерной цепи ПАИ, на третьем (начиная с 450°C) – терморазложение нанодIAMONДА (рис. 1, 2).

На ИК спектрах окисленных нанодIAMONДОВ наблюдаются четкие пики при 1790 и 1620 см^{-1} , соответствующие колебаниям С–О и О–Н связей (рис. 2). В ИК спектре ПАИ присутствует характерный пик при 2240 см^{-1} , соответствующий валентным колебаниям группы С–N, пики при 2990, 2920 см^{-1} , относящиеся к углеводородным цепям и пик при 1460 см^{-1} , соответствующий колебаниям группы Н–С–Н. В спектрах нанодIAMONДОВ, модифицированных ПАИ, присутствуют все характерные пики, относящиеся к нанодIAMONДАМ и ПАИ. Данные ТГА и ИК спектроскопии указывают на формирование адсорбционного слоя ПАИ на поверхности нанодIAMONДОВ.

Композиционные пленки получали из дисперсии нанодIAMONДОВ в растворе ПАИ в ДМСО. В качестве наполнителя использовали как окисленные нанодIAMONДЫ, так и нанодIAMONДЫ, модифицирован-

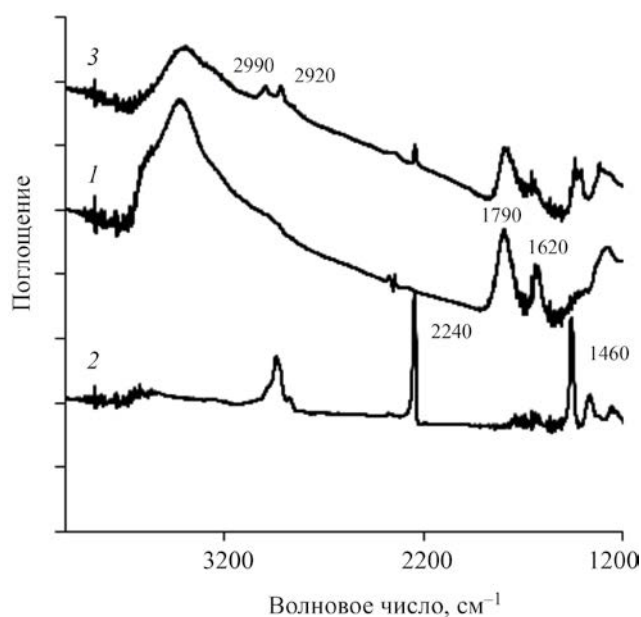


Рис. 2. ИК спектры окисленных нанодIAMONДОВ (1), ПАИ (2) и нанодIAMONДОВ, модифицированных ПАИ (3).

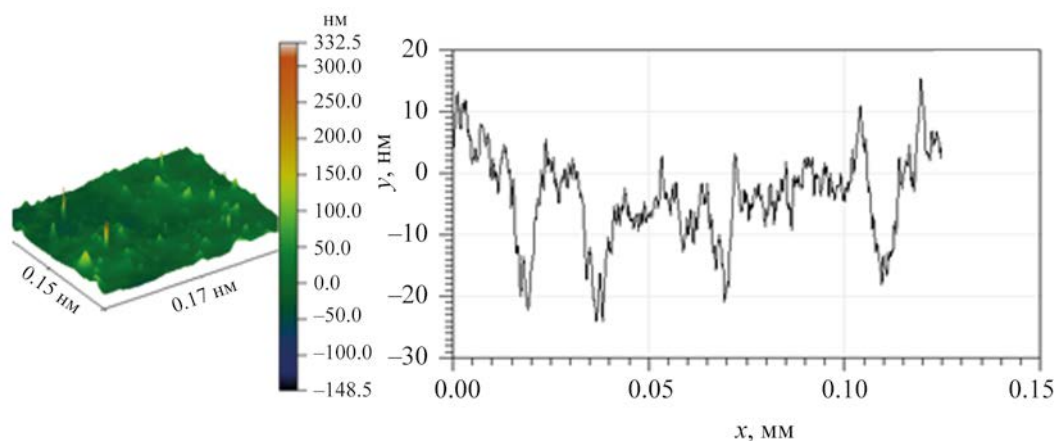


Рис. 3. Профилограмма композиционной пленки ПАН с наноалмазами, модифицированными перфторнонановой кислотой.

ные перфторнонановой кислотой. Предварительные эксперименты показали, что перфторнонановая кислота снижает поверхностное натяжение ДМСО и поэтому модифицированные этим веществом наночастицы могут концентрироваться в поверхностном слое пленки. Было изучено влияние добавок частиц наполнителя на шероховатость пленок, поверхностную энергию и на распределение наночастиц в пленке.

Анализ полученных профилограмм показывает, что все пленки достаточно гладкие, содержат пологие невысокие бугорки. В пленках в отсутствие наночастиц шероховатость создается бугорками средней высотой 5.5 нм, среднее расстояние между ними – 3 мкм. Максимальная высота бугорков – 42 нм, максимальная глубина впадин – 24 нм. В пленках с окисленными наноалмазами средняя амплитуда неоднородностей – 4 нм, расстояние между пиками – 2 мкм, максимальная высота бугорков – 20 нм, глубина впадин – 10 нм. В плен-

ках, содержащих модифицированные наноалмазы, средняя высота пиков – 3 нм, расстояние между пиками – 1.6 мкм, максимальная высота пиков – 12 нм, максимальная глубина впадин – 6 нм. В качестве примера на рис. 3 приведена профилограмма композиционной пленки, содержащей наноалмазы, модифицированные перфторнонановой кислотой. Можно сделать вывод о том, что добавление наночастиц не влияет на шероховатость полимерных пленок, коэффициент шероховатости всех полученных образцов близок к 1.

Значения удельной свободной поверхностной энергии пленок разного состава, определенные из данных по смачиванию образцов (по методу Зисмана), представлены в табл. 1. Полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что добавление наночастиц практически не влияет на поверхностное натяжение пленок. Этот результат указывает на то, что наружные поверхности пленок с обеих сторон состоят из слоя полимера, а

Таблица 1. Удельная свободная поверхностная энергия пленок (по Зисману)

Состав пленки	Поверхностная энергия $\sigma_{\text{ТГ}}$, мДж/м ²	
	пленка–воздух	пленка–подложка
ПАН	37.3	37.3
ПАН + 1% наноалмазов	37.7	37.0
ПАН + 1% наноалмазов, модифицированных перфторнонановой кислотой	38.7	36.9
ПАН + 2% наноалмазов, модифицированных перфторнонановой кислотой	36.7	37.0

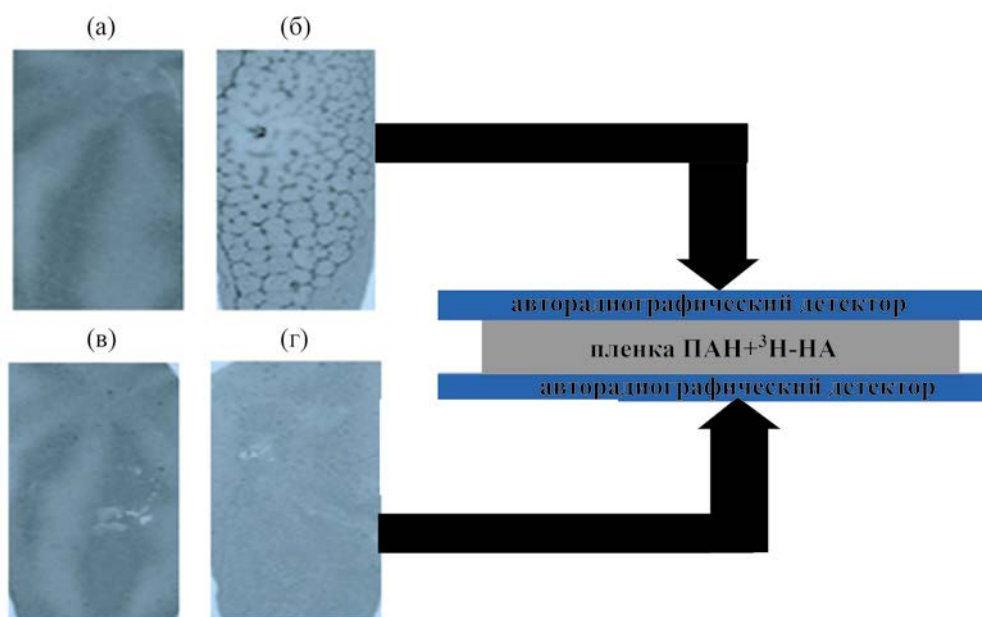


Рис. 4. Авторадиограммы композиционных пленок на основе ПАН и окисленных наноалмазов (а, в) и наноалмазов, модифицированных перфторннановой кислотой (б, г). Поверхности пленка–воздух (а, б) и пленка–подложка (в, г).

наночастицы находятся внутри пленки, под этим слоем.

Распределение наночастиц в пленке изучали методом авторадиографии. В эксперименте в качестве наполнителя использовали меченые тритием наноалмазы. Получены авторадиограммы двух сторон пленок, содержащих исходные наноалмазы и наноалмазы, модифицированные перфторннановой кислотой (рис. 4). На авторадиографический детектор действует излучение трития из тонкого поверхностного слоя, толщина которого соответствует длине пробега β -излучения трития в конденсированных средах, т. е. составляет 1.4 мкм. Области почернения детектора соответствуют областям повышенного содержания наночастиц.

Получено, что в композиционных пленках, содержащих окисленные наноалмазы, наблюдается достаточно равномерное почернение детектора, причем интенсивность почернения практически одинаковая с обеих сторон пленки (рис. 4а, в). Поэтому можно сделать вывод о равномерном распределении наноалмазов в нанокомпозите. При использовании наноалмазов, модифицированных

перфторннановой кислотой, наблюдается образование ячеистой структуры, что связано с коагуляцией частиц (рис. 4б). По-видимому, коагуляция частиц происходит вблизи поверхности пленка/воздух на стадии сушки пленки. Возможно, формирование такой структуры связано с особенностями испарения жидкости, содержащей лиофобные частицы, из тонкого слоя, в результате которой может формироваться неоднородная структура поверхностного слоя (термокапиллярная конвекция Бенара–Марангони).

Изучены механические свойства полученных композиционных пленок на основе ПАН, наноалмазов и наноалмазов, модифицированных перфторннановой кислотой. Значения прочности P_c и модуля Юнга E приведены в табл. 2. Самая большая средняя прочность получена у пленок ПАН в отсутствие добавок, однако на этих образцах наблюдается наибольший разброс данных. На деформационных кривых пленок в отсутствие добавок присутствует стадия растяжения пленки и средняя относительная деформация до разрыва составляет около 7% (рис. 5). После термообработки образцы

Таблица 2. Механические свойства композиционных пленок

Система	Дополнительная термообработка	Концентрация наноалмазов, мас%	P_c , МПа	E , МПа
ПАН	Нет		42±17	17±4
ПАН	Да		26±7	25±5
ПАН + наноалмазы	Нет	0.5	27±9	16±2
	Нет	1	27±8	18±3
	Нет	2	23±7	15±2
ПАН + наноалмазы	Да	0.5	23±11	22±7
	Да	1	20±8	22±8
	Да	2	22±8	21±4
ПАН + наноалмазы, модифицированные перфторнонановой кислотой	Нет	1	22±8	21±4
	Нет	2	13±9	10±5

становятся более хрупкими, при этом прочность снижается, а модуль упругости возрастает примерно на 40%. Среднее удлинение до разрыва составляет 2%. Добавление наноалмазов в исходные пленки приводит к снижению средней прочности образцов (хотя значение и укладывается в доверительный интервал для пленок в отсутствие добавок) при сохранении постоянного значения модуля упругости. Термообработка композиционных пленок приводит к небольшому уменьшению прочности и незначительному росту модуля Юнга. Модифицирование поверхности наночастиц не влияет на механические свойства образцов при содержании частиц 1% и приводит к заметному уменьшению как прочности, так и модуля Юнга при увеличении содержания наноалмазов до 2%. Последний результат можно объяснить неоднородным распределением наночастиц в пленке, что приводит к ее дефектности и ослаблению прочности.

Наноалмазы, модифицированные перфторнонановой кислотой, использовали для изучения влияния модификации поверхности наноалмазов

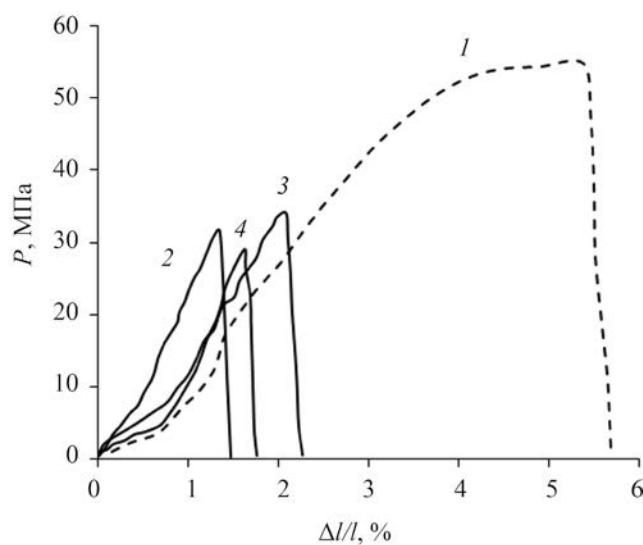


Рис. 5. Типичные деформационные кривые для пленок ПАН (1), пленок ПАН после термообработки (2), композиционных пленок наноалмазы–ПАН без термообработки (3) и с термообработкой (4).

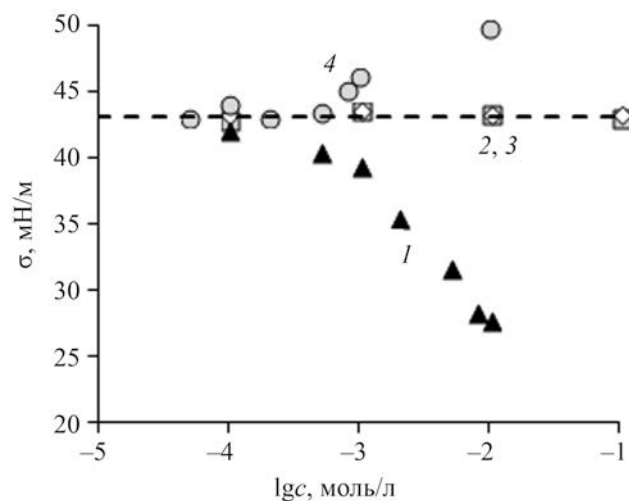


Рис. 6. Изотермы поверхностного натяжения на границе ДМСО–воздух. 1 – перфторнонановая кислота, 2 – додецилсульфат натрия, 3 – додецилпиридинийхлорид, 4 – *трет*-октилферилловый эфир декаэтиленгликоля. Пунктирная линия – поверхностное натяжение ДМСО в отсутствие добавок.

на свойства композиционных пленок. Предварительные эксперименты показали, что только дифильные вещества с перфторуглеродной неполярной группой способны понижать поверхностное натяжение ДМСО. Вещества и углеводородной группой (анионные, катионные, неионогенные) не влияют на поверхностное натяжение ДМСО или его незначительно повышают (рис. 6).

Таким образом, изучено строение композиционных пленок на основе наноалмазов и ПАН и установлено, что наночастицы располагаются внутри пленки, не выходят на поверхность (или выходят, но с адсорбционным слоем полимера). Такие поверхностные свойства как шероховатость и удельная поверхностная энергия сохраняются неизменными при добавлении наноалмазов. Добавки окисленных наноалмазов уменьшают прочность пленок, и дополнительная термообработка не приводит к ее росту. Результаты показывают, что термообработка сильнее сказывается на характере механического поведения самой полимерной матрицы: образцы становятся более хрупкими, уменьшается относительная деформация до разрыва. Дополнительной сшивки за счет взаимодействия полимера с функциональными поверхностными группами наноалмазов, по-видимому, не происходит. Модифицирование наноалмазов поверхностно-активным веществом не влияет на поверхностные свойства пленки. Однако при модификации меняется распределение наночастиц в пленке: вблизи поверхности пленка–воздух формируется структура с ячеистым распределением наноалмазов. Образующиеся неоднородности в структуре пленки приводят к уменьшению прочности образцов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В эксперименте использовали наноалмазы (Технолог, Санкт-Петербург), ПАН (Aldrich, средний молекулярный вес 150000 г/моль), ДМСО (Татхимфармпрепараты), перфторнаноновую кислоту (Sigma-Aldrich).

Полимерные пленки получали из 11 мас% раствора ПАН в диметилсульфоксиде (ДМСО). Навеску ПАН помещали в ДМСО и перемешивали при слабом нагревании (до 80°C) в течение суток. Пленки ПАН формировали из раствора ПАН в

ДМСО с помощью шелкового ракеля на очищенных стеклянных пластинах. Пленки сушили при 60°C в сушильном шкафу с вентиляцией, высаживали в воде, закрепляли в держателе (во избежание закручивания пленки) и сушили при 60°C в шкафу с вентиляцией до постоянства массы пленки (1–1.5 сут). В результате получали прозрачные пленки толщиной 60–100 мкм (толщину каждой пленки определяли индивидуально).

Окисленные кислородом воздуха наноалмазы диспергировали в ДМСО с помощью ультразвуковой ванны (методика окисления наноалмазов описана в работе [19]). Средний диаметр частиц в дисперсии измеряли с помощью лазерного анализатора размера частиц Zetatrac (США). Средний диаметр частиц составлял 180 ± 20 нм. Определенное количество дисперсии помещали в раствор ПАН в ДМСО и перемешивали. Концентрация наноалмазов составила 0.5, 1 и 2 мас% (по отношению к ПАН). Композиционные пленки получали так же, как и пленки в отсутствие наноалмазов. Некоторые пленки подвергали дополнительной термообработке, выдерживая их в сушильном шкафу с вентиляцией 8 ч. при 90°C.

Наноалмазы, модифицированные ПАН, изучали методами ИК спектроскопии и термогравиметрии. Для модифицирования навеску наноалмазов помещали в раствор ПАН в ДМСО, выдерживали 2 ч, центрифугировали, отделяли надосадочную жидкость и сушили порошок в сушильном шкафу при 60°C в течение нескольких часов. ИК спектры поглощения наноалмазов (в таблетках с KBr) получали с помощью ИК спектрометра IR200 (ThermoNicolet, США). Термогравиметрический анализ проводили с помощью прибора STA 449 F3 Jupiter (Netzsch) в атмосфере аргона при нагревании от 25 до 1000°C со скоростью 10 град/мин.

Для модификации поверхности наноалмазов, навеску порошка помещали на сутки в раствор (10^{-2} моль/л) перфторнаноновой кислоты в ДМСО, перемешивали, затем центрифугировали, отделяли надосадочную жидкость. Порошок сушили от остатков ДМСО на часовом стекле при 80°C в сушильном шкафу.

Композиционные пленки готовили так же, как и пленки с немодифицированными наноалмазами. Концентрация модифицированных наноалмазов в

пленках составляла 1 мас%. Профиль поверхности пленки определяли с помощью микроинтерферометра Линника МИИ-4.

Методом автордиографии изучали распределение меченных тритием наноалмазов в полимерной пленке. Методика введения тритиевой метки в наноалмазы описана в работе [31]. Композиционную пленку, содержащую меченные тритием наноалмазы, помещали между двумя автордиографическими детекторами, обработка которых позволила получить распределение меченых частиц с двух сторон пленки (методика эксперимента описана в работе [29]).

Поверхностную энергию пленки определяли методом смачивания по Зисману. Для этого измеряли углы смачивания θ пленок набором жидкостей [(водой, поверхностное натяжение 72.7 мН/м), глицерином (63.4 мН/м), иодистым метиленом (50.8 мН/м), этиленгликолем (47.7 мН/м) и анилином (43.4 мН/м)]. Зависимость $\cos\theta$ от поверхностного натяжения жидкостей $\sigma_{\text{жГ}}$ описывали прямой линией, экстраполяция которой на $\cos\theta = 1$ дает значение критического натяжения смачивании по Зисману $\sigma_{\text{кр}}$, которое соответствует поверхностному натяжению твердого тела $\sigma_{\text{кр}} \approx \sigma_{\text{ТГ}}$. Поверхностное натяжение определяли с двух сторон пленки, соответствующих поверхностям пленка–воздух и пленка–твердая поверхность.

Механические испытания проводили в условиях одноосного растяжения с помощью разрывной машины РМ-50 (Россия). Образец шириной 0.5 см и длиной 10 см растягивали со скоростью 30 мм/мин, фиксируя зависимость между напряжением P и относительной деформацией $\Delta l/l$. Определяли прочность на разрыв P_c и относительную деформацию. Из наклона начального линейного участка деформационных кривых рассчитывали модуль упругости (E) пленок.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы выражают благодарность В.Ю. Долматову (Технолог, Санкт-Петербург) за предоставление наноалмазов, а также В.А. Тимошенко, М.Г. Чернышевой и А.К. Беркович (Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова) за помощь в выполнении эксперимента.

ФИНАНСОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке государственной программы «Коллоидная химия как основа создания перспективных материалов и наноструктурированных систем с регулируемыми свойствами» (№ 121031300084-1). Термогравиметрический анализ проводили на оборудовании, полученном по Программе развития Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Герасин В.А., Антипов Е.М., Карбушев В.В., Куличихин В.Г., Карпачева Г.П., Тальрозе Р.В., Кудрявцев А.В. // Усп. хим. 2013. Т. 82. № 4. С. 303; Gerasin V.A., Antipov E.M., Karbushev V.V., Kulichikhin V.G., Karpacheva G.P., Talroze R.V., Kudryavtsev Y.V. // Russ. Chem. Rev. 2013. Vol. 82. N 4. P. 303. doi 10.1070/RC2013v082n04ABEH004322
2. Shakun A., Vuorinen J., Hoikkanen M., Poikelispaa M., Das A. // Composites (A). 2014. Vol. 64. P. 49. doi 10.1016/j.compositesa.2014.04.014
3. Mochalin V.N., Gorotsi Yu. // Diamond Relat. Mat. 2015. Vol. 58 P. 161. doi 10.1016/j.diamond.2015.07.003
4. Karami P., Khasraghi S.S., Hashemi M., Rabiei S., Shojaei A. // Adv. Colloid Interface Sci. 2019. Vol. 269. P. 122. doi 10.1016/j.cis.2019.04.006
5. Shvidchenko A.V., Eidelman E.D., Vul' A.Ya., Kuznetsov N.M., Stolyarova D.Yu., Belousov S.I., Chvalun S.N. // Adv. Colloid Interface Sci. 2019. Vol. 268. P. 64. doi 10.1016/j.cis.2019.03.008
6. Neitzel I., Mochalin N., Niu J., Cuadra J., Kontsos A., Palmese G.R., Gogotsi Y. // Polymer. 2012. Vol. 53. P. 5965. doi 10.1016/j.polymer.2012.10.037
7. Долматов В.Ю. // Усп. хим. 2007. Т. 76. № 4. С. 375; Dolmatov V.Yu. // Russ. Chem. Rev. 2007. Vol. 76. N 4. P. 339. doi 10.1070/RC2007v076n04ABEH003643
8. Кулакова И.И. // Физика твердого тела. 2004. Т. 46. С. 621; Kulakova I.I. // Phys. Solid State. 2004. Vol. 46. P. 636. doi10.1134/1.1711440
9. Чукаева С.И. // Физика твердого тела. 2004. Т. 46. № 4. С. 610; Chukhaeva S.I. // Phys. Solid State. 2004. Vol. 46. N 4. P. 625 doi10.1134/1.1711438
10. Ozawa M., Inaguma M., Takahashi M., Kataoka F., Krüger A., Ōsawa E. // Adv. Mater. 2007. Vol. 19. N 9. P. 1201. doi 10.1002/adma.200601452

11. Xu X., Zhu Y., Wang B., Yu Z., Xie S. // J. Mater. Sci. Technol. 2005. Vol. 21. N 1. P. 109.
12. Moremune S., Kotera M., Nishino T., Goto K., Hata K. // Macromolecules. 2011. Vol. 44. N 11. P. 4415. doi 10.1021/ma200176r
13. Соболева О.А., Породенко Е.В., Сергеев В.Г. // ЖОХ. 2017. Т. 87. № 7. С. 1192; Soboleva O.A., Porodenko E.V., Serseev V.G. // Russ. J. Gen. Chem. 2017. Vol. 87. N 7. P. 1584. doi 10.1134/S1070363217070234
14. Branson B.T., Seif M.A., Davidson J.L., Lukehart C.M. // J. Mater. Chem. 2011. Vol. 21. P. 18832. doi 10.1039/c1jm12817e
15. Zhang Q., Mochalin V.N., Neitzel I., Hazeli K., Niu J., Kontsos A., Zhou J.G., Lelkes P.I., Gogotsi Yu. // Biomaterials. 2012. Vol. 33. P. 5067. doi 10.1016/j.biomaterials.2012.03.063
16. Xu X., Yu Z., Zhu Y., Wang B. // J. Solid State Chem. 2005. Vol. 178. P. 688. doi 10.1016/j.jssc.2004.12.025
17. Zhang X., Wang S., Liu M., Hui J., Yang B., Tao L., Wei Y. // Toxicol. Res. 2013. Vol. 2. P. 335. doi 10.1039/c3tx50021g
18. Maitra U., Gomathi A., Rao C.N.R. // J. Exp. Nanosci. 2008. Vol. 3. N 4. P. 271. doi 10.1080/17458080802574155
19. Соболева О.А., Хаменов Г.А., Долматов В.Ю., Сергеев В.Г. // Коллоидн. ж. 2017. Т. 79. № 1. С. 83; Soboleva O.A., Khamenov G.A., Dolmatov V.Yu., Sergeyev V.G. // Colloid J. 2017. Vol. 79. N 1. P. 136. doi 10.1134/S1061933X17010124
20. Соболева О.А. // Коллоидн. ж. 2018. Т. 80. № 3. С. 338; Soboleva O.A. // Colloid J. 2018. Vol. 80. N 3. P. 320. doi 10.1134/S1061933X18030146
21. Lin C.R., Wei D.H., BenDao M.K., Chang H.M., Chen W.E., Lee J.A. // Adv. Mater. Sci. Eng. 2014. Article ID 937159. doi 10.1155/2014/937159
22. Li C.C., Huang C.L. // Colloids Surf. (A). 2010. Vol. 353. P. 52. doi 10.1016/j.colsurfa.2009.10.019
23. Mochalin V.N., Gorotsi Y.J. // Am. Chem. Soc. 2009. Vol. 131. P. 4594. doi 10.1021/ja9004514
24. Soboleva O.A. // Mendelev Commun. 2022. Vol. 32. N 3. P. 411. doi 10.1016/j.mencom.2022.05.041
25. Jee A., Lee M. // J. Nanosci. Nanotechnol. 2011. Vol. 11. N 1. P. 533. doi 10.1166/jnn.2011.4435
26. Attia N.F., Rao J.P., Geckeler K.E. // J. Nanopart. Res. 2014. Vol. 16. Article no. 2361. doi 10.1007/s11051-014-2361-y
27. Несмеянов А.Н., Несмеянов Н.А. Начала органической химии. М.: Химия, 1974. Кн. 1. 624 с.
28. Soboleva O.A., Chernysheva M.G., Myasnikov I.Yu., Porodenko E.V., Badun G.A. // Colloid Polym. Sci. 2019. Vol. 297. P. 445. doi 10.1007/s00396-018-4453-1
29. Yadav V., Sharma P.P., Rajput A., Kulshrestha V. // AIP Conf. Proceed. 2018. Vol. 1942. P. 050077. doi 10.1063/1.5028708
30. Gupta A.K., Paliwai D.K., Bajaj P. // J. Appl. Polym. Sci. 1998. Vol. 70 N 13. P. 2703.
31. Badun G.A., Chernysheva M.G., Yakovlev R.Yu., Leonidov N. B., Semenenko M.N., Lisichkin G.V. // Radiochim. Acta. 2014. Vol. 102. N 10. P. 941. doi 10.1515/ract-2013-2155

Composite Films Based on Polyacrylonitrile and Detonation Nanodiamonds

O. A. Soboleva^{a,*} and E. V. Porodenko^a

^a M.V. Lomonosov Moscow State University, Moscow, 119991 Russia

*e-mail: Oxana_Soboleva@mail.ru

Received February 2, 2023; revised March 6, 2023; accepted March 9, 2023

The properties of composite films based on polyacrylonitrile and detonation nanodiamonds were studied. It was established that the surface properties of the films (roughness and free surface energy) do not change when nanodiamonds are added. It was shown by autoradiography technique with tritium-labeled nanodiamonds that the distribution of particles in a film depends on the modification of their surface. Additives of particles and heat treatment affect the mechanical behaviour of the films, the samples become more brittle. Modification of the nanodiamonds with perfluorononanoic acid leads to a decrease in the strength of the films.

Keywords: detonation nanodiamonds, polyacrylonitrile, composite films, surface energy, uniaxial tension

СТРУКТУРА И УСТОЙЧИВОСТЬ ВОДОРОДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЭЛЕМЕНТОВ 13/15 ГРУПП, СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ КИСЛОТАМИ И ОСНОВАНИЯМИ ЛЬЮИСА

© 2023 г. А. В. Помогаева¹, А. С. Лисовенко¹, А. Ю. Тимошкин^{1,*}

¹ Санкт-Петербургский государственный университет, Университетская наб. 7–9, Санкт-Петербург, 199034 Россия

*e-mail: a.y.timoshkin@spbu.ru

Поступило в редакцию 21 марта 2023 г.

После доработки 27 марта 2023 г.

Принято к печати 28 марта 2023 г.

Квантово-химическим методом B3LYP-D3/def2-TZVP рассчитаны структурные и термодинамические характеристики донорно-акцепторных комплексов $LA \cdot E'H_2EH_2 \cdot LB$ ($E = B, Al, Ga$; $E' = P, As, Sb$; $LB = SMe_2, NMe_3$); LA – кислоты Льюиса на основе элементов 13 группы ER_3 ($E = B, Al, Ga$; $R = H, Me, F, Cl, Br, I, C_6F_5$) и карбонилы переходных металлов $Fe(CO)_4$, $M(CO)_5$, ($M = Cr, Mo, W$), $CrMn(CO)_2$. Показано, что отрыв основания Льюиса менее эндотермичен, чем кислоты Льюиса. Выявлены ряды изменения устойчивости комплексов в зависимости от природы элементов 13 и 15 групп и кислоты Льюиса. Наибольший стабилизирующий эффект оказывает $W(CO)_5$.

Ключевые слова: водородные соединения элементов 13/15 групп, кислоты Льюиса, основания Льюиса, донорно-акцепторная связь, квантово-химические расчеты

DOI: 10.31857/S0044460X23040170, **EDN:** AWMBFJ

Валентно-изоэлектронные аналоги этилена на основе элементов 13–15 групп являются перспективными прекурсорами для синтеза материалов для микроэлектроники и функциональных полимеров [1]. Ввиду того, что мономерные водородные соединения $E'H_2EH_2$, где E и E' элементы 13 и 15 групп, отличаются низкой устойчивостью по отношению к процессам олигомеризации, активно разрабатываются экспериментальные подходы, позволяющие стабилизировать такие соединения за счет донорно-акцепторного взаимодействия с кислотами и основаниями Льюиса [2].

Результаты квантово-химических расчетов показывают принципиальную возможность стабилизации неорганических аналогов этилена $E'H_2EH_2$ за счет взаимодействия только с основанием Лью-

иса (LB) [3]. Действительно, разработаны методики, позволяющие синтезировать донорно-стабилизированный фосфанилборан $PH_2BH_2 \cdot NMe_3$ в заметных количествах (порядка 1 г) [4], что позволило изучить процесс его термического разложения [5]. Известны также тяжелые аналоги фосфанилборана $E'H_2EH_2 \cdot LB$, для стабилизации которых используются более сильные основания Льюиса, такие как N-гетероциклические карбены [6]. Напротив, стабилизация $E'H_2EH_2$ исключительно за счет комплексообразования с кислотой Льюиса (LA) на настоящий момент еще не реализована на практике. Как показали квантово-химические расчеты комплексов $LA \cdot E'H_2EH_2$ [7], в таких соединениях проявляются дополнительные взаимодействия атомов водорода или атомов эле-

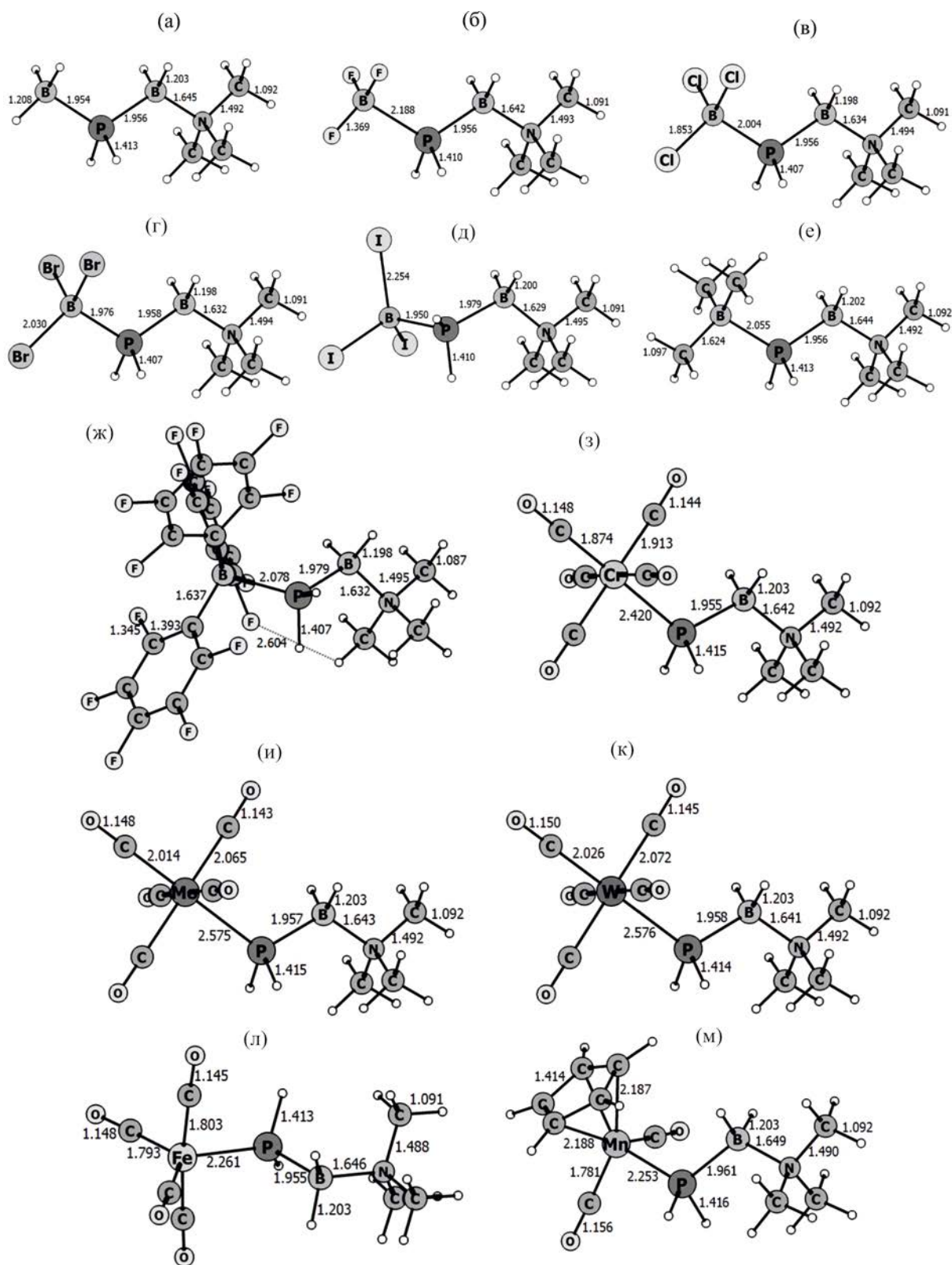


Рис. 1. Оптимизированные геометрии комплексов $LA \cdot PH_2BH_2 \cdot NMe_3$. Межъядерные расстояния даны в Å. Уровень теории V3LYP-D3/def2-TZVP.

Таблица 1. Свободные энергии Гиббса $\Delta_{(1)}G_{298}^{\circ}$ (кДж/моль) для процесса газовой диссоциации комплекса $LA \cdot E'H_2EH_2 \cdot NMe_3$ с отрывом кислоты Льюиса

LA	E'E								
	PB	AsB	SbB	PAI	AsAl	SbAl	PGa	AsGa	SbGa
BMe ₃	–33.9	–47.7	– ^a	–44.9	–29.8	–30.7	–44.3	–28.6	–30.1
BH ₃	73.7	46.4	25.7	58.8	35.4	18.1	59.2	34.2	16.3
BF ₃	–6.5	–9.4	–13.5	–16.3	–10.5	–13.3	–16.9	–14.1	–15.0
BCl ₃	22.4	–9.4	–34.0	27.4	1.9	–27.5	23.5	–3.1	–33.5
BBr ₃	41.9	34.3	1.7	50.8	23.3	–6.8	46.9	18.2	–12.7
BI ₃	64.9	48.5	17.6	65.9	37.5	8.3	62.0	32.5	2.2
B(C ₆ F ₅) ₃	41.6	21.1	–19.9	35.0	15.5	–13.6	34.3	12.3	–14.9
AlMe ₃	15.1	–5.3	–9.7	–3.2	–11.0	–15.9	6.2	–2.5	–17.0
AlH ₃	49.3	36.8	21.1	39.8	29.0	15.3	38.8	27.1	12.8
AlF ₃	90.7	75.7	54.4	79.5	65.5	45.8	78.4	64.8	43.6
AlCl ₃	85.5	70.4	48.3	93.0	78.6	53.3	88.6	72.7	48.0
AlBr ₃	88.4	74.6	50.9	94.6	80.5	56.2	90.6	75.5	51.5
AlI ₃	86.5	74.6	48.8	90.0	76.6	54.3	85.9	71.7	48.8
Al(C ₆ F ₅) ₃	101.1	86.4	58.4	90.7	78.0	51.0	89.7	75.4	52.5
GaMe ₃	1.9	–16.0	–18.3	–14.9	–20.2	–24.0	–10.4	–12.0	–24.8
GaH ₃	38.7	28.2	16.3	29.6	21.0	10.8	28.8	19.6	8.8
GaF ₃	104.0	89.8	70.7	95.3	81.6	63.7	90.4	77.7	59.9
GaCl ₃	83.0	69.5	50.6	92.7	80.4	59.4	88.0	74.9	54.5
GaBr ₃	81.1	69.1	49.4	89.0	77.1	58.3	84.8	71.9	51.3
GaI ₃	74.6	58.9	40.5	78.4	67.4	49.8	74.3	62.4	43.9
Ga(C ₆ F ₅) ₃	90.1	77.1	53.3	79.3	68.5	45.7	77.9	65.7	43.1
Cr(CO) ₅	106.7	91.6	81.6	96.4	82.6	69.5	98.4	82.7	68.7
Mo(CO) ₅	116.6	98.9	85.9	101.6	88.3	74.0	102.4	87.6	72.6
W(CO) ₅	131.2	117.3	102.1	119.0	104.4	89.5	120.6	104.3	87.9
Fe(CO) ₄	109.9	91.3	80.0	100.5	83.3	70.6	101.1	82.4	71.3
CpMn(CO) ₂	120.3	99.9	86.0	108.3	89.3	73.5	110.9	89.0	76.3

^a При оптимизации геометрии комплекс диссоциирует на свободные фрагменты.

мента 13 группы с терминальными атомами LA, что в конечном итоге приводит к образованию циклических соединений или обмену атомов водорода на атомы галогена.

Наиболее энергетически выгодной является стабилизация $E'H_2EH_2$ посредством комплексообразования как с кислотой, так и с основанием Льюиса. Донорно-акцепторно стабилизированные соединения $LA \cdot E'H_2EH_2 \cdot LB$ синтезированы и структурно охарактеризованы в системах $EE' = BP, AlP, GaP, BAs, AlAs$ [8–11]. В качестве кислот Льюиса использовались $M(CO)_5$ ($M = Cr, W$), $E(C_6F_5)_3$, EX_3 ($E = B, Ga$). Следует отметить, что соединения $LA \cdot E'H_2EH_2 \cdot LB$ могут служить в качестве строи-

тельных блоков для синтеза полиэлементных олигомеров [12].

В настоящей работе нами предпринято систематическое квантово-химическое исследование влияния природы атомов элементов 13 и 15 групп, кислоты Льюиса и основания Льюиса на изменение структурных и термодинамических характеристик комплексов $LA \cdot E'H_2EH_2 \cdot LB$ ($E = B, Al, Ga$; $E' = P, As, Sb$; $LB = SMe_2, NMe_3$; $LA = ER_3$ ($R = H, Me, F, Cl, Br, I, C_6F_5$), $Fe(CO)_4$, $M(CO)_5$ ($M = Cr, Mo, W$), $CpMn(CO)_2$; $LB = NMe_3, SMe_2$).

Оптимизированные геометрии комплексов $LA \cdot E'H_2EH_2 \cdot NMe_3$ представлены на рис. 1 на примере соединений с $E = B$, $E' = P$. Большинство

Таблица 2. Свободные энергии Гиббса, $\Delta_{(1)}G_{298}^{\circ}$ (кДж/моль) для процесса газовой диссоциации комплекса $LA \cdot E'H_2EH_2 \cdot SMe_2$ с отрывом кислоты Льюиса

LA	E'E								
	PB	AsB	SbB	PAI	AsAl	SbAl	PGa	AsGa	SbGa
BMe ₃	−30.4	−19.9	− ^a	−47.2	−28.9	−27.1	−46.2	−28.2	−28.5
BH ₃	76.7	50.0	31.0	56.1	33.7	19.1	57.2	33.8	17.5
BF ₃	−3.9	−2.3	−3.7	−18.9	−11.5	−10.8	−18.8	−12.0	−11.9
BCl ₃	41.1	10.8	−30.1	22.1	−3.0	−30.0	20.5	−5.6	−34.1
BBr ₃	65.1	32.8	0.4	46.5	19.2	−8.9	29.2	16.7	−13.4
BI ₃	80.9	47.4	15.9	62.3	34.2	7.0	60.9	31.4	2.3
B(C ₆ F ₅) ₃	41.9	16.6	−4.9	29.1	8.7	−11.9	29.5	9.7	−13.5
AlMe ₃	17.1	8.3	−6.3	3.6	−3.8	−14.0	5.2	−4.0	−15.0
AlH ₃	51.4	39.6	25.3	36.6	27.2	16.0	36.5	26.5	13.6
AlF ₃	90.7	75.1	56.6	76.2	65.1	45.5	75.6	62.2	42.6
AlCl ₃	83.9	69.7	52.2	85.7	72.2	37.8	83.4	72.1	39.9
AlBr ₃	88.1	71.2	50.8	87.9	74.7	54.0	85.8	71.9	49.7
AlI ₃	96.1	81.3	59.3	83.8	71.7	52.0	81.8	68.2	47.6
Al(C ₆ F ₅) ₃	99.7	85.8	60.0	87.4	76.7	55.2	85.8	77.4	51.4
GaMe ₃	4.6	−1.6	−12.1	−8.6	−13.2	−19.9	−6.2	−13.5	−21.4
GaH ₃	41.3	31.4	20.9	26.6	19.4	11.8	26.3	18.6	9.4
GaF ₃	103.7	88.7	71.5	125.5	76.9	81.0	86.7	95.4	59.5
GaCl ₃	81.1	68.1	63.7	84.9	73.3	55.8	82.3	69.9	51.0
GaBr ₃	79.1	81.2	62.1	81.7	70.9	54.5	79.4	67.9	49.9
GaI ₃	84.6	71.7	53.9	71.9	61.6	46.6	69.6	58.7	42.0
Ga(C ₆ F ₅) ₃	88.7	76.4	53.7	76.5	66.7	50.2	74.2	68.6	46.1
Cr(CO) ₅	110.4	97.4	82.9	93.6	81.2	70.4	94.6	81.1	70.3
Mo(CO) ₅	114.6	102.3	87.2	98.9	86.6	78.0	101.9	86.7	73.9
W(CO) ₅	134.6	120.2	103.3	115.8	102.8	91.8	118.8	102.6	89.7
Fe(CO) ₄	114.4	92.0	83.7	96.3	80.3	71.6	99.5	81.6	70.4
CpMn(CO) ₂	125.0	103.8	89.6	105.8	89.2	74.2	109.5	88.6	77.8

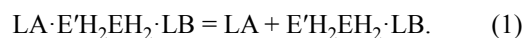
^a При оптимизации геометрии комплекс диссоциирует на свободные фрагменты.

соединений принимают «зигзагообразную» конформацию, в которой торсионный угол LAE'EN близок к 180° (рис. 1). В некоторых комплексах с кислотами Льюиса EX₃ (X = Cl, Br, I) наблюдается искажение (торсионный угол 30–50°) за счет слабых водородных связей H···X (межъядерные расстояния 2.7–3.2 Å).

В оптимизированных структурах всех комплексов с E(C₆F₅)₃ присутствуют короткие контакты между атомами водорода NMe₃ или SMe₂ групп и атомами фтора LA (рис. 1ж) с межъядерным расстоянием H···F больше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов атомов фтора (1.20 Å) и водорода (1.47 Å) [13]. Минимальное рас-

стояние H···F 2.37 Å реализуется в комплексе B(C₆F₅)₃·PH₂AlH₂·NMe₃, максимальное 3.02 Å в комплексе Ga(C₆F₅)₃·PH₂BH₂·NMe₃. Оптимизированные геометрии (декартовы координаты атомов) для всех исследованных соединений и их термодинамические характеристики приведены в Дополнительных материалах.

Изменения стандартной энергии Гиббса процесса газовой диссоциации комплексов по уравнению (1) $\Delta_{(1)}G_{298}^{\circ}$ представлены в табл. 1 для комплексов с LB = NMe₃ и табл. 2 для комплексов с SMe₂.



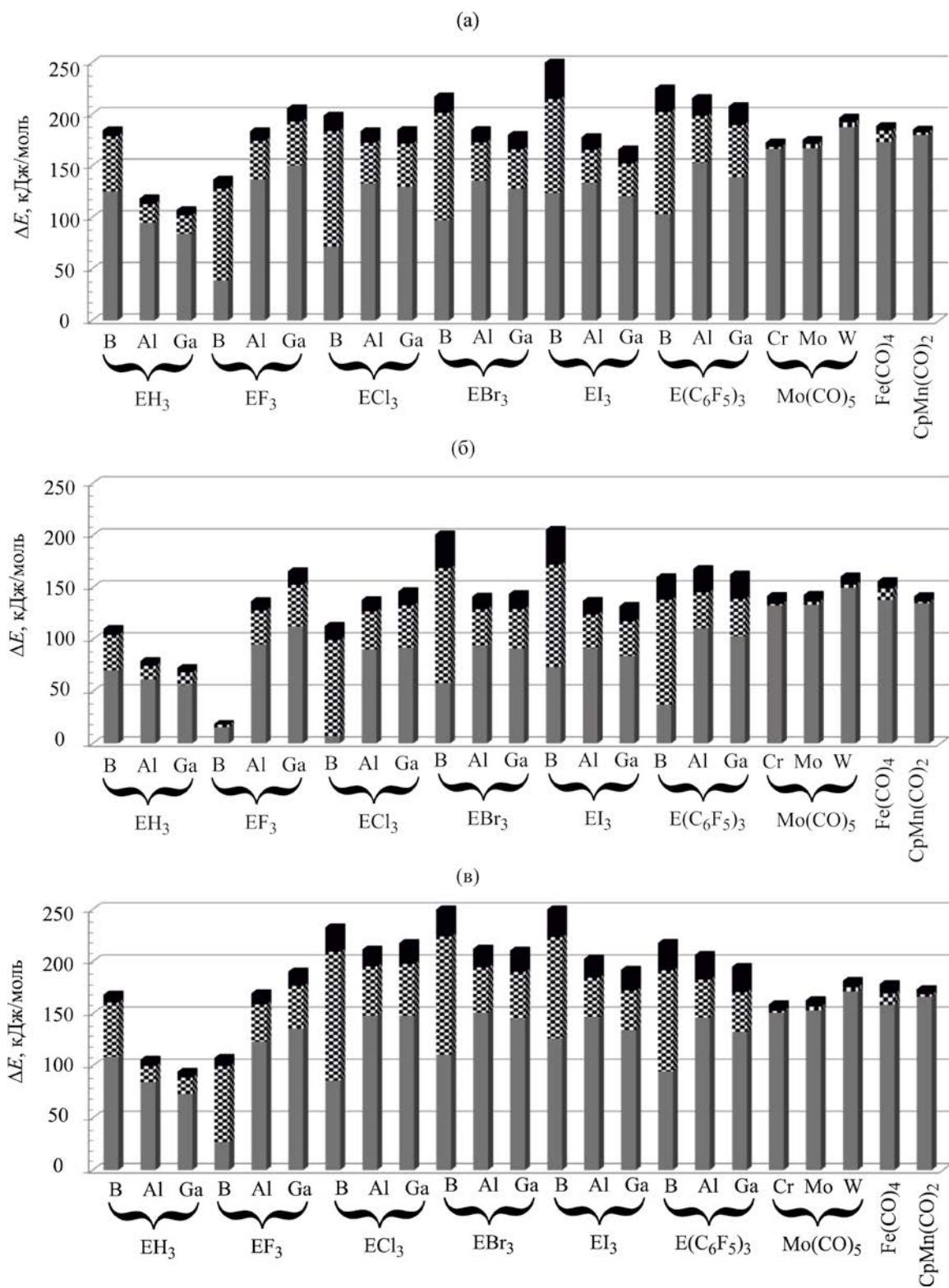


Рис. 2. Энергии донорно-акцепторной связи $LA-E'$ и ее составляющие (кДж/моль): энергии диссоциации $\Delta_{(1)}E$ (серый), энергии перестройки фрагментов $\Delta_{\text{теорг}}E(LA)$ (шахматный) и $\Delta_{\text{теорг}}E(E'H_2EH_2 \cdot LB)$ (черный) для комплексов $LA \cdot E'H_2EH_2 \cdot LB$. (а) $E'E = PB$, (б) $E'E = SbB$ (в) $E'E = PAl$. Уровень теории B3LYP-D3/def2-TZVP.

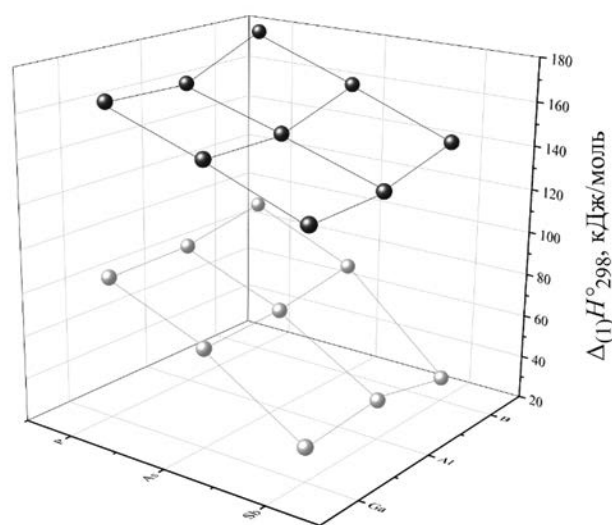


Рис. 3. Стандартные энтальпии диссоциации [процесс (1)] для $LA \cdot E'H_2EH_2 \cdot NMe_3$ с $LA = B(C_6F_5)_3$ (белые шарики) и $W(CO)_5$ (черные шарики). Уровень теории B3LYP-D3/def2-TZVP.

Величины $\Delta_{(1)}G_{298}^\circ$ для комплексов с триметиламином и диметилсульфидом схожи между собой (для большинства комплексов различие не превышает 7 кДж/моль), что свидетельствует о малом влиянии основания Льюиса. Лишь для некоторых комплексов, когда есть существенная разница в значениях торсионных углов $LA-E'-EN$, максимальное различие в $\Delta_{(1)}G_{298}^\circ$ достигает 20–30 кДж/моль.

Интересно проследить влияние природы кислоты Льюиса LA на энергию донорно-акцепторной связи E_{DA} , рассчитанной по уравнению (2).

$$E_{DA} = \Delta_{(1)}E + \Delta_{\text{georg}}E(LA) + \Delta_{\text{georg}}E(E'H_2EH_2 \cdot LB), \quad (2)$$

где $\Delta_{(1)}E$ – энергия диссоциации донорно-акцепторного комплекса на LA и $E'H_2EH_2 \cdot LB$ [процесс (1)], $\Delta_{\text{georg}}E(LA)$ и $\Delta_{\text{georg}}E(E'H_2EH_2 \cdot LB)$ – энергии перестройки акцепторного и донорного фрагментов при образовании комплекса.

Полученные данные для некоторых соединений представлены на рис. 2 (данные для всех соединений приведены в Дополнительных материалах). Среди комплексов с кислотами Льюиса на основе элементов 13 группы самыми прочными являются комплексы с $Al(C_6F_5)_3$, $Ga(C_6F_5)_3$, AlF_3 , GaF_3 (энтальпии диссоциации $\Delta_{(1)}H_{298}^\circ$ от 81 до 145 кДж/моль). Поскольку энергии перестройки

борсодержащих кислот Льюиса наибольшие, то энергия донорно-акцепторной связи E_{DA} оказывается максимальной для комплексов с BI_3 и BBr_3 (рис. 2).

Энергии диссоциации [процесс (1)] для всех рассмотренных комплексов уменьшаются в ряду $P > As > Sb$ (рис. 3), причем комплексы, содержащие сурьму и борсодержащие кислоты Льюиса BH_3 , BCl_3 , BBr_3 и $B(C_6F_5)_3$, наименее стабильны. При этом $\Delta_{(1)}G_{298}^\circ$ оказывается отрицательной или близкой к нулю для всех борсодержащих кислот Льюиса, кроме BH_3 .

Природа элемента 13 группы в $E'H_2EH_2 \cdot LB$ оказывает небольшое влияние на значения $\Delta_{(1)}H_{298}^\circ$ (рис. 3), для всех рассмотренных комплексов различие между алюминий и галлий-содержащими $E'H_2EH_2 \cdot LB$ не превышает 7 кДж/моль. Разница в значениях $\Delta_{(1)}H_{298}^\circ$ между бор и алюминийсодержащими $E'H_2EH_2 \cdot LB$ достигает 20 кДж/моль в случае, если $LA = ER_3$, $X = H, F, Cl, Br, I$.

Самыми слабыми, с точки зрения стабилизации $E'H_2EH_2 \cdot LB$, оказываются кислоты Льюиса BF_3 и EMe_3 . Следует отметить, что процессы диссоциации с отрывом BF_3 и BMe_3 экзергонны (табл. 1). BF_3 образует слабый донорно-акцепторный комплекс с $E'H_2EH_2 \cdot LB$ в случае $E' = P$, а для $E' = As, Sb$ донорно-акцепторный комплекс не образуется, взаимодействие между фрагментами является ван-дер-ваальсовым. Наибольший стабилизирующий эффект оказывают карбонилы переходных металлов, значения $\Delta_{(1)}H_{298}^\circ$ увеличиваются от 113 для $Cr(CO)_5 \cdot SbH_2GaH_2 \cdot NMe_3$ до 181 кДж/моль для $W(CO)_5 \cdot PH_2BH_2 \cdot SMe$.

Значения $\Delta_{(1)}H_{298}^\circ$ в целом слабо зависят от природы LB , разница между комплексами с SMe_2 и NMe_3 в среднем составляет всего 3.5 кДж/моль. Ожидается, что комплексообразование с более сильным основанием Льюиса NMe_3 будет больше стабилизировать донорно-акцепторную связь $LA-E'$, чем комплексообразование с SMe_2 . Однако внутримолекулярные взаимодействия существенно меняют ситуацию: так, в соединении $GaF_3 \cdot PH_2AlH_2 \cdot SMe_2$ (рис. 4а) один из атомов фтора GaF_3 занимает мостиковое положение между атомами Al и Ga , что приводит к тому, что $\Delta_{(1)}H_{298}^\circ$ такого соединения на 43 кДж/моль больше, чем аналогичного комплекса с NMe_3 .

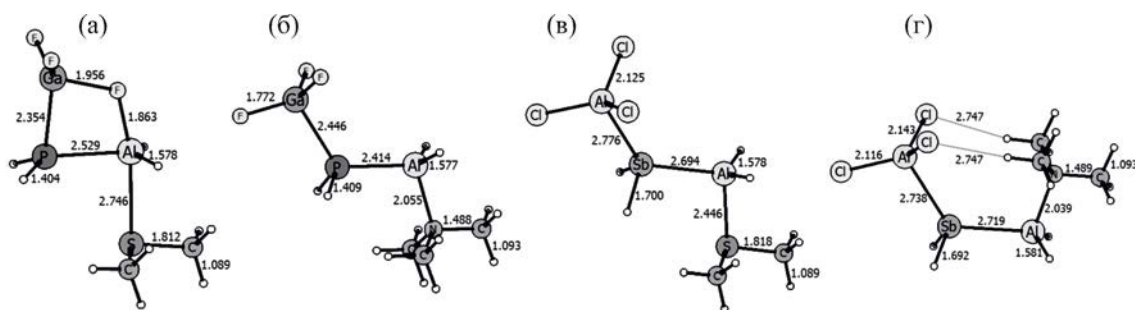


Рис. 4. Оптимизированные геометрии $\text{GaF}_3 \cdot \text{PH}_2\text{AlH}_2 \cdot \text{SMe}_2$ (а), $\text{GaF}_3 \cdot \text{PH}_2\text{AlH}_2 \cdot \text{NMe}_3$ (б), $\text{AlCl}_3 \cdot \text{SbH}_2\text{AlH}_2 \cdot \text{SMe}_2$ (в), $\text{AlCl}_3 \cdot \text{SbH}_2\text{AlH}_2 \cdot \text{NMe}_3$ (г). Уровень теории B3LYP-D3/def2-TZVP.

(рис. 4б), в котором сдвига атома фтора не происходит. Наоборот, для системы $\text{AlCl}_3 \cdot \text{SbH}_2\text{AlH}_2 \cdot \text{LB}$ в случае $\text{LB} = \text{SMe}_2$ (рис. 4в) значение $\Delta_{(1)}H_{298}^\circ$ на 23 кДж/моль меньше, чем для $\text{LB} = \text{NMe}_3$ (рис. 4г), что обусловлено дополнительными взаимодействиями между атомами водорода триметиламина и атомами хлора AlCl_3 . Подобные взаимодействия отмечены Кетковым с соавторами [14] для комплексов сурьмы с основаниями Льюиса.

Представляет интерес влияние комплексообразования с основанием Льюиса на энергетику процесса отрыва LA от $\text{LA} \cdot \text{E}'\text{H}_2\text{EH}_2 \cdot \text{LB}$ [процесс (1)] по сравнению с диссоциацией комплексов, стабилизированных только кислотой Льюиса $\text{LA} \cdot \text{E}'\text{H}_2\text{EH}_2$ [процесс (3)], исследованных в работе [7].

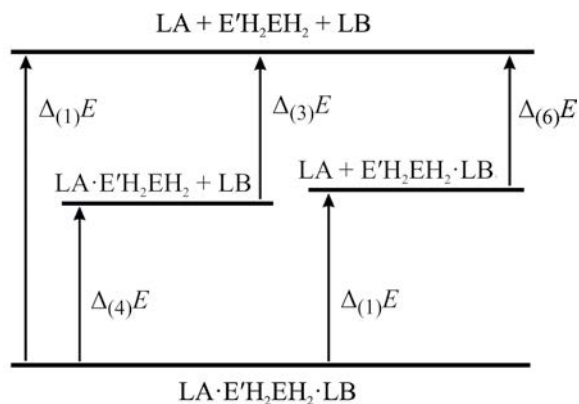
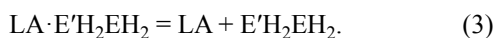
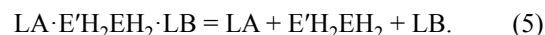
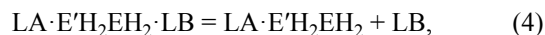


Рис. 5. Энергетическая диаграмма процессов диссоциации комплексов $\text{LA} \cdot \text{E}'\text{H}_2\text{EH}_2 \cdot \text{LB}$.

Процесс (1) существенно (на 52–70 кДж/моль) более экзотермичен, чем процесс (3) для $\text{E} = \text{B}$; для $\text{E} = \text{Al}$ разница между процессами (1) и (3) невелика: в диапазоне от –2 до 26 кДж/моль для всех $\text{E}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ и $\text{M}(\text{CO})_5$. Энергетическая диаграмма процессов представлена на рис. 5.

В табл. 3 для наиболее сильной из рассмотренных кислот Льюиса $\text{W}(\text{CO})_5$ представлены энергии диссоциации для процессов (4) и (5).



Оптимизированные геометрии комплексов $\text{W}(\text{CO})_5 \cdot \text{E}'\text{H}_2\text{EH}_2$ представлены на рис. 6. На рис. 6а представлена структура комплекса без дополнительных взаимодействий, на рис. 6б–г – структуры, в которых происходит дополнительное взаимодействие элемента 13 группы с одной из CO групп пентакарбонила вольфрама.

Сила основания Льюиса мало влияет на энергию отрыва кислоты Льюиса [процесс (1)], но существенна для диссоциации $\text{LA} \cdot \text{E}'\text{H}_2\text{EH}_2 \cdot \text{LB}$ на свободные компоненты [процесс (5)]. Отрыв кислоты Льюиса [процесс (1)] более эндотермичен, чем отрыв основания Льюиса [процесс (4)].

Представляет интерес сравнить сумму процессов диссоциации с отрывом кислоты Льюиса [процесс (1)] и основания Льюиса [процесс (4)] с диссоциацией $\text{LA} \cdot \text{E}'\text{H}_2\text{EH}_2 \cdot \text{LB}$ сразу на свободные компоненты [процесс (5)]. Разность $\Delta\Delta E$, рассчитанная по формуле (6), определяет величину синергетического эффекта при стабилизации

Таблица 3. Энергии диссоциации комплексов $W(CO)_5 \cdot E'H_2E'H_2 \cdot LB$ [процессы (1), (4), (5)], энергии донорно-акцепторного связи с кислотой $E_{DA}(LA)$ и основанием $E_{DA}(LB)$ Льюиса и разности $\Delta\Delta E$ и $\Delta\Delta E_{DA}$ (кДж/моль)

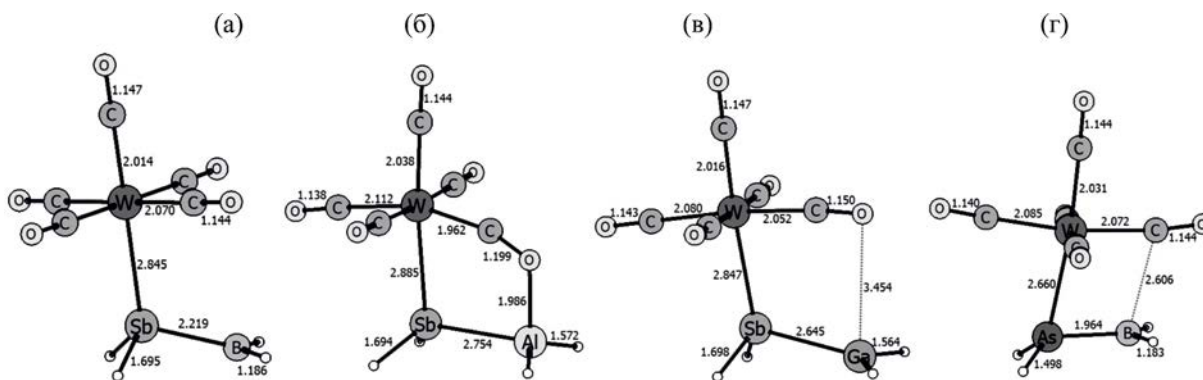
LB	EE'	$\Delta_{(1)}E$	$E_{DA}(LA)$	$\Delta_{(4)}E$	$E_{DA}(LB)$	$\Delta_{(5)}E$	$E_{DA}(LA+LB)$	$\Delta\Delta E$	$\Delta\Delta E_{DA}$
NMe ₃	BP	187.6	196.7	152.9	256.4	314.2	398.7	26.3	54.4
NMe ₃	BAs	169.0	179.2	171.2	266.9	311.4	393.1	28.8	53.0
NMe ₃	BSb	149.8	160.5	190.5	274.5	305.9	386.0	34.4	49.0
NMe ₃	AlP	171.3	181.5	143.6	181.6	301.2	334.4	13.7	28.7
NMe ₃	AlAs	155.9	167.5	156.4	185.6	289.5	322.9	22.8	30.2
NMe ₃	AlSb	139.0	150.2	132.9	187.3	275.4	308.2	-3.5	29.3
NMe ₃	GaP	172.3	182.8	124.0	146.5	275.1	302.2	21.2	27.1
NMe ₃	GaAs	155.8	167.8	127.4	150.3	262.1	290.0	21.1	28.1
NMe ₃	GaSb	137.6	149.5	127.3	151.5	246.7	274.6	18.2	26.4
SMe ₂	BP	189.6	190.4	102.3	179.4	263.6	321.1	28.3	48.7
SMe ₂	BAs	171.3	171.7	120.2	189.1	260.5	315.2	31.0	45.6
SMe ₂	BSb	154.1	152.8	143.4	200.4	258.7	312.7	38.8	40.5
SMe ₂	AlP	167.9	177.8	96.8	122.7	254.4	275.1	10.3	25.4
SMe ₂	AlAs	153.9	163.4	109.4	126.1	242.4	263.4	20.9	26.1
SMe ₂	AlSb	140.5	146.7	87.6	128.4	230.1	250.4	-2.0	24.7
SMe ₂	GaP	170.1	180.0	90.8	105.0	241.9	260.3	19.0	24.7
SMe ₂	GaAs	154.8	164.6	94.0	108.3	228.7	247.8	20.1	25.1
SMe ₂	GaSb	139.8	147.0	95.6	110.4	215.0	234.1	20.4	23.3

$E'H_2E'H_2$ одновременно и кислотой, и основанием Льюиса.

$$\Delta\Delta E = \Delta_{(1)}E + \Delta_{(4)}E - \Delta_{(5)}E. \quad (6)$$

Разность $\Delta\Delta E$, как правило, положительна (табл. 3), за исключением систем с SbH_2AlH_2 , где наблюдается сильное взаимодействие между терминальным атомом кислорода CO группы с

атомом алюминия в $W(CO)_5 \cdot SbH_2AlH_2$ (рис. 6б). Аналогичная разность энергий донорно-акцепторного связей (7) всегда положительна и принимает значения от 23 до 54 кДж/моль, что свидетельствует о заметном синергетическом эффекте при одновременной стабилизации водородных соединений элементов 13/15 групп и кислотой, и основанием Льюиса для всех изученных систем.

**Рис. 6.** Оптимизированные геометрии $W(CO)_5 \cdot SbH_2BH_2$ (а), $W(CO)_5 \cdot SbH_2AlH_2$ (б), $W(CO)_5 \cdot SbH_2GaH_2$ (в), $W(CO)_5 \cdot AsH_2BH_2$ (г). Уровень теории B3LYP-D3/def2-TZVP.

$$\Delta E(\text{DA}) = E_{\text{DA}}(\text{LA}) + E_{\text{DA}}(\text{LB}) - E_{\text{DA}}(\text{LA}+\text{LB}). \quad (7)$$

Для стабилизации комплексов водородных соединений с тяжелыми пниктогенами, особенно сурьмой, требуются достаточно сильные кислоты Льюиса, как например пентакарбонилвольфрама.

Таким образом, на основании квантово-химических расчетов показано наличие синергетического эффекта при совместной донорно-акцепторной стабилизации мономерных водородных соединений элементов 13/15 групп и кислотой, и основанием Льюиса.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Квантово-химические расчеты в газовой фазе выполнены с использованием стандартного пакета программ Gaussian 16 [15] в рамках теории функционала плотности методом B3LYP-D3 [16–18] с def2-TZVP [19] базисным набором. Структуры всех соединений в газовой фазе полностью оптимизированы с последующим колебательным анализом и отвечают минимуму на поверхности потенциальной энергии. В единичных случаях для оптимизированных структур наблюдались малые (менее 20 см^{-1}) мнимые колебательные частоты, обусловленные недостатками модели гармонического осциллятора для свободной энергии [20]. Для таких комплексов термическую поправку корректировали путем удвоения вклада от нижней действительной колебательной моды. Энергию донорно-акцепторной связи рассчитывали, как сумму энергии диссоциации комплекса и энергий перестройки акцепторного (LA) и донорного ($\text{E}(\text{H}_2\text{EH}_2 \cdot \text{LB})$) и фрагментов. Энергия перестройки фрагмента – та энергия, которую необходимо затратить на переход от оптимизированной геометрии молекулы в газовой фазе в геометрию, которую она принимает в составе комплекса.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Помогаева Анна Владимировна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5131-4240>

Лисовенко Анна Сергеевна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7443-0124>

Тимошкин Алексей Юрьевич, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1932-6647>

ФИНАНСОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант DFG 21-43-04404) с использованием оборудования Вычислительного центра Санкт-Петербургского государственного университета.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Дополнительные материалы для этой статьи доступны по doi 10.31857/S0044460X23040170 для авторизованных пользователей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Staubitz A., Robertson A.P.M., Sloan M.E., Manners I. // Chem. Rev. 2010. Vol. 110. P. 4023. doi 10.1021/cr100105a
2. Vogel U., Timoshkin A.Y., Scheer M. // Angew. Chem. Int. Ed. 2001. Vol. 40. P. 4409. doi 10.1002/1521-3773(20011203)40:23<4409::AID-ANIE4409>3.0.CO;2-F
3. Schwan K.-C., Timoshkin A.Y., Zabel M., Scheer M. // Chem.-Eur. J. 2006, Vol. 12. P. 4900. doi 10.1002/chem.200600185
4. Marquardt C., Adolf A., Stauber A., Bodensteiner M., Virovets A.V., Timoshkin A.Y., Scheer M. // Chem.-Eur. J. 2013. Vol. 19. P. 11887. doi 10.1002/chem.201302110
5. Butlak A.V., Kazakov I.V., Stauber A., Hegen O., Scheer M., Pomogaeva A.V., Timoshkin A.Y. // Eur. J. Inorg. Chem. 2019. Vol. 35. P. 3885. doi 10.1002/ejic.201900817
6. Marquardt C., Hegen O., Hautmann M., Balazs G., Bodensteiner M., Virovets A.V., Timoshkin A.Y., Scheer M. // Angew. Chem. Int. Ed. 2015. Vol. 54. P. 13122. doi 10.1002/anie.201505773
7. Pomogaeva A.V., Lisovenko A.S., Zavgorodnii A.S., Timoshkin A.Y. // J. Comput. Chem. 2023. Vol. 44. N 3. P. 218. doi 10.1002/jcc.26867
8. Vogel U., Hoemensch P., Schwan K.-C., Timoshkin A.Y., Scheer M. // Chem.-Eur. J. 2003. Vol. 9. P. 515. doi 10.1002/chem.200390054
9. Vogel U., Timoshkin A.Y., Schwan K.-C., Bodensteiner M., Scheer M. // J. Organomet. Chem. 2006. Vol. 691. P. 4556. doi 10.1016/j.jorganchem.2006.04.014
10. Schwan K.-C., Adolf A., Thoms C., Zabel M., Timoshkin A.Y., Scheer M. // Dalton Trans. 2008. P. 5054. doi 10.1039/B809773A

11. Marquardt C., Kahoun T., Baumann J., Timoshkin A.Y., Scheer M. // *Z. anorg. allg. Chem.* 2017. Vol. 643. P. 1326. doi 10.1002/zaac.201700219
12. Hegen O., Marquardt C., Timoshkin A.Y., Scheer M. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2017. Vol. 56. P. 12783. doi 10.1002/anie.201707436
13. Rowland R.S., Taylor R. // *J. Phys. Chem.* 1996. Vol. 100. P. 7384. doi 10.1021/jp953141+
14. Ketkov S., Rychagova E., Kather R., Beckmann J. // *J. Organomet. Chem.* 2021. Vol. 949. P. 121944. doi 10.1016/j.jorganchem.2021.121944
15. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Scalmani G., Barone V., Petersson G.A., Nakatsuji H., Li X., Caricato M., Marenich A.V., Bloino J., Janesko B.G., Gomperts R., Mennucci B., Hratchian H.P., Ortiz J.V., Izmaylov A.F., Sonnenberg J.L., Williams-Young D., Ding F., Lipparini F., Egidi F., Goings J., Peng B., Petrone A., Henderson T., Ranasinghe D., Zakrzewski V.G., Gao J., Rega N., Zheng G., Liang W., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Throssell K., Montgomery J.A., Peralta J.E., Ogliaro F., Bearpark M.J., Heyd J.J., Brothers E.N., Kudin K.N., Staroverov V.N., Keith T.A., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A.P., Burant J.C., Iyengar S.S., Tomasi J., Cossi M., Millam J.M., Klene M., Adamo C., Cammi R., Ochterski J.W., Martin R.L., Morokuma K., Farkas O., Foresman J.B., Fox D.J. // *Gaussian 16*, Revision A.03; Gaussian, Inc.: Wallingford, CT. 2016.
16. Becke A.D. // *J. Chem. Phys.* 1993. Vol. 98. P. 1372. doi 10.1063/1.464304
17. Lee C., Yang W., Parr R.G. // *Phys. Rev. (B)*. 1988. Vol. 37. P. 785. doi 10.1103/PhysRevB.37.785
18. Grimme S., Antony J., Ehrlich S., Krieg H. // *J. Chem. Phys.* 2010. Vol. 132. P. 154104. doi 10.1063/1.3382344
19. Weigend F., Ahlrichs R. // *Phys Chem. Chem. Phys.* 2005. Vol. 7. P. 3297. doi 10.1039/B508541A.
20. Cramer C.J. *Essentials of Computational Chemistry: Theories and Models*. Chichester: John Wiley and Sons, 2004, P. 357.

Structure and Stability of Group 13/15 Hydrides Stabilized by Lewis Acids and Lewis Bases

A. V. Pomogaeva^a, A. S. Lisovenko^a, and A. Y. Timoshkin^{a,*}

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

*e-mail: a.y.timoshkin@spbu.ru

Received March 21, 2023; revised March 27, 2023; accepted March 28, 2023

Structural and thermodynamic characteristics of donor-acceptor complexes $LA \cdot E'H_2EH_2 \cdot LB$ ($E = B, Al, Ga$; $E' = P, As, Sb$; $LB = SMe_2, NMe_3$); LA – Lewis acids of group 13 elements ER_3 ($E = B, Al, Ga$; $R = H, Me, F, Cl, Br, I, C_6F_5$) and transition metal carbonyls $Fe(CO)_4$, $M(CO)_5$, ($M = Cr, Mo, W$), $CpMn(CO)_2$ were computed by quantum chemical B3LYP-D3/def2-TZVP method. It is shown that removal of the Lewis base is less endothermic than removal of Lewis acid. Stability trends of the complexes depending on group 13/15 elements and Lewis acids were established. Tungsten pentacarbonyl has the highest stabilization effect.

Keywords: group 13/15 element hydrides, Lewis acids, Lewis bases, donor-acceptor bond, quantum chemical calculations

УДК 547.245;547.781.1

ПРАКТИЧНЫЙ СИНТЕЗ 1-[3-(ТРИМЕТОКСИСИЛИЛ)ПРОПИЛ]-1H-ИМИДАЗОЛА

© 2023 г. Н. А. Ельков¹, Дж. Н. Коншина¹, В. В. Коншин^{1,*}

¹ Кубанский государственный университет, ул. Ставропольская 149, Краснодар, 350040 Россия

*e-mail: organotin@mail.ru

Поступило в редакцию 23 марта 2023 г.

После доработки 4 апреля 2023 г.

Принято к печати 7 апреля 2023 г.

Предложен простой, эффективный метод синтеза 1-[3-(триметоксисилил)пропил]-1H-имидазола с выходом 82% алкилированием имидазолил натрия, получаемого из имидазола и гидроксида натрия, (3-хлорпропил)триметоксисиланом при кипячении в среде толуола в течение 15 ч.

Ключевые слова: имидазол, алкилирование, триалкоксисиланы

DOI: 10.31857/S0044460X23040182, **EDN:** AXFNZW

1-[3-(Триметоксисилил)пропил]-1H-имидазол (CAS 70851-51-3) является важным кремнийорганическим прекурсором, используемым для получения иммобилизованных ионных жидкостей, функционализации поверхности оксидных частиц, в золь-гель технологиях [1–11].

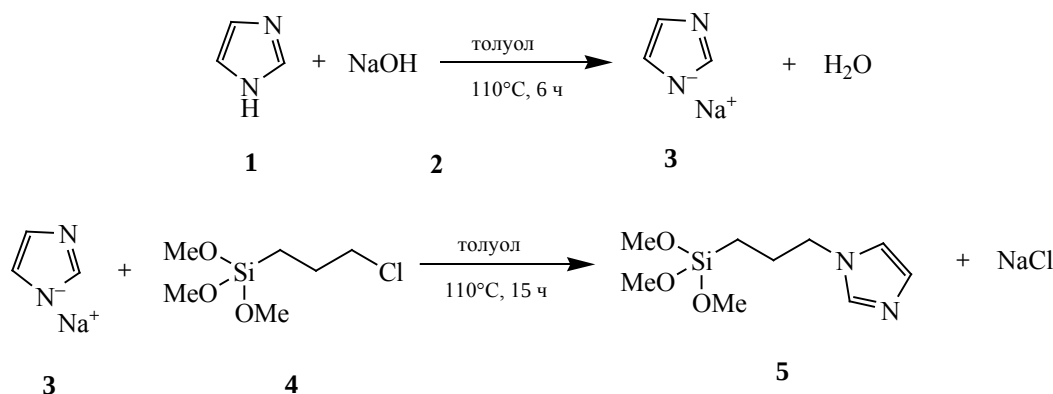
Существующие способы получения 1-[3-(триметоксисилил)пропил]-1H-имидазола основаны на алкилировании имидазола или имидазолилнатрия (3-галогенпропил)триметоксисиланом, при этом варьируется среда и время реакции. Наиболее простым протоколом кажется прямое алкилирование имидазола [1–4]. Однако этот метод плохо воспроизводится, препаративно удается получить целевое вещество лишь с выходом 30%, а выделение вакуумной перегонкой сопряжено с рядом трудностей, обусловленных присутствием, по-видимому, продукта бисалкилирования. Существенных улучшений не происходит и при использовании основания: в случае использования эквимолярного количества основания Хюнига выход целевого вещества составляет только 38%. Чаще на практике применяют предварительное метал-

лирование имидазола действием гидрида натрия и дальнейшее алкилирование (3-хлорпропил)- [5, 6] или (3-иодпропил)триметоксисиланом [7–11], обеспечивающее достаточно высокий выход (60–89%) целевого вещества. Кроме того, в патенте [12] описан метод, в котором металлизирование имидазола осуществляют действием метилата натрия.

Цель настоящей работы – разработка простого однореакторного метода получения 1-(3-(триметоксисилил)пропил)-1H-имидазола. Известно, что в ряде случаев при алкилировании имидазола на первой стадии применяют металлизирование под действием гидроксида натрия [13]. Взаимодействие имидазола **1** с гидроксидом натрия нами проводилось в среде толуола при интенсивном нагревании реагентов и отделении воды в насадке Дина–Старка (схема 1).

При смешении реагентов в реакционной массе наблюдается образование тяжелой жидкой фазы, которая при выделении расчетного количества воды переходит в плотный кристаллический агломерат **3**. После прибавления (3-хлорпропил)три-

Схема 1.



метоксисилана и интенсивном кипячении в течение 15 ч осадок постепенно трансформируется в мелкий, хорошо оседающий, который затем легко отделяется на фильтре Шотта. Целевой продукт **5** выделяется фракционной перегонкой в вакууме с выходом 82%.

Примечательно, что в случае использования для металлизации имидазола гидроокиси калия на первой стадии также выделяется расчетное количество воды, но последующее нагревание с эквимольным количеством (3-хлорпропил)триметоксисилана в течение 15 ч приводит к образованию двухфазной системы, в которой присутствует нижняя жидкая фаза с гелеобразными частицами. В данном случае отделение толуольного раствора целевого продукта проводили сифонированием верхней фазы и трехкратной экстракцией толуолом нижней фазы. Выход целевого продукта после фракционирования в вакууме в данном случае составил 58%.

1-[3-(Триметоксисилил)пропил]-1H-имидазол (5). Смесь 150 мл толуола, 15 г (0.22 моль) имидазола и 8.8 г (0.22 моль) гидроксида натрия нагревали при интенсивном перемешивании и кипении до завершения отделения воды в насадке Дина-Старка в течение 6 ч. Далее прибавляли 43.7 г (0.22 моль) (3-хлорпропил)триметоксисилана и реакционную массу интенсивно кипятили в течение 15 ч. Образовавшийся осадок хлорида натрия отфильтровывали на фильтре Шотта, промывали толуолом. Фильтрат упаривали, остаток подвергали фракционной перегонке в вакууме, собирая

фракцию 125–127°C (1.7 Торр) {т. кип. 105°C (1 мбар) [11]}. Выход 82%. Продукт представляет собой вязкую бесцветную жидкость со специфическим запахом. ИК спектр (KBr), ν , cm^{-1} : 3107 ($\text{C}_{\text{sp}2}\text{-H}$), 2943, 2841 ($\text{C}_{\text{sp}3}\text{-H}$), 1507 ($\text{C}_{\text{sp}2}\text{-C}_{\text{sp}2}$). Спектр ЯМР ^1H (399.78 МГц, CDCl_3), δ , м. д.: 0.53–0.57 м (2H, CH_2), 1.82–1.89 м (2H, CH_2), 3.54 с (3H, CH_3), 3.90 т (2H, CH_2 , J 7.1 Гц), 6.88 уш. с (1H, CH), 7.02 уш. с (1H, CH), 7.44 уш. с (1H, CH). Спектр ЯМР ^{13}C (100.5 МГц, CDCl_3), δ_{C} , м. д.: 6.1 (CH_2), 24.6 (CH_2), 49.0 (CH_2), 50.6 (CH_3), 118.7 (CH), 129.4 (CH), 137.2 (CH).

Спектры ЯМР ^1H , ^{13}C регистрировали на приборе ECA400 JEOL в растворе CDCl_3 (Cambridge Isotope Laboratories, Inc.), в качестве стандарта использовали остаточные сигналы растворителя. ИК спектры регистрировали на приборе IR Prestige Shimadzu для образца тонкой пленки между таблеток KBr. В работе использовали коммерчески доступные имидазол (Merck), (3-хлорпропил)триметоксисилан (ABCR), гидроокиси натрия и калия, толуол (Экос-1).

Таким образом, предложен удобный препаративный способ получения 1-[3-(триметоксисилил)пропил]-1H-имидазола, позволяющий избежать стадии металлизации имидазола опасным в обращении гидридом натрия.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Коншина Джамиля Наировна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6271-6563>

Коншин Валерий Викторович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1864-531X>

ФИНАНСОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Исследование выполнено в рамках выполнения государственного задания Министерства образования и науки РФ (номер темы FZEN-2023-0006) с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Эколого-аналитический центр» и Научного образовательного центра «Диагностика структуры и свойств наноматериалов» Кубанского государственного университета.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Дополнительные материалы для этой статьи доступны по doi 10.31857/S0044460X23040182 для авторизованных пользователей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Safaei S., Mohammadpoor-Baltork I., Khosropour A.R., Moghadam M., Tangestaninejad S., Mirkhanian V. // *Catal. Sci. Technol.* 2013. P. 2717. doi 10.1039/C3CY00344B
2. Rostamizadeh S., Nojavan M., Aryan R., Azad M. // *Catal. Lett.* 2014. Vol. 144. P. 1772. doi 10.1007/s10562-014-1330-5
3. Ghamari kargar P., Bagherzade G., Eshghi H. // *RSC Adv.* 2020. Vol. 10. P. 32927. doi 10.1039/D0RA06251K
4. Gebresillase M.N., Seo J.G. *Appl. Catal. (A)*. 2021. Vol. 628. 118421. doi 10.1016/j.apcata.2021.118421
5. Karimi B., Gholinejad M., Khorasania M. // *Chem. Commun.* 2012. Vol. 48. P. 8961. doi 10.1039/C2CC33320A
6. Karimi B., Bigdeli A., Safari A.A., Khorasani M., Vali H., Karimvand S.K. // *ACS Comb. Sci.* 2020. Vol. 22. P. 70. doi 10.1021/acscombsci.9b00160
7. Chen J., Hua L., Chen C., Guo L., Zhang R., Chen A., Xiu Y., Liu X. Hou Z. // *ChemPlusChem.* 2015. P. 1029. doi 10.1002/cplu.201402456
8. Litschauera M., Neouze M.-A. // *J. Mater. Chem.* 2008. Vol. 18. P. 640. doi 10.1039/B713442H.
9. Cazina C.S.J., Veith M., Braunstein P., Bedford R.B. // *Synthesis.* 2005. P. 622. doi 10.1055/s-2005-861784
10. Karimi B., Maleki A., Elhamifar D., Clark J.H., Hunt A.J. // *Chem. Commun.*, 2010. Vol. 46. P. 6947. doi 10.1039/C0CC01426E
11. Kronstein M., Akbarzadeh J., Drechsel C., Peterlik H., Neouze M.-A. // *Chem. Eur. J.* 2014. Vol.20. P. 10763. doi 10.1002/chem.201400392
12. Fanzhen K., Tiantian Y., Linlin Z., Pengtao L., Shilin Q. *Pat. CN106699801A* (2017).
13. Zornio C.F., Livi S., Jestin J., Duchet J., Gérard J.-F. // *Eur. Polym. J.* 2018. Vol. 109. P. 82. Doi 10.1016/j.eurpolymj.2018.08.050

A Practical Synthesis of 1-[3-(Trimethoxysilyl)propyl]-1*H*-imidazole

N. A. El'kov^a, Dz. N. Konshina^a, and V. V. Konshin^{a,*}

^a *Kuban State University, Krasnodar, 350040 Russia*

^{*}*e-mail: organotin@mail.ru*

Received March 23, 2023; revised April 4, 2023; accepted April 7, 2023

A simple and effective method for the synthesis of 1-[3-(trimethoxysilyl)propyl]-1*H*-imidazole was proposed by alkylation of sodium imidazolyl obtained from imidazole and sodium hydroxide with (3-chloropropyl)trimethoxysilane at reflux in toluene for 15 h. The target imidazole was obtained with a yield of 82%.

Keywords: imidazole, alkylation, trialkoxysilanes