

Том 93, Номер 7

ISSN 0044-460X

Июль 2023



ЖУРНАЛ ОБЩЕЙ ХИМИИ

www.sciencejournals.ru



СОДЕРЖАНИЕ

Том 93, номер 7, 2023

Функционализация фторида графена 2-фенилбензимидазолом <i>З. А. Матвеев, Б. Ч. Холхоев, В. Г. Макотченко, М. Н. Иванова, В. Е. Федоров, В. Ф. Бурдуковский</i>	987
Синтез N-замещенных морфолиновых аддуктов фуллерена C ₆₀ в присутствии LiOH и ацетата свинца(IV) <i>З. С. Кинзябаева, З. Н. Фазлетдинова</i>	995
Синтез ароматических и гетероциклических триамидов фумаропимаровой кислоты <i>М. П. Бей, А. П. Ювченко</i>	1001
Реакция Манниха с участием 6-амино-4-метил-2-(тио)оксо-1,2-дигидропиридин-3,5-дикарбонитрилов <i>А. О. Панаэтов, В. Д. Стрелков, В. В. Доценко, Н. А. Аксенов, И. В. Аксенова, Ф. Ф. Чаусов, Н. В. Ломова, И. С. Казанцева, Н. Ю. Исупов</i>	1007
Пиридинсодержащие бензоциклопентахинолины и бензакридины и их четвертичные соли <i>Е. А. Дикусар, Е. А. Акишина, С. С. Ковальская, М. С. Григорьев, М. А. Федосеева, К. А. Алексеева, В. И. Потки</i>	1023
Синтез 5-[4-(арилсульфанил)фенил]-2,2'-бипиридинов с использованием ариновых интермедиатов <i>Е. С. Старновская, А. П. Криночкин, С. С. Рыбакова, А. Л. Музыка, П. А. Слепухин, Д. С. Копчук, Г. В. Зырянов, О. Н. Чупахин</i>	1035
Получение и антимикробные свойства тиюруниевых солей гексагидрохромено[4,3- <i>d</i>]пиримидин-2-тионов <i>Е. С. Макарова, А. А. Романычева, М. В. Блюмина, А. А. Шетнев, С. И. Филимонов</i>	1043
1,3-Диполярное циклоприсоединение стабильного азометинида из нингидрина и L-пролина к фосфорилированным ацетиленам <i>А. А. Соколов, Д. М. Егоров, Ю. А. Пронина, С. М. Рамш, А. В. Степаков</i>	1050
Новые бис-(N,N-диэтиламино)(фенэтил)метилсилан и 1,2-бис-(N,N-диэтиламино)-1,2-ди(фенэтил)-1,2-диметилдисилан <i>Ю. В. Хорошавина, В. А. Алексеева, Л. В. Осетрова</i>	1057
Синтез и экстракционные свойства триподальных тетрафосфорильных лигандов на трифенилфосфиноксидной платформе <i>Т. В. Баулина, И. Ю. Кудрявцев, М. П. Пасечник, А. Г. Матвеева, С. В. Матвеев, А. В. Вологжанина, А. Н. Туранов, В. К. Карандашев, В. К. Брель</i>	1061
Влияние N-Ацетилцистеина на Cu ²⁺ (Fe ²⁺)/H ₂ O ₂ -опосредованную свободнорадикальную фрагментацию глицерофосфата в присутствии биологически активных веществ <i>Е. М. Овсянникова, И. О. Солонинкина, И. Л. Юркова</i>	1070
Влияние аминокислотных фрагментов в производных тетрафенилпорфина на интервал рН-доминирования порфирина в виде дикатиона <i>Ю. Б. Иванова, Ю. В. Хрушкова, С. Г. Пуховская, М. М. Луканов, С. А. Сырбу</i>	1081
Применение дициано-[6-(2-гидроксифенил)-4-(4-диметиламинофенил)-3-цианопиридин-2-ил]метанида серебра в качестве реагента для количественного определения биотиолов <i>И. Н. Бардасов, А. Ю. Алексеева, С. С. Чунихин</i>	1088
Нуклеофильное замещение в 4-бром-5-нитрофталодинитриле: XVIII. Синтез и спектральные свойства октазамещенных фталоцианинов цинка с остатками циклогексилфенола <i>С. А. Знойко, М. С. Кузьмина, В. Е. Майзлиш, Г. Н. Кошель, Н. В. Лебедева</i>	1098

Кинетика металлообмена несимметрично замещенных Cd(II)-тетраарилпорфиринов с хлоридами кобальта и цинка в ДМФА <i>С. В. Звездина, Н. В. Чижова, Н. Ж. Мамардашвили</i>	1108
5-(2-Пиридил)тетрабензопорфирин и его комплексы с цинком, кобальтом, медью и железом. Синтез, спектральные, электрохимические и электрокаталитические свойства <i>Е. И. Майорова, Т. А. Румянцева, М. И. Базанов, Н. Е. Галанин</i>	1114
Синтез и физико-химические свойства 2(3),9(10),16(17),23(24)-тетракис-(4-тримилфенокси)фталоцианинатов олова(IV), циркония(IV) и гафния(IV) <i>Т. А. Румянцева, М. И. Базанов, Н. Е. Галанин</i>	1124
Гибридный комплекс Mn(II)–Cu(I) на основе 1,3,5-трис(дифенилфосфинил)бензола <i>М. П. Давыдова, И. Ю. Багрянская, Е. Х. Садыков, В. К. Брель</i>	1132
Железосодержащие полиоксовольфрамофосфаты и продукты их термолиза <i>Я. А. Мороз, Н. С. Лозинский, А. Н. Заритовский, А. Н. Лопанов, В. В. Бурховецкий, В. А. Глазунова</i>	1139

ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ ФТОРИДА ГРАФЕНА 2-ФЕНИЛБЕНЗИМИДАЗОЛОМ

© 2023 г. З. А. Матвеев¹, Б. Ч. Холхоев¹, В. Г. Макотченко², М. Н. Иванова²,
В. Е. Федоров², В. Ф. Бурдуковский^{1,*}

¹ Байкальский институт природопользования Сибирского отделения Российской академии наук,
ул. Сахьяновой 6, Улан-Удэ, 670047 Россия

² Институт неорганической химии имени А. В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук,
Новосибирск, 630090 Россия
*e-mail: burdovit@mail.ru

Поступило в редакцию 24 марта 2023 г.
После доработки 27 июня 2023 г.
Принято к печати 28 июня 2023 г.

Взаимодействием фторида графена с 2-фенилбензимидазолом получен новый бензимидазол-функционализированный графеновый материал. Показано, что осуществление реакции в сульфолане в присутствии пиридина обеспечивает более высокую степень функционализации. Образование целевого продукта подтверждено данными элементного анализа, ИК и КР спектроскопии.

Ключевые слова: графен, фторид графена, 2-фенилбензимидазол

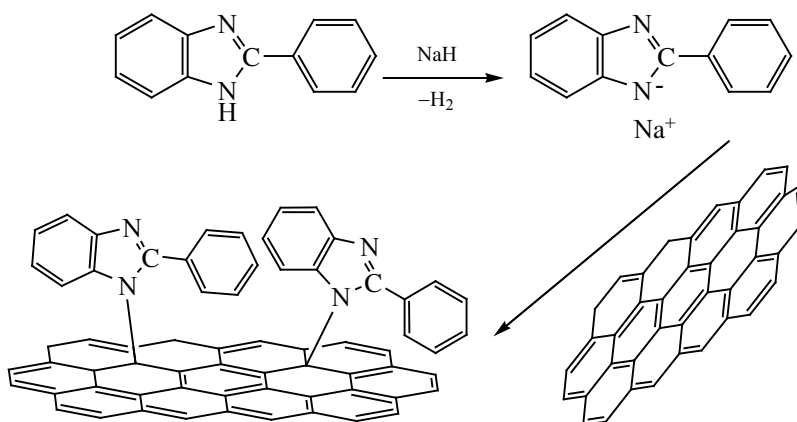
DOI: 10.31857/S0044460X23070016, **EDN:** HEIAQN

В последние годы, особенно после известных работ К.С. Новоселова и А.К. Гейма [1–3], исследования в области синтеза и свойств графена стали одной из самых широко обсуждаемых и быстро развивающихся тем в химии и физике, поскольку еще первые эксперименты с механически отщепленным графеном показали его необычную электронную структуру, высочайшую подвижность носителей заряда при комнатной температуре. Кроме того, для графена характерна высокая механическая прочность, гибкость, хорошая теплопроводность. Подобные свойства определили широкий круг его различных приложений, существенно расширить который можно за счет использования разнообразных производных графена, придавая или улучшая требуемую функциональность [4]. Например, в биомедицинских приложениях для лучшего связывания биологически активных, лекарственных веществ и клеток с поверхностью графена, необходимо получать его гидрофильные

производные с развитой удельной поверхностью [5]. Для этих целей обычно используют химически активные производные графена, среди которых самым распространенным является оксид графена, содержащий разнообразные реакционноспособные кислородсодержащие функциональные группы: гидроксильные и эпоксидные группы, обычно присоединенные медиально, карбоксильные и карбонильные группы, главным образом, находящиеся латерально [6]. Так, ранее, мы, используя оксид графена и 3,3',4,4'-тетрааминодифенилоксид, продемонстрировали возможность получения пористых трехмерных графеновых сеток с бензимидазольными фрагментами, перспективных для применения в электрохимических устройствах [7].

Продолжая исследования в этом направлении, представлялось весьма интересным осуществить прямое присоединение молекулы-допанта с бензимидазольным циклом к графену без использования оксид графена. Это непростая задача, по-

Схема 1.



сколькo для образования ковалентной связи между атомами С графена и N молекулы-допанта обычно используют высокореакционноспособный синглетный нитрен, участвующий в реакции циклоприсоединения к графену с образованием различных производных [8–10] или другое производное графена – фторированный графен [11–13].

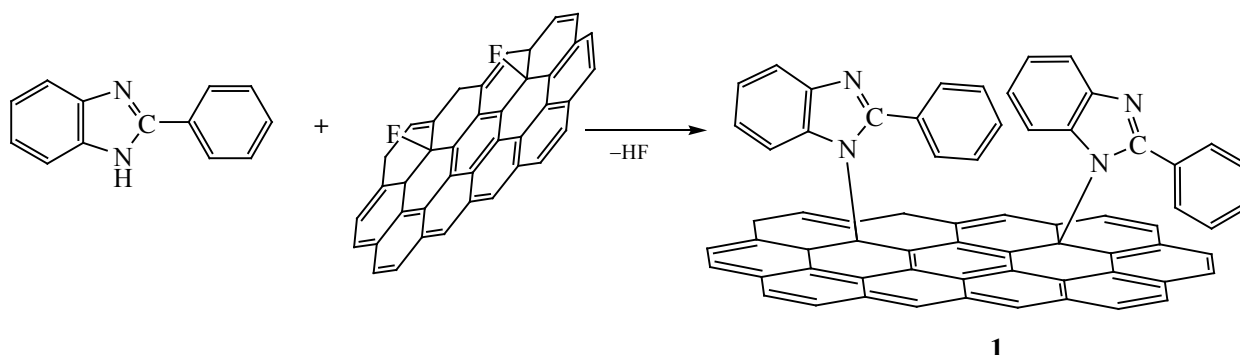
Простейший представитель, содержащий ароматическое кольцо у атома углерода бензимидазольного цикла – 2-фенилбензимидазол также способен придать графену дополнительную функциональность, поскольку обладает редокс-активностью, состоит из планарных циклов, сопряженных в общую ароматическую *p*- π -электронную систему, структурно схож с графеном, с которым может участвовать в π - π -взаимодействии. Более того, прививка объемной молекулы с гетероатомами, содержащими неподеленные пары электронов, обычно приводит к увеличению рельефности поверхности графена, смачиваемости, адсорбции ионов и т. п. [14].

Как известно, графен – неинертное соединение и может вступать в реакции по аналогии с ненасыщенными и/или ароматическими соединениями, а ковалентные взаимодействия с ним хорошо изучены для органических радикалов, электрофилов и диенофилов с образованием в основном новой связи С–С [14, 15]. Но, к сожалению, реакционные центры 2-фенилбензимидазола представляют собой имидазольные атомы азота, находящиеся в прототропном равновесии между собой, не соответствуют вышеуказанным и, более того,

нуклеофильны в результате активационного взаимодействия с гидридом натрия, что в принципе делает невозможным взаимодействие двух электрононасыщенных соединений. Однако в молекуле графена помимо атомов углерода в плоскости графенового листа, связанных друг с другом σ - и π -связями и не способных образовывать новую химическую связь, есть атомы углерода по краям монослоя у которых такая возможность есть, вследствие чего они уже более латентны не только к перечисленным выше соединениям. Более того, наличие в структуре реального графена дефектов приводит к повышенной химической активности углеродных атомов, расположенных вблизи них. Именно эти атомы первыми вступают в химические взаимодействия, а затем развитие реакций идет с участием соседних [15]. Эти обстоятельства предопределили возможность протекания химической реакции между 2-фенилбензимидазолом и графеном (схема 1).

В качестве графенового субстрата использовали малослойный графен, полученный термическим ударом интеркалированного графита, содержащий 10–15 слоев, в которых присутствуют дефекты в виде *sp*³-гибридизованных атомов углерода, пяти- и семичленных циклов, а в некоторых гексагональных ячейках графена отсутствуют атом(ы) углерода [16]. Также использовали восстановленный оксид графена – графен, полученный в ходе термического восстановления оксида графена, который по своей сути представляет графен, но из-за предшествующих интенсивных реакций

Схема 2.



окисления и восстановления, содержит большое количество дефектов.

Первоначально в инертной среде осуществляли реакцию полутораэквивалентного избытка гидроксида натрия с 2-фенилбензимидазолом в растворе в N-метилпирролидоне с целью получения фенилбензимидазолят-аниона, обладающего высокой реакционной способностью [17, 18]. После его образования, что косвенно оценивали по завершению выделения водорода и интенсивно красному окрашиванию реакционного раствора, добавляли предварительно приготовленную дисперсию малослойного графена или восстановленного оксида графена. Дисперсию готовили в N-метилпирролидоне, в котором графен и его производные образуют концентрированные стабильные дисперсии при непродолжительной ультразвуковой обработке [19]. Далее реакционную смесь нагревали до 60°C и выдерживали в атмосфере аргона при постоянном перемешивании. К сожалению, проведение реакции даже в течение 72 ч, судя по данным элементного анализа, ИК и КР спектроскопии, не приводило к образованию целевого продукта, указывая, тем самым, на несостоятельность выдвинутого предположения.

Стало вполне очевидно, что в реакции с 2-фенилбензимидазолом необходимо использовать более активное производное графена, способное с ним вступать в химическое взаимодействие. Среди таковых наиболее интересным и противоречивым является фторид графена. Связь C–F довольно прочная (>100 ккал/моль), а фторид-ион не является хорошей уходящей группой в реакциях нуклеофильного замещения. Однако деформация, вызванная графеновым слоем, более чем в два раза ослабляет прочность связи, делая, тем самым, фто-

рид-ион уже хорошей уходящей группой и обеспечивая возможность протекания нуклеофильного замещения даже по мономолекулярному механизму в сильно полярных средах [11, 12, 20].

В работе использовали малослойный фторид графена, полученный фторированием малослойного графена [16]. Особенностью данного материала состава C_2F является увеличенное межплоскостное расстояние ($d \approx 6.3 \text{ \AA}$) и небольшое количество слоев (1–10), в связи с чем облегчается процесс образования коллоидных дисперсий в ряде органических растворителей [16, 21], что важно для проведения химических превращений в растворе. Установлено, что гомогенные дисперсии образуются в спиртах и некоторых органических растворителях при ультразвуковой обработке в течение 5–60 мин. Наибольшие концентрации стабильных в течение длительного времени малослойных фторграфеновых частиц достигались при использовании изопропанола, *трет*-бутанола, толуола и сульфолана. При этом, в случае использования низших спиртов (метанол и этанол) образуются метастабильные дисперсии – осаждение крупных кристаллитов происходит в течение нескольких часов, что может являться следствием реакции нуклеофильного замещения между атомами фтора C_2F и гидроксильными группами спиртов. Необходимо отметить, что ультразвуковая обработка малослойного фторида графена в растворителях, обычно используемых для получения графеновых дисперсий (N-метилпирролидон, N,N-диметилформамид), не ведет к получению дисперсий C_2F . При добавлении указанных растворителей к малослойному фториду графена наблюдалось почернение и набухание образца, что может быть связано с их химическим взаимодействием [16].

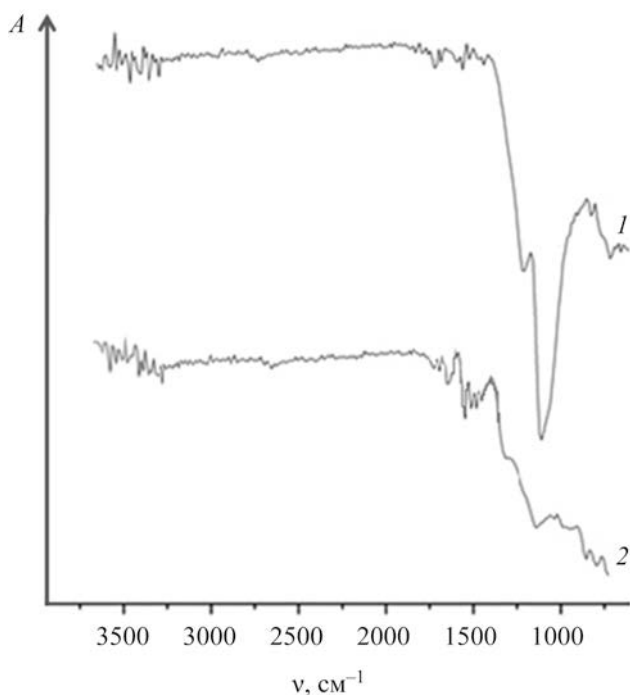


Рис. 1. ИК спектры малослойного фторида графена (1) и конъюгата 2-фенилбензимидазола с малослойным фторидом графена (2).

При выборе растворителя для получения дисперсии малослойного фторида графена также необходимо учитывать, что он будет оказывать значительное влияние на механизм протекания реакции. Так, в полярных средах предпочтительно протекание мономолекулярных реакций нуклеофильного замещения (S_N1), тогда как в неполярных бимолекулярных (S_N2). С учетом всего вышесказанного, дисперсии малослойного фторида графена готовили в двух максимально разнополярных растворителях: сульфолане и толуоле. Концентрация малослойного фторида графена в дисперсии составляла 1 мг/мл, к которому добавляли практически двукратный мольный избыток 2-фенилбензимидазола и проводили реакцию в инертной атмосфере при нагревании (схема 2).

2-Фенилбензимидазол, благодаря наличию двух неподеленных пар электронов на атомах азо-

та, обладает слабо выраженными нуклеофильными свойствами и способен атаковать электронодефицитный атом углерода, соединенный с фтором. Однако, как показали исследования, значительно повысить нуклеофильность 2-фенилбензимидазола можно за счет добавления в реакционную систему более сильного, чем 2-фенилбензимидазол основания, которое бы оттягивало протон бензимидазольного цикла с образованием более реакционноспособных производных. На эту роль были опробованы традиционные органические основания – триэтиламин, трибутиламин, однако, наилучшие результаты достигались при использовании пиридина. Применение такого подхода значительно облегчает замещение фторид-анионов малослойного фторида графена. Далее, в свою очередь, побочный продукт связывается пиридином с образованием солевой формы. Таким образом, пиридин является как катализатором, так и акцептором выделяющегося фтороводорода. Последнее обстоятельство также должно значительно влиять на степень функционализации целевого продукта. Изучение температурно-временного режима показало, что наибольшая модификация малослойного фторида графена как в толуоле, так и в сульфолане достигается при проведении синтеза при 80°C в течение 6–7 ч.

В ИК спектрах (рис. 1) продукта реакции **1** в отличие от исходного малослойного фторида графена наблюдаются характеристические полосы поглощения бензимидазольных циклов в области 1631–1640 cm^{-1} ($\text{C}=\text{N}$), а также происходит существенное уменьшение полосы при 1200–1300 cm^{-1} ($\text{C}-\text{F}$). В спектре КР малослойного фторида графена (рис. 2, кривая 1) присутствуют характерные для всех графеновых материалов G и D полосы при ~ 1625 и 1320 cm^{-1} соответственно [11]. В спектре модифицированного материала (рис. 2, кривая 3) наряду с указанными пиками присутствуют также полосы при ~ 1600, 1560, 1460, 1280 и 1000 cm^{-1} , которые характерны для 2-фенилбензимидазола (рис. 2, кривая 2).

По данным элементного анализа (табл. 1), содержание азота в полученных материалах достигает 6.03%, а содержание фтора уменьшается до 27.21%, что также подтверждает произошедшую реакцию. Вычисления, основанные на этих дан-

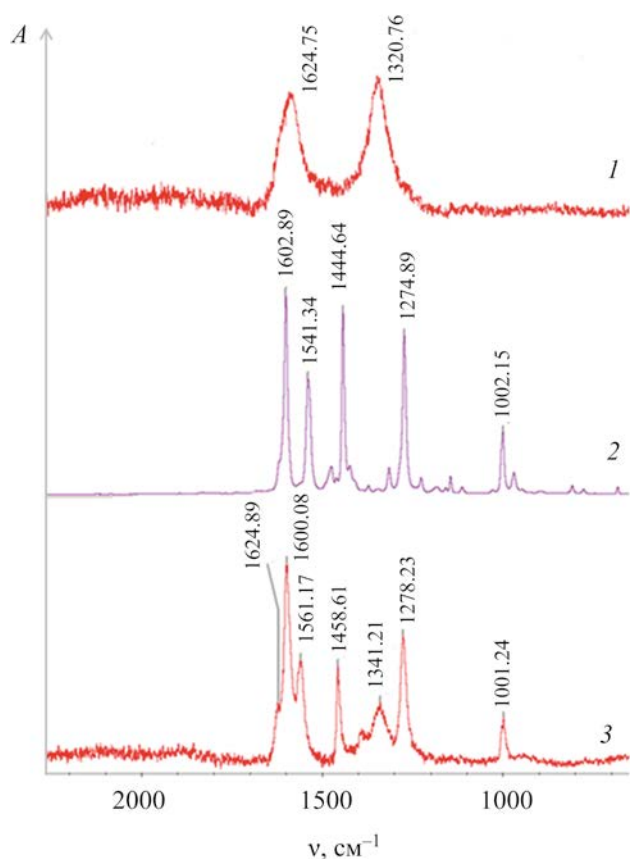


Рис. 2. Спектры КР малослойного фторида графена (1), 2-фенилбензимидазола (2) и конъюгата 2-фенилбензимидазола с малослойным фторидом графена (3).

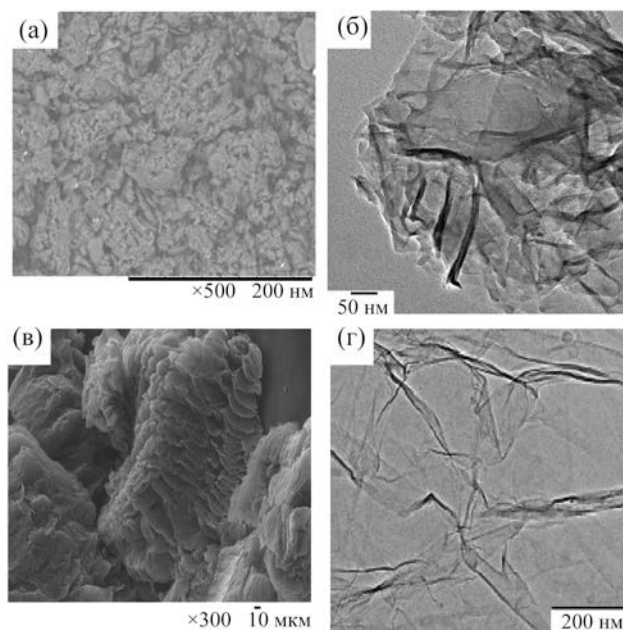


Рис. 3. Изображения СЭМ (а, в) и ПЭМ (б, г) конъюгата 2-фенилбензимидазола с малослойным фторидом графена (а, б) и 2-фенилбензимидазола (в, г).

ных, с некоторыми допущениями показывают, что примерно каждый шестой фрагмент C_2F связан с 2-фенилбензимидазолом, а степень замещения составляет около 16.67%. Важно отметить, что содержание азота в полученных материалах зависит от используемого растворителя. Так, при использовании толуола степень модификации (содержание азота) существенно ниже (3.89%), чем при использовании сульфолана (6.03%). Таким образом, очевидно, полярность растворителя оказывает су-

щественное влияние на механизм реакции и, как следствие, на выход продукта реакции **1**.

На рентгенограммах полученных конъюгатов 2-фенилбензимидазола с малослойным фторидом графена присутствует лишь широкое гало в области $11-25^\circ$ и отсутствует рефлекс при 26° , характерный для малослойного фторида графена. Данные наблюдения позволяют сделать вывод о том, что в результате ковалентной модификации удалось избежать рестекинга графеновых листов.

Таблица 1. Данные элементного анализа (мас%)

Образец	C	H	N	F
Малослойный фторид графена	55.82	–	0.0	40.63
2-Фенилбензимидазол–малослойный фторид графена-т	59.48	1.74	3.89	36.51
2-Фенилбензимидазол–малослойный фторид графена-с	63.75	3.01	6.03	27.21

Полученные материалы в отличие от исходного малослойного фторида графена способны образовывать более стабильные коллоидные дисперсии в амидных растворителях, что открывает возможности их использования для получения различных композитов.

Изображения СЭМ, представленные на рис. 3а, наглядно демонстрируют, что конъюгат 2-фенилбензимидазола с малослойным фторидом графена имеет рыхлую пористую морфологию, а листы функционализованного графена расположены хаотично, что хорошо согласуется с данными РФА. Из ПЭМ-изображения (рис. 3б) видно, что структура конъюгата 2-фенилбензимидазола с малослойным фторидом графена представлена беспорядочно агрегированными, тонкими, смятыми листами с дефектной структурой, тогда как для малослойного фторида графена (рис. 3в, г) характерно присутствие слойных структур [22, 23]. Изменение морфологии графенового материала, вероятно, связано с высоким содержанием привитых бензимидазольных фрагментов, что также наблюдалось в случае описанных ранее трехмерных сеток с бисбензимидазольными циклами [24].

Таким образом, в результате взаимодействия 2-фенилбензимидазола с фторидом графена состава C_2F впервые получен бензимидазол-функционализированный графен. Показано, что проведение реакции в среде сульфолана позволяет увеличить степень функционализации по сравнению с использованием толуола.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2-Фенилбензимидазол (Sigma-Aldrich), ацетон (ЗАО «Экос-1») использовали без дополнительной очистки. Сульфолан перегоняли в инертной атмосфере при пониженном давлении. Толуол, пиридин кипятили с обратным холодильником в присутствии твердого КОН с последующей перегонкой.

Элементный анализ проводили на автоматическом элементном CHN-анализаторе Carlo Erba, модель 1106. Определение фтора выполнено спектрофотометрическим методом в виде комплекса с лантан-ализаринкомплексом после сжигания образца в колбе, наполненной кислородом (по Шенигеру). ИК спектры зарегистрированы на спектрометре ALPHA (Bruker) в диапазоне волновых

чисел $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$. Образцы готовили в виде таблеток с KBr. Спектры КР зарегистрированы на спектрометре Nicolet Almega XR Dispersive Raman (Thermo Scientific). Образцы получали в виде тонких пленок фильтрованием графеновых дисперсий в толуоле на мембранном фильтре (размер пор 0.2 мкм , Владисарт). РФА выполнен на дифрактометре D8 Advance Bruker AXS (CuK_{α} -излучение).

Малослойный графен был получен в режиме термоудара интеркалированных соединений фторированного графита [16]. Оксид графена получали окислением природного графита по методу Хаммерса [15]. Восстановленный оксид графена получали термическим восстановлением оксида графена [16]. Малослойный фторид графена получали фторированием малослойного графена с использованием ClF_3 [16].

Функционализация малослойного графена/восстановленного оксида графена 2-фенилбензимидазолом. 30 мг малослойного графена или восстановленного оксида графена помещали в стеклянный реактор, после чего добавляли 60 мл N-метилпирролидона. Смесь диспергировали в течение 30 мин в ультразвуковой ванне Сапфир УЗВ-2.8 (мощность – 100 Вт, частота – 35 кГц). Параллельно готовили раствор 485 мг (2.5 ммоль) 2-фенилбензимидазол в 10 мл N-метилпирролидона и при постоянном перемешивании добавляли в него 180 мг (7.5 ммоль) NaN до образования интенсивного красного окрашивания и прекращения выделения водорода. Полученный раствор смешивали с дисперсией малослойного фторида графена и нагревали при $60^{\circ}C$ 72 ч в инертной атмосфере. Далее реакционную массу выливали в ацетон и перемешивали в течение 20 мин. Осадок отфильтровывали и тщательно промывали на фильтре ацетоном. Сушили до постоянной массы в вакуумном шкафу при $60^{\circ}C$.

Функционализация малослойного фторида графена 2-фенилбензимидазолом. На первой стадии 50 мг малослойного фторида графена диспергировали в 50 мл соответствующего растворителя (сульфолан или толуол) с использованием ультразвуковой ванны Сапфир УЗВ-2.8 (мощность – 100 Вт, частота – 35 кГц) в течение 60–90 мин. К полученной дисперсии прибавляли при перемешивании 388 мг (2 ммоль) 2-фенилбензимидазола, затем раствор нагревали до $40^{\circ}C$ и добавляли

0.5 мл (6 ммоль) пиридина. Реакционную смесь нагревали до 80°C и перемешивали в течение 5–7 ч в атмосфере аргона. По окончании синтеза реакционную массу выливали в избыток ацетона и перемешивали в течение 20 мин. Осадок отфильтровывали и многократно промывали на фильтре ацетоном. Продукт сушили в вакууме при 40°C до постоянной массы.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Матвеев Захар Андреевич, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0561-0580>

Холхоев Бато Чингисович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5963-1099>

Макотченко Виктор Герасимович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7176-2745>

Федоров Владимир Ефимович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1057-3342>

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы выражают благодарность С.А. Минаевой (Институт фотонных технологий Федерального научно-исследовательского центра «Кристаллография и фотоника» РАН) за изучение образцов методом спектроскопии КР.

ФИНАНСОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена в рамках государственного задания Байкальского института природопользования СО РАН с использованием приборной базы Центра коллективного пользования Байкальского института природопользования СО РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Novoselov K.S., Geim A.K., Morozov S.V., Jiang D., Zhang Y., Dubonos S.V., Grigorieva I.V., Firsov A.A.* // *Science* 2004. Vol. 306. N 5696. P. 666. doi 10.1126/science.1102896
2. *Geim A.K., Novoselov K.S.* // *Nature Mater.* 2007. Vol. 6. N 3. P. 183. doi 10.1038/nmat1849
3. *Castro Neto A.H., Guinea F., Peres N.M.R., Novoselov K.S., Geim A.K.* // *Rev. Mod. Phys.* 2009. Vol. 81. N 1. P. 109. doi 10.1103/RevModPhys.81.109

4. *Лисичкин Г.В., Фадеев А.Ю., Сердан А.А., Нестеренко П.Н., Фурман Д.Б.* Химия привитых поверхностных соединений. М.: Физматлит, 2003. 592 с.
5. *Buinov A.S., Gafarova E.R., Grebenik E.A., Bardakova K.N., Kholkhoev B.Ch., Veryasova N.N., Nikitin P.V., Kosheleva N.V., Shavkuta B.S., Kuryanova A.S., Burdukovskii V.F., Timashev P.S.* // *Polymers*. 2022. Vol. 14. N 18. P. 3792. doi 10.3390/polym14183792
6. *Chen D., Feng H., Li J.* // *Chem. Rev.* 2012. Vol. 112. N 11 P. 6027. doi 10.1021/cr300115g
7. *Gorenskaia E.N., Kholkhoev B.Ch., Ochirov B.D., Makotchenko V.G., Yusin S.I., Fedorov V.E., Burdukovskii V.F.* // *Mendeleev Commun.* 2018. Vol. 28. P. 184. doi 10.1016/j.mencom.2018.03.025
8. *Choi J., Kim K.-J., Kim B., Lee H., Kim S.* // *J. Phys. Chem. (C)*. 2009. Vol. 113. P. 9433. doi 10.1021/jp9010444
9. *Liu L.-H., Zorn G., Castner D.G., Solanki R., Lerner M.M., Yan M.* // *J. Mater. Chem.* 2010. N 20. P. 5041. doi 10.1039/c0jm00509f
10. *Strom T.A., Dillon E.P., Hamilton C.E., Barron A.R.* // *Chem. Commun.* 2010. Vol. 46. P. 4097. doi 10.1039/c001488e
11. *Whitener K., Stine R., Robinson J., Sheehan P.* // *J. Phys. Chem. (C)*. 2015. Vol. 119. P. 10507. doi 10.1021/acs.jpcc.5b02730
12. *Stine R., Ciszek J.W., Barlow D.E., Lee W.-K., Robinson J., Sheehan P.* // *Langmuir*. 2012. N 28. P. 7957. doi 10.1021/la301091f
13. *Matochova D., Medved M., Bakandritsos A., Stekly T., Zboril R., Otyepka M.* // *J. Phys. Chem. Lett.* 2018. N 9. P. 3580. doi 10.1021/acs.jpcclett.8b01596
14. *Georgakilas V., Otyepka M., Bourlinos A.B., Chandra V., Kim N., Kemp K.C., Hobza P., Zboril R., Kim K.S.* // *Chem. Rev.* 2012. Vol. 112. N 11. P. 6156. doi 10.1021/cr3000412
15. *Кулакова И.И., Лисичкина Г.В.* // *ЖОХ*. 2020. Т. 90. № 10. С. 1921; *Kulakova I.I., Lisichkin G.V.* // *Russ. J. Gen. Chem.* 2020. Vol. 90. P. 1921. doi 10.1134/S1070363220100151
16. *Makotchenko V.G., Grayfer E.D., Nazarov A.S., Kim S.-J., Fedorov V.E.* // *Carbon*. 2011. Vol. 49. N 10. P. 3233. doi 10.1016/j.carbon.2011.03.049
17. *Maity S., Sannigrahi A., Ghosh S., Jana T.* // *Eur. Polymer J.* 2013. Vol. 49. P. 2280. doi 10.1016/j.eurpolymj.2013.05.011
18. *Sukumar P.R., Wu W., Markova D., Unsal O., Klapper M., Klaus Mullen K.* // *Macromol. Chem. Phys.* 2007. Vol. 208. P. 2258. doi 10.1002/macp.200700390
19. *Холхоев Б.Ч., Буинов А.С., Козлова М.Н., Макотченко В.Г., Федоров В.Е., Бурдуковский В.Ф.* // *ЖПХ*. 2018. Т. 91. № 3. С. 352; *Kholkhoev B.Ch.,*

- Buinov A.S., Kozlova M.N., Makotchenko V.G., Fedorov V.E., Burdukovskii V.F.* // Russ. J. Appl. Chem. 2018. Vol. 91. N 3. P. 392. doi 10.1134/S1070427218030084
20. *Dubecky M., Otyepkova E., Lazar P., Karlicky F., Petr M., Cepe K., Banas P., Zboril R., Otyepka M.* Reactivity of fluorographene: a facile way toward graphene derivatives // J. Phys. Chem. Lett. 2015. V. 6. N 8. P. 1430-1434. doi 10.1021/acs.jpcclett.5b00565
21. *Fedorov V.E., Grayfer E.D., Makotchenko V.G., Nazarov A.S., Shin H.-J., Choi J.-Y.* // Croat. Chem. Acta. 2012. Vol. 85. N 1. P. 107. doi 10.5562/cca1972
22. *Назаров А.С., Мако́тченко В.Г., Фе́доров В.Е.* // Неорг. матер. 2006. Т. 42. № 11. С. 1379; *Nazarov A.S., Makotchenko V.G., Fedorov V.E.* // Inorg. Mater. 2006. Vol. 42. N 11. P. 1260. doi 10.1134/S002016850611015X
23. *Zboril R., Karlicky F., Bourlinos A.B., Steriotis T.A., Stubos A.K., Georgakilas V., Safarova K., Jancik D., Trapalis C., Otyepka M.* // Small. 2010. Vol. 6. N 24. P. 2885. doi 10.1002/sml.201001401
24. *Gorenskaia E.N., Kholkhoev B.Ch., Makotchenko V.G., Ivanova M.N., Fedorov V.E., Burdukovskii V.F.* // J. Nanosci. Nanotechnol. 2020. Vol. 20. N 5. P. 3258. doi 10.1166/jnn.2020.17388

Functionalization of Graphene Fluoride with 2-Phenylbenzimidazole

Z. A. Matveev^a, B. Ch. Kholkhoev^a, V. G. Makotchenko^b, M. N. Ivanova^b,
V. E. Fedorov^b, and V. F. Burdukovskii^{a,*}

^a Baikal Institute of Nature Management, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Ulan-Ude, 670047 Russia

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

*e-mail: burdvit@mail.ru

Received March 24, 2023; revised June 27, 2023; accepted June 28, 2023

The interaction of graphene fluoride with 2-phenylbenzimidazole afforded a new benzimidazole-functionalized graphene material. It was shown that carrying out the reaction in sulfolane in the presence of pyridine provides a higher degree of functionalization. The formation of the target product was confirmed by elemental analysis, IR and Raman spectroscopy.

Keywords: graphene, graphene fluoride, 2-phenylbenzimidazole

СИНТЕЗ N-ЗАМЕЩЕННЫХ МОРФОЛИНОВЫХ АДДУКТОВ ФУЛЛЕРЕНА C₆₀ В ПРИСУТСТВИИ LiOH И АЦЕТАТА СВИНЦА(IV)

© 2023 г. З. С. Кинзябаева^{1,*}, З. Н. Фазлетдинова¹

¹ Институт нефтехимии и катализа Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук, пр. Октября 141, Уфа, 450075 Россия

*e-mail: zefa5@rambler.ru

Поступило в редакцию 18 мая 2023 г.

После доработки 29 июня 2023 г.

Принято к печати 30 июня 2023 г.

Впервые получен N-фенилзамещенный морфолиновый аддукт фуллерена C₆₀, 1,9-[4'-фенилморфолин]-1,9-дигидро-(C₆₀-I_h)[5,6]фуллерен, с выходом 56% в реакции 2-фениламиноэтанола с фуллереном в присутствии LiOH и Pb(OAc)₄. Аминоспирт с электронодонорной группой (2-метиламиноэтанол) в реакции с фуллереном показал более высокую реакционную способность: 1,9-[4'-метилморфолин]-1,9-дигидро-(C₆₀-I_h)[5,6]фуллерен был выделен с выходом 68%. Наличие электроноакцепторных групп при α- или β-атоме углерода относительно атома азота в аминоспиртах [карбоксильной (серин) или карбонильной (аминоуксусная кислота) групп] не способствуют протеканию реакций с фуллереном в изучаемых условиях.

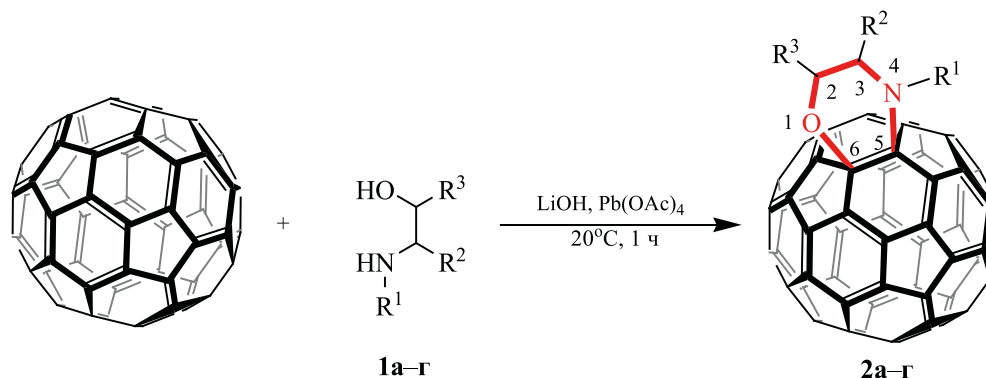
Ключевые слова: фуллерен C₆₀, аминоспирт, ацетат свинца(IV), окисление

DOI: 10.31857/S0044460X23070028, **EDN:** HFECZI

Ацетат свинца(IV) является одним из сильных и универсальных окислителей, доступных химикам-органикам, несмотря на его токсичность. Например, он может инициировать ряд ионных и радикальных окислительных процессов алкенов, спиртов, аминов и карбоновых кислот [1]. Двумя распространенными применениями являются бисдекарбоксилирование 1,2-дикарбоновых кислот и расщепление 1,2-диолюв и α-гидроксикарбонильных соединений. В химии фуллерена тетраацетат свинца находит применение в качестве реагента, обеспечивающего окислительное присоединение пиперазинов, эфиров аминокислот [2], карбоновых кислот [3] к каркасу фуллерена C₆₀, а также для алкоксилирования гидроксильной группы [4]. Представленная работа является продолжением наших исследований и посвящена изучению взаимодействия аминоспиртов с фуллереном с по-

лучением конденсированных морфолиновых моноаддуктов C₆₀. Морфолин и его производные имеют большое промышленное значение, широкий спектр применения, в том числе и органическом синтезе в качестве ингибиторов коррозии, красителей, лекарственных веществ, инсектицидов [5, 6]. Его фрагмент входит в структуру антибиотика линезолида и противоракового препарата гифитиниб. Химическая модификация каркаса фуллерена C₆₀ путем селективного введения морфолинового фрагмента расширяет структурное разнообразие наноструктур на основе фуллеренов и открывает новые горизонты для получения новых соединений с заданными свойствами. В мировой научной литературе взаимодействию аминоспиртов с фуллереном с получением конденсированных морфолиновых моноаддуктов C₆₀ посвящены работы двух исследовательских групп. Впервые конденса-

Схема 1.



$\text{R}^1 = \text{Me}$, $\text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{H}$ (**a**); $\text{R}^1 = \text{Ph}$, $\text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{H}$ (**б**); $\text{R}^1 = \text{R}^3 = \text{H}$, $\text{R}^2 = \text{COOH}$ (**в**); $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{H}$, $\text{R}^3 = \text{O}$ (**г**).

рованные морфолиновые аддукты с участием фуллеренов C_{60} удалось осуществить китайским коллегам в присутствии окислителя CuI (120°C , 6–8 ч, воздух, максимальный выход 35%) [7]. Нами была проведена активация в аминспиртах обеих функциональных групп (аминная и гидроксильная) при совместном воздействии ультразвука и ДМФА (комнатная температура, общее время реакции – 8 ч, воздух) [8–10] с получением ранее неизвестных алкил- и арилзамещенных фуллероморфолинов с выходами 42–56%. Однако в обоих этих способах получения фуллероморфолинов обнаружили ограничения: наличие электроноакцепторных заместителей у атома азота (фенильный) [2-(фениламино)этанол] [7, 9], при α -C относительно атома азота (карбоксильная группа) (2-амино-3-гидроксипропановая кислота) [9] и при β -C относительно атома азота (карбонильная группа) (аминоуксусная кислота) [9] не позволяют получить соответствующие циклоаддукты фуллерена C_{60} . Вероятно, электроноакцепторные заместители понижают нуклеофильность атома азота этих соединений, что отрицательно сказывается на их реакционной способности.

В данной работе изучено взаимодействие 2-(метиламино)этанола **1a**, 2-(фениламино)этанола **1б**, 2-амино-3-гидроксипропановой кислоты (серин) **1в** и аминоксусной кислоты **1г** с фуллереном C_{60} . Взаимодействие фуллерена C_{60} с аминоксусной кислотой **1г**, содержащим электронодонорную метильную группу, ранее было изучено [7, 9]; оно успешно

приводит к целевым аддуктам фуллерена C_{60} с аннелированным морфолиновым фрагментом в присутствии окислителя CuI [7] и при совместном воздействии ДМФА и ультразвука [9] с выходами 35 и 56% соответственно. Для выяснения эффективности предлагаемого в рамках этой работы способа синтеза морфолиновых моноаддуктов C_{60} мы тоже использовали реакцию фуллерена C_{60} с аминоксусной кислотой **1г**.

При взаимодействии на воздухе фуллерена C_{60} с аминоксусной кислотой **1б** в присутствии твердого LiOH и Pb(OAc)_4 при мольном соотношении $\text{C}_{60}:\mathbf{1б}:\text{LiOH}:\text{Pb(OAc)}_4 = 1:2:2:2.5$ при комнатной температуре в среде толуола в течение 1 ч образуется циклоаддукт **2б** (схема 1). Ход реакции контролировали методом ВЭЖХ; по окончании реакции на хроматограммах растворов присутствуют пики продукта **2б** с t_R 5.1 мин и непрореагировавшего фуллерена C_{60} с t_R 6.8 мин. Максимальный выход целевого продукта **2б** составил 56% (конверсия фуллерена C_{60} – 60%).

Оптимальными условиями реакции являются мольное соотношение исходных реагентов $\text{C}_{60}:\mathbf{1б}:\text{LiOH}:\text{Pb(OAc)}_4 = 1:2:2:2.5$, комнатная температура, время реакции – 1 ч. Использование эквивалентного количества аминоксусной кислоты **1б** по отношению к фуллерену C_{60} [$\text{C}_{60}:\mathbf{1б}:\text{LiOH}:\text{Pb(OAc)}_4 = 1:1:2:2.5$] приводит к снижению выхода целевого продукта **2б** до 35%. Увеличение продолжительности реакции до 2 ч и увеличение температуры реакции (до $40\text{--}80^\circ\text{C}$) приводят к увеличению кон-

версии фуллерена до 75–80% и образованию смеси, состоящей из моно- и бисаддукта фуллерена в соотношении 1:0.3 (по данным ВЭЖХ), т. е. снижению селективности. Изменение соотношения исходных реагентов в сторону увеличения количества спирта **16** по отношению к фуллерену C_{60} [C_{60} :**16**:LiOH:Pb(OAc)₄ = 1:10:10:2.5] приводит к образованию смеси, состоящей из моно- и гексааддукта в соотношении 1:0.5 (по данным ВЭЖХ) при конверсии фуллерена 85%. Реакции при отсутствии LiOH или Pb(OAc)₄ не приводят к образованию целевого продукта **26**. Проведение реакции в атмосфере аргона не приводит к значительному изменению выхода **26** (54%). Это указывает на то, что O₂ не оказывает влияния на ход реакции. Использование вместо LiOH других неорганических оснований [NaOH, NaNH₂, Ca(OH)₂] привело к снижению выхода продукта реакции до 49–53%, а в случае пиридина и триэтиламина – к значительному снижению выхода продукта реакции до следовых количеств. Несмотря на то, что органические основания лучше растворяются в неводных средах, они являются гораздо слабее, чем неорганические основания [11]. Использование в качестве окислителей (NH₄)₂Ce(NO₃)₆ [Ce(IV)/Ce(III) = 1.61 В] и Mn(OAc)₃·2H₂O [Mn(III)/Mn(II) = 1.509 В] [11, 12], имеющих меньшие значения стандартных окислительно-восстановительных потенциалов, чем у пары Pb(IV)/Pb(II) = 1.69 В, не приводят к образованию циклоаддуктов фуллерена C_{60} .

Выделенный и хроматографически очищенный аддукт **26** является твердым веществом темно-коричневого цвета, строение которого подтверждено с помощью данных ЯМР ¹H и ¹³C, УФ, ИК спектроскопии и масс-спектрометрии высокого разрешения. Так, масс-спектр соединения **26** содержит пик молекулярного иона с m/z 855.0681 [M]⁺. В спектре ЯМР ¹H аддукта **26** присутствуют сигналы аксиальных [4.03 (²CH_{ax}), 4.17 м. д. (³CH_{ax})] и экваториальных [5.51 (²CH_{eq}), 5.4 м. д. (³CH_{eq})] атомов водорода метиленовых групп и мультиплетный сигнал атомов водорода фенильного кольца при 7.37 м. д. Спектр ЯМР ¹³C содержит сигналы атомов углерода фенильного кольца (127.52, 128.32, 128.67, 129.04 м. д.); *sp*³-гибридизованные атомы углерода фуллеренового каркаса резонируют при 79.9 (⁵C) и 88.6 м. д. (⁶C), что свидетельствует о на-

личии ковалентной связи C_{фуллерен}-O и C_{фуллерен}-N. Дополнительным доказательством ковалентного связывания адденда с каркасом фуллерена являются данные эксперимента НМВС для соединения **26**, которые показывают наличие корреляции атома водорода метиленовой группы [4.17 м. д. (³CH_{ax})] с *sp*³-гибридизованным атомом углерода фуллеренового каркаса ⁵C при 79.9 м. д. Атом водорода фенильного кольца при 7.46 м. д. коррелирует с атомом углерода фуллереновой сферы при 139.9 м. д. В области 135–160 м. д. зарегистрированы сигналы *sp*²-гибридизованных атомов фуллеренового каркаса. УФ спектр аддукта **26** содержит максимум при 429 нм, который характерен для моноциклоаддуктов C_{60} , аннелированных по закрытой [6–6]-связи [9, 10, 13–16]. Реакции [n+2]-циклоприсоединения ($n = 1–4$) по связям [6,6], в том числе гетероциклических систем с участием атома азота, являются энергетически более выгодными, нежели присоединение к связи [5,6] [17,18].

Полученный аддукт **26** растворяется в толуоле, хлороформе, сероуглероде, ДМФА; плохо растворяется в этаноле, ТГФ; не растворяется в диэтиловом эфире. Наличие более электроноакцепторных, чем фенильная группа, карбоксильной (серин **1в**) или карбонильной (аминоуксусная кислота **1г**) групп не способствуют протеканию реакций с фуллереном. Наличие электроноакцепторных групп не только непосредственно на атоме азота в аминоспиртах, но и при α- или β-атоме углерода относительно него существенно понижают его нуклеофильность. Если восстановить карбонильную группу в кислоте **1г** боргидридом натрия NaBH₄, то реакция проходит с образованием незамещенного морфолинового аддукта с выходом 47%, демонстрируя, что электронные эффекты заместителей оказывают влияние на ход реакции. Аминоспирт с электронодонорной группой **1а** в реакциях с фуллереном показал более высокую реакционную способность: целевой продукт **2а** был выделен с выходом 68%. Таким образом, по сравнению с ранее опубликованными способами синтеза соединения **2а** [7, 9] предложенный в этой работе является более эффективным.

Таким образом, нами разработан новый метод синтеза конденсированных морфолиновых аддуктов фуллерена C_{60} , основанный на реакциях N-замещенных аминоспиртов, содержащих элек-

тронодонорный [2-(метиламино)этанол] и электроноакцепторный [2-(фениламино)этанол] заместители в присутствии LiOH и Pb(OAc)₄ при мольном соотношении C₆₀:аминоспирт:LiOH:Pb(OAc)₄ = 1:2:2:2.5 при комнатной температуре в течение 1 ч. Наличие электроноакцепторных групп (карбокисильной или карбонильной) при α- или β-атоме углерода относительно атома азота в аминоспиртах не способствуют протеканию реакций с фуллереном C₆₀.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали коммерчески доступный фуллерен C₆₀ (99%, ООО «НеоТехПродукт», Санкт-Петербург). Коммерческие 2-(метиламино)этанол **1a** (98%), 2-(фениламино)этанол **1b** (98%), (±)-2-амино-3-гидроксипропановая кислота (серин) **1в** (98%), аминокислота **1г** (98%), NaH (95%), Pb(OAc)₄ (95%), (NH₄)₂Ce(NO₃)₆ (98%), Mn(OAc)₃·2H₂O (97%); LiOH·H₂O, пиридин, триэтиламин, толуол квалификации ХЧ (ООО «АО «Реахим»); NaOH (ЧДА), Са(ОН)₂ (98%, АО «ЛенРеактив») использовали без дополнительной очистки.

Продукты реакции анализировали на ВЭЖХ-хроматографе Altex (модель 330, США) с УФ детектором (λ_{max} 340 нм), колонка Вискургер Waters 4.6×250 мм при 30°C (толуол – подвижная фаза, расход 1.0 мл/мин). Смеси разделяли на металлической препаративной колонке Cosmosil Вискургер Waters (10×250 мм) при температуре ~20°C (элюент – толуол, скорость потока – 3.0 мл/мин). УФ видимые спектры регистрировали в СНCl₃ (l 1 и 0.1 см) на спектрометре PerkinElmer Lambda 750. Одномерные (¹H и ¹³C) и двумерные (COSY, HSQC и HMBC) спектры ЯМР регистрировали на спектрометре Bruker Avance II 500 HD Ascend [500.17 (¹H) и 125.77 МГц (¹³C)], в качестве растворителя использовали смесь CDCl₃–CS₂ (3:1), в качестве внутреннего стандарта – Me₄Si. Масс-спектры получены на жидкостно-газовом квадрупольно-тандемном масс-спектрометре высокого разрешения Bruker MaXis (Германия).

Общая методика синтеза соединений 2. К раствору 0.042 ммоль (30 мг) фуллерена C₆₀ в 10 мл толуола добавляли 0.084 ммоль аминоспирта **1** (6.7 мкл **1a**, 10.5 мкл **1b**) и 0.084 ммоль (2 мг)

LiOH. Полученную смесь перемешивали на воздухе в течение 10 мин при комнатной температуре, затем добавляли 0.1 ммоль (46.6 мг) ацетата свинца и перемешивали в течение 1 ч при комнатной температуре. Исходный темно-фиолетовый раствор приобретал темно-коричневую окраску. После окончания реакции раствор пропускали через колонку, заполненную небольшим слоем силикагеля (~4 см). Продукт реакции выделяли с помощью препаративной высокоэффективной жидкостной хроматографии. После удаления растворителя в вакууме получали целевой продукт в виде темно-коричневого порошкообразного вещества.

1,9-[4'-Метилморфолин]-1,9-дигидро-(C₆₀-I_h) [5,6]фуллерен (2a). Выход 22.5 мг (68%), порошок темно-коричневого цвета, т. пл. >300°C. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д.: 3.5 с (3H, CH₃), 4.1 м (2H, CH₂), 4.9 м (2H, CH₂). Спектр ЯМР ¹³C, δ_C, м. д.: 43.18, 46.02, 61.35, 78.25 (*sp*³-C₆₀), 87.10 (*sp*³-C₆₀), 136.30, 136.82, 137.23, 139.77, 142.50, 142.87, 143.55, 144.95, 145.39, 145.52, 145.88, 145.94, 146.22, 146.31, 146.46, 146.85, 148.39, 148.59, 150.17. УФ спектр (CHCl₃), λ_{max}, нм: 257, 316, 404, 429. Масс-спектр, *m/z*: 793.0525 [*M*]⁺ (вычислено для C₆₃H₇NO: 793.0522).

1,9-[4'-Фенилморфолин]-1,9-дигидро-(C₆₀-I_h) [5,6]фуллерен (2b). Выход 20 мг (56%), порошок темно-коричневого цвета, т. пл. >300°C. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д.: 4.03 с (1H, ²CH_{ax}), 4.17 с (1H, ³CH_{ax}), 5.4 с (1H, ³CH_{eq}), 5.51 с (1H, ²CH_{eq}), 7.27–7.51 м (4H, Ph). Спектр ЯМР ¹³C, δ_C, м. д.: 58.6, 60.5, 79.9 (*sp*³-C), 88.6 (*sp*³-C), 127.52, 128.32, 128.67, 129.04, 134.42, 137.19, 137.93, 139.56, 139.68, 141.54, 141.78, 142.03, 142.49, 142.84, 143.14, 144.94, 145.44, 145.53, 145.86, 146.35, 146.64, 148.40, 146.6218, 150.50, 151.26. УФ спектр (CHCl₃), λ_{max}, нм: 253, 321, 403, 429. Масс-спектр, *m/z*: 855.0681 [*M*]⁺ (вычислено для C₆₈H₉NO: 855.0679).

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Кинзьябаева Земфира Сабитовна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0687-7853>

БЛАГОДАРНОСТЬ

Структурные исследования соединений выполнены в Центре коллективного пользования «Аги-

дель» Института нефтехимии и катализа Уфимского федерального исследовательского центра РАН.

ФИНАНСОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания (тема FMRS-2022-0077).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Mihailović M. L., Ćeković Ž., Mathes B.M.* // Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis. 2005. doi 10.1002/047084289X.r1006.pub2
2. *Трошин П.А., Любовская Р.Н.* // Усп. хим. 2008. Т. 77. С. 323; *Troshin P.A., Lyubovskaya R.N.* // Russ. Chem. Rev. 2008. Vol. 77. P. 305. doi 10.1070/RC2008v077n04ABEN003770
3. *Li F.-B., Liu T.-X., Huang Y.-S., Wang G.-W.* // J. Org. Chem. 2009. Vol. 74. P. 7743. doi 10.1021/jo901028x
4. *Chuang S.-C., Clemente F.R., Khan S.I., Houk K.N., Rubin Y.* // Org. Lett. 2006. Vol. 8. P. 4525. doi 10.1021/ol061707e
5. *Пальчиков В.А.* // ЖОрХ. 2013. Т. 49. С. 807; *Pal'chikov V.A.* // Russ. J. Org. Chem. 2013. Vol. 49. P. 787. doi 10.1134/S1070428013060018
6. *Гайле А.А., Сомов В.Е., Залищевский Г.Д.* Морфолин и его производные. СПб: Химиздат, 2007. 336 с.
7. *Yang H.-T., Ge J., Lu X.-W., Sun X.-Q., Miao C.-B.* // J. Org. Chem. 2017. Vol. 82. P. 5873. doi 10.1021/acs.joc.7b00741
8. Пат. 2772722 (2022). РФ.
9. *Kinzyabaeva Z. S., Sabirov D. Sh.* // Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures. 2022. Vol. 30. P. 1134. doi 10.1080/1536383X.2022.2078314
10. *Кинзябаева З.С., Сабиров Д.Ш.* // ЖОрХ. 2023. Т. 59. С. 237. doi 10.31857/S051474922302009X; *Kinzyabaeva Z.S., Sharipov G.L.* // Russ. J. Org. Chem. 2022. Vol. 58. P. 1915. doi 10.1134/s1070428022120223
11. *Рабинович В.А., Хавин З.Я.* Краткий химический справочник. Л.: Химия, 1991. 432 с.
12. *Лурье Ю.Ю.* Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1989. 448 с.
13. *Kinzyabaeva Z.S., Sharipov G.L.* // Ultrason. Sonochem. 2018. Vol. 42. P. 119. doi 10.1016/j.ultsonch.2017.11.012
14. *Булгаков Р.Г., Кинзябаева З.С.* // ЖОрХ. 2014. Т. 50. С. 1206; *Bulgakov R.G., Kinzyabaeva Z.S.* // Russ. J. Org. Chem. 2014. Vol. 50. P. 1189. doi 10.1134/S107042801408020X
15. *Isaacs L., Wehrsig A., Diederich F.* // Helv. Chim. Acta. 1993. Vol. 76. P. 1231. doi 10.1002/hlca.19930760310
16. *Elemes Y., Silverman S.K., Sheu C., Kao M., Foote C.S., Alvarez M.M., Whetten R.L.* // Angew. Chem. Int. Ed. 1992. Vol. 31. P. 351. doi 10.1002/anie.199203511
17. *Hirsch A.* // Synthesis 1995. Vol. 8. P. 895. doi 10.1055/s-1995-4046
18. *Kampe K.-D., Egger N., Vogel M.* // Angew. Chem. Int. Ed. 1993. Vol. 32. P. 1174. doi 10.1002/anie.199311741

Synthesis of *N*-Substituted Morpholine C₆₀-Fullerene Adducts in the Presence of LiOH and Lead(IV) Acetate

Z. S. Kinzyabaeva^{a*} and Z. N. Fazletdinova^a

^a *Institute of Petrochemistry and Catalysis, Ufa Federal Research Center of the Russian Academy of Sciences, Ufa, 450075 Russia*
**e-mail: zefa5@rambler.ru*

Received May 18, 2023; revised June 29, 2023; accepted June 30, 2023

A *N*-phenyl-substituted morpholine adduct of C₆₀ fullerene, 1,9-[4'-phenylmorpholine]-1,9-dihydro-(C₆₀-I_h)[5,6]fullerene, was obtained for the first time with a yield of 56% in the reaction of 2-phenylaminoethanol with fullerene in the presence of LiOH and Pb(OAc)₄ at room temperature for 1 h. The amino alcohol with an electron donor group (2-methylaminoethanol) in the reaction with fullerene showed a higher reactivity: the product 1,9-[4'-methylmorpholine]-1,9-dihydro-(C₆₀-I_h)[5,6]fullerene was isolated in 68% yield. The presence of electron-withdrawing groups at the α- or β-carbon atom relative to the nitrogen atom in amino alcohols [carboxylic (2-amino-3-hydroxypropanoic acid, serine) or carbonyl (aminoacetic acid) groups] does not contribute to the reactions with fullerene under the studied conditions.

Keywords: C₆₀ fullerene, amino alcohols, lead (IV) acetate, oxidation

СИНТЕЗ АРОМАТИЧЕСКИХ И ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ ТРИАМИДОВ ФУМАРОПИМАРОВОЙ КИСЛОТЫ

© 2023 г. М. П. Бей^{1,*}, А. П. Ювченко¹

¹ *Институт химии новых материалов Национальной академии наук Беларуси,
ул. Ф. Скорины 36, Минск, 220084 Беларусь
e-mail: bey@ichnm.by

Поступило в редакцию 3 мая 2023 г.

После доработки 31 мая 2023 г.

Принято к печати 2 июня 2023 г.

Разработан метод синтеза неизвестных ранее триамидов фумаропимаровой кислоты реакцией анилида и 1-(пиперидин-1-илкарбонил)производного фумаропимаровой кислоты с ароматическими и гетероциклическими аминами [4-толуидин, 4-пентиланилин, 4-бифениламин, 4-метокси-, этокси-, фенокси-, броманилин, 2-пиколиламин, 2-(аминометил)фуран, 2-(аминометил)тиофен] с использованием ангидрида пропанфосфоновой кислоты.

Ключевые слова: фумаропимаровая кислота, ароматические и гетероциклические амины, триамид, ангидрид пропанфосфоновой кислоты

DOI: 10.31857/S0044460X2307003X, **EDN:** HFICFI

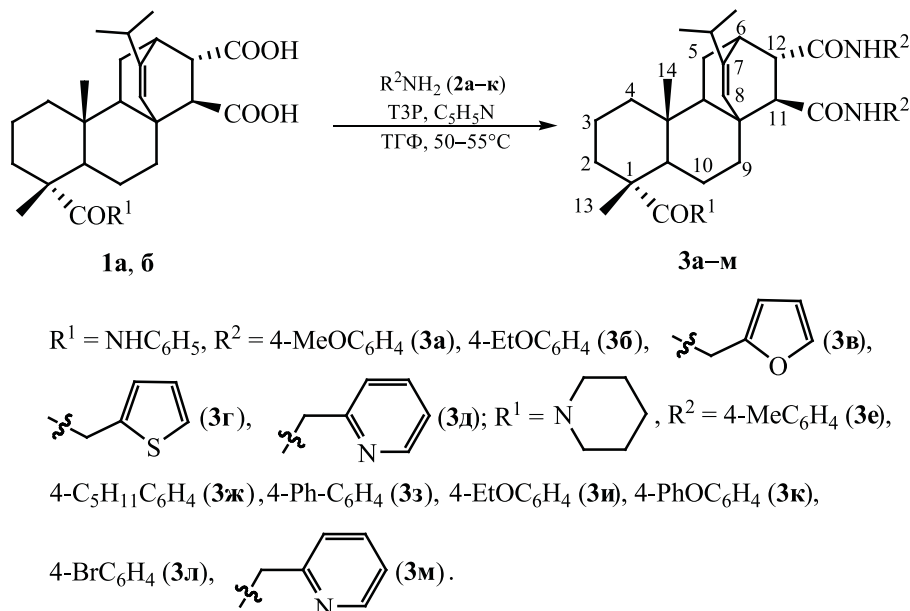
Из производных фумаропимаровой кислоты, одного из доступных терпеноидных соединений [1, 2], известны, в основном, сложные эфиры и диамины, которые нашли применение в синтезе лигандов для реакций асимметрического синтеза [3–6], эпоксидных полимеров и полиуретанов с повышенной термической стабильностью [7, 8]. Фумаропимаровая кислота обладает иммуномодулирующей активностью [9] и способна связываться с белком RPA репликативной системы человека [10]. Ранее нами описан синтез моноамидов фумаропимаровой кислоты из амидов малеопимаровой кислоты [11] и на их основе получен ряд алифатических и алкилароматических триамидов, амидоамидинов, амидодиефиров и др. [12].

Целью настоящей работы является разработка метода синтеза ранее неизвестных ароматических и гетероциклических триамидов фумаропимаровой кислоты **3a–m** на основе взаимодействия анилида **1a** и 1-(пиперидин-1-илкарбонил)производного фумаропимаровой кислоты **1b** с ароматическими **2a–ж** [4-толуидин, 4-пентиланилин, 4-бифениламин, 4-метокси-, этокси-, фенокси-,

броманилин] и гетероциклическими (2-пиколил-амин, 2-(аминометил)фуран, 2-(аминометил)тиофен) аминами **2з–к**.

В результате проведенных исследований было установлено, что оптимальные условия реакции включают нагревание смеси соответствующих моноамидов **1** и аминов **2**, взятых в молярном соотношении 1:3 в тетрагидрофуране при 50–55°C в присутствии ангидрида пропанфосфоновой кислоты (ТЗР) и пиридина в течение 24 ч. Следует отметить, что использование ангидрида пропанфосфоновой кислоты в качестве эффективного экологически безопасного конденсирующего агента [13] позволяет осуществить синтез триамидов **3a–m** в одну стадию и исключает необходимость получения целевых соединений через соответствующие дихлорангидриды дикислот **1a, б**, как описано в случае получения алифатических и алкилароматических триамидов фумаропимаровой кислоты [12]. Целевые триамиды **3a–m** были выделены в индивидуальном виде методом колоночной хроматографии с выходами 38–66% (схема 1).

Схема 1.



Полученные триамиды **3а–м** представляют собой бесцветные или слабо окрашенные кристаллические вещества, хорошо растворимые в хлороформе, диметилформамиде и плохо растворимые в гексане. Состав и строение амидов **3а–м** подтверждено данными элементного анализа, ИК, ЯМР ^1H и ^{13}C спектроскопии и масс-спектрометрии.

В ИК спектрах полученных триамидов **3а–м** по сравнению со спектрами исходных моноамидов исчезают полосы поглощения связи $\text{C}=\text{O}$ карбоксильной группы ($1740\text{--}1730\text{ см}^{-1}$) и появляются полосы поглощения NH -группы в области $2870\text{--}2500\text{ см}^{-1}$ и интенсивная полоса поглощения связи $\text{C}=\text{O}$ амидных групп в области $1670\text{--}1630\text{ см}^{-1}$. В спектрах ЯМР ^1H ароматических амидов **3а–м** сохраняются сигналы протонов фрагмента фумаропимаровой кислоты и появляются сигналы протонов арильного заместителя амидной группы при $6.78\text{--}7.66$ м. д. В масс-спектрах полученных соединений **3а–м** присутствует пик молекулярного иона $[M + 1]^+$.

Таким образом, нами впервые разработан метод синтеза гетероциклических амидов фумаропимаровой кислоты – перспективных объектов для исследований в качестве лигандов металлокомплексных катализаторов, и *para*-замещенных фениламидов – потенциальных хиральных допан-

тов нематических жидких кристаллов аналогично *para*-замещенным фениламидам малеопимаровой кислоты [14].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры записаны на ИК Фурье-спектрометре Bruker Tensor 27 в таблетках KBr. Спектры ЯМР ^1H , ^{13}C сняты на спектрометре Avance 500 (500 и 125 МГц соответственно) для растворов в CDCl_3 , химические сдвиги определяли относительно сигнала растворителя. Масс-спектры получены на масс-спектрометре Accela с масс-детектором LCQ Fleet в режиме химической ионизации (APCI) с детектированием положительных ионов. Элементный анализ выполнен на приборе VARIO Micro Cube CHNS-анализатор. Температуры плавления определяли на приборе OptiMelt Stanford Research Systems MPA 100. Колоночную хроматографию выполняли на препаративном хроматографе Biotage Isolera Spectra One с колонками Biotage KP-Sil 10g в изократическом режиме. Ход реакции контролировали методом ТСХ на пластинках Merck TLC Silica gel 60 F_{254} в системе ацетон–гексан, 1:2.

Исходные анидид **1а** и 1-(пиперидин-1-илкарбонил)производное фумаропимаровой кислоты **1б** получали по методике [11].

**Общая методика синтеза триамидов фу-
маропимаровой кислоты 3а–м.** К раствору
0.50 ммоль анилида **1а** или 1-(пиперидин-1-илкар-
бонил)производного фумаропимаровой кислоты
1б, 1.50 ммоль амина **2а–к** и 1.50 ммоль (0.012 мл)
пиридина в 10 мл абсолютного ТГФ добавляли
1.5 ммоль ангидрида пропанфосфоновой кислоты
(0.95 г 50%-ого раствора в диметилформамиде).
Полученную смесь перемешивали при 50–55°C
в течение 24 ч. Растворитель отгоняли, к остат-
ку добавляли 20 мл CHCl_3 , промывали 10%-ным
раствором HCl (2×10 мл), водой (3×10 мл), суши-
ли Na_2SO_4 и растворитель отгоняли. Амиды **3а–м**
очищали колоночной хроматографией, элюент
– этилацетат–гексан, 9:11 (**3а–г**, **е–л**) или этанол–
этилацетат, 1:4 (**3д**, **м**).

**(1R,4aR,11R,12S)-N¹-Фенил-N¹¹,N¹²-бис(4-ме-
токсифенил)-7-изопропил-1,4а-диметил-
1,3,4,4а,4b,5,6,9,10,10а-декагидро-2H-8а,6-этан-
офенантрен-1,11,12-дикарбоксамид (3а).** Вы-
ход 0.186 г (52.8%), т. пл. 130–132°C. ИК спектр,
 ν , cm^{-1} : 3337, 2924, 2855, 1658, 1511, 1439, 1300,
1244, 1173, 1033, 828, 754. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.:
0.66 с (3H, H^{14}), 1.06 м (1H), 1.14 д [3H, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$,
 J 6.5 Гц], 1.15 д [3H, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$, J 6.5 Гц], 1.29 с
(3H, H^{13}), 1.30 м (1H), 1.36–1.58 м (8H), 1.81–1.90
м (2H), 1.97 м (1H), 2.05 м (1H), 2.46–2.53 м [2H,
 $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$, H^{12}], 2.77 д (1H, H^{11} , J 6.5 Гц), 2.95 уш.
с (1H, H^6), 3.75 с [3H, CH_3O], 3.79 с [3H, CH_3O],
5.60 уш. с (1H, H^8), 6.80 д (2H_{Ar} , J 9.0 Гц), 6.86 д
(2H_{Ar} , J 9.0 Гц), 7.11 м (1H_{Ar}), 7.30–7.38 м (4H_{Ar}),
7.44 м (2H_{Ar}), 7.49 с (1H, NH), 7.53 м (2H_{Ar}), 7.75
с (1H, NH), 7.78 с (1H, NH). Масс-спектр, m/z :
704.5 [$M+1$]⁺. Найдено, %: С 75.22; Н 7.67; N 5.78.
 $\text{C}_{44}\text{H}_{53}\text{N}_3\text{O}_5$. Вычислено, %: С 75.08; Н 7.59; N 5.97.

**(1R,4aR,11R,12S)-N¹-Фенил-N¹¹,N¹²-бис(4-
этоксифенил)-7-изопропил-1,4а-диметил-
1,3,4,4а,4b,5,6,9,10,10а-декагидро-2H-8а,6-этан-
офенантрен-1,11,12-дикарбоксамид (3б).** Вы-
ход 0.163 г (44.7%), т. пл. 158–160°C. ИК спектр,
 ν , cm^{-1} : 3354, 2927, 2868, 1661, 1599, 1511, 1438,
1309, 1235, 1171, 1047, 825, 755. Спектр ЯМР
 ^1H , δ , м. д.: 0.68 с (3H, H^{14}), 1.08 м (1H), 1.15 д
[3H, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$, J 6.5 Гц], 1.16 д [3H, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$, J
6.5 Гц], 1.30 с (3H, H^{13}), 1.32 м (1H), 1.33–1.45 м
(9H), 1.48–1.67 м (5H), 1.83–1.92 м (2H), 2.00 м
(1H), 2.09 м (1H), 2.47–2.55 м [2H, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$, H^{12}],
2.72 д (1H, H^{11} , J 6.5 Гц), 2.99 уш. с (1H, H^6), 3.70

к [2H, CH_2O , J 7.0 Гц], 4.02 к [2H, CH_2O , J 7.0 Гц],
5.62 уш. с (1H, H^8), 6.80 д (2H_{Ar} , J 9.0 Гц), 6.86 д
(2H_{Ar} , J 9.0 Гц), 7.11 м (1H_{Ar}), 7.29–7.34 м (4H_{Ar}),
7.43–7.47 м (4H_{Ar}), 7.52 м (2H_{Ar}), 7.77 с (1H, NH).
Масс-спектр, m/z : 732.5 [$M+1$]⁺. Найдено, %: С
75.22; Н 7.67; N 5.78. $\text{C}_{46}\text{H}_{57}\text{N}_3\text{O}_5$. Вычислено, %:
С 75.48; Н 7.85; N 5.74.

**(1R,4aR,11R,12S)-N¹-Фенил-N¹¹,N¹²-бис-
(фуран-2-илметил)-7-изопропил-1,4а-дими-
тил-1,3,4,4а,4b,5,6,9,10,10а-декагидро-2H-8а,6-
этанофенантрен-1,11,12-дикарбоксамид (3в).**
Выход 0.170 г (52.0%), т. пл. 125–127°C. ИК
спектр, ν , cm^{-1} : 3336, 2924, 2867, 1651, 1598, 1525,
1438, 1311, 1240, 1015, 753, 693. Спектр ЯМР
 ^1H , δ , м. д.: 0.64 с (3H, H^{14}), 0.97 м (1H), 1.06 д
[3H, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$, J 6.5 Гц], 1.07 д [3H, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$, J
6.5 Гц], 1.28 с (3H, H^{13}), 1.30 м (1H), 1.36–1.58 м
(8H), 1.77–1.93 м (4H), 2.27 д (1H, H^{12} , J 6.5 Гц),
2.40 септет [1H, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$, J 6.5 Гц], 2.55 д (1H,
 H^{11} , J 6.5 Гц), 2.81 уш. с (1H, H^6), 4.31 д [2H, CH_2N ,
 J 5.5 Гц], 4.44 д [2H, CH_2N , J 5.5 Гц], 5.49 уш. с
(1H, H^8), 6.06 м (1H_{Ar}), 6.13 д (1H_{Ar} , J 3.0 Гц), 6.21
д (1H_{Ar} , J 3.0 Гц), 6.26 м (1H_{Ar}), 6.33 м (2H_{Ar}), 7.12
т (1H_{Ar} , J 7.0 Гц), 7.29 м (1H, NH), 7.33 м (2H_{Ar}),
7.36 м (1H, NH), 7.48 с (1H, NH), 7.52 м (2H_{Ar}).
Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 16.26, 16.95, 17.18,
20.45, 20.50, 21.45, 23.21, 29.67, 32.66, 34.38, 36.37,
36.77, 36.93, 37.42, 37.82, 40.82, 47.68, 50.30, 50.53,
55.34, 56.87, 107.20, 110.39, 120.21, 124.15, 124.30,
128.93, 137.91, 142.06, 142.12, 149.39, 151.04,
151.36, 172.88, 174.24, 176.91. Масс-спектр, m/z :
652.5 [$M+1$]⁺. Найдено, %: С 73.28; Н 7.81; N 6.03.
 $\text{C}_{40}\text{H}_{49}\text{N}_3\text{O}_5$. Вычислено, %: С 73.70; Н 7.58; N 6.45.

**(1R,4aR,11R,12S)-N¹-Фенил-N¹¹,N¹²-бис(ти-
офен-2-илметил)-7-изопропил-1,4а-дими-
тил-1,3,4,4а,4b,5,6,9,10,10а-декагидро-2H-8а,6-
этанофенантрен-1,11,12-дикарбоксамид (3г).**
Выход 0.202 г (59.2%), т. пл. 118–120°C. ИК
спектр, ν , cm^{-1} : 3326, 2925, 2866, 1651, 1523, 1437,
1311, 1240, 1040, 754, 693. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.:
0.64 с (3H, H^{14}), 0.97 м (1H), 1.04 д [3H, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$,
 J 6.5 Гц], 1.05 д [3H, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$, J 6.5 Гц], 1.28 с
(3H, H^{13}), 1.30 м (1H), 1.37–1.59 м (8H), 1.77–1.94
м (3H), 1.97 м (1H), 2.25 д (1H, H^{12} , J 6.5 Гц), 2.40
септет [1H, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$, J 6.5 Гц], 2.57 д (1H, H^{11} ,
 J 6.5 Гц), 2.84 уш. с (1H, H^6), 4.49 д [2H, CH_2N , J
6.0 Гц], 4.62 д [2H, CH_2N , J 6.0 Гц], 5.51 уш. с (1H,
 H^8), 6.11 т (1H, NH, J 6.0 Гц), 6.43 с (1H, NH, J

6.0 Гц), 6.86–6.91 м (2H_{Ar}), 6.96 м (2H_{Ar}), 7.12 т (1H_{Ar}, *J* 7.5 Гц), 7.16 м (1H_{Ar}), 7.22 м (1H_{Ar}), 7.34 м (2H_{Ar}), 7.45 с (1H, NH), 7.52 м (2H_{Ar}). Масс-спектр, *m/z*: 684.4 [*M* + 1]⁺. Найдено, %: С 70.54; Н 7.63; N 6.47, S 8.90. C₄₀H₄₉N₃O₃S₂. Вычислено, %: С 70.24; Н 7.22; N 6.14, S 9.37.

(1R,4aR,11R,12S)-N¹¹,N¹²-бис(пиридин-2-илметил)-7-изопропил-1,4а-диметил-1,3,4,4а,4b,5,6,9,10,10а-декагидро-2H-8а,6-этанофенантрен-1,11,12-дикарбоксамид (3д). Выход 0.165 г (49.1%), т. пл. 132–134°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3365, 2925, 2867, 1655, 1596, 1527, 1437, 1310, 1242, 755, 694. Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д.: 0.66 с (3H, H¹⁴), 1.00 м (1H), 1.09 д [3H, (CH₃)₂CH, *J* 6.5 Гц], 1.11 д [3H, (CH₃)₂CH, *J* 6.5 Гц], 1.28 с (3H, H¹³), 1.30 м (1H), 1.35–1.59 м (8H), 1.74–1.93 м (2H), 2.03 м (1H), 2.12 д (1H, H¹², *J* 6.5 Гц), 2.35 м (1H), 2.44 септет [1H, (CH₃)₂CH, *J* 6.5 Гц], 2.58 д (1H, H¹¹, *J* 6.5 Гц), 2.90 уш. с (1H, H⁶), 4.34 д. д [1H, CH₂N, *J* 16.5, 5.0 Гц], 4.42 д. д [1H, CH₂N, *J* 16.5, 5.0 Гц], 4.55 д. д [1H, CH₂N, *J* 16.5, 5.0 Гц], 4.74 д. д [1H, CH₂N, *J* 16.5, 5.0 Гц], 5.58 уш. с (1H, H⁸), 7.05–7.38 м (7H_{Ar}), 7.40–7.80 м (7H, H_{Ar}, NH), 8.45 д (1H, NH, *J* 5.0 Гц), 8.52 с (1H, NH, *J* 5.0 Гц). Спектр ЯМР ¹³C, δ _C, м. д.: 16.28, 16.93, 17.22, 20.40, 20.47, 21.49, 23.26, 32.59, 34.33, 36.48, 37.24, 37.44, 37.86, 40.92, 44.17, 44.51, 47.74, 50.41, 50.53, 55.47, 57.80, 120.14, 121.87, 122.16, 122.23, 124.21, 124.61, 128.92, 136.69, 136.84, 148.66, 148.71, 148.93, 156.67, 157.22. Масс-спектр, *m/z*: 674.5 [*M* + 1]⁺. Найдено, %: С 74.44; Н 7.53; N 10.02. C₄₂H₅₁N₅O₃. Вычислено, %: С 74.86; Н 7.63; N 10.39.

(1R,4aR,11R,12S)-N¹¹,N¹²-Ди-*n*-толил-7-изопропил-1,4а-диметил-1-(пиридин-1-карбонил)-1,3,4,4а,4b,5,6,9,10,10а-декагидро-2H-8а,6-этанофенантрен-11,12-дикарбоксамид (3е). Выход 0.164 г (49.7%), т. пл. 114–116°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3310, 2931, 2865, 1665, 1600, 1516, 1445, 1405, 1314, 1247, 1033, 817. Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д.: 0.67 с (3H, H¹⁴), 0.90 м (1H), 1.07 м (1H), 1.15 д [3H, (CH₃)₂CH, *J* 6.5 Гц], 1.17 д [3H, (CH₃)₂CH, *J* 6.5 Гц], 1.22 с (3H, H¹³), 1.35–1.65 м (15H), 1.95–2.05 м (2H), 2.11 м (1H), 2.30 с (CH₃Ar), 2.32 с (CH₃Ar), 2.49–2.55 м [2H, (CH₃)₂CH, H¹²], 2.72 д (1H, H¹¹, *J* 6.5 Гц), 3.00 уш. с (1H, H⁶), 3.50–3.64 м [4H, N(CH₂)₂], 5.67 уш. с (1H, H⁸), 7.08–7.14 м (4H_{Ar}), 7.32 д (2H_{Ar}, *J* 8.0 Гц), 7.43 (2H_{Ar}, *J* 8.0

Гц), 7.56 с (1H, NH), 7.93 с (1H, NH). Масс-спектр, *m/z*: 664.6 [*M* + 1]⁺. Найдено, %: С 77.38; Н 8.60; N 6.71. C₄₇H₅₇N₃O₃. Вычислено, %: С 77.79; Н 8.65; N 6.33.

(1R,4aR,11R,12S)-N¹¹,N¹²-Бис(4-пентилфенил)-7-изопропил-1,4а-диметил-1-(пиридин-1-карбонил)-1,3,4,4а,4b,5,6,9,10,10а-декагидро-2H-8а,6-этанофенантрен-11,12-дикарбоксамид (3ж). Выход 0.155 г (40.0%), т. пл. 103–105°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3314, 2928, 2856, 1665, 1599, 1517, 1410, 1315, 1247, 1182, 1010, 836. Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д.: 0.67 с (3H, H¹⁴), 0.88 м (6H, CH₂CH₃), 0.92 м (1H), 1.08 м (1H), 1.15 д [3H, (CH₃)₂CH, *J* 6.5 Гц], 1.17 д [3H, (CH₃)₂CH, *J* 6.5 Гц], 1.22 с (3H, H¹³), 1.25–1.78 м (23H), 1.81–2.10 м (6H), 2.02–2.16 м (1H), 2.48–2.60 м [6H, (CH₃)₂CH, H¹², 2CH₂Ar], 2.72 д (1H, H¹¹, *J* 6.5 Гц), 3.01 уш. с (1H, H⁶), 3.52–3.64 м [4H, N(CH₂)₂], 5.68 уш. с (1H, H⁸), 7.10–7.14 м (4H_{Ar}), 7.33 д (2H_{Ar}, *J* 8.5 Гц), 7.45 (2H_{Ar}, *J* 8.0 Гц), 7.56 с (1H, NH), 7.93 с (1H, NH). Масс-спектр, *m/z*: 776.7 [*M* + 1]⁺. Найдено, %: С 78.20; Н 7.69; N 2.58. C₅₁H₇₃N₃O₃. Вычислено, %: С 78.92; Н 9.48; N 5.41.

(1R,4aR,11R,12S)-N¹¹,N¹²-Ди([1,1'-бифенил]-4-ил)-7-изопропил-1,4а-диметил-1-(пиридин-1-карбонил)-1,3,4,4а,4b,5,6,9,10,10а-декагидро-2H-8а,6-этанофенантрен-11,12-дикарбоксамид (3з). Выход 0.167 г (42.3%), т. пл. 161–163°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3422, 2929, 2862, 1667, 1596, 1524, 1486, 1404, 1315, 1271, 1190, 839, 762. Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д.: 0.69 с (3H, H¹⁴), 0.92 м (1H), 1.11 м (1H), 1.18 д [3H, (CH₃)₂CH, *J* 6.5 Гц], 1.19 д [3H, (CH₃)₂CH, *J* 6.5 Гц], 1.24 с (3H, H¹³), 1.35–1.74 м (15H), 1.95–2.03 м (2H), 2.15 м (1H), 2.52–2.59 м [2H, (CH₃)₂CH, H¹²], 2.81 д (1H, H¹¹, *J* 6.5 Гц), 3.04 уш. с (1H, H⁶), 3.52–3.64 м [4H, N(CH₂)₂], 5.71 уш. с (1H, H⁸), 7.32–7.35 м (2H_{Ar}), 7.40–7.46 м (5H_{Ar}), 7.53–7.60 м (10H_{Ar}), 7.66 д (1H_{Ar}, *J* 8.5 Гц), 7.76 с (1H, NH), 8.07 с (1H, NH). Масс-спектр, *m/z*: 788.6 [*M* + 1]⁺. Найдено, %: С 80.21; Н 7.95; N 5.74. C₅₃H₆₁N₃O₃. Вычислено, %: С 80.78; Н 7.80; N 5.33.

(1R,4aR,11R,12S)-N¹¹,N¹²-Бис(4-этоксифенил)-7-изопропил-1,4а-диметил-1-(пиридин-1-карбонил)-1,3,4,4а,4b,5,6,9,10,10а-декагидро-2H-8а,6-этанофенантрен-11,12-дикарбоксамид (3и). Выход 0.177 г (48.3%), т. пл. 167–169°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3433, 2933, 1664,

1601, 1511, 1413, 1302, 1244, 1117, 1048, 826. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 0.66 с (3H, H^{14}), 0.89 м (1H), 1.07 м (1H), 1.14 д [3H, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$, J 7.0 Гц], 1.15 д [3H, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$, J 7.0 Гц], 1.22 с (3H, H^{13}), 1.34–1.68 м (22H), 1.91–1.99 м (2H), 2.10 м (1H), 2.48–2.56 м [2H, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$, H^{12}], 2.72 д (1H, H^{11} , J 6.5 Гц), 2.97 уш. с (1H, H^6), 3.50–3.64 м [4H, $\text{N}(\text{CH}_2)_2$], 3.96–4.04 м (4H, $2\text{CH}_2\text{O}$), 5.65 уш. с (1H, H^8), 6.78–6.87 м (4H_{Ar}), 7.33 д (2H_{Ar}, J 9.0 Гц), 7.43 (2H_{Ar}, J 9.0 Гц), 7.56 с (1H, NH), 7.93 с (1H, NH). Масс-спектр, m/z : 724.6 [$M + 1$]⁺. Найдено, %: С 74.24; Н 8.57; N 5.35. $\text{C}_{45}\text{H}_{61}\text{N}_3\text{O}_5$. Вычислено, %: С 74.65; Н 8.49; N 5.80.

(1R,4aR,11R,12S)-N¹¹,N¹²-Бис(4-феноксифенил)-7-изопропил-1,4а-диметил-1-(пиперидин-1-карбонил)-1,3,4,4а,4b,5,6,9,10,10а-декагидро-2H-8а,6-этанофенантрен-11,12-дикарбоксамид (Зк). Выход 0.244 г (59.4%), т. пл. 105–107°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3408, 2932, 2864, 1664, 1591, 1507, 1488, 1408, 1226, 1013, 851. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 0.68 с (3H, H^{14}), 0.91 м (1H), 1.12 м (1H), 1.16 д [3H, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$, J 7.0 Гц], 1.17 д [3H, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$, J 7.0 Гц], 1.23 с (3H, H^{13}), 1.33–1.75 м (15H), 1.83–2.02 м (2H), 2.13 м (1H), 2.50–2.56 м [2H, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$, H^{12}], 2.76 д (1H, H^{11} , J 6.5 Гц), 3.01 уш. с (1H, H^6), 3.50–3.64 м [4H, $\text{N}(\text{CH}_2)_2$], 5.68 уш. с (1H, H^8), 6.91–7.02 м (8H_{Ar}), 7.09 м (8H_{Ar}), 7.28–7.35 м (4H_{Ar}), 7.41 м (2H_{Ar}), 7.53 м (2H_{Ar}), 7.62 с (1H, NH), 7.99 с (1H, NH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 16.42, 17.32, 18.86, 20.68, 22.14, 23.26, 24.75, 26.22, 32.84, 34.78, 35.64, 36.83, 37.25, 38.11, 41.40, 46.07, 47.06, 49.97, 51.60, 56.02, 58.11, 115.33, 117.19, 118.26, 119.72, 121.17, 121.58, 121.66, 123.00, 124.24, 129.45, 129.67, 133.03, 133.64, 150.52, 153.28, 153.43, 157.60, 171.18, 173.09, 177.17. Масс-спектр, m/z : 820.6 [$M + 1$]⁺. Найдено, %: С 77.20; Н 7.87; N 5.41. $\text{C}_{53}\text{H}_{61}\text{N}_3\text{O}_5$. Вычислено, %: С 77.62; Н 7.50; N 5.12.

(1R,4aR,11R,12S)-N¹¹,N¹²-Бис(4-бромфенил)-7-изопропил-1,4а-диметил-1-(пиперидин-1-карбонил)-1,3,4,4а,4b,5,6,9,10,10а-декагидро-2H-8а,6-этанофенантрен-11,12-дикарбоксамид (Зл). Выход 0.151 г (38.1%), т. пл. 158–160°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3305, 2930, 2856, 1668, 1591, 1529, 1489, 1393, 1307, 1245, 1175, 1072, 1008, 825. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 0.66 с (3H, H^{14}), 0.89 м (1H), 1.08 м (1H), 1.15 д [6H, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$, J 7.0 Гц],

1.23 с (3H, H^{13}), 1.34–1.73 м (15H), 1.80–1.97 м (2H), 2.06 м (1H), 2.49–2.55 м [2H, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$, H^{12}], 2.74 д (1H, H^{11} , J 6.5 Гц), 2.97 уш. с (1H, H^6), 3.50–3.64 м [4H, $\text{N}(\text{CH}_2)_2$], 5.64 уш. с (1H, H^8), 7.35 д (2H_{Ar}, J 9.0 Гц), 7.39 (2H_{Ar}, J 9.0 Гц), 7.42–7.47 м (4H_{Ar}), 7.70 с (1H, NH), 7.98 с (1H, NH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 16.43, 17.29, 18.72, 20.63, 20.69, 22.16, 23.19, 24.73, 26.19, 32.79, 34.78, 35.81, 36.84, 37.24, 38.10, 41.44, 45.97, 47.03, 50.05, 51.60, 55.90, 57.95, 116.79, 116.96, 121.40, 121.45, 124.22, 131.91, 136.52, 137.11, 150.42, 171.25, 173.14, 177.32. Масс-спектр, m/z : 794.4 [$M+1$]⁺. Найдено, %: С 61.78; Н 6.70; N 5.49. $\text{C}_{41}\text{H}_{51}\text{Br}_2\text{N}_3\text{O}_3$. Вычислено, %: С 62.05; Н 6.48; N 5.29.

(1R,4aR,11R,12S)-N¹¹,N¹²-Бис(пиридин-2-илметил)-7-изопропил-1,4а-диметил-1-(пиперидин-1-карбонил)-1,3,4,4а,4b,5,6,9,10,10а-декагидро-2H-8а,6-этанофенантрен-11,12-дикарбоксамид (Зм). Выход 0.218 г (65.6%), т. пл. 71–73°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3385, 2931, 2864, 1654, 1535, 1416, 1247, 1011, 756. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 0.64 с (3H, H^{14}), 0.88 м (1H), 1.01 м (1H), 1.09 д [3H, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$, J 7.0 Гц], 1.10 д [3H, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$, J 7.0 Гц], 1.19 с (3H, H^{13}), 1.31–1.69 м (15H), 1.88 м (1H), 1.98–2.05 м (2H), 2.37 д [1H, H^{12} , J 6.5 Гц], 2.43 септет [1H, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$, J 7.0 Гц], 2.60 д (1H, H^{11} , J 6.5 Гц), 2.86 уш. с (1H, H^6), 3.49–3.63 м [4H, $\text{N}(\text{CH}_2)_2$], 4.37 д. д [1H, NCH , J 16.5, 5.0 Гц], 4.44 д. д [1H, NCH , J 16.5, 5.0 Гц], 4.55 д. д [1H, NCH , J 16.5, 5.0 Гц], 4.68 д. д [1H, NCH , J 16.5, 5.0 Гц], 5.60 уш. с (1H, H^8), 7.10–7.20 м (3H_{Ar}), 7.25 д (1H_{Ar}, J 8.0 Гц), 7.49 м (1H_{Ar}), 7.58–7.68 м (3H_{Ar}), 8.45 д (1H, NH, J 5.0 Гц), 8.50 д (1H, NH, J 5.0 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 16.35, 17.31, 19.10, 20.36, 20.45, 22.08, 23.24, 24.74, 26.22, 32.58, 34.58, 35.36, 36.65, 37.16, 38.00, 41.00, 44.22, 44.56, 46.29, 47.09, 49.73, 50.54, 55.91, 57.72, 61.59, 62.11, 121.91, 122.17, 122.22, 124.83, 136.70, 136.85, 148.64, 148.78, 148.85, 156.62, 157.17, 161.93, 173.90, 174.75, 177.18. Масс-спектр, m/z : 666.5 [$M + 1$]⁺. Найдено, %: С 73.52; Н 8.18; N 10.77. $\text{C}_{41}\text{H}_{55}\text{N}_5\text{O}_3$. Вычислено, %: С 73.95; Н 8.33; N 10.52.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Бей Максим Петрович, ORCID: <https://orcid.org/0009-0001-1616-7011>

Ювченко Анатолий Петрович, ORCID: <https://orcid.org/0009-0005-2383-5451>

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Halbrook N.J., Lawrence R.V.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1958. Vol. 80. P. 368. doi 10.1021/ja01535a030
2. *Wiyono B., Tachibana S.* // *Pak. J. Biol. Sci.* 2008. Vol. 11. P. 1884. doi 10.3923/pjbs.2008.1884.1892
3. *Толстиков А.Г., Карпушев Н.Н., Толстикова О.В., Хлебникова Т.Б., Сальников Г.Е., Маматюк В.И., Гатилов Ю.В., Багрянская И.Ю.* // *ЖОрХ.* 2001. Т. 37. № 8. С. 1193; *Tolstikov A.G., Karpyshev N.N., Tolstikova O.V., Khlebnikova T.B., Sal'nikov G.E., Mamatyuk V.I., Gatilov Yu.V., Bagryanskaya I.Yu.* // *Russ. J. Org. Chem.* Vol. 37. N 8. P. 1134. doi 10.1023/A:1013144431609
4. *Khlebnikova T.B., Konev V.N., Pai Z.P.* // *Tetrahedron.* 2018. Vol. 74. P. 260. doi 10.1016/j.tet.2017.11.059
5. *Конеv В.Н., Пай З.П., Хлебникова Т.Б.* // *ЖОрХ.* 2020. Т. 56. № 4. С. 557; *Konev V.N., Pai Z.P., Khlebnikova T.B.* // *Russ. J. Org. Chem.* 2020. Vol. 56. N 4. P. 604. doi 10.1134/S1070428020040077
6. *Wang H., Tian X., Yang D., Pan Y., Wu Q., He C.* // *Tetrahedron: Asym.* 2011. Vol. 22. N 4. P. 381. doi 10.1016/j.tetasy.2011.02.014
7. *Deng L., Ha C., Sun C., Zhou B., Yu J., Shen M., Mo J.* // *Ind. Eng. Chem. Research.* 2013. Vol. 52. N 37. P. 13233. doi 10.1021/ie4005223
8. *Xu X., Song Z., Shang S., Cui S., Rao X.* // *Polymer Int.* 2011. Vol. 60. N 10. P. 1521. doi 10.1002/pi.3112
9. *Glovsky M.M., Ward P.A., Fudenberg H.H.* // *Clin. Immunol. Immunopat.* 1973. Vol. 1. N 2. P. 165. doi 10.1016/0090-1229(73)90016-0
10. *Glanzer J.G., Carnes K.A., Soto P., Liu S., Parkhurst L.J., Oakley G.G.* // *Nucl. Acids Res.* 2013. Vol. 41. N 3. P. 2047. doi 10.1093/nar/gks1291
11. *Бей М.П., Ювченко А.П.* // *Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук.* 2010. № 3. С. 84.
12. *Бей М.П., Ювченко А.П.* // *ЖОрХ.* 2018. Т. 54. № 3. С. 468; *Bei M.P., Yuvchenko A.P.* // *Russ. J. Org. Chem.* Vol. 54. N 3. P. 475. doi 10.1134/S1070428018030168
13. *Basavaprabhu, Vishwanatha T.M., Panguluri N.R., Sureshbabu V.V.* // *Synthesis.* 2013. Vol. 45. P. 1569. doi 10.1055/s-0033-1338989
14. *Бей М.П., Муравский Ал.Ан., Муравский Ан.Ал., Чепелева Д.С., Пучкова Н.В., Ювченко А.П.* // *Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук.* 2020. Т. 56. № 3. С. 293. doi 10.29235/1561-8331-2020-56-3-293-300

Synthesis of Aromatic and Heterocyclic Fumaropimaric Acid Triamides

M. P. Bei^{a,*} and A. P. Yuvchenko^a

^a *Institute of Chemistry of New Materials, National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, 220084 Belarus*
*e-mail: bey@ichnm.by

Received May 3, 2023; revised May 31, 2023; accepted June 2, 2023

A method was developed for the synthesis of previously unknown triamides of fumaropimaric acid by the reaction of anilide and 1-(piperidin-1-ylcarbonyl) derivative of fumaropimaric acid with aromatic and heterocyclic amines [4-toluidine, 4-pentylaniline, 4-biphenylamine, 4-methoxy-, ethoxy-, phenoxy-, bromoaniline, 2-picolyamine, 2-(aminomethyl)furan, 2-(aminomethyl)thiophene] under the action of propanephosphonic acid anhydride.

Keywords: fumaropimaric acid, aromatic and heterocyclic amines, triamide, propanephosphonic anhydride

РЕАКЦИЯ МАННИХА С УЧАСТИЕМ 6-АМИНО-4-МЕТИЛ-2-(ТИО)ОКСО- 1,2-ДИГИДРОПИРИДИН-3,5-ДИКАРБОНИТРИЛОВ

© 2023 г. А. О. Панаэтов¹, В. Д. Стрелков^{1,2}, В. В. Доценко^{1,2,*}, Н. А. Аксенов²,
И. В. Аксенова², Ф. Ф. Чаусов³, Н. В. Ломова³, И. С. Казанцева³, Н. Ю. Исупов³

¹ Кубанский государственный университет, ул. Ставропольская 149, Краснодар, 350040 Россия

² Северо-Кавказский федеральный университет, Ставрополь, 355009 Россия

³ Удмуртский федеральный исследовательский центр Уральского отделения Российской академии наук,
Ижевск, 426067 Россия

*e-mail: victor_dotsenko@mail.ru

Поступило в редакцию 12 июня 2023 г.

После доработки 3 июля 2023 г.

Принято к печати 4 июля 2023 г.

Взаимодействием (1-этоксиэтилиден)малононитрила с цианоацетамидом или цианотиоацетамидом получены 6-амино-4-метил-2-(тио)оксо-1,2-дигидропиридин-3,5-дикарбонитрилы. Полученные производные пиридина вступают в реакцию аминотетилирования с избытком формальдегида и первичными аминами с образованием ранее неизвестных 8-метил-6-оксо-3-*R*-1,3,4,6-тетрагидро-2*H*-пиридо[1,2-*a*]-[1,3,5]триазин-7,9-дикарбонитрилов. Обработка 6-амино-4-метил-2-тиоксо-1,2-дигидропиридин-3,5-дикарбонитрила и его кислородного аналога избытком формальдегида приводит к образованию 3,10-диметил-1,8-дитиоксо-5,6,12,13-тетрагидро-1*H*,8*H*-дипиридо[1,2-*a*:1',2'-*e*][1,3,5,7]тетразоцин-2,4,9,11-тетракарбонитрила и 6,6'-[метиленди(имино)]бис(4-метил-2-оксо-1,2-дигидропиридин-3,5-дикарбонитрила) соответственно. Данные соединения обнаруживают выраженный антидотный эффект в отношении гербицида 2,4-Д (2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты) в лабораторном и полевом экспериментах на проростках подсолнечника. Также 6-амино-4-метил-2-оксо-1,2-дигидропиридин-3,5-дикарбонитрил проявляет выраженные антикоррозионные свойства и является ингибитором коррозии адсорбционного типа. Механизм антикоррозионного действия детально исследован с привлечением рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии.

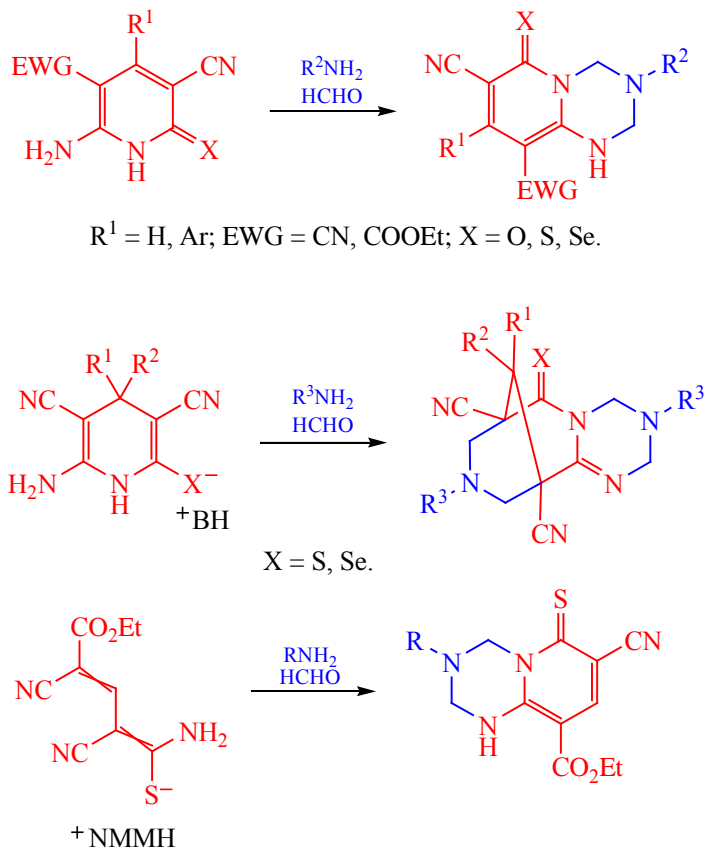
Ключевые слова: реакция Манниха, 2-аминопиридины, аминотетилирование, пиридо[1,2-*a*][1,3,5]-триазины, никотинонитрилы, 2-оксопиридины, антидоты 2,4-Д, ингибиторы коррозии

DOI: 10.31857/S0044460X23070041, **EDN:** HFNZBR

Никотинонитрилы представляют собой перспективную группу производных пиридина с интересным профилем биологической активности (обзорные работы см. [1–9]). Производные другой гетероциклической системы, 1,3,5-триазина, также относятся к числу весьма популярных объектов исследования. Потенциал производных 1,3,5-триазина в области конструирования супрамолекулярных систем, получения и использования жидких

кристаллов, флуоресцентных эмиттеров, фото- и электролюминесцентных материалов, синтеза координационных соединений и биоактивных препаратов в последние годы является предметом пристального рассмотрения, что нашло отражение в серии обзорных работ [11–31]. В то же время следует отметить, что конденсированные производные 1,3,5-триазина изучены в существенно меньшей степени. Так, в литературе обнаруживается

Схема 1.



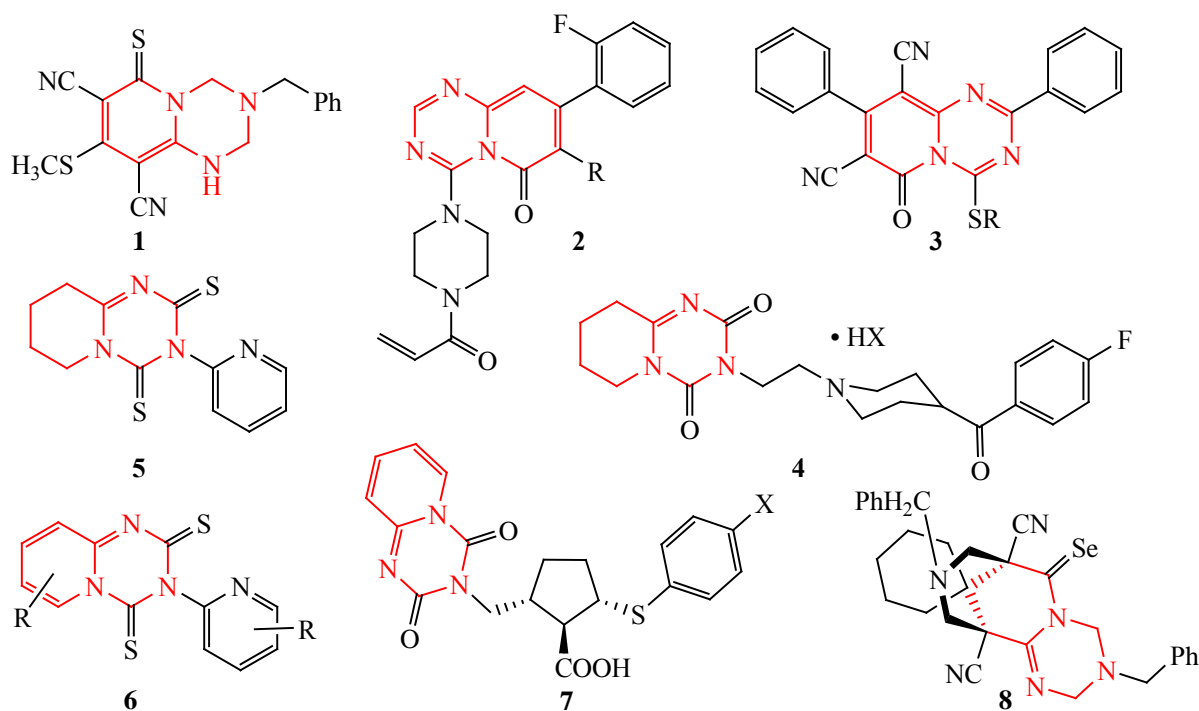
ряд обзорных исследований в первую очередь по химии азоло-1,3,5-триазинов как биоизостеров пурина [32–35]. Прочие конденсированные производные 1,3,5-триазина изучены в меньшей степени. Известно, что конденсированные 1,3,5-триазины могут быть получены двойным аминотетраметилированием по Манниху 2-аминоазолов, -азинов и аналогичных 1,3-N,N-динуклеофильных субстратов [33, 34, 36].

Ранее нами было показано, что производные пиридо[1,2-*a*][1,3,5]триазина могут быть легко получены реакцией Манниха 6-аминоникотинитрилов [37–40], взаимодействием замещенных 2-амино-1,4-дигидроникотинитрилов с первичными аминами и формальдегидом [41–52], либо путем аминотетраметилирования 1-амино-2,4-дициано-4-этоксикарбонил-1,3-бутадиентиолатов [53] (схема 1).

Следует отметить, что среди производных пиридо[1,2-*a*][1,3,5]триазина обнаружены регулято-

ры роста растений **1** [54], ингибиторы протоонкогенного G12C мутантного белка KRAS [55, 56], соединения **3** с антибактериальным и фунгицидным действием [57] (схема 2). Гибридная молекула **4** (DV-7028) является селективным антагонистом серотониновых рецепторов 5-HT₂ и 5-HT_{2A} с кардиопротекторным [58–63] и антитромботическим [64] действием. Пиридо[1,2-*a*][1,3,5]триазин **5** представляет интерес как хелатирующий ионофор для получения электрохимических сенсоров на ион Cu²⁺ [65]. Согласно патентным данным, димеры (пиридо-2-ил)изотиоцианатов формулы **6** обладают антигельминтным эффектом [66–68]. Для производных циклопентанкарбоновой кислоты **7** обнаружено ингибирующее действие в отношении матриксных металлопротеиназ (ММП) [69]. Полициклическое соединение **8** представляет интерес как представитель нового перспективного класса антивирусных агентов, эффективных *in vitro* в отношении вируса клещевого энцефалита [52].

Схема 2.



Целью настоящей работы являлось изучение реакции аминотетирования 6-амино-4-метил-2-оксо(тиоксо)-1,2-дигидропиридин-3,5-дикарбонитрилов с предполагаемым образованием новых производных пиридо[1,2-*a*][1,3,5]триазина, а также исследование свойств полученных продуктов.

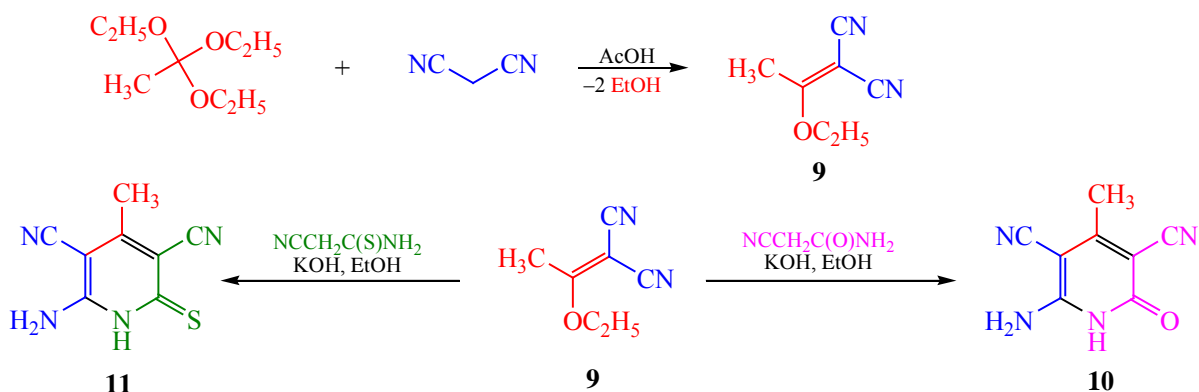
Реакцией малонитрила с триэтилортоацетатом [70] с последующей конденсацией полученного 2-(1-этоксипропил)малонитрила **9** с цианоацетамидом синтезирован ранее не описанный в литературе 6-амино-4-метил-2-оксо-1,2-дигидропиридин-3,5-дикарбонитрил **10** (схема 3). Исходный 6-амино-4-метил-2-тиоксо-1,2-дигидропиридин-3,5-дикарбонитрил **11** получен аналогичным образом по известной методике [71], исходя из цианоацетамида.

Двойное аминотетирование никотинитрила **10** под действием первичных аминов в присутствии избытка водного раствора формальдегида в водном ДМФА в присутствии триэтиламина приводит к образованию ранее не описанных 3-*R*-8-метил-6-оксо-2,3,4,6-тетрагидро-1*H*-пи-

ридо[1,2-*a*][1,3,5]триазин-7,9-дикарбонитрилов **12a–г** с невысокими (до 52%) выходами (схема 4). Интересно отметить, что в отсутствие первичных аминов никотинитрил **10**, **11** вступают в реакцию с формальдегидом одновременно и как аминные компоненты, и как субстраты аминотетирования, однако с различным результатом. Так, из тиона **11** был получен 3,10-диметил-5,6,12,13-тетрагидро-1*H*,8*H*-дипиридо[1,2-*a*:1',2'-*e*][1,3,5,7]-тетразоцин-2,4,9,11-тетракарбонитрил **14**. Подобная реакция с образованием конденсированных тетразоцинов наблюдалась ранее для 2(6)-аминоникотинитрилов близкого строения [38]. Вместе с тем, никотинитрил **10** в аналогичных условиях реагирует с образованием бис(пиридиламино)метана **13**. Вероятно, тетразоциновый цикл не формируется вследствие относительно невысокой нуклеофильности эндоциклического атома азота в соединении **10**.

Установлено, что анилины, содержащие сильные электроноакцепторные заместители (2- $\text{C}\equiv\text{N}$, 4- NO_2) не вступают в реакцию двойного аминотетирования с никотинитрилом **10**. Так, при

Схема 3.



взаимодействии 4-нитроанилина с формальдегидом и соединением **10** вместо ожидаемого пиридо-1,3,5-триазина был выделен диаминометан **15**, а в результате реакции с 2-аминобензонитрилом была получена смесь исходного пиридина **10**, N-(гидроксиметил)аминобензонитрила и бис(пиридиламино)метана **13**. При введении в реакцию с аминоникотинонитрилом **10** мочевины вместо первичных аминов в тех же условиях (формалин, Et₃N, ДМФА, нагревание) также был выделен бис(пиридиламино)метан **13** (схема 4).

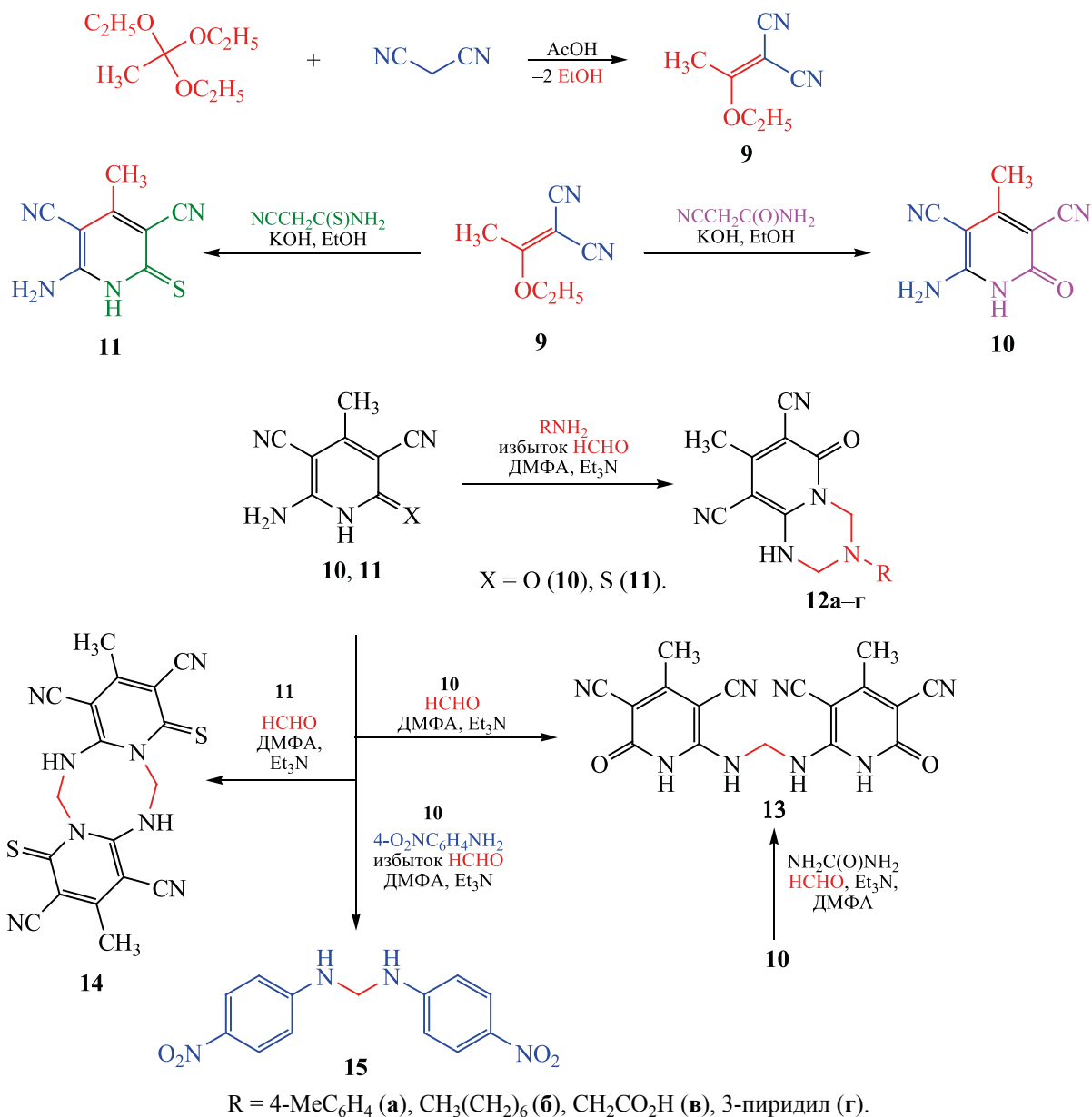
Строение полученных соединений подтверждается спектральными данными (ИК, ¹H ЯМР, ¹³C ЯМР DEPTQ). В спектрах ЯМР ¹H соединений **12** наблюдаются пики протонов CH₃ (2.25–2.31 м. д.) и уширенные сигналы протонов NH (8.84–9.26 м. д.). Метиленовые протоны NCH₂N тетрагидро-1,3,5-триазинового цикла обнаруживаются в виде двух уширенных синглетов в области 4.31–5.05 и 4.82–5.58 м. д. Интересно, что сигналы протонов 2-CH₂ и NH не обнаруживают расщепления, что вероятно связано с весьма малым значением константы ³J_{NH-C2H}. Аналогичная картина отмечалась нами ранее в спектрах других тетрагидро-1,3,5-триазинов близкого строения [37, 38, 53]. В спектре ЯМР ¹H бис(пиридиламино)метана **13** наблюдаются два характерных триплета при 4.91 (NH-CH₂-NH, ³J_{CH-NH} 6.1 Гц) и 6.48 м. д. (NH-CH₂-NH, ³J_{CH-NH} 6.1 Гц). В спектре ЯМР ¹³C DEPTQ, помимо сигналов остатка никотинонитрила **10**, обнаруживается единственный сигнал CH₂ при 45.9 м. д. Спектры ЯМР дипиридотетразоци-

на **14** обнаруживают характерную [38] для соединений такого типа картину: три дублета дублетов при 4.64 (NH-CH₂-N, ²J 13.3, ³J_{CH-NH} 3.2 Гц), 6.88 (NH-CH₂-N, ²J 13.3, ³J_{CH-NH} 9.3 Гц) и 8.72 м. д. (NH-CH₂, ³J_{CH-NH} 9.3, ³J_{CH-NH} 3.2 Гц). Наблюдаемая заметная разница в химических сдвигах сигналов геминальных протонов NH-CH₂-N (Δδ ~ 2.2 м. д.), вероятно, обусловлена конформационными особенностями тетразоцинового цикла и/или эффектом магнитной анизотропии соседних фрагментов молекулы.

Антидотная активность. На базе Федерального научного центра биологической защиты растений (Краснодар) для соединений **13** и **14** как наиболее доступных продуктов аминометилирования была изучена антидотная активность в отношении гербицида 2,4-Д (2,4-дихлорфеноксисукусная кислота) на культуре подсолнечника сорта Мастер (обзорные работы по антидотам гербицидов см. [72–74]). Исследования проводили согласно методике, описанной в работе [75]. Нами было установлено, что в условиях лабораторного эксперимента соединение **13** обнаруживает антидотный эффект и снижает ингибирующее действие 2,4-Д на гипокотили проростков на 20–47% и на 39–55% – на корни проростков; соединение **14** – на 29–40 и 22–45% соответственно. Результаты лабораторного эксперимента суммированы в табл. 1.

Оценку антидотного эффекта в полевых условиях проводили на опытных делянках площадью 2.8 м² на проростках подсолнечника сорта Мастер в фазу 10–16 листьев. Результаты полевого опыта

Схема 4.



представлены в табл. 2. Как можно заметить, соединения **13** и **14** дают одинаковый результат и обнаруживают выраженный антидотный эффект на уровне 63%.

Антикоррозионная активность соединения 10. Для одного из наиболее препаративно доступных соединений, пиридина **10**, было проведено исследование антикоррозионной активности поляризационным методом с использованием автома-

тизированного потенциостата и трехэлектродной электрохимической ячейки. Анализ анодных поляризационных кривых показал, что соединение **10** потенциально способно быть ингибитором коррозии (рис. 1).

Как следует из рис. 1, добавки от 0.1 до 0.75 г/дм³ соединения **10** приводят к постепенному снижению плотности анодного тока i_a в областях активного растворения железа, активно-пассив-

Таблица 1. Антидотная активность соединений **13**, **14** по отношению к гербициду 2,4-Д на проростках подсолнечника сорта Мастер

Препарат	Концентрация, %	Длина гипокотиле		Длина корня	
		мм	к 2,4-Д, %	мм	к 2,4-Д, %
Контроль 2,4-Д	0	72	–	120	–
	10 ⁻³	40	–	38	–
	10 ⁻²	59	147 ^a	58	152
2,4-Д + соединение 13	10 ⁻³	48	120 ^a	53	139 ^a
	10 ⁻⁴	56	140 ^a	59	155 ^a
	10 ⁻⁵	54	135 ^a	59	155 ^a
	10 ⁻²	53	133 ^a	47	123 ^a
2,4-Д + соединение 14	10 ⁻³	56	145 ^a	54	142 ^a
	10 ⁻⁴	51	129 ^a	55	145 ^a
	10 ⁻⁵	55	140 ^a	46	122 ^a

^a Различия между вариантами достоверны при $P < 0.05$.

Таблица 2. Антидотная активность соединений **13**, **14** в отношении 2,4-Д в условиях полевого опыта

Эксперимент	Доза антидота, г/га	Варианты опыта			
		2,4-Д (гербицид)	2,4-Д + антидот		
			урожайность, ц/га	урожайность, ц/га	антидотная активность
		ц/га			%
Соединение 13	100	14.6	23.8	9.2	63.0
Соединение 14	100	14.6	23.8	9.2	63.0
Контроль	–	28.0	–	–	–

ного перехода, окисления оксидно-гидроксидного слоя и пассивного состояния. Потенциал транспассивности при этом снижается с 1.15–1.20 В для фоновой системы до 0.95 В при концентрации 0.75 г/дм³ пиридина **10**. При концентрации 1.0 г/дм³ соединения **10** области активного растворения железа и активно-пассивного перехода, а также область окисления оксидно-гидроксидного слоя практически отсутствуют, поверхность металла, минуя их, переходит в состояние пассивности. При концентрации 2.0 г/дм³ пиридина **10** состояние пассивности металла углубляется, плотность анодного тока резко снижается. Потенциал транспассивности при этом составляет 0.9 В.

Описанное влияние пиридина **10** на коррозионно-электрохимическое поведение стали в нейтральных водных средах обусловлено, по всей вероятности, адсорбцией на поверхности стали и

образованием стойких труднорастворимых комплексных соединений с ионами Fe²⁺ и Fe³⁺, образующимися при коррозии.

Далее нами предпринято исследование механизма ингибирования коррозии стали соединением **10** в нейтральных водных средах с использованием данных рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Спектры РФЭС исходного соединения **10** и его адсорбционных слоев на поверхности стали при различных потенциалах образца в области, характерной для N1s-электронов, приведены на рис. 2. Положение максимумов интенсивности основных линий спектров РФЭС приведены в табл. 3.

В спектре N1s исходного соединения **10** (рис. 2а) присутствуют две составляющие с максимумами интенсивности при значениях энергии связи 400.5 и 402.8 эВ. Составляющая с макси-

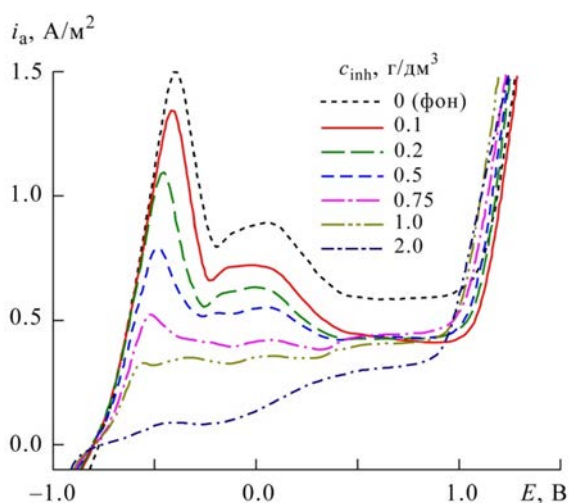


Рис. 1. Поляризационные кривые стали 20 в боратном буферном растворе (рН 7.4) с добавками пиридина **10**.

мумом при энергии связи 400.5 эВ соответствует вкладу атомов азота лактамного фрагмента и нитрильной группы [76]. Составляющая с максимумом при энергии связи 402.6–402.8 эВ соответствует вкладу атома азота аминогруппы [77]. Соотношение интегральных интенсивностей указанных составляющих близко к 3:1, что согласуется со структурой соединения, установленной другими способами. В спектрах N1s адсорбционных слоев, полученных при обоих потенциалах образца, присутствуют три составляющие с максимумами интенсивности при значениях энергии связи 398.1–398.2; 400.7–401.0 и 402.6–402.8 эВ. Низкоэнергетическая составляющая соответствует вкладу атомов азота, связанных донорно-акцепторной связью с металлической поверхностью [76]. Составляющая с максимумом при энергии связи 400.7–401.0 эВ соответствует вкладу атомов азота лактамного фрагмента и нитрильной группы, не координированной поверхностью металла. Составляющая с максимумом при энергии связи

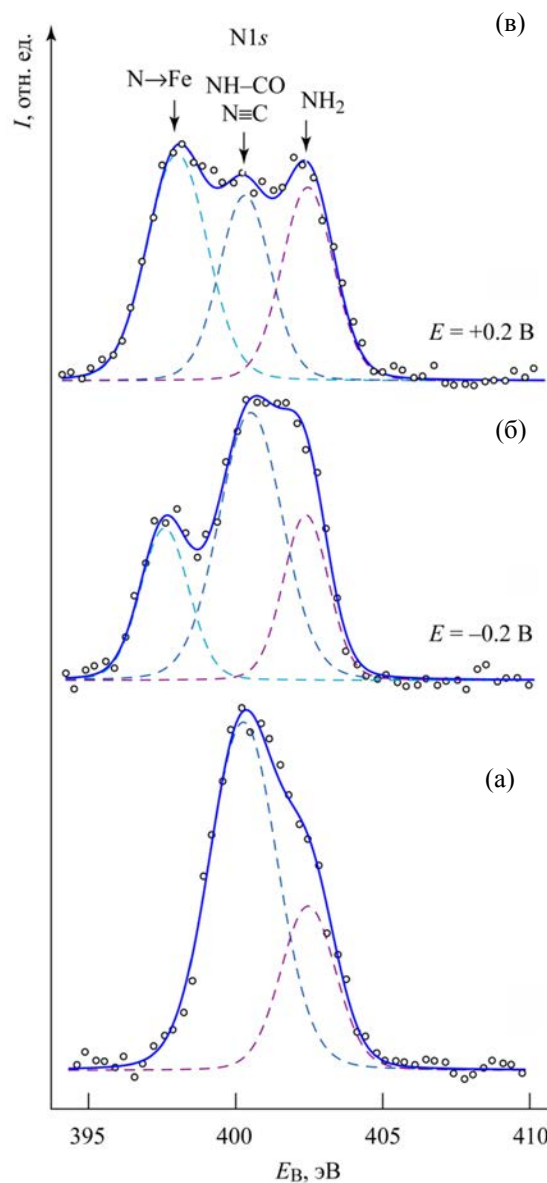


Рис. 2. Спектры РФЭС исходного соединения **10** (а) и его адсорбционных слоев на поверхности стали, полученных при различных потенциалах металла E (б, в) в области N1s-электронов.

Таблица 3. Основные линии спектров РФЭС исследованных адсорбционных слоев и исходного вещества **10**, эВ

Потенциал образца, В	N1s	O1s	Fe2p _{3/2}
Исходное вещество	400.6; 402.8	535.0	–
–0.2	398.1; 401.0; 402.8	529.9; 532.0; 535.1	707.9; 709.9; 711.9
+0.2	398.2; 400.7; 402.6	530.1; 532.8; 535.0	707.7; 709.8; 711.7

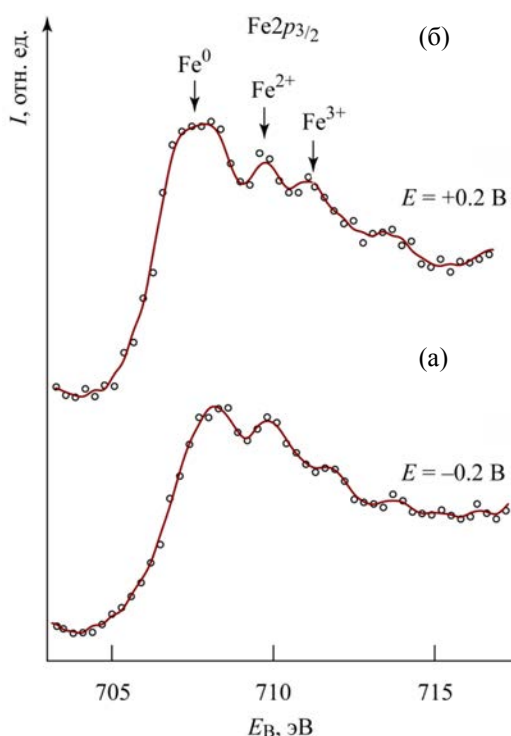


Рис. 3. Спектры РФЭС образцов стали с адсорбционными слоями никотинонитрила **10**, полученные при различных потенциалах металла E (а, б) в области $Fe2p_{3/2}$ -электронов.

402.6–402.8 эВ соответствует вкладу атома азота аминогруппы. В спектре адсорбционного слоя, сформированного при потенциале образца -0.2 В (рис. 2б), соотношение интегральных интенсивностей указанных составляющих близко к 1:2:1. Это указывает на то, что в хемосорбции молекулы соединения на поверхности металла участвует либо атом азота лактамной группировки, либо одна из нитрильных групп. При потенциале образца $+0.2$ В отношение интенсивностей составляющих спектра $N1s$ адсорбционного слоя становится близким к 2:1:1 (рис. 2в). Это свидетельствует о том, что в образовании координационных связей с поверхностью металла участвуют уже два атома азота (либо двух нитрильных групп, либо одной нитрильной и лактамной группы). Атом азота аминогруппы в обоих случаях не участвует в координации молекулы на поверхности металла.

В спектре $O1s$ исходного соединения присутствует составляющая с максимумом при энергии связи 535.0 эВ, соответствующая атому кислоро-

да карбонильной группы. Спектры $O1s$ адсорбционных слоев на поверхности стали при различных потенциалах образца сходны друг с другом. Они содержат составляющие с максимумами при 529.9–530.1, 532.0–532.8 и 535.0–535.1 эВ. Составляющая с максимумом интенсивности при 529.9–530.1 эВ соответствует вкладу атомов кислорода в ковалентной или металлической связи с атомом Fe. Составляющая с максимумом при 532.0–532.8 эВ соответствует вкладу протонированных атомов кислорода (в составе гидроксидов или адсорбированной воды). Составляющая с максимумом при 535.0–535.1 эВ соответствует атому кислорода карбонильной группы. На рис. 3 представлены спектры РФЭС адсорбционных слоев на поверхности стали при различных потенциалах образца и исходного соединения в области, характерной для $Fe2p_{3/2}$ -электронов.

Как видно из рис. 3, в спектрах $Fe2p_{3/2}$ образцов стали с адсорбционными слоями, сформированными при обоих потенциалах образца, присутствуют три основные составляющие с максимумами интенсивности при значениях энергии связи 707.7–707.9, 709.8–709.9 и 711.7–711.9 эВ. Преобладающая составляющая с максимумом интенсивности при 707.7–707.9 эВ соответствует вкладу атомов неокисленного железа, что свидетельствует о достаточно высокой эффективности защиты железа от коррозии адсорбционным слоем в широком интервале потенциалов металла. Составляющая с максимумом интенсивности при энергии связи 709.8–707.9 эВ соответствует вкладу атомов железа(II) в составе оксида FeO и гидроксида $Fe(OH)_2$ [78]. Составляющая с максимумом при энергии связи 711.7–711.9 эВ соответствует вкладу атомов железа(III) в составе оксида Fe_2O_3 и гидратированных оксидов $Fe(OH)_3$ и $FeOOH$ [78].

Таким образом, взаимодействием 2-(1-этоксиэтилиден)малонитрила с циано(тио)ацетамидом были получены 6-амино-4-метил-2-оксо-1,2-дигидропиридин-3,5-дикарбонитрил **10** и соответствующий 2-тиоксо аналог **11**. В реакции полученных никотинонитрилов с формальдегидом выделены различные продукты – 6,6'-[метилendi(имино)]бис(4-метил-2-оксо-1,2-дигидропиридин-3,5-дикарбонитрил) **13** в случае **10** и 3,10-диметил-1,8-дитиоксо-5,6,12,13-тетрагидро-1*H*,8*H*-дипиридо[1,2-а:1',2'-е][1,3,5,7]тет-

разоцин-2,4,9,11-тетракарбонитрил **14** в случае тиона **11**. Различие в регионаправленности реакции предположительно связано с различной нуклеофильностью эндоциклического атома азота. Аминометилование соединения **10** первичными аминами и формальдегидом дает 3-*R*-8-метил-6-оксо-2,3,4,6-тетрагидро-1*H*-пиrido[1,2-*a*]-[1,3,5]триазин-7,9-дикарбонитрилы **12** с колеблющимися выходами. Соединения **13** и **14** в условиях лабораторного и полевого экспериментов показали выраженный антидотный эффект по отношению к гербициду 2,4-Д. Соединение **10** обнаружил достаточно высокую противокоррозионную эффективность, обусловленную хемосорбцией на поверхности стали с образованием защитного слоя, то есть соединение **10** является ингибитором коррозии адсорбционного типа. При потенциале поверхности образца -0.2 В относительно насыщенного хлоридсеребряного электрода хемосорбция **10** обеспечивается донированием электронной плотности одного атома азота, принадлежащего либо нитрильной группе, либо лактамному фрагменту. При повышении потенциала образца до $+0.2$ В в хемосорбцию вовлекается атом азота второй нитрильной группы, что повышает прочность и защитные свойства формируемой адсорбционной пленки.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры получали на спектрофотометре Bruker Vertex 70 с приставкой НПВО методом нарушенного полного внутреннего отражения на кристалле алмаза, погрешность ± 4 см^{-1} . Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C DEPTQ записывали на приборе Bruker Avance III HD 400MHz [400.17 (^1H), 100.63 МГц (^{13}C)] в растворе ДМСО- d_6 , в качестве стандарта использовали остаточные сигналы ДМСО. Для контроля за ходом реакции и индивидуальностью полученных соединений применяли метод ТСХ на пластинках Сорбфил-А (ООО «ИМИД», Краснодар). Элюирование осуществляли в системах этилацетат–ацетон (1:1), ацетон–этанол (3:5). Для проявления использовали пары иода, УФ излучение и метод прокаливания. Соединение **11** синтезировано из динитрила **9** и цианоацетамида по описанной методике [71]. Температуры плавления измеряли в капилляре на приборе ПТП и не корректировали.

2-(1-Этоксипропилиден)малонитрил (9) получали по модифицированной процедуре [70]. Смесь 33.5 мл (0.18 моль) триэтилортоацетата, 10.0 г (0.15 моль) малонитрила и каталитического количества ледяной АсОН (0.5 мл, 0.0087 моль) нагревали при перемешивании с отгонкой EtOH. Прозрачный раствор закипает при внутренней температуре 78–80°C; по мере отгонки EtOH внутренняя температура повышается до 140°C, смесь постепенно темнеет. По окончании реакции (контроль по ТСХ) этанол перестает отделяться. При охлаждении наблюдается образование осадка, который отфильтровывали и промывали 50%-ным EtOH. После перекристаллизации из ацетона получили 14.67 г (70%) продукта в виде бесцветных игл, т. пл. 95°C (т. пл. 91.6°C [70], 90–91°C [79]). ИК спектр, ν , см^{-1} : 2989 уш, сл, 2989 уш, сл (C–H), 2228 ср, 2218 с (2 C \equiv N), 1574 с (C=C). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 1.31 т (3H, OCH $_2$ CH $_3$, 3J 7.1 Гц), 2.43 с (3H, CH $_3$), 4.41 к (2H, OCH $_2$ CH $_3$, 3J 7.1 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C DEPTQ, δ_{C} , м. д.: 14.3* (CH $_3$), 17.8* (CH $_3$), 62.5 [=C(CN) $_2$], 68.7 (OCH $_2$), 112.2 (C \equiv N), 114.2 (C \equiv N), 189.5 [EtO(Me)C=]. Здесь и далее звездочкой отмечены сигналы в противофазе. Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 136 (85) [M] $^+$, 108 (70) [M–C $_2\text{H}_4$] $^+$, 94 (66), 66 (100), 45 (19). Найдено, %: C 61.72; H 5.94; N 20.60. C $_7\text{H}_8\text{N}_2\text{O}$ (M 136.15). Вычислено, %: C 61.75; H 5.92; N 20.58.

6-Амино-4-метил-2-оксо-1,2-дигидропиридин-3,5-дикарбонитрил (10). К раствору 0.98 г (0.017 моль) гидроксида калия в 30 мл этанола прибавляли 2.0 г (0.0146 моль) 2-(1-этоксипропилиден)малонитрила **9** и 1.23 г (0.0146 моль) цианоацетамида. Реакционную массу перемешивали при кипячении в течение 6 ч (ТСХ), затем охлаждали и подкисляли АсОН до слабокислой реакции. Осадок отфильтровывали, промывали 50%-ным EtOH. Выход 2.55 г (99%), белый порошок с зеленоватым оттенком, т. пл. > 300°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3518 ср, 3471 ср, 3315 уш, ср (N–H), 2218 с (C \equiv N), 1688 с (C=O). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 2.14 с (3H, Me), 5.94 уш. с (2H, NH $_2$). Сигнал NH не наблюдается, очевидно, вследствие дейтерообмена. Спектр ЯМР ^{13}C DEPTQ, δ_{C} , м. д.: 18.9* (CH $_3$), 73.4 (C 5), 88.0 (C 3), 119.2 (C \equiv N), 120.1 (C \equiv N), 155.8 (C 4), 162.1 (C 2), 170.2 (C 6). Найдено, %: C 55.12; H 3.54; N 32.11. C $_8\text{H}_6\text{N}_4\text{O}$ (M 174.16). Вычислено, %: C 55.17; H 3.47; N 32.17.

3-R-8-Метил-6-оксо-2,3,4,6-тетрагидро-1H-пиридо[1,2-a][1,3,5]триазин-7,9-дикарбонитрилы (12а-г). К суспензии никотинонитрила **10** (300 мг, 1.7 ммоль) в 5–6 мл ДМФА последовательно добавляли триэтиламин (0.36 мл, 2.6 ммоль), первичный амин (1.7 ммоль) и избыток (1.5 мл) водного 37%-ного формалина. Смесь кипятили при перемешивании до полной гомогенизации и окончания реакции (~5 мин) и оставляли до кристаллизации продукта на 24–48 ч. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали водой, EtOH, петролейным эфиром и сушили при 60°C.

8-Метил-3-(4-метилфенил)-6-оксо-2,3,4,6-тетрагидро-1H-пиридо[1,2-a][1,3,5]триазин-7,9-дикарбонитрил (12а). Выход 35%, желтый мелкокристаллический порошок, т. пл. > 300°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3375 уш, ср (N–H), 2197 ср (C≡N), 1659 (C=O). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 2.20 с (3H, Me), 2.28 с (3H, Me-Py), 4.95 уш. с (2H, NCH₂N), 5.49 уш. с (2H, NCH₂N), 6.95 д (2H, H-Ar, 3J 8.5 Гц), 7.11 д (2H, H-Ar, 3J 8.5 Гц), 9.19 уш. с (1H, NH). Спектр ЯМР ^{13}C DEPTQ, δ_{C} , м. д.: 19.9* (CH₃), 20.1* (CH₃), 59.2 (NCH₂N), 59.9 (NCH₂N), 75.5 (C⁹), 87.2 (C⁷), 114.9 (C≡N), 116.1 (C≡N), 117.8* (2C, CH-Ar), 130.1* (2C, CH-Ar), 131.6 (C⁴ ArN), 143.2 (C¹ ArN), 153.2 (C⁸), 158.3 (C^{9a}), 159.4 (C⁶). Найдено, %: C 66.89; H 5.05; N 22.88. C₁₇H₁₅N₅O (M 305.33). Вычислено, %: C 66.87; H 4.95; N 22.94.

8-Метил-3-гептил-6-оксо-2,3,4,6-тетрагидро-1H-пиридо[1,2-a][1,3,5]триазин-7,9-дикарбонитрил (12б). Выход 42%, бледно-желтая воскоподобная масса, т. пл. 125°C. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 0.84 т (3H, CH₃, 3J 7.0 Гц), 1.23–1.41 (10H, CH₂), 2.31 с (3H, Me-Py), 2.48–2.53 (2H, NCH₂), 4.31 уш. с (2H, NCH₂N), 4.85 уш. с (2H, NCH₂N), 8.84 уш. с (1H, NH). Спектр ЯМР ^{13}C DEPTQ, δ_{C} , м. д.: 14.0* (CH₃), 19.9* (CH₃), 22.1, 26.3, 27.1, 28.5, 31.3 (5 CH₂), 49.6 (NCH₂), 60.1 (NCH₂N), 61.6 (NCH₂N), 75.6 (C⁹), 86.7 (C⁷), 115.3 (C≡N), 116.5 (C≡N), 153.1 (C⁸), 158.8 (C^{9a}), 158.9 (C⁶). Найдено, %: C 65.29; H 7.58; N 22.18. C₁₇H₂₃N₅O (M 313.40). Вычислено, %: C 65.15; H 7.40; N 22.35.

2-(8-Метил-6-оксо-7,9-дициано-1H-пиридо[1,2-a][1,3,5]триазин-3(2H,4H,6H)-ил)уксусная кислота (12в). Выход 52%, бледно-желтый порошок, т. пл. > 300°C. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 2.25 с (3H, Me-Py), 3.05 (2H, NCH₂), 4.33 уш. с (2H, NCH₂N), 4.82 уш. с (2H, NCH₂N). Сигналы NH и

COOH не проявляются, очевидно, вследствие дейтерообмена. Спектр ЯМР ^{13}C DEPTQ, δ_{C} , м. д.: 19.7* (CH₃), 53.6 (NCH₂), 61.8 (NCH₂N), 61.9 (NCH₂N), 74.3 (C⁹), 87.9 (C⁷), 116.4 (C≡N), 117.5 (C≡N), 151.8 (C⁸), 157.7 (C^{9a}), 159.6 (C⁶), 171.7 (COOH). Найдено, %: C 52.59; H 4.11; N 25.78. C₁₂H₁₁N₅O₃ (M 273.25). Вычислено, %: C 52.75; H 4.06; N 25.63.

8-Метил-3-(3-пиридил)-6-оксо-2,3,4,6-тетрагидро-1H-пиридо[1,2-a][1,3,5]триазин-7,9-дикарбонитрил (12г). Выход 11%, желтый мелкокристаллический порошок, т. пл. > 300°C. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 2.29 с (3H, Me-Py), 5.05 уш. с (2H, NCH₂N), 5.58 уш. с (2H, NCH₂N), 7.35 д. д (1H, H⁵-Py, $^3J_{\text{H}^5\text{H}^4}$ 8.4, $^3J_{\text{H}^5\text{H}^6}$ 4.5 Гц), 7.52 д. д. д (1H, H⁴-Py, $^3J_{\text{H}^4\text{H}^5}$ 8.4, $^4J_{\text{H}^4\text{H}^2}$ 2.8, $^4J_{\text{H}^4\text{H}^6}$ 1.1 Гц), 8.22 д. д (1H, H⁶-Py, $^3J_{\text{H}^6\text{H}^5}$ 4.5, $^4J_{\text{H}^6\text{H}^4}$ 1.1 Гц), 8.44 д (1H, H²-Py, $^4J_{\text{H}^2\text{H}^4}$ 2.8 Гц), 9.26 уш. с (1H, NH). Спектр ЯМР ^{13}C DEPTQ, δ_{C} , м. д.: 20.0* (CH₃), 58.5 (NCH₂N), 59.6 (NCH₂N), 75.6 (C⁹), 87.6 (C⁷), 114.8 (C≡N), 116.0 (C≡N), 124.2* (C⁵H-Py), 125.2* (C⁴H-Py), 140.0* (C⁶H-Py), 141.8 (C³-Py), 143.6* (C²H-Py), 153.3 (C⁸), 158.2 (C^{9a}), 159.6 (C⁶). Найдено, %: C 61.60; H 4.18; N 28.78. C₁₅H₁₂N₆O (M 292.30). Вычислено, %: C 61.64; H 4.14; N 28.75.

6,6'-[Метилениди(имино)]бис(4-метил-2-оксо-1,2-дигидропиридин-3,5-дикарбонитрил) (13). К суспензии 300 мг (1.72 ммоль) 6-амино-4-метил-2-оксо-1,2-дигидропиридин-3,5-дикарбонитрила **10** добавляли 8 мл ДМФА и триэтиламин (0.36 мл, 2.6 ммоль). Смесь нагревали до гомогенизации, после чего добавляли избыток (1.5 мл) 37%-ного формалина и кипятили при перемешивании в течение 5 мин. Раствор выдерживали при 25°C в течение 48 ч, осадок отфильтровывали, промывали EtOH и сушили. Выход 87%, порошок бледно-желтого цвета, т. пл. > 300°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3336 уш, сл (N–H), 2198 с (C≡N), 1659 ср (C=O). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 2.16 с (6H, Me), 4.91 т (2H, NHCH₂NH, $^3J_{\text{CH-NH}}$ 6.1 Гц), 6.48 т (2H, NHCH₂NH, $^3J_{\text{CH-NH}}$ 6.1 Гц). Сигнал NH не наблюдается, очевидно, вследствие дейтерообмена. Спектр ЯМР ^{13}C DEPTQ, δ_{C} , м. д.: 19.0* (2CH₃), 45.9 (NHCH₂NH), 74.4 (2C⁵), 87.7 (2C³), 118.8 (2C≡N), 119.7 (2C≡N), 156.1 (C⁴), 159.5 (C²), 170.5 (C⁶). Найдено, %: C 56.45; H 3.48; N 31.02. C₁₇H₁₂N₈O₂ (M 360.33). Вычислено, %: C 56.67; H 3.36; N 31.10.

3,10-Диметил-1,8-дитиоксо-5,6,12,13-тетрагидро-1H,8H-дипиридо[1,2-a:1',2'-e][1,3,5,7]-тетразоцин-2,4,9,11-тетракарбонитрил (14) получали аналогично из 288 мг (1.51 ммоль) тиона **11**, 1.5 мл формалина и 0.32 мл (2.27 ммоль) Et₃N. Выход 57%, желто-оранжевый мелкокристаллический порошок, труднорастворимый в ацетоне и ДМСО, т. пл. > 300°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3304 уш, ср (N–H), 2220 ср (C≡N). Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д.: 2.38 с (6H, Me–Py), 4.64 д. д (2H, NHCH₂N, ²J 13.3, ³J_{CH–NH} 3.2 Гц), 6.88 д. д (2H, NHCH₂N, ²J 13.3, ³J_{CH–NH} 9.3 Гц), 8.72 д. д (2H, NHCH₂N, ³J_{CH–NH} 9.3, ³J_{CH–NH} 3.2 Гц). Спектр ЯМР ¹³C DEPTQ, δ_C , м. д.: 19.5* (2CH₃), 45.7 (2NHCH₂N), 88.6 (2C–CN), 95.2 (2C–CN), 114.5 (2C≡N), 114.8 (2C≡N), 157.2 (C–Py), 163.9 (C⁻Py), 189.9 (C=S). Найдено, %: C 53.37; H 2.97; N 27.81. C₁₈H₁₂N₈S₂ (M 404.47). Вычислено, %: C 53.45; H 2.99; N 27.70.

N,N'-Бис(4-нитрофениламино)метан (15) получали по общей методике синтеза соединений **12** из 300 мг (1.7 ммоль) никотинонитрила **10** и 238 мг (1.7 ммоль) 4-нитроанилина. Выход 245 мг (~99%), желтые кристаллы. Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д.: 4.69 т (2H, NHCH₂NH, ³J_{CH–NH} 5.7 Гц), 6.78 д (4H, H², H⁶ 4-NO₂C₆H₄), 7.97–8.03 м (6H, наложение сигналов: д, 4H, H³, H⁵, 4-NO₂C₆H₄ + т, 2H, NH). Спектр ЯМР ¹³C DEPTQ, δ_C , м. д.: 50.9 (NHCH₂NH), 111.6* (C², C⁶, 4-NO₂C₆H₄), 126.1* (C³, C⁵, 4-NO₂C₆H₄), 136.8 (C¹, 4-NO₂C₆H₄), 153.3 (CNO₂).

Взаимодействие 6-амино-4-метил-2-оксо-1,2-дигидропиридин-3,5-дикарбонитрила 10 с формальдегидом и 2-аминобензонитрилом. По общей методике получения соединений **12** из 300 мг (1.7 ммоль) никотинонитрила **10** и 203 мг (1.7 ммоль) 2-аминобензонитрила было получено 224 мг бледно-желтого мелкокристаллического продукта, оказавшегося, по данным ЯМР, смесью исходного соединения **10**, N-(гидроксиметил)аминобензонитрила и бис(пирид-2-иламино)метана **13** в мольном соотношении ~ 2:1:6. **Бис(пирид-2-иламино)метан (13).** Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д.: 2.16 с (6H, Me), 4.91 т (2H, NHCH₂NH, ³J_{CH–NH} 6.0 Гц), 6.47 т (2H, NHCH₂NH, ³J_{CH–NH} 6.0 Гц). **N-(Гидроксиметил)аминобензонитрил.** Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д.: 4.77 т (2H, NHCH₂, ³J_{CH–NH} 6.1 Гц), 6.11 м (1H, OH), 6.69–6.74 м (2H, CH–Ar + NH), 7.19 д (1H, CH–Ar, ³J 8.6 Гц), 7.40–7.44 м (1H, CH–Ar), 7.48 д. д (1H, CH–Ar, ³J 7.8, ⁴J 1.2 Гц).

Взаимодействие 6-амино-4-метил-2-оксо-1,2-дигидропиридин-3,5-дикарбонитрила 10 с формальдегидом и мочевиной. К суспензии 300 мг (1.72 ммоль) 6-амино-4-метил-2-оксо-1,2-дигидропиридин-3,5-дикарбонитрила **10** в 8 мл ДМФА добавляли 0.36 мл (2.58 ммоль) триэтиламина. Смесью нагревали до полной гомогенизации, затем добавляли 52 мг (0.86 ммоль) мочевины и избыток (1.5 мл, 54.9 ммоль) 37%-ного формалина. Смесью кипятили в течение 5 мин. После кипячения раствор оставляли на 24 ч до завершения кристаллизации. Выделено 112 мг продукта в виде желтого мелкокристаллического порошка, идентифицированного по данным ЯМР как чистый бис(пирид-2-иламино)метан **13**, выход 36%. Спектральные данные идентичны описанным выше.

Оценка антидотной активности соединения 13. Лабораторный эксперимент. Проросшие семена подсолнечника сорта Мастер с длиной зародышевого корешка 2–4 мм помещали на 1 ч в раствор 2,4-Д в концентрации 10⁻³% в расчете на 40–60%-ное ингибирование роста гипокотиле. После гербицидного воздействия проростки промывали водой и помещали в суспензию соединения **13** в концентрациях 10⁻², 10⁻³, 10⁻⁴, 10⁻⁵ % (вариант «гербицид+антидот»). Спустя 1 ч семена промывали водой и раскладывали на полосы фильтровальной бумаги (размер 10×75 см) по 20 штук, которые сворачивали в рулоны и помещали в стаканы с 50 мл воды. Дальнейшее проращивание семян проводили в термостате в течение 3 сут при 28°C. Температура растворов и промывной воды – 28°C. Семена варианта «гербицид» (эталон сравнения) выдерживали 1 ч в растворе 2,4-Д в концентрации 10⁻³% и затем 1 ч в воде. Семена контрольного варианта 2 ч выдерживали в воде. Повторность опыта трехкратная. В каждой повторности использовали по 20 штук семян. Антидотный эффект (%) определяли по увеличению длины гипокотиле и корня в варианте «гербицид + антидот» относительно длины гипокотиле и корня в варианте «гербицид». Статистическая обработка экспериментальных данных проведена с использованием *t*-критерия Стьюдента при *P* 0.95.

Полевые испытания. Опыты проводили на делянках площадью 2.8 м², повторность пятикратная. Уборку урожая подсолнечника проводили в момент полного созревания семян. В полевых

условиях растения подсолнечника сорта Мастер в фазу 10–16 листьев обрабатывали раствором 2,4-Д в дозе 18 г/га и через 3 сут наносили суспензию антидота в дозе 100 г/га с нормой расхода рабочей жидкости 300 л/га.

В опыте предусмотрены следующие варианты: контроль – необработанные растения; «2,4-Д (гербицид)» (эталон) – растения обработанные гербицидом; «2,4 Д + антидот» – растения обработанные гербицидом и антидотом. Антидотный эффект определяли по абсолютной величине прибавки урожая к гербицидному эталону и в % по формуле (1):

$$A_x = \frac{A - \mathcal{A}}{\mathcal{A}} \times 100\%, \quad (1)$$

где A_x – антидотный эффект, %; A – урожай в варианте антидот + гербицид; \mathcal{A} – урожай в варианте эталон (гербицид).

Полученные данные статистически обработаны с использованием t -критерия Стьюдента. Результаты эксперимента суммированы в табл. 1 и 2.

Исследование антикоррозионного действия соединения 10. Для коррозионных испытаний были использованы образцы низкоуглеродистой стали 20 по ГОСТ 1050-2013, подготовленные в соответствии с ГОСТ 9.502-82 [шлифовка до R_a 0.6–1 мкм, травление 15% раствором HCl (ЧДА), обезжиривание спиртом, промывка дистиллированной водой, высушивание в эксикаторе]. Коррозионные исследования проводили поляризационным методом с использованием автоматизированного потенциостата и трехэлектродной электрохимической ячейки. В испытаниях использовали насыщенный хлоридсеребряный электрод ЭСр-10101 в качестве электрода сравнения и платиновый электрод ЭПВ-1-100 в качестве вспомогательного электрода. Все представленные в работе величины потенциалов E определены относительно насыщенного хлоридсеребряного электрода Ag,AgCl|KCl(нас.). Перед регистрацией поляризационных кривых испытуемый образец выдерживали при потенциале -0.8 В в течение 10 мин. Поляризационные кривые регистрировали в интервале потенциалов от -1.0 В до $+1.5$ В со скоростью развертки потенциала 2 мВ/с в условиях естественной аэрации электролита.

В качестве коррозионной среды был использован боратный буферный раствор с pH 7.4 [80]. Исследуемые в качестве ингибиторов вещества предварительно растворяли в ДМСО в концентрации 5 г/дм³. Приготовленный таким образом раствор вносили в количестве 5, 10, 20, 40, 100, 200, 400 см³ на 1 дм³ коррозионной среды, что соответствует концентрации исследуемого вещества 0.025, 0.05, 0.1, 0.2, 0.5, 1.0, 2.0 г/дм³.

Исследование механизма антикоррозионного действия соединения 10 с использованием рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии осуществляли на автоматизированном рентгеновском фотоэлектронном спектрометре ЭМС-3 (Удмуртский федеральный исследовательский центр УРО РАН) с магнитной фокусировкой и возбуждением АК_α излучением ($h\nu$ 1486 эВ) [81]. Предварительно, для формирования адсорбционных слоев исследуемого соединения использовали образцы углеродистой стали 20 по ГОСТ 1050-2013, подготовленные в соответствии с ГОСТ 9.502-82. Адсорбционные слои формировали в течение 20 мин в боратном буферном растворе с pH 7.4 [80] с добавкой 2.0 г/дм³ исследуемого вещества. Исследуемое вещество предварительно растворяли в ДМСО в концентрации 5 г/дм³ и этот раствор вносили 400 см³ на 1 дм³ боратного буферного раствора. Потенциал образца в процессе адсорбции поддерживали при помощи автоматизированного потенциостата и трехэлектродной электрохимической ячейки, используя насыщенный хлоридсеребряный электрод ЭСр-10101 в качестве электрода сравнения и платиновый электрод ЭПВ-1-100 в качестве вспомогательного электрода. Все представленные в работе величины потенциалов E определены относительно насыщенного хлоридсеребряного электрода Ag,AgCl|KCl(нас.).

Образцы устанавливали в рабочую камеру спектрометра ЭМС-3 непосредственно после извлечения из электрохимической ячейки вместе с адсорбированным слоем и поверхностной пленкой раствора и немедленно откачивали воздух и пары воды до остаточного давления около 10^{-5} Па. Образец исходного вещества готовили, нанося насыщенный раствор исследуемого вещества в ДМСО на пластинку из высокочистого графита. Для калибровки шкалы энергии связи (E_B) использовали линию C1s (E_B 285.0 эВ). Регистрировали

спектры остовных уровней $N1s$, $O1s$ и $Fe2p_{3/2}$. Вычитание фона и неупруго рассеянных электронов проводили по Ширли [82], статистическую обработку полученных данных проводили, используя программу Fityk 0.9.8 [83]. При этом погрешность определения положения максимума интенсивности линии спектра составила не более ± 0.2 эВ.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Стрелков Владимир Денисович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0682-4815>

Доценко Виктор Викторович, ORCID: <http://orcid.org/0000-0001-7163-0497>

Аксенов Николай Александрович, ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-7125-9066>

Аксенова Инна Валерьевна, ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-8083-1407>

Чаусов Федор Федорович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4950-2370>

Ломова Наталья Валентиновна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6568-4736>

Казанцева Ирина Сергеевна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4556-3854>

БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследования проведены с использованием оборудования научно-образовательного центра «Диагностика структуры и свойств наноматериалов» Кубанского государственного университета, а также оборудования центра коллективного пользования Удмуртского федерального исследовательского центра Уральского отделения РАН «Поверхность и новые материалы».

ФИНАНСОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Исследование выполнено при финансовой поддержке Кубанского научного фонда в рамках научного проекта № МФИ-20.1-26/20 (заявка № МФИ-20.1/45), а также при финансовой поддержке Северо-Кавказского федерального университета (междисциплинарный проект «Синтез и антидотная активность в отношении гербицида 2,4-Д гетероциклических производных метиленактивных нитрилов», В.Д. Стрелков, И.В. Аксенова) в рамках программы стратегического академического лидерства «ПРИОРИТЕТ-2030». Исследо-

вания антикоррозионной активности выполнены в соответствии с планом научных исследований № 121030100002-0 Министерства науки и высшего образования России. Исследования методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии выполнены при поддержке Министерства науки и высшего образования России в рамках соглашения N 075-15-2021-1351 (Ф.Ф. Чаусов, Н.В. Ломова, И.С. Казанцева, Н.Ю. Исупов).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Литвинов В.П.* // Изв. АН. Сер. хим. 1998. № 11. С. 2123; *Litvinov V.P.* // Russ. Chem. Bull. 1998. Vol. 47. N 11. P. 2053. doi 10.1007/BF02494257
2. *Литвинов В.П., Кривоколыско С.Г., Дяченко В.Д.* // ХГС. 1999. № 5. С. 579; *Litvinov V.P., Krivokolysko S.G., Dyachenko V.D.* // Chem. Heterocycl. Compd. 1999. Vol. 35. N 5. P. 509. doi 10.1007/BF02324634
3. *Литвинов В.П.* // Усп. хим. 2006. Т. 75. № 7. С. 645; *Litvinov V.P.* // Russ. Chem. Rev. 2006. Vol. 75. N 7. P. 577. doi 10.1070/RC2006v075n07ABEH003619
4. *Gouda M.A., Berghot M.A., Abd El Ghani G.E., Khalil A.E.G.M.* // Synth. Commun. 2014. Vol. 44. N 3. P. 297. doi 10.1080/00397911.2013.823549.
5. *Salem M.A., Helel M.H., Gouda M.A., Ammar Y.A., El-Gaby M.S.A.* // Synth. Commun. 2018. Vol. 48. N 4. P. 345. doi 10.1080/00397911.2017.1394468
6. *Gouda M.A., Hussein B.H., Helal M.H., Salem M.A.* // J. Heterocycl. Chem. 2018. Vol. 55. N 7. P. 1524. doi 10.1002/jhet.3188
7. *Gouda M.A., Attia E., Helal M.H., Salem M.A.* // J. Heterocycl. Chem. 2018. Vol. 55. N 10. P. 2224. doi 10.1002/jhet.3298
8. *Shamroukh A.H., Kotb E.R., Anwar M.M., Sharaf M.* // Egypt. J. Chem. 2021. Vol. 64. N 8. P. 4509. doi 10.21608/EJCHEM.2021.64971.3392
9. *Hassan H., Hisham M., Osman M., Hayallah A.* // J. Adv. Biomed. Pharm. Sci. 2023. Vol. 6. N 1. P. 1. doi 10.21608/jabps.2022.162396.1166
10. *Довлатян В.В.* // Химия гетероцикл. соед. 1998. Т. 34. № 1. С. 17; *Dovlatyan V.V.* // Chem. Heterocycl. Compds. 1998. Vol. 34. N 1. P. 13. doi 10.1007/BF02290608
11. *Blotny G.* // Tetrahedron. 2006. Vol. 62. N 41. P. 9507. doi 10.1016/j.tet.2006.07.039
12. *Gamez P., Reedijk J.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2006. Vol. 2006. N 1. P. 29. doi 10.1002/ejic.200500672

13. Therrien B. // *J. Organomet. Chem.* 2011. Vol. 696. N 3. P. 637. doi 10.1016/j.jorganchem.2010.09.037
14. Singla P., Luxami V., Paul K. // *Eur. J. Med. Chem.* 2015. Vol. 102. P. 39. doi 10.1016/j.ejmech.2015.07.037
15. Jain S., Dwivedi J., Jain P., Kishore D. // *Synth. Commun.* 2016. Vol. 46. N 14. P. 1155. doi 10.1080/00397911.2016.1192651
16. Cascioferro S., Parrino B., Spanò V., Carbone A., Montalbano A., Barraja P., Diana P., Cirrincione G. // *Eur. J. Med. Chem.* 2017. Vol. 142. P. 523. doi 10.1016/j.ejmech.2017.09.035
17. Devadiga D., Ahipa T.N. // *Liquid Crystals Rev.* 2019. Vol. 7. N 2. P. 107. doi 10.1080/21680396.2019.1666753
18. Bhagavath P., Shetty R., Sunil D. // *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* 2020. Vol. 45. N 5. P. 378. doi 10.1080/10408436.2019.1632794
19. Prasher P., Sharma M., Aljabali A.A.A., Gupta G., Negi P., Kapoor D.N., Singh I., Zacconi F.C., de Jesus Andreoli Pinto T., da Silva M.W., Bakshi H.A., Chellappan D.K., Tambuwala M.M., Dua K. // *Drug Dev. Res.* 2020. Vol. 81. N 7. P. 837. doi 10.1002/ddr.21704
20. Liang D., Xiao W.J., Chen J.R. // *Synthesis.* 2020. Vol. 52. N 17. P. 2469. doi 10.1055/s-0040-1707160
21. Guo H., Diao Q.P. // *Curr. Top. Med. Chem.* 2020. Vol. 20. N 16. P. 1481. doi 10.2174/1568026620666200310122741
22. Utreja D., Kaur J., Kaur K., Jain P. // *Mini-Rev. Org. Chem.* 2020. Vol. 17. N 8. P. 991. doi 10.2174/1570193X17666200129094032
23. Zhang F.G., Chen Z., Tang X., Ma J.A. // *Chem. Rev.* 2021. Vol. 121. N 23. P. 14555. doi 10.1021/acs.chemrev.1c00611
24. Singh S., Mandal M.K., Masih A., Saha A., Ghosh S.K., Bhat H.R., Singh U.P. // *Arch. Pharm.* 2021. Vol. 354. N 6. Paper e2000363. doi 10.1002/ardp.202000363
25. Sharma A., Sheyi R., de la Torre B.G., El-Faham A., Albericio F. // *Molecules.* 2021. Vol. 26. N 4. Paper 864. doi 10.3390/molecules26040864
26. Maliszewski D., Drozdowska D. // *Pharmaceuticals.* 2022. Vol. 15. N 2. Paper 221. doi 10.3390/ph15020221
27. Kumari S., Singh A. // *Mini-Rev. Org. Chem.* 2022. Vol. 19. N 1. P. 52. doi 10.2174/1570193X18666210225115511
28. Shahari M.S.B., Dolzhenko A.V. // *Eur. J. Med. Chem.* 2022. Vol. 241. Article 114645. doi 10.1016/j.ejmech.2022.114645
29. Sun D., Si C., Wang T., Zysman-Colman E. // *Adv. Photonics Res.* 2022, Vol. 3. N 11. Paper 2200203. doi 10.1002/adpr.202200203
30. Dong G., Jiang Y., Zhang F., Zhu F., Liu J., Xu Z. // *Arch. Pharm.* 2023. Vol. 356. N 3. Paper e2200479. doi 10.1002/ardp.202200479
31. Nosova E.V., Lipunova G.N., Zyryanov G.V., Charushin V.N., Chupakhin O.N. // *Org. Chem. Front.* 2022. Vol. 9. P. 6646. doi 10.1039/D2QO00961G
32. Dolzhenko A.V., Dolzhenko A.V., Chui W.K. // *Heterocycles.* 2006. Vol. 68. N 8. P. 1723. doi 10.3987/REV-06-607
33. Dolzhenko A., Dolzhenko A., Chui W.-K. // *Heterocycles.* 2008. Vol. 75. N 7. P. 1575. doi 10.3987/REV-08-629
34. Dolzhenko A. // *Heterocycles.* 2011. Vol. 83. N 4. P. 695. doi 10.3987/REV-10-687
35. Alizadeh S.R., Ebrahimzadeh M.A. // *Eur. J. Med. Chem.* 2021. Vol. 223. Paper N 113537. doi 10.1016/j.ejmech.2021.113537
36. Доценко В.В., Фролов К.А., Чигорина Е.А., Хрусталева А.Н., Бибик Е.Ю., Кривоколыско С.Г. // *Изв. АН. Сер. хим.* 2019. № 4. С. 691; Dotsenko V.V., Frolov K.A., Chigorina E.A., Khrustaleva A.N., Bibik E.Yu., Krivokolysko S.G. // *Russ. Chem. Bull.* 2019. Vol. 68. N 4. P. 691. doi 10.1007/s11172-019-2476-5
37. Доценко В.В., Кривоколыско С.Г., Литвинов В.П. // *ХГС.* 2007. № 4. С. 621; Dotsenko V.V., Krivokolysko S.G., Litvinov V.P. // *Chem. Heterocycl. Compd.* 2007. Vol. 43. N 4. P. 517. doi 10.1007/s10593-007-0080-3
38. Доценко В.В., Суйков С.Ю., Пехтерева Т.М., Кривоколыско С.Г. // *ХГС.* 2013. № 7. С. 1082; Dotsenko V.V., Suikov S.Yu., Pekhtereva T.M., Krivokolysko S.G. // *Chem. Heterocycl. Compd.* 2013. Vol. 49. N 7. P. 1009. doi 10.1007/s10593-013-1339-5
39. Хрусталева А.Н., Фролов К.А., Доценко В.В., Дмитриенко А.О., Бушмаринов И.С., Кривоколыско С.Г. // *ХГС.* 2014. № 1. С. 52; Khrustaleva A.N., Frolov K.A., Dotsenko V.V., Dmitrienko A.O., Bushmarinov I.S., Krivokolysko S.G. // *Chem. Heterocycl. Compd.* 2014. Vol. 50. N 1. P. 46. doi 10.1007/s10593-014-1447-x
40. Хрусталева А.Н., Фролов К.А., Доценко В.В., Кривоколыско С.Г. // *ЖОрХ.* 2014. Т. 50. № 12. С. 1823; Khrustaleva A.N., Frolov K.A., Dotsenko V.V., Krivokolysko S.G. // *Russ. J. Org. Chem.* 2014. Vol. 50. N 12. P. 1804. doi 10.1134/S107042801412015X
41. Доценко В.В., Кривоколыско С.Г., Литвинов В.П. // *ХГС.* 2007. № 11. С. 1709; Dotsenko V.V., Krivokolysko S.G., Litvinov V.P. // *Chem. Heterocycl. Compd.* 2007. Vol. 43. N 11. P. 1455. doi 10.1007/s10593-007-0224-5
42. Доценко В.В., Кривоколыско С.Г., Литвинов В.П. // *Изв. АН. Сер. хим.* 2005. № 11. С. 2605; Dotsenko V.V., Krivokolysko S.G., Litvinov V.P. // *Russ. Chem. Bull.* 2005. Vol. 54. N 11. P. 2692. doi 10.1007/s11172-006-0177-3
43. Доценко В.В., Кривоколыско С.Г., Литвинов В.П. // *ХГС.* 2007. № 11. С. 1709; Dotsenko V.V., Krivokolys-

- ko S.G., Litvinov V.P. // Chem. Heterocycl. Compds. 2007. Vol. 43. N 11. P. 1455. doi 10.1007/s10593-007-0224-5
44. Dotsenko V.V., Krivokolysko S.G., Chernega A.N., Litvinov V.P. // Monatsh. Chem. 2007. Vol. 138. N 1. P. 35. doi 10.1007/s00706-006-0569-y
45. Доценко В.В., Кривоколыско С.Г., Литвинов В.П., Русанов Э.Б. // Докл. АН. 2007. Т. 413. № 3. С. 345; Dotsenko V.V., Krivokolysko S.G., Litvinov V.P., Rusanov E.B. // Doklady Chem. 2007. Vol. 413, N 1. P. 68. doi 10.1134/S0012500807030032
46. Доценко В.В., Кривоколыско С.Г., Чернега А.Н., Литвинов В.П. // Изв. АН. Сер. хим. 2007. № 5. С. 1014; Dotsenko V.V., Krivokolysko S.G., Chernega A.N., Litvinov V.P. // Russ. Chem. Bull. 2007. Vol. 56. N 5. P. 1053. doi 10.1007/s11172-007-0158-1
47. Фролов К.А., Доценко В.В., Кривоколыско С.Г., Литвинов В.П. // ХГС. 2010. № 9. С. 1413; Frolov K.A., Dotsenko V.V., Krivokolysko S.G., Litvinov V.P. // Chem. Heterocycl. Compds. 2010. Vol. 46. N 9. P. 1142. doi 10.1007/s10593-010-0641-8
48. Доценко В.В., Кривоколыско С.Г., Литвинов В.П. // Изв. АН. Сер. хим. 2012. № 1. С. 134; Dotsenko V.V., Krivokolysko S.G., Litvinov V.P. // Russ. Chem. Bull. 2012. Vol. 61. N 1. P. 136. doi 10.1007/s11172-012-0019-4
49. Фролов К.А., Доценко В.В., Кривоколыско С.Г., Зубатюк Р.И., Шишкин О.В. // ХГС. 2013. № 3. С. 507; Frolov K.A., Dotsenko V.V., Krivokolysko S.G., Zubatyuk R.I., Shishkin O.V. // Chem. Heterocycl. Compd. 2013. Vol. 49. N 3. P. 472. doi 10.1007/s10593-013-1270-9
50. Фролов К.А., Доценко В.В., Кривоколыско С.Г. // Изв. АН. Сер. хим. 2013. № 6. С. 1401; Frolov K.A., Dotsenko V.V., Krivokolysko S.G. // Russ. Chem. Bull. 2013. Vol. 62. N 6. P. 1401. doi 10.1007/s11172-013-0201-3
51. Хрусталева А.Н., Доценко В.В., Кривоколыско С.Г. // ЖОрХ. 2016. Т. 52. № 9. С. 1367; Khrustaleva A.N., Dotsenko V.V., Krivokolysko S.G. // Russ. J. Org. Chem. 2016. Vol. 52. N 9. P. 1368. doi 10.1134/S1070428016090232
52. Orlov A.A., Eletskaya A.A., Frolov K.A., Golinets A.D., Palyulin V.A., Krivokolysko S.G., Kozlovskaya L.I., Dotsenko V.V., Osolodkin D.I. // Arch. Pharm. 2018. Vol. 351. N 6. Paper N 1700353. doi 10.1002/ardp.201700353
53. Доценко В.В., Кривоколыско С.Г., Русанов Э.Б., Гутов А.В., Литвинов В.П. // ХГС. 2007. № 7. С. 1075; Dotsenko V.V., Krivokolysko S.G., Rusanov E.B., Gutov A.V., Litvinov V.P. // Chem. Heterocycl. Compds. 2007. Vol. 43. N 7. P. 906. doi 10.1007/s10593-007-0143-5
54. Стрелков В.Д., Доценко В.В., Рыжкова Н.А., Лукина Д.Ю., Леваиов А.С., Беспалов А.В., Бурый Д.С., Киндон В.К. Пат. 2783114 (2022) РФ // Бюл. 2022. № 31.
55. Li L., Feng J., Long Y.O., Liu Y., Ren P., Liu Y. Pat. WO 2018064510 (2018).
56. Li L., Feng J., Long Y.O., Liu Y., Ren P. Pat. US 10723738 (2020).
57. Wardakhan W.W., Ouf S.A. // Egypt. J. Chem. 2005. Vol. 48. N 4. P. 393.
58. Watanabe Y., Usui H., Kobayashi S., Yoshiwara H., Shibano T., Tanaka T., Morishima Y., Yasuoka M., Kanao M. // J. Med. Chem. 1992. Vol. 35. N 1. P. 189. doi 10.1021/jm00079a026
59. Shibano T., Tanaka T., Morishima Y., Yasuoka M., Watanabe K., Fujii F. // Arch. Int. Pharmacodyn. Ther. 1992. Vol. 319. P. 114.
60. Tanaka T., Morishima Y., Watanabe K., Shibutani T., Yasuoka M., Shibano T. // Cardiovasc. Res. 1993. Vol. 27. N 7. P. 1374. doi 10.1093/cvr/27.7.1374
61. Pawlak D., Małyszko J., Myśliwiec M., Takada A., Buczko W. // Acta Physiol. Hung. 1996. Vol. 84. N 3. P. 325.
62. Pawlak D., Adamkiewicz M., Małyszko J., Takada A., Myśliwiec M., Buczko W. // J. Cardiovasc. Pharmacol. 1998. Vol. 32. N 3. P. 266. doi 10.1097/00005344-199808000-00014
63. Hosoda Y., Hori S., Kanai M., Tanaka T. Pat. JPH04261121 (1992).
64. Pawlak D., Pawlak K., Chabielska E., Małyszko J., Takada A., Myśliwiec M., Buczko W. // Thromb. Res. 1998. Vol. 90. N 6. P. 25. doi 10.1016/s0049-3848(98)00037-1
65. Singh A.K., Mehtab S., Jain A.K. // Anal. Chim. Acta. 2006. Vol. 575. N 1. P. 25. doi 10.1016/j.aca.2006.05.076
66. Bochis R.J. Pat. US 3984549 (1976).
67. Bochis R.J. Pat. GB 1503046 (1978).
68. Pat. FR 2364032 (1978).
69. Le Diguarher T., Chollet A.-M., Bertrand M., Hennig P., Raimbaud E., Sabatini M., Guilbaud N., Pierré A., Tucker G.C., Casara P. // J. Med. Chem. 2003. Vol. 46. N 18. P. 3840. doi 10.1021/jm0307638
70. Theoclitou M.-E., Aquila B., Block M.H., Brassil P.J., Castriotta L., Code E., Collins M.P., Davies A.M., Deegan T., Ezhuthachan J., Filla S., Freed E., Hu H., Huszar D., Jayaraman M., Lawson D., Lewis P.M., Nadella M.V., Oza V., Padmanilayam M., Pontz T., Ronco L., Russell D., Whitston D., Zheng X. // J. Med. Chem. 2011. Vol. 54. N 19. P. 6734. doi 10.1021/jm200629m

71. Catarzi D., Varano F., Varani K., Vincenzi F., Pasquini S., Dal Ben D., Volpini R., Colotta V. // *Pharmaceuticals*. 2019. Vol. 12. N 4. Paper 159. doi 10.3390/ph12040159
72. Davies J., Caseley J.C. // *Pesticide Sci.* 1999. Vol. 55. N 11. P. 1043. doi 10.1002/(SICI)1096-9063(199911)55:11<1043::AID-PS60>3.0.CO;2-L
73. Abu-Qare A.W., Duncan H.J. // *Chemosphere*. 2002. Vol. 48. N 9. P. 965. doi 10.1016/S0045-6535(02)00185-6
74. Jia L., Jin X.Y., Zhao L.X., Fu Y., Ye F. // *J. Agric. Food Chem.* 2022. Vol. 70. N 18. P. 5499. doi 10.1021/acs.jafc.2c01565
75. Dotsenko V.V., Buryi D.S., Lukina D.Y., Stolyarova A.N., Aksenov N.A., Aksenova I.V., Strelkov V.D., Dyadyuchenko L.V. // *Monatsh. Chem.* 2019. Vol. 150. N 11. P. 1973. doi 10.1007/s00706-019-02505-4
76. Kishi K., Okino Y., Fujimoto Y. // *Surface Sci.* 1986. Vol. 176. N 1–2. P. 23. doi 10.1016/0039-6028(86)90162-7
77. Nakagaki R., Frost D.C., McDowell C.A. // *J. Electron. Spectros. Relat. Phenomena*. 1981. Vol. 22. N 3. P. 289. doi 10.1016/0368-2048(81)85019-0
78. Grosvenor A.P., Kobe B.A., Biesinger M.C., McIntyre N.S. // *Surf. Interface Anal.* 2004. Vol. 36. N 12. P. 1564. doi 10.1002/sia.1984
79. Schmidt H.W., Junek H. // *Monatsh. Chem.* 1977. Vol. 108. N 4. P. 895. doi 10.1007/BF00898055
80. Holmes W. // *Anat. Rec.* 1943. Vol. 86. P. 157. doi 10.1002/ar.1090860205
81. Trapeznikov V.A., Shabanova I.N., Kholzakov A.V., Ponomaryov A.G. // *J. Electron. Spectros. Relat. Phenomena*. 2004. Vol. 137–140. P. 383. doi 10.1016/j.elspec.2004.02.115
82. Shirley D.A. // *Phys. Rev. B*. 1972. Vol. 5. N 12. P. 4709. doi 10.1103/PhysRevB.5.4709
83. Wojdyr M. // *J. Appl. Cryst.* 2010. Vol. 43. P. 1126. doi 10.1107/S0021889810030499

Mannich Reaction Involving 6-Amino-4-Methyl-2-(Thio)oxo-1,2-dihydropyridine-3,5-dicarbonitriles

A. O. Panaetov^a, V. D. Strelkov^{a,b}, V. V. Dotsenko^{a,b,*}, N. A. Aksenov^b, I. V. Aksenova^b, F. F. Chausov^c, N. V. Lomova^c, I. S. Kazantseva^c, N. Yu. Isupov^c

^a Kuban State University, Krasnodar, 350040 Russia

^b North Caucasus Federal University, Stavropol, 355009 Russia

^c Udmurt Federal Research Center, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Izhevsk, 426067 Russia

*e-mail: victor_dotsenko_@mail.ru

Received June 12, 2023; revised July 3, 2023; accepted July 4, 2023

The reaction of (1-ethoxyethylidene)malononitrile with cyanoacetamide or cyanothioacetamide yielded 6-amino-4-methyl-2-(thio)oxo-1,2-dihydropyridine-3,5-dicarbonitriles. The resulting pyridine derivatives enter into an aminomethylation reaction with an excess of formaldehyde and primary amines with the formation of previously unknown 8-methyl-6-oxo-3-R-1,3,4,6-tetrahydro-2*H*-pyrido[1,2-*a*][1,3,5]triazine-7,9-dicarbonitriles. Further treatment of 6-amino-4-methyl-2-thiooxo-1,2-dihydropyridine-3,5-dicarbonitrile and its oxygen analogue with excess formaldehyde leads to the formation of 3,10-dimethyl-1,8-dithiooxo-5,6,12,13-tetrahydro-1*H*,8*H*-dipyrido[1,2-*a*:1',2'-*e*][1,3,5,7]tetrazocin-2,4,9,11-tetracarbonitrile and 6,6'-[methylenedi(imino)]bis(4-methyl-2-oxo-1,2-dihydropyridine-3,5-dicarbonitrile), respectively. These compounds show a pronounced antidote effect against the herbicide 2,4-D (2,4-dichlorophenoxyacetic acid) in laboratory and field experiments on sunflower seedlings. Also, 6-amino-4-methyl-2-oxo-1,2-dihydropyridine-3,5-dicarbonitrile exhibits pronounced anticorrosion properties and is an adsorption-type corrosion inhibitor. The mechanism of anti-corrosion action was studied in detail using X-ray photoelectron spectroscopy.

Keywords: Mannich reaction, 2-aminopyridines, aminomethylation, pyrido[1,2-*a*][1,3,5]triazines, nicotinonitriles, 2-oxopyridines, 2,4-D antidotes, corrosion inhibitors

ПИРИДИНСОДЕРЖАЩИЕ БЕНЗОЦИКЛОПЕНТАХИНОЛИНЫ И БЕНЗАКРИДИНЫ И ИХ ЧЕТВЕРТИЧНЫЕ СОЛИ

© 2023 г. Е. А. Дикусар^{1,*}, Е. А. Акишина¹, С. С. Ковальская¹, М. С. Григорьев²,
М. А. Федосеева³, К. А. Алексева³, В. И. Поткин¹

¹ Институт физико-органической химии Национальной академии наук Беларуси,
ул. Сурганова 13, Минск, 220072 Беларусь

² Институт физической химии и электрохимии имени А. Н. Фрумкина Российской академии наук,
Москва, 119071 Россия

³ Российский университет дружбы народов, Москва, 117198 Россия
*e-mail: dikusar@ifoch.bas-net.by

Поступило в редакцию 6 апреля 2023 г.

После доработки 30 мая 2023 г.

Принято к печати 2 июня 2023 г.

Трехкомпонентной каскадной конденсацией 2-нафтиламина, пиридинкарбальдегидов и 1,3-циклоалкандионов в бутаноле при температуре кипения синтезированы 11-пиридинил-7,8,9,11-тетрагидро-10*H*-бензо[*f*]циклопента[*b*]хинолин-10-оны и 12-пиридинил-8,9,11,12-тетрагидробензо[*a*]акридин-11(7*H*)-оны. Получены четвертичные аммониевые соли ряда производных бензоциклопентахинолинов и бензоакридинов.

Ключевые слова: бензоциклопентахинолины, бензоакридины, 2(3,4)- пиридинкарбальдегиды, 2-нафтиламин, 1,3-циклопентандион, 1,3-циклогександион, 5,5-диметилциклогександион, каскадная трехкомпонентная конденсация

DOI: 10.31857/S0044460X23070053, EDN: HFRZKA

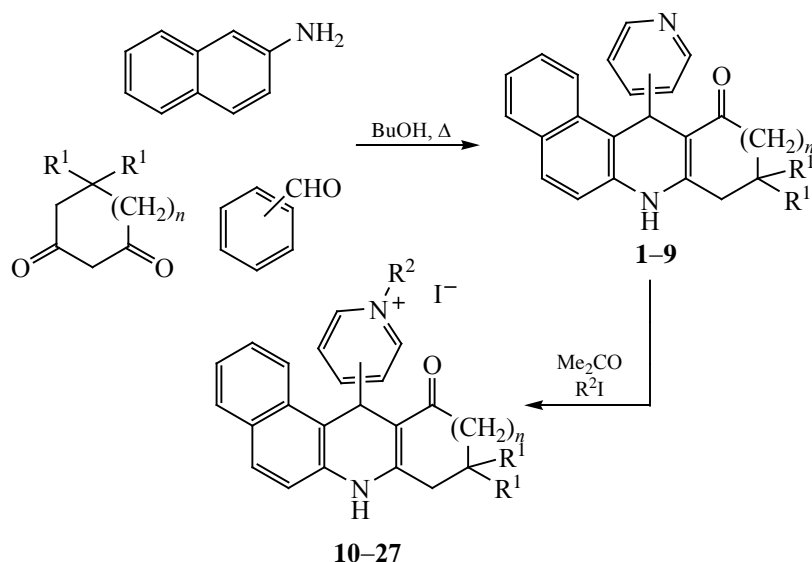
Каскадная трехкомпонентная конденсация ароматических альдегидов, ароматических аминов и циклических β-дикетонных широко используется в синтезе производных бензо[*a*]акридина, 4,7-фенантролина и других конденсированных азаетероциклов [1–3]. Образующиеся в результате этой реакции соединения обладают рядом полезных свойств, в частности, высокой биологической активностью [4–6].

Ранее мы сообщали о синтезе пиридиновых производных акридина и хинолина, содержащих остатки никотиновой и изоникотиновой кислот, ковалентно присоединенных с помощью сложноэфирных групп в различные положения ароматического фрагмента [7].

В настоящей работе трехкомпонентной каскадной конденсацией 2-нафтиламина, 2-, 3-, 4-пиридинкарбальдегидов и 1,3-циклоалкандионов в бутаноле при температуре кипения синтезированы 11-пиридинил-7,8,9,11-тетрагидро-10*H*-бензо[*f*]циклопента[*b*]хинолин-10-оны **1–3** и 12-пиридинил-8,9,11,12-тетрагидробензо[*a*]акридин-11(7*H*)-оны **4–9** с выходом 60–79% (схема 1).

Кипячением бензоциклопентахинолинов **2, 3** и бензоакридинов **5, 6, 8, 9** в ацетоне с избытком метил-, этил- или бутилидидов были получены их четвертичные аммониевые соли – производные 3- и 4-пиридинкарбальдегидов **10–27** – с выходом 63–90%. В тех же условиях производные 2-пиридинкарбальдегида **1, 4, 7** четвертичные аммони-

Схема 1.



$n = 0$, $R^1 = \text{H}$ (**1–3**, **10**, **11**, **16**, **17**, **22**, **23**); $n = 1$, $R^1 = \text{H}$ (**4–6**, **12**, **13**, **18**, **19**, **24**, **25**); $n = 1$, $R^1 = \text{Me}$ (**7–9**, **14**, **15**, **20**, **21**, **26**, **27**); 2-N (**1**, **4**, **7**), 3-N (**2**, **5**, **8**, **10**, **12**, **16**, **18**, **20**, **22**, **24**), 4-N (**3**, **6**, **9**, **11**, **13**, **15**, **17**, **19**, **21**, **23**, **25**, **27**); $R^2 = \text{Me}$ (**10–15**), Et (**16–21**), Bu (**22–27**).

евые соли не образуют, что связано, вероятно, со стерическим экранированием пиридинового атома азота в этих соединениях. Слабоосновная вторичная аминогруппа, сопряженная с карбонильной группой ($\text{HN}-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$) во всех случаях не затрагивается.

Состав и строение синтезированных соединений **1–27** подтверждены данными элементного анализа, ЯМР ^1H и ^{13}C , ИК, УФ спектроскопии и масс-спектрометрии. Кроме того, кристаллизацией из ацетона был выращен монокристалл соединения **23** и выполнен его рентгеноструктурный анализ.

Рентгенодифракционный эксперимент для соединения **23** проведен на автоматическом четырехкружном дифрактометре с двумерным детектором Bruker KAPPA APEX II (излучение MoK_α , графитовый монохроматор) при 100(2) К. Параметры элементарной ячейки уточнены по всему массиву данных. Поправки на поглощение введены по программе SADABS [8]. Структура решена с использованием программы SHELXT-2018/2 [9] и уточнена полноматричным методом наименьших квадратов по F^2 (SHELXL-2018/3) [10] в анизотроп-

ном приближении для неводородных атомов. Атомы Н групп CH , CH_2 и CH_3 размещены в геометрически вычисленных позициях с изотропными температурными факторами $U(\text{H}) = 1.2U_{\text{экр}}(\text{C})$ для групп CH и CH_2 и $U(\text{H}) = 1.5U_{\text{экр}}(\text{C})$ для группы CH_3 . Атом Н группы NH уточнен изотропно с температурным фактором $U(\text{H}) = 1.2U_{\text{экр}}(\text{N})$. Кристаллографические данные и детали уточнения структуры **23** $\text{C}_{25}\text{H}_{25}\text{N}_2\text{OI}$ (M 496.37), моноклинная пространственная группа $C2/c$, a 21.1600(7), b 9.6212(3), c 23.5554(8) Å, β 110.736(1)°, V 4484.9(3) Å³, Z 8, $\mu(\text{MoK}_\alpha)$ 1.446 mm^{-1} , $d_{\text{выч}}$ 1.470 г/см^3 , измерены 38488 рефлексов ($2\theta_{\text{max}}$ 60°), число независимых рефлексов 6521 (R_{int} 0.0236, R_{sigma} 0.0177), 5999 наблюдаемых рефлексов с $I > 2\sigma(I)$. Итоговые факторы расходимости: $R1$ 0.0208, wR 0.0463 [$I > 2\sigma(I)$], $R1$ 0.0242, $wR2$ 0.0476 для всех данных, GOOF 1.061. Координаты атомов соединения **23** депонированы в Кембриджском центре кристаллографических данных (CCDC 2249322).

Органический катион в соединении **23** связан с иодид-ионом Н-связью (рис. 1, табл. 1). Атом кислорода выступает в роли акцептора протонов в

Таблица 1. Геометрические характеристики водородных связей в молекуле соединения **23**

D–H···A	D–H, Å	H···A, Å	D···A, Å	Угол DHA, град
N ¹¹ –H ¹¹ ···I ¹	0.834(19)	2.66(2)	3.4844(12)	173.1(17)
C ¹⁹ –H ¹⁹ ···O ²⁴	0.95	2.58	3.1501(17)	119
C ²⁵ –H ^{25A} ···O ²⁴ ^a	0.99	2.26	3.2240(18)	164

^a Преобразование симметрии: 1–x, 1–y, 1–z.

слабых внутримолекулярной и межмолекулярной связях типа C–H···O (табл. 1).

Таким образом, разработан удобный одностадийный способ синтеза пиридинсодержащих производных бензоциклопентахинолина и бензоакридина. Ряд соединений способен вступать в реакцию кватернизации (производные 3- и 4-пиридинкарбальдегидов), образуя водорастворимые производные, перспективные для поиска субстанций, обладающих антимикробной, противоопухолевой или фунгицидной активностью. 2-Пиридилпроизводные, в свою очередь, имеют расположение координационных центров (атома азота и карбонильной группы) благоприятствующее образованию металлокомплексов с солями переходных металлов [11], которые могут оказаться полезными в качестве катализаторов реакций кросс-сочетания.

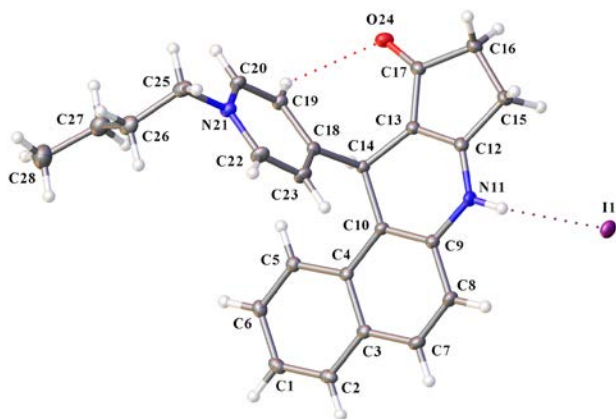


Рис. 1. Общий вид молекулы соединения **23** в кристалле. Эллипсоиды температурных смещений изображены с вероятностью 50%. Пунктиром показаны водородные связи.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры записаны на Фурье-спектрофотометре Protege-460 Nicolet с приготовлением образцов в виде таблеток с KBr. УФ спектры сняты на спектрофотометре Varian Cary 300 с использованием кварцевых кювет с *l* 1 см. В качестве растворителя применяли метанол. Концентрация исследуемых соединений составляла с 5×10^{-5} моль/л. Спектры ЯМР ¹H и ¹³C сняты на спектрометре Bruker Avance-500 или Bruker Avance II 400 в ДМСО-*d*₆ относительно остаточных сигналов растворителя. ВЭЖХ-МС исследования были выполнены с использованием жидкостного хроматографа Agilent 1200 с масс-селективным детектором Agilent 6410 Triple Quad в режиме Positive ESI MS2 Scan [колонка ZORBAX Eclipse XDB-C18 (4.6×50 мм, 1.8 мкм), мобильная фаза: ацетонитрил (от 40 до 90% за 10 мин)–вода, содержащая 0.05% (об.) муравьиной кислоты, скорость элюирования – 0.5 мл/мин]. Элементный анализ C,H,N,S-содержащих соединений выполнен на CHNS-анализаторе Vario MICRO cube V1.9.7, для иодсодержащих соединений – методом стандартного микроанализа. Контроль за ходом реакций и чистотой полученных соединений осуществлен методом ТСХ на пластинах Merck Silica gel 60 F₂₅₄.

Общая методика синтеза пиридинсодержащих бензакридинов 1–9. К раствору 0.53 г (5 ммоль) пиридинкарбальдегида в 30 мл бутанола последовательно прибавляли 0.72 г (5 ммоль) 2-нафтиламина и 5 ммоль 1,3-циклоалкилдiona или димедона. Смесь кипятили 8 ч, после чего охлаждали и выдерживали при 5°C 10–12 ч. Выпавший осадок отфильтровывали на стеклянном фильтре Шотта, промывали охлажденным бутанолом и сушили на воздухе при 50°C 10–12 ч.

11-Пиридин-2-ил-7,8,9,11-тетрагидро-10H-бензо[*f*]циклопента[*b*]хинолин-10-он (1).

Выход 1.02 г (65%), желтые кристаллы, т. пл. 282°C (разл.). ИК спектр, ν , см^{-1} : 3223, 3210, 3158 (NH), 3074, 3040, 3005 (C–H_{Ar}), 2958, 2925, 2851, 2840 (C–H_{Alk}), 1678 (C=O), 1637, 1620, 1582, 1528, 1510 (C–C_{Ar}). УФ спектр, λ_{max} , нм (ϵ): 228 (51000), 276 (25000), 288 (27000), 332 (9000), 355 (9000). Спектр ЯМР ¹H (500 МГц, ДМСО-*d*₆), δ , м. д.: 2.22–2.28 м (2H, H⁸), 2.68–2.74 м (2H, H⁹), 5.75 с (1H, H¹¹), 7.03 д. д (1H, Py, H⁵, ³J 7.0 и 5.0 Гц), 7.25–7.31 м (2H), 7.36 т (1H, ³J 8.0 Гц), 7.49 д (1H, ³J 8.0 Гц), 7.63 т (1H, ³J 8.0 Гц), 7.79 д (2H, ³J 8.5 Гц), 7.97 д (1H, ³J 8.5 Гц), 8.28 д (1H, Py, H⁶, ³J 5.0 Гц), 10.31 с (1H, NH). Спектр ЯМР ¹³C (125 МГц, ДМСО-*d*₆), δ_{C} , м. д.: 23.7 т (C⁸), 33.2 т (C⁹), 40.6 д (C¹¹), 111.5, 115.6, 117.4 д, 120.9 д, 122.5 д, 122.9 д, 123.3 д, 126.4 д, 128.1 д, 128.3 д, 130.2, 131.7, 134.9, 136.2 д, 148.2 д, 163.9 (Py, C²), 165.1, 199.5 (C=O). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 313 (100) [M + H]⁺. Найдено, %: C 80.97; H 5.22; N 8.65. C₂₁H₁₆N₂O. Вычислено, %: C 80.75; H 5.16; N 8.97. *M* 312.37.

11-Пиридин-3-ил-7,8,9,11-тетрагидро-10H-бензо[*f*]циклопента[*b*]хинолин-10-он (2). Выход 1.17 г (75%), желтые кристаллы, т. пл. 298–300°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3258, 3179 (NH), 3084, 3055, 3030 (C–H_{Ar}), 2990, 2954, 2924, 2875, 2857 (C–H_{Alk}), 1671 (C=O), 1629, 1586, 1534, 1510 (C–C_{Ar}). УФ спектр, λ_{max} , нм (ϵ): 227 (54000), 275 (23000), 278 (27000), 330 (9000), 354 (8000). Спектр ЯМР ¹H (500 МГц, ДМСО-*d*₆), δ , м. д.: 2.25–2.31 м (2H, H⁸), 2.66–2.72 м (2H, H⁹), 5.71 с (1H, H¹¹), 7.16 д. д (1H, Py, H⁵, ³J 8.0 и 5.0 Гц), 7.30 т (1H, ³J 8.0 Гц), 7.33 д (1H, ³J 8.5 Гц), 7.36 т (1H, ³J 8.0 Гц), 7.46 д (1H, ³J 8.0 Гц), 7.77 д (1H, ³J 8.0 Гц), 7.82 д (1H, ³J 8.0 Гц), 7.85 д (1H, ³J 8.5 Гц), 8.24 д. д (1H, Py, H⁶, ³J 5.0 и 1.5 Гц), 8.50 д (1H, Py, H², ³J 1.5 Гц), 10.41 с (1H, NH). Спектр ЯМР ¹³C (125 МГц, ДМСО-*d*₆), δ_{C} , м. д.: 23.6 т (C⁸), 33.2 т (C⁹), 34.7 д (C¹¹). 111.9, 114.3, 117.3 д, 122.7 д, 123.3 д, 123.6 д, 126.7 д, 128.2 д, 128.7 д, 130.4, 131.2, 134.7 д, 135.3, 141.3, 146.7 д, 149.4 д, 164.6, 199.7 (C=O). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 313 (100) [M + H]⁺. Найдено, %: C 81.06; H 5.24; N 8.71. C₂₁H₁₆N₂O. Вычислено, %: C 80.75; H 5.16; N 8.97. *M* 312.37.

11-Пиридин-4-ил-7,8,9,11-тетрагидро-10H-бензо[*f*]циклопента[*b*]хинолин-10-он (3). Выход 1.00 г (64%), желтые кристаллы, т. пл. 279–280°C.

ИК спектр, ν , см^{-1} : 3244, 3181 (NH), 3112, 3091, 3070, 3030, 3019 (C–H_{Ar}), 2960, 2950, 2921, 2855 (C–H_{Alk}), 1663 (C=O), 1626, 1604, 1596, 1586, 1524, 1504 (C–C_{Ar}). УФ спектр, λ_{max} , нм (ϵ): 227 (52000), 276 (22000), 287 (22000), 331 (8000), 353 (7000). Спектр ЯМР ¹H (500 МГц, ДМСО-*d*₆), δ , м. д.: 2.26–2.32 м (2H, H⁸), 2.67–2.73 м (2H, H⁹), 5.69 с (1H, H¹¹), 7.16 д (2H, Py, H^{3,5}, ³J 6.0 Гц), 7.32 т (1H, ³J 8.0 Гц), 7.34 д (1H, ³J 9.0 Гц), 7.37 т (1H, ³J 8.0 Гц), 7.72 д (1H, ³J 8.0 Гц), 7.83 д (1H, ³J 8.0 Гц), 7.78 д (1H, ³J 9.0 Гц), 8.35 д (2H, Py, H^{2,6}, ³J 6.0 Гц), 10.44 с (1H, NH). Спектр ЯМР ¹³C (125 МГц, ДМСО-*d*₆), δ_{C} , м. д.: 23.5 т (C⁸), 33.1 т (C⁹), 36.5 д (C¹¹), 111.2, 113.7, 117.2 д, 122.5 д (2C, Py, C^{3,5}), 122.6 д, 123.5 д, 126.6 д, 128.2 д, 128.8 д, 130.3, 131.2, 135.2, 149.1 д (2C, Py, C^{2,6}), 153.6, 164.9, 199.5 (C=O). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 313 (100) [M + H]⁺. Найдено, %: C 80.99; H 5.22; N 8.50. C₂₁H₁₆N₂O. Вычислено, %: C 80.75; H 5.16; N 8.97. *M* 312.37.

12-Пиридин-2-ил-8,9,11,12-тетрагидробензо[*a*]акридин-11(7H)-он (4). Выход 1.01 г (62%), желтые кристаллы, т. пл. >320°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3236, 3172 (NH), 3090, 3080, 3055, 3040, 3005 (C–H_{Ar}), 2955, 2940, 2930, 2890, 2820 (C–H_{Alk}), 1622 (C=O), 1610, 1586, 1560, 1525, 1503 (C–C_{Ar}). УФ спектр, λ_{max} , нм (ϵ): 216 (31000), 232 (49000), 280 (21000), 292 (23000), 340 (7000), 370 (9000). Спектр ЯМР ¹H (500 МГц, ДМСО-*d*₆), δ_{C} , м. д.: 1.76–1.82 м (1H), 1.92 д. т (1H, ²J 13.0, ³J 5.0 Гц), 2.19–2.24 м (2H), 2.60–2.65 м (2H), 5.97 с (1H, H¹²), 6.98 д. д. д (1H, Py, H⁵, ³J 7.5, 5.0, ⁴J 1.5 Гц), 7.26 д (1H, ³J 8.5 Гц), 7.29 т (1H, ³J 8.0 Гц), 7.40 т (1H, ³J 8.0 Гц), 7.48 д (1H, ³J 8.0 Гц), 7.58 т (1H, ³J 8.0 Гц), 7.72 д (1H, ³J 8.5 Гц), 7.75 д. т (1H, Py, H³, ³J 7.5, ⁴J 2.0 и 1.5 Гц), 8.16 д (1H, ³J 8.0 Гц), 8.26 д. д. д (1H, Py, H⁶, ³J 5.0, ⁴J 2.0 и 1.5 Гц), 9.75 с (1H, NH). Спектр ЯМР ¹³C (125 МГц, ДМСО-*d*₆), δ_{C} , м. д.: 21.5 т (C⁹), 27.4 т (C⁸), 37.2 т (C¹⁰), 39.3 д (C¹²), 107.5, 116.7, 117.6 д, 121.5 д, 123.0 д, 123.4 д, 123.9 д, 127.0 д, 128.3 д, 128.8 д, 130.7, 132.0, 134.7, 136.6 д, 149.0 д, 153.7, 165.6, 193.9 (C=O). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 326 (100) [M + H]⁺. Найдено, %: C 81.18; H 5.67; N 8.21. C₂₂H₁₈N₂O. Вычислено, %: C 80.96; H 5.56; N 8.58. *M* 326.40.

12-Пиридин-3-ил-8,9,11,12-тетрагидробензо[*a*]акридин-11(7H)-он (5). Выход 1.24 г (76%),

желтые кристаллы, т. пл. $>320^{\circ}\text{C}$. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3249, 3180 (NH), 3085, 3060, 3055, 3040, 3010 (C-H_{Ar}), 2990, 2955, 2930, 2912, 2987, 2875, 2850 (C-H_{Alk}), 1617 (C=O), 1595, 1581, 1519 (C-C_{Ar}). УФ спектр, λ_{max} , нм (ϵ): 216 (36000), 232 (51000), 279 (20000), 290 (23000), 338 (8000), 368 (10000). Спектр ЯМР ^1H (500 МГц, ДМСО- d_6), δ , м. д.: 1.74–1.80 м (1H), 1.92 д. т (1H, 2J 13.0, 3J 5.0 Гц), 2.23–2.29 м (2H), 2.59–2.65 м (2H), 5.87 с (1H, H^{12}), 7.14 д. д (1H, P_y , H^5 , 3J 7.5 и 5.0 Гц), 7.30 т (1H, 3J 8.0 Гц), 7.34 д (1H, J 9.0 Гц), 7.42 т (1H, 3J 8.0 Гц), 7.52 д. т (1H, P_y , H^4 , 3J 7.5, 4J 2.0 Гц), 7.80 д (2H, 3J 8.5 Гц), 7.93 д (1H, 3J 8.0 Гц), 8.20 д. д (1H, P_y , H^6 , 3J 5.0, 4J 2.0 Гц), 8.52 д (1H, P_y , H^2 , 4J 2.0 Гц), 9.88 с (1H, NH). Спектр ЯМР ^{13}C (125 МГц, ДМСО- d_6), δ_{C} , м. д.: 20.9 т (C^9), 26.7 т (C^8), 33.6 д (C^{12}), 36.5 т (C^{10}), 107.6, 115.2, 116.9 д, 122.2 д, 123.4 д, 123.7 д, 126.9 д, 128.3 д, 128.5 д, 130.3, 130.9, 134.4, 134.8 д, 142.5, 146.7 д, 148.7 д, 152.9, 193.5 (C=O). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 326 (100) [$M + \text{H}$] $^+$. Найдено, %: С 81.27; Н 5.64; N 8.34. $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}$. Вычислено, %: С 80.96; Н 5.56; N 8.58. M 326.40.

12-Пиридин-4-ил-8,9,11,12-тетрагидробензо[а]акридин-11(7H)-он (6). Выход 1.26 г (77%), желтые кристаллы, т. пл. $>320^{\circ}\text{C}$. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3254, 3185 (NH), 3087, 3070, 3055, 3017 (C-H_{Ar}), 2987, 2960, 2949, 2935, 2916, 2889, 2860, 2820 (C-H_{Alk}), 1618 (C=O), 1600, 1583, 1519 (C-C_{Ar}). УФ спектр, λ_{max} , нм (ϵ): 214 (30000), 232 (46000), 280 (18000), 290 (19000), 339 (6000), 370 (7000). Спектр ЯМР ^1H (500 МГц, ДМСО- d_6), δ , м. д.: 1.82–1.88 м (2H), 2.52 м (2H), 2.62 м (2H), 5.86 с (H^{12}), 7.19 д (2H, P_y , $\text{H}^{3,5}$, 3J 5.0 Гц), 7.32 т (1H, 3J 8.0 Гц), 7.35 д (1H, 3J 9.0 Гц), 7.42 т (1H, 3J 8.0 Гц), 7.82 д (2H, 3J 8.5 Гц), 7.87 д (1H, 3J 8.0 Гц), 8.23 д (2H, P_y , $\text{H}^{2,6}$, 3J 5.0 Гц), 9.92 с (1H, NH). Спектр ЯМР ^{13}C (125 МГц, ДМСО- d_6), δ_{C} , м. д.: 20.9 т (C^9), 26.9 т (C^8), 35.5 д (C^{12}), 36.7 т (C^{10}), 107.2, 114.8, 117.1 д, 122.3 д, 123.0 д (2C, P_y , $\text{C}^{3,5}$), 123.9 д, 127.1 д, 128.6 д (2C), 130.5, 131.2, 134.6, 149.4 д (2C, P_y , $\text{C}^{2,6}$), 153.3, 155.2, 193.6 (C=O). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 326 (100) [$M + \text{H}$] $^+$. Найдено, %: С 81.20; Н 5.62; N 8.32. $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}$. Вычислено, %: С 80.96; Н 5.56; N 8.58. M 326.40.

9,9-Диметил-12-пиридин-2-ил-8,9,11,12-тетрагидробензо[а]акридин-11(7H)-он (7). Выход 1.26 г (71%), желтые кристаллы, т. пл. $302\text{--}303^{\circ}\text{C}$.

ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3238, 3190, 3169 (NH), 3090, 3070, 3064, 3003 (C-H_{Ar}), 2960, 2950, 2930, 2905, 2869 (C-H_{Alk}), 1634 (C=O), 1579, 1518, 1500 (C-C_{Ar}). УФ спектр, λ_{max} , нм (ϵ): 216 (30000), 233 (49000), 281 (19000), 292 (22000), 341 (7000), 374 (9000). Спектр ЯМР ^1H (500 МГц, ДМСО- d_6), δ , м. д.: 0.89 с (3H, 9- CH_3), 1.03 с (3H, 9- CH_3), 2.02 д (1H, 2J 16.0 Гц), 2.24 д (1H, 2J 16.0 Гц), 2.43 д (1H, 2J 16.5 Гц), 2.57 д (1H, 2J 16.5 Гц), 5.97 с (1H, H^{12}), 6.98 д. д (1H, P_y , H^5 , 3J 6.5 и 4.5 Гц), 7.25–7.31 м (2H), 7.42 т (1H, 3J 7.5 Гц), 7.49 д (1H, 3J 8.0 Гц), 7.58 т (1H, 3J 7.5 Гц), 7.73 д (1H, 3J 9.0 Гц), 7.76 д (1H, 3J 8.0 Гц), 8.21 д (1H, 3J 8.5 Гц), 8.28 д (1H, P_y , H^6 , 3J 4.5 Гц), 9.71 с (1H, NH). Спектр ЯМР ^{13}C (125 МГц, ДМСО- d_6), δ_{C} , м. д.: 26.7 к (9- CH_3), 29.5 к (9- CH_3), 32.4 (C^9), 39.2 д (C^{12}), 40.5 т (C^8), 50.6 т (C^{10}), 106.1, 116.2, 117.5 д, 121.2 д, 122.7 д, 123.2 д, 123.7 д, 126.8 д, 128.1 д, 128.5 д, 130.5, 131.8, 134.5, 136.2 д, 148.7 д, 151.7, 165.1, 193.2 (C=O). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 354 (100) [$M + \text{H}$] $^+$. Найдено, %: С 81.59; Н 6.37; N 7.53. $\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}$. Вычислено, %: С 81.33; Н 6.26; N 7.90. M 354.45.

9,9-Диметил-12-пиридин-3-ил-8,9,11,12-тетрагидробензо[а]акридин-11(7H)-он (8). Выход 1.40 г (79%), желтые кристаллы, т. пл. $285\text{--}286^{\circ}\text{C}$. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3254, 3163 (NH), 3090, 3053, 3010 (C-H_{Ar}), 2959, 2924, 2902, 2865, 2835, 2812 (C-H_{Alk}), 1621 (C=O), 1610, 1599, 1583, 1527, 1506 (C-C_{Ar}). УФ спектр, λ_{max} , нм (ϵ): 216 (31000), 233 (48000), 280 (17000), 291 (19000), 339 (7000), 370 (9000). Спектр ЯМР ^1H (500 МГц, ДМСО- d_6), δ , м. д.: 0.83 с (3H, 9- CH_3), 1.03 с (3H, 9- CH_3), 2.03 д (1H, 2J 16.0 Гц), 2.24 д (1H, 2J 16.0 Гц), 2.42 д (1H, 2J 16.5 Гц), 2.57 д (1H, 2J 16.5 Гц), 5.82 с (1H, H^{12}), 7.15 д. д (1H, P_y , H^5 , 3J 8.0 и 5.0 Гц), 7.32 т (1H, 3J 8.0 Гц), 7.33 д (1H, 3J 9.0 Гц), 7.43 т (1H, 3J 8.0 Гц), 7.54 д. т (1H, P_y , H^4 , 3J 8.0, 4J 2.0 Гц), 7.81 д (2H, 3J 8.5 Гц), 7.94 д (1H, 3J 8.0 Гц), 8.20 д. д (1H, P_y , H^6 , 3J 5.0, 4J 2.0 Гц), 8.53 д (1H, P_y , H^2 , 4J 2.0 Гц), 9.82 с (1H, NH). Спектр ЯМР ^{13}C (125 МГц, ДМСО- d_6), δ_{C} , м. д.: 25.8 к (9- CH_3), 28.6 к (9- CH_3), 31.7 (C^9), 33.3 д (C^{12}), 40.5 т (C^8), 49.7 т (C^{10}), 105.9, 114.9, 116.5 д, 121.7 д, 122.9 д, 123.3 д, 126.5 д, 127.9 д, 128.0 д, 129.9, 130.5, 133.9, 134.3 д, 141.7, 146.3 д, 148.2 д, 150.6, 192.6 (C=O). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 354 (100) [$M + \text{H}$] $^+$. Найдено, %: С 81.52; Н 6.38; N 7.59. $\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}$. Вычислено, %: С 81.33; Н 6.26; N 7.90. M 354.45.

9,9-Диметил-12-пиридин-4-ил-8,9,11,12-тетрагидробензо[а]акридин-11(7H)-он (9). Выход 1.06 г (60%), желтые кристаллы, т. пл. 295–296°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3259, 3187 (NH), 3090, 3080, 3055, 3024, 3015, 3090 (C–H_{Ar}), 2956, 2928, 2920, 2890, 2870 (C–H_{Alk}), 1640 (C=O), 1597, 1584, 1560, 1521 (C–C_{Ar}). УФ спектр, λ_{max} , нм (ϵ): 214 (34000), 233 (51000), 281 (19000), 291 (20000), 341 (7000), 372 (9000). Спектр ЯМР ¹H (500 МГц, ДМСО-*d*₆), δ , м. д.: 0.83 с (3H, 9-CH₃), 1.01 с (3H, 9-CH₃), 2.04 д (1H, ²J 16.0 Гц), 2.24 д (1H, ²J 16.0 Гц), 2.40 д (1H, ²J 16.5 Гц), 2.55 д (1H, ²J 16.5 Гц), 5.84 с (1H, H¹²), 7.20 д (2H, Py, H^{3,5}, ³J 6.0 Гц), 7.31 т (1H, ³J 7.5 Гц), 7.35 д (1H, ³J 8.5 Гц), 7.43 т (1H, ³J 7.5 Гц), 7.80 д (1H, ³J 8.5 Гц), 7.82 д (1H, ³J 9.0 Гц), 7.89 д (1H, ³J 8.5 Гц), 8.32 д (2H, Py, H^{2,6}, ³J 6.0 Гц), 9.86 с (1H, NH). Спектр ЯМР ¹³C (125 МГц, ДМСО-*d*₆), δ_{C} , м. д.: 26.2 к (9-CH₃), 29.0 к (9-CH₃), 32.1 (C⁹), 35.5 д (C¹²), 40.0 т (C⁸), 50.1 т (C¹⁰), 105.7, 114.8, 117.0 д, 122.2 д, 122.8 д (2C, Py, C^{3,5}), 123.7 д, 127.0 д, 128.4 д (2C), 130.3, 131.1, 134.5, 149.3 д (2C, Py, C^{2,6}), 151.3, 154.6, 193.0 (C=O). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 354 (100) [M + H]⁺. Найдено, %: C 81.55; H 6.34; N 7.53. C₂₄H₂₂N₂O. Вычислено, %: C 81.33; H 6.26; N 7.90. M 354.45.

Общая методика синтеза четвертичных иодалкильных солей пиридинсодержащих бензакридинов 10–27. Смесь 2 ммоль пиридинсодержащего бензакридина, 5 ммоль иодалкана и 50 мл свежеперегнанного ацетона кипятили при перемешивании 48 ч. Растворитель удаляли, остаток сушили в вакууме при 50°C.

1-Метил-3-(10-оксо-8,9,10,11-тетрагидро-7H-бензо[*f*]циклопента[*b*]хинолин-11-ил)пиридиния иодид (10). Выход 1.93 г (85%), оранжевые кристаллы, т. пл. 292–293°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3212, 3167 (NH), 3112, 3086, 3041, 3024 (C–H_{Ar}), 2985, 293, 2918, 2863 (C–H_{Alk}), 1670 (C=O), 1629, 1610, 1599, 1582, 1523, 1508 (C–C_{Ar}). УФ спектр, λ_{max} , нм (ϵ): 227 (61000), 276 (28000), 286 (23000), 330 (8000), 354 (8000). Спектр ЯМР ¹H (500 МГц, ДМСО-*d*₆), δ , м. д.: 2.25 д. д. д (1H, ²J 17.5, ³J 6.0 и 4.0 Гц), 2.36 д. д. д (1H, ²J 17.5, ³J 6.0 и 4.0 Гц), 2.70–2.76 м (2H), 4.29 с (3H, N-Me), 5.97 с (1H, H¹¹), 7.35–2.42 м (3H), 7.73 д (1H, ³J 8.5 Гц), 7.88 д (1H, ³J 8.0 Гц), 7.90–7.97 м (2H), 8.28 д (1H, ³J 8.5 Гц), 8.71 д (1H, ³J 6.0 Гц, 6-Py), 8.96 с (1H, 2-Py), 10.64 с (NH). Спектр ЯМР ¹³C (125 МГц,

ДМСО-*d*₆), δ_{C} , м. д.: 24.1 т (C⁸), 33.3 т (C⁹), 35.3 д (C¹¹), 48.1 к (N-Me), 110.1, 112.1, 117.8 д, 122.8 д, 124.2 д, 127.3 д, 127.5 д, 128.7 д, 129.9 д, 130.8, 131.1, 135.8, 143.3 д, 143.4 д, 143.6 д, 145.3, 165.6, 200.1 (C=O). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 327 (100) [M – I]⁺. Найдено, %: C 58.46; H 4.28; I 27.65; N 5.81. C₂₂H₁₉IN₂O. Вычислено, %: C 58.16; H 4.22; I 27.93; N 6.17. M 454.05.

1-Метил-4-(10-оксо-8,9,10,11-тетрагидро-7H-бензо[*f*]циклопента[*b*]хинолин-11-ил)пиридиния иодид (11). Выход 1.93 г (85%), оранжевые кристаллы, т. пл. 241–242°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3205, 3160 (NH), 3110, 3083, 3039, 3019 (C–H_{Ar}), 2955, 2920, 2910, 2890, 2855, 2845, 2830 (C–H_{Alk}), 1703, 1680 (C=O), 1640, 1615, 1600, 1585, 1523, 1506 (C–C_{Ar}). УФ спектр, λ_{max} , нм (ϵ): 225 (59000), 278 (19000), 318 (7000), 353 (5000). Спектр ЯМР ¹H (500 МГц, ДМСО-*d*₆), δ , м. д.: 2.24 д. д. д (1H, ²J 17.5, ³J 6.5 и 3.5 Гц), 2.37 д. д. д (1H, ²J 17.5, ³J 6.5 и 3.5 Гц), 2.71–2.76 м (2H), 4.18 с (3H, N-Me), 6.03 с (H¹¹), 7.36 т (1H, ³J 7.0 Гц), 7.36–7.42 м (2H), 7.70 д (1H, ³J 8.5), 7.84–7.90 м (3H), 7.96 д (1H, ³J 8.5 Гц), 8.74 д (2H, 3,5-Py, ³J 7.0 Гц), 10.66 с (NH). Спектр ЯМР ¹³C (125 МГц, ДМСО-*d*₆), δ_{C} , м. д.: 23.9 т (C⁸), 33.1 т (C⁹), 37.3 д (C¹¹), 47.0 к (N-Me), 109.2, 111.9, 117.5 д, 122.5 д, 124.0 д, 125.7 д (2C, 3,5-Py), 127.2 д, 128.4 д, 129.7 д, 130.5, 131.0, 135.3, 145.1 д (2C, 2,6-Py), 161.7, 165.7, 199.5 с (C=O). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 327 (100) [M – I]⁺. Найдено, %: C 58.51; H 4.30; I 27.62; N 5.85. C₂₂H₁₉IN₂O. Вычислено, %: C 58.16; H 4.22; I 27.93; N 6.17. M 454.05.

1-Метил-3-(11-оксо-7,8,9,10,11,12-гексагидробензо[а]акридин-12-ил)пиридиния иодид (12). Выход 2.06 г (88%), оранжевые кристаллы, т. пл. 300–301°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3222, 3160 (NH), 3120, 3077, 3052, 3030, 3020 (C–H_{Ar}), 2972, 2942, 2931, 2900, 2855 (C–H_{Alk}), 1634 (C=O), 1620, 1608, 1579, 1519 (C–C_{Ar}). УФ спектр, λ_{max} , нм (ϵ): 223 (55000), 231 (73000), 280 (25000), 290 (23000), 340 (7000), 364 (8000). Спектр ЯМР ¹H (500 МГц, ДМСО-*d*₆), δ , м. д.: 1.82 м (1H), 1.94 д. т (1H, ²J 13.0, ³J 5.0 Гц), 2.22 д. т (1H, ²J 16.5, ³J 5.0 Гц), 2.32 д. д. д (1H, ²J 16.5, ³J 10.0 и 5.0 Гц), 2.63–2.69 м (2H), 4.32 с (3H, NCH₃), 6.04 с (C¹²), 7.36 т (1H, ³J 7.5 Гц), 7.39 д (1H, ³J 8.5 Гц), 7.45 т (1H, ³J 7.5 Гц), 7.85 д (1H, ³J 7.5 Гц), 7.87–2.93 м (2H), 7.95 д (1H, ³J 8.5 Гц), 8.27 д (1H, ³J 8 Гц), 8.67 д (1H, ³J 6.5 Гц, 6-Py), 9.08 с (1H, 2-Py), 10.10 с (1H, NH). Спектр

ЯМР ^{13}C (125 МГц, ДМСО- d_6), δ_{C} , м. д.: 20.7 т (C^9), 26.7 т (C^8), 34.4 д (C^{12}), 36.3 т (C^{10}), 48.0 к (NCH_3), 105.9, 112.9, 117.2 д, 122.0 д, 124.0 д, 127.4 д (2С), 128.6 д, 129.3 д, 130.4, 130.6, 134.5, 143.1 д, 143.2 д, 143.3 д, 146.5, 153.9, 193.6 с ($\text{C}=\text{O}$). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 341 (100) [$M - I$] $^+$. Найдено, %: С 59.27; Н 4.59; I 26.81; N 5.54. $\text{C}_{23}\text{H}_{21}\text{IN}_2\text{O}$. Вычислено, %: С 58.99; Н 4.52; I 27.10; N 5.98. M 468.34.

1-Метил-4-(11-оксо-7,8,9,10,11,12-гексагидробензо[а]акридин-12-ил)пиридиния иодид (13). Выход 2.10 г (90%), оранжевые кристаллы, т. пл. 217–218°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3268, 3188 (NH), 3120, 3088, 3065, 3020, 3002 ($\text{C}-\text{H}_{\text{Ar}}$), 2977, 2944, 2935, 2913, 2885, 2860, 2820 ($\text{C}-\text{H}_{\text{Alk}}$), 1701 ($\text{C}=\text{O}$), 1638, 1613, 1597, 1582, 1515 ($\text{C}-\text{C}_{\text{Ar}}$). УФ спектр, λ_{max} , нм (ϵ): 228 (67000), 280 (20000), 326 (8000), 353 (6000). Спектр ЯМР ^1H (500 МГц, ДМСО- d_6), δ , м. д.: 1.73–1.79 м (1H), 1.95 д. т (1H, 2J 13.0 Гц, 3J 5.0 Гц), 2.22 д. т (1H, 2J 16.0 Гц, 3J 4.5 Гц), 2.33 д. д. д (1H, 2J 16.0, 3J 6.0 и 4.5 Гц), 2.63–2.69 м (2H), 4.15 с (3H, NCH_3), 6.10 с (1H, H^{12}), 7.36 т (1H, 3J 7.5 Гц), 7.40 д (1H, 3J 9.0 Гц), 7.44 т (1H, 3J 7.5 Гц), 7.76 д (1H, 3J 8.0 Гц), 7.88–7.94 м (4H), 8.70 д (2H, 3J 6.5 Гц, 2,6-Пу), 10.14 с (1H, NH). Спектр ЯМР ^{13}C (125 МГц, ДМСО- d_6), δ_{C} , м. д.: 20.7 т (C^9), 26.8 т (C^8), 36.4 т (C^{10}), 36.7 д (C^{12}), 47.1 к (NCH_3), 105.4, 112.8, 117.1 д, 122.1 д, 124.1 д, 126.0 д (2С, 3,5-Пу), 127.4 д, 128.6 д, 129.4 д, 130.4, 130.8, 134.3, 145.1 д (2С, 2,6-Пу), 154.2, 163.2, 193.4 ($\text{C}=\text{O}$). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 341 (100) [$M - I$] $^+$. Найдено, %: С 59.21; Н 4.63; I 26.84; N 5.63. $\text{C}_{23}\text{H}_{21}\text{IN}_2\text{O}$. Вычислено, %: С 58.99; Н 4.52; I 27.10; N 5.98. M 468.34.

3-(9,9-Диметил-11-оксо-7,8,9,10,11,12-гексагидробензо[а]акридин-12-ил)-1-метилпиридиния иодид (14). Выход 1.78 г (72%), оранжевые кристаллы, т. пл. 168–170°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3228, 3171 (NH), 3070, 3017 ($\text{C}-\text{H}_{\text{Ar}}$), 2954, 2926, 2867 ($\text{C}-\text{H}_{\text{Alk}}$), 1706 ($\text{C}=\text{O}$), 1629, 1609, 1582, 1521 ($\text{C}-\text{C}_{\text{Ar}}$). УФ спектр, λ_{max} , нм (ϵ): 215 (43000), 232 (56000), 281 (20000), 292 (19000), 370 (7000). Спектр ЯМР ^1H (500 МГц, ДМСО- d_6), δ , м. д.: 0.85 с (3H, 9- CH_3), 1.05 с (3H, 9- CH_3), 2.04 д (1H, H^8 , 2J 16.0 Гц), 2.27 д (1H, H^8 , 2J 16.0 Гц), 2.48 д (1H, H^{10} , 2J 16.5 Гц), 2.60 д (1H, H^{10} , 2J 16.5 Гц), 4.33 с (3H, NCH_3), 6.02 с (1H, H^{12}), 7.36 т (1H, 3J 7.5 Гц), 7.38 д (1H, 3J 8.5 Гц), 7.45 т (1H, 3J 7.5 Гц), 7.85 д (1H, 3J

8.0 Гц), 7.87–7.93 м (2H), 7.96 д (1H, 3J 8.5 Гц), 8.26 д (1H, 3J 8.0 Гц), 8.67 д (1H, 4-Пу, 3J 5.5 Гц), 9.19 с (1H, 2-Пу), 10.06 с (1H, NH). Спектр ЯМР ^{13}C (125 МГц, ДМСО- d_6), δ_{C} , м. д.: 27.0 к (3H, 9- CH_3), 29.1 к (3H, 9- CH_3), 32.6 с (C^9), 34.8 д (C^{12}), 40.3 т (C^8), 48.2 к (NCH_3), 50.1 т (C^{10}), 105.0, 113.3, 117.5 д, 122.3 д, 124.4 д, 127.7 д, 127.8 д, 129.0 д, 129.7 д, 130.8, 131.0, 134.9, 143.4 д, 143.6 д, 143.8 д, 146.6, 152.4, 193.4 ($\text{C}=\text{O}$). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 369 (100) [$M - I$] $^+$. Найдено, %: С 60.87; Н 5.25; I 25.14; N 5.21. $\text{C}_{25}\text{H}_{25}\text{IN}_2\text{O}$. Вычислено, %: С 60.49; Н 5.08; I 25.57; N 5.64. M 496.39.

4-(9,9-Диметил-11-оксо-7,8,9,10,11,12-гексагидробензо[а]акридин-12-ил)-1-метилпиридиния иодид (15). Выход 1.74 г (70%), оранжевые кристаллы, т. пл. 208–210°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3230, 3168 (NH), 3120, 3066, 3007 ($\text{C}-\text{H}_{\text{Ar}}$), 2954, 2926, 2866 ($\text{C}-\text{H}_{\text{Alk}}$), 1706 ($\text{C}=\text{O}$), 1637, 1630, 1610, 1583, 1520 ($\text{C}-\text{C}_{\text{Ar}}$). УФ спектр, λ_{max} , нм (ϵ): 230 (55000), 280 (16000), 302 (11000), 327 (7000). Спектр ЯМР ^1H (500 МГц, ДМСО- d_6), δ , м. д.: 0.84 с (3H, 9- CH_3), 1.05 с (3H, 9- CH_3), 2.03 д (1H, H^8 , 2J 16.0 Гц), 2.30 д (1H, H^8 , 2J 16.0 Гц), 2.44 д (1H, H^{10} , 2J 16.5 Гц), 2.63 д (1H, H^{10} , 2J 16.5 Гц), 4.15 с (3H, NCH_3), 6.08 с (1H, H^{12}), 7.36 т (1H, 3J 7.5 Гц), 7.39 д (1H, 3J 8.5 Гц), 7.45 т (1H, 3J 7.5 Гц), 7.86 д (1H, 3J 7.5 Гц), 7.90 д (1H, 3J 8.5 Гц), 7.91–7.97 м (3H), 8.70 д (2H, 2,6-Пу, 3J 6.5 Гц), 10.09 с (1H, NH). Спектр ЯМР ^{13}C (125 МГц, ДМСО- d_6), δ_{C} , м. д.: 26.2 к (3H, 9- CH_3), 28.8 к (3H, 9- CH_3), 30.5 с (C^9), 32.0 д (C^{12}), 36.7 т (C^8), 46.9 к (NCH_3), 49.7 т (C^{10}), 104.0, 112.8, 117.0 д, 121.9 д, 124.0 д, 125.8 д (2С, 3,5-Пу), 127.2 д, 128.4 д, 129.2 д, 130.3, 130.7, 134.2, 145.0 д (2С, 2,6-Пу), 152.1, 162.8, 192.8 ($\text{C}=\text{O}$). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 369 (100) [$M - I$] $^+$. Найдено, %: С 60.82; Н 5.29; I 25.22; N 5.30. $\text{C}_{25}\text{H}_{25}\text{IN}_2\text{O}$. Вычислено, %: С 60.49; Н 5.08; I 25.57; N 5.64. M 496.39.

1-Этил-3-(10-оксо-8,9,10,11-тетрагидро-7H-бензо[*f*]циклопента[*b*]хинолин-11-ил)пиридиния иодид (16). Выход 1.48 г (63%), оранжевые кристаллы, т. пл. 302°C (разл.). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3224, 3190, 3177 (NH), 3135, 3100, 3086, 3050, 3039, 3013 ($\text{C}-\text{H}_{\text{Ar}}$), 2981, 2934, 2854, 2820 ($\text{C}-\text{H}_{\text{Alk}}$), 1674 ($\text{C}=\text{O}$), 1634, 1612, 1600, 1584, 1521, 1503 ($\text{C}-\text{C}_{\text{Ar}}$). УФ спектр, λ_{max} , нм (ϵ): 227 (65000), 276 (24000), 286 (21000), 331 (7000), 356 (7000). Спектр ЯМР ^1H (500 МГц, ДМСО- d_6), δ , м. д.: 1.50 т (3H, $\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_3$, 3J 7.0 Гц), 2.26 д. т (1H, 2J

17.5, 3J 5.0 Гц), 2.37 д. т (1H, 2J 17.5, 3J 5.0 Гц), 2.71–2.77 м (2H), 4.63 т (2H, N-CH₂CH₃, 3J 7.0 Гц), 6.00 с (1H, H¹¹), 7.35–7.42 м (3H), 7.73 д (1H, 3J 8.5 Гц), 7.87–7.93 м (2H), 7.96 д (1H, 3J 8.5 Гц), 8.09 д (1H, 3J 8.0 Гц), 8.86 д (1H, 6-Пу, 3J 6.0 Гц), 9.29 с (1H, 2-Пу), 10.64 с (NH). Спектр ЯМР ¹³C (125 МГц, ДМСО-*d*₆), δ_C, м. д.: 16.3 к (N-CH₂CH₃), 24.0 т (C⁸), 33.2 т (C⁹), 35.2 д (C¹¹), 56.3 т (N-CH₂CH₃), 109.9, 111.9, 117.7 д, 122.7 д, 124.1 д, 127.3 д, 127.9 д, 128.7 д, 129.9 д, 130.7, 130.9, 135.7, 142.3 д, 143.4 д, 143.6 д, 145.2, 165.6, 200.1 (C=O). Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 341 (100) [*M* – I]⁺. Найдено, %: С 59.33; Н 4.60; I 26.74; N 5.63. С₂₃Н₂₁IN₂O. Вычислено, %: С 58.99; Н 4.52; I 27.10; N 5.98. *M* 468.34.

1-Этил-4-(10-оксо-8,9,10,11-тетрагидро-7H-бензо[*f*]циклопента[*b*]хинолин-11-ил)пиридиния иодид (17). Выход 1.76 г (75%), оранжевые кристаллы, т. пл. 196–198°C. ИК спектр, ν, см⁻¹: 3203, 3157 (NH), 3117, 3076, 3060, 3045, 3016, 3005 (C–H_{АГ}), 2958, 2924, 2870, 2845, 2820 (C–H_{Алк}), 1710 (C=O), 1674, 1636, 1611, 1597, 1583, 1523, 1506 (C–C_{АГ}). УФ спектр, λ_{max}, нм (ε): 225 (65000), 278 (20000), 318 (8000), 351 (5000). Спектр ЯМР ¹H (500 МГц, ДМСО-*d*₆), δ, м. д.: 1.45 т (3H, 3J 7 Гц, N-CH₂CH₃), 2.26 д. д. д (1H, 2J 17.5, 3J 6.5 и 3.5 Гц), 2.38 д. д. д (1H, 2J 17.5, 3J 6.5 и 3.5 Гц), 2.74 м (2H), 4.46 к (2H, N-CH₂CH₃, 3J 7.0 Гц), 6.07 с (1H, H¹¹), 7.36–7.42 м (3H), 7.73 д (1H, 3J 8.0), 7.86–7.92 м (3H), 7.97 д (1H, 3J 9.0 Гц), 8.86 д (2H, 3,5-Пу, 3J 7.0 Гц), 10.67 с (NH). Спектр ЯМР ¹³C (125 МГц, ДМСО-*d*₆), δ_C, м. д.: 15.5 к (N-CH₂CH₃), 23.7 т (C⁸), 32.9 т (C⁹), 37.1 д (C¹¹), 55.2 т (N-CH₂CH₃), 109.1, 111.7, 117.4 д, 122.4 д, 123.9 д, 125.8 д (2С, 3,5-Пу), 127.0 д, 128.3 д, 129.6 д, 130.3, 130.8, 135.2, 143.9 д (2С, 2,6-Пу), 161.9, 165.7, 199.4 (C=O). Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 341 (100) [*M* – I]⁺. Найдено, %: С 59.37; Н 4.62; I 26.70; N 5.69. С₂₃Н₂₁IN₂O. Вычислено, %: С 58.99; Н 4.52; I 27.10; N 5.98. *M* 468.34.

1-Этил-3-(11-оксо-7,8,9,10,11,12-гексагидробензо[*a*]акридин-12-ил)пиридиния иодид (18). Выход 1.64 г (68%), оранжевые кристаллы, т. пл. 276–277°C. ИК спектр, ν, см⁻¹: 3215, 3147 (NH), 3115, 3073, 3055, 3019 (C–H_{АГ}), 2969, 2927, 2884, 2863 (C–H_{Алк}), 1622 (C=O), 1611, 1579, 1520 (C–C_{АГ}). УФ спектр, λ_{max}, нм (ε): 220 (45000), 231 (62000), 280 (21000), 291 (20000), 340 (6000), 369

(7000). Спектр ЯМР ¹H (500 МГц, ДМСО-*d*₆), δ, м. д.: 1.50 т (3H, N-CH₂CH₃, 3J 7 Гц), 1.80–1.86 м (1H), 1.95 д. т (1H, 2J 13.0, 3J 5.0 Гц), 2.22 д. т (1H, 2J 16.5, 3J 5.0 Гц), 2.32 д. д. д (1H, 2J 16.5, 3J 10.0 и 5.0 Гц), 2.64–2.80 м (2H), 4.63 к (2H, N-CH₂CH₃, 3J 7.0 Гц), 6.06 с (1H, H¹²), 7.36 т (1H, 3J 7.5 Гц), 7.39 д (1H, 3J 8.5 Гц), 7.45 т (1H, 3J 7.5 Гц), 7.85 д (1H, 3J 7.5 Гц), 7.90 м (2H), 8.00 д (1H, 3J 8.5 Гц), 8.20 д (1H, 3J 8.5 Гц), 8.82 д (1H, 6-Пу, 3J 6.5 Гц), 9.36 с (1H, 2-Пу), 10.10 (1H, NH). Спектр ЯМР ¹³C (125 МГц, ДМСО-*d*₆), δ_C, м. д.: 16.8 к (NCH₂CH₃), 21.3 т (C⁹), 27.2 т (C⁸), 35.0 д (C¹²), 36.8 т (C¹⁰), 56.7 т (NCH₂CH₃), 106.4, 113.5, 117.6 д, 122.5 д, 124.5 д, 127.9 д, 128.5 д, 129.1 д, 129.8 д, 130.9, 131.1, 134.9, 142.6 д, 142.7 д, 144.3д, 147.4, 154.4, 194.1 (C=O). Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 355 (100) [*M* – I]⁺. Найдено, %: С 59.99; Н 4.93; I 26.01; N 5.53. С₂₄Н₂₃IN₂O. Вычислено, %: С 59.76; Н 4.81; I 26.31; N 5.81. *M* 482.37.

1-Этил-4-(11-оксо-7,8,9,10,11,12-гексагидробензо[*a*]акридин-12-ил)пиридиния иодид (19). Выход 1.66 г (69%), оранжевые кристаллы, т. пл. 204–205°C. ИК спектр, ν, см⁻¹: 3264, 3185 (NH), 3115, 3084, 3064, 3040 (C–H_{АГ}), 2999, 2960, 2946, 2931, 2885, 2862, 2820 (C–H_{Алк}), 1704 (C=O), 1637, 1604, 1596, 1581, 1516 (C–C_{АГ}). УФ спектр, λ_{max}, нм (ε): 228 (53000), 280 (15000), 326 (7000), 356 (4000). Спектр ЯМР ¹H (500 МГц, ДМСО-*d*₆), δ, м. д.: 1.42 т (3H, 3J 7 Гц, NCH₂CH₃), 1.76–1.81 м (1H), 1.95 д. т (1H, 2J 13.0, 5.0 Гц), 2.23 д. т (1H, 2J 16.0, 3J 5.0 Гц), 2.34 д. д. д (1H, 2J 16.0, 3J 6.5 и 5.0 Гц), 2.64–2.80 м (2H), 4.45 к (2H, NCH₂CH₃, 3J 7.0 Гц), 6.12 с (1H, H¹²), 7.36 т (1H, 3J 7.5 Гц), 7.41 д (1H, 3J 9.0 Гц), 7.45 т (1H, 3J 7.5 Гц), 7.86 д (1H, 3J 8.0 Гц), 7.91 д (1H, 3J 9.0 Гц), 7.93 д (2H, 3,5-Пу, 3J 6.5 Гц), 8.84 д (2H, 6,2-Пу, 3J 6.5 Гц), 10.15 с (1H, NH). Спектр ЯМР ¹³C (125 МГц, ДМСО-*d*₆), δ_C, м. д.: 15.4 к (NCH₂CH₃), 20.3 т (C⁹), 26.4 т (C⁸), 36.1 т (C¹⁰), 36.3 д (C¹²), 55.1 т (NCH₂CH₃), 105.0, 112.4, 116.8 д, 121.7 д, 123.8 д, 125.9 д (2С, 3,5-Пу), 127.1 д, 128.3 д, 129.0 д, 130.1, 130.5, 134.0, 143.8 д (2С, 2,6-Пу), 153.9, 163.2, 193.2 с (C=O). Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 355 (100) [*M* – I]⁺. Найдено, %: С 60.07; Н 4.90; I 25.98; N 5.59. С₂₄Н₂₃IN₂O. Вычислено, %: С 59.76; Н 4.81; I 26.31; N 5.81. *M* 482.37.

3-(9,9-Диметил-11-оксо-7,8,9,10,11,12-гексагидробензо[*a*]акридин-12-ил)-1-этилпиридиния иодид (20). Выход 1.63 г (64%), оранжевые кри-

сталлы, т. пл. 165–167°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3229, 3170 (NH), 3071, 3010 (C–H_{Ar}), 2954, 2926, 2867 (C–H_{Alk}), 1707 (C=O), 1628, 1609, 1582, 1521 (C–C_{Ar}). УФ спектр, λ_{max} , нм (ϵ): 215 (43000), 232 (59000), 281 (20000), 292 (19000), 340 (6000), 370 (7000). Спектр ЯМР ¹H (500 МГц, ДМСО-*d*₆), δ , м. д.: 0.83 с (3H, 9-CH₃), 1.05 с (3H, 9-CH₃), 1.48 т (3H, ³J 7.0 Гц, NCH₂CH₃), 2.02 д (1H, H⁸, ²J 16.0 Гц), 2.27 д (1H, H⁸, ²J 16.0 Гц), 2.45 д (1H, H¹⁰, ²J 16.5 Гц), 2.61 д (1H, H¹⁰, ²J 16.5 Гц), 4.61 к (2H, NCH₂CH₃, ³J 7.0 Гц), 6.03 с (1H, H¹²), 7.33–7.39 м (2H), 7.45 т (1H, ³J 7.5 Гц), 7.85 д (1H, ³J 7.5 Гц), 7.87–7.93 м (2H), 7.99 д (1H, ³J 8.5 Гц), 8.22 д (1H, ³J 8.5 Гц), 8.79 д (1H, 6-Пу, ³J 6.0 Гц), 9.39 с (1H, 2-Пу), 10.05 с (1H, NH). Спектр ЯМР ¹³C (125 МГц, ДМСО-*d*₆), δ_{C} , м. д.: 16.8 к (NCH₂CH₃), 26.7 к (3H, 9-CH₃), 29.2 к (3H, 9-CH₃), 32.6 (C⁹), 34.9 д (C¹²), 40.2 т (C⁸), 50.1 т (C¹⁰), 56.6 т (NCH₂CH₃), 105.0, 113.4, 117.6 д, 122.3 д, 124.5 д, 127.7 д, 128.3 д, 129.0 д, 129.7 д, 130.8, 131.0, 134.8, 142.4 д, 142.6 д, 144.0 д, 147.0, 152.4, 193.5 (C=O). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 383 (100) [M – I]⁺. Найдено, %: С 61.43; Н 5.57; I 24.40; N 5.17. C₂₆H₂₇IN₂O. Вычислено, %: С 61.18; Н 5.33; I 24.86; N 5.49. *M* 510.42.

4-(9,9-Диметил-11-оксо-7,8,9,10,11,12-гексагидробензо[а]акридин-12-ил)-1-этилпиридиния иодид (21). Выход 1.79 г (70%), оранжевые кристаллы, т. пл. 197–198°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3226, 3167 (NH), 3119, 3064, 3009 (C–H_{Ar}), 2954, 2928, 2866 (C–H_{Alk}), 1706 (C=O), 1634, 1610, 1583, 1520 (C–C_{Ar}). УФ спектр, λ_{max} , нм (ϵ): 229 (62000), 281 (18000), 327 (8000), 356 (5000), 389 (3000). Спектр ЯМР ¹H (500 МГц, ДМСО-*d*₆), δ , м. д.: 0.84 с (3H, 9-CH₃), 1.04 с (3H, 9-CH₃), 1.41 т (3H, ³J 7.0 Гц, NCH₂CH₃), 2.05 д (1H, H⁸, ²J 16.0 Гц), 2.28 д (1H, H⁸, ²J 16.0 Гц), 2.46 д (1H, H¹⁰, ²J 16.5 Гц), 2.62 д (1H, H¹⁰, ²J 16.5 Гц), 4.40 т (2H, ³J 7.0 Гц, NCH₂CH₃), 6.10 (1H, H¹²), 7.36 т (1H, ³J 7.5 Гц), 7.41 д (1H, ³J 9.0 Гц), 7.45 т (1H, ³J 7.5 Гц), 7.86 д (1H, ³J 8.0 Гц), 7.91 д (1H, ³J 8.5 Гц), 7.93–7.98 м (3H), 8.85 д (2H, 2,6-Пу, ³J 6.5 Гц), 10.10 с (1H, NH). Спектр ЯМР ¹³C (125 МГц, ДМСО-*d*₆), δ_{C} , м. д.: 15.8 к (NCH₂CH₃), 26.5 к (3H, 9-CH₃), 28.8 к (3H, 9-CH₃), 32.1 (C⁹), 36.8 д (C¹²), 40.0 т (C⁸), 49.9 т (NCH₂CH₃), 55.4 т (NCH₂CH₃), 104.1, 112.8, 117.2 д, 122.1 д, 124.2 д, 126.2 д (2C, 3,5-Пу), 127.5 д, 128.6 д, 129.4 д, 130.4, 130.8, 134.4, 144.1 д (2C, 2,6-Пу), 152.4, 163.3, 193.0 (C=O). Масс-спектр, m/z

($I_{\text{отн}}$, %): 383 (100) [M – I]⁺. Найдено, %: С 61.49; Н 5.43; I 24.44; N 5.20. C₂₆H₂₇IN₂O. Вычислено, %: С 61.18; Н 5.33; I 24.86; N 5.49. *M* 510.42.

1-Бутил-3-(10-оксо-8,9,10,11-тетрагидро-7H-бензо[f]циклопента[b]хинолин-11-ил)пиридиния иодид (22). Выход 1.94 г (78%), оранжевые кристаллы, т. пл. 268–270°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3201, 3155 (NH), 3117, 3083, 3035, 3014 (C–H_{Ar}), 2952, 2921, 2869, 2855 (C–H_{Alk}), 1665 (C=O), 1632, 1610, 1599, 1582, 1524, 1506 (C–C_{Ar}). УФ спектр, λ_{max} , нм (ϵ): 226 (72000), 276 (27000), 290 (26000), 331 (8000), 352 (8000). Спектр ЯМР ¹H (500 МГц, ДМСО-*d*₆), δ , м. д.: 0.80 т [3H, N(CH₂)₃CH₃, ³J 7.5 Гц], 1.09 м [2H, N(CH₂)₂CH₂CH₃], 1.81 квинтет (2H, NCH₂CH₂CH₂CH₃, ³J 7.5 Гц), 2.25 д. т (1H, ²J 17.5, ³J 5.0 Гц), 2.36 д. т (1H, ²J 17.5, ³J 5.0 Гц), 2.71–2.77 м (2H), 4.58 т [2H, NCH₂(CH₂)₂CH₃, ³J 7.5 Гц], 5.99 с (1H, H¹¹), 7.34–2.80 м (3H), 7.71 д (1H, ³J 8.0 Гц), 7.87 д (1H, ³J 8.0 Гц), 7.91–7.98 м (2H), 8.19 д (1H, ³J 8.0 Гц), 8.85 д (1H, 6-Пу, ³J 6.0 Гц), 9.19 с (1H, 2-Пу), 10.63 с (NH). Спектр ЯМР ¹³C (125 МГц, ДМСО-*d*₆), δ_{C} , м. д.: 13.3 к [N(CH₂)₃CH₃], 18.5 т [N(CH₂)₂CH₂CH₃], 24.2 т (C⁸), 32.5 т (NCH₂CH₂CH₂CH₃), 33.4 т (C⁹), 35.4 д (C¹¹), 60.5 т [NCH₂(CH₂)₂CH₃], 110.0, 112.2, 117.9 д, 122.9 д, 124.2 д, 127.4 д, 128.1 д, 128.8 д, 130.0 д, 130.9, 131.1, 135.8, 142.6 д, 142.9 д, 144.0 д, 145.4, 165.7, 200.2 (C=O). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 369 (100) [M – I]⁺. Найдено, %: С 60.79; Н 5.13; I 25.00; N 5.22. C₂₅H₂₅IN₂O. Вычислено, %: С 60.49; Н 5.08; I 25.57; N 5.64. *M* 496.39.

1-Бутил-4-(10-оксо-8,9,10,11-тетрагидро-7H-бензо[f]циклопента[b]хинолин-11-ил)пиридиния иодид (23). Выход 1.86 г (75%), оранжевые кристаллы, т. пл. 278–279°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3200, 3180, 3133 (NH), 3112, 3065, 3054, 3041 (C–H_{Ar}), 2993, 2954, 2926, 2918, 2895, 2869, 2850, 2840 (C–H_{Alk}), 1680 (C=O), 1635, 1612, 1600, 1585, 1571, 1524, 1504 (C–C_{Ar}). УФ спектр, λ_{max} , нм (ϵ): 225 (65000), 279 (20000), 319 (7000), 353 (5000). Спектр ЯМР ¹H (500 МГц, ДМСО-*d*₆), δ , м. д.: 0.85 т [3H, N(CH₂)₃CH₃, ³J 7.5 Гц], 1.21 секстет [2H, N(CH₂)₂CH₂CH₃, ³J 7.5 Гц], 1.79 квинтет (2H, NCH₂CH₂CH₂CH₃, ³J 7.5 Гц), 2.25 д. т (1H, ²J 17.5, 2.0, ³J 5.0 Гц), 2.37 д. т (1H, ²J 17.5, ³J 5.0 Гц), 2.73–2.78 м (2H), 4.44 т [2H, NCH₂(CH₂)₂CH₃, ³J 7.5 Гц], 6.06 с (1H, H¹¹), 7.37 т (1H, ³J 7.0 Гц), 7.38–7.44 м (2H), 7.70 д (1H, ³J 8.5), 7.90 д (3H), 7.97 д (1H,

3J 8.5), 8.88 д (2H, 3J 7.0 Гц, 3,5-Пу), 10.67 с (1H, NH). Спектр ЯМР ^{13}C (125 МГц, ДМСО- d_6), δ_C , м. д.: 13.2 к [N(CH $_2$) $_3$ CH $_3$], 18.7 т [N(CH $_2$) $_2$ CH $_2$ CH $_3$], 24.0 т (C 8), 32.3 т (NCH $_2$ CH $_2$ CH $_2$ CH $_3$), 33.3 т (C 9), 37.5 д (C 11), 59.7 т [NCH $_2$ (CH $_2$) $_2$ CH $_3$], 109.3, 112.0, 117.7 д, 122.7 д, 124.2 д, 126.2 д (2С, 3,5-Пу), 127.3 д, 128.6 д, 129.9 д, 130.6, 131.2, 135.5, 144.5 д (2С, 2,6-Пу), 162.2, 166.0, 199.3 (С=О). Масс-спектр, m/z ($I_{отн}$, %): 369 (100) [M – I] $^+$. Найдено, %: С 60.84; Н 5.19; I 25.35; N 5.20. C $_{25}$ H $_{25}$ IN $_2$ O. Вычислено, %: С 60.49; Н 5.08; I 25.57; N 5.64. M 496.39.

1-Бутил-3-(11-оксо-7,8,9,10,11,12-гексагидробензо[а]акридин-12-ил)пиридиния иодид (24). Выход 2.04 г (80%), оранжевые кристаллы, т. пл. 257–258 °С. ИК спектр, ν , см $^{-1}$: 3223, 3174 (NH), 3115, 3085, 3070, 3045, 3018 (С–H $_{Ar}$), 2987, 2943, 2900, 2890, 2868, 2840 (С–H $_{Alk}$), 1709 (С=О), 1626, 1610, 1583, 1519 (С–C $_{Ar}$). УФ спектр, λ_{max} , нм (ϵ): 231 (57000), 281 (19000), 291 (19000), 340 (6000), 369 (8000). Спектр ЯМР 1H (500 МГц, ДМСО- d_6), δ , м. д.: 0.84 т [3H, N(CH $_2$) $_3$ CH $_3$, 3J 7.5 Гц], 1.10–1.16 м [2H, N(CH $_2$) $_2$ CH $_2$ CH $_3$], 1.80–1.87 м (3H), 1.95 д. т (1H, 2J 13.0, 3J 5 Гц), 2.22 д. т (1H, 2J 17.0, 3J 5.0 Гц), 2.33 д. д. д (1H, 2J 17.0, 3J 10.0 и 5.0 Гц), 2.64–2.70 м (2H), 4.61 т [2H, NCH $_2$ (CH $_2$) $_2$ CH $_3$, 3J 7.5 Гц], 6.06 с (1H, H 12), 7.36 т (1H, 3J 7.5 Гц), 7.39 д (1H, 3J 9.0 Гц), 7.43 т (1H, 3J 7.5 Гц), 7.84 д (1H, 3J 7.5 Гц), 7.90 д (1H, 3J 8.5 Гц), 7.92 д. д (1H, 5-Пу, 3J 6.0 и 8.5 Гц), 7.98 д (1H, 3J 8.5 Гц), 8.24 д (1H, 3J 8.5 Гц), 8.81 д (1H, 4-Пу, 3J 6.0 Гц), 9.31 с (1H, 2-Пу), 10.06 (1H, NH). Спектр ЯМР ^{13}C (125 МГц, ДМСО- d_6), δ_C , м. д.: 13.1 к [N(CH $_2$) $_3$ CH $_3$], 18.4 т [N(CH $_2$) $_2$ CH $_2$ CH $_3$], 20.8 т (C 9), 26.7 т (C 8), 32.5 т (NCH $_2$ CH $_2$ CH $_2$ CH $_3$), 34.6 д (C 12), 36.3 т (C 10), 60.3 т [NCH $_2$ (CH $_2$) $_2$ CH $_3$], 105.9, 113.0, 117.2 д, 122.0 д, 124.0 д, 127.3 д, 128.1 д, 128.6 д, 129.3 д, 130.4, 130.6, 134.4, 142.2 д, 142.6 д, 143.8 д, 146.8, 153.9, 193.6 (С=О). Масс-спектр, m/z ($I_{отн}$, %): 383 (100) [M – I] $^+$. Найдено, %: С 61.48; Н 5.40; I 24.38; N 5.27. C $_{26}$ H $_{27}$ IN $_2$ O. Вычислено, %: С 61.18; Н 5.33; I 24.86; N 5.49. M 510.42.

1-Бутил-4-(11-оксо-7,8,9,10,11,12-гексагидробензо[а]акридин-12-ил)пиридиния иодид (25). Выход 1.91 г (75%), оранжевые кристаллы, т. пл. 195–196 °С. ИК спектр, ν , см $^{-1}$: 3263, 3185, (NH), 3120, 3084, 3060, 3047, 3020, 3000 (С–H $_{Ar}$), 2951, 2932, 2885, 2865, 2820 (С–H $_{Alk}$), 1708 (С=О), 1638, 1613 (С–C $_{Ar}$). УФ спектр, λ_{max} , нм (ϵ): 228 (57000), 280 (17000), 326 (7000), 353 (5000).

Спектр ЯМР 1H (500 МГц, ДМСО- d_6), δ , м. д.: 0.82 т [3H, N(CH $_2$) $_3$ CH $_3$, 3J 7.5 Гц], 1.19 секстет [2H, N(CH $_2$) $_2$ CH $_2$ CH $_3$, 3J 7.5 Гц], 1.74–1.81 м (3H), 1.95 д. т (1H, 2J 13.0, 3J 5.0 Гц), 2.23 д. т (1H, 2J 16.5, 3J 5.0 Гц), 2.33 д. д. д (1H, 2J 16.5, 3J 6.0 и 4.5 Гц), 2.64–2.70 м (2H), 4.41 т [2H, NCH $_2$ (CH $_2$) $_2$ CH $_3$, 3J 7.5 Гц], 6.12 с (1H, H 12), 7.36 т (1H, 3J 7.5 Гц), 7.40 д (1H, 3J 9.0 Гц), 7.44 т (1H, 3J 7.5 Гц), 7.86 д (1H, 3J 7.5 Гц), 7.89–7.95 м (4H), 8.84 д (2H, 2,6-Пу, 3J 6.5 Гц), 10.15 (1H, NH). Спектр ЯМР ^{13}C (125 МГц, ДМСО- d_6), δ_C , м. д.: 13.2 к [N(CH $_2$) $_3$ CH $_3$], 18.7 т [N(CH $_2$) $_2$ CH $_2$ CH $_3$], 20.7 т (C 9), 26.8 т (C 8), 32.3 т (NCH $_2$ CH $_2$ CH $_2$ CH $_3$), 36.4 т (C 10), 36.7 д (C 12), 59.6 т [NCH $_2$ (CH $_2$) $_2$ CH $_3$], 105.3, 112.7, 117.1 д, 122.0 д, 124.1 д, 126.3 д (2С, 3,5-Пу), 127.4 д, 128.6 д, 129.4 д, 130.4, 130.8, 134.4, 144.3 д (2С, 2,6-Пу), 154.2, 163.6, 193.4 (С=О). Масс-спектр, m/z ($I_{отн}$, %): 383 (100) [M – I] $^+$. Найдено, %: С 61.57; Н 5.46; I 24.41; N 5.20. C $_{26}$ H $_{27}$ IN $_2$ O. Вычислено, %: С 61.18; Н 5.33; I 24.86; N 5.49. M 510.42.

3-(9,9-Диметил-11-оксо-7,8,9,10,11,12-гексагидробензо[а]акридин-12-ил)-1-бутилпиридиния иодид (26). Выход 2.29 г (85%), оранжевые кристаллы, т. пл. 112–113 °С. ИК спектр, ν , см $^{-1}$: 3222, 3164 (NH), 3120, 3064, 3011 (С–H $_{Ar}$), 2955, 2927, 2868 (С–H $_{Alk}$), 1626 (С=О), 1608, 1582, 1521 (С–C $_{Ar}$). УФ спектр, λ_{max} , нм (ϵ): 215 (46000), 232 (61000), 281 (21000), 292 (20000), 341 (6000), 369 (8000). Спектр ЯМР 1H (500 МГц, ДМСО- d_6), δ , м. д.: 0.81 с (3H, 9-CH $_3$), 0.83 т [3H, N(CH $_2$) $_3$ CH $_3$, 3J 7.5 Гц], 1.04 с (3H, 9-CH $_3$), 1.07–1.13 м [2H, N(CH $_2$) $_2$ CH $_2$ CH $_3$], 1.83 квинтет (2H, NCH $_2$ CH $_2$ CH $_2$ CH $_3$, 3J 7.5 Гц), 2.00 д (1H, H 8 , 2J 16.0 Гц), 2.28 д (1H, H 8 , 2J 16.0 Гц), 2.45 д (1H, H 10 , 2J 16.5 Гц), 2.61 д (1H, H 10 , 2J 16.5 Гц), 4.61 т [2H, NCH $_2$ (CH $_2$) $_2$ CH $_3$, 3J 7.5 Гц], 6.04 с (1H, H 12), 7.35 т (1H, 3J 7.5 Гц), 7.38 д (1H, 3J 9.0 Гц), 7.42 т (1H, 3J 7.5 Гц), 7.85 д (1H, 3J 7.5 Гц), 7.89 д (1H, 1H, 3J 8.5 Гц), 7.92 д. д (1H, 5-Пу, 3J 6.0 и 8.5 Гц), 7.96 д (1H, 3J 8.5 Гц), 8.24 д (1H, 3J 8.0 Гц), 8.81 д (1H, 4-Пу, 3J 6.0 Гц), 9.34 с (1H, 2-Пу), 10.06 с (1H, NH). Спектр ЯМР ^{13}C (125 МГц, ДМСО- d_6), δ_C , м. д.: 13.2 к [N(CH $_2$) $_3$ CH $_3$], 18.3 т [N(CH $_2$) $_2$ CH $_2$ CH $_3$], 26.2 к (9-CH $_3$), 28.9 к (9-CH $_3$), 32.2 (C 9), 32.5 т (NCH $_2$ CH $_2$ CH $_2$ CH $_3$), 34.6 д (C 12), 39.9 т (C 8), 49.8 т (C 10), 60.3 т [NCH $_2$ (CH $_2$) $_2$ CH $_3$], 104.6, 113.0, 117.2 д, 122.0 д, 124.1 д, 127.3 д, 128.0 д, 128.6 д, 129.4 д, 130.6, 130.8, 134.5, 142.3 д, 142.5 д, 143.7 д, 146.5, 152.0, 193.1 (С=О). Масс-спектр, m/z ($I_{отн}$, %): 411 (100) [M – I] $^+$. Найдено, %: С 62.75; Н 5.92; I 23.11;

N 5.02. C₂₈H₃₁IN₂O. Вычислено, %: C 62.46; H 5.80; I 23.57; N 5.20. M 538.47.

4-(9,9-Диметил-11-оксо-7,8,9,10,11,12-гексагидробензо[а]акридин-12-ил)-1-бутилпиридиния иодид (27). Выход 2.37 г (88%), оранжевые кристаллы, т. пл. 177–179°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3222, 3164 (NH), 3119, 3065, 3009 (C–H_{Ar}), 2955, 2929, 2868 (C–H_{Alk}), 1635 (C=O), 1610, 1583, 1520 (C–C_{Ar}). УФ спектр, λ_{\max} , нм (ϵ): 230 (50000), 281 (15000), 301 (9000), 328 (7000). Спектр ЯМР ¹H (500 МГц, ДМСО-d₆), δ , м. д.: 0.81 т [3H, N(CH₂)₃CH₃, ³J 7.5 Гц], 0.82 с (3H, 9-CH₃), 1.05 с (3H, 9-CH₃), 1.13–1.19 м [2H, N(CH₂)₂CH₂CH₃], 1.77 квинтет (2H, NCH₂CH₂CH₂CH₃, ³J 7.5 Гц), 2.04 д (1H, H⁸, ²J 16.0 Гц), 2.29 д (1H, H⁸, ²J 16.0 Гц), 2.46 д (1H, H¹⁰, ²J 16.5 Гц), 2.62 д (1H, H¹⁰, ²J 16.5 Гц), 4.42 т [2H, NCH₂(CH₂)₂CH₃, ²J 16.5 Гц], 6.10 с (1H, H¹²), 7.37 т (1H, ³J 7.5 Гц), 7.41 д (1H, ³J 8.5 Гц), 7.45 т (1H, ³J 7.5 Гц), 7.86 д (1H, ³J 7.5 Гц), 7.89–7.95 м (2H), 7.96 д (2H, 3,5-Пу, ³J 6.5 Гц), 8.86 д (2H, 2,6-Пу, ³J 6.5 Гц), 10.11 с (1H, NH). Спектр ЯМР ¹³C (125 МГц, ДМСО-d₆), δ , м. д.: 13.3 к [N(CH₂)₃CH₃], 18.8 т [N(CH₂)₂CH₂CH₃], 26.4 к (9-CH₃), 29.0 к (9-CH₃), 30.2 с (C⁹), 32.4 т (NCH₂CH₂CH₂CH₃), 37.0 д (C¹²), 40.1 т (C⁸), 50.0 т (C¹⁰), 59.8 т [NCH₂(CH₂)₂CH₃], 104.2, 112.9, 117.3 д, 122.2 д, 124.3 д, 126.4 д (2C, 3,5-Пу), 127.6 д, 128.7 д, 129.6 д, 130.6, 131.0, 134.6, 144.5 д (2C, 2,6-Пу), 152.5, 163.4, 193.1 (C=O). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 411 (100) [M–I]⁺. Найдено, %: C 62.83; H 5.90; I 23.17; N 4.89. C₂₈H₃₁IN₂O. Вычислено, %: C 62.46; H 5.80; I 23.57; N 5.20. M 538.47.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Акишина Екатерина Александровна, ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-0803-8623>

Дикусар Евгений Анатольевич, ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-3868-1871>

Поткин Владимир Иванович, ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-0250-837X>

Григорьев Михаил Семенович, ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-6363-5535>

Алексеева Ксения Александровна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6414-7122>

ФИНАНСОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 23-43-10024) и Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований, гранты Х23Р-НФ-051 и Х22-038. Рентгенодифракционный экс-

перимент проведен в Центре коллективного пользования физическими методами исследования Института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН при поддержке Министерства образования и науки России.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Козлов Н.Г., Гусак К.Н. // ЖОрХ. 2006. Т. 42. № 11. С. 1680; Kozlov N.G., Gusak K.N. // Russ. J. Org. Chem. 2006. Vol. 42. N 11. P. 1668. doi 10.1134/S107042800611011X
2. Козлов Н.Г., Терешко А.Б., Гусак К.Н. // ЖОрХ. 2006. Т. 42. № 2. С. 281; Kozlov N.G., Tereshko A.B., Gusak K.N. // Russ. J. Org. Chem. 2006. Vol. 42. N 2. P. 266. doi 10.1134/S1070428002120199
3. Козлов Н.Г., Гусак К.Н. // ЖОХ. 2006. Т. 76. № 2. С. 294; Kozlov N.G., Gusak K.N. // Russ. J. Gen. Chem. 2006. Vol. 76. N 2. P. 278. doi 10.1134/S1070363206020204
4. Chen R., Huo L., Jaiswal Y., Huang J., Zhong Z., Zhong J., Williams L., Xia X., Liang Y., Yan Z. // Molecules. 2019. Vol. 24. N 11. P. 2065. doi 10.3390/molecules24112065
5. Gensicka-Kowalewska M., Cholewiński G., Dzierzbicka K. // RSC Adv. 2017. Vol. 7. P. 15776. doi 10.1039/C7RA01026E
6. Sondhi S.M., Kumar S., Rani R., Chakraborty A., Roy P. // J. Heterocycl. Chem. Vol. 50. N 2. P. 252. doi 10.1002/jhet.985
7. Акишина Е.А., Казак Д.В., Дикусар Е.А., Алексеев Р.С., Бумагин Н.А., Поткин В.И. // ЖОХ. 2020. Т. 90. № 12. С. 1819; Akishina E.A., Kazak D.V., Dikusat E.A., Potkin V.I., Alexeev R.S., Bumagin N.A. // Russ. J. Gen. Chem. 2020. Vol. 90. N 12. P. 2230. doi 10.31857/S0044460X20120033
8. Krause L., Herbst-Irmer R., Sheldrick G.M., Stalke D.J. // Appl. Crystallogr. 2015. Vol. 48. N 1. P. 3. doi 10.1107/S1600576714022985
9. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. (A). 2015. Vol. 71. N 1. P. 3. doi 10.1107/S2053273314026370
10. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. (C). 2015. Vol. 71. N 1. P. 3. doi 10.1107/S2053229614024218
11. Дикусар Е.А., Акишина Е.А., Петкевич С.К., Жуковская Н.А., Алексеев Р.С., Бумагин Н.А., Шахаб С.Н., Филиппович Л.Н., Поткин В.И. // ЖОХ. 2022. Т. 92. № 1. С. 56; Dikusat E.A., Akishina E.A., Petkevich S.K., Zhukouskaya N.A., Alekseyev R.S., Bumagin N.A., Shahab S.N., Filippovich L.N., Potkin V.I. // Russ. J. Gen. Chem. 2022. Vol. 92. N 1. P. 40. doi 10.1134/S1070363222010078

Pyridine-Containing Benzocyclopentaquinolines and Benzacridines and Their Quaternary Salts

E. A. Dikumar^{a,*}, E. A. Akishina^a, S. S. Kovalskaya^a, M. S. Grigoriev^b,
M. A. Fedoseeva^c, K. A. Alekseeva^c, and V. I. Potkin^a

^a *Institute of Physical Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, 220072 Belarus*

^b *A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow, 119071 Russia*

^c *Department of Organic Chemistry, RUDN University, Moscow, 117198 Russia*

**e-mail: dikumar@ifoch.bas-net.by*

Received April 6, 2023; revised May 30, 2023; accepted June 2, 2023

Three-component cascade condensation of 2-naphthylamine, pyridinecarbaldehydes, and 1,3-cycloalkanediones in butanol under reflux conditions was used to synthesize 11-pyridinyl-7,8,9,11-tetrahydro-10*H*-benzo[*f*]-cyclopenta[*b*]quinolin-10-ones and 12-pyridinyl-8,9,11,12-tetrahydrobenzo[*a*]acridin-11(7*H*)-ones. Quaternary ammonium salts of a number of benzocyclopentaquinolines and benzoacridines derivatives were obtained.

Keywords: benzocyclopentaquinolines, benzoacridines, 2(3,4)-pyridinecarbaldehydes, 2-naphthylamine, 1,3-cyclopentanedione, 1,3-cyclohexanedione, 5,5-dimethylcyclohexanedione, three-component cascade condensation

СИНТЕЗ 5-[4-(АРИЛСУЛЬФАНИЛ)ФЕНИЛ]- 2,2'-БИПИРИДИНОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ АРИНОВЫХ ИНТЕРМЕДИАТОВ

© 2023 Е. С. Старновская^{1,2}, А. П. Криночкин^{1,2,*}, С. С. Рыбакова¹, А. Л. Музыка¹,
П. А. Слепухин^{1,2}, Д. С. Копчук^{1,2}, Г. В. Зырянов^{1,2}, О. Н. Чупахин^{1,2}

¹ Уральский федеральный университет, ул. Мира 19, Екатеринбург, 620002 Россия

² Институт органического синтеза имени И.Я. Постовского, Уральское отделение Российской академии наук,
Екатеринбург, 620219 Россия

*e-mail: a.p.krinochkin@urfu.ru

Поступило в редакцию 13 апреля 2023 г.

После доработки 30 мая 2023 г.

Принято к печати 8 июня 2023 г.

Предложен удобный метод получения 5-арил-2,2'-бипиридинов, имеющих *para*-арилсульфанильную группу в составе ароматического заместителя. Синтез выполнен с применением ариновых интермедиагов, генерируемых *in situ*, без использования сложных экспериментальных процедур, а также дорогих реагентов/катализаторов. Структура одного из продуктов подтверждена данными РСА. Данный подход представляет собой новый вариант получения 5-арил-2,2'-бипиридинов с расширенной системой сопряжения.

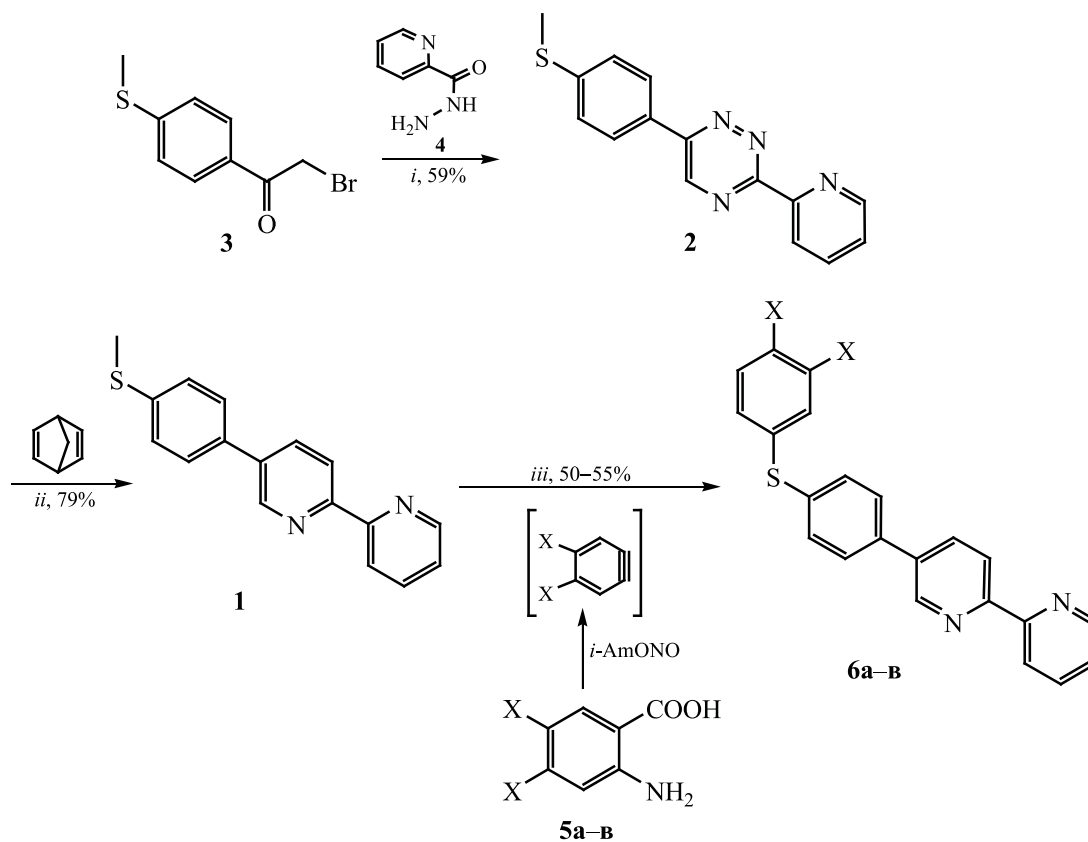
Ключевые слова: 1,2,4-триазины, 2,2'-бипиридины, 1,2-дегидробензол, S-арилирование, аза-реакция Дильса–Альдера

DOI: 10.31857/S0044460X23070065, **EDN:** HFXSLY

2,2'-Бипиридины представляют значительный интерес в качестве лигандов для катионов переходных металлов [1–3], а также люминофоров с различными областями применения [4–7]. Однако незамещенный 2,2'-бипиридин имеет низкую ценность в качестве люминофора вследствие коротковолновых максимумов поглощения/эмиссии и низких квантовых выходов [8]. Для улучшения его свойств необходимо расширение системы сопряжения за счет введения различных заместителей, таких как ароматические [9, 10], арилэтиленовые [11–13], ариламиновые [14] и т. д. Одним из удобных и универсальных подходов к получению подобных 2,2'-бипиридинов является синтез с использованием соответствующих 1,2,4-триазиновых предшественников [15], за счет чего, в частности, могут быть получены соединения с

ароматическими заместителями в положении С⁵ и/или С⁶ [10, 16, 17]. Из этого ряда соединений объектом исследования в рамках данной работы являются 5-арил-2,2'-бипиридины, которые в ряде случаев проявляют перспективные фотофизические свойства [10]. При этом их характеристики, как было показано в работе [18], могут быть улучшены модификацией положения С⁴ ароматического заместителя бипиридина посредством использования различных вариантов реакций кросс-сочетания или реакции Виттига. А именно, в этом случае наблюдалось значительное увеличение квантовых выходов и батохромный сдвиг максимумов поглощения/эмиссии при сохранении способности комплексообразования с металлами, что актуализирует дальнейшие исследования в данном направлении. В настоящей статье мы пред-

Схема 1.



X = H (**a**), OMe (**б**), F (**в**).

Условия реакции: *i*, ДМФА, 120°C, 10 ч; *ii*, *o*-ксилол, кипячение, 24 ч; *iii*, толуол, кипячение, 1 ч.

ставляем метод модификации данного положения 5-арилбипиридинов с арилсульфанильными остатками с использованием ариновых интермедиатов, интерес к использованию которых в органическом синтезе в настоящее время крайне высок [19–21].

Анализ возможных методов получения целевых 5-арилбипиридинов в рамках вышеупомянутой 1,2,4-триазиновой методологии показал, что наиболее очевидный путь синтеза исходя из соответствующих ацетофенонов [10, 22] может быть реализован лишь для 4-(фенилсульфанил)фенильного заместителя вследствие коммерческой доступности 1-[4-(фенилсульфанил)фенил]этанона; другие 4'-арилсульфанилзамещенные ацетофеноны коммерчески недоступны. Исходя из этого, наше внимание привлекла возможность проведения S-арилрования за счет взаимодействия с ариновы-

ми интермедиатами меркапто- или алкилсульфанилзамещенных соединений [23].

В качестве исходного соединения для исследований нами был выбран наиболее доступный в синтетическом отношении 5-(4-метилсульфанилфенил)-2,2'-бипиридин **1**, синтез которого был реализован через 1,2,4-триазиновый предшественник **2**. В свою очередь, для его получения был использован ранее предложенный метод гетероциклизации триазинового ядра [24] за счет взаимодействия соответствующего 2-бромацетофенона **3** и двух эквивалентов гидраза пиколиновой кислоты **4** (схема 1) в инертной атмосфере для предотвращения образования побочного бисгидразона арилглиоксала [25–27]. Последующая реакция с 2,5-норборнадиеном была реализована в среде *o*-ксилола, аналогично ранее предложенной мето-

Таблица 1. Избранные длины связей и углы в молекуле соединения **6a**

Связь, угол	<i>d</i> , Å; ω, град		
	молекула 1	молекула 2 (A)	молекула 3 (B)
S ¹ –C ¹	1.765(3)	1.770(4)	1.770(4)
S ¹ –C ⁷	1.774(3)	1.776(4)	1.772(3)
N ¹ –C ¹⁷	1.339(3)	1.350(4)	1.347(3)
N ² –C ¹⁸	1.330(3)	1.350(4)	1.343(4)
C ¹⁷ –C ¹⁸	1.488(4)	1.475(4)	1.479(4)
C ¹ S ¹ C ⁷	102.50(15)	101.60(17)	103.69(16)
C ¹³ N ¹ C ¹⁷	117.0(3)	117.9(3)	117.3(3)
C ¹⁸ N ² C ²²	116.9(3)	116.4(3)	116.6(3)
N ¹ C ¹⁷ C ¹⁸ N ²	–154.9(3)	–176.3(3)	–174.6(3)
C ⁷ S ¹ C ¹ C ²	–62.9(3)	–133.6(3)	–76.0(3)
C ¹⁵ C ¹⁴ C ¹⁰ C ⁹	–21.5(5)	–26.7(5)	–29.2(5)

дике для синтеза других 5-арил-2,2'-бипиридинов [10].

Для генерации аринов *in situ* нами было использовано диазотирование соответствующих антралиновых кислот **5**, что является известным методом [28]. Следует отметить, что данный подход ранее не был использован для проведения S-арилирования, для этой цели применялись более дорогостоящие предшественники аринов [23]. Реакция 2,2'-бипиридина **1** с генерированными таким образом *in situ* 1,2-дегидробензолами была проведена в среде кипящего толуола в инертной атмосфере.

В результате в качестве единственных продуктов реакции были выделены соответствующие S-арилзамещенные 2,2'-бипиридины **6** с выходами 50–55%. Относительно низкие выходы могут быть объяснены неполной конверсией исходного субстрата **1** (согласно данным спектроскопии ЯМР), частичным осмолением реакционной смеси вследствие высокой активности ариновых интермедиатов, а также образованием наряду с целевыми соединениями сложной смеси трудно идентифицируемых продуктов деструкции исходного бипиридина. Структура целевых продуктов была подтверждена данными спектроскопии ЯМР ¹H, ¹⁹F и ¹³C, масс-спектрометрии и элементного анализа. Так, в спектрах ЯМР ¹H может быть отмечено исчезновение сигнала протонов метильной группы (2.55 м. д.) и появление сигналов ароматических заместителей S-арильного фрагмента (6.90–

7.46 м. д.). Кроме того, в случае соединения **6b** можно отметить два синглета протонов метокси-групп в области 3.87–3.92 м. д., а для соединения **6в** – два дублета в спектре ЯМР ¹⁹F. Помимо этого, структура продукта **6a** была дополнительно подтверждена данными РСА.

Согласно полученным данным, три независимые молекулы кристаллизуются в centrosymmetric пространственной группе моноклинной системы. Геометрия независимых гетероциклических молекул имеет незначительные различия в длинах связей и межатомных углах и значительные различия в значениях двугранных углов между (гетеро)ароматическими кольцами и заместителями S-Ar (табл. 1). Бипиридинильный фрагмент имеет стандартную *S-транс*-конфигурацию N-атомов. Структура представлена на рис. 1. Средние длины связей и углы в молекулах близки к ожидаемым. Упаковка кристалла слоистая (рис. 2). Каких-либо укороченных межмолекулярных контактов в кристалле не наблюдается.

Таким образом, нами предложен удобный синтетический подход для расширения системы сопряжения 5-арил-2,2'-бипиридинов введением в их структуру S-арильного фрагмента за счет использования ариновых интермедиатов. Его существенными достоинствами являются универсальность (т. е. возможность введения различных арильных заместителей), а также доступность используемых для этого исходных соединений (в частности,

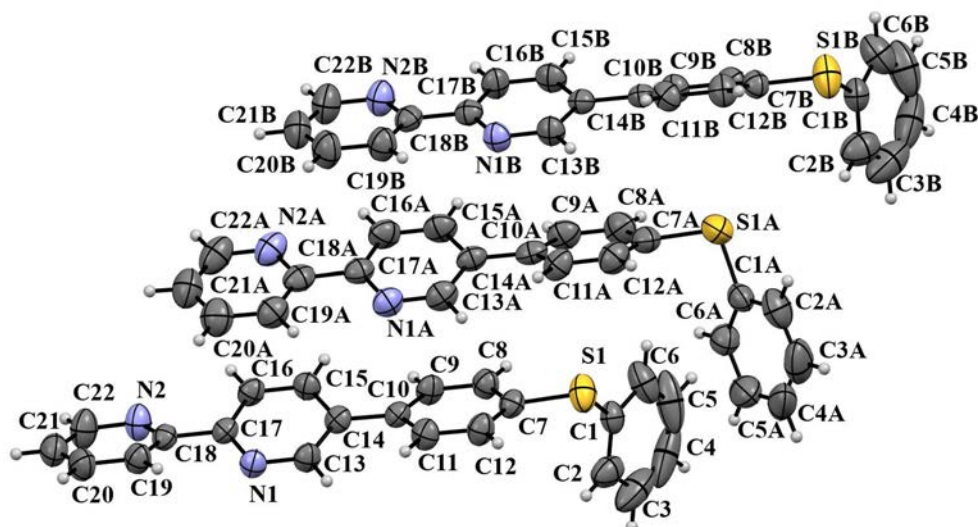


Рис. 1. Общий вид молекулы соединения **6a** в кристалле. Тепловые эллипсоиды показаны с вероятностью 50%.

не требуется использования дорогих реагентов/катализаторов). Структура одного из продуктов подтверждена данными РСА. Полученные соединения представляют интерес с точки зрения люминесцентных характеристик.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использованы коммерчески доступные реагенты.

Спектры ЯМР ^1H , ^{19}F и ^{13}C записаны на спектрометре Bruker Avance-400 (400, 376.5 и 100 МГц соответственно), внутренний стандарт – SiMe_4 и CFCl_3 (для ядер ^{19}F). Масс-спектры (тип ионизации – электроспрей) записаны на приборе MicrOTOF-Q II фирмы Bruker Daltonics (Германия). Элементный анализ выполнен на CHN-анализаторе PE 2400 II PerkinElmer.

Рентгеноструктурные исследования проводили с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Спектроскопия и анализ органических соединений» Института органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН. Эксперимент был проведен на автоматическом рентгеновском дифрактометре с CCD-детектором Xcalibur 3 по стандартной процедуре [MoK_α -излучение, графитовый монохроматор, ω -сканирование с шагом 1° при 295(2) К]. Введена эмпирическая поправка на поглощение. Решение и уточнение структур выполнено с помощью пакета программ Olex2 [29]. Структуры расшифрованы методом собственных фаз в программе ShelXT и уточнены в программе ShelXL полноматричным методом наименьших квадратов для неводородных атомов [30]. Атомы

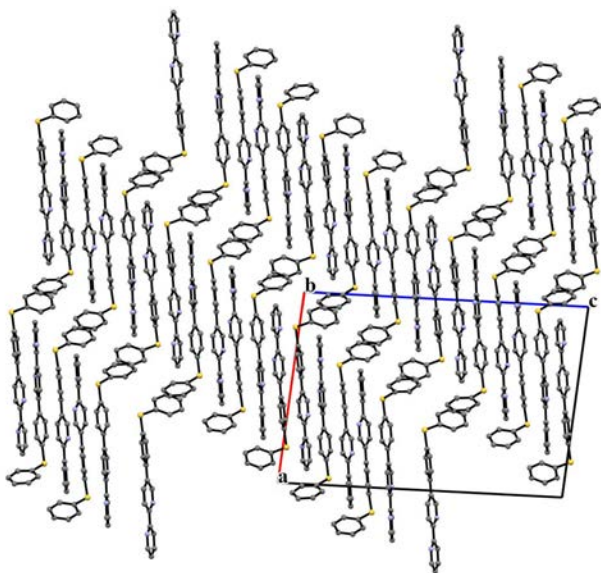


Рис. 2. Упаковка кристаллов **6a** в плоскости 010.

водорода помещены в геометрически рассчитанные положения и уточнены в изотропном приближении в модели *наездника*.

6-[4-(Метилсульфанил)фенил]-3-(пиридин-2-ил)-1,2,4-триазин (2). Смесь 981 мг (4.0 ммоль) 4-(метилсульфанил)фенацил бромида **3**, 1098 мг (8.0 ммоль) гидразида пиридин-2-карбоновой кислоты **4** и 40 мл ДМФА нагревали при 120°C в атмосфере аргона в течение 10 ч. Растворитель отгоняли при пониженном давлении, остаток обрабатывали этанолом, образовавшийся осадок отфильтровывали и сушили. Аналитический образец получали перекристаллизацией из этанола. Выход 664 мг (2.37 ммоль, 59%). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м. д.: 2.60 с (3H, Me), 7.43–7.49 м (2H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{SMe}$), 7.55–7.61 м (1H, H^5_{py}), 8.04 д. д. (1H, H^4_{py} , 3J 7.6, 7.6, 4J 1.6 Гц), 8.24–8.30 м (2H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{SMe}$), 8.50–8.55 м (1H, H^3_{py}), 8.81–8.85 м (1H, H^6_{py}), 9.50 с (1H, H^5). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 281.09 (100) [$M + \text{H}$] $^+$. Найдено, %: C 64.13; H 4.19; N 19.86. $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{S}$. Вычислено, %: C 64.26; H 4.31; N 19.98.

5-[4-(Метилсульфанил)фенил]-2,2'-бипиридин (1). В 40 мл *o*-ксилола суспендировали 300 мг (1.07 ммоль) триазина **2**, затем добавляли 0.54 мл (5.35 ммоль) 2,5-норборнадиена. Полученную смесь перемешивали при кипячении в течение 24 ч с добавлением дополнительной порции 2,5-норборнадиена (0.27 мл, 2.68 ммоль) каждые 8 ч. Растворитель упаривали при пониженном давлении. Остаток очищали методом колоночной хроматографии, элюент – этилацетат–дихлорметан (10:1), R_f 0.7. Аналитический образец получали перекристаллизацией из этанола. Выход 234 мг (0.84 ммоль, 79%), т. пл. 147–147°C. Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м. д.: 2.55 с (3H, Me), 7.35–7.43 м (3H, H^5 , $\text{C}_6\text{H}_4\text{SMe}$), 7.68–7.73 м (2H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{SMe}$), 7.91 д. д. д (1H, H^4 , 3J 7.6, 7.6, 4J 1.6 Гц), 8.14 д. д (1H, H^4 , 3J 8.4, 4J 2.0 Гц), 8.42–8.46 м (1H, H^3), 8.47 д (1H, H^3 , 3J 8.4 Гц), 8.64–8.69 м (1H, H^6), 8.93 д (1H, H^6 , 4J 2.0 Гц). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 279.10 (100) [$M + \text{H}$] $^+$. Найдено, %: C 73.18; H 4.94; N 10.22. $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{S}$. Вычислено, %: C 73.35; H 5.07; N 10.06.

Общая методика получения соединений ба–в. В 40 мл безводного толуола суспендировали 100 мг (0.36 ммоль) 2,2'-бипиридина **1**, затем

добавляли 0.14 мл (1.08 ммоль) изоамилнитрита. Полученную смесь перемешивали при кипячении в атмосфере аргона и по каплям в течение 30 мин добавляли раствор 1.08 ммоль соответствующей антралиновой кислоты **5** в 10 мл безводного 1,4-диоксана, после чего смесь перемешивали при кипячении еще в течение 1 ч, затем охлаждали до комнатной температуры. Реакционную смесь промывали 3 М. водным раствором NaOH (3×50 мл), органический слой сушили безводным Na_2SO_4 , затем растворители были отогнаны при пониженном давлении. Целевой продукт выделяли методом колоночной хроматографии на силикагеле, элюент – толуол–дихлорметан (10:1), R_f 0.7. Аналитические образцы получали перекристаллизацией из ацетонитрила.

5-[4-(Фенилсульфанил)фенил]-2,2'-бипиридин (6а). Выход 68 мг (0.20 ммоль, 55%), т. пл. 130–132°C. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 7.29–7.39 м (4H, H^5 , Ph), 7.40–7.46 м (4H, Ph, $\text{C}_6\text{H}_4\text{S}$), 7.55–7.60 м (2H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{S}$), 7.84 д. д. д (1H, H^4 , 3J 7.6, 7.6, 4J 1.6 Гц), 8.00 д. д (1H, H^4 , 3J 8.4, 4J 2.0 Гц), 8.41–8.45 м (1H, H^3), 8.47 д (1H, H^3 , 3J 8.4 Гц), 8.68–8.72 м (1H, H^6), 8.90 д (1H, H^6 , 4J 2.0 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ_c , м. д.: 121.1, 121.1, 123.8, 127.6, 127.7, 129.4, 130.9, 131.9, 134.8, 135.0, 135.7, 136.0, 136.9, 137.0, 147.4, 149.3, 155.1, 155.8. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 341.11 (100) [$M + \text{H}$] $^+$. Найдено, %: C 77.80; H 4.67; N 8.41. $\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{S}$. Вычислено, %: C 77.62; H 4.74; N 8.23. Кристаллы соединения, пригодные для РСА, были получены в результате упаривания его толуольного раствора. Кристаллографические данные: $\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{S}$, M 340.43, сингония моноклинная, пространственная группа $P2_1/n$, a 17.7019(8) Å, b 11.0977(4) Å, c 26.1495(16) Å, β 94.874(5)°, V 5118.5(4) Å 3 , Z 12, 295(2) К, $\mu(\text{MoK}\alpha)$ 0.196 мм $^{-1}$, $d_{\text{выч}}$ 1.325 г/см 3 . Количество измеренных отражений 22688 ($2.17^\circ \leq \Theta \leq 28.28^\circ$). Количество независимых отражений 12612 (R_{int} 0.0538). Количество отражений с $I > 2\sigma(I)$ 4124. Окончательные параметры уточнения: R_1 0.0676, wR_2 0.0957 [по отражениям с $I > 2\sigma(I)$]; R_1 0.2393, wR_2 0.1487 (по всем отражениям). Максимальный и минимальный пики остаточной электронной плотности 0.194/–0.265. Полный набор кристаллографических данных этого соединения был депонирован в Кембриджском банке структурных данных (CCDC 2254504).

5-[4-(3,4-Диметоксифенилсульфанил)фенил]-2,2'-бипиридин (66). Выход 76 мг (0.19 ммоль, 52%), т. пл. 145–147°C. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 3.87 с и 3.92 с (3H, Me), 6.90 д (1H, H^5 , $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OMe})_2$, 3J 8.4 Гц), 7.06 д (1H, H^2 , $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OMe})_2$, 4J 2.0 Гц), 7.15 д. д (1H, H^6 , $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OMe})_2$, 3J 8.4, 4J 2.0 Гц), 7.25–7.29 м (2H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{S}$), 7.30–7.34 м (1H, H^5), 7.52–7.56 м (2H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{S}$), 7.83 д. д. д (1H, H^4 , 3J 7.6, 7.6, 4J 1.6 Гц), 7.98 д. д (1H, H^4 , 3J 8.4, 4J 2.4 Гц), 8.40–8.43 м (1H, H^3), 8.45 д (1H, H^3 , 3J 8.4 Гц), 8.68–8.71 м (1H, H^6), 8.88 д (1H, H^6 , 4J 2.4 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ_{C} , м. д.: 56.0, 56.1, 111.9, 117.1, 121.1, 121.1, 123.6, 123.7, 127.4, 127.5, 128.3, 134.9 (2C), 135.8, 137.0, 139.4, 147.4, 149.3, 149.6, 149.8, 154.9, 155.8. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 401.13 (100) $[\text{M} + \text{H}]^+$. Найдено, %: C 72.13; H 4.93; N 6.17. $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$. Вычислено, %: C 71.98; H 5.03; N 6.99.

5-[4-(3,4-Дифторфенилсульфанил)фенил]-2,2'-бипиридин (6в). Выход 68 мг (0.18 ммоль, 50%), т. пл. 95–97°C. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 7.13–7.18 м (1H, $\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2$), 7.19–7.25 м (1H, $\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2$), 7.32–7.40 м (1H, $\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2$), 7.41–7.46 м (2H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{S}$), 7.59–7.64 м (2H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{S}$), 7.86 д. д. д (1H, H^4 , 3J 7.6, 7.6, 4J 1.6 Гц), 8.02 д. д (1H, H^4 , 3J 8.4, 4J 2.4 Гц), 8.44–8.49 м (1H, H^3), 8.51 д (1H, H^3 , 3J 8.4 Гц), 8.70–8.74 м (1H, H^6), 8.91 д (1H, H^6 , 4J 2.4 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ_{C} , м. д.: 118.1 д (J 18.0 Гц), 120.5 д (J 18.0 Гц), 121.1, 121.1, 123.8, 127.0, 127.4, 127.7, 127.4, 128.0, 131.5, 131.6 д (J 5.8 Гц), 131.7 д (J 5.8 Гц), 135.0, 137.0, 147.5, 149.3, 150.0 д. д (J 248.0, J 13.0 Гц), 150.6 д. д (J 248.0, J 13.0 Гц), 155.3. Спектр ЯМР ^{19}F (CDCl_3), δ_{F} , м. д.: –138.32 д (1F, F^3 , $\text{C}_6\text{H}_4\text{F}_2$, 3J 20.5 Гц), –135.63 д (1F, F^4 , $\text{C}_6\text{H}_4\text{F}_2$, 3J 20.5 Гц). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 377.09 (100) $[\text{M} + \text{H}]^+$. Найдено, %: C 70.35; H 3.62; N 7.27. $\text{C}_{22}\text{H}_{14}\text{F}_2\text{N}_2\text{S}$. Вычислено, %: C 70.20; H 3.75; N 7.44.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Старновская Екатерина Сергеевна, <http://orcid.org/0000-0002-9679-8269>

Копчук Дмитрий Сергеевич, ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-0397-4033>

Чупахин Олег Николаевич, ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-1672-2476>

ФИНАНСОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 22-73-00292) с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Спектроскопия и анализ органических соединений».

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Constable E.C., Housecroft C.E. // *Molecules*. 2019. Vol. 24. N 21. Article no. 3951. doi 10.3390/molecules24213951
2. von Zelewsky A. *Stereochemistry of Coordination Compounds*. Chichester: Wiley, 1996. 254 p.
3. Hancock R.D. // *Chem. Soc. Rev.* 2013. Vol. 42. P. 1500. doi 10.1039/C2CS35224A
4. Younes A.H., Zhang L., Clark R.J., Zhu L. // *J. Org. Chem.* 2009. Vol. 74. P. 8761. doi 10.1021/jo901889y
5. Иевлев М.Ю., Майоров Н.С., Шишликова М.А., Беликов М.Ю., Бардасов И.Н., Еришов О.В. // *ЖОрХ*. 2021. Т. 57. Вып. 12. С. 1744; Ievlev M.Yu., Mayorov N.S., Shishlikova M.A., Belikov M.Yu., Bardasov I.N., Ershov O.V. // *Russ. J. Org. Chem.* 2021. Vol. 57. N 12. P. 1961. doi 10.1134/S1070428021120095
6. Zyryanov G.V., Korchuk D.S., Kovalev I.S., Santra S., Rahman M., Khasanov A.F., Krinochkin A.P., Taniya O.S., Chupakhin O.N., Charushin, V.N. // *Mendeleev Commun.* 2020. Vol. 30. N 5. P. 537. doi 10.1016/j.mencom.2020.09.001
7. Зырянов Г.В., Липунова Г.Н., Носова Э.В., Тания О.С., Копчук Д.С. Пуш-пульные флуорофоры азинового ряда. Екатеринбург: Издательство АМБ, 2022. Ч. 1. 240 с.
8. Harriman A. // *J. Photochem.* 1978. Vol. 8. N 2. P. 205. doi 10.1016/0047-2670(78)80020-3
9. Loren J.C., Siegel J.S. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2001. Vol. 40. N 4. P. 754. doi 10.1002/1521-3773(20010216)40:4<754::AID-ANIE7540>3.0.CO;2-T
10. Kozhevnikov V.N., Shabunina O.V., Korchuk D.S., Ustinova M.M., König B., Kozhevnikov D.N. // *Tetrahedron*. 2008. Vol. 64. N 37. P. 8963. doi 10.1016/j.tet.2008.06.040
11. Хасанов А.Ф., Копчук Д.С., Никонов И.Л., Тания О.С., Ковалев И.С., Зырянов Г.В., Русинов В.Л., Чупахин О.Н. // *Изв. АН. Сер. хим.* 2021. № 5. С. 999; Khasanov A.F., Korchuk D.S., Nikonov I.L., Taniya O.S., Kovalev I.S., Zyryanov G.V., Rusinov V.L.,

- Chupakhin O.N.* // Russ. Chem. Bull. 2021. Vol. 70. N 5. P. 999. doi 10.1007/s11172-021-3179-2
12. *Maury O., Guégan J.-P., Renouard T., Hilton A., Dupau P., Sandon N., Toupet L., le Bozec H.* // New J. Chem. 2001. Vol. 25. N 12. P. 1553. doi 10.1039/B106096C
 13. *Bodapati R., Sarma M., Kanakati A., Das S.K.* // J. Org. Chem. 2015. Vol. 80. N 24. P. 12482. doi 10.1021/acs.joc.5b02345
 14. *Starnovskaya E.S., Копчук Д.С., Khasanov A.F., Taniya O.S., Nikonov I.L., Valieva M.I., Pavlyuk D.E., Novikov A.S., Zyryanov G.V., Chupakhin O.N.* // Molecules. 2022. Vol. 27. N 20. Article no. 6879. doi 10.3390/molecules27206879
 15. *Прохоров А.М., Кожевников Д.Н.* // ХГС. 2012. № 8. С. 1237; *Prokhorov A.M., Kozhevnikov D.N.* // Chem. Heterocycl. Compd. 2012. Vol. 48. P. 1153. doi 10.1007/s10593-012-1117-9
 16. *Krinochkin A.P., Копчук Д.С., Kim G.A., Ganebnykh I.N., Kovalev I.S., Zyryanov G.V., Li F., Rusinov V.L., Chupakhin O.N.* // Polyhedron. 2017. Vol. 134. P. 59. doi 10.1016/j.poly.2017.05.030
 17. *Хасанов А.Ф., Слепухин П.А., Копчук Д.С., Криночкин А.П., Ковалев И.С., Зырянов Г.В., Ким Г.А., Русинов В.Л., Чупахин О.Н.* // Коорд. хим. 2019. Т. 45. № 2. С. 79; *Khasanov A.F., Slepukhin P.A., Копчук Д.С., Krinochkin A.P., Kovalev I.S., Zyryanov G.V., Kim G.A., Rusinov V.L., Chupakhin O.N.* // Russ. J. Coord. Chem. 2019. Vol. 45. N 2. P. 92. doi 10.1134/S1070328419010032
 18. *Shabunina O.V., Kapustina D.Yu., Krinochkin A.P., Kim G.A., Копчук Д.С., Zyryanov G.V., Fi L., Chupakhin O.N.* // Mendeleev Commun. 2017. Vol. 27. N 6. P. 602. doi 10.1016/j.mencom.2017.11.021
 19. *Dubrovskiy A.V., Markina N.A., Larock R.C.* // Org. Biomol. Chem. 2013. Vol. 11. N 2. P. 191. doi 10.1039/C2OB26673C
 20. *Sarmah M., Sharma A., Gogoi P.* // Org. Biomol. Chem. 2021. Vol. 19. N 4. P. 722. doi 10.1039/D0OB02063J
 21. *Yoshida S., Hosoya T.* // Chem. Lett. 2015. Vol. 44. N 11. P. 1450. doi 10.1246/cl.150839
 22. *Kozhevnikov V.N., Ustinova M.M., Slepukhin P.A., Santoro A., Bruce D.W., Kozhevnikov D.N.* // Tetrahedron Lett. 2008. Vol. 49. N 26. P. 4096. doi 10.1016/j.tetlet.2008.04.138
 23. *Huang Y., Chen Q.* // Chin. J. Org. Chem. 2020. Vol. 40. N 12. P. 4087. doi 10.6023/cjoc202005047
 24. *Saraswathi T.V., Srinivasan V.R.* // Tetrahedron. 1977. Vol. 33. N 9. P. 1043. doi 10.1016/0040-4020(77)80223-8
 25. *Штайц Я.К., Савчук М.И., Копчук Д.С., Тания О.С., Сантра С., Зырянов Г.В., Суворова А.И., Русинов В.Л., Чупахин О.Н.* // ЖОрХ. 2020. Т. 56. Вып. 3. С. 479; *Shtaitz Ya.K., Savchuk M.I., Копчук Д.С., Taniya O.S., Santra S., Zyryanov G.V., Suvorova A.I., Rusinov V.L., Chupakhin O.N.* // Russ. J. Org. Chem. 2020. Vol. 56. N 3. P. 548. doi 10.1134/S1070428020030306
 26. *Копчук Д.С., Ковалев И.С., Зырянов Г.В., Хасанов А.Ф., Медведевских А.С., Русинов В.Л., Чупахин О.Н.* // ХГС. 2013. № 7. С. 1060; *Копчук Д.С., Kovalev I.S., Zyryanov G.V., Khasanov A.F., Medvedevskikh A.S., Rusinov V.L., Chupakhin O.N.* // Chem. Heterocycl. Compd. 2013. Vol. 49. N 7. P. 988. doi 10.1007/s10593-013-1336-8
 27. *Ferguson G., Lough A.J., Mackay D., Weeratunga G.* // J. Chem. Soc. Perkin Trans 1. 1991. N 12. P. 3361. doi 10.1039/P19910003361
 28. *Tadross P.M., Stoltz B.M.* // Chem. Rev. 2012. Vol. 112. P. 3550. doi 10.1021/cr200478h
 29. *Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J., Howard J.A.K., Puschmann H.* // J. Appl. Crystallogr. 2009. Vol. 42. N 2. P. 339. doi 10.1107/S0021889808042726
 30. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr. (C). 2015. Vol. 71. P. 3. doi 10.1107/S2053229614024218

Synthesis of 5-[4-(Arylsulfanyl)phenyl]-2,2'-bipyridines Using Aryne Intermediates

E. S. Starnovskaya^{a,b}, A. P. Krinochkin^{a,b,*}, S. S. Rybakova^a, A. L. Muzyka^a, P. A. Slepukhin^{a,b},
D. S. Kopchuk^{a,b}, G. V. Zyryanov^{a,b}, and O. N. Chupakhin^{a,b}

^a Ural Federal University, Yekaterinburg, 620002 Russia

^b Postovsky Institute of Organic Synthesis, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Yekaterinburg, 620219 Russia

*e-mail: a.p.krinochkin@urfu.ru

Received April 13, 2023; revised May 30, 2023; accepted June 8, 2023

A convenient method for the preparation of 5-aryl-2,2'-bipyridines with *para*-arylsulfanyl group in an aromatic substituent was proposed. The synthesis was performed using *in situ* generated aryne intermediates without the use of complex experimental procedures and expensive reagents/catalysts. The structure of one product was confirmed by XRD data. This approach is a new variant for the preparation of 5-aryl-2,2'-bipyridines with an extended conjugation system.

Key words: 1,2,4-triazines, 2,2'-bipyridines, 1,2-dehydrobenzene, *S*-arylation, *aza*-Diels–Alder reaction

ПОЛУЧЕНИЕ И АНТИМИКРОБНЫЕ СВОЙСТВА ТИОУРОНИЕВЫХ СОЛЕЙ ГЕКСАГИДРОХРОМЕНО[4,3-*d*]ПИРИМИДИН-2-ТИОНОВ

© 2023 г. Е. С. Макарова¹, А. А. Романычева², М. В. Блюмина²,
А. А. Шетнев², С. И. Филимонов^{1,2,*}

¹ Ярославский государственный технический университет, Московский пр. 88, Ярославль, 150023 Россия

² Центр трансфера фармацевтических технологий имени М. В. Дорогова, Ярославский государственный педагогический университет имени К. Д. Ушинского, Ярославль, 150000 Россия

*e-mail: filimonovsi@ystu.ru

Поступило в редакцию 7 мая 2023 г.

После доработки 31 мая 2023 г.

Принято к печати 17 июня 2023 г.

Тиоурониевые соли хромено[4,3-*d*]пиримидин-2-тионов были выделены в виде индивидуальных диастереомеров и охарактеризованы с помощью спектроскопии ЯМР ¹H, ¹³C и масс-спектрометрии. Изучена антибактериальная и противогрибковая активность полученных соединений в отношении чувствительных штаммов грамотрицательных бактерий *Escherichia coli* и *Pseudomonas fluorescens*, грамположительных бактерий *Staphylococcus aureus* и грибов *Candida albicans*.

Ключевые слова: тиомочевины, хромены, хромено[4,3-*d*]пиримидин-2-тионы, S-алкилирование, антимикробная активность

DOI: 10.31857/S0044460X23070077, **EDN:** HGCGZG

Циклические тиомочевины уже долгое время известны своей биологической активностью [1]. Известные анальгетики и снотворные препараты тиопентал, тиоаминал, тиоурацил и его метильные и пропиловый аналоги применялись ранее как сосудорасширяющие средства и препараты для лечения гипертиреоза [2]. В настоящее время им на смену пришли препараты на основе имидазолтионов – пятичленных циклических тиомочевин (препараты карбимазол и метимазол) [3]. Кроме того, фрагмент пятичленной циклической тиомочевины является структурной основой противоракового препарата – энзалутамид [4].

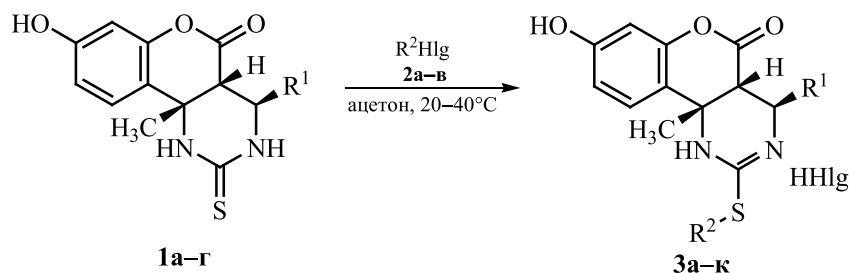
Имеются данные, свидетельствующие о перспективности исследования циклических тиомочевин в качестве антибактериальных агентов [5, 6]. В 2020 году были опубликованы данные о высокой антибактериальной активности медных комплексов родственных пиримидинтионам 4-ти-

оксо[1,3,5]оксадиазоцинов [7]. Однако антибактериальная активность соответствующих S-алкилзамещенных производных исследована лишь в небольшой степени [8]. В то же время введение в целевые молекулы гетероциклического хроменового фрагмента зачастую повышает вероятность появления противовирусной активности [9, 10].

С целью поиска новых антибактериальных хемотипов в настоящей работе проведена разработка методов синтеза тиоурониевых солей хроменопиримидинтионов и изучение их спектра антимикробной активности.

Сульфанильные производные пиримидинтионов часто используются для получения новых производных пиримидинов. Как правило, это связано с возможностью замещения метилтиольной группы в этих соединениях на аминогруппу или другой гетероатом [11, 12]. В литературе представлены

Схема 1.



$R^1 = \text{Ph}$, $R^2 = \text{Me}$, $\text{Hlg} = \text{I}$ (**3a**, 64%); $R^1 = 4\text{-Cl-C}_6\text{H}_4$, $R^2 = \text{Me}$, $\text{Hlg} = \text{I}$ (**3б**, 84%); $R^1 = 4\text{-Me-C}_6\text{H}_4$, $R^2 = \text{Me}$, $\text{Hlg} = \text{I}$ (**3в**, 91%); $R^1 = 4\text{-MeO-C}_6\text{H}_4$, $R^2 = \text{Me}$, $\text{Hlg} = \text{I}$ (**3г**, 83%); $R^1 = \text{Ph}$, $R^2 = \text{CH}_2\text{COOMe}$, $\text{Hlg} = \text{Br}$ (**3д**, 87%); $R^1 = 4\text{-Cl-C}_6\text{H}_4$, $R^2 = \text{CH}_2\text{COOMe}$, $\text{Hlg} = \text{Br}$ (**3е**, 84%); $R^1 = 4\text{-MeO-C}_6\text{H}_4$, $R^2 = \text{CH}_2\text{COOMe}$, $\text{Hlg} = \text{Br}$ (**3ж**, 86%); $R^1 = \text{Ph}$, $R^2 = 4\text{-Cl-C}_6\text{H}_4\text{C(O)CH}_2$, $\text{Hlg} = \text{Br}$ (**3з**, 70%); $R^1 = 4\text{-Cl-C}_6\text{H}_4$, $R^2 = 4\text{-Cl-C}_6\text{H}_4\text{C(O)CH}_2$, $\text{Hlg} = \text{Br}$ (**3и**, 58%); $R^1 = 4\text{-MeO-C}_6\text{H}_4$, $R^2 = 4\text{-Cl-C}_6\text{H}_4\text{C(O)CH}_2$, $\text{Hlg} = \text{Br}$ (**3к**, 55%).

работы по синтезу оснований – их модификаций, получаемых при алкилировании тиогруппы в присутствии, как правило, карбоната калия [13–15]. Получение тиоурониевых солей дигидропиримидинов приводится в химической литературе гораздо реже [16].

С целью получения новых замещенных хромено[4,3-*d*]пиримидинов и изучения их антибактериальной активности были синтезированы тиоурониевые соли **3** (схема 1). Реакцию между (4*R**,4*aS**,10*bR**)-диастереомерами **1a–г** [17] и алкилирующими агентами **2a–в** (йодистым метилом **2a**, метиловым эфиром бромуксусной кислоты **2б**, 4-хлорфенацилбромидом **2в**) проводили в ацетоне при комнатной температуре или непродолжительном нагревании при 40°C до полного растворения реагентов. По данным ЯМР, тиоурониевые соли **3** образовывались в виде одного диастереомера.

Как правило, продукты реакции **3** не выпадали в осадок, поэтому образующееся после упаривания ацетона масло растирали с хлористым метиленом до образования твердого белого осадка. Выход тиоурониевых солей **3** составил 55–87%. В выбранных условиях реакции алкилирование протекало селективно по тиогруппе ввиду отсутствия основных реагентов в реакционной среде [18].

Стоит отметить, что при 20–40°C 2-тиогексагидрохромено[4,3-*d*]пиримидин-5-оны **1** реагировали только с бром- и иодзамещенными соединениями **2a–в**, в то время как синтез с хлорпроизводными

реагентами, такими как, 4- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NHC(O)CH}_2\text{Cl}$ и $\text{NaOC(O)CH}_2\text{Cl}$, требовал продолжительного нагревания при более высоких температурах, что приводило к образованию большого количества побочных продуктов и затрудняло выделение целевых соединений.

Строение соединений **3a–к** установлено совокупностью данных ИК, ЯМР ^1H , ^{13}C , NOESY спектроскопии и масс-спектрометрии. В целевых продуктах **3a–к** сохранялась исходная конфигурация (4*R**,4*aS**,10*bR**)-диастереоизомеров **1a–г**. В спектрах ЯМР ^1H соединений **3** на это указывают практически незаметные изменения химических сдвигов и КССВ протонов, соответствующих исходному гексагидрохромено[4,3-*d*]пиримидиновому циклу, за исключением более слабopольных (10.2–11.2 м. д.) и более уширенных сигналов NH-протонов. Дополнительно в спектрах соединений **3** наблюдались сигналы протонов, соответствующие тиольным заместителям. В спектре NOESY соединения **3б** наблюдаются корреляционные взаимодействия обоих NH-протонов пиримидинового цикла с протонами метилмеркаптанового фрагмента SCH_3 . Исходная конфигурация гексагидрохроменового фрагмента подтверждена корреляционными взаимодействиями протона H^5 с протонами метильной группы.

Полученные соединения были исследованы на наличие антибактериальных и фунгицидных свойств. Скрининг на антимикробную активность

Таблица 1. Антибактериальная и фунгицидная активность замещенных хромено[4,3-*d*]пиримидинов **3**

Соединение	МИС, мкг/мл			МФС, мкг/мл
	<i>Staphylococcus aureus</i> ATCC-25923	<i>Escherichia coli</i> C600	<i>Pseudomonas fluorescens</i> A1	
3б	128	128	128	256
3г	256	256	>256	>256
3д	256	256	>256	>256
3е	256	128	128	>256
3з	256	>256	>256	>256
3и	256	>256	>256	>256
Пефлоксацин	<8	<8	<8	<8

проводился методом двойных серийных разведений на чувствительных штаммах грамотрицательных (*Escherichia coli* C600, *Pseudomonas fluorescens* A1) и грамположительных бактерий (*Staphylococcus aureus* ATCC-25923), а также грибах (*Candida albicans* ATCC 10231). Данные для соединений, проявивших активность, представлены в табл. 1.

Исследованные соединения показали умеренную антибактериальную активность. Наиболее активным в отношении бактерий *Staphylococcus aureus* ATCC-25923 оказалось соединение **3б** (МИС 128 мкг/мл). Данное соединение может служить отправной точкой для дальнейшей медико-химической оптимизации и создания нового антибактериального агента для борьбы с важнейшими патогенами человека.

Таким образом, предложен эффективный метод синтеза неизвестных ранее тиоурониевых солей 2-тиогексагидрохромено[4,3-*d*]пиримидин-5-онов. Синтезированные соединения проявляют умеренную антибактериальную активность, а также, согласно данным PASS Online service [19], могут проявлять противопаразитарную, противовирусную активность (против вируса гриппа и риновирусов) и высокую вероятность ингибирования фосфатазы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Органические и неорганические реагенты и растворители, если это не оговорено отдельно, были получены из коммерческих источников (Aldrich) и использовались без дополнительной очистки.

Образцы эталонных штаммов *Staphylococcus aureus* ATCC-25923, *Candida albicans* ATCC 10231 получены из американской коллекции типовых культур; штаммы *E. coli* C600 и *P. fluorescens* A1 любезно предоставлены Институтом биохимии и физиологии микроорганизмов им. Г.К. Скрыбина РАН. В качестве питательных сред использовали LB Бульон по Lennox (Диаэм) и питательный агар Мюллера–Хинтона (Himedia).

ИК спектры записывали в отраженном свете на ИК Фурье-спектрометре Spectrum Two PerkinElmer с длиной волны 700–4000 см⁻¹. Спектры ЯМР ¹H и ¹³C регистрировали на приборе Bruker DRX-400 или Bruker DRX-500 для растворов ДМСО-*d*₆ при 30°C. В качестве эталона для отсчета химических сдвигов использовали сигналы остаточных сигналов растворителя. Масс-спектры регистрировали на хромато-масс-спектрометре Finnigan MAT. INCOS 50 при ионизационном напряжении 70 эВ и температуре в камере ионизации 100–220°C (Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН). Элементный анализ проводили в аналитической лаборатории Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН на приборе PerkinElmer 2400. Температуру плавления определяли на аппарате для определения точки плавления и кипения BüchiM-560.

Общая методика получения тиоурониевых солей 3а–к. Смесь хромопиримидинтиона **1а–г** (1 ммоль), иодметана (для соединений **3а–г**), метилбромацетата (для соединений **3д–ж**) или 4-хлорфенацилбромида (для соединений **3з–к**) (1.2 ммоль) и 3 мл ацетона перемешивали

при 40°C до полного растворения компонентов, затем перемешивали при комнатной температуре в течение ночи. Осадок отфильтровывали или упаривали ацетон и растирали масло с 2 мл CH_2Cl_2 до образования осадка, который отфильтровывали и сушили на воздухе.

(4R*,4aS*,10bR*)-8-Гидрокси-10b-метил-2-метилтио-4-фенил-1,4,4a,10b-тетрагидро-5H-хромено[4,3-d]пиримидин-5-она гидроиодид (3a). Выход 64%, т. пл. 208–210°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3338 (ОН), 3160 (NH), 1759 (C=O), 1624, 1600 (Ar), 1221, 1151 (C–O). Спектр ЯМР ^1H (400 МГц), δ , м. д.: 1.59 с (3H, $\text{C}^{10\text{b}}\text{CH}_3$), 2.73 с (3H, SCH₃), 3.61 д (1H, $\text{C}^{4\text{a}}\text{H}$, J 10.8 Гц), 4.51 д (1H, C^4H , J 10.8 Гц), 6.62 д (1H, C^7H , J 2.4 Гц), 6.77 д (1H, C^9H , J 8.4, 2.4 Гц), 7.23 д (1H, $\text{C}^{10\text{H}}$, J 8.6 Гц), 7.44 с (5 H, $\text{C}^{2',3',4',5',6'}\text{H}$), 10.17 с (1H, OH), 10.46 уш. с (1H, NH), 10.73 уш. с (1H, NH). Спектр ЯМР ^{13}C (126 МГц), δ_{C} , м. д.: 14.2, 26.9, 49.4, 54.5, 54.8, 104.2, 113.1, 117.4, 126.1, 127.9, 128.7, 129.2, 135.6, 148.1, 159.0, 163.6, 163.9. Масс-спектр (ЭУ), m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 354 (55) [M]⁺, 339 (60) [$M - \text{Me}$]⁺, 234 (84), 177 (100), 161 (26), 148 (75), 131 (88), 127 (96), 104 (87), 91 (27), 77 (68). Найдено, %: C 55.59; H 4.40; N 10.83. $\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{IN}_2\text{O}_3\text{S}$. Вычислено, %: C 55.81; H 4.42; N 10.85.

(4R*,4aS*,10bR*)-8-Гидрокси-10b-метил-2-метилтио-4-(4-хлорфенил)-1,4,4a,10b-тетрагидро-5H-хромено[4,3-d]пиримидин-5-она гидроиодид (3б). Выход 84%, т. пл. 217–218°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3349 (ОН), 3192 (NH), 1759 (C=O), 1625, 1600 (Ar), 1223, 1159 (C–O). Спектр ЯМР ^1H (400 МГц), δ , м. д.: 1.57 с (3H, $\text{C}^{10\text{b}}\text{CH}_3$), 2.71 с (3H, SCH₃), 3.62 д (1H, $\text{C}^{4\text{a}}\text{H}$, J 11.0 Гц), 4.57 д (1H, C^4H , J 11.0 Гц), 6.60 уш. с (1H, C^7H), 6.76 уш. д (1H, C^9H , J 8.3 Гц), 7.21 д (1H, $\text{C}^{10\text{H}}$, J 8.3 Гц), 7.50 с (4H, $\text{C}^{2',3',5',6'}\text{H}$), 10.15 с (1H, OH), 10.41 с (1H, NH), 10.76 уш. с (1H, NH). Спектр ЯМР ^{13}C (100 МГц), δ , м. д.: 14.1, 26.9, 49.1, 53.6, 54.7, 104.2, 113.1, 117.1, 126.0, 128.6, 130.0, 133.9, 134.6, 148.1, 159.0, 163.6, 164.0. Масс-спектр (ЭУ), m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 390 (12), 388 (41) [M]⁺, 373 (25) [$M - \text{Me}$]⁺, 302 (26), 300 (100), 296 (30), 265 (34), 234 (42), 177 (79), 176 (67), 148 (73), 147 (52), 128 (59), 127 (88), 91 (22), 77 (31). Найдено, %: C 44.01; H 3.49; N 5.40. $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{ClIN}_2\text{O}_3\text{S}$. Вычислено, %: C 44.16; H 3.51; N 5.42.

(4R*,4aS*,10bR*)-8-Гидрокси-10b-метил-2-метилтио-4-(4-метилфенил)-1,4,4a,10b-тетрагидро-5H-хромено[4,3-d]пиримидин-5-она гидроиодид (3в). Выход 91%, т. пл. 201–203°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3327 (ОН), 3150 (NH), 1756 (C=O), 1623, 1600 (Ar), 1218, 1151 (C–O). Спектр ЯМР ^1H (400 МГц), δ , м. д.: 1.58 с (3H, $\text{C}^{10\text{b}}\text{CH}_3$), 2.32 с (3H, C^4CH_3), 2.72 с (3H, SCH₃), 3.59 д (1H, $\text{C}^{4\text{a}}\text{H}$, J 10.8 Гц), 4.45 д (1H, C^4H , J 10.8 Гц), 6.61 д (1H, C^7H , J 2.0 Гц), 6.76 д (1H, C^9H , J 8.5, 2.0 Гц), 7.22 д (1H, $\text{C}^{10\text{H}}$, J 8.5 Гц), 7.27 д (2 H $\text{C}^{2',6'}\text{H}$, J 8.1 Гц), 7.32 д (2H, $\text{C}^{3',5'}\text{H}$, J 8.1 Гц), 10.14 с (1H, OH), 10.40 уш. с (1H, NH), 10.71 уш. с (1H, NH). Спектр ЯМР ^{13}C (100 МГц), δ_{C} , м. д.: 14.19, 20.74, 26.86, 49.32, 54.27, 54.79, 54.91, 104.14, 113.05, 117.31, 127.85 (2 C), 129.23 (2 C), 132.45, 138.73, 148.10, 159.02, 163.59, 163.90. Масс-спектр (ЭУ), m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 368 (1), 234 ¹⁰, 177 (26), 161 (11), 148 (46), 142 (63), 127 (83), 118 (100), 91 (76). Найдено, %: C 48.16; H 4.24; N 5.61. $\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{IN}_2\text{O}_3\text{S}$. Вычислено, %: C 48.40; H 4.26; N 5.64.

(4R*,4aS*,10bR*)-8-Гидрокси-10b-метил-2-метилтио-4-(4-метоксифенил)-1,4,4a,10b-тетрагидро-5H-хромено[4,3-d]пиримидин-5-она гидроиодид (3г). Выход 83%, т. пл. 205–207°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3328 (ОН), 3154 (NH), 1759 (C=O), 1622, 1606 (Ar), 1219, 1151 (C–O). Спектр ЯМР ^1H (400 МГц), δ , м. д.: 1.59 с (3H, $\text{C}^{10\text{b}}\text{CH}_3$), 2.72 с (3H, SCH₃), 3.59 д (1H, $\text{C}^{4\text{a}}\text{H}$, J 10.8 Гц), 3.77 с (3H, C^4OCH_3), 4.44 д (1H, C^4H , J 10.8 Гц), 6.60 д (1H, C^7H , J 2.0 Гц), 6.76 д (1H, C^9H , J 8.3, 2.0 Гц), 6.97 д (2H, $\text{C}^{2',6'}\text{H}$, J 8.6 Гц), 7.22 д (1H, $\text{C}^{10\text{H}}$, J 8.6 Гц), 7.38 д (2H, $\text{C}^{3',5'}\text{H}$, J 8.6 Гц), 10.11 уш. с (1H, OH), 10.37 уш. с (1H, NH), 10.69 уш. с (1H, NH). Спектр ЯМР ^{13}C (150 МГц), δ_{C} , м. д.: 14.1, 26.9, 49.3, 53.9, 54.8, 55.18, 104.1, 113.0, 114.0, 117.3, 126.0, 127.1, 129.3, 148.0, 158.9, 159.8, 163.5, 163.7. Масс-спектр (ЭУ), m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 374 (28) [M]⁺, 369 (100), 234 (42), 177 (15), 161 (30), 142 (31), 134 (15), 128 (17). Найдено, %: 46.27; H 4.11; N 5.44. $\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{IN}_2\text{O}_4\text{S}$. Вычислено, %: C 46.88; H 4.13; N 5.47.

(4R*,4aS*,10bR*)-Метил-2-{(8-гидрокси-10b-метил-5-оксо-4-фенил-1,4a,5,10b-тетрагидро-4H-хромено[4,3-d]пиримидин-2-ил)тио}ацетата гидробромид (3д). Выход 87%, т. пл. 198–201°C.

ИК спектр, ν , см^{-1} : 3320 (ОН), 3150 (NH), 1775, 1741 (C=O), 1625, 1608 (Ar), 1207, 1155 (C–O). Спектр ЯМР ^1H (400 МГц), δ , м. д.: 1.57 с (3H, $\text{C}^{10\text{b}}\text{CH}_3$), 3.57 д (1H, $\text{C}^{4\text{a}}\text{H}$, J 10.8 Гц), 3.72 с [3H, C(O)OCH₃], 4.29 д (1H, CH₂, J 16.8 Гц), 4.44 д (1H, CH₂, J 16.8 Гц), 4.54 д (1H, C^4H , J 10.8 Гц), 6.60 д (1H, C^7H , J 1.9 Гц), 6.74 д. д (1H, C^9H , J 8.6, 1.9 Гц), 7.19 д (1H, C^{10}H , J 8.6 Гц), 7.35–7.45 м (5H, $\text{C}^{2',3',4',5',6'}\text{H}$), 10.15 уш. с (1H, OH), 10.77 уш. с (1H, NH), 11.12 уш. с (1H, NH). Спектр ЯМР ^{13}C (100 МГц), δ_{C} , м. д.: 26.8, 49.2, 53.0, 54.5, 54.8, 55.0, 104.1, 112.9, 117.0, 126.2, 127.9, 128.7, 129.3, 135.2, 148.1, 159.0, 161.4, 163.4, 167.9. Масс-спектр (ЭУ), m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 412 (3), 380 (12), 265 (14), 263 (20), 237 (11), 205 (12), 177 (21), 148 (35), 131 (26), 116 (77), 91 (26), 42 (100). Найдено, %: C 50.92; H 4.27; N 5.66. $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{BrN}_2\text{O}_5\text{S}$. Вычислено, %: C 51.12; H 4.29; N 5.68.

(4R*,4aS*,10bR*)-Метил-2-({8-гидрокси-10b-метил-5-оксо-4-(4-хлорфенил)-1,4a,5,10b-тетрагидро-4H-хромено[4,3-d]пиримидин-2-ил}тио)ацетата гидробромид (3е). Выход 84%, т. пл. 198–201°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3240, 3151 (NH), 1787, 1751, 1712 (C=O), 1627, 1606, 1217, 1155. Спектр ЯМР ^1H (400 МГц), δ , м. д.: 1.58 с (3H, $\text{C}^{10\text{b}}\text{CH}_3$), 3.60 д (1H, $\text{C}^{4\text{a}}\text{H}$, J 10.8 Гц), 3.73 с [3H, C(O)OCH₃], 4.29 д (1H, CH₂, J 16.4 Гц), 4.44 д (1H, CH₂, J 16.4 Гц), 4.61 д (1H, C^4H , J 10.8 Гц), 6.61 д (1H, C^7H , J 1.8 Гц), 6.75 д. д (1H, C^9H , J 8.6, 1.8 Гц), 7.21 д (1H, C^{10}H , J 8.6 Гц), 7.45 д (2H, $\text{C}^{2',6'}\text{H}$, J 8.3 Гц), 7.51 д (2H, $\text{C}^{3',5'}\text{H}$, J 8.3 Гц), 10.14 уш. с (1H, OH), 10.77 уш. с (1H, NH), 11.13 уш. с (1H, NH). Спектр ЯМР ^{13}C (126 МГц), δ_{C} , м. д.: 26.8, 49.0, 53.0, 53.7, 55.0, 104.1, 112.9, 116.9, 126.2, 128.6, 129.97, 133.9, 134.4, 148.0, 159.0, 163.4, 167.9. Масс-спектр (ЭУ), m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 415 (3) [$M - \text{OMe}$]⁺, 177 (62), 165 (38), 148 (35), 140 (32), 116 (100), 102 (23), 96 (27), 77 (37), 42 (96). Найдено, %: 47.61; H 3.80; N 5.29. $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{BrClN}_2\text{O}_5\text{S}$. Вычислено, %: C 47.79; H 3.82; N 5.31.

(4R*,4aS*,10bR*)-Метил-2-({8-гидрокси-10b-метил-5-оксо-4-(4-метоксифенил)-1,4a,5,10b-тетрагидро-4H-хромено[4,3-d]пиримидин-2-ил}тио)ацетата гидробромид (3ж). Выход 86%, т. пл. 178–180 °C. ИК спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 3260 (ОН), 3151 (NH), 1786, 1749 (C=O), 1626, 1606 (Ar), 1199, 1154 (C–O). Спектр ЯМР ^1H (400 МГц), δ , м. д.:

1.59 с (3H, $\text{C}^{10\text{b}}\text{CH}_3$), 3.58 д (1H, $\text{C}^{4\text{a}}\text{H}$, J 11.0 Гц), 3.72 с (3H, C(O)OCH₃), 3.77 с (3H, C(4')OCH₃), 4.30 д (1H, CH₂, J 17.0 Гц), 4.43 д (1H, CH₂, J 17.0 Гц), 4.48 д (1H, C^4H , J 11.0 Гц), 6.61 д (1H, C^7H , J 2.2 Гц), 6.75 д. д (1H, C^9H , J 8.5, 2.2 Гц), 6.97 д (2H, $\text{C}^{2',6'}\text{H}$, J 8.6 Гц), 7.21 д (1H, C^{10}H , J 8.5 Гц), 7.33 д (2H, $\text{C}^{3',5'}\text{H}$, J 8.6 Гц), 10.15 уш. с (1H, OH), 10.69 уш. с (1H, NH), 11.11 уш. с (1H, NH). Спектр ЯМР ^{13}C (100 МГц), δ_{C} , м. д.: 26.9, 49.3, 53.0, 54.1, 55.1, 55.2, 104.1, 112.9, 114.0, 117.1, 126.2, 126.9, 129.3, 141.8, 148.0, 159.0, 159.9, 161.1, 163.5, 168.0. Масс-спектр (ЭУ), m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 442, 410 (25), 395 (29), 369 (26), 235 (14), 177 (52), 161 (79), 148 (39), 134 (41), 116 (100), 91 (29), 77 (27), 42 (92). Найдено, %: C 50.49; H 4.43; N 5.35. $\text{C}_{22}\text{H}_{23}\text{BrN}_2\text{O}_6\text{S}$. Вычислено, %: C 50.49; H 4.43; N 5.35.

(4R*,4aS*,10bR*)-2-{{2-(4-Хлорфенил)-2-оксоэтил}тио}-8-гидрокси-10b-метил-4-фенил-1,4a,10b-тетрагидро-5H-хромено[4,3-d]пиримидин-5-она гидробромид (3з). Выход 70%, т. пл. 209–211°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3323 (ОН), 3140 (NH), 1776, 1680 (C=O), 1621, 1607 (Ar), 1198, 1152 (C–O). Спектр ЯМР ^1H (400 МГц), δ , м. д.: 1.59 с (3H, $\text{C}^{10\text{b}}\text{CH}_3$), 3.59 д (1H, $\text{C}^{4\text{a}}\text{H}$, J 10.8 Гц), 4.55 д (1H, C^4H , J 10.8 Гц), 5.23 д (1H, CH₂, J 17.8 Гц), 5.33 д (1H, CH₂, J 17.8 Гц), 6.62 д (1H, C^7H , J 2.0 Гц), 6.74 д. д (1H, C^9H , J 8.5, 2.0 Гц), 7.22 д (1H, C^{10}H , J 8.5 Гц), 7.39 м (5H, $\text{C}^{2',3',4',5',6'}\text{H}$), 7.69 д (2H, $\text{C}^{2',6''}\text{H}$, J 8.5 Гц), 8.04 д (2H, $\text{C}^{3''',5''}\text{H}$, J 8.5 Гц), 10.17 уш. с (1H, OH), 10.61 уш. с (1H, NH), 11.06 с (1H, NH). Спектр ЯМР ^{13}C (100 МГц), δ_{C} , м. д.: 26.8, 40.4, 49.4, 54.5, 54.9, 104.1, 112.9, 117.0, 127.8, 126.3, 128.7, 129.1, 129.2, 130.4, 133.5, 135.3, 139.1, 148.1, 159.0, 162.1, 163.4, 191.1. Найдено, %: C 54.31; H 3.84; N 4.86. $\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{BrClN}_2\text{O}_4\text{S}$. Вычислено, %: C 54.42; H 3.86; N 4.88.

(4R*,4aS*,10bR*)-2-{{2-(4-Хлорфенил)-2-оксоэтил}тио}-8-гидрокси-10b-метил-4-(4-хлорфенил)-1,4a,10b-тетрагидро-5H-хромено[4,3-d]пиримидин-5-она гидробромид (3и). Выход 58%, т. пл. 233–235°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3314 (ОН), 3151 (NH), 1759, 1684 (C=O), 1619, 1602 (Ar), 1205, 1155 (C–O). Спектр ЯМР ^1H (400 МГц), δ , м. д.: 1.58 с (3H, $\text{C}^{10\text{b}}\text{CH}_3$), 3.63 д (1H, $\text{C}^{4\text{a}}\text{H}$, J 10.8 Гц), 4.62 д (1H, C^4H , J 10.8 Гц), 5.20 д (1H, CH₂, J 18.0 Гц), 5.30 д (1H, CH₂, J 18.0 Гц), 6.61 д (1H, C^7H , J 2.2 Гц), 6.75 д. д (1H,

C^9H , J 8.3, 2.2 Гц), 7.19 д (1H, $C^{10}H$, J 8.3 Гц), 7.45 д (2H, $C^{2,6}H$, J 8.5 Гц), 7.48 д (2H, $C^{3,5}H$, J 8.5 Гц), 7.69 д (2H, $C^{2,6}H$, J 8.3 Гц), 8.04 д (2H, $C^{3,5}H$, J 8.3 Гц), 10.17 уш. с (1H, OH), 10.60 уш. с (1H, NH), 11.07 уш. с (1H, NH). Спектр ЯМР ^{13}C (126 МГц), δ_C , м. д.: 26.9, 40.0, 49.1, 53.7, 54.9, 104.1, 104.9, 112.9, 116.9, 126.3, 128.65, 129.0, 129.9, 130.4, 133.4, 133.9, 134.4, 139.1, 148.0, 159.0, 163.4, 191.2. Масс-спектр (ЭУ), m/z ($I_{отн}$, %): 526 (1), 376 (15), 374 (39), 210 (27), 177 (20), 141 (35), 139 (100), 125 (14), 111 (36), 75 (24). Найдено, %: C 51.19; H 3.46; N 4.59. $C_{26}H_{21}BrCl_2N_2O_4S$. Вычислено, %: C 51.34; H 3.48; N 4.61.

(4R*,4aS*,10bR*)-2-{[2-(4-Хлорфенил)-2-оксоэтил]тио}-8-гидрокси-10b-метил-4-(4-метоксифенил)-1,4,4a,10b-тетрагидро-5H-хромено[4,3-d]пиримидин-5-она гидробромид (3к). Выход 55%, т. пл. 218–219°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3318 (OH), 3198 (NH), 1775, 1687 (C=O), 1607 (Ar), 1198, 1151 (C–O). Спектр ЯМР 1H (400 МГц), δ , м. д.: 1.60 с (3H, $C^{10b}CH_3$), 3.58 д (1H, $C^{4a}H$, J 11.0 Гц), 3.75 с (3H, C^4CH_3), 4.49 д (1H, C^4H , J 11.0 Гц), 5.21 д (1H, CH_2 , J 17.3 Гц), 5.31 д (1H, CH_2 , J 17.3 Гц), 6.61 д (1H, C^7H , J 2.0 Гц), 6.74 д. д (1H, C^9H , J 8.6, 2.0 Гц), 6.94 д (2H, $C^{2,6}H$, J 8.5 Гц), 7.21 д (1H, $C^{10}H$, J 8.6 Гц), 7.32 д (2H, $C^{3,5}H$, J 8.5 Гц), 7.70 д (2H, $C^{2,6}H$, J 8.3 Гц), 8.05 д (2H, $C^{3,5}H$, J 8.3 Гц), 10.15 уш. с (1H, OH), 10.53 уш. с (1H, NH), 11.02 уш. с (1H, NH). Спектр ЯМР ^{13}C (100 МГц), δ , м. д.: 26.9, 39.9, 49.4, 54.1, 55.0, 55.2, 112.9, 114.0, 117.1, 126.3, 126.9, 129.1, 129.3, 130.4, 133.4, 139.1, 148.0, 159.0, 159.9, 163.4, 191.2. Масс-спектр (ЭУ), m/z ($I_{отн}$, %): 522 (1.6), 490 (19), 370 (58), 295 (16), 210 (39), 177 (12), 161 (11), 148 (18), 139 (100), 134 (25), 111 (41), 42 (33). Найдено, %: C 51.19; H 3.46; N 4.59. $C_{27}H_{24}BrClN_2O_5S$. Вычислено, %: C 51.34; H 3.48; N 4.61.

Исследование антимикробной активности выполнено методом двойных серийных разведений с использованием турбидиметрического метода контроля роста микроорганизмов в соответствии с рекомендациями [20], методики подробно описаны в [21, 22]. Определение антимикробной активности проводилось методом двукратных серийных разведений в бульоне в соответствии с [23] на планшетном фотометре FlexA-200 Microplate Reader ALLSHENG (Hangzhou allsheng instruments Co., Ltd) с использованием пластиковых стериль-

ных 96-луночных планшетов Nest. Для инокуляции использовали стандартную микробную взвесь, эквивалентную 0.5 по стандарту МакФарланда. В качестве препарата сравнения использовали пепфлоксацин.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Макарова Елена Сергеевна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1638-8946>

Романычева Анна Александровна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7931-1711>

Шетнев Антон Андреевич, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4389-461X>

Филимонов Сергей Иванович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9903-4099>

ФИНАНСОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 22-23-20158).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ronchetti R., Moroni G., Carotti A., Gioiello A., Camaioni E. // RSC Med. Chem. 2021. Vol. 12. N 7. P. 1046. doi 10.1039/d1md00058f
2. Al-Masoudi N.A., Saleh B.A., Karim N.A., Issa A.Y., Pannecouque C. // Heteroatom Chem. 2011. Vol. 22. N 1. P. 44. doi 10.1002/hc.20654
3. El-Gohary N.S., Shaaban M.I. // Eur. J. Med. Chem. 2013. Vol. 63. P. 185. doi 10.1016/j.ejmech.2013.02.010
4. Davis I.D., Martin A.J., Stockler M.R. et al. // N. Engl. J. Med. 2019. Vol. 381. N 2. P. 121. doi 10.1056/NEJMoa1903835
5. Dandia A., Jain A.K. // J. Heterocycl. Chem. 2013. Vol. 50. N 1. P. 104. doi 10.1002/jhet.1002
6. Van Daele I., Munier-Lehmann H., Hendrickx P.M., Marchal G., Chavarot P., Froeyen M., Qing L., Martins J.C., Van Calenbergh S. // ChemMedChem. 2006. Vol. 1. N 10. P. 1081. doi 10.1002/cmdc.200600028
7. Kuzovlev A.S., Volkova D.A., Parfenova I.V., Kulakov I.V., Shkirdova A.O., Zamilatskov I.A., Chernyshev V.V., Rybakov V.B., Tyurin V.S., Fefilov N.N., Vasilchenko A.S. // New J. Chem. 2020. Vol. 44. N 19. P. 7865. doi 10.1039/C9NJ05958J

8. Маркосян А.И., Айвазян А.С., Габриелян С.А., Мамян С.С., Айвазян А.А., Аракелян А.Г. // ЖОХ. Т. 93. № 3. С. 363; Markosyan A.I., Ayvazyan A.S., Gabrielyan S.H., Matyan S.S., Ayvazyan A.A., Arakelyan H.H. // Russ. J. Gen. Chem. 2023. Vol. 93. N 3. P. 485. doi 10.1134/S1070363223030040
9. Raj V., Lee J.H., Shim J.J., Lee J. // J. Mol. Liq. 2022. Vol. 353. P.118775. doi 10.1016/j.molliq.2022.118775
10. Peng F., Liu T., Wang Q., Liu F., Cao X., Yang J., Liu L., Xie C., Xue W. // J. Agric. Food Chem. 2021. Vol. 69. N 37. P. 11085. doi 10.1021/acs.jafc.1c03755
11. Hashim J., Arshad N., Khan I., Nisar S., Ali B., Choudhary M.I. // Tetrahedron. 2014. Vol. 70. N 45. P. 8582. doi 10.1016/j.tet.2014.09.069
12. Barbosa F.A., Siminski T., Canto R.F., Almeida G.M., Mota N.S., Ourique F., Pedrosa R.C., Braga A.L. // Eur. J. Med. Chem. 2018. Vol. 155. P. 503. doi 10.1016/j.ejmech.2018.06.026
13. Quan Z.J., Zhang Z., Wang J.K., Wang X.C., Liu Y.J., Ji P.Y. // Heteroatom Chem. 2008. Vol. 19. N 2. P. 149. doi 10.1002/hc.20386
14. Shelke A.V., Bhong B.Y., Karade N.N. // Tetrahedron Lett. 2013. Vol. 54. N 6. P. 600. doi 10.1016/j.tetlet.2012.11.098
15. Pan B., Huang R., Zheng L., Chen C., Han S., Qu D., Zhu M., Wei P. // Eur. J. Med. Chem. 2011. Vol. 46. N 3. P. 819. doi 10.1016/j.ejmech.2010.12.014
16. Mahgoub M.Y., Elmaghraby A.M., Harb A.E.A., Ferreira da Silva J.L., Justino G.C., Marques M.M. // Molecules. 2019. Vol. 24. N 12. P. 2306. doi 10.3390/molecules24122306
17. Filimonov S.I., Chirkova Z.V., Kabanova M.V., Makarova E.S., Shetnev A.A., Panova V.A., Suponitsky K.Y. // ChemistrySelect. 2019. Vol. 4. N 33. P. 9550. doi 10.1002/slct.201901997
18. Макарова Е.С., Кабанова М.В., Филимонов С.И., Шетнев А.А., Супоницкий К.Ю. // Изв. АН. Сер. хим. 2022. № 5. С. 1034; Makarova E.S., Kabanova M.V., Filimonov S. I., Shetnev A.A., Suponitsky K.Yu. // Russ. Chem. Bull. 2022. Vol. 71. N 5. P. 1034. doi 10.1007/s11172-022-3505-3
19. Filimonov D.A., Lagunin A.A., Glorizova T.A., Rudik A.V., Druzhilovskii D.S., Pogodin P.V., Poroikov V.V. // Chem. Heterocycl. Compd. 2014. Vol. 50. N 3. P. 444. doi 10.1007/s10593-014-1496-1.
20. CLSI, Methods for Dilution Antimicrobial Susceptibility Tests for Bacteria that Grow Aerobically, Approved Standard, 9th ed., CLSI document M07-A9, Clinical and Laboratory Standards Institute, 950 West Valley Road, Suite 2500, Wayne, Pennsylvania 19087, USA, 2012.
21. Михедров А.С., Байков С.В., Проскурина И.К., Шетнев А.А., Котов А.Д. // ЖОХ. Т. 89. № 10. С. 1572; Mikherdov A.S., Baikov S.V., Proskurina I.K., Shetnev A.A., Kotov A.D. // Russ. J. Gen. Chem. 2019. Vol. 89. N 10. P. 2062. doi 10.1134/s1070363219100128
22. Тарасенко М.В., Преснухина С.И., Байков С.В., Шетнев А.А. // ЖОХ. Т. 90. № 9. С. 1349; Tarasenko M.V., Presnukhina S.I., Shetnev A.A., Baikov S.V. // Russ. J. Gen. Chem. 2020. Vol. 90. N 9. P. 1611. doi 10.1134/S1070363220090042
23. Определение чувствительности микроорганизмов к антибактериальным препаратам (МУК 4.2.1890-04) // Клин. микробиол. антимикроб. химиотер. 2004. Т. 6. № 4. С. 306.

Synthesis and Antimicrobial Activity of Hexahydrochromeno[4,3-*d*]pyrimidine-2-thiones Thiuronium Salts

E. S. Makarova^a, A. A. Romanycheva^b, M. V. Blyumina^b, A. A. Shetnev^b, and S. I. Filimonov^{a,b,*}

^a Yaroslavl State Technical University, Yaroslavl, 150023 Russia

^b M.V. Dorogov Pharmaceutical Technologies Transfer Centre, K.D. Ushinsky Yaroslavl State Pedagogical University, Yaroslavl, 150000 Russia

*e-mail: filimonovsi@ystu.ru

Received May 7, 2023; revised May 31, 2023; accepted June 17, 2023

The thiuronium salts of chromeno[4,3-*d*]pyrimidine-2-thiones were isolated as individual diastereomers and characterized by ¹H, ¹³C NMR spectroscopy and mass spectrometry. Antibacterial and antifungal activity against sensitive strains of gram-negative bacteria *E. coli* and *P. fluorescens*, gram-positive bacteria *S. aureus* and fungi *C. albicans* was studied.

Keywords: thioureas, chromenes, chromeno[4,3-*d*]pyrimidine-2-thiones, S-alkylation, antimicrobial activity

1,3-ДИПОЛЯРНОЕ ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЕ СТАБИЛЬНОГО АЗОМЕТИНИЛИДА ИЗ НИНГИДРИНА И L-ПРОЛИНА К ФОСФОРИЛІРОВАННЫМ АЦЕТИЛЕНАМ

© 2023 г. А. А. Соколов¹, Д. М. Егоров^{1,*}, Ю. А. Пронина¹, С. М. Рамш¹, 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: diavoly@mail.ru

Поступило в редакцию 28 апреля 2023 г.
После доработки 17 июня 2023 г.
Принято к печати 21 июня 2023 г.

Изучена реакция 1,3-диполярного циклоприсоединения стабильного азометинида, образованного из нингидрина и L-пролина, к активированным ацетиленовым фосфонатам. Установлено, что реакции протекают в мягких условиях с высокой региоселективностью с образованием циклоаддуктов с остовом спиро[инден-2,3'-пирролизин]-1,3-диона.

Ключевые слова: 1,3-диполярное циклоприсоединение, хлорэтинилфосфонат, этинилдифосфонат, азометинида, региоселективность

DOI: 10.31857/S0044460X23070089, **EDN:** HGDGNN

Реакции циклоприсоединения привлекают большое внимание химиков-синтетиков [1–5]. Они отличаются исключительной атом-эффективностью, позволяют в одну стадию создавать труднодоступные фрагменты и молекулы [6–8]. Органические соединения, в составе которых присутствует атом азота, часто выступают в качестве основы для создания новых перспективных биологически активных соединений [9–13]. Биологические свойства веществ, в состав которых входит

пирролиновый фрагмент, в настоящее время активно исследуются [14–18]. Пирролизидиновый фрагмент является структурной основой целого ряда алкалоидов, представляющих интерес вследствие обнаруженных полезных свойств: нейропротекторных [19], антимикробных [20], антиоксидантных [21] (схема 1).

Исходный стабильный азометинида **2** получен с высоким выходом при конденсации нингидрина с L-пролином. Существенным преимуществом

Схема 1.



Схема 2.

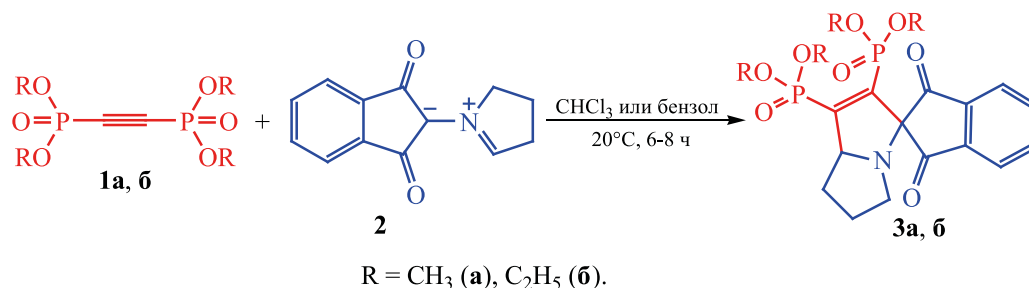
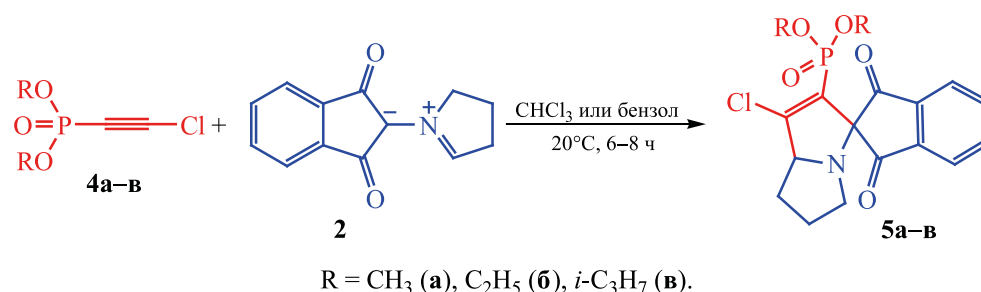


Схема 3.



данного иллада является его высокая реакционная способность и селективность в реакциях с различными диполярофилами. Ранее было показано, что **2** активно реагирует с производными аллена и циклопропена (включая газообразные субстраты), при этом реакции протекают с хорошими выходами и высокой регио- и стереоселективностью [22, 23]. Однако к настоящему времени не проводились исследования реакционной способности азометинида **2** с ацетиленовыми субстратами. В данной работе исследовано 1,3-диполярное циклоприсоединение стабильного азометинида **2** к диалкилхлорэтинилфосфонатам и тетраалкилэтинилдифосфонатам. Данные ацетиленовые производные ранее были детально изучены в реакциях с нуклеофилами [24–31]. Также отметим, что для рассматриваемых ацетиленов были реализованы реакция Дильса–Альдера [32, 33], реакции присоединения азидов [34, 35] и производных солей N-аминопиридиния [36].

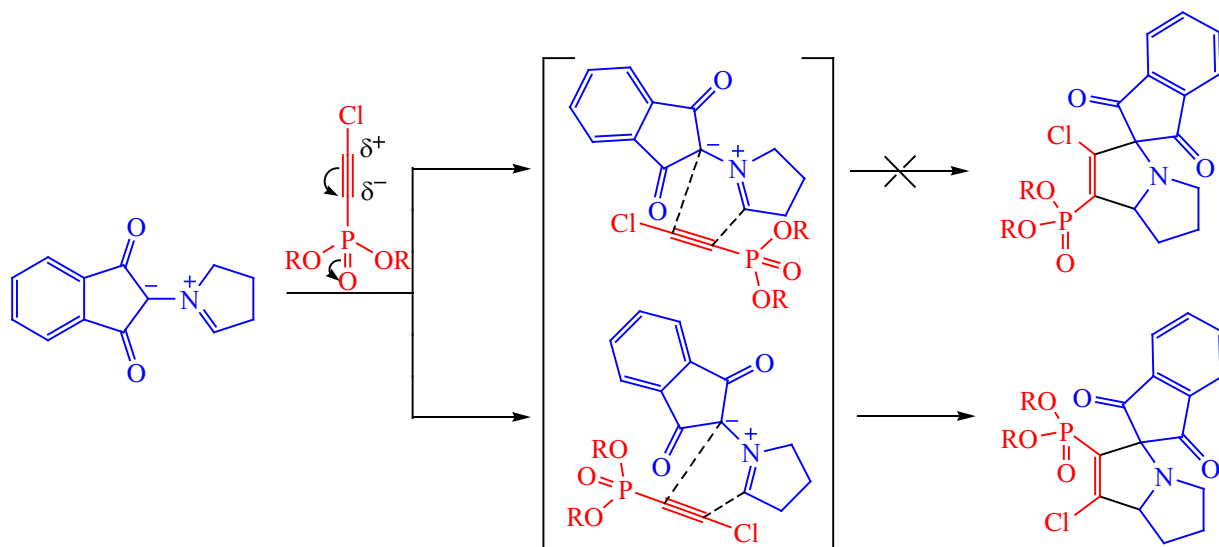
Реакция [3+2]-циклоприсоединения азометинида **2** к тетраалкилэтинилдифосфонатам **1a, б** протекает при комнатной температуре в течение

8–14 ч с образованием спироциклических соединений **3a, б** с высокими выходами (88 и 89% соответственно, схема 2). При оптимизации условий реакции в качестве растворителей были использованы хлористый метилен, хлороформ, метанол и бензол. Лучшие результаты по скорости реакций, конверсии исходных соединений и выходу целевых продуктов были достигнуты при использовании хлороформа и бензола.

Взаимодействие азометинида **2** с диалкилхлорэтинилфосфонатами **4a–в** проводили в аналогичных условиях, при этом были получены циклоаддукты **5a–в** в виде индивидуальных региоизомеров с выходами 81–86% (схема 3). Оптимальными растворителями также являются хлороформ и бензол, что объясняется лучшей растворимостью в них исходного азометинида.

Строение полученных соединений **3** и **5** устанавливали на основании данных спектроскопии ЯМР на ядрах ^1H , ^{13}C и ^{31}P . Наибольшие затруднения возникли при установлении строения продуктов циклоприсоединения **5a–в**. Отнесение к соответствующему региоизомеру проведено на

Схема 4.



основании анализа спектров ЯМР ^1H и ^{13}C . В протонных спектрах соединений **5a–c** наблюдаются различные химические сдвиги для протонов эфирных фосфонатных групп, что возможно только в случае пространственно близкого расположения группы $\text{PO}(\text{OR})_2$ к объемному спироциклическому фрагменту, которое повышает барьер вращения вокруг связи C–P . Аналогичная картина наблюдается в спектрах ^1H ЯМР циклоаддуктов **3a, б**.

Для исследуемой реакции можно предположить согласованный механизм (схема 4). Следует отметить, что при осуществлении контроля за глубиной протекания реакции, в спектрах ЯМР ^{31}P не наблюдалось сигналов промежуточных продуктов или состояний. Полученные данные позволяют отнести исследуемое взаимодействие к реакциям, протекающим с нормальным электронным распределением.

Таким образом, впервые продемонстрирована возможность [3+2]-циклоприсоединения стабильного азометинилада, полученного из нингидрина и L-пролина, к соединениям ацетиленового ряда. Показано, что реакция протекает в мягких условиях с высокой региоселективностью и приводит к образованию спироконденсированных соединений с остовом спиро[инден-2,3'-пирролизин]-1,3-диона с высокими выходами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ^1H , ^{13}C , ^{31}P сняты на спектрометре Bruker Avance III HD 400 NanoBay на частотах 400.17 (^1H), 100.62 (^{13}C), 161.98 МГц (^{31}P). Масс-спектроскопические исследования проведены на приборе Bruker micrOTOF. Температуры плавления измерены на столике Кофлера (VEB Wägetechnik Rapido, РНМК 81/2969).

Тетраметилловый эфир этинилдифосфоновой кислоты (1a). К 0.25 моля эфирата дихлорацетилена добавляли 24.8 г (0.2 моль) триметилфосфита. Смесь кипятили в течение 2 ч, затем диэтиловый эфир отгоняли, остаток фракционировали. Выход 21.5 г (89%), т. кип. 121–123°C (1 мм рт. ст.), n_D^{20} 1.4381. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 3.55 д (12H, CH_3O , $^3J_{\text{CP}}$ 12.2). Спектр ЯМР ^{13}C ($\text{DMCO-}d_6$), δ_{C} , м. д. (J , Гц): 53.91 д (CH_3O , $^2J_{\text{CP}}$ 5.0), 87.24 д. д (СР, $^1J_{\text{CP}}$ 286.7, $^2J_{\text{CP}}$ 39.5). Спектр ЯМР ^{31}P (CDCl_3): δ_{P} –7.98 м. д.

Тетраэтиловый эфир этинилдифосфоновой кислоты (1б) получали аналогично из 33.2 г (0.2 моль) триэтилфосфита. Выход 24.8 г (92%), т. кип. 145–147°C (1 мм рт. ст.), n_D^{20} 1.4442. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 1.23 т (12H, CH_3 , $^3J_{\text{HH}}$ 7.0), 4.06 д. к (8H, CH_2 , $^3J_{\text{HH}}$ 7.0, $^3J_{\text{HP}}$ 7.3). Спектр ЯМР ^{13}C ($\text{DMCO-}d_6$), δ_{C} , м. д. (J , Гц): 15.89 д (CH_3 , $^3J_{\text{CP}}$ 6.9), 64.05 д (CH_2O , $^2J_{\text{CP}}$ 5.9), 88.04 д. д

(СР, $^1J_{\text{СР}}$ 268.7, $^2J_{\text{СР}}$ 40.0). Спектр ЯМР ^{31}P (CDCl_3): δ_{P} -10.74 м. д.

Диметилловый эфир хлорэтинилфосфоновой кислоты (4а). К 0.5 моля эфирата дихлорацетилена добавляли при 0–5°C 24.8 г (0.2 моль) триметилфосфита. Смесь выдерживали 0.5 ч при комнатной температуре и 1 ч при кипении диэтилового эфира. Избыток эфирата дихлорацетилена удаляли в вакууме, остаток фракционировали. Выход 26.45 г (78%), т. кип. 65–66°C (1 мм рт. ст.), n_{D}^{20} 1.4558. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 3.41 д (6H, OCH_3 , $^3J_{\text{HH}}$ 12.6 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C ($\text{DMCO}-d_6$), δ_{C} , м. д. (J , Гц): 53.17 д (OCH_3 , $^2J_{\text{СР}}$ 6.1), 59.06 д (РС, $^1J_{\text{СР}}$ 304.3), 79.26 д (CCl , $^2J_{\text{СР}}$ 57.2). Спектр ЯМР ^{31}P (CDCl_3): δ_{P} -5.98 м. д.

Диэтиловый эфир хлорэтинилфосфоновой кислоты (4б) получали аналогично из 33.2 г (0.2 моль) триэтилфосфита и эфирата дихлорацетилена. Выход 32.28 г (82%), т. кип. 85–86°C (1 мм рт. ст.), d_4^{20} 1.1539, n_{D}^{20} 1.4473. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 1.00 т (6H, CH_3 , $^3J_{\text{HH}}$ 8.0 Гц), 3.79 к (4H, OCH_2 , $^3J_{\text{HH}}$ 8.0 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C ($\text{DMCO}-d_6$), δ_{C} , м. д. (J , Гц): 15.61 д (CH_3 , $^3J_{\text{СР}}$ 6.0), 60.49 д (C^1 , $^1J_{\text{СР}}$ 301.8), 63.07 д (OCH_2 , $^2J_{\text{СР}}$ 4.0), 77.37 д (C^2 , $^2J_{\text{СР}}$ 32.1). Спектр ЯМР ^{31}P (CDCl_3): δ_{P} -9.18 м. д.

Диизопропиловый эфир хлорэтинилфосфоновой кислоты (4в) получали аналогично из 41.6 г (0.2 моль) триизопропилфосфита и эфирата дихлорацетилена. Выход 36.1 г (80%), т. кип. 73–75°C (1 мм рт. ст.), n_{D}^{20} 1.4450. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 0.92 д и 0.94 д (12H, CH_3 , $^3J_{\text{HH}}$ 4.0). Спектр ЯМР ^{13}C ($\text{DMCO}-d_6$), δ_{C} , м. д. (J , Гц): 22.74 д и 22.97 д (CH_3 , $^3J_{\text{СР}}$ 4.0), 61.74 д (C^1 , $^1J_{\text{СР}}$ 298.8), 71.60 д (OCH , $^2J_{\text{СР}}$ 5.0), 78.17 д (C^2 , $^2J_{\text{СР}}$ 57.3). Спектр ЯМР ^{31}P (CDCl_3): δ_{P} -11.81 м. д.

2-(3,4-Дигидро-2H-пиррол-1-илий)-1,3-диоксо-2,3-дигидро-1H-инден-2-ид (2). Нингидрин (1.673 г, 9.4 ммоль) растворяли в метаноле (7.5 мл), затем при перемешивании медленно добавляли L-пролин (1.081 г, 9.4 ммоль) во избежание вспенивания смеси из-за выделения углекислого газа. Наблюдалось образование оранжевого осадка. После добавления L-пролина полученную смесь оставляли при перемешивании на ночь, затем осадок отфильтровывали на фильтре Шотта, промывали холодным абсолютным метанолом

(15 мл) и сушили в вакууме. Выход 94.5%, оранжевый порошок. Спектр ЯМР ^1H ($\text{DMCO}-d_6$), δ , м. д. (J , Гц): 2.30 к (2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$, $^3J_{\text{HH}}$ 8.0), 3.08 м (2H, CH_2CH), 4.92 (2H, CH_2N , $^3J_{\text{HH}}$ 8.0), 7.44–7.46 м (2H, CH_{Ar}), 7.51–7.55 м (2H, CH_{Ar}), 9.26 с (1H, CHN). Спектр ЯМР ^{13}C ($\text{DMCO}-d_6$), δ_{C} , м. д.: 19.02 (CH_2), 32.84 (CH), 58.53 (C^-), 119.95 (CH_{Ar}), 131.73 (CH_{Ar}), 137.21 (*ipso*-C), 183.69 (C=O).

Общая методика получения соединений 3а, б и 5а–в. Смесь 1 ммоль диполя 2, 5 мл хлороформа или бензола и 1 ммоль этинилфосфоната перемешивали при комнатной температуре. Контроль за ходом реакции осуществляли визуально по изменению окраски реакционной смеси (через 6–8 ч) и данным спектроскопии ЯМР ^{31}P . После окончания реакции отгоняли растворитель. Остаток очищали с помощью колоночной хроматографии на силикагеле, элюент – этилацетат–метанол, 95:5.

Тетраметил-(1,3-диоксо-1,3,5',6',7',7а'-гексагидроспиро[инден-2,3'-пиррозилин]-1',2'-дил)бисфосфонат (3а). Выход 88%, маслообразная бесцветная вязкая жидкость. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 1.59 м (2H, CH_2), 1.77 м (2H, CH_2), 2.06 м (2H, CH_2), 2.67 м (2H, CH_2N), 3.44 д и 3.50 д (6H, CH_3 , $^3J_{\text{HP}}$ 12.0), 3.73 д (6H, CH_3 , $^3J_{\text{HP}}$ 12.0), 4.61 м (1H, CHN), 7.76 м (2H, CH_{Ar}), 7.88 м (2H, CH_{Ar}). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ_{C} , м. д. (J , Гц): 26.35 (CH_2), 31.30 (CH_2), 48.98 (CH_2N), 52.96 д (CH_3 , $^2J_{\text{СР}}$ 5.0), 53.06 д и 53.12 д (CH_3 , $^2J_{\text{СР}}$ 5.5), 78.11 т (CHN, $^2J_{\text{СР}}$ 17.1), 83.89 т (CN, $^2J_{\text{СР}}$ 18.1), 123.37 (C^2_{Ar}), 124.19 (C^5_{Ar}), 135.86 (C^3_{Ar}), 136.15 (C^4_{Ar}), 139.70 д. д (СР, $^1J_{\text{СР}}$ 188.2, $^2J_{\text{СР}}$ 14.0), 141.46 (C^1_{Ar}), 142.05 (C^6_{Ar}), 151.59 д. д (СР, $^1J_{\text{СР}}$ 186.2, $^2J_{\text{СР}}$ 9.1), 196.27 (C=O), 197.05 д (C=O, $^3J_{\text{СР}}$ 1.0). Спектр ЯМР ^{31}P (CDCl_3), δ_{P} , м. д. (J , Гц): 10.25 д ($^3J_{\text{PP}}$ 14.2), 10.54 д ($^3J_{\text{PP}}$ 14.2). Масс-спектр (HRMS-ESI), m/z : 456.3327 [$M + \text{H}$] $^+$ (вычислено для $\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{NO}_8\text{P}_2$: 456.3332).

Тетраэтил-(1,3-диоксо-1,3,5',6',7',7а'-гексагидроспиро[инден-2,3'-пиррозилин]-1',2'-дил)бисфосфонат (3б). Выход 89%, маслообразная бесцветная вязкая жидкость. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 1.09 т и 1.14 т (6H, $\text{CH}_3\text{-C-H}_2\text{O}$, $^3J_{\text{HH}}$ 7.1), 1.38 т (6H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$, $^3J_{\text{HH}}$ 7.0), 1.71 м и 2.18 м (2H, CH_2), 1.92 м (2H, CH_2), 2.60 м и 2.78 м (2H, CH_2N), 3.98 д. к и 4.01 д. к (4H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$, $^3J_{\text{HH}}$ 7.0, $^3J_{\text{HP}}$ 7.3), 4.23 м (4H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$), 4.73 м

(1H, CHN), 7.85 м (2H, CH_{Ar}), 8.01 м (2H, CH_{Ar}). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ_C, м. д. (J, Гц): 15.84 д и 15.91 д (CH₃CH₂O, ³J_{CP} 7.0), 16.32 д и 16.38 д (CH₃CH₂O, ³J_{CP} 6.2), 26.52 (CH₂), 31.49 (CH₂), 49.05 (CH₂N), 62.65 д (CH₃CH₂O, ²J_{CP} 5.9), 62.83 д и 62.86 д (CH₃CH₂O, ²J_{CP} 6.0), 78.21 т (CHN, ²J_{CP} 16.9), 84.03 т (CN, ²J_{CP} 18.1), 123.43 (C²_{Ar}), 124.27 (C⁵_{Ar}), 135.71 (C³_{Ar}), 136.01 (C⁴_{Ar}), 139.89 д. д (CP, ¹J_{CP} 188.7, ²J_{CP} 13.6), 141.70 (C¹_{Ar}), 142.33 (C⁶_{Ar}), 152.01 д. д (CP, ¹J_{CP} 186.6, ²J_{CP} 9.1), 196.60 (C=O), 197.45 д (C=O, ³J_{CP} 1.0). Спектр ЯМР ³¹P (CDCl₃), δ_P, м. д. (J, Гц): 7.64 д (³J_{PP} 14.1), 8.00 д (³J_{PP} 14.1). Масс-спектр (HRMS-ESI), *m/z*: 512.4409 [*M* + H]⁺ (вычислено для C₂₃H₃₁NO₈P₂: 512.4418).

Диметил-(1'-хлор-1,3-диоксо-1,3,5',6',7',7а'-гексагидропириролинден-2,3'-пирролизин]-2'-ил)фосфонат (5а). Выход 81%, маслообразная светло-желтая вязкая жидкость. Спектр ЯМР ¹H (DMCO-*d*₆), δ, м. д. (J, Гц): 1.79 м (2H, CH₂), 2.05 м и 2.22 м (2H, CH₂), 2.82 м (2H, CH₂N), 3.71 д (6H, CH₃O, ³J_{HP} 9.3), 4.60 м (1H, CHN), 7.94 м (2H, CH_{Ar}), 8.04 м (2H, CH_{Ar}). Спектр ЯМР ¹³C (DMCO-*d*₆), δ_C, м. д. (J, Гц): 26.85 (CH₂), 31.86 (CH₂), 48.44 (CH₂N), 52.81 д и 52.88 д (CH₃O, ²J_{CP} 5.5), 74.25 д (CHN, ²J_{CP} 14.1), 83.54 д (CN, ³J_{CP} 14.1), 123.82 (C²_{Ar}), 124.19 (C⁵_{Ar}), 131.44 д (CP, ¹J_{CP} 52.3), 136.69 (C³_{Ar}), 137.01 (C⁴_{Ar}), 137.21 д (CCl, ²J_{CP} 7.0), 141.69 (C¹_{Ar}), 141.88 (C⁶_{Ar}), 195.82 (C=O), 197.79 (C=O). Спектр ЯМР ³¹P (CDCl₃): δ_P 11.18 м. д. Масс-спектр (HRMS-ESI), *m/z*: 382.7463 [*M* + H]⁺ (вычислено для C₁₇H₁₇ClNO₅P: 382.7475).

Диэтил-(1'-хлор-1,3-диоксо-1,3,5',6',7',7а'-гексагидропириролинден-2,3'-пирролизин]-2'-ил)фосфонат (5б). Выход 86%, маслообразная светло-желтая вязкая жидкость. Спектр ЯМР ¹H (DMCO-*d*₆), δ, м. д. (J, Гц): 1.32 т и 1.36 т (6H, CH₃CH₂O, ³J_{HH} 8.0), 1.79 м (2H, CH₂), 2.05 м и 2.23 м (2H, CH₂), 2.85 м (2H, CH₂N), 4.15 м (4H, CH₃CH₂O), 4.60 м (1H, CHN), 7.93 м (2H, CH_{Ar}), 8.03 м (2H, CH_{Ar}). Спектр ЯМР ¹³C (DMCO-*d*₆), δ_C, м. д. (J, Гц): 16.30 д (CH₃CH₂O), 26.90 (CH₂), 31.96 (CH₂), 48.39 (CH₂N), 62.51 д и 62.64 д (CH₃CH₂O, ²J_{CP} 8.3), 74.39 д (CHN, ²J_{CP} 14.1), 83.53 д (CN, ³J_{CP} 14.1), 123.79 (C²_{Ar}), 124.14 (C⁵_{Ar}), 133.17 д (CP, ¹J_{CP} 192.2), 136.47 д (CCl, ²J_{CP} 7.0), 136.64 (C³_{Ar}), 136.97 (C⁴_{Ar}), 141.69 (C¹_{Ar}), 141.89 (C⁶_{Ar}), 195.99 (CO), 198.03 д (C=O, ³J_{CP} 2.0). Спектр ЯМР ³¹P (CDCl₃):

δ_P 8.06 м. д. Масс-спектр (HRMS-ESI), *m/z*: 410.8001 [*M* + H]⁺ (вычислено для C₁₉H₂₁ClNO₅P: 410.8013).

Диизопропил-(1'-хлор-1,3-диоксо-1,3,5',6',7',7а'-гексагидропириролинден-2,3'-пирролизин]-2'-ил)фосфонат (5в). Выход 85%, маслообразная светло-желтая вязкая жидкость. Спектр ЯМР ¹H (DMCO-*d*₆), δ, м. д. (J, Гц): 1.36 м (12H, CH₃CHO) 1.82 м (2H, CH₂), 2.06 м и 2.22 м (2H, CH₂), 2.81 м (2H, CH₂N), 4.61 м (1H, CHN), 4.76 д. септетов (2H, CH₃CHO, ³J_{HP} 12.3, ²J_{HH} 6.2), 7.94 м (2H, CH_{Ar}), 8.05 м (2H, CH_{Ar}). Спектр ЯМР ¹³C ЯМР (DMCO-*d*₆), δ_C, м. д. (J, Гц): 23.94 м (CH₃CHO), 27.00 (CH₂), 32.09 (CH₂), 48.36 (CH₂N), 71.58 д и 71.68 д (CH₃CHO, ²J_{CP} 5.0), 74.67 д (CHN, ³J_{CP} 13.1), 83.56 д (CN, ²J_{CP} 14.1), 123.75 (C²_{Ar}), 124.10 (C⁵_{Ar}), 134.60 д (CP, ¹J_{CP} 192.4), 135.62 д (CCl, ²J_{CP} 6.5), 136.59 (C³_{Ar}), 136.93 (C⁴_{Ar}), 141.69 (C¹_{Ar}), 141.92 (C⁶_{Ar}), 196.26 (C=O), 198.37 д (C=O, ³J_{CP} 2.0). Спектр ЯМР ³¹P (CDCl₃): δ_P 5.50 м. д. Масс-спектр (HRMS-ESI), *m/z*: 438.8522 [*M* + H]⁺ (вычислено для C₂₁H₂₅ClNO₅P: 438.8539).

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Пронина Юлия Алексеевна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6874-5047>

Егоров Дмитрий Михайлович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3744-9306>

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

Станислав Михайлович Рамш, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4613-068X>

ФИНАНСОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена в рамках государственного задания при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (FSEN-2023-0002) с использованием оборудования Инжинирингового центра Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Liu J., Liu R., Wei Y., Shi M. // Trends Chem. 2019. Vol. 1. N 8. P. 779. doi 10.1016/j.trechm.2019.06.012
2. Wang J., Blaszczyk S.A., Li X., Tang W. // Chem. Rev. 2021. Vol. 121. N 1. P. 110. doi 10.1021/acs.chemrev.0c00160
3. Adrio J., Carretero J.C. // Chem. Commun. 2019. Vol. 55. P. 11979. doi 10.1039/C9CC05238K
4. Saeed R., Sakla A.P., Shankaraiah N. // Org. Biomol. Chem. 2021. Vol. 19. P. 7768. doi 10.1039/D1OB01176F
5. Bilodeau D.A., Margison K.D., Serhan M., Pezacki J.P. // Chem. Rev. 2021. Vol. 121. N 12. P. 6699. doi 10.1021/acs.chemrev.0c00832
6. Gui H.-Z., Wei Y., Shi M. // Chem. Asian J. 2020. Vol. 15. N 8. P. 1225. doi 10.1002/asia.202000054
7. Mloston G., Shermolovich Y., Heimgartner H. // Materials. 2022. Vol. 15. P. 7244. doi 10.3390/ma15207244
8. Doyle M.P., Marichev K.O. // Org. Biomol. Chem. 2019. Vol. 17. P. 4183. doi 10.1039/C9OB00478E
9. Bera S., Biswas A., Samanta R. // Chem. Record. 2021. Vol. 21. N 12. P. 3332. doi 10.1002/tcr.202100061
10. Kerru N., Gummidi L., Maddila S., Gangu K.K., Jonnalagadda S.B. // Molecules. 2020. Vol. 25. N 8. P. 1909. doi 10.3390/molecules25081909
11. Kachaeva M.V., Obernikhina N.V., Veligina E.S., Zhuravlova M.Yu., Prostota Y.O., Kachkovsky O.D., Brovarets V.S. // Chem. Heterocycl. Compd. 2019. Vol. 55. P. 448. doi 10.1007/s10593-019-02478-6
12. Mermer A., Keles T., Sirin Y. // Bioorg. Chem. 2021. Vol. 114. P. 105076. doi 10.1016/j.bioorg.2021.105076
13. Денисова Е.И., Липин Д.В., Пархома К.Ю., Девяткин И.О., Шпиловских Д.А., Чащина С.В., Махмудов Р.Р., Игидов Н.М., Шпиловских С.А. // ЖОХ. 2021. Т. 57. № 12. С. 1736; Denisova E.I., Lipin D.V., Parkhoma K.Y., Devyatkin I.O., Shipilovskikh D.A., Chashchina S.V., Makhmudov R.R., Igidov N.M., Shipilovskikh, S.A. // Russ. J. Org. Chem. 2021. Vol. 57. P. 1955. doi 10.1134/S1070428021120083
14. Gerokostas D.T., Nikolaou A., Magkrioti C., Afantitis A., Aidinis V., Kokotos G., Minakakis P.M. // Bioorg. Med. Chem. 2019. Vol. 28. N 2. P. 115216. doi 10.1016/j.bmc.2019.115216
15. Sreekanth K., Jha A. // Russ. J. Gen. Chem. 2020. Vol. 90. N 1. P. 129. doi 10.1134/S107036322001020X
16. Kocabaş E., Sarigüney A.B., Erci F., Çakır-Koç R., Kocabaş H.Ö., Torlak E., Coşkun A. // Biointerface Res. App. Chem. 2021. Vol. 11. N 4. P. 12178. doi 10.33263/BRIAC114.1217812185
17. Chen M., Zhang L., Lu A., Wang X., Si W., Yan J., Yang C. // Bioorg. Med. Chem. 2020. Vol. 30. N 21. P. 127519. doi 10.1016/j.bmcl.2020.127519
18. Tomovic K., Ilic B.S., Smelcerovic A. // J. Med. Chem. 2021. Vol. 64. P. 9639. doi 10.1021/acs.jmedchem.1c00293
19. de Silva N.H., Pyreddy S., Blanch E.W., Hügel H.M., Maniam S. // Bioorg. Chem. 2021. Vol. 114. P. 105128. doi 10.1016/j.bioorg.2021.105128
20. Kumar N., Inwati G.K., Ahmed E.M., Lal C., Makwana B., Yadav V.K., Islam S., Ahn H.-J., Yadav K.K., Jeon B.-H. // Catalysts. 2022. Vol. 12. N 2. P. 213. doi 10.3390/catal12020213
21. L.J. McGaw, V. Steenkamp, J.N. Eloff // J. Ethnopharmacol. 2007. Vol. 110. P. 16. doi 10.1016/j.jep.2006.08.029
22. Stepanov A.V., Filatov A.S., Boitsov V.M., Lozovskiy S.V. // Phosphorus, Sulfur, Silicon, Relat. Elem. 2021. Vol. 197. N 2. P. 67. doi 10.1080/10426507.2021.2017436
23. Filatov A.S., Wang S., Khoroshilova O.V., Lozovskiy S.V., Larina A.G., Boitsov V.M., Stepanov A.V. // J. Org. Chem. 2019. Vol. 84. P. 7017. doi 10.1021/acs.joc.9b00753
24. Erkhitueva E.B., Panikorovskii T.L., Svintsitskaya N.I., Trifonov R.E., Dogadina A.V. // Synlett. 2018. Vol. 29. N 7. P. 933. doi 10.1055/s-0036-1591919
25. Egorov D.M., Piterskaya Y.L., Dogadina A.V., Svintsitskaya N.I. // Tetrahedron Lett. 2015. Vol. 56. N 12. P. 1552. doi 10.1016/j.tetlet.2015.02.027
26. Babushkina A.A., Dogadina A.V., Egorov D.M., Piterskaia J.L., Shtro A.A., Nikolaeva Y.V., Galochkina A.V., Kornev A.A., Boitsov V.M. // Med. Chem. Res. 2021. Vol. 30. N 12. P. 2203. doi 10.1007/s00044-021-02801-x
27. Егоров Д.М., Петросян А.А., Питерская Ю.Л., Свиницкая Н.И., Догадина А.В. // ЖОХ. 2018. Т. 88. Вып. 11. С. 1911; Egorov D.M., Petrosyan A.A., Piterskaya Yu.L., Svintsitskaya N.I., Dogadina A.V. // Russ. J. Gen. Chem. 2018. Vol. 88. N 11. P. 2435. doi 10.1134/S1070363218110294
28. Krylov A.S., Kaskevich K.I., Erkhitueva E.B., Svintsitskaya N.I., Dogadina A.V. // Tetrahedron Lett. 2018. Vol. 59. N 49. P. 4326. doi 10.1016/j.tetlet.2018.10.052
29. Krylov A.S., Petrosian A.A., Piterskaya J.L., Svintsitskaya N.I., Dogadina A.V. // Beilstein J. Org. Chem. 2019. Vol. 15. P. 1563. doi 10.3762/bjoc.15.159
30. Журавлева П.А., Колина А.И., Свиницкая Н.И., Догадина А.В. // ЖОХ. 2021. Т. 91. № 10. С. 1594; Zhuravleva P.A., Kolina A.I., Svintsitskaya N.I., Dogadina A.V. // Russ. J. Gen. Chem. 2021. Vol. 91. N 10. P. 2031. doi 10.1134/S1070363221100169

31. Дакуо К.Н., Крылов А.С., Свинцицкая Н.И. // ЖОХ. 2022. Т. 92. № 11. С. 1728; *Dakuo K.N., Krylov A.S., Svintsitskaya N.I.* // Russ. J. Gen. Chem. 2022. Vol. 92. P. 2267. doi 10.1134/S107036322211010X
32. Титов К.С., Кривчун М.Н., Свинцицкая Н.И. // ЖОХ. 2014. Т. 84. Вып. 10. С. 1748; *Titov K.S., Krivchun M.N., Svintsitskaya N.I.* // Russ. J. Gen. Chem. 2014. Vol. 84. N 10. P. 2049. doi 10.1134/S107036321410034X
33. Титов К.С., Свинцицкая Н.И., Ионин Б.И. // ЖОХ. 2012. Т.82. Вып. 4. С. 566; *Titov K.S., Svintsitskaya N.I., Ionin B.I.* // Russ. J. Gen. Chem. 2012. Vol. 82. N 4. P. 652. doi 10.1134/S1070363212040068
34. Артыушин О.И., Матвеева Е.В., Бушмаринов И.С., Одинаев И.Л. // Архив. 2012. Vol. 2012. P. 252. doi 10.3998/ark.5550190.0013.419
35. Zhu S., Zhang Y., Li P., Bi W., Chen X., Zhao Y. // Phosphorus, Sulfur, Silicon, Relat. Elem. 2017. Vol. 192. N1. P. 1. doi 10.1080/10426507.2016.1223076
36. Филиппов И., Гатилев Ю., Сонина А., Воробьев А. // Molecules. 2022. Vol. 27. N 22. P. 7913. doi 10.3390/molecules27227913

1,3-Dipolar Cycloaddition of Stable Azomethine Ylide Based on Ninhydrin and L-Proline to Phosphorylated Acetylenes

A. A. Sokolov^a, D. M. Egorov^{a,*}, Yu. A. Pronina^a, S. M. Ramsh^a, and A. V. Stepanov^{a,b}

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

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

*e-mail: diavoly@mail.ru

Received April 28, 2023; revised June 17, 2023; accepted June 21, 2023

The reaction of 1,3-dipolar cycloaddition of a stable azomethine ylide formed from ninhydrin and L-proline to activated acetylenic phosphonates was studied. It was found that the reactions proceed under mild conditions with high regioselectivity with the formation of cycloadducts with a spiro[inden-2,3'-pyrrolisine]-1,3-dione backbone.

Keywords: 1,3-dipolar cycloaddition, chloroethynylphosphonate, ethynyldiphosphonate, azomethine ylide, regioselectivity

НОВЫЕ БИС-(N,N-ДИЭТИЛАМИНО)(ФЕНЭТИЛ)-МЕТИЛСИЛАН И 1,2-БИС-(N,N-ДИЭТИЛАМИНО)-1,2-ДИ(ФЕНЭТИЛ)-1,2-ДИМЕТИЛДИСИЛАН

© 2023 г. Ю. В. Хорошавина^{1,*}, В. А. Алексеева¹, Л. В. Осетрова¹

¹ Научно-исследовательский институт синтетического каучука имени академика С. В. Лебедева, ул. Гапсальская 1, Санкт-Петербург, 198035 Россия

*e-mail: julhor@yandex.ru

Поступило в редакцию 26 апреля 2023 г.

После доработки 28 июня 2023 г.

Принято к печати 30 июня 2023 г.

Получены новые бис-(N,N-диэтиламино)(фенэтил)метилсилан и 1,2-бис-(N,N-диэтиламино)-1,2-ди(фенэтил)-1,2-диметилдисилан – продукты взаимодействия диэтиламина и (фенэтил)метилдихлорсилана. Структура полученных соединений подтверждена данными спектроскопии ЯМР ¹H, ¹³C и ²⁹Si.

Ключевые слова: бис-(N,N-диэтиламино)(фенэтил)метилсилан, 1,2-бис-(N,N-диэтиламино)-1,2-ди(фенэтил)-1,2-диметилдисилан, метил(фенэтил)дихлорсилан

DOI: 10.31857/S0044460X23070090, **EDN:** HGNLEY

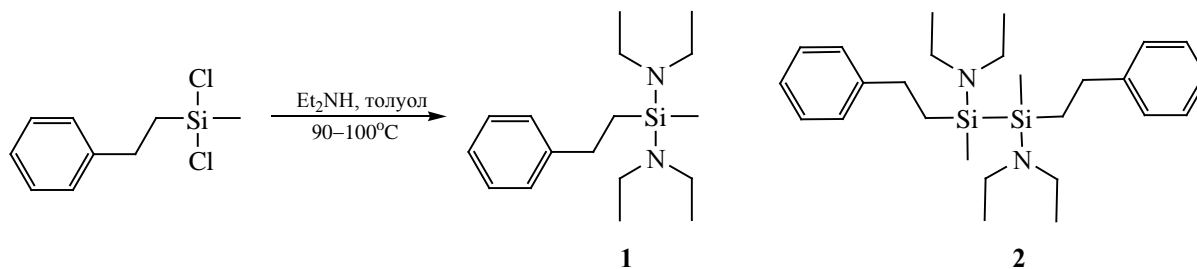
Кремнийазотсодержащие органические соединения находят применение во многих сферах деятельности: различных областях медицины, сельском хозяйстве, современных наукоемких технологиях, при производстве синтетических материалов. Они используются в органическом синтезе в качестве силилирующих агентов, синтонов, лигандов при получении комплексных соединений, находят применение в качестве вулканизирующих агентов силиконовых каучуков [1–5].

Соконденсацией аminosиланов с силанолами и силосандиолами получают как полимеры, так и циклосилоксаны [6, 7]. Ранее мы сообщали об использовании различных диаминодиалкилсиланов в качестве агентов конденсации α,ω -дигидроксиолигосилоксанов, образующихся в результате реакции гидролитической поликонденсации различных хлорсиланов, было показано, что конденсация протекает в мягких условиях и приводит к образованию силосанов заданной молекулярной массы [8].

В данной работе нами получены новые бис-(N,N-диэтиламино)(фенэтил)метилсилан и 1,2-бис-(N,N-диэтиламино)-1,2-ди(фенэтил)-1,2-диметилдисилан – перспективные агенты конденсации продуктов гидролиза метил(фенэтил)дихлорсилана [α,ω -дигидроксиолигометил(фенэтил)силоксанов] с целью получения полиметил(фенэтил)силоксанов и полидиметилметил(фенэтил)силоксанов, обладающих высокими термо- и радиационной стойкостью [9]. Мономер для получения этих каучуков – метил(фенэтил)дихлорсилан – единственный продукт реакции гидросилилирования стирола метилдихлорсиланом в присутствии платинового катализатора, комплекса тетракистрифенилфосфина платины [10].

Известно, что наиболее общим и распространенным методом синтеза диаминосиланов является взаимодействие вторичных аминов с галогенсиланами [11, 12] в присутствии сильных оснований, например диэтиламина, для связывания образующегося галогеноводорода.

Схема 1.



Реакцию метил(фенэтил)дихлорсилана с диэтиламино проводили в инертной атмосфере, подавая хлорсилан по каплям в смесь толуола и диэтиламина, при этом диэтиламин брали в 4-кратном избытке. По окончании подачи реакционную массу выдерживали 1.5–2 часа при 90–100°C. Охлажденную смесь отфильтровывали от объемного осадка солянокислого диэтиламина. Тoluол отгоняли при нормальных условиях, продукт выделяли вакуумной перегонкой. В результате реакции был получен бис-(N,N-диэтиламино)(фенэтил)метилсилан **1** с выходом 85% (схема 1).

Образование диаминосилана **1** подтверждено данными ЯМР ^1H , ^{13}C и ^{29}Si . В спектре ЯМР ^1H соединения **1** присутствуют несколько групп мультиплетных сигналов. Протоны фенильного кольца резонируют мультиплетом при 7.3–7.4 м. д. Метиленовые протоны фенэтильного заместителя, соседствующие с кремнием, проявляются триплетом при 1.4 м. д., а метиленовые протоны, ближние к фенильному кольцу, – триплетом при 2.9 м. д с J 8.8 Гц. Протонам этильных групп при атоме азота соответствует триплет при 1.25 м. д. и квартет при 3.1 м. д. с J 7.2 Гц. Протоны метильной группы при атоме кремния регистрируются синглетным сигналом при 0.3 м. д.

В спектре ^{13}C ЯМР диаминосилана **1** присутствуют сигналы метильной группы у атома кремния при –3.3 м. д., атомов углеродов фенильного кольца в области 125.2–145.8 м. д., метиленовых групп при 30.0 и 17.5 м. д. Этильной группе при атоме азота соответствуют сигналы при 15.5 и 39.1 м. д. В спектре ЯМР ^{29}Si соединения **1** присутствует сигнал при –5.2 м. д.

При проведении реакции с 2-кратным количеством диэтиламина основным продуктом ре-

акции с выходом 83% является 1,2-бис-(N,N-диэтиламино)-1,2-ди(фенэтил)-1,2-диметилдисилан **2**, диаминосилан **1** образуется в количестве 3%. При использовании в качестве акцептора выделяющейся соляной кислоты триэтиламина основным продуктом является 1,2-бис-(N,N-диэтиламино)-1,2-ди(фенэтил)-1,2-диметилдисилан **2** (70%), диаминосилан **1** образуется в количестве 25%. Преимущественное образование дисилана **2** в реакции с триэтиламино объясняется тем, что диэтиламин работает и как аминирующий агент, и как акцептор соляной кислоты, превосходя триэтиламин в этой роли.

Образование диаминосилана **2** подтверждено данными спектроскопии ЯМР ^1H , ^{13}C и ^{29}Si . Химический сдвиг кремния в спектре ЯМР ^{29}Si соединения **2** регистрируется при 11.5 м. д. Спектры ЯМР ^1H соединений **1** и **2** практически идентичны и отличаются только положением сигнала метильной группы у атома кремния: 0.6 м. д. в случае дисилана **2**. В спектре ЯМР ^{13}C соединения **2** сигнал метильной группы у атома кремния расположен при –0.2 м. д., сигналы фенильного кольца регистрируются в области 125.7–143.8 м. д. Сигналы метиленовых групп расположены при 29.3 и 19.7 м. д. Этильные группы при атоме азота проявляются сигналами при 19.7 и 39.6 м. д.

Таким образом, изучена реакция метилфенэтилдихлорсилана и диэтиламина, позволяющая получить с хорошим выходом новые бис-(N,N-диэтиламино)(фенэтил)метилсилан и 1,2-бис-(N,N-диэтиламино)-1,2-ди(фенэтил)-1,2-диметилдисилан.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Триэтиламин, диэтиламин (99.5%, Компонент-реактив), толуол (АО «Вектон») – коммерче-

ские продукты. Метил(фенэтил)дихлорсилан был получен по методике [13].

Спектры ЯМР ^{29}Si , ^{13}C и ^1H снимали на спектрометре Bruker Spectrospin AM-500 при частоте 500.0 (^1H), 125.77 (^{13}C), 99.37 (^{29}Si) МГц с использованием в качестве внутреннего стандарта ТМС, растворитель – CDCl_3 .

Бис-(N,N-диэтиламино)(фенэтил)метилсилан (1). К раствору 412 мл (4 моль) диэтиламина в 1800 мл толуола при перемешивании добавляли 195 мл (1 моль) хлорсилана. Полученную смесь нагревали при 100°C в течение 1 ч, затем оставляли для охлаждения до комнатной температуры. Получившийся объемный осадок отфильтровывали. Толуол отгоняли при атмосферном давлении, остаток перегоняли в вакууме. Выход 85%, т. кип. $178\text{--}181^\circ\text{C}$ (3 мм рт. ст.), n_{D}^{20} 1.4936, d_{20}^{20} 0.9105. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 0.3 с (CH_3Si), 1.3 т ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{N}$, J 7.2 Гц), 1.5 т (2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}$, J 8.8 Гц), 2.9 т (2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}$, J 8.8 Гц), 3.1 к ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{N}$, J 7.2 Гц), 7.3–7.4 м (5H, C_6H_5). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: –3.3 (SiCH_3), 15.5 (NCH_2CH_3), 17.5 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}$), 30.0 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}$), 39.1 (NCH_2CH_3), 125.7 ($\text{C}_{\text{пара}}$), 127.7 ($2\text{C}_{\text{орто}}$), 128.2 ($2\text{C}_{\text{мета}}$), 145.8 ($\text{C}_{\text{четв}}$). Спектр ЯМР ^{29}Si : δ_{Si} –5.22 м. д. Найдено, %: С 70.30; Н 11.21; N 9.32; Si 9.62. Вычислено, %: С 70.99; Н 10.95; N 9.59; Si 9.59. M 292.

1,2-Бис-(N,N-диэтиламино)-1,2-ди(фенэтил)-1,2-диметилдисилан (2) получали аналогично из 1800 мл толуола, 206 мл (2 моль) диэтиламина и 195 мл (1 моль) хлорсилана. Выход 83%, т. кип. 142°C (1 мм рт. ст.), n_{D}^{25} 1.5027, d_{20}^{25} 0.905. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 0.6 с (CH_3Si), 1.3 т ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{N}$, J 7.2 Гц), 1.4 т (2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}$, J 8.8 Гц), 2.9 т (2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}$, J 8.8 Гц), 3.1 к ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{N}$, J 7.2 Гц), 7.3–7.4 м (5H, C_6H_5). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: –0.3 (SiCH_3), 15.5 (NCH_2CH_3), 19.7 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}$), 29.3 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}$), 39.6 (NCH_2CH_3), 125.7 ($\text{C}_{\text{пара}}$), 127.7 ($2\text{C}_{\text{орто}}$), 128.3 ($2\text{C}_{\text{мета}}$), 143.8 ($\text{C}_{\text{четв}}$). Спектр ЯМР ^{29}Si : δ_{Si} 11.5 м. д. Найдено, %: С 70.51; Н 10.91; N 6.54; Si 12.91. Вычислено, %: С 70.91; Н 10.0; N 6.36; Si 12.73. M 440.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Хорошавина Юлия Владимировна, ORCID: <http://orchid.org/0000-0001-7925-879X>

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wannagat U. The Silicon-Nitrogen Bond. Biochemistry of Silicon and Related Problems. New York: Plenum Press, 1978. P. 77. doi 10.1007/978-1-4613-4018-8_3
2. Sauer R.O., Hasek R.H. // J. Am. Chem. Soc. 1946. Vol. 68. P. 241. doi 10.1021/ja01206a028.
3. Bowser J.R., Bringley J.F. // Synth. React. Inorg. Metal Org. Chem. 1985. Vol. 15. N 7. P. 897. doi 10.1080/00945718508060606
4. Walter S., Klingebiel U. // Coord. Chem. Rev. 1994. Vol. 130. P. 481. doi 10.1016/0010-8545(94)80011-1
5. Сысоев С.В., Никулина Л.Д., Косинова М.Л., Рахлин В.И., Цырендоржиева И.П., Лис А.В., Воронков М.Г. // Неорг. матер. 2011. Т. 47. № 12. С. 1452; Sysoev S.V., Nikulina L.D., Kosinova M.L., Rukhlin V.I., Tsirendorzhieva I.P., Lis A.V., Voronkov M.G. // Inorg. Mater. 2011. Vol. 47. N 12. P. 1324. doi 10.1134/S0020168511110227
6. Pike R. // J. Org. Chem. 1961. Vol. 26. P. 232. doi 10.1021/jo01060a057
7. Pike R. // J. Polym. Sci. 1961. Vol. 50. P. 151. doi 10.1002/pol.1961.1205015318
8. Хорошавина Ю.В., Николаев Г.А., Фурсенко А.В., Неверовская А.Ю. Пат. РФ 2463319 (2012) // Б. И. 2012. № 28.
9. Хорошавина Ю.В., Николаев Г.А., Французова Ю.В., Фурсенко А.В. Пат. РФ 2462484 (2011) // Б. И. 2012. № 27.
10. Fink W. // Helv. Chim. Acta. 1971. Vol. 54. N 5. P. 1304. doi 10.1002/hlca.19710540510
11. Jung E.A., Park Y.T. // Bull. Korean Chem. Soc. 2012. Vol. 33. N 6. P. 2031. doi 10.5012/bkcs.2012.33.6.2031.
12. Passarelli V., Benetollo F., Zanella P., Carta G., Rossetto G. // Dalton Trans. 2003. N 7. P. 1411. doi 10.1039/b212705a
13. Французова Ю.В., Хорошавина Ю.В., Николаев Г.А. // ЖОХ. 2014. Т. 84. Вып. 2. С. 285; Frantsuzova Yu.V., Khoroshavina Yu.V., Nikolaev G.A. // Russ. J. Gen. Chem. 2014. Vol. 84. № 2. P. 277. doi 10.1134/S1070363214020200

New Bis-(*N,N*-Diethylamino)(phenethyl)methylsilane and 1,2-Bis-(*N,N*-diethylamino)-1,2-di(phenethyl)-1,2-dimethyldisilane

Yu. V. Khoroshavina^{a,*}, V. A. Alekseeva^a, and L. V. Osetrova^a

^a *S.V. Lebedev Scientific Research Institute of Synthetic Rubber, St. Petersburg, 198035 Russia*

**e-mail: julhor@yandex.ru*

Received April 26, 2023; revised June 28, 2023; accepted June 30, 2023

New bis-(*N,N*-diethylamino)(phenethyl)methylsilane and 1,2-bis-(*N,N*-diethylamino)-1,2-di(phenethyl)-1,2-dimethyldisilane were synthesized by reacting (phenethyl)methylchlorosilane with diethylamine. Structure of the obtained compounds was confirmed by ¹H, ¹³C, and ²⁹Si NMR spectroscopy data.

Keywords: bis-(*N,N*-diethylamino)(phenethyl)methylsilane, 1,2-bis-(*N,N*-diethylamino)-1,2-di(phenethyl)-1,2-dimethyldisilane, methyl(phenethyl)dichlorosilane

СИНТЕЗ И ЭКСТРАКЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ТРИПОДАЛЬНЫХ ТЕТРАФОСФОРИЛЬНЫХ ЛИГАНДОВ НА ТРИФЕНИЛФОСФИНОКСИДНОЙ ПЛАТФОРМЕ

© 2023 г. Т. В. Баулина^{1,*}, И. Ю. Кудрявцев¹, М. П. Пасечник¹, А. Г. Матвеева¹, С. В. Матвеев¹, А. В. Вологжанина¹, А. Н. Туранов², В. К. Карандашев^{3,4}, В. К. Брель¹

¹ Институт элементоорганических соединений имени А. Н. Несмеянова Российской академии наук, ул. Вавилова 28, Москва, 119991 Россия

² Институт физики твердого тела Российской академии наук, Черноголовка, 142432 Россия

³ Институт проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов Российской академии наук, Черноголовка, 142432 Россия

⁴ Национальный исследовательский технологический университет МИСиС, Москва, 119991 Россия
*e-mail: zaq@ineos.ac.ru

Поступило в редакцию 16 мая 2023 г.

После доработки 29 июня 2023 г.

Принято к печати 2 июля 2023 г.

Синтезированы новые тетрафосфорильные триподальные лиганды на трифенилфосфиноксидной платформе $[2\text{-Ph}_2\text{P}(\text{O})(\text{CH}_2)_n\text{OC}_6\text{H}_4]_3\text{PO}$ с разной длиной линкера ($n = 3, 4$). Состав и строение установлены методами элементного анализа, ИК и мультіядерной (^1H , ^{13}C , ^{31}P) ЯМР спектроскопии и рентгеноструктурного анализа. Экстракционные свойства лигандов исследованы на примере извлечения микроколичеств f -элементов из водной фазы в 1,2-дихлорэтан.

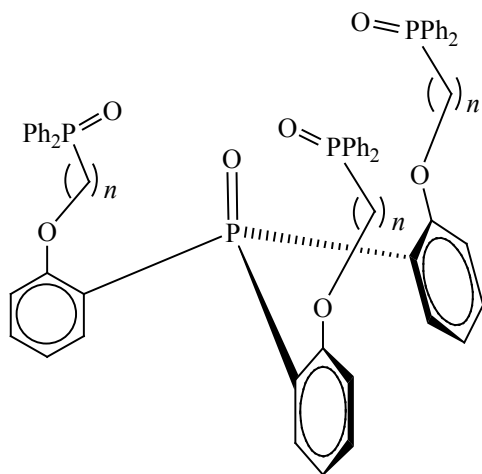
Ключевые слова: триподальные тетрафосфорильные лиганды, функционализированные фосфиноксиды, экстракция

DOI: 10.31857/S0044460X23070107, **EDN:** HGUGNG

Известно, что фосфиноксиды образуют комплексы с катионами металлов [1, 2]. Комплексообразующая способность фосфорильных соединений позволяет использовать их в качестве экстрагентов металлов, в том числе актинидов и лантанидов. В этом контексте большой интерес привлекают триподальные полифосфорильные соединения, содержащие боковые $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})$ -группы. Архитектура таких лигандов основана на центральной платформе в виде плоского цикла (бензольного [3] или триазинового [4, 5]) или тетраэдрического атома углерода [6–9], азота [10] или фосфора [11–13].

Разрабатываемое нами направление исследований основано на использовании в качестве центральной платформы $\text{Ph}_3\text{P}(\text{O})$. В функционализированных *орто*-замещенных трифенилфосфиноксидах боковые заместители могут ориентироваться в ту же сторону, что и центральная $\text{P}=\text{O}$ группа. Согласованная ориентация донорных групп будет способствовать одновременной координации всех или нескольких донорных атомов к иону металла. Триподальные соединения такого типа могут использоваться для извлечения ценных металлов, в качестве компонентов сенсоров и детекторов металлов, мембран ион-селективных

Схема 1.

**L1** ($n = 3$), **L2** ($n = 4$).

электродов, а также в качестве транспортных молекул (контейнеров) для переноса и селективной доставки *f*-элементов.

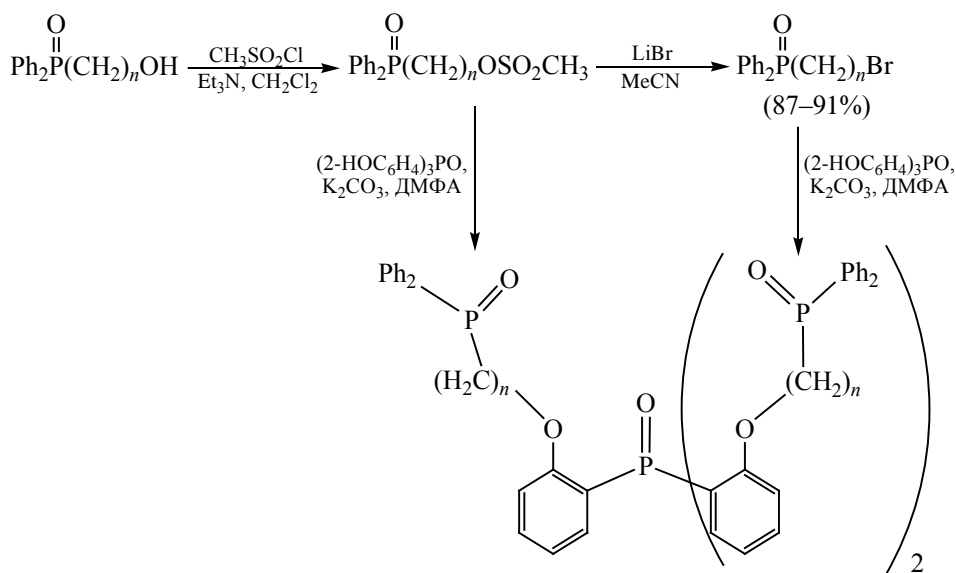
Настоящая работа посвящена разработке методов синтеза и изучению экстракционных свойств ранее неизвестных полифосфорильных лигандов – производных трис(2-гидроксифенил)фосфиноксида (схема 1).

Целевые лиганды **L1**, **L2** были получены по схеме 2. Обработкой $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{Cl}$ в присутствии триэтиламина исходные фосфорилалканола $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})(\text{CH}_2)_n\text{OH}$ ($n = 3, 4$) были превращены в соответствующие мезитаты, которые далее без выделения были введены в реакцию с трис(2-гидроксифенил)фосфиноксидом в присутствии K_2CO_3 . После обработки реакционных смесей выходы целевых соединений **L1**, **L2** составили 63–81%. Лиганды **L1**, **L2** также были получены из соответствующих фосфорилалкилбромидов $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})(\text{CH}_2)_n\text{Br}$ ($n = 3, 4$), синтезированных из мезитатов обработкой LiBr в ацетонитриле (схема 2). Полученные бромиды при взаимодействии с трис(2-гидроксифенил)фосфиноксидом в присутствии K_2CO_3 дают целевые соединения **L1**, **L2** с более высокими выходами (76–91%).

Состав и строение полученных фосфиноксидов **L1**, **L2** были подтверждены элементным анализом, мультиядерной спектроскопией на ядрах ^1H , ^{31}P , ^{13}C и ИК спектроскопией. Молекулярная структура соединения **L1** была установлена рентгеноструктурным анализом.

В спектре ЯМР ^{31}P лигандов **L1**, **L2** наблюдаются два синглетных сигнала около 25 и 33 м. д., характерные для двух типов фосфорильных групп.

Схема 2.

**L1** ($n = 3$), **L2** ($n = 4$) (63–81%)

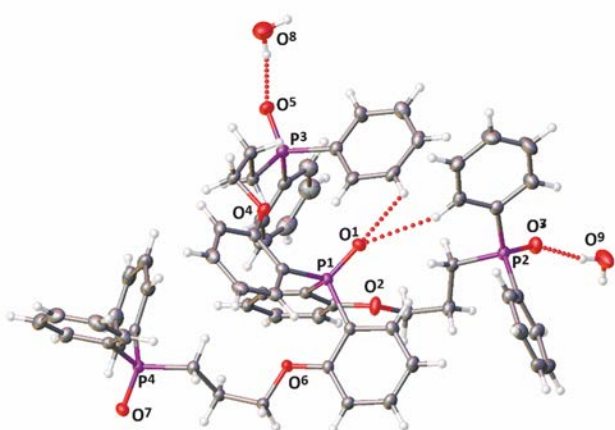


Рис. 1. Общий вид молекулы дигидрата **L1**·2H₂O в представлении атомов тепловыми эллипсоидами (вероятность 50%). Внутри- и межмолекулярные С–Н···О взаимодействия и Н-связи показаны пунктиром.

В спектрах ЯМР ¹H обоих лигандов (**L1**, **L2**) наблюдаются сигналы метиленовых протонов линкеров в области 1.4–3.8 м. д. с мультиплетностью характерной для этих групп. Сигналы фенильных групп подвесок и центрального фрагмента при 6.6–7.7 м. д. частично перекрываются. В спектрах ЯМР ¹³C сигналы большинства атомов углерода метиленовых линкеров наблюдаются в виде дублетов при 21–68 м. д. Сигналы атомов углерода центральных и боковых фенильных фрагментов проявляются в диапазоне 112–160 м. д.

В ИК спектрах твердых соединений **L1**, **L2** к колебаниям фосфорильных групп относится ин-

тенсивная несимметричная полоса с максимумом при 1177 и 1181 см⁻¹ соответственно.

Молекулярная и кристаллическая структура дигидрата **L1** была установлена методом рентгеноструктурного анализа (рис. 1). Это первый структурно охарактеризованный триподальный фосфиноксид, в котором фенильные группы платформы содержат в *орто*-положении фосфорильные подвески. Основные особенности молекулярного строения дигидрата **L1** типичны для изученных триподальных фосфиноксидов [14–17].

В кристалле молекула **L1** имеет конформацию асимметричного пропеллера. Два из трех *орто*-ОСН₂-заместителей платформы ориентированы в том же направлении, что и группа Р=О, третий заместитель ориентирован в противоположном направлении. Подобно родственным триподальным лигандам на трифенилфосфиноксидной платформе [15, 16], конформация 2-UP поддерживается слабыми внутримолекулярными С–Н···О взаимодействиями с участием атома О(Р) платформы и атомами водорода двух фенильных колец заместителей [расстояния $r(\text{C}\cdots\text{O})$ 3.382(4) и 3.533(4) Å, углы НОН 127.8 и 162.4°]. Фосфорильные группы подвесок взаимодействуют с молекулами воды, образуя водородные связи О···Н–О. Одна из двух молекул воды взаимодействует с двумя молекулами **L1** [расстояния $r(\text{O}\cdots\text{O})$ 2.815(4)–2.844(4) Å, углы НОН 165.8–165.9°]. Другая образует связи с молекулой **L1** и молекулой воды [расстояния $r(\text{O}\cdots\text{O})$ 2.829(3) и 2.874(4) Å, углы НОН 171.1 и

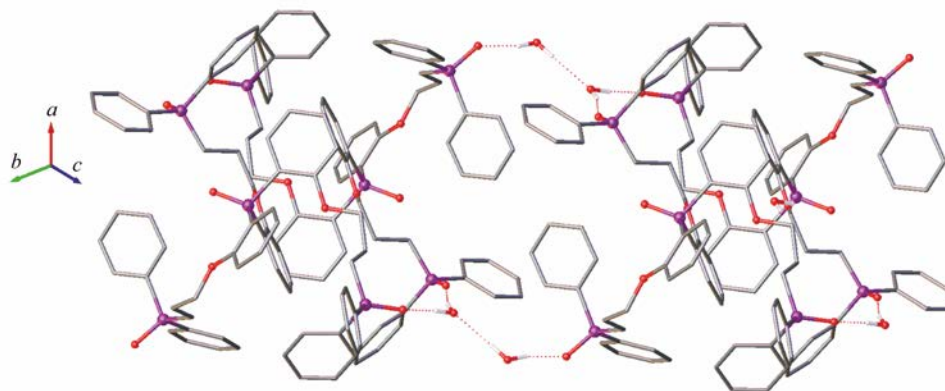


Рис. 2. Фрагмент кристаллической упаковки сольвата **L1**·2H₂O. Атомы Н(С) не изображены.

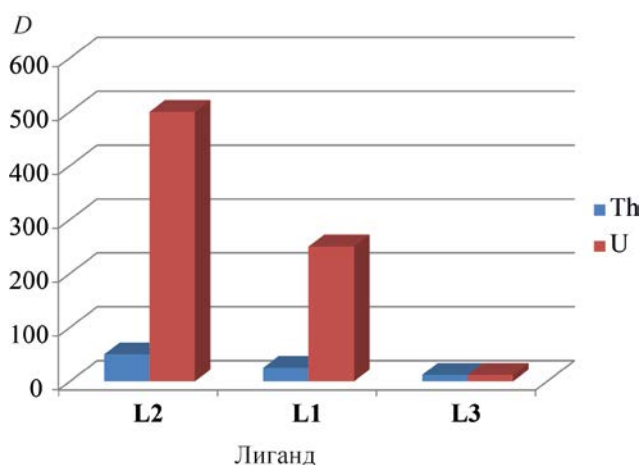


Рис. 3. Сравнение коэффициентов распределения U(VI) и Th(IV) при экстракции 0.005 М. растворами лигандов **L1–L3** в 1,2-дихлорэтане из 3М NH_4NO_3 (4×10^{-6} М. металла в водной фазе).

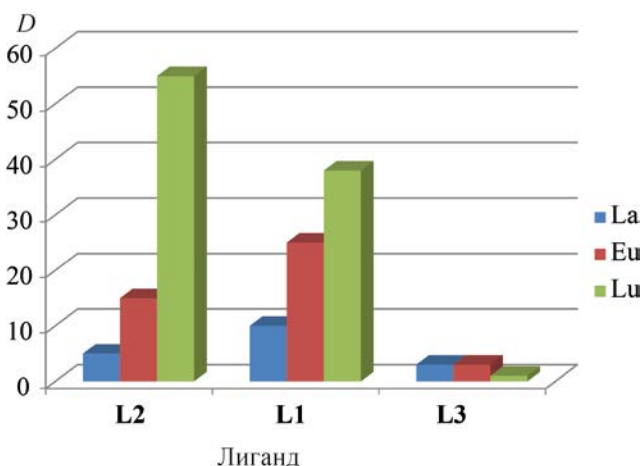


Рис. 4. Сравнение коэффициентов распределения Ln(III) при экстракции 0.05 М. растворами лигандов **L1–L3** в 1,2-дихлорэтане из 3 М. NH_4NO_3 (4×10^{-6} М. металла в водной фазе).

168.7°]. Образование прочных водородных связей не влияет на длину связей P=O в молекуле: она варьирует в узком диапазоне от 1.489(2) до 1.492(2) Å. Длины остальных валентных связей обычные, углы стандартные.

В кристалле дигидрата за счет прочных межмолекулярных Н-связей между молекулами **L1** и воды образуются цепи. Фрагмент кристаллической упаковки приведен на рис. 2.

Экстракционные свойства соединений **L1**, **L2** по отношению к *f*-элементам исследовали на примере извлечения микроколичеств группы актинидов и лантанидов из 3 М водного раствора NH_4NO_3 в 1,2-дихлорэтане. Для сравнения эффективности и селективности исследуемых соединений и известного экстрагента $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{NBu}_2$ **L3** были сопоставлены коэффициенты распределения элементов ($D_M = [M]_{\text{org}}/[M]_{\text{aq}}$) для этих трех соединений, определенные при одинаковых экспериментальных условиях. При этом лиганд **L2** извлекает U(VI) и Th(IV) почти в 2 раза эффективнее, чем его гомолог **L1** (рис. 3), а Lu(III) примерно в 1.5 раза лучше. Однако в отношении La(III) и Eu(III), напротив, более эффективен лиганд **L1**. Отметим, что оба исследуемых лиганда, в отличие от экстрагента **L3**, лучше экстрагируют тяжелые лантаниды, чем легкие (рис. 4).

Селективность ($S = D_{M1}/D_{M2}$) исследуемых соединений **L1**, **L2** в отношении пары U(VI)/Th(IV) втрое выше, чем у **L3**. В отношении пары U(VI)/Eu(III) селективность **L1** также втрое выше, чем у **L3**, тогда как селективность **L2** выше почти в 9 раз.

Состав экстрагируемых комплексов урана и тория, определенный методом разбавления (рис. 5, 6), для обоих лигандов **L1**, **L2** практически одинаков (M:L ~ 1.4) и соответствует извлечению U(VI) и Th(IV) в виде смеси моно- и бислигандных комплексов.

В случае лантанидов состав экстрагируемых комплексов лютеция для обоих лигандов одинаковый (M:L = 1.77 ± 0.03) и соответствует извлечению Lu(III) в виде моно- и бислигандных комплексов, с несколько большим содержанием бислигандных, чем при извлечении U(VI) и Th(IV). Состав меняется в ряду лантанидов, увеличиваясь с ростом атомного номера для экстрагируемых комплексов обоих лигандов. Эффективность извлечения лантанидов также симбатно возрастает в этом ряду.

Обнаруженные особенности экстракционных свойств гомологов **L1**, **L2**, различающихся изменением длины линкера на одну CH_2 группу, требуют дальнейшего изучения. Ожидаемые различия в липофильно-гидрофильных свойствах гомологов

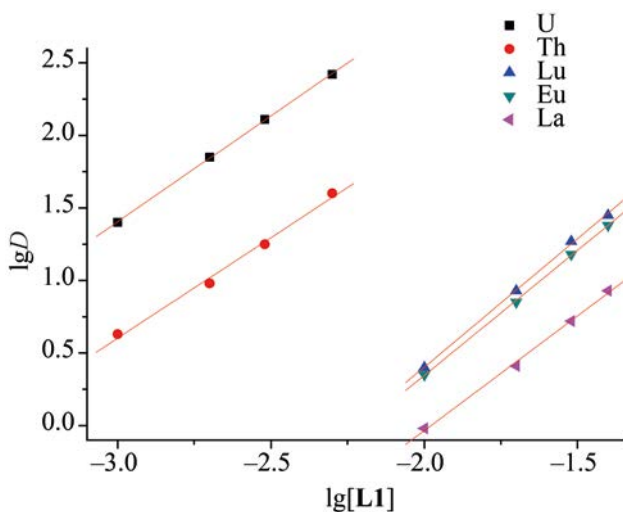


Рис. 5. Определение стехиометрического состава экстрагируемых лигандом **L1** комплексов в координатах метода разбавления. Состав (наклон прямой): 1.46 ± 0.02 (U); 1.38 ± 0.08 (Th); 1.58 ± 0.06 (La); 1.72 ± 0.02 (Eu); 1.77 ± 0.04 (Lu).

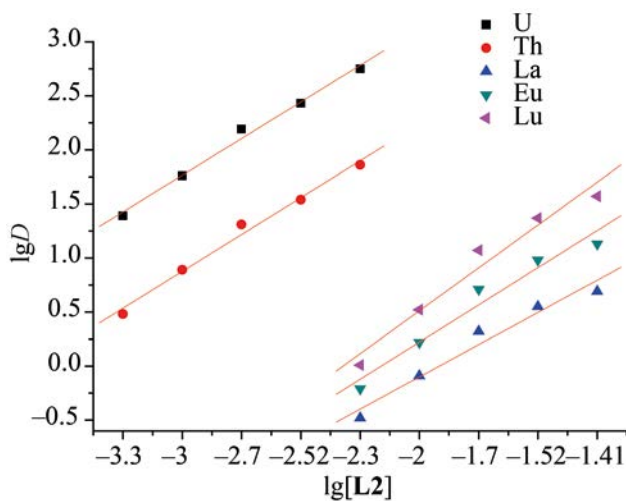


Рис. 6. Определение стехиометрического состава экстрагируемых лигандом **L2** комплексов в координатах метода разбавления. Состав (наклон прямой): 1.36 ± 0.02 (U); 1.37 ± 0.01 (Th); 1.32 ± 0.01 (La); 1.52 ± 0.02 (Eu); 1.76 ± 0.01 (Lu).

и их комплексов должны быть невелики и не объясняют найденные особенности извлечения *f*-элементов исследуемыми **L1**, **L2**.

Таким образом, разработаны подходы к синтезу тетрафосфорильных триподальных лигандов на платформе $\text{Rh}_3\text{P}(\text{O})$. Синтезированы новые лиганды этого типа с разной длиной линкера. Состав и строение полученных соединений установлены методами элементного анализа, ИК и мультядерной (^1H , ^{13}C , ^{31}P) ЯМР спектроскопии и рентгеноструктурного анализа. Экстракционные свойства новых лигандов исследованы на примере извлечения микроколичеств *f*-элементов из водной фазы в 1,2-дихлорэтан.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Органические растворители квалификации ХЧ очищали по стандартным методикам [18]. Дейтерохлороформ (Acros) использовали без дополнительной очистки. Исходные фосфорилалканолы $\text{Rh}_2\text{P}(\text{O})(\text{CH}_2)_n\text{OH}$ ($n = 3, 4$) [19] и (2-НОС $_6\text{H}_4$) $_3\text{PO}$ [20] синтезировали по литературным методикам. K_2CO_3 перед использованием прокаливали.

Спектры ЯМР (^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$) записаны на спектрометрах Bruker Avance 500 (рабочие ча-

стоты 500.13, 125.76, 202.46 МГц соответственно), Bruker Avance 400 (рабочие частоты 400.13, 100.61, 161.98 МГц соответственно) и Bruker Avance 300 (рабочие частоты 300.13, 75.47, 121.49 МГц соответственно). Спектры ЯМР $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ записаны в JMOD режиме. Сигналы остаточных протонов и атомов углерода дейтерированного растворителя использованы в качестве внутренних стандартов в спектрах ЯМР ^1H и ^{13}C . Значения химических сдвигов в спектрах ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ получены относительно внешнего стандарта (85%-ная H_3PO_4). ИК спектры получены на FTIR спектрометре Bruker Tensor 37 для твердых образцов (таблетки с KBr) в диапазоне 4000–400 cm^{-1} . Температуры плавления измеряли укороченными термометрами Аншютца в специальном блоке с использованием капилляров. С, Н, N определяли на приборе Carlo Erba 1106, P – по известной методике [21].

3-Бромпропилдифенилфосфиноксид. К раствору 0.85 г (3.3 ммоль) 3-дифенилфосфорилпропанола, 0.4 г (4 ммоль) Et_3N в 10 мл безводного CH_2Cl_2 по каплям добавляли при перемешивании и охлаждении 0.42 г (3.6 ммоль) $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{Cl}$. Полученную смесь перемешивали 1 ч, затем промывали водой (5×5 мл) и органический слой сушили

безводным Na_2SO_4 . Далее осушитель отфильтровали, растворитель удаляли в вакууме и получали сырой 3-дифенилфосфорилпропилмезилат. К раствору мезилата в 10 мл CH_3CN , добавляли 0.32 г (3.6 ммоль) LiBr . Смесь нагревали 3 ч при перемешивании при 90°C . Удаляли растворитель при пониженном давлении, остаток растворяли в 10 мл CH_2Cl_2 и промывали водой (4×10 мл). Органический слой сушили Na_2SO_4 , осушитель отфильтровывали, растворитель удаляли в вакууме. Остаток перекристаллизовывали из смеси пентан– CH_2Cl_2 и получали 0.97 г (90.7%) $\text{Br}(\text{CH}_2)_3\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2$, т. пл. 88°C [22]. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 2.10–2.25 м (2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$), 2.36–2.49 м (2H, CH_2P), 3.47 т (2H, CH_2Br , $^3J_{\text{HH}}$ 6.2 Гц), 7.42–7.56 м (6H, *m*-H, *n*-H), 7.75 д. д. д (4H, *o*-H, $^3J_{\text{PH}}$ 10.6, $^3J_{\text{HH}}$ 7.8, $^4J_{\text{HH}}$ 1.2 Гц). Спектр ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3): δ_{P} 31.6 м. д. Найдено, %: С 55.73; Н 5.17; Р 9.51. $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{POBr}$. Вычислено, %: С 55.75; Н 4.99; Р 9.58.

4-Бромбутилдифенилфосфиноксид. К раствору 0.76 г (2.8 ммоль) $\text{HO}(\text{CH}_2)_4\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2$ и 0.34 г (3.4 ммоль) Et_3N в 10 мл безводного CH_2Cl_2 добавляли по каплям при перемешивании (1 ч) и охлаждении 0.35 г (3.08 ммоль) $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{Cl}$. Полученный раствор промывали водой (5×5 мл), органический слой сушили безводным Na_2SO_4 . Осушитель отфильтровывали, растворитель удаляли в вакууме и получали 4-дифенилфосфорилбутилмезилат. Далее мезилат растворяли в 7 мл CH_3CN , добавляли 0.27 г (3.08 ммоль) LiBr . Смесь нагревали 5 ч при перемешивании при 90°C . Растворитель удаляли при пониженном давлении, остаток растворяли в 10 мл CH_2Cl_2 и промывали водой (4×10 мл). Органический слой сушили Na_2SO_4 , осушитель отфильтровывали, растворитель удаляли в вакууме. Остаток перекристаллизовывали из смеси пентан– CH_2Cl_2 и получали 0.47 г (87.2%) $\text{Br}(\text{CH}_2)_4\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2$, т. пл. $78\text{--}79^\circ\text{C}$ [22]. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 1.76–1.90 м (2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}$), 1.98 квинтет (2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$, $^3J_{\text{HH}}$ 7.0 Гц), 2.26–2.35 м (2H, CH_2P), 3.38 т (2H, CH_2Br , $^3J_{\text{HH}}$ 6.8 Гц), 7.43–7.58 м (6H, *m*-H, *n*-H), 7.70–7.78 м (4H, *o*-H). Спектр ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3): δ_{P} 34.0 м. д. Найдено, %: С 57.00; Н 5.36; Р 9.14. $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{POBr}$. Вычислено, %: С 56.99; Н 5.38; Р 9.18.

Трис[2-(3'-дифенилфосфорилпропокси)фенил]фосфиноксид (L1). а. К раствору 2.60 г (10 ммоль) $\text{HO}(\text{CH}_2)_3\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2$ и 1.52 г (15 ммоль)

Et_3N в 10 мл безводного CH_2Cl_2 добавляли по каплям при перемешивании (1 ч) и охлаждении 1.38 г (12 ммоль) $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{Cl}$. Полученный раствор промывали водой (5×5 мл) и сушили безводным Na_2SO_4 . Осушитель отфильтровывали, растворитель удаляли в вакууме и получали 0.47 г (95.9%) 3-дифенилфосфорилпропилмезилата. Мезилат растворяли в 60 мл безводного ДМФА, добавляли 4.15 г (30 ммоль) K_2CO_3 и 0.98 г (3 ммоль) трис-(2-гидроксифенил)фосфиноксида. Смесь нагревали при перемешивании при 95°C в течение 22 ч. Далее смесь разбавляли 20 мл воды и экстрагировали CH_2Cl_2 (4×25 мл), экстракт сушили Na_2SO_4 , и раствор упаривали досуха. Остаток сушили при 1 мм рт. ст. для удаления ДМФА, перекристаллизовывали из смеси диэтиловый эфир– CH_2Cl_2 и получали 2.55 г (80.7%) соединения **L1**, т. пл. $139\text{--}140^\circ\text{C}$.

б. Смесь 0.13 г (0.4 ммоль) $\text{Br}(\text{CH}_2)_3\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2$, 0.54 г (4 ммоль) K_2CO_3 и 0.41 г (1.24 ммоль) трис-(2-гидроксифенил)фосфиноксида в 10 мл безводного ДМФА нагревали при перемешивании при $90\text{--}100^\circ\text{C}$ в течение 5 ч. Далее смесь разбавляли 20 мл воды и экстрагировали CH_2Cl_2 (4×25 мл), экстракт сушили Na_2SO_4 , и раствор упаривали досуха. Остаток сушили при 1 мм рт. ст. для удаления ДМФА, перекристаллизовывали из смеси диэтиловый эфир– CH_2Cl_2 и получали 0.38 г (90.5%) соединения **L1**, т. пл. $139\text{--}140^\circ\text{C}$. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1177 (P=O). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 1.70–1.73 м (6H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 2.08 д. т [6H, $\text{CH}_2\text{P}(\text{O})$, $^3J_{\text{HH}}$ 10.4, $^2J_{\text{HP}}$ 16.0 Гц], 3.81 т (6H, OCH_2 , $^3J_{\text{HH}}$ 5.4 Гц), 6.58 т (3H, H^5 , $^3J_{\text{HH}}$ 7.2 Гц), 6.68 д. д (3H, H^3 , $^3J_{\text{HH}}$ 8.4, $^4J_{\text{HP}}$ 5.2 Гц), 7.13 т (3H, H^4 , $^3J_{\text{HH}}$ 7.6 Гц), 7.33–7.50 м (21H, H^1 , H^2 , H^4 , H^5 , H^6), 7.54–7.68 м (12H, H^2). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ_{C} , м. д.: 21.26 д [$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{O})$, $^2J_{\text{CP}}$ 3.1 Гц], 25.81 д [$\text{CH}_2\text{P}(\text{O})$, $^1J_{\text{CP}}$ 72.3 Гц], 67.95 д (OCH_2 , $^3J_{\text{CP}}$ 13.7 Гц), 111.76 д (C^5 , $^3J_{\text{CP}}$ 6.4 Гц), 119.44 д (C^1 , $^1J_{\text{CP}}$ 113.9 Гц), 120.48 д (C^3 , $^3J_{\text{CP}}$ 12.6 Гц), 128.66 д ($\text{C}^{2'}$, $\text{C}^{6'}$, $^2J_{\text{CP}}$ 11.7 Гц), 130.78 д ($\text{C}^{3'}$, $\text{C}^{5'}$, $^3J_{\text{CP}}$ 9.6 Гц), 131.78 д ($\text{C}^{4'}$, $^4J_{\text{CP}}$ 2.5 Гц), 132.41 д ($\text{C}^{1'}$, $^1J_{\text{CP}}$ 99.1 Гц), 133.76 (C^4), 134.57 д (C^6 , $^2J_{\text{CP}}$ 9.2 Гц), 160.39 (C^2). Спектр ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3), δ_{P} , м. д.: 24.93, 32.88. Найдено, %: С 71.76; Н 5.99; Р 11.80. $\text{C}_{63}\text{H}_{60}\text{O}_7\text{P}_4$. Вычислено, %: С, 71.86; Н, 5.74; Р, 11.77.

Трис[2-(3'-дифенилфосфорилбутокси)фенил]фосфиноксид (L2). а. К раствору 0.38 г

(1.39 ммоль) $\text{HO}(\text{CH}_2)_4\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2$ и 0.21 г (2 ммоль) Et_3N в 10 мл безводного CH_2Cl_2 добавляли по каплям 0.18 г (1.52 ммоль) $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{Cl}$ и перемешивали 30 мин. Полученный раствор промывали водой (6×5 мл) и сушили безводным Na_2SO_4 . Осушитель отфильтровали, растворитель удаляли в вакууме. Получали 0.47 г (95.9%) 4-дифенилфосфорилбутилметилата. Мезилат растворяли в 20 мл безводного ДМФА, добавляли 0.64 г (4.5 моль) K_2CO_3 и 0.14 г (0.5 ммоль) трис(2-гидроксифенил)фосфиноксида. Смесь нагревали при перемешивании при 95–100°C в течение 24 ч. Далее удаляли растворитель при пониженном давлении, остаток растворяли в CH_2Cl_2 и промывали водой (3×10 мл). Органический слой сушили Na_2SO_4 , осушитель отфильтровывали, растворитель удаляли в вакууме. Остаток перекристаллизовывали из смеси диэтиловый эфир– CH_2Cl_2 и получали 0.34 г (62.5%) соединения **L2**, т. пл. 144°C.

б. Смесь 1.25 г (3.7 ммоль) $\text{Br}(\text{CH}_2)_4\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2$, 1.66 г (12 ммоль) K_2CO_3 и 0.39 г (1.2 ммоль) трис(2-гидроксифенил)фосфиноксида в 10 мл безводного ДМФА нагревали и перемешивали при 95–100°C в течение 9 ч. Далее смесь разбавляли 20 мл воды и экстрагировали CH_2Cl_2 (4×25 мл), экстракт сушили Na_2SO_4 и раствор упаривали досуха. Остаток сушили при 1 мм рт. ст. для удаления ДМФА, перекристаллизовывали из смеси диэтиловый эфир– CH_2Cl_2 и получали 1.3 г (75.6%) соединения **L2**, т. пл. 144°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1181 (P=O). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 1.39 уш. с (12H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 2.00–2.15 м (6H, CH_2P), 3.70 уш. с (6H, CH_2O), 6.74 д. д (3H, H^3 , $^3J_{\text{HH}}$ 7.2, $^4J_{\text{HP}}$ 5.2 Гц), 6.80 т (3H, H^5 , $^3J_{\text{HH}}$ 7.2 Гц), 7.31 т (3H, H^4 , $^3J_{\text{HH}}$ 7.8 Гц), 7.34–7.55 м (18H, H^3 , H^4 , H^5 , H^6), 7.66 д. д (12H, $\text{H}^{2'}$, H^6 , $^3J_{\text{HH}}$ 8.2, $^4J_{\text{HP}}$ 11.2 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ_{C} , м. д.: 18.05 д ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}$, $^2J_{\text{CP}}$ 5.7 Гц), 28.98 д (CH_2P , $^1J_{\text{CP}}$ 115.7 Гц), 29.57 д ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, $^3J_{\text{CP}}$ 21.4 Гц), 67.58 (CH_2O), 111.63 д (C^5 , $^3J_{\text{CP}}$ 6.2 Гц), 120.10 д (C^3 , $^3J_{\text{CP}}$ 12.9 Гц), 120.791 д (C^1 , $^1J_{\text{CP}}$ 109.2 Гц), 128.60 д ($\text{C}^{2'}$, C^6 $^2J_{\text{CP}}$ 11.6 Гц), 130.65 д (C^3 , C^5 , $^3J_{\text{CP}}$ 9.4 Гц), 131.66 д ($\text{C}^{4'}$, $^4J_{\text{CP}}$ 4.4 Гц), 132.79 д ($\text{C}^{1'}$, $^1J_{\text{CP}}$ 98.0 Гц), 133.10 (C^4), 134.03 д (C^6 , $^2J_{\text{CP}}$ 8.5 Гц), 160.52 (C^2). Спектр ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3), δ_{P} , м. д.: 25.17, 32.83. Найдено, %: C 72.59; H 6.11; P 11.10. $\text{C}_{66}\text{H}_{66}\text{O}_7\text{P}_4$. Вычислено, %: C 72.39; H 6.07; P 11.31.

Рентгенодифракционный эксперимент проведен на автоматическом четырехкружном дифрактометре с двумерным детектором Bruker ApexII при 120.0(2) К. Параметры элементарной ячейки уточнены по всему массиву данных. Монокристалл дигидрата **L1**·2H₂O был получен при перекристаллизации соединения из MeCN. Кристаллы $\text{C}_{63}\text{H}_{64}\text{O}_9\text{P}_4$ (M 1089.02) триклинные (пространственная группа $P2_1$), Z 2, a 13.078(2), b 15.663(2), c 15.833(3) Å, α 65.089(5), β 70.015(4), γ 72.697(5)°, V 2719.3(8) Å³, $d_{\text{выч}}$ 1.330 г/см³, μ 0.198 мм⁻¹. В экспериментально определенные значения интенсивности рефлексов внесены поправки на поглощение с использованием программы SADABS [23]. Структура расшифрована методом сопряженного пространства, реализованном в программе SHELXT [24], и уточнена полноматричным методом наименьших квадратов SHELXL-2014 [25] по F^2 по всем данным с помощью программы OLEX2 [26]. Атомы водорода помещены в геометрически рассчитанные положения и уточнены в модели *наездника* с изотропными тепловыми параметрами, равными $U_{\text{iso}} = 1.2U_{\text{eq}}(\text{C})$ или $1.5U_{\text{eq}}(\text{O})$, где $U_{\text{eq}}(\text{X})$ – эквивалентные изотропные тепловые параметры атомов, с которыми связан атом водорода. Факторы расходимости составили R_1 0.0616 (для 9408 наблюдаемых отражений), wR_2 0.1531, GOF 0.976 (для 16630 независимых отражений, R_{int} 0.074). Координаты атомов и величины температурных параметров депонированы в Кембриджском центре кристаллографических данных (CCDC 2249571).

Исследование экстракции. В качестве органического растворителя использовали 1,2-дихлорэтан квалификации ХЧ без дополнительной очистки. Соли $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ХЧ), $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Ч), $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ХЧ), $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Ч), $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich) и NH_4NO_3 (ХЧ) использовали без дополнительной очистки. Содержание воды ($x = 3$) в коммерческом препарате нитрата лутетия определяли экспериментально. Растворы экстрагентов готовили по точной навеске. Исходные водные растворы нитратов металлов готовили растворением соответствующих солей в воде с последующим добавлением NH_4NO_3 . Исходная концентрация ионов металлов – 4×10^{-6} М., концентрация NH_4NO_3 – 3 М. Методика проведения эксперимента описана в работе [27]. Коэффициенты распределения элементов рассчитывали, как

отношение их концентраций в равновесных органической и водной фазах ($D_M = [M_{org}]/[M_{aq}]$). Погрешность определения D_M составляла не больше 5%.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Кудрявцев Игорь Юрьевич, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4324-8001>

Матвеева Анна Григорьевна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5953-6518>

Вологжанина Анна Владимировна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6228-303X>

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

ФИНАНСОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (№ 075-03-2023-642).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bryleva Yu.A., Artem'ev A.V., Glinskaya L.A., Samsonenko D.G., Rakhmanova M.I., Davydova M.P., Yzhikova K.M. // *J. Struct. Chem.* 2021. Vol. 62. N 2. P. 265. doi 10.1134/S0022476621020116
2. Bryleva Yu.A., Artem'ev A.V., Glinskaya L.A., Rakhmanova M.I., Samsonenko D.G., Komarov V.Yu., Rogovoy M.I., Davydova M.P. // *New J. Chem.* 2021. Vol. 45. N 13. P. 13869. doi 10.1039/d1nj02441h
3. Туранов А.Н., Карандашев В.К., Баулин Д.В., Баулин В.Е., Цивадзе А.Ю. // *Изв. АН. Сер. хим.* 2021. № 12. С. 2416; Turanov A.N., Karandashev V.K., Baulin D.V., Baulin V.E., Tsivadze A.Yu. // *Russ. Chem. Bull.* 2021. Vol. 70. N 12. P. 2416
4. Чмутова М.К., Иванова Л.А., Бодрин Г.В., Поликарпов Ю.М., Мясоедов Б.Ф. // *Радиохимия.* 1994. Т. 36. № 4. С. 320; Chmutova M.K., Ivanova L.A., Bodrin G.V., Polikarpov Yu.M., Myasoedov B.F. // *Radiokhimiya.* 1994. Vol. 36. N 4. P. 320.
5. Чмутова М.К., Матросов Е.И., Иванова Л.А., Бодрин Г.В., Мясоедов Б.Ф., Кабачник М.И. // *Радиохимия.* 1993. Т. 35. № 1. С. 70; Chmutova M.K., Matrosov E.I., Ivanova L.A., Bodrin G.V., Myasoedov B.F., Kabachnik M.I. // *Radiokhimiya.* 1993. Vol. 35. N 1. P. 70.
6. Lees A.M.J., Platt A.W.G. // *Polyhedron.* 2005. Vol. 24. N 3. P. 427. doi 10.1016/j.poly.2004.12.003
7. Deb B., Sarmah B.J., Borah B.J., Dutta D.K. // *Spectrochim. Acta (A).* 2009. Vol. 72. N 2. P. 339. doi 10.1016/j.saa.2008.09.018
8. Писарева С.А., Петровский П.В., Лысенко К.А., Антипин М.Ю., Нифантьев Э.Е. // *Изв. АН. Сер. хим.* 2004. № 9. С. 1926; Pisareva S.A., Petrovskii P.V., Lyssenko K.A., Antipin M.Yu., Nifant'ev E.E. // *Russ. Chem. Bull.* 2004. Vol. 53. N 9. P. 2008. doi 10.1007/s11172-005-0063-4
9. Reinoso-Garcia M.M., Janczewski D., Reinhoudt D.N., Verboom W., Malinowska E., Pietrzak M., Hill C., Baca J., Gruner B., Seluckye P., Gruttner C. // *New J. Chem.* 2006. Vol. 30. N 10. P. 1480. doi 10.1039/b600412a
10. Sharova E.V., Artyushin O.I., Turanov A.N., Karandashev V.K., Meshkova S.B., Topilova Z.M., Odinets I.L. // *Cent. Eur. J. Chem.* 2012. Vol. 10. N 1. P. 146. doi 10.2478/s11532-011-0124-5
11. Туранов А.Н., Карандашев В.К., Баулин В.Е. // *Радиохимия.* 2002. Т. 44. № 1. С. 26; Turanov A.N., Karandashev V.K., Baulin V.E. // *Radiochemistry.* 2002. Vol. 44. N 1. P. 26. doi 10.1023/A:1014819016497
12. Туранов А.Н., Карандашев В.К., Баулин В.Е., Цивадзе А.Ю. // *ЖНХ.* 2014. Т. 59. № 8. С. 1116; Turanov A.N., Karandashev V.K., Baulin V.E., Tsivadze A.Yu. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2014. Vol. 59. N 8. P. 891. doi 10.1134/S0036023614080208
13. Gusarova N.K., Kuimov V.A., Malysheva S.F., Belogorlova N.A., Albanov A.I., Trofimov B.A. // *Tetrahedron.* 2012. Vol. 68. N 45. P. 9218. doi 10.1016/j.tet.2012.08.091
14. Matveeva A.G., Kudryavtsev I.Yu., Pasechnik M.P., Vologzhanina A.V., Baulina T.V., Vavina A.V., Sukat G.Ya., Matveev S.V., Godovikov I.A., Turanov A.N., Karandashev V.K., Brel V.K. // *Polyhedron* 2018. Vol. 142. P. 71. doi 10.1016/j.poly.2017.12.025
15. Kudryavtsev I.Y., Bykhovskaya O.V., Matveeva A.G., Baulina T.V., Pasechnik M.P., Matveev S.V., Vologzhanina A.V., Turanov A.N., Karandashev V.K., Brel V.K. // *Monatsh. Chem.* 2020. Vol. 151. N 11. P. 1705. doi 10.1007/s00706-020-02702-6
16. Быховская О.В., Матвеева А.Г., Пасечник М.П., Вологжанина А.В., Матвеев С.В., Кудрявцев И.Ю., Баулина Т.В., Брель В.К. // *ЖОХ.* 2019. Т. 89. № 12. С. 1885; Bykhovskaya O.V., Matveeva A.G., Pasechnik M.P., Vologzhanina A.V., Matveev S.V., Kudryavtsev I.Yu., Baulina T.V., Brel V.K. // *Russ. J. Gen. Chem.* 2019. Vol. 89. N 12. P. 2400. doi 10.1134/S1070363219120120
17. Matveeva A.G., Bykhovskaya O.V., Pasechnik M.P., Vologzhanina A.V., Aysin R.R., Matveev S.V., Godovi-

- kov I.A., Kudryavtsev I.Y., Baulina T.V., Brel V.K.* // Mendeleev Commun. 2022. Vol. 32. N 5. P. 588. doi 10.1016/j.mencom.2022.09.006
18. *Armarego W.L.F., Chai C.L.L.* Purification of laboratory chemicals. New York: Elsevier, 2009. 752 p. doi 10.1134/S0044460X1809024X
19. *Tsvetkov E.N., Bondarenko N.A., Malakhova I.G., Kabachnik M.I.* // Synthesis. 1986. N 3. P. 198. doi 10.1055/s-1986-31510
20. *Кудрявцев И.Ю., Баулина Т.В., Хрусталеv В.Н., Петровский П.В., Пасечник М.П., Нифантьев Э.Е.* // Докл. АН 2013. Т. 448. № 6. С. 657. doi 10.7868/S0869565213060121; *Kudryavtsev I.Yu., Baulina T.V., Khrustalev V.N., Petrovskii P.V., Pasechnik M.P., Nifant'ev E.E.* // Doklady Chem. 2013. Vol. 448. N 2. P. 55. doi 10.1134/S0012500813020092
21. *Гельман Н.Е., Терентьева Е.А., Шанина Т.М., Купаренко Л.М.* Методы количественного органического элементного микроанализа. М.: Химия, 1987. 296 с.
22. *Рагулин В.В.* // ЖОХ. 2012. Т. 82. № 12. С. 1973; *Ragulin V.V.* // Russ. J. Gen. Chem. 2012. Vol. 82. N 12. P. 1928. doi 10.1134/S1070363212120055
23. SADABS. BrukerAXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.
24. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr. (A). 2015. Vol. 71. N 1. P. 3. doi 10.1107/S2053273314026370
25. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr. (C). 2015. Vol. 71. N 1. P. 3. doi 10.1107/S2053229614024218.
26. *Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J., Howard J.A.K., Puschmann H.* // J. Appl. Crystallogr. 2009. Vol. 42. P. 339. doi 10.1107/S0021889808042726
27. *Матвеева А.Г., Баулина Т.В., Кудрявцев И.Ю., Пасечник М.П., Айсин Р.Р., Быховская О.В., Годовикова М.И., Матвеев С.В., Туранов А.Н., Карандашев В.К., Брель В.К.* // ЖОХ. 2020. Т. 90. № 12. С. 1939; *Matveeva A.G., Baulina T.V., Kudryavtsev I.Yu., Pasechnik M.P., Aysin R.R., Bykhovskaya O.V., Godovikova M.I., Matveev S.V., Turanov A.N., Karandashev V.K., Brel V.K.* // Russ. J. Gen. Chem. 2020. Vol. 90. N 12. P. 2338. doi 10.1134/S107036322012018X

Synthesis and Extraction Properties of Tripodal Tetraphosphoryl Ligands on the Triphenylphosphine Oxide Platform

T. V. Baulina^{a,*}, I. Yu. Kudryavtsev^a, M. P. Pasechnik^a, A. G. Matveeva^a, S. V. Matveev^a, A. V. Volozhanina^a, A. N. Turanov^b, V. K. Karandashev^{c,d}, and V. K. Brel^a

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

^b Institute of Solid-State Physics of the Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, 142432 Russia

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

^d National University of Science and Technology MISiS, Moscow, 119991 Russia

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

Received May 16, 2023; revised June 29, 2023; accepted July 2, 2023

New tetraphosphoryl tripodal ligands on the triphenylphosphine oxide platform [2-Ph₂P(O)(CH₂)_nOC₆H₄]₃PO with different linker length (*n* = 3, 4) were synthesized. Composition and structure were found by elemental analysis, IR, multinuclear (¹H, ¹³C, ³¹P) NMR spectroscopy, and X-ray diffraction. Extraction properties of the ligands were studied by the example of recovery of micro amounts of *f*-block elements from aqueous phase to 1,2-dichloroethane.

Keywords: tripodal tetraphosphoryl ligands, functionalized phosphine oxides, extraction

ВЛИЯНИЕ N-АЦЕТИЛЦИСТЕИНА НА $\text{Cu}^{2+}(\text{Fe}^{2+})/\text{H}_2\text{O}_2$ -ОПОСРЕДОВАННУЮ СВОБОДНОРАДИКАЛЬНУЮ ФРАГМЕНТАЦИЮ ГЛИЦЕРОФОСФАТА В ПРИСУТСТВИИ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

© 2023 г. Е. М. Овсянникова¹, И. О. Солонинкина¹, И. Л. Юркова^{1,2,*}

¹ Белорусский государственный университет, ул. Ленинградская 14, Минск, 220030 Беларусь

² Научно-исследовательский институт физико-химических проблем Белорусского государственного университета, Минск, 220030 Беларусь

*e-mail: yurkovail@tut.by

Поступило в редакцию 12 апреля 2023 г.

После доработки 16 июня 2023 г.

Принято к печати 22 июня 2023 г.

Изучено влияние N-ацетилцистеина на гомолитическую фрагментацию β -глицерофосфата с разрывом фосфоэфирной связи. Установлено, что N-ацетилцистеин усиливает фрагментацию, индуцированную $\text{Cu}^{2+}(\text{Fe}^{2+})-\text{H}_2\text{O}_2$, и ингибирует радиационно-инициированный процесс. Активирующий эффект N-ацетилцистеина на $(\text{Cu}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2)$ -опосредованную фрагментацию в присутствии соединений, способных воздействовать на уровень HO^\bullet , соотношение $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ или взаимодействовать с тиолом, усиливается (тролокс, убихинон Q_0), либо переключается на протекторный (NaN_3 , Мет, аскорбат). В присутствии Fe^{2+} тролокс в отличие от Q_0 снижает стимулирующее действие N-ацетилцистеина.

Ключевые слова: N-ацетилцистеин, глицерофосфат, свободнорадикальная фрагментация, гидроксильный радикал, тролокс, убихинон Q_0

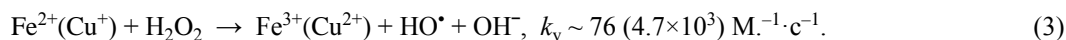
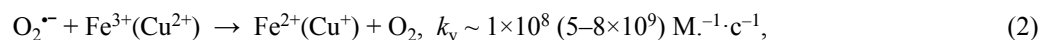
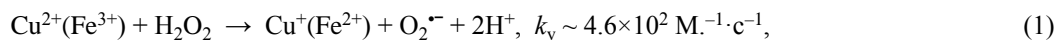
DOI: 10.31857/S0044460X23070119, **EDN:** HGWVZK

N-Ацетил-L-цистеин (N-ацетилцистеин), производное L-цистеина, встречающееся в природе в растениях рода *Allium*, применяют в качестве муколитика для лечения респираторных заболеваний с 60-х годов XX века [1]. В настоящее время интерес к N-ацетилцистеину как средству, способному регулировать различные патологии (неврологические и психические расстройства, сердечно-сосудистые заболевания, воспаления, вирусные инфекции и др.) [1–5], включая химиопрофилактику рака [4, 6, 7], неуклонно растет. Ключевым аспектом при рассмотрении терапевтического потенциала N-ацетилцистеина является его способность регулировать окислительный стресс [1–4], который в организме сопряжен с дисбалансом антиок-

сидантов и активных форм кислорода ($\text{O}_2^{\bullet-}$, H_2O_2 , HClO , HO^\bullet) [8, 9]. Образование активных форм кислорода в низких количествах (окислительный эустресс) может способствовать адаптивному ответу клеток, однако их чрезмерный уровень будет приводить к повреждению биомолекул и развитию патологий (окислительный дистресс) [9].

При тестировании N-ацетилцистеина в различных системах как *in vitro*, так *in vivo* его эффекты, как правило, связывают с прямым или опосредованным антиоксидантным действием [2–4, 10]. С одной стороны, N-ацетилцистеин способен взаимодействовать с активными частицами и хелатировать ионы тяжелых металлов (Ni^{2+} , Co^{2+} и

Схема 1.



др.), и тем самым снижать долю активных форм кислорода, индуцирующих свободно-радикальные повреждения биомолекул. С другой стороны, N-ацетилцистеин может способствовать повышению уровня глутатиона (GSH), основного антиоксидантного биотиола, и восстановлению дисульфидных связей в белках. Недавно предложен механизм непрямого антиоксидантного действия N-ацетилцистеина *in vivo*, базирующегося на его превращении с образованием малых количеств сероводорода и сульфановых соединений серы (персульфиды), обладающих радикал-акцепторными свойствами [11].

Однако, несмотря на большой накопленный материал, молекулярные механизмы, с помощью которых N-ацетилцистеин проявляет свою активность при различных физиологических условиях, до сих пор до конца не выяснены [3, 4, 10, 11]. Влияние N-ацетилцистеина на свободнорадикальные процессы неоднозначно, оно может быть как анти-, так и прооксидантным [10, 12–14]. Это указывает на необходимость более детального изучения радикал-регуляторных свойств N-ацетилцистеина, в частности, в присутствии ионов переходных металлов (Fe^{2+} , Cu^+ и др.). Последние играют важную роль в развитии окислительного стресса [15–17], так как способствуют образованию гидроксильных радикалов, катализируя разложение H_2O_2 (схема 1). Пероксид водорода (pK_a 11.75, биологическое $t_{1/2} > 1$ мин, концентрация нМ.–мкМ.) можно рассматривать как предшественник HO^\bullet в клетках [18, 19]. H_2O_2 в силу своих физико-химических свойств способен преодолевать большие расстояния и пересекать биомембрану, и, как следствие, проникать в реакционные участки, далекие от места его генерации. Радикалы HO^\bullet (биологическое $t_{1/2} \sim$ нс) инициируют процессы деструкции биомолекул с высокой константой скорости (10^9 – $10^{10} \text{ M}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$) [20] и, соответствен-

но, повреждения клеток, в большей степени, чем любые другие активные формы кислорода.

При определении роли N-ацетилцистеина в регулировании процессов в биомембранах, опосредованных активными формами кислорода, внимание исследователей преимущественно сконцентрировано на его влиянии на пероксидное окисление глицерофосфолипидов, протекающее в их гидрофобной части [14, 21, 22]. Однако свободнорадикальные процессы могут протекать и в полярных фрагментах липидов, в частности реакция свободнорадикальной фрагментации [23]. Данный процесс характерен для гидроксилсодержащих липидов, например кардиолипина, компонента мембран митохондрий – основных источников активных форм кислорода в клетках [24]. При взаимодействии HO^\bullet с гидрофильной частью глицерофосфолипидов образуются α -гидроксилсодержащие углеродцентрированные радикалы с неспаренным электроном в β -положении к фосфоэфирной связи (схема 2) [25–27]. Радикалы распадаются с разрывом фосфоэфирной связи и элиминированием молекулярного продукта – фосфатидной кислоты, как показано на схеме 2 (где R^1 и R^2 – остаток молекулы липида) на примере фосфатидилглицерина. Роль N-ацетилцистеина в регулировании данной реакции в полярной части глицерофосфолипидов не изучена.

Реакция фрагментации с разрывом фосфоэфирной связи через стадию образования первичных α -гидроксилсодержащих углерод-центрированных радикалов $\text{H}_2\text{C}(\text{OH})-\text{C}^\bullet(\text{OH})-\text{H}_2\text{C}-\text{OR}(\text{O})\text{O}_2\text{H}_2$ и $\text{H}_2\text{C}(\text{OH})-\text{HC}(\text{OR}(\text{O})\text{O}_2\text{H}_2)-\text{C}^\bullet\text{H}(\text{OH})$ { $\text{HC}^\bullet(\text{OH})-\text{HC}(\text{OR}(\text{O})\text{O}_2\text{H}_2)-\text{CH}_2(\text{OH})$ } характерна для α - и β -глицерофосфатов ($k_v > 10^6 \text{ c}^{-1}$) соответственно [28, 29]. Последние содержат фрагменты структуры глицерофосфолипидов, и оба могут быть использованы в качестве модельных

Схема 2.

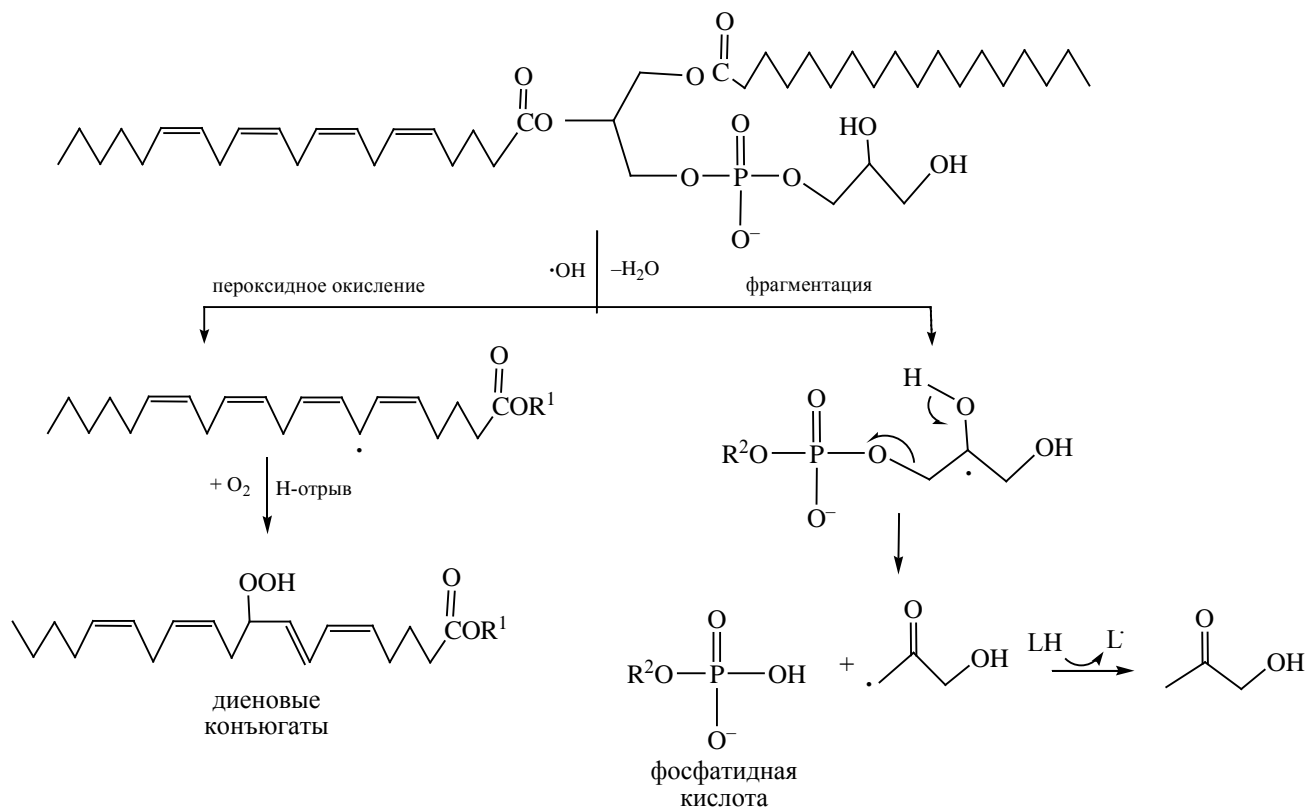
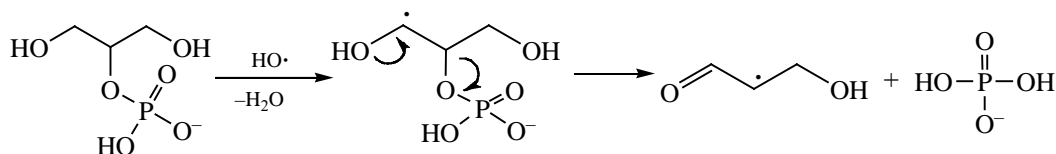


Схема 3.



соединений. Для реализации фрагментации принципиальным является образование радикального центра на атоме С, несущем свободную гидроксильную группу и находящемся в β -положении к фосфатной группе, как показано выше (схема 2) и на схеме 3 для глицеро-2-фосфата, выбор которого предпочтителен для моделирования процесса фрагментации кардиолипина. Выход молекулярного продукта фрагментации глицерофосфата, неорганического фосфата, не зависит от величины рН раствора, как показано при изучении радиационно-иницированного процесса [30].

Задачей данной работы было изучение влияния N-ацетил-L-цистеина на свободнорадикальную

фрагментацию глицеро-2-фосфата с разрывом фосфоэфирной связи преимущественно в условиях $\text{Cu}^{2+}/\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ -опосредованного образования $\text{HO}\cdot$ в присутствии различных биологически активных веществ. Степень реализации фрагментации глицеро-2-фосфата в водных растворах оценивали по образованию неорганического фосфата.

На рис. 1а представлены данные по влиянию N-ацетилцистеина на $\text{Cu}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ -опосредованную фрагментацию глицеро-2-фосфата. Выявлено, что N-ацетилцистеин (2.5×10^{-4} – 1.0×10^{-2} моль/л) при молярном соотношении N-ацетилцистеин: $\text{Cu}^{2+} = 1:1$ действует нейтрально, при соотношении от 2:1 до 20:1 активирует гомолитическое дефос-

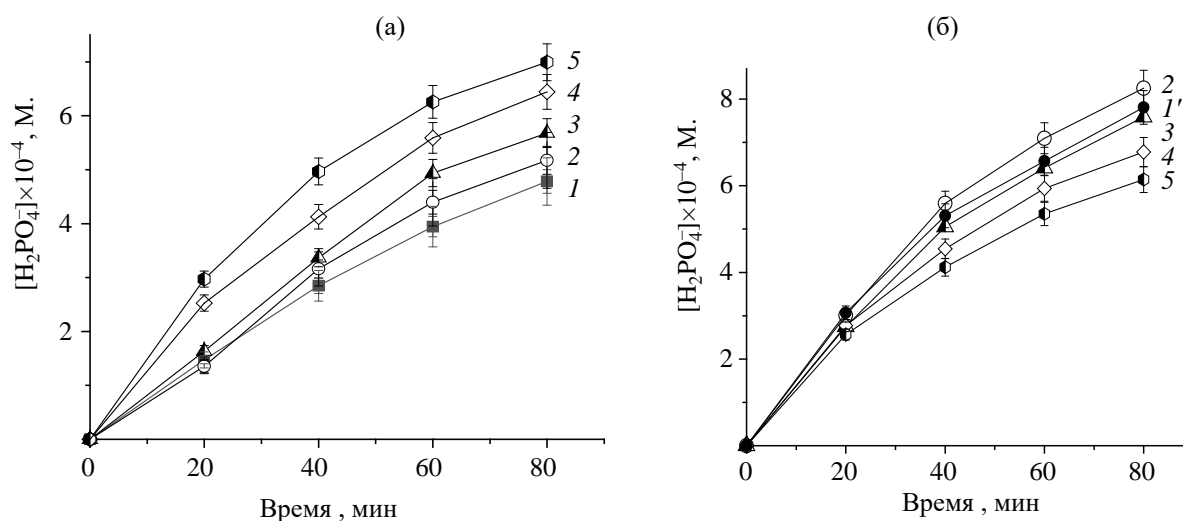


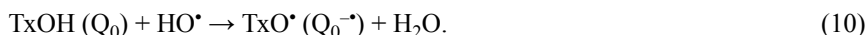
Рис. 1. Накопление $H_2PO_4^-$ в водном растворе глицero-2-фосфата ($c_{ГФ} 50 \times 10^{-3}$ моль/л), инкубированном с $Cu^{2+}-H_2O_2$ (0.25/15 ммоль/л) при 37°C в отсутствие (а) и в присутствии 0.5 ммоль/л аскорбата (б) с добавкой N-ацетилцистеина: 1, 1' – 0; 2 – 0.25; 3 – 0.5; 4 – 1.0; 5 – 5.0 ммоль/л.

форилирование глицero-2-фосфата. Параллельно исследовали влияние N-ацетилцистеина на фрагментацию глицero-2-фосфата (ГФ), индуцированную либо редокс-системой $FeSO_4-H_2O_2$ (0.5/10.0 ммоль/л), либо γ -излучением. В случае Fe^{2+} -опосредованного процесса N-ацетилцистеин (2.5×10^{-4} – 1.0×10^{-2} моль/л) при молярном соотношении N-ацетилцистеин– Fe^{2+} от 1:2 до 2:1 не оказывает значимого эффекта в сравнении с контролем, от 10:1 до 20:1 интенсифицирует фрагментацию (>2 раза) ($c_{ГФ}$ 50 ммоль/л). При физическом способе инициирования, основной вклад в который вносят продукты радиолитического разложения воды (частицы Н и HO^\bullet , радиационно-химический выход составляет 0.56 и 2.7 частица/100 эВ, соответственно [20]), N-ацетилцистеин действует как эффективный радиопротектор. Радиационно-химический выход $H_2PO_4^-$ в деаэрированном водном растворе глицero-2-фосфата ($c_{ГФ}$ 100 ммоль/л) без добавок составил 3.39 ± 0.30 , в присутствии 2 и 20 ммоль/л N-ацетилцистеина – 1.56 ± 0.11 и 0.83 ± 0.09 молекула/100 эВ соответственно.

N-Ацетилцистеин (RSH) (pK_a 3.24: $-COOH$, 9.5: $-SH$) при физиологических условиях (рН 7.4) находится преимущественно в форме моноаниона и только ~1% в виде тиолат-аниона (RS^-) [31], по-

добно большинству тиолов проявляет реакционную способность по отношению к электрофилам и окислителям [19]. Реакции N-ацетилцистеина с H_2O_2 и $O_2^{\bullet-}$ без участия ферментов при нейтральных значениях рН протекают крайне медленно ($k_{vH_2O_2}$ 0.16, $k_{vO_2^{\bullet-}}$ 68 моль $^{-1}$ ·л·с $^{-1}$ [32–34]), и не могут вносить значимый вклад в его действие в выбранных условиях эксперимента. Однако N-ацетилцистеин обладает высокой реакционной способностью по отношению к гидроксильным радикалам (k_{vHO^\bullet} 1.36×10^{10} моль $^{-1}$ ·л·с $^{-1}$ [20]). Среди активных форм кислорода радикалы HO^\bullet являются основными инициаторами образования радикалов $H_2C(OH)-NC(OR(O)O_2H_2)-C^\bullet N(OH)$ { $HC^\bullet(OH)-NC(OR(O)O_2H_2)-CH_2(OH)$ } [28, 29] (схема 4), константа скорости реакции глицero-2-фосфата с HO^\bullet , как установлено в данной работе методом флуоресцентных зондов, составляет 0.32×10^{10} моль $^{-1}$ ·л·с $^{-1}$, что согласуется с указанной в литературе (0.16 – 1×10^{10} моль $^{-1}$ ·л·с $^{-1}$ [28]). N-Ацетилцистеин способен эффективно акцептировать HO^\bullet , что должно препятствовать их атаке молекулы глицero-2-фосфата и, следовательно, ингибированию фрагментации. Этим можно объяснить радиопротекторный эффект N-ацетилцистеина, который согласуется с предыдущими результата-

Схема 4.



ми о влиянии биотиолов на радиационно-иницированную фрагментацию биологически активных фосфопродуктов глицерина [35]. Протекторное действие N-ацетилцистеина может быть обусловлено не только его способностью акцептировать H^\bullet и HO^\bullet , но и восстанавливать α -гидроксилоксидированные углерод-центрированные радикалы глицеро-2-фосфата $\text{RC}^\bullet\text{H}(\text{OH})$ (схема 4). В результате, N-ацетилцистеин будет препятствовать фрагмен-

тации как на стадии инициирования, так и на стадии развития процесса. Образующиеся тиольные радикалы RS^\bullet димеризуются или в присутствии кислорода воздуха дают продукты более глубокого окисления [15, 19]. Вклад RS^\bullet в образование первичных $\text{RC}^\bullet\text{H}(\text{OH})$ из глицеро-2-фосфата представляется маловероятным, в работе [36] показано, что скорость реакции, обратной реакции (6), в 10000 раз ниже, чем прямой.

Активирующий эффект N-ацетилцистеина на $\text{Cu}^{2+}(\text{Fe}^{2+})/\text{H}_2\text{O}_2$ -опосредованную фрагментацию указывает на протекание в системе более сложных процессов. N-Ацетилцистеин, вероятно, координирует ионы $\text{Cu}^{2+}(\text{Fe}^{3+})$ таким образом, что это способствует их восстановлению до $\text{Cu}^+(\text{Fe}^{2+})$ (схема 4), и, как результат, происходит повышение уровня HO^\bullet . Это согласуется с данными, представленными на рис. 2. Стимулирующее влияние N-ацетилцистеина снижается при его комбинации с акцепторами HO^\bullet , азидом натрия и метионином (Met), которые при этом не могут значительным образом влиять на уровень H_2O_2 вследствие неэффективных взаимодействий при pH 7.0 [15]. NaN_3 реагирует с HO^\bullet с k_{vHO^\bullet} , равной 1.2×10^{10} моль $^{-1}$ ·л·с $^{-1}$, с образованием менее активного азидил-радикала (N_3^\bullet) [20]. Met обладает не только высокой HO^\bullet -акцепторной активностью ($k_{\text{vHO}^\bullet} \cdot 8.5 \times 10^9$ моль $^{-1}$ ·л·с $^{-1}$ [20]), но и способен хелатировать $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ [37]. Этим можно объяснить большой ингибиторный эффект N-ацетилцистеина в комбинации с Met, чем с NaN_3 . Надо отметить, что 0.75–10 ммоль/л NaN_3 или Met индивидуально

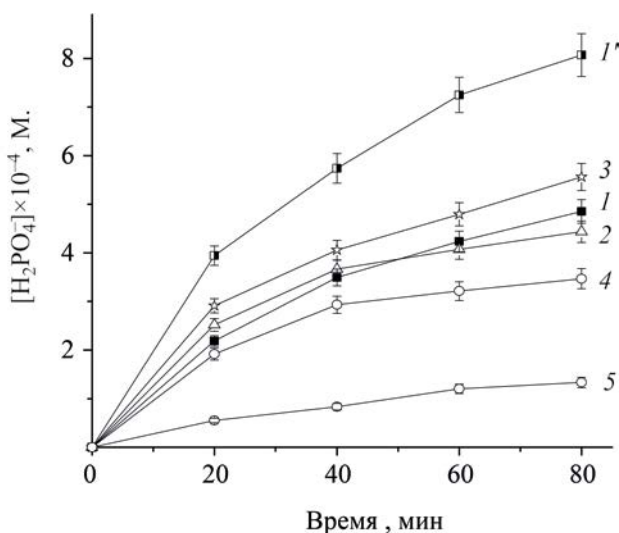


Рис. 2. Накопление H_2PO_4^- в водном растворе глицеро-2-фосфата ($c_{\text{ГФ}} 50 \times 10^{-3}$ моль/л), инкубированном с $\text{Cu}^{2+}\text{--H}_2\text{O}_2$ (0.25/15 ммоль/л) при 37°C в отсутствие (1) и в присутствии 5.0 ммоль/л N-ацетилцистеина (1'–6) с добавкой: 1, 1' – 0, 2 – 10.0 ммоль/л NaN_3 ; 3 – 0.75; 4 – 1.5; 5 – 5.0 ммоль/л Met.

Таблица 1. Влияние концентрации N-ацетилцистеина на гидроксирование терефталевой кислоты в тест-системе терефталевая кислота– Cu^{2+} – H_2O_2 (0.06/0.05/10.0 ммоль/л) время инкубирования которой перед регистрацией флуоресценции составляло 5 мин. За 100% принято образование 2-ГТФ в тест-системе без добавок АЦЦ^a

Количество N-ацетилцистеина, ммоль/л	Степень гидроксирования, %	
	без добавок	с добавкой 0.1 ммоль/л аскорбата
0	100	100
0.017	115	106
0.025	118	108
0.05	120	107
0.075	122	107.5
0.1	151	81
0.5	99.5	59
1.0	98.5	44

ингибировали фрагментацию глицеро-2-фосфата концентрационно-зависимым способом.

Результаты, полученные с помощью флуоресцентного зонда (терефталевая кислота), подтверждают то, что N-ацетилцистеин способен усиливать потенциал редокс-системы Cu^{2+} – H_2O_2 продуцировать HO^\bullet . В тест-системе терефталевая кислота– Cu^{2+} – H_2O_2 при молярном соотношении N-ацетилцистеин: $\text{Cu}^{2+} \leq 2:1$ степень гидроксирования терефталевой кислоты возрастает в сравнении с контролем (табл. 1) и начинает снижаться только при соотношении 10:1 и выше, что согласуется с нашими предыдущими данными [38].

В настоящей работе также было исследовано влияние N-ацетилцистеина на фрагментацию глицеро-2-фосфата в комбинации с аскорбиновой кислотой (витамин С), тролоксом и убихиноном Q_0 . Тролокс (ТхОН) является фенольным антиоксидантом, водорастворимым аналогом α -токоферола (витамин Е), в структуре которого боковая изопреноидная цепь во втором положении 2-метил-6-гидроксихромола заменена на карбоксильную группу. Убихинон Q_0 , не содержащий в положении 6 *p*-бензохинонового кольца изопреновые звенья в отличие от коэнзима Q_{10} , представляет собой водорастворимый аналог данного

важнейшего компонента митохондриальной цепи переноса электронов.

На рис. 1б показаны данные по влиянию N-ацетилцистеина (2.5×10^{-4} – 1.0×10^{-2} моль/л) на фрагментацию глицеро-2-фосфата, индуцированную Cu^{2+} – H_2O_2 с добавкой 0.5 ммоль/л аскорбата (рН 7.0). Действие N-ацетилцистеина на Cu^{2+} -опосредованную фрагментацию в присутствии и в отсутствие аскорбата кардинально отличается. Надо отметить, что предварительное тестирование действия одного аскорбата показало, что он, как N-ацетилцистеин, интенсифицирует фрагментацию (рис. 1, I и I'). Это объясняется тем, что роль аскорбиновой кислоты ($\text{p}K_{a1}$ 4.1, $\text{p}K_{a2}$ 11.8, при рН 7.4 преимущественно моноанион AscH^-) в регуляции окислительного стресса двойка [15, 39]. Она может быть антиоксидантом, который эффективно взаимодействует с активных форм кислорода ($k_{\text{vHO}} \cdot 1 \times 10^9$ моль⁻¹·л·с⁻¹, рН 7.0 [39]), и прооксидантом, способствуя образованию активных форм кислорода в присутствии ионов переходных металлов. В реакции с Cu^{2+} аскорбат подвергается одноэлектронному окислению (схема 4) с образованием радикал-аниона ($\text{Asc}^{\bullet-}$), и, тем самым, способствует ре-циклизации $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ и, как следствие, интенсификации фрагментации глицеро-2-фосфата.

N-Ацетилцистеин в комбинации с аскорбатом обнаруживает инверсию эффекта с активирующего на протекторный. В присутствии аскорбата доля N-ацетилцистеина, участвующая в восстановлении Cu^{2+} , вероятно, снижается, и в большей степени проявляются его HO^\bullet -акцепторные свойства. Это подтверждают результаты, полученные методом флуоресцентных зондов. N-Ацетилцистеин в комбинации с аскорбатом в меньшей степени интенсифицирует гидроксирование терефталевой кислоты в тест-системе терефталевая кислота– Cu^{2+} – H_2O_2 , чем это делает индивидуально в том же концентрационном диапазоне (табл. 1). При этом его антирадикальная активность проявляется уже при молярном соотношении N-ацетилцистеин: $\text{Cu}^{2+} = 2:1$. Кроме того, аскорбат может способствовать регенерации N-ацетилцистеина путем восстановления его тиольных радикалов (схема 4) ($\text{GS}^\bullet k_v 5 \times 10^8$ моль⁻¹·л·с⁻¹ [15]) до исходного тиола. Большой положительный эффект в модулировании карциногенеза и мутагенеза наблюдали при использовании комбинации N-ацетилцистеина с аскорбатом, чем каждого по отдельности [40].

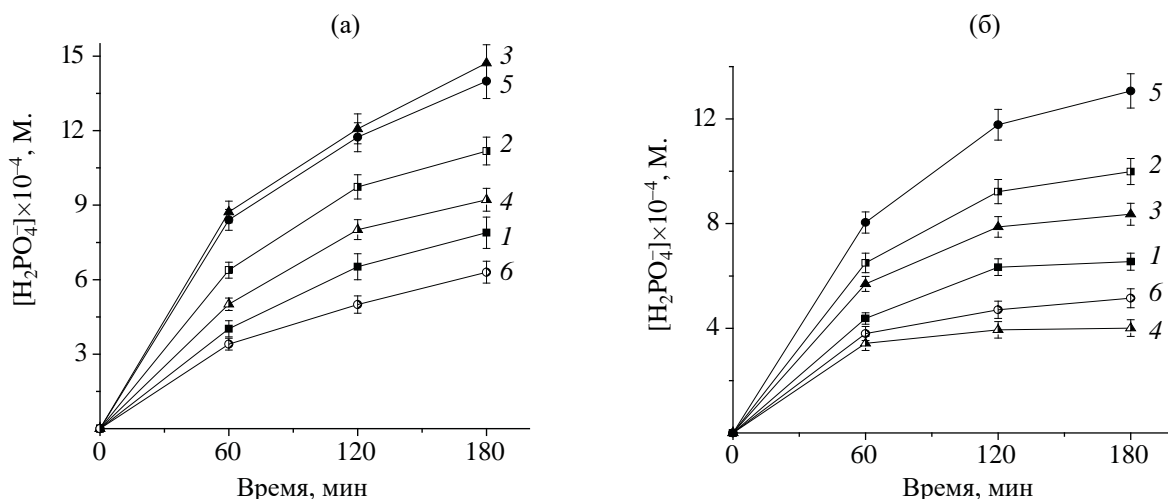


Рис. 3. Накопление H_2PO_4^- в водном растворе глицеро-2-фосфата ($c_{\text{ГФ}} 50 \times 10^{-3}$ моль/л), инкубированном с $\text{CuSO}_4\text{-H}_2\text{O}_2$ (0.25/15.0 ммоль/л) (а), $\text{FeSO}_4\text{-H}_2\text{O}_2$ (0.5/10.0 ммоль/л) (б) при 37°C без добавок (1), в присутствии 5.0 мМ N-ацетилцистеина (2, 3, 5), 0.5 ммоль/л тролокса (3, 4), 0.5 ммоль/л убихинона Q_0 (5, 6).

Результаты по влиянию N-ацетилцистеина на свободнорадикальную фрагментацию глицеро-2-фосфата в присутствии ТхОН и убихинона Q_0 представлены на рис. 3. Изучали влияние добавки (0.25–1.0 ммоль/л) ТхОН или Q_0 на активирующее действие N-ацетилцистеина, который он проявляет при концентрации 5 ммоль/л. ТхОН усиливает стимулирующее действие N-ацетилцистеина в случае $\text{Cu}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ -опосредованной фрагментации и снижает при $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ -индуцированном процессе. Q_0 проявляет аддивность эффекта с N-ацетилцистеином в обоих случаях. При этом надо отметить, что индивидуально ТхОН активирует или ингибирует фрагментацию глицеро-2-фосфата в присутствии Cu^{2+} или Fe^{2+} соответственно, Q_0 действует как антиоксидант в обоих случаях (рис. 3). Ранее было выявлено [30, 41], что и ТхОН, и Q_0 ингибируют радиационно-иницированную фрагментацию биологически активных производных глицерина.

Антиоксидантная активность ТхОН (pK_a 3.89: $-\text{COOH}$, 11.92: $-\text{OH}$ [42]) связана с тем, что он способен отдавать водород из гидроксильной группы хроманольного кольца реакционноспособным частицам, трансформируясь при этом в относительно стабильный феноксильный радикал ТхО \cdot . Данный фенольный антиоксидант может дезактивировать $\text{HO}\cdot$ (ТхОН $k_{\text{vHO}\cdot}$ $2.2\text{--}6.9 \times 10^9$ моль $^{-1}\cdot\text{л}\cdot\text{с}^{-1}$ [42]) и

восстанавливать первичные радикалы глицерофосфата $\text{RC}\cdot\text{H}(\text{OH})$ до $\text{RCH}_2(\text{OH})$ (схема 4). Таким образом, ТхОН будет способствовать снижению фрагментации и нивелировать активирующий эффект N-ацетилцистеина на Fe^{2+} -опосредованный процесс. Помимо этого, ТхОН может регенерировать N-ацетилцистеин, так как способен восстанавливать тиольные радикалы до исходного тиола (схема 4) ($k_v \sim 10^8$ моль $^{-1}\cdot\text{л}\cdot\text{с}^{-1}$, pH 7.0 [42]).

Активирующий эффект ТхОН и его аддитивность с таковым для N-ацетилцистеина обусловлен его взаимодействием с Cu^{2+} , которые фенол восстанавливает до Cu^+ , окисляясь при этом до хинона. В результате ТхОН способствует повышению уровня $\text{HO}\cdot$ и соответственно инициированию фрагментации глицеро-2-фосфата. Результаты, полученные методом флуоресцентных зондов, подтверждают данное предположение. При введении ТхОН (0.1–2.0 ммоль/л) в тест-систему терефталевая кислота– Cu^{2+} (0.06/0.05 ммоль/л) регистрировали флуоресценцию, что свидетельствует об образовании $\text{HO}\cdot$. Величина ее интенсивности возрастала с ростом концентрации ТхОН: 0.01 ммоль/л – 0.05, 0.1 ммоль/л – 0.112, 1.0 ммоль/л – 0.262, 2.0 ммоль/л – 0.921 (рассчитанная $k_{\text{SHO}\cdot}$ 1×10^9 моль $^{-1}\cdot\text{л}\cdot\text{с}^{-1}$). Радикалы $\text{HO}\cdot$ в смеси ТхОН– Cu^{2+} регистрировали методом спиновых ловушек [43]. Тролокс в комбинации с Cu^{2+}

усиливал образование активных форм кислорода в астроцитах [44] и окисление липопротейнов низкой плотности [45]. Стимулирующее действие ТхОН проявлял при индуцировании окисления белков системой $\text{Fe}^{3+}\text{-H}_2\text{O}_2$, но не оказывал такого сильного влияния на процесс, стимулированный $\text{Fe}^{2+}\text{-H}_2\text{O}_2$ [46], с чем согласуются полученные нами данные.

В работе [47] прослеживается корреляция между активирующим эффектом ТхОН и способностью радикалов ТхО \cdot окислять HS-группы глутатиона (GSH). Методами импульсного радиолиза и ЭПР показано [42], что радикалы ТхО \cdot могут восстанавливаться тиолами, но скорость такой реакции низкая ($k_v < 10^5$ моль $^{-1}\cdot\text{л}\cdot\text{с}^{-1}$, pH 7.0), при этом важна высокая концентрация последних. Учитывая этот факт и наши данные по антиоксидантному действию ТхОН в присутствии Fe^{2+} , окисление сульфгидрильных групп N-ацетилцистеина радикалами ТхО \cdot , по всей видимости, не вносит существенного вклада в стимулирующий эффект ТхОН.

Убихинон Q_0 усиливает активирующий эффект N-ацетилцистеина как в Cu^{2+} , так и Fe^{2+} -содержащих системах, хотя самостоятельно ингибирует фрагментацию (рис. 3). Q_0 способен акцептировать $\text{HO}\cdot$ (рассчитанная $k_{\text{SHO}\cdot} \cdot 9 \times 10^9$ моль $^{-1}\cdot\text{л}\cdot\text{с}^{-1}$ согласуется с литературной $\sim 10^9$ моль $^{-1}\cdot\text{л}\cdot\text{с}^{-1}$ [20]) с образованием семихиноновых радикалов ($\text{Q}_0\cdot^-$ или $\text{Q}_0\text{H}\cdot$; рК семихинонового радикала 5.9 [48], 6.45 [49]), а также взаимодействовать с радикалами глицерофосфата $\text{RC}\cdot\text{N}(\text{OH})$ и окислять их при этом до карбонильных соединений $\text{RC}(\text{O})\text{H}$ [30, 48], что будет препятствовать их реакции фрагментации. Образующиеся семихиноновые радикалы могут диспропорционировать с образованием убихинола Q_0H_2 .

Усиление промотирующего действия N-ацетилцистеина убихиноном скорее связано с его способностью спонтанно формировать S-конъюгированные аддукты с тиолами [50]. Известно, что хиноны могут взаимодействовать с тиолами с помощью различных механизмов, необратимо связывая SH-группы [51–54]. Среди гомологов кофермента CoQ_{10} убихинон Q_0 проявлял самую высокую токсичность и индуцировал гибель HeLa-клеток, что сопровождалось снижением количества сульфгидрильных групп [50]. Кроме того, образующийся убихинол Q_0H_2 может усиливать потенциал

$\text{Cu}^{2+}(\text{Fe}^{2+})$ -редокс-циклов. Семихиноновые радикалы $\text{Q}_0\cdot^-$ способны реагировать с H_2O_2 с образованием $\text{HO}\cdot$ [55].

Таким образом, влияние N-ацетилцистеина на гомолитическое дефосфорилирование β -глицерофосфата, протекающее через стадию образования α -гидроксилсодержащих углерод-центрированных радикалов $\text{H}_2\text{C}(\text{OH})\text{-HC}(\text{OP}(\text{O})\text{O}_2\text{H}_2)\text{-C}\cdot\text{N}(\text{OH})$, зависит от способа инициирования процесса. N-Ацетилцистеин оказывает радиопротекторный эффект на фрагментацию, индуцированную γ -излучением. Действие N-ацетилцистеина на $\text{Cu}^{2+}(\text{Fe}^{2+})/\text{H}_2\text{O}_2$ -опосредованную фрагментацию может быть как активирующим, так и ингибирующим, и зависит от вида иона металла M^{n+} , молярного соотношения N-ацетилцистеин– M^{n+} , а также присутствия биологически активных соединений, обладающих редокс-активными и радикал-акцепторными свойствами. Полученные результаты важны для понимания молекулярных механизмов действия N-ацетилцистеина в регуляции свободнорадикальных процессов в полярной части фосфолипидной мембраны.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали N-ацетил-L-цистеин, L-метионин (Met), динатриевую соль глицеро-2-фосфата, терефталевую кислоту, 6-гидрокси-2,5,7,8-тетраметилхроман-2-карбоновую кислоту (тролокс, ТхОН), 2,3-диметокси-5-метил-*n*-бензохинон (убихинон или коэнзим Q_0) производства фирмы «Sigma-Aldrich» (Германия). Азид натрия, аскорбиновая кислота, пероксид водорода, соли металлов ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) были получены от ЗАО «Вектон» (Россия), а также фосфатно-солевой буфер (10 ммоль/л, pH 7.4).

Все использованные в работе реактивы имели аналитическую степень чистоты. Водные растворы готовили на деионизированной воде. Величину pH растворов контролировали, используя pH-метр Hanna HI 9321 с комбинированным электродом HI 1131 или HI 1083.

Методы инициирования свободнорадикальных процессов. Физическое инициирование с помощью γ -излучения осуществляли следующим образом. Исследуемые водные растворы глицеро-2-фосфата (pH 7.0) с добавками/без добавок, помещенные в стеклянные ампулы, продували

аргоном (99.9 %) в течение 60 мин, затем ампулы запаивали и облучали на γ -установке МРХ-гамма-25М с источником излучения ^{60}Co . Для определения мощности поглощенной дозы использовали ферросульфатный дозиметр Фрике ($G(\text{Fe}^{3+}) = 15.5$ частица/100 эВ). Мощность поглощенной дозы установки составляла (0.22 ± 0.01) Гр/с, интервал поглощенных доз – $(0 \div 1.6)$ кГр. Облучение образцов проводили при комнатной температуре (20 ± 2) °С. Радиационно-химические выходы рассчитывали из графика накопления H_2PO_4^- в зависимости от поглощенной дозы. Концентрация H_2PO_4^- увеличивалась линейно с увеличением дозы облучения.

Химическое инициирование свободнорадикальных процессов осуществляли с помощью редокс-систем $\text{Cu}^{2+}(\text{Fe}^{2+})-\text{H}_2\text{O}_2$, генерирующих HO^\bullet . К растворам глицеро-2-фосфата (рН 7.0) добавляли $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) и H_2O_2 , конечная концентрация которых указана в подписях к рисункам. Порядок введения реагентов в раствор субстрата был следующим: N-ацетилцистеин, добавка биологически активного соединения, соль металла, пероксид водорода. Образцы тщательно перемешивали с использованием прибора Vortex mixer после добавления каждого реагента и далее термостатировали при 37°С в течение заданного времени.

Анализ неорганического фосфата в растворах глицерофосфата. Фосфат-анион в растворах глицеро-2-фосфата (рН 7.0) определяли фотоколориметрически по модифицированной методике, изложенной в [56]. В основе анализа использована цветная реакция фосфат-аниона с молибдатом аммония. Процедура анализа была следующая: к 0.2 мл исследуемой пробы добавляли 1 мл воды, 1 мл раствора $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ (1.8%-ный раствор в 2 н. H_2SO_4) и 0.2 мл раствора FeSO_4 (10%-ный раствор в 0.15 н. H_2SO_4). Полученный раствор фотометрировали относительно холостой пробы при λ 720 нм на приборе Solar CM2203 в режиме «спектрофотометрия». Для получения градуировочного графика навески KH_2PO_4 растворяли в растворе глицерофосфата (c 25×10^{-3} моль/л). Концентрацию фосфат-аниона рассчитывали из уравнения линейной регрессии.

Определение антирадикальной активности соединений. Способность тестируемых соеди-

нений акцептировать или содействовать образованию радикалов HO^\bullet в $\text{Cu}^{2+}(\text{Fe}^{2+})$ -содержащих системах оценивали с помощью молекулярного зонда, терефталевой кислоты. Терефталевая кислота, реагируя с HO^\bullet , образует только один продукт – 2-гидрокси-терефталат, обладающий флуоресценцией (λ_{ex} 315 нм, λ_{em} 418 нм) [57]. В соответствии со стехиометрией реакции, концентрация радикалов HO^\bullet прямо пропорциональна интенсивности флуоресценции 2-гидрокси-терефталата. Активность $(0.01\text{--}3$ ммоль/л) соединений в отношении HO^\bullet оценивали по их влиянию на кинетику гидроксирования терефталевой кислоты. На основании этих данных рассчитывали величины относительных констант скоростей реакции соединений (S) с HO^\bullet ($k_{\text{S,HO}^\bullet}$). Детальное изложение методики эксперимента представлено в нашей работе [35]. Спектры флуоресценции в диапазоне длин волн 350–550 нм получали на спектрофлуориметре Solar CM2203.

Статистический анализ. Для обработки полученных экспериментальных результатов применяли методы математической статистики, включая встроенные в компьютер статистические функции программы Excel и Origin. Достоверность полученных результатов контролировали с помощью t-теста Стьюдента. В каждой экспериментальной серии проводили 3–5 раз параллельных опытов. На рисунках каждый результат представлен как среднее значение \pm SD, статистически отличное в сравнении с контролем ($P < 0.05$).

ФИНАНСОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена в рамках задания государственной программы научных исследований Республики Беларусь «Химические процессы, реагенты и технологии, биорегуляторы и биоорганическая химия» (проект № 2.2.03.04).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Šalamon Š., Kramar B., Marolt T.P., Poljšak B., Milisav I. // Antioxidants. 2019. Vol. 8. P. 111. doi 10.3390/antiox8050111

2. Tenório M.C.d.S., Graciliano N.G., Moura F.A., Oliveira A.C.M.d., Goulart M.O.F. // *Antioxidants*. 2021. Vol. 10. P. 967. doi 10.3390/antiox10060967
3. Aldini G., Altomare A., Baron G., Vistoli G., Carini M., Borsani L., Sergio F. // *Free Radic. Res.* 2018. Vol. 52. P. 751. doi 10.1080/10715762.2018.1468564
4. Zafarullah M., Li W.Q., Sylvester J., Ahmad M. // *Cell Mol. Life Sci.* 2003. Vol. 60. P. 6. doi 10.1007/s000180300001
5. Di Marco F., Foti G., Corsico A.G. // *Eur. Rev. Med. Pharmacol. Sci.* 2022. Vol. 26. P.715. doi 10.26355/eurrev_202201_27898
6. De Flora S., Cesarone C.F., Balansky R.M., Albin A., D'Agostini F., Bennicelli C., Bagnasco M., Camoirano A., Scatolini L., Rovida A., Izzotti A. // *J. Cell. Biochem.* 1995. Vol. 22 (S22). P. 33. doi 10.1002/jcb.240590806
7. Kwon Y. // *Antioxidants*. 2021. Vol. 10. P. 169. doi 10.3390/antiox10020169
8. Azzi A. // *Antioxidants*. 2022. Vol. 11. P. 1431. doi 10.3390/antiox11081431
9. *Oxidative Stress: Eustress and Distress* / Ed. H. Sies. London: Academic Press, 2020. P. 3. doi 10.1016/b978-0-12-818606-0.00001-8
10. Samuni Y., Goldstein S., Dean O.M., Berk M. // *Biochim. Biophys. Acta.* 2013. Vol. 1830. P. 4117. doi 10.1016/j.bbagen.2013.04.016
11. Pedre B., Barayeu U., Ezeriņa D., Dick T.P. // *Pharmacol. Ther.* 2021. Vol. 228. P. 107916. doi 10.1016/j.pharmthera.2021.107
12. Стельмашук Е.В., Генрихс Е.Е., Капкаева М.Р., Зеленова Е.А., Исаев Н.К. // *Биохимия*. 2017. Т. 82. № 10. С. 1530; Stelmashook E.V., Genrikhs E.E., Kapkaeva M.R., Zelenova E.A., Isaev N.K. // *Biochem.* 2017. Vol. 82. P. 1176. doi 10.1134/S0006297917100108
13. Mlejnek P., Dolezel P., Kriegova E., Pastvova N. // *Int. J. Mol. Sci.* 2021. Vol. 22. P. 12635. doi 10.3390/ijms222312635
14. Sagrista M., Garcia A., De Madariaga M., Mora M. // *Free Radic. Res.* 2002. Vol. 36. P. 329. doi 10.1080/10715760290019354
15. Halliwell B., Gutteridge J.M.C. *Free radicals in biology and medicine*. Oxford: University Press, 2012. 851 p.
16. Valko M., Jomova K., Rhodes C.J., Kuca K., Musilek K. // *Arch. Toxicol.* 2016. Vol. 90. P. 1. doi 10.1007/s00204-015-1579-5
17. Halliwell B., Adhikary A., Dingfelder M., Dizdaroglu M. // *Chem. Soc. Rev.* 2021. Vol. 50. P. 8355. doi 10.1039/D1CS00044F
18. Lenzen S., Lushchak V.I., Scholz F. // *Arch. Toxicol.* 2022. Vol. 96. P. 1915. doi 10.1007/s00204-022-03282-6
19. Parvez S., Long M.J.C., Poganik J.R., Aye Y. // *Chem. Rev.* 2018. Vol. 118. P. 8798. doi 10.1021/acs.chemrev.7b00698
20. Buxton G.V., Greenstock C.L., Helman W.P., Ross A.B. // *J. Phys. Chem. Ref. Data.* 1988. Vol. 17. N 2. P. 513. doi 10.1063/1.555805
21. Martinez M., Hernandez A.I., Martinez N. // *Brain Res.* 2000. Vol. 855. P. 100.
22. Yajima D., Motani H., Hayakawa M., Sato Y., Sato K., Iwase H. // *Cell Biochem. Funct.* 2009. Vol. 27. P. 338. doi 10.1002/cbf.1578.
23. Юркова И.Л. // *Усп. хим.* 2012. Т. 81. № 2. С. 175; Yurkova I.L. // *Russ. Chem. Rev.* 2012. Vol. 81. N 2. P. 175. doi 10.1070/RC2012v081n02ABEH004205
24. Mailloux R.J. // *Antioxidants*. 2020. Vol. 9. P. 472. doi 10.3390/antiox9060472
25. Yurkova I., Arnhold J., Huster D. // *Chem. Phys. Lipids.* 2009. Vol. 158. N 1. P. 16. doi 10.1016/j.chemphyslip.2008.09.005
26. Yurkova I.L., Arnhold J., Fitzl G., Huster D. // *Chem. Phys. Lipids.* 2011. Vol. 164. P. 393. doi 10.1016/j.chemphyslip.2011.05.006
27. Olshuk V.N., Melsitova I.V., Yurkova I.L. // *Chem. Phys. Lipids.* 2014. Vol. 177. P. 1. doi 10.1016/j.chemphyslip.2013.10.010
28. Schuchmann M.N., Scholes M.L., Zegota H., von Sonntag C. // *Int. J. Radiat. Biol.* 1995. Vol. 68. N 2. P. 121. doi 10.1080/09553009514551021
29. Кисель М.А., Шадыро О.И., Юркова И.Л. // *Химия высоких энергий*. 1997. Т. 31. № 2. С. 99; Kisel M.A., Shadyro O.I., Yurkova I.L. // *High Energy Chem.* 1997. Vol. 31. N 2. P. 80.
30. Потоцкая Т.В., Шадыро О.И., Юркова И.Л. // *Химия высоких энергий*. 2004. Т. 38. № 1. С. 4; Pototskaya T.A., Shadyro O.I., Yurkova I.L. // *High Energy Chem.* 2004. Vol. 38. N 1. P. 2.
31. Noszál B., Visky D., Kraszni M. // *J. Med. Chem.* 2000. Vol. 43. P. 2176. doi 10.1021/jm9909600
32. Winterbourn C.C., Metodiewa D. // *Free Radic. Biol. Med.* 1999. Vol. 27. P.322. doi 10.1016/s0891-5849(99)00051-9
33. Зинатуллина К.М., Касаикина О.Т., Мотякин М.В., Ионова И.С., Дегтярев Е.Н., Храмева Н.П. // *Изв. АН. Сер. хим.* 2020. № 10. С. 1865; Zinatullina K.M., Kasaikina O.T., Motyakin M.V., Ionova I.S., Degtyarev E.N., Khrameeva N.P. // *Russ. Chem. Bull.* 2020. Vol. 69. N 10. P. 1865. doi 10.1007/s11172-020-2971-8
34. Зинатуллина К.М., Орехова А.В., Касаикина О.Т., Храмева Н.П., Березин М.П., Русина И.Ф. // *Изв. АН. Сер. хим.* 2021. № 10. С. 1934; Zinatullina K.M., Orekhova A.V., Kasaikina O.T., Khrameeva N.P., Berezin M.P., Rusina I.F. // *Russ. Chem. Bull.* 2021. Vol. 70. N 10. P. 1934. doi 10.1007/s11172-021-3299-8
35. Шендикова Е.Н., Мельситова И.В., Юркова И.Л. // *Химия высоких энергий*. 2017. Т. 51. № 5. С. 380;

- Shendikova E.N., Mel'sitova I.V., Yurkova I.L.* // High Energy Chem. 2017. Vol. 51. N 5. P. 363.
36. *Schöneich C., Asmus K.-D., Bonifačić M.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1995. Vol. 91. P. 1923. doi 10.1039/ft9959101923
37. *Murphy J.M.* Dissert. (Chem.), 2018. 207 p. https://tigerprints.clemson.edu/all_dissertations/2201
38. *Милач О.А., Мельситова И.В., Юркова И.Л.* // ЖОХ. 2020. Т. 90. № 6. С. 888; *Milach O.A., Mel'sitova I.V., Yurkova I.L.* // Russ. J. Gen. Chem. 2020. Vol. 90. N 6. P. 987. doi 10.1134/S1070363220060080
39. *Shen J., Griffiths P.T., Campbell S.J., Utinger B., Kalberer M., Paulson S. E.* // Sci Rep. 2021. Vol. 11. P. 7417. doi 10.1038/s41598-021-86477-8
40. *D'Agostini F., Balansky R.M., Camoirano A., de Flora S.* // Int. J. Cancer. 2000. Vol. 88. P. 702. doi 10.1002/1097-0215(20001201)88:5<702::aid-ijc4>3.0.co;2-3
41. *Мельситова И.В., Юркова И.Л.* // Химия высоких энергий. 2015. Т. 49. № 3. С. 159; *Mel'sitova I.V., Yurkova I.L.* // High Energy Chem. 2015. Vol. 49. N 3. P. 133. doi 10.1134/S001814391503011X
42. *Davies M.J., Forni L.G., Willson R.L.* // Biochem. J. 1988. Vol. 255. P. 513.
43. *Burkitt M.J., Milne L.* // FEBS Lett. 1996. V. 379. P. 51.
44. *Gyulkhandanyan A.V., Feeney C.J., Pennefather P.S.* // J. Neurochem. 2003. Vol. 87. P. 448. doi 10.1046/j.1471-4159.2003.02029.x
45. *Albertini R., Abuja P.M.* // Free Rad. Res. 1999. Vol. 30. P. 181. doi 10.1080/10715769900300201
46. *Lu N., Chen W., Peng Y.-Y.* // Eur. J. Pharmacol. 2011. Vol. 659. P. 95. doi 10.1016/j.ejphar.2011.03.009
47. *Tafazoli S., Wright J.S., O'Brien P.J.* // Chem. Res. Toxicol. 2005. Vol. 18. P. 1567. doi 10.1021/tx0500575
48. *James A.M., Smith R.A.J., Murphy M. P.* // Arch. Biochem. Biophys. 2004. Vol. 423. P. 47. doi 10.1016/j.abb.2003.12.025
49. *Land E.J., Swallow A.J.* // J. Biol. Chem. 1970. Vol. 245. P.1890. doi 10.1016/S0021-9258(18)63182-5
50. *Takahashi T., Mine Y., Okamoto T.* // Biol. Pharm. Bull. 2018. Vol. 41. P. 1809. doi 10.1248/bpb.b18-00497
51. *Takahashi N., Schreiber J., Fischer V., Mason R. P.* // Arch. Biochem. Biophys. 1987. Vol. 252. P. 41. doi 10.1016/0003-9861(87)90006-3
52. *Кутырев А.А., Москва В.В.* // Усп. хим. 1991. Т. 60. С. 134; *Kutyrev A.A., Moskva V.V.* Russ. // Chem. Rev. 1991. Vol. 60. P. 72. doi 10.1070/RC1991v060n01ABEH001032
53. *Thornton D. E., Jones K. H., Jiang Z., Zhang H., Liu G., Cornwell D. G.* // Free Rad. Biol. Med. 1995. Vol. 18. P. 963. doi 10.1016/0891-5849(94)00210-b
54. *Варламов В.Т., Крисяк Б.Э., Григорьев В.Ю.* // Изв. АН. Сер. хим. 2018. № 10. С. 1851; *Varlamov V.T., Krisyuk B.E., Grigorev V.Y.* // Russ. Chem. Bull. 2018. Vol. 67. N 10. P. 1851. doi 10.1007/s11172-018-2298-x
55. *Beyer R.E.* // Biochem. Cell Biol. 1992. Vol. 70. P. 390. doi 10.1139/o92-061
56. *Gin F.J., Morales F.* // Anal. Biochem. 1977. Vol. 77. N 1. P. 10.
57. *Page S.E., Arnold W.A., McNeill K.* // J. Environ. Monit. 2010. Vol. 9. N 12. P. 1658. doi 10.1039/c0em00160k

Effect of *N*-Acetylcysteine on $\text{Cu}^{2+}(\text{Fe}^{2+})/\text{H}_2\text{O}_2$ -Mediated Free Radical Fragmentation of Glycerophosphate in the Presence of Biologically Active Compounds

E. M. Ovsyannikova^a, I. O. Soloninkina^a, and I. L. Yurkova^{a,b,*}

^a *Belarussian State University, Minsk, 220030 Belarus*

^b *Research Institute of Physicochemical Problems, Belarussian State University, Minsk, 220030 Belarus*
e-mail: yurkovail@tut.by

Received April 12, 2023; revised June 16, 2023; accepted June 22, 2023

The effect of *N*-acetylcysteine on homolytic fragmentation of β -glycerophosphate with cleavage of phosphoester bond was studied. It was shown that, *N*-acetylcysteine activates the fragmentation induced by $\text{Cu}^{2+}(\text{Fe}^{2+})\text{-H}_2\text{O}_2$, and inhibits the radiation-induced process. The stimulated effect of *N*-acetylcysteine on $\text{Cu}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ -mediated fragmentation in the presence of compounds affecting on HO^\bullet level, the $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ ratio, or interacting with thiol is either enhanced (Trolox, Ubiquinone Q_0) or switched to a protective one (NaN_3 , Met, ascorbate). In the presence of Fe^{2+} Trolox unlike Q_0 reduces the promoter effect of *N*-acetylcysteine.

Keywords: *N*-acetylcysteine, glycerophosphate, free radical fragmentation, hydroxyl radical, trolox, ubiquinone Q_0

ВЛИЯНИЕ АМИНОКИСЛОТНЫХ ФРАГМЕНТОВ В ПРОИЗВОДНЫХ ТЕТРАФЕНИЛПОРФИНА НА ИНТЕРВАЛ pH-ДОМИНИРОВАНИЯ ПОРФИРИНА В ВИДЕ ДИКАТИОНА

© 2023 г. Ю. Б. Иванова^{1,*}, Ю. В. Хрушкова², С. Г. Пуховская²,
М. М. Луканов², 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 5 мая 2023 г.

После доработки 2 июня 2023 г.

Принято к печати 2 июня 2023 г.

Изучено влияние аминокислотных фрагментов в производных тетрафенилпорфина на интервал pH-доминирования порфирина в виде дикатиона. С этой целью проанализированы процессы протонирования несимметрично-замещенных производных 5,10,15,20-тетрафенилпорфирина: 5-(4'-аминофенил)-10,15,20-трифенилпорфина, 5-(4'-тирозиниламидофенил)-10,15,20-трифенилпорфина и 5-(4'-глицинациламинофенил)-10,15,20-трифенилпорфина в ацетонитриле. Выявлено, что в кислых ацетонитрильных растворах интервал pH-доминирования дважды протонированной формы зависит от природы заместителя в *para*-положении фенильного фрагмента на периферии порфиринового кольца: электронодонорные заместители расширяют интервал pH-доминирования порфирина в форме дикатиона, а электроноакцепторные заместители уменьшают. Расчет энергий молекулярных орбиталей исследуемых соединений методом DFT с набором B3LYP/cc-pVDZ показал хорошее совпадение результатов эксперимента с расчетами.

Ключевые слова: несимметрично-замещенные производные порфирины, электронодонорные и электроноакцепторные заместители

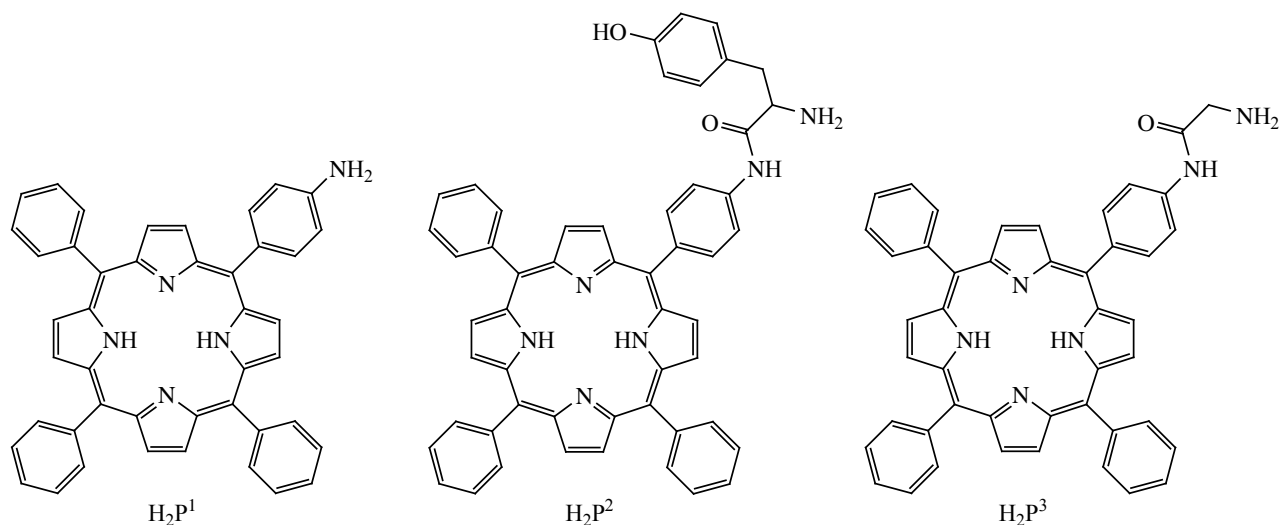
DOI: 10.31857/S0044460X23070120, **EDN:** HGXVDB

В биологических системах порфирины выполняют различные жизненно важные функции, вступая в кислотно-основные и координационные взаимодействия с субстратами различной природы. Многообразие полезных свойств синтетических аналогов порфиринов связано с особенностями их строения. Введение неорганических и органических (в том числе биологически активных) групп, которые могут быть выбраны в качестве заместителей на периферии макроцикла, дает возможность получения большого числа порфириновых структур, что позволяет исследовать взаимосвязь

их строения и свойств. Порфирины, содержащие в метиновых мостиках арильные группы, являются наиболее широко распространенными синтетическими макрогетероциклами. Периферические арильные заместители, которые хоть и не вовлечены непосредственно в формирование π -электронной системы макроцикла, могут существенно влиять на спектральные и другие физико-химические свойства, выступая в качестве доноров либо акцепторов электронной плотности.

Особенности производных тетрафенилпорфиринов, содержащих в качестве заместителей био-

Схема 1.



активные молекулы, предполагает их участие в биологических процессах как элемента связующего звена, что особенно важно для создания новых лекарственных форм [1–4].

Важность изучения устойчивости и интервалов существования протонированных форм порфиринов вытекает из возможности создания на их основе удобных моделей для изучения прочности донорно-акцепторных взаимодействий с природными субстратами в растворах с различной кислотностью среды [5–7].

Наиболее удобным и эффективным методом изучения кислотно-основных свойств является спектрофотометрический метод, с помощью которого можно получить не только качественные, но и количественные характеристики процессов кислотно-основного равновесия и процессов комплексообразования, отразить влияние таких факторов, как природа растворителя, концентрация порфирина, присутствие посторонних ионов, pH среды, влияние природы комплексообразователя. Доступность спектрофотометрического метода широкому кругу исследователей является важным преимуществом, что позволяет аккумулировать достаточно большой объем информации по данному направлению, изучать множество структурных состояний макромолекулы и ее конформационных перестроек при действии целого ряда физико-хи-

мических факторов в реальном масштабе времени. При этом регистрируемое изменение спектральных свойств макромолекулы несет в себе важную информацию не только о состоянии, но и характере микроокружения ее хромофоров.

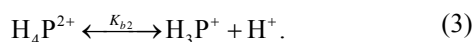
Квантово-химические расчеты позволяют проанализировать структуру и природу донорно-акцепторных аддуктов. Стабильность модифицированного макроцикла связана непосредственно с напряжением, возникающим в результате размещения одного или двух акцепторов электронов (протонов) в реакционном центре. Вследствие этого симметрия изначально квазиплоской молекулы существенно меняется. В связи с перераспределением электронной плотности внутри сопряженной системы, вновь созданные аддукты могут обнаруживать уникальные химические и фотохимические свойства, в отличие от нейтральных порфиринов, что в первую очередь проявляется в их спектрах поглощения.

В настоящей работе с применением методов спектрофотометрического титрования и квантово-химических расчетов проанализировано влияние аминокислотных фрагментов в производных тетрафенилпорфирина на основность лиганда и интервал pH-доминирования порфирина в виде дикатиона в системе ацетонитрил–хлорная кислота.

Таблица 1. Показатели констант основной ионизации и спектральные характеристики молекулярных и протонированных форм порфиринов $H_2P^1-H_2P^3$ при 298 К в ацетонитриле [8, 9]

Порфирин	λ (lg ϵ)					pK_{b1}	pK_{b2}	$\Sigma pK_{b1,2}$
H_2P^1	415 (5.03)	514 (3.95)	590 (3.70)	648 (2.90)	552 (3.83)	11.50	9.65	21.15
$H_2P^1NH_2 \cdots H^+$	415, 478 пл	514	590	648	552, 683			
$(H_3P^1)^+$	416 (4.64)	453 (4.21)	–	689 (3.96)				
$(H_4P^1)^{2+}$	435 (4.75)		548 (3.95)	654 (3.55)		11.24	10.92	22.16
H_2P^2	415 (5.05)	513 (3.89)	548 (3.72)	588 (3.65)	645 (3.63)			
$H_2P^2NH_2 \cdots H^+$	398 пл, 415	513	548	589	648			
$(H_3P^2)^+$	415 (4.94)	446 (4.57)	513 (3.77)	–	666 (3.89)	12.91	11.76	24.67
$(H_4P^2)^{2+}$	420 пл (4.30)	444 (4.98)	–	–	665 (4.21)			
H_2P^3	415 (5.06)	514 (4.07)	550 (4.03)	590 (3.94)	644 (3.95)			
$(H_3P^3)^+$	413 (4.98), 447 пл	513 (4.06)	549 (4.01)	592 (3.98)	729 (3.96)	12.91	11.76	24.67
$(H_4P^3)^{2+}$	447 (4.84)			666 (4.25)	731 пл (3.97)			

Спектрофотометрическое исследование кислотно-основных свойств порфиринов $H_2P^1-H_2P^3$ с несимметричной архитектурой замещения (схема 1) было проведено ранее в бинарных растворителях на основе ацетонитрила и ДМСО [8, 9]. Установлено, что для порфиринов H_2P^1 и H_2P^2 протонирование в системе ацетонитрил-хлорная кислота вначале проходит по атомам азота заместителя (pK_b 13.36 и pK_b 13.34 соответственно) и лишь затем по внутрициклическим атомам азота в две ступени. При титровании хлорной кислотой ацетонитрильных растворов порфиринов наблюдались процессы основной диссоциации, схематично представленные уравнениями (1)–(3) (табл. 1).



Здесь H_2P , H_3P^+ , H_4P^{2+} – молекулярная, моно- и дважды протонированные формы порфириновых лигандов $H_2P^1-H_2P^3$ по внутрициклическим атомам азота, $H_2PNH_2 \cdots H^+$ – протонированная форма лиганда по заместителю (H_2P^1 , H_2P^2).

Для подтверждения необычного факта – предварительной стадии протонирования по периферическим заместителям [уравнение (1)] – нами было проведено титрование палладиевых комплексов PdP^1 и PdP^2 в тех же концентрационных интервалах, что и лигандов. При этом наблюдались спектральные изменения (при λ 412, 521 и λ 413, 522 нм) аналогичные тем, что были зафиксированы при присоединении протона по аминогруппе и тирозиновой группе для соединений H_2P^1 и H_2P^2 [8, 9]. Однако соединение H_2P^3 в системе $MeCN-HClO_4$ протонировалось исключительно по внутрициклическим атомам азота [8] (в отличие от порфиринов H_2P^1 , H_2P^2) с высокой константой основности, что обусловлено донорными свойствами глицинациламинофенильного фрагмента по отношению к порфириновому макроциклу молекулы.

Очевидно, протонированные заместители в соединениях H_2P^1 , H_2P^2 проявляли электроноакцепторные свойства (через буферные фенильные кольца), понижая электронную плотность на центральных атомах азота, что приводило к ослаблению взаимодействия азот-водород и, соответственно, к ослаблению основных свойств молекулы. В связи с этим вполне закономерно, что основные свойства порфиринов H_2P^1 , H_2P^2 ниже, чем у соединения H_2P^3 примерно на 3.5 и 2.5 порядка. Асимметричная архитектура замещения способствовала спектральному выделению заряженных форм.

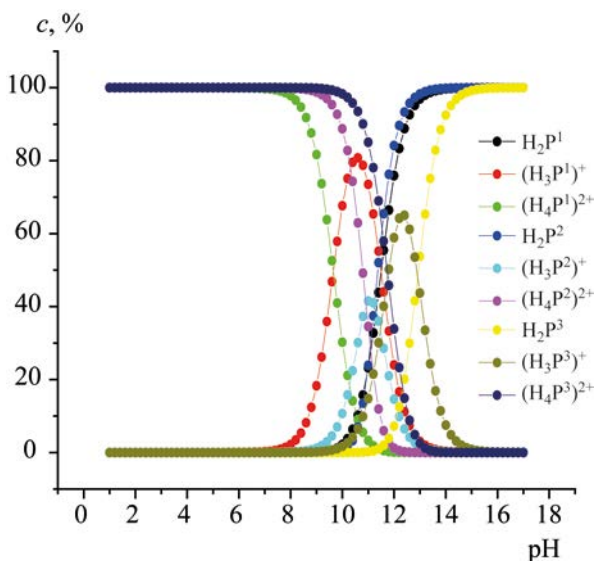


Рис. 1. Распределение концентраций молекулярных, моно- и дважды протонированных форм соединений $H_2P^1-H_2P^3$ в системе ацетонитрил- $HClO_4$ при 298 К.

Учитывая равновесия (2) и (3) и уравнение материального баланса (4), путем несложных расчетов было получено распределение концентраций молекулярных, моно- и дважды протонированных форм соединений $H_2P^1-H_2P^3$ в системе $MeCN-HClO_4$ (рис. 1).

$$c = [H_2P] + [H_3P^+] + [H_4P^{2+}], \quad (4)$$

где $[H_2P]$, $[H_3P^+]$, $[H_4P^{2+}]$ – текущие концентрации молекулярных, моно- и дважды протонированных форм соединений $H_2P^1-H_2P^3$ (2), (3).

Значения текущих концентраций молекулярных и протонированных форм показали, что в системе ацетонитрил- $HClO_4$ интервалы рН-доминирования дважды протонированных форм лигандов зависят от природы заместителя в пара-положении на периферии фенильного фрагмента порфиринового кольца: электронодонорные заместители расширяют интервал рН доминирования порфирина в форме дикатиона, а электроноакцепторные заместители уменьшают.

Для изученных соединений $H_2P^1-H_2P^3$ определен интервал рН-доминирования существования дважды протонированных форм (~95–98%) в си-

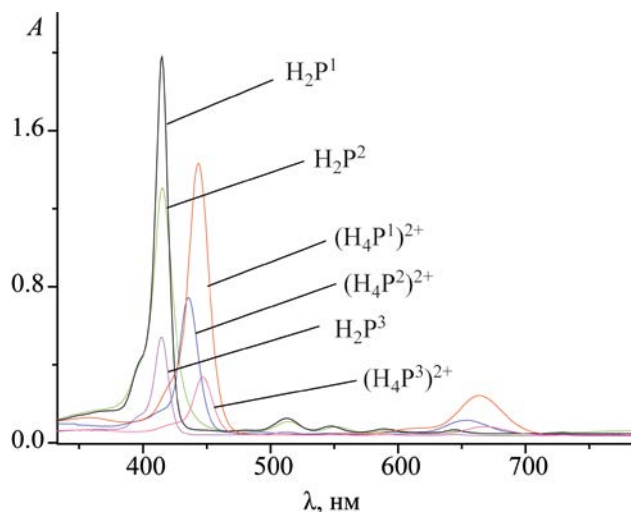


Рис. 2. Электронные спектры поглощения молекулярных и дважды депротонированных форм соединений $H_2P^1-H_2P^3$ в системе ацетонитрил- $HClO_4$ при 298 К.

стеме ацетонитрил-хлорная кислота (рН от ~2 до 10.58 для H_2P^3 , от рН 2 до 9.74 для H_2P^2 и от рН 2 до 8.45 для H_2P^1). В этих интервалах лиганды $H_2P^1-H_2P^3$ сохраняли стабильную концентрацию, формируя одинаковые электронооптические отклики (положение полос в ЭСП) в течение длительного времени (суток) (рис. 2).

Теоретический расчет граничных молекулярных орбиталей (МО) может предоставлять информацию о молекулярной реакционной способности и способности переноса электронов, которая обычно происходит на границе системы [10]. Состояния высшей занятой молекулярной орбитали (ВЗМО) и нижней свободной молекулярной орбитали (НСМО) являются очень важными квантовыми параметрами, которые играют роль в электрических и оптических свойствах. Природа заместителя и его положение в макроцикле оказывают сильное влияние на основные свойства тетрапиррольных макроциклов.

Известно, что введение в мезо-положения порфиринового макроцикла электроноакцепторных заместителей приводит к понижению энергии верхних заполненных молекулярных орбиталей (ВЗМО) вследствие большей электронной плотности на метиновых атомах углерода [10, 11].

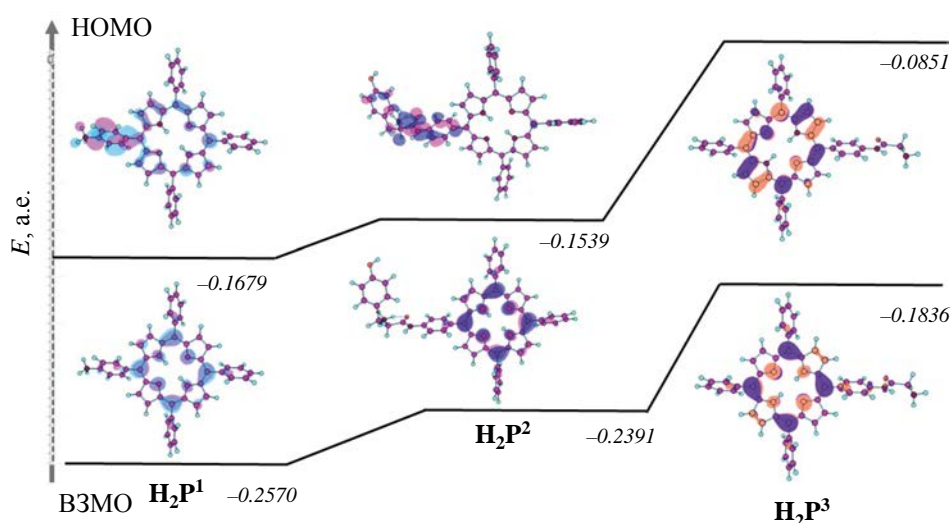


Рис. 3. Электронные спектры поглощения молекулярных и дважды депротонированных форм соединений $H_2P^1-H_2P^3$ в системе ацетонитрил- $HClO_4$ при 298 К.

В рамках теории функционала плотности выполнены расчеты граничных молекулярных орбиталей по программе Gaussian 16 с использованием набора V3LYP/сс-рVDZ (графические представления показаны на рис. 3). Из приведенных расчетов самые низкие значения ВЗМО относятся к порфиринам H_2P^1 и H_2P^2 , а самое высокое – к лиганду H_2P^3 , что свидетельствует том, что протонирование аминогруппы и тирозинового фрагмента наиболее благоприятно и соответствует результатам эксперимента. Протонированная аминогруппа обладает наибольшими акцепторными свойствами и максимально уменьшает основность соединения. В ходе анализа энергий ВЗМО и НСМО можно заключить следующее: донорные способности заместителей у порфиринового остова увеличиваются в ряду $H_2P^1 < H_2P^2 < H_2P^3$, что показывает хорошую сходимость результатов эксперимента с расчетами.

Таким образом, проведенные исследования показали, что химическая модификация структурной части порфиринового лиганда приводит к изменению электронооптических и кислотно-основных свойств макрогетероцикла и интервал рН-доминирования дважды протонированной формы зависит от природы заместителя в *para*-положении на периферии фенильного фрагмента порфиринового

кольца: электронодонорные заместители расширяют интервал рН-доминирования порфирина в форме диканиона (~8.6 порядков по рН в случае порфирина H_2P^3), электроноакцепторные заместители уменьшают (~7.7 и 6.5 порядка по рН в случае порфиринов H_2P^2 и H_2P^1 соответственно). Расчет энергий молекулярных орбиталей соединений $H_2P^1-H_2P^3$ методом DFT с набором V3LYP/сс-рVDZ показал хорошую сходимость результатов эксперимента с расчетами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Соединения $H_2P^1-H_2P^3$ получали в две стадии из 5,10,15,20-тетрафенилпорфирина согласно литературным данным [8, 9, 12, 13]. Электронные спектры поглощения записывали на спектрофотометре Cary-100 (Varian). Кислотно-основные свойства изучали по методике, представленной в работах [14, 15]. Суммарную константу основной ионизации для исследованных соединений в системе MeCN- $HClO_4$ при 298 К вычисляли по уравнению (5).

$$pK_b = pH + \lg Ind. \quad (5)$$

Здесь K_b это – суммарная константа протонирования по первой и второй ступеням, *Ind* – инди-

каторное отношение образующихся форм, pH – аналитическое значение кислотности раствора создаваемого титрантом, определенные с использованием полученных ранее данных спектропотенциометрического исследования pH-функции стеклянного электрода. Подробно методика и порядок пересчета представлены в работе [16].

Для конформационного анализа и поиска устойчивой ядерной конфигурации была использована метадинамическая симуляция. Расчеты были выполнены с помощью программы CREST на основе кода ХТВ [17, 18]. Был выбран метод GFN2-ХТВ вместе с алгоритмом iMTD-GC. Дальнейшие расчеты проводились в рамках теории функционала плотности (B3LYP/сс-pVDZ) в программе Gaussian 16. Выбор корреляционно согласованного базисного набора Данинга сс-pVDZ был обусловлен адекватным воспроизведением как геометрических, так и энергетических параметров для аналогичных исследуемым в данной работе соединениям, а также небольшими вычислительными ресурсами при оптимизации структур и аналитическом расчете частот [19]. Для визуализации результатов квантово-химических расчетов использовалась программа Chemcraft 1.8 (<https://chemcraftprog.com>).

ФИНАНСОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 21-73-20140) с использованием оборудования Верхневолжского регионального центра физико-химических исследований.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

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>

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

Луканов Михаил Михайлович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5361-0262>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Figueira F., Pereira P.M.R., Silva S., Cavaleiro J.A.S., Tome J.P.C.* // *Curr. Org. Synth.* 2014. Vol. 11. P. 110. doi 10.2174/15701794113106660089
2. *Molstad S., Cars O., Struwe J.S.* // *Eurosurveillance.* 2014. Vol.13. P. 121. doi 10.2807/ese.13.46.19041-en
3. *Lyubimtsev A., Semeikin A., Zheglova N., Sheinin V., Kulikova O., Syrбу S.* // *Macroheterocycles.* 2018. Vol. 11. P.103. doi 10.6060/mhc1711511
4. *Kruk M.M., Starukhin A.S., Maes W.* // *Macroheterocycles.* 2011. Vol. 4. N 2. P. 69. doi 10.6060/mhc2011.2.01
5. *Senge M.O.* // *J. Photochem. Photobiol. (B).* 1992. Vol. 16. P. 3. doi 10.1016/1011-1344(92)85150-S
6. *Cheng B., Munro O.Q., Marques H.M., Scheidt W.R.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1997. Vol. 119. N 44. P. 10732. doi 10.1021/ja9716214
7. *The colors of life. An introduction to the chemistry of porphyrins and related compounds / Ed. L.R. Milgrom.* Oxford: Oxford University Press, 1997. 225 p.
8. *Shelnutt J.A., Song X.-Z., Ma J.-G., Jia S.-L., Jentzen W., Medforth C.J.* // *Chem. Soc. Rev.* 1998. Vol. 27. P. 31. doi 10.1039/a827031z
9. *Ivanova Yu.B., Khrushkova Yu.V., Lukanov M.M., Pukhovskaya S.G., Lyubimtsev A.V., Syrбу S.A.* // *Russ. J. Gen. Chem.* 2022. Vol. 92. N 11. P. 2446. doi 10.1134/S1070363222110299
10. *Fleming I.* *Frontier Orbitals and Organic Chemical Reactions.* London: Wiley, 1976. 250p
11. *Kruk M., Karotki A., Drobizhe M., Kuzmitsky V., Gael V., Rebane A.* // *J. Lumin.* 2003. Vol. 105. N 1. P. 45. doi 10.1016/S0022-2313(03)00096-6
12. *Ivanova Yu.B., Pukhovskaya S.G., Lyubimtsev A.V., Plotnikova A.O., Syrбу S.A.* // *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.* 2022. Vol. 102. P. 493. doi 10.1007/s10847-022-01131-8
13. *Lyubimtsev A., Semeikin A., Zheglova N., Sheinin V., Kulikova O., Syrбу S.* // *Macroheterocycles.* 2018. Vol. 11. N 1. P. 103. doi 10.6060/mhc1711511
14. *Иванова Ю.Б., Чурахина Ю.И., Мамардашвили Н.Ж.* // *ЖОХ.* 2008. Т. 78. Вып. 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
15. *Иванова Ю.Б., Шейнин В.Б., Мамардашвили Н.Ж.* // *ЖОХ.* 2007. Т. 77. Вып. 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

16. Пуховская С.Г., Иванова Ю.Б., Нам Д.Т., Вашурин 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
17. Pracht P., Bohle F., Grimme S. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2020. Vol. 22. N 14. P. 7169. doi 10.1039/C9CP06869D
18. Bannwarth C., Ehlert S., Grimme S. // J. Chem. Theor. Comput. 2019. Vol. 15. N 3. P. 1652. doi 10.1021/acs.jctc.8b01176
19. Dunning T.H. // J. Chem. Phys. 1989. Vol. 90. N 2. P. 1007. doi 10.1063/1.456153

Effect of Amino Acid Fragments in Tetraphenylporphin Derivatives on The pH-Dominance Interval of Dication Porphyrin

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

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

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

*e-mail: jjiv@yandex.ru

Received May 5, 2023; revised June 2, 2023; accepted June 2, 2023

The effect of amino acid fragments in tetraphenylporphin derivatives on the pH range of porphyrin dominance as a dication was studied. For this purpose, the protonation processes of unsymmetrically substituted derivatives of 5,10,15,20-tetraphenylporphyrin: 5-(4'-aminophenyl)-10,15,20-triphenylporphine, 5-(4'-tyrosinylamidophenyl)-10,15,20-triphenylporphine and 5-(4'-glycinacylamino-phenyl)-10,15,20-triphenylporphine were analyzed in acetonitrile. It was found that in acidic acetonitrile solutions the pH range of dominance of the doubly protonated form depends on the nature of the substituent in the *para*-position on the periphery of the phenyl fragment of the porphyrin ring: electron-donating substituents expand the pH range of dominance of the porphyrin in the dication form, while electron-withdrawing substituents decrease it. The calculation of the energies of the molecular orbitals of the studied compounds by the DFT method with the B3LYP/cc-pVDZ set showed good agreement between the experimental results and the calculations.

Keywords: unsymmetrically substituted porphyrin derivatives, electron-donating and electron-withdrawing substituents

ПРИМЕНЕНИЕ ДИЦИАНО-[6-(2-ГИДРОКСИФЕНИЛ)-4-(4-ДИМЕТИЛАМИНОФЕНИЛ)-3-ЦИАНОПИРИДИН-2-ИЛ]МЕТАНИДА СЕРЕБРА В КАЧЕСТВЕ РЕАГЕНТА ДЛЯ КОЛИЧЕСТВЕННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ БИОТИОЛОВ

© 2023 г. И. Н. Бардасов^{1,*}, А. Ю. Алексева¹, С. С. Чунихин¹

¹ Чувашский государственный университет имени И. Н. Ульянова, Московский пр. 15, Чебоксары, 428015 Россия
*e-mail: bardasov.chem@mail.ru

Поступило в редакцию 4 апреля 2023 г.

После доработки 15 июня 2023 г.

Принято к печати 16 июня 2023 г.

Предложен подход для количественного флуориметрического определения ряда анионов и тиолов, в том числе глутатиона и цистеина, основанный на использовании соли серебра с органическим анионом на основе никотинонитрила, содержащего трицианобутадиеновый фрагмент.

Ключевые слова: глутатион, цистеин, биотиол, реагент для количественного определения, флуоресценция

DOI: 10.31857/S0044460X23070132, **EDN:** HHANDC

Глутатион (GSH) и цистеин (Cys) представляют собой низкомолекулярные биотиолы, обычно встречающиеся в клетках млекопитающих, которые, действуя как окислительно-восстановительные регуляторы в организме, поддерживают внутриклеточный окислительно-восстановительный баланс, передают клеточные сигналы и регулируют метаболизм ксенобиотиков [1–5]. Аномальные концентрации биотиолов, как правило, указывают на наличие тяжелых заболеваний, таких как рак, повреждение печени, болезнь Альцгеймера и т. п. [6, 7].

Для количественного определения GSH и Cys применяют оптические [8, 9], электрохимические [10–15], а также хроматографические методы [16, 17]. Среди предлагаемых аналитических методов флуоресцентные реагенты привлекают внимание исследователей своей простотой, чувствительностью, удобством и быстроедействием. В настоящее время сообщается о многих реагентах для флуо-

риметрического определения биотиолов, включая флуоресцентные сенсоры на малых молекулах [18–25] и на основе наноматериалов [26–28]. Несмотря на большие успехи в данном направлении, проблема поиска недорогих и более чувствительных способов определения биотиолов по-прежнему актуальна.

Одним из подходов к получению флуоресцентных реагентов на биотиолы является использование сенсоров на тяжелые металлы. В данных соединениях флуорофор в свободном и связанном с металлом состояниях обладает различными спектрально-люминесцентными свойствами [29–35]. Биотиолы, связывая тяжелый металл, переводят сенсор из связанного состояния в свободное, что вызывает изменение интенсивности флуоресценции. В результате получают сенсоры с откликом на ион тяжелого металла и биотиол (dual sensors) (схема 1).

Схема 1.

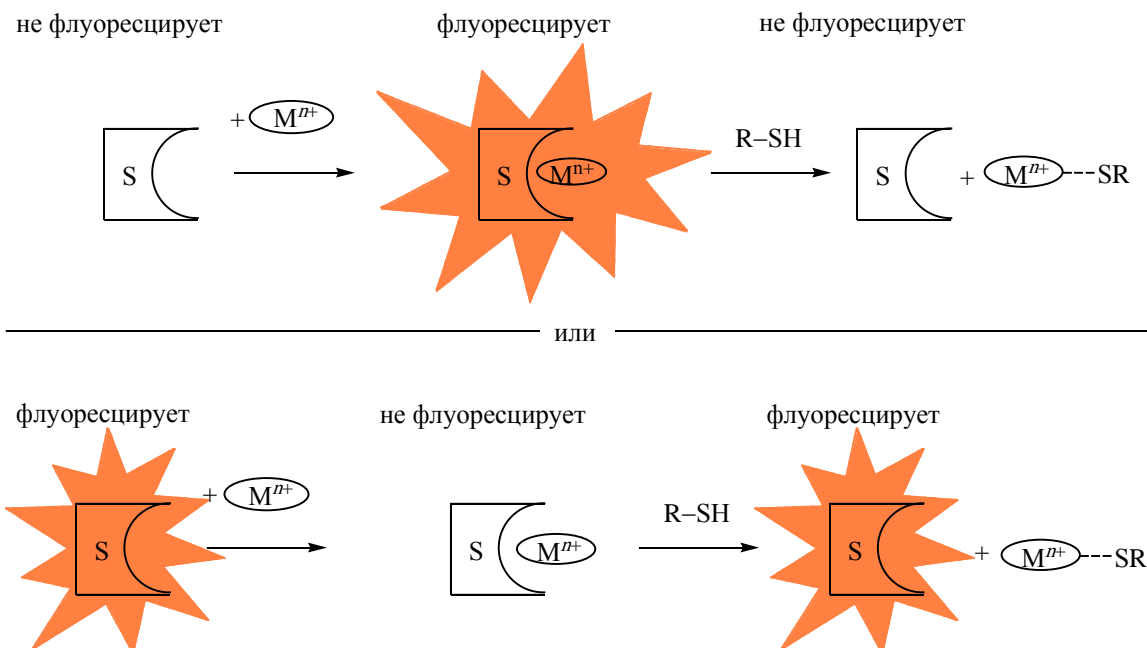
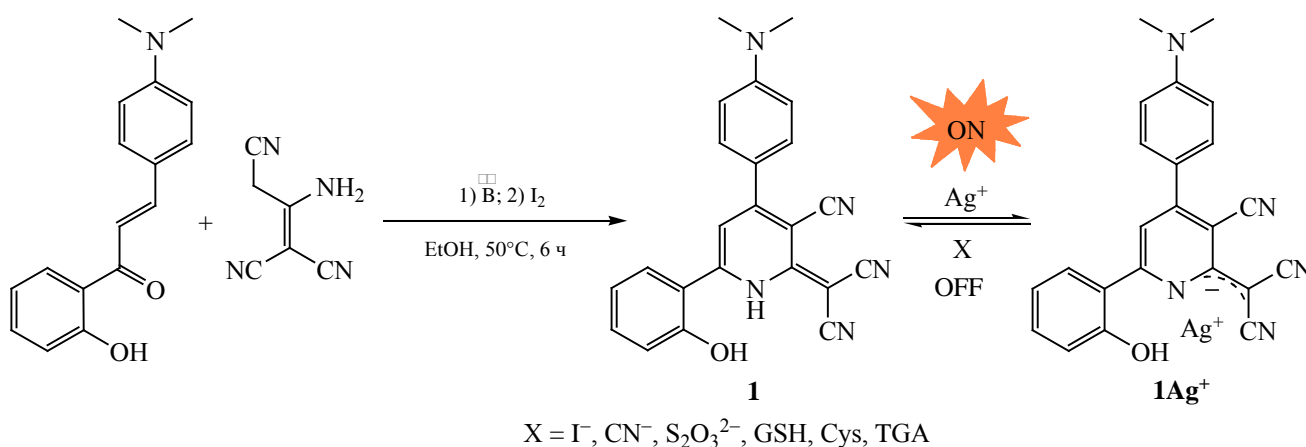


Схема 2.



Ранее нами были синтезированы и исследованы новые сенсоры на ионы серебра на основе никотинитрилов, содержащих трицианобутадиеновый фрагмент [36]. В данной работе нами предлагаются результаты исследования применения одного из сенсоров в качестве реагента для количественного определения биотиолов.

Соединение **1** было синтезировано путем взаимодействия замещенного халкона с димером малонитрила в присутствии основания, с по-

следующим окислением молекулярным иодом образующегося полупродукта (схема 2). Соединение **1** представляет собой ярко-оранжевое кристаллическое вещество, растворимое в ДМСО, ДМФА и ацетонитриле. При приготовлении водных растворов (1×10^{-5} М., HEPES 0.02 М., pH 7.4) из раствора в ДМСО (1×10^{-3} М.) флуоресценция соединения **1** практически исчезает. При добавлении ионов серебра происходит образование связанной формы соединения **1Ag⁺** и появление флуоресценции с

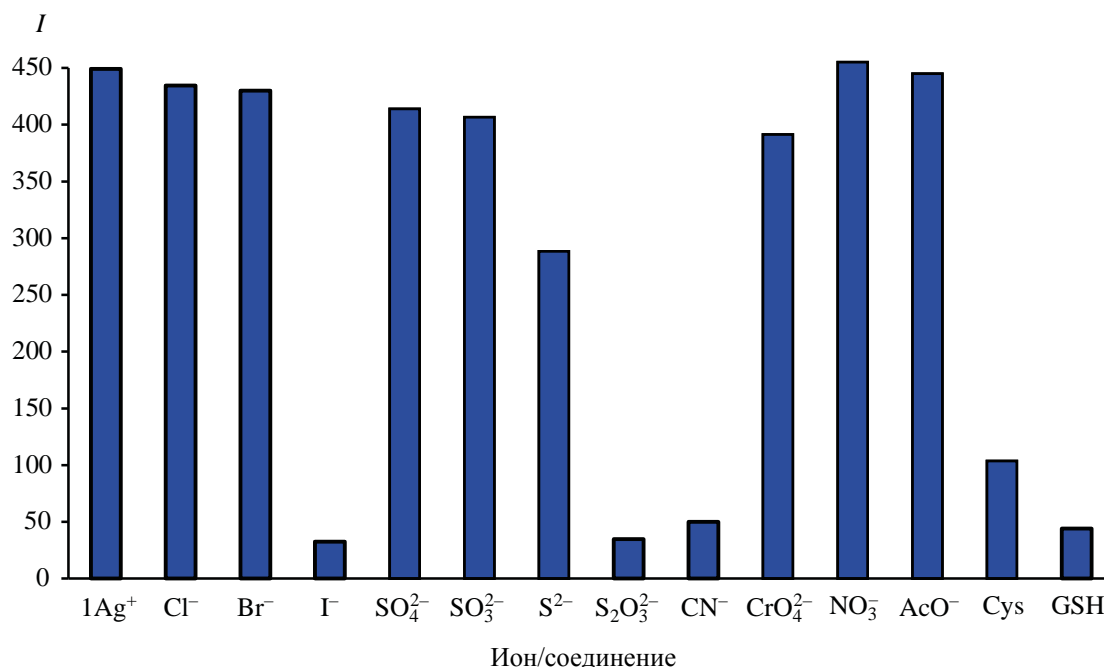


Рис. 1. Интенсивность флуоресценции самого комплекса 1Ag^+ (10 мкМ.), а также при добавлении различных анионов и биотиолов (20 мкМ.) при 592 нм.

максимумом при 592 нм (Φ 0.89% относительно сульфата хинина). Нами было выдвинуто предположение, что связывание ионов серебра вызовет обратный эффект – тушение флуоресценции.

Для начала, нами было проверено влияние различных анионов на испускание связанной формы 1Ag^+ . Оказалось, что анионы, образующие с ионами серебра малорастворимые соединения (хлорид, бромид, сульфат), практически не влияют на интенсивность флуоресценции формы 1Ag^+ , лишь сульфид-ионы вызвали незначительное тушение.

Практически полное тушение флуоресценции иодид-ионами мы связываем с эффектом «тяжелого атома» [37], а не с образованием малорастворимого иодида серебра. При этом было замечено, что анионы, образующие устойчивые комплексы с ионами серебра, такие как цианид и тиосульфат, вызывают практически полное тушение флуоресценции 1Ag^+ (рис. 1).

Титрование комплекса 1Ag^+ растворами иодид-, цианид- и тиосульфат-ионов показало наличие отрицательной линейной зависимости между

Таблица 1. Аналитические характеристики определения иодид-, цианид- и тиосульфат-ионов с использованием реагента 1Ag^+ в водном растворе NEPES (0.02 М., pH 7.4)

Анион	Интервал концентраций, М.	$I = a + b \cdot c^a$		R^2	Предел определения ^б , мкМ.
		$a \pm \Delta a$	$b \pm \Delta b$		
I ⁻	$1 \times 10^{-6} - 7 \times 10^{-6}$	$(44.7 \pm 0.9) \times 10$	-57 ± 2	0.99	0.4
CN ⁻	$1 \times 10^{-6} - 1 \times 10^{-5}$	$(42 \pm 1) \times 10$	-40 ± 2	0.98	0.5
S ₂ O ₃ ²⁻	$1 \times 10^{-6} - 1 \times 10^{-5}$	$(42.4 \pm 0.6) \times 10$	-36 ± 1	0.99	0.6

^а I, у. е.; c, мкМ. ^б Для расчета предела определения использовали $\Delta a = 2$, полученную в результате расчета стандартного отклонения серии холостых растворов, $n = 6$.

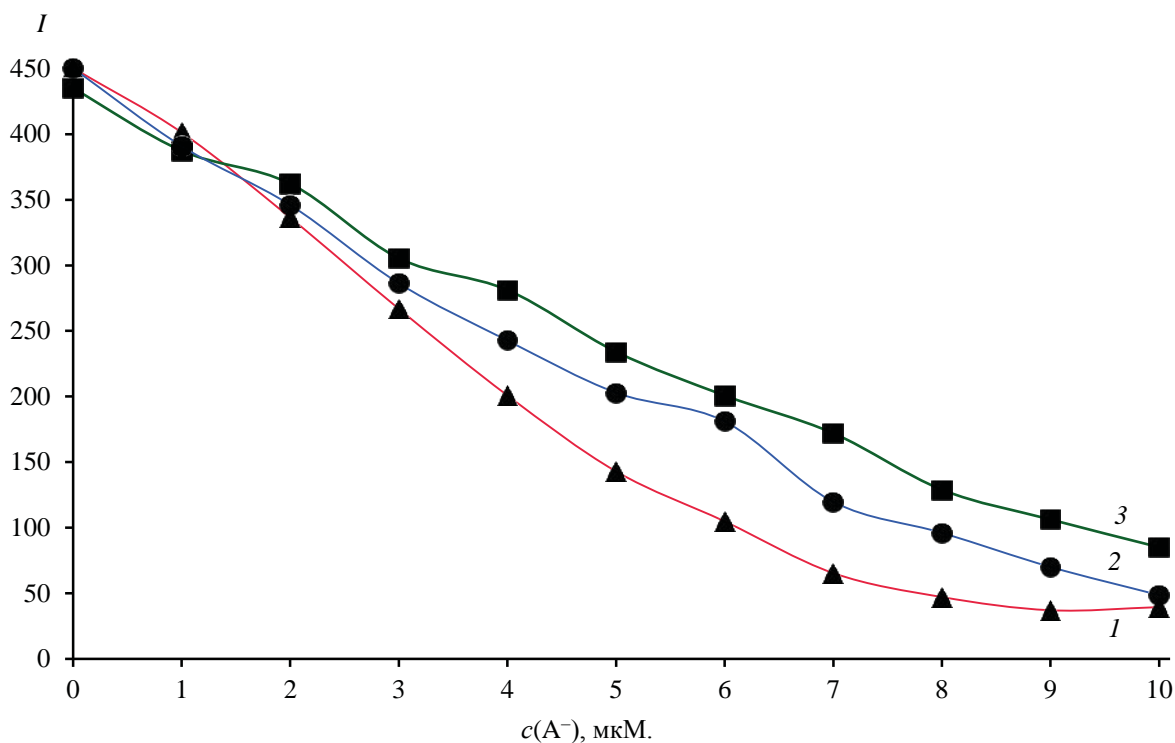


Рис. 2. Интенсивность флуоресценции комплекса $1Ag^+$ (10 мкМ) при 592 нм при добавлении растворов различных анионов от 0 до 10 мкМ. 1 – I^- , 2 – CN^- , 3 – $S_2O_3^{2-}$.

интенсивностью флуоресценции комплекса $1Ag^+$ и объемом добавленного раствора аниона (рис. 2). По результатам титрования была найдена верхняя граница определения, соответствующая практически полному затуханию флуоресценции, и предел определения (табл. 1). Дополнительно проведенные измерения селективности показали, что определению иодид-, цианид- и тиосульфат-ионов не мешает присутствие других анионов (5×10^{-5} М.).

Известно, что GSH и Cys образуют устойчивые комплексы с ионом серебра [38]. Проведенные нами исследования показали, что добавление биотиолов приводит к тушению флуоресценции, аналогично цианид и тиосульфат ионам (рис. 1, 2). На рис. 3 показано, как прибавление порций GSH от 0 до 10 мкМ. к комплексу $1Ag^+$ (10 мкМ.) приводило к постепенному тушению флуоресценции.

Также нами были проведены исследования с участием других органических тиолов, таких как тиогликолевая кислота (TGA) и ее эфир, а также

изопропантиол (рис. 4). Выяснилось, что TGA вызывает тушение флуоресценции комплекса $1Ag^+$ на уровне Cys, в отличие от ее эфира, добавление которого в тех же количествах вызывает тушение лишь на половину. Добавление к комплексу $1Ag^+$ изопропантиола вызвало лишь незначительное уменьшение интенсивности. Проведенное титрование также, как и в случае анионов, выявило наличие отрицательной линейной зависимости между интенсивностью флуоресценции $1Ag^+$ и объемом добавленного раствора титранта (тиола). Аналитические характеристики определения GSH, Cys и TGA представлены в табл. 2.

Стоит отметить, что по данным титрований, достижение минимальных значений флуоресценции в случае GSH, Cys и TGA происходит при прибавлении 7–9 мкМ. тиола, что несколько ниже эквимольного отношения. Данный факт мы объясняем тем, что флуоресцентный отклик соединения **1** на ионы серебра основан на образовании

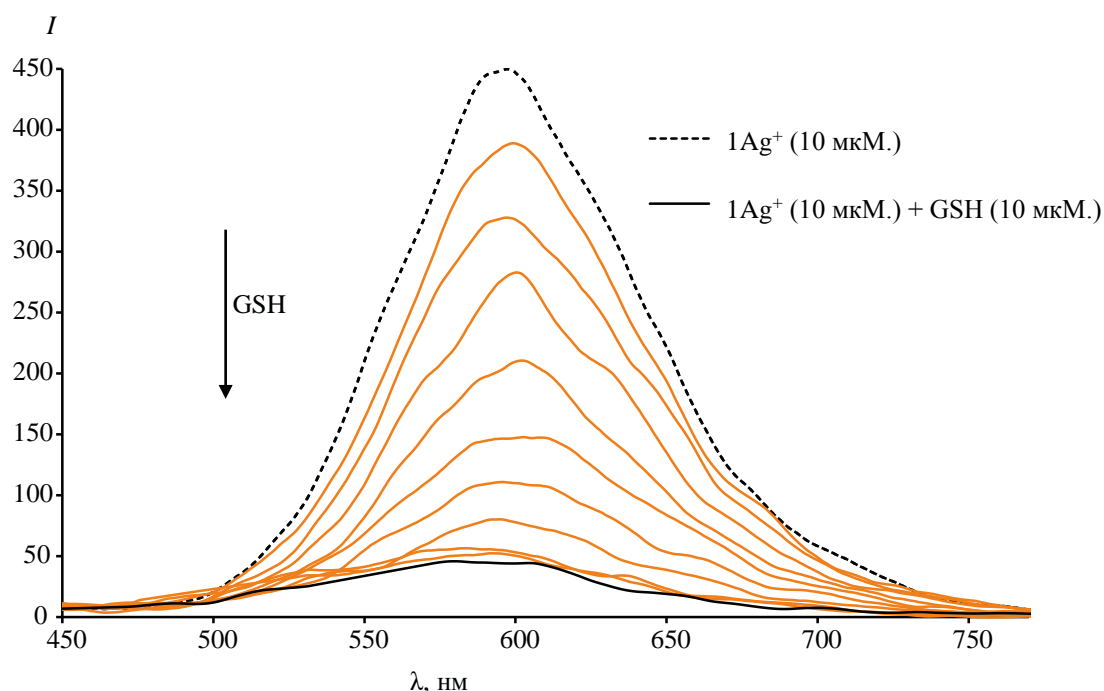


Рис. 3. Спектры флуоресценции комплекса 1Ag^+ (10 мкМ.) при добавлении GSH от 0 до 10 мкМ.

малорастворимых наноагрегатов 1Ag^+ и возникновении агрегационно-индуцированной эмиссии (AIE), что доказано исследованиями флуоресценции комплекса 1Ag^+ в разных соотношениях ДМСО–вода [36]. При этом при малых концентрациях комплекса 1Ag^+ (1–3 мкМ.) значительная их часть находится в растворенном состоянии и не флуоресцирует. Поэтому при титровании комплекса 1Ag^+ тиолами, ближе к точке эквивалентности также начинает сказываться растворимость ком-

плекса 1Ag^+ и флуоресценция пропадает раньше, чем содержание тиола достигает эквимольных отношений. В случае же этил тиогликолята и изопропантиола данное явление не наблюдается, так как данные реагенты не вызывают значительного связывания ионов серебра.

Проведенные измерения селективности показали, что определению Cys и TGA не мешает присутствие других аминокислот и пептидов, таких как аланин, глицин, лейцин, лизин, глутамин, се-

Таблица 2. Аналитические характеристики определения GSH, Cys и TGA с использованием реагента 1Ag^+ в водном растворе HEPES (0.02 М., pH 7.4)

Биотиол	Интервал концентраций, М.	$I = a + b \cdot c$		R^2	Предел определения ^б , мкМ.
		$a \pm \Delta a$	$b \pm \Delta b$		
GSH	$1 \times 10^{-6} - 7 \times 10^{-6}$	$(44 \pm 1) \times 10$	-55 ± 2	0.99	0.4
Cys	$1 \times 10^{-6} - 6 \times 10^{-6}$	$(43 \pm 1) \times 10$	-50 ± 3	0.98	0.4
TGA	$1 \times 10^{-6} - 5 \times 10^{-6}$	$(44.3 \pm 0.9) \times 10$	-58 ± 3	0.99	0.3

^а I, у. е.; c, мкМ. ^б Для расчета предела определения использовали $\Delta a = 2$, полученную в результате расчета стандартного отклонения серии холостых растворов, $n = 6$.

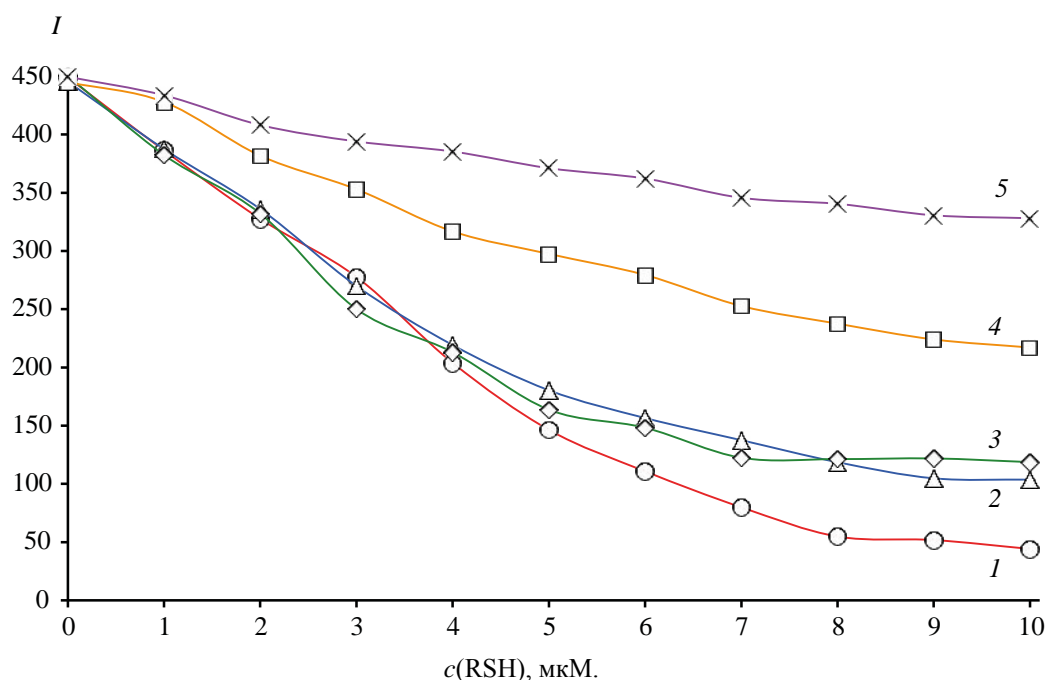


Рис. 4. Интенсивность флуоресценции комплекса $1Ag^+$ (10 мкМ.) при 592 нм при добавлении различных тиолов от 0 до 10 мкМ. 1 – GSH, 2 – Cys, 3 – TGA, 4 – этилтиогликолят, 5 – изопропантиол.

Таблица 3. Результаты проверки правильности определения цианид-, иодид-, тиосульфат-ионов, GSH, Cys и TGA с использованием реагента $1Ag^+$ в водном растворе HEPES (0.02 M., pH 7.4)^a

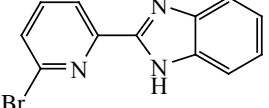
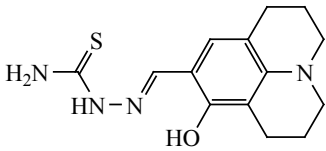
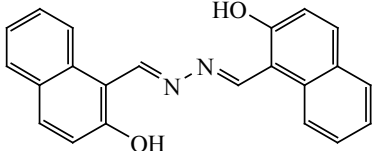
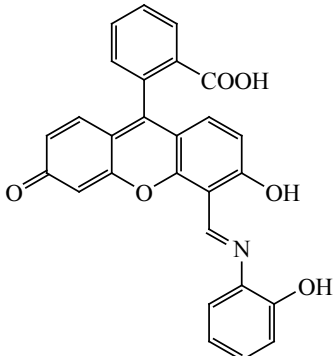
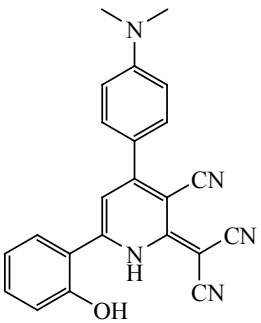
Аналит	Введено, мкМ.	Найдено, мкМ.	s_r
I ⁻	1.0	1.1±0.1	0.05
	3.0	3.1±0.2	0.06
	5.0	4.9±0.2	0.08
CN ⁻	2.0	1.9±0.1	0.05
	6.0	5.9±0.2	0.07
	8.0	8.1±0.2	0.08
S ₂ O ₃ ²⁻	2.0	2.0±0.1	0.05
	6.0	6.1±0.2	0.07
	8.0	7.9±0.3	0.11
GSH	1.0	1.0±0.1	0.05
	3.0	3.1±0.1	0.05
	5.0	5.0±0.2	0.07
Cys	1.0	1.0±0.1	0.04
	3.0	3.0±0.2	0.07
	5.0	4.9±0.2	0.10
TGA	1.0	1.0±0.1	0.04
	3.0	3.1±0.1	0.06
	15.0	4.9±0.2	0.06

^a n = 6, P 0.95.

рин, глутаминовая кислота, аспартам, и карнозин (5×10^{-5} M.). В заключение нами, с использованием метода внешних стандартов, была проведена проверка правильности при использовании реагента $1Ag^+$ для определения GSH, Cys и TGA, а также цианид-, иодид- и тиосульфат-ионов (табл. 3).

Таким образом, нами предложен новый реагент для количественного определения биотиолов, который также может быть использован для определения цианид-, иодид- и тиосульфат-ионов, что требует дополнительных исследований. Константы тушения флуоресценции, рассчитанные по методу Штерна–Фольмера составили 2.86×10^5 и 2.56×10^5 M.⁻¹ для GSH и Cys соответственно. Рассчитанный предел определения GSH и Cys располагается в наномолярном диапазоне и превосходит показатели известных реагентов на основе соединений малых молекул и ионов тяжелых металлов (табл. 4) [39–42]. При этом изучаемое соединение **1** синтезируется из доступных реагентов, методика синтеза проста в исполнении, что открывает дорогу к дальнейшей оптимизации структуры и улучшению аналитических характеристик.

Таблица 4. Примеры реагентов для определения GSH и Cys на основе соединений тяжелых металлов

Реагент	Тяжелый металл	Предел определения, мкМ. ^a	Аналит	Ссылка
	Hg ²⁺	17	Cys	[39]
	Hg ²⁺	3.90	GSH	[40]
	Cu ²⁺	3 3	Cys GSH	[41]
	Cu ²⁺	30	Cys	[42]
	Ag ⁺	0.4 0.4	Cys GSH	Данная работа

^a Пределы определения были рассчитаны из пределов обнаружения, представленных в статьях.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ¹H и ¹³C зарегистрированы на спектрометре Bruker DRX-400 (США) в ДМСО-*d*₆, внутренний стандарт – ТМС. Масс-спектры запи-

саны на приборе Shimadzu GCMS-QP2020 (Япония) (ионизация ЭУ, 70 эВ). Элементный анализ выполнен на CHN-анализаторе vario Micro cube (Германия). Спектры флуоресценции записаны на приборе Cary Eclipse (США). Температура плав-

ления определена на автоматическом приборе OptiMelt MPA100 (США). Контроль за ходом реакций и чистотой синтезированных соединений осуществлен методом ТСХ на пластинах Sorbfil ПТСХ-АФ-А-УФ, элюент – EtOAc, проявление УФ облучением, парами иода и термическим разложением. Перемешивание образцов осуществляли на шейкере IKA Vortex 1.

Соединение **1** было синтезировано по методике [36]. Растворители, тиолы, неорганические соли – коммерческие продукты. Базовые растворы соединения **1** (1.00×10^{-3} М.) в ДМСО, тиолов (1.00×10^{-3} М.) и неорганических солей (1.00×10^{-3} М) в воде готовили непосредственно перед измерениями.

2-[6-(2-Гидроксифенил)-4-(4-диметиламинофенил)-3-цианопиридин-2(1H)-илиден]малонитрил (1). Т. пл. 258–259°C. Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м. д.: 3.05 с [6H, N(CH₃)₂], 6.88–7.04 м (4H, C₆H₄), 7.28 с (1H, CH), 7.38 т (1H, C₆H₄, $^3J_{\text{HH}}$ 7.5 Гц), 7.64 д (2H, C₆H₄, $^3J_{\text{HH}}$ 8.5 Гц), 8.02 д (1H, C₆H₄, $^3J_{\text{HH}}$ 7.9 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6), δ_{C} , м. д.: 40.88, 93.05, 109.89, 113.12, 116.44, 117.56, 118.41, 119.69, 120.20, 124.91, 129.23, 130.77, 133.57, 152.01, 154.23, 157.89, 158.42, 159.00. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 379 (100) [M]⁺. Вычислено, %: С 72.81; Н 4.52; N 18.46. C₂₃H₁₇N₅O. Найдено, %: С 72.99; Н 4.63; N 18.35.

При регистрации спектров фотолуминесценции были использованы следующие установки прибора: ширина щелей монохроматоров испускания и возбуждения – 5 нм, напряжение на фотоэлектромножителе – 800 В, длина волны возбуждения – 350 нм, скорость сканирования – 600 нм/мин.

Предварительные испытания. В чистый пенициллиновый флакон поочередно прибавляли дозатором 100 мкл базового раствора соединения **1**, 9.7 мл водного раствора НЕРЕС (0.02 М., рН 7.4) и 100 мкл базового раствора нитрата серебра, после чего раствор перемешивали в течение 10 с на шейкере. Затем к полученному раствору прибавляли 200 мкл базового раствора, содержащего исследуемый ион или тиол. Полученный раствор снова перемешивали в течение 10 с на шейкере и измеряли интенсивность флуоресценции при длине волны возбуждения 350 нм.

Титрование. В кварцевую кювету (l 1 см) поочередно прибавляли дозатором 30 мкл базового

раствора соединения **1**, 2.97 мл водного раствора НЕРЕС (0.02 М., рН 7.4) и 30 мкл базового раствора нитрата серебра. Раствор перемешивали пластиковой палочкой и измеряли интенсивность флуоресценции при длине волны возбуждения 350 нм. В полученный раствор далее порциями по 3 мкл прибавляли базовый раствор тиола. После каждой добавки записывался спектр флуоресценции. Титрование считалось окончанным тогда, когда спектр переставал меняться при добавлении очередной порции титранта.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Бардасов Иван Николаевич, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5843-3381>

Чунихин Сергей Сергеевич, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9130-5349>

Алексеева Анастасия Юрьевна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5607-6969>

ФИНАНСОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 22-23-01025, <https://rscf.ru/project/22-23-01025/>).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhang H., Forman H.J. // *Semin. Cell Dev. Biol.* 2012. Vol. 23. N 7. P. 722. doi 10.1016/j.semcdb.2012.03.017
2. Paulsen C.E., Carroll K.S. // *Chem. Rev.* 2013. Vol. 113. N 7. P. 4633. doi 10.1021/CR300163E
3. Sen C.K. // *Curr. Top. Cell. Regul.* 2001. Vol. 36. P. 1. doi 10.1016/S0070-2137(01)80001-7
4. Hernández L.E., Sobrino-Plata J., Montero-Palmero M.B., Carrasco-Gil S., Flores-Cáceres M.L., Ortega-Villasante C., Escobar C. // *J. Exp. Bot.* 2015. Vol. 66. N 10. P. 2901. doi 10.1093/jxb/erv063
5. Ishkaeva R.A., Zoughaib M., Laikov A.V., Angelova P.R., Abdullin T.I. // *Antioxidants.* 2022. Vol. 11. N 2. P. 391. doi 10.3390/antiox11020391
6. Cho I.J., Kim D., Kim E.O., Jegal K.H., Kim J.K., Park S.M., Zhao R., Ki S.H., Kim S.C., Ku S.K. // *Antioxidants.* 2021. Vol. 10. N 10. P. 1543. doi 10.3390/antiox10101543

7. Carter R.N., Morton N.M. // J. Pathol. 2016. Vol. 238. N 2. P. 321. doi 10.1002/path.4659
8. Исаченко А.И., Аняри В.В., Волков П.А., Дмитриенко С.Г., Золотов Ю.А. // ЖАХ. 2020. Т. 75. № 7. С. 629. doi 10.31857/s0044450220070105; Isachenko A.I., Aryari V.V., Volkov P.A., Dmitrienko S.G., Zolotov Y.A. // J. Anal. Chem. 2020. Vol. 75. N 7. P. 890. doi 10.1134/S1061934820070102
9. Петрова А.В., Ишимацу Р., Накано К., Имато Т., Вишникин А.Б., Москвин Л.Н., Булатов А.В. // ЖАХ. 2016. Т. 71. № 2. С. 178. doi 10.7868/s0044450216020122; Petrova A.V., Ishimatsu R., Nakano K., Imato T., Vishnikin A.B., Moskvina L.N., Bulatov A. V. // J. Anal. Chem. 2016. Vol. 71. N 2. P. 172. doi 10.1134/S1061934816020118
10. Musarraff Hussain M., Asiri A.M., Uddin J., Marwani H.M., Rahman M.M. // Chem. Asian J. 2022. Vol. 17. N 3. P. e202101117. doi 10.1002/asia.202101117
11. Яркаева Ю.А., Дубровский Д.И., Зильберг Р.А., Майстренко В.Н. // Электрохимия. 2020. Т. 56. № 7. С. 591. doi 10.31857/s0424857020070075; Yarkaeva Y.A., Dubrovskii D.I., Zil'berg R.A., Maistrenko V.N. // Russ. J. Electrochem. 2020. Vol. 56. N 7. P. 544. doi 10.1134/S102319352007006X
12. Пеу Л.З., Цай З.Я., Пеу Я.К., Сие Я.К., Фан К.Г., Фу В.Г. // Электрохимия. 2014. Т. 50. № 5. С. 511. doi 10.7868/s0424857013110091; Pei L.Z., Cai Z.Y., Pei Y.Q., Xie Y.K., Fan C.G., Fu D.G. // Russ. J. Electrochem. 2014. Vol. 50. N 5. P. 458. doi 10.1134/S1023193513110098
13. Шайдарова Л.Г., Гедмина А.В., Челнокова И.А., Будников Г.К. // ЖПХ. 2008. Т. 81. Вып. 6. С. 949; Shaidarova L.G., Gedmina A. V., Chelnokova I.A., Budnikov G.K. // Russ. J. Appl. Chem. 2008. Vol. 81. N 6. P. 988. doi 10.1134/S1070427208060128
14. Шайдарова Л.Г., Зиганшина С.А., Гедмина А.В., Челнокова И.А., Будников Г.К. // ЖАХ. 2011. Т. 66. Вып. 7. С. 745; Shaidarova L.G., Ziganshina S.A., Gedmina A. V., Chelnokova I.A., Budnikov G.K. // J. Anal. Chem. 2011. Vol. 66. N 7. P. 633. doi 10.1134/S1061934811050182
15. Khamcharoen W., Henry C.S., Siangproh W. // Talanta. 2022. Vol. 237. P. 122983. doi 10.1016/j.talanta.2021.122983
16. Дутов А.А., Никитин Д.А., Федотова А.А. // Биомед. хим. 2010. Т. 56. № 5. С. 609. doi 10.18097/pbmc20105605609
17. Ferin R., Pavão M.L., Baptista J. // J. Chromatogr. (B). 2012. Vol. 911. P. 15. doi 10.1016/j.jchromb.2012.10.022
18. Tang B., Xing Y., Li P., Zhang N., Yu F., Yang G. // J. Am. Chem. Soc. 2007. Vol. 129. N 38. P. 11666. doi 10.1021/ja072572q
19. Ding S., Liu M., Hong Y. // Sci. China Chem. 2018. Vol. 61. N 8. P. 882. doi 10.1007/s11426-018-9300-5
20. Cao M., Chen H., Chen D., Xu Z., Liu S.H., Chen X., Yin J. // Chem. Commun. 2016. Vol. 52. N 4. P. 721. doi 10.1039/c5cc08328a
21. Chen W., Luo H., Liu X., Foley J.W., Song X. // Anal. Chem. 2016. Vol. 88. N 7. P. 3638. doi 10.1021/acs.analchem.5b04333
22. Zhang P., Xiao Y., Zhang Q., Zhang Z., Yu H., Ding C. // New J. Chem. 2019. Vol. 43. N 20. P. 7620. doi 10.1039/c9nj01259a
23. Zhang M., Yu M., Li F., Zhu M., Li M., Gao Y., Li L., Liu Z., Zhang J., Zhang D., Yi T., Huang C. // J. Am. Chem. Soc. 2007. Vol. 129. N 34. P. 10322. doi 10.1021/ja073140i
24. Shang X., Yu J., Wei X., Li X., Feng Y., Xu X. // J. Sensors. 2016. Vol. 2016. P. 1. doi 10.1155/2016/5862929
25. Das S., Ghosh A., Kundu S., Saha S., Sarkar H.S., Sahoo P. // Anal. Bioanal. Chem. 2019. Vol. 411. N 23. P. 6203. doi 10.1007/s00216-019-02012-9
26. Sun L., Wei W., Zhang H., Xu J., Zhao X. // Microchem. J. 2022. Vol. 174. P. 107079. doi 10.1016/j.microc.2021.107079
27. Wang H.B., Chen Y., Li Y., Liu Y.M. // RSC Adv. 2016. Vol. 6. N 83. P. 79526. doi 10.1039/c6ra17850b
28. Shellaiiah M., Sun K.W. // Biosens. 2023. Vol. 13. N 3. P. 335. doi 10.3390/BIOS13030335
29. Lu S., Li Z., Fu X., Xie Z., Zheng M. // Dye. Pigment. 2021. Vol. 187. P. 109126. doi 10.1016/j.dyepig.2020.109126
30. Chunikhin S.S., Bardasov I.N., Akasov R.A., Ershov O.V. // Dye. Pigment. 2022. Vol. 205. P. 110516. doi 10.1016/j.dyepig.2022.110516
31. Zhang L., Xu Y., Xu J., Zhang H., Zhao T., Jia L. // J. Hazard. Mater. 2022. Vol. 430. P. 128478. doi 10.1016/j.jhazmat.2022.128478
32. Jung J.M., Kim C., Harrison R.G. // Sensors Actuators (B). 2018. Vol. 255. P. 2756. doi 10.1016/j.snb.2017.09.090
33. Bhatt M., Maity D., Hingu V., Suresh E., Ganguly B., Paul P. // New J. Chem. 2017. Vol. 41. N 21. P. 12541. doi 10.1039/c7nj02537h
34. Han B., Li Y., Hu X., Yan Q., Jiang J., Yu M., Peng T., He G. // Anal. Methods. 2018. Vol. 10. N 32. P. 3945. doi 10.1039/c8ay01044g
35. Shen S., Huang B., Guo X., Wang H. // J. Mater. Chem. (B). 2019. Vol. 7. N 44. P. 7033. doi 10.1039/c9tb01502g

36. Bardasov I.N., Alekseeva A.U., Shishlikova M.A., Ershov O.V. // *Tetrahedron Lett.* 2022. Vol. 99. P. 153819. doi 10.1016/J.TETLET.2022.153819
37. Chmyrov A., Sandén T., Widengren J. // *J. Phys. Chem. (B)*. 2010. Vol. 114. N 34. P. 11282. doi 10.1021/jp103837f
38. Leung B.O., Jalilehvand F., Mah V., Parvez M., Wu Q. // *Inorg. Chem.* 2013. Vol. 52. N 8. P. 4593. doi 10.1021/ic400192c
39. Choi Y.W., Lee J.J., You G.R., Kim C. // *RSC Adv.* 2015. Vol. 5. N 48. P. 38308. doi 10.1039/C5RA06601H
40. You G.R., Lee S.Y., Lee J.J., Kim Y.S., Kim C. // *RSC Adv.* 2016. Vol. 6. N 5. P. 4212. doi 10.1039/C5RA25138A
41. Jia H., Yang M., Meng Q., He G., Wang Y., Hu Z., Zhang R., Zhang Z. // *Sensors* 2016. Vol. 16. N 1. P. 79. doi 10.3390/S16010079
42. Wang H., Zhou G., Chen X. // *Sensors Actuators (B)*. 2013. Vol. 176. P. 698. doi 10.1016/J.SNB.2012.10.006

Application of Silver(I) Dicyano-[3-cyano-4-(4-dimethylaminophenyl)- 6-(2-hydroxyphenyl)pyridin-2-yl]methanide as a Reagent for the Quantitative Determination of Biothiols

I. N. Bardasov^{a,*}, S. S. Chunikhin^a, and A. U. Alekseeva^a

^a I.N. Ulyanov Chuvash State University, Cheboksary, 428015 Russia

*e-mail: bardasov.chem@mail.ru

Received April 4, 2023; revised June 15, 2023; accepted June 16, 2023

An approach for the quantitative fluorimetric determination of a number of anions and thiols, including glutathione and cysteine, based on the use of a silver salt with an organic anion based on nicotinonitrile containing a tricyanobutadiene fragment was proposed.

Keywords: glutathione, cysteine, biothiol, quantitative reagent, fluorescence

НУКЛЕОФИЛЬНОЕ ЗАМЕЩЕНИЕ В 4-БРОМ-5- НИТРОФТАЛОДИНИТРИЛЕ: XVIII.[#] СИНТЕЗ И СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ОКТАЗАМЕЩЕННЫХ ФТАЛОЦИАНИНОВ ЦИНКА С ОСТАТКАМИ ЦИКЛОГЕКСИЛФЕНОЛА

© 2023 г. С. А. Знойко^{1,*}, М. С. Кузьмина¹, В. Е. Майзлиш¹, Г. Н. Кошель², Н. В. Лебедева²

¹ Научно-исследовательский институт химии макрогетероциклов,

Ивановской государственной химико-технологической университет, пр. Шереметевский 7, Иваново, 153000 Россия

² Ярославский государственный технический университет, Ярославль, 150023 Россия

*e-mail: znoykosa@yandex.ru

Поступило в редакцию 12 апреля 2023 г.

После доработки 21 июня 2023 г.

Принято к печати 23 июня 2023 г.

С использованием 4-бром-5-нитро- и 4,5-дихлорфталонитрилов синтезированы замещенные фталонитрилы, содержащие фрагмент 2-циклогексилфенола и нитро- или 1-бензотриазолильные группы, а также фтплонитрил, содержащий две 2-циклогексилфеноксигруппы. Тетрамеризацией указанных прекурсоров с гексагидратом ацетата цинка получены соответствующие октазамещенные фталоцианины цинка. Изучены их спектральные свойства.

Ключевые слова: фталонитрил, нуклеофильное ароматическое замещение, фталоцианин, электронные спектры поглощения

DOI: 10.31857/S0044460X23070144, **EDN:** HHVXHT

Макроциклические соединения (порфирины, фталоцианины и их структурные аналоги) имеют довольно широкий спектр применения [2–6]. Фталоцианины обладают высокой термо- и фотохимической стабильностью, наличие в электронных спектрах поглощения узкой интенсивной Q-полосы, способностью к люминесценции, а также полупроводниковыми и магнитными свойствами [7].

Незамещенные фталоцианины не растворимы в воде и большинстве растворителей; при этом проявляют высокую склонность вступать в π -стекинговые взаимодействия, что приводит к таким отрицательным явлениям, как тушение люминес-

ценции или снижению каталитической активности, что ограничивает их применение [5]. Наличие объемных заместителей в молекуле фталоцианина в некоторой степени снижает их склонность к агрегации. Циклогексилзамещенные фталоцианины представляют определенный интерес для изучения, так как проявляют каталитические [8], сенсорные [9], флуоресцентные [10, 11] свойства, а также фотодинамическую активность [12]. Однако в литературе отсутствует информация о соединениях фталоцианинового ряда, содержащих фрагменты 2-циклогексилфенола.

Целью данной работы является синтез и исследование спектральных свойств новых 4,5-замещенных фталоцианинов цинка, содержащих фрагменты 2-циклогексилфенола. Для синтеза таких

[#] Сообщение XVII см. [1].

Схема 1.

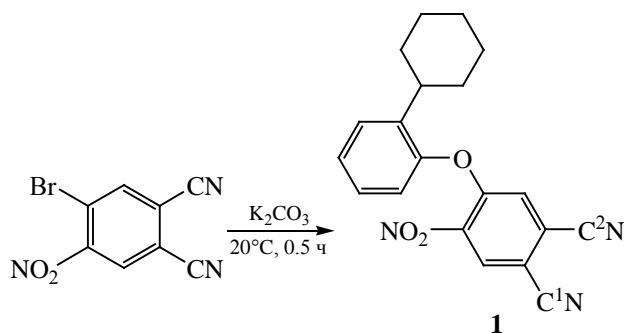
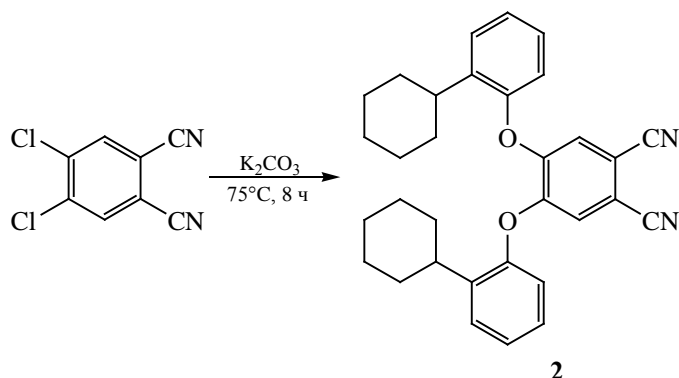


Схема 2.



комплексов необходимо получить соответствующие фталонитрилы **1–3**. Так фталонитрил **1**, сочетающий на периферии 2-циклогексилфенокси- и нитрогруппу, получали путем замещения атома брома в 4-бром-5-нитрофталонитриле на остатки 2-циклогексилфенола в водном ДМФА (схема 1).

Исходным соединением для синтеза фталонитрила **2**, содержащего в положениях 4 и 5 два фрагмента 2-циклогексилфенола, был выбран 4,5-дихлорфталонитрил. Синтез в этом случае вели в безводном ДМФА при 75°C. Продолжительность синтеза составила 8 ч (схема 2).

Фталонитрил **3**, сочетающий фрагменты 2-циклогексилфенола и 1-бензотриазола, получали, исходя из 4-(1-бензотриазолил)-5-нитрофталонитрила, синтезированного из 4-бром-5-нитрофталонитрила [13] в водном ДМФА в присутствии K_2CO_3 при 25°C (схема 3).

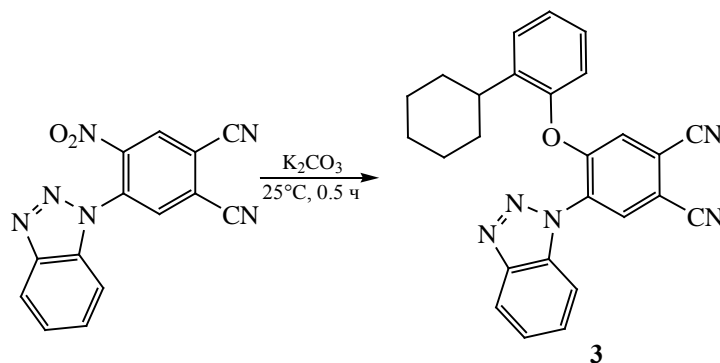
Идентификация полученных соединений проведена с привлечением данных элементного ана-

лиза, масс-спектрометрии (MALDI-TOF), ИК, 1H и ^{13}C ЯМР спектроскопии.

Среди полученных прекурсоров нитрил **2**, содержащий 2 объемных 2-циклогексилфеноксильных заместителя, имеет минимальную температуру плавления. При этом соединение **1** обладает максимальной температурой плавления (табл. 1), что, по-видимому, является следствием усиления межмолекулярных взаимодействий за счет наличия нитрогруппы. При этом значения этих характеристик для синтезированных в данной работе 2-циклогексилфеноксизамещенных фталонитрилов оказались выше, чем у соответствующих 4-циклогексилфеноксизамещенных аналогов, полученных ранее [11, 16] (табл. 1).

В масс-спектрах (MALDI-TOF) прекурсоров **1–3** обнаружены сигналы молекулярных ионов, соответствующих молекулярным массам целевых соединений. ИК спектры всех полученных соединений содержат полосу, соответствующую

Схема 3.



щую колебаниям связи Ag–O–Ag в области 1211–1260 cm^{-1} [14]. При этом положение указанной полосы зависит от природы заместителя, находящегося в *орто*-положении к фрагменту 2-циклогексилфенола и смещается в сторону больших частот в случае соединения **1**, содержащего нитрогруппу (табл. 2) по сравнению с фталонитрилами **2** и **3**. Также наблюдается полоса валентных колебаний цианогрупп в области 2230–2234 cm^{-1} . Кроме того, присутствуют две интенсивные полосы валентных колебаний метиленовых групп при 2920–2930 и 2850–2852 cm^{-1} [14, 15].

Для фталонитрилов **1–3** записаны ^1H ЯМР спектры, при этом высокая растворимость и отсутствие процесса ассоциации позволили зафиксировать для соединения **1** спектр ЯМР ^{13}C . Обнаружено, что введение в молекулы фталонитрилов **1** и **3** электроноакцепторных заместителей (нитрогруппы и фрагмента 1-бензотриазола соответственно) вызывает значительное смещение сигналов протонов бензольного кольца фталонитрила, расположенного в *орто*-положении к этим заместителям в область слабого поля (8.84 м. д. для соединения **1** и 8.67 м. д. для соединения **3**) в сравнении со спектром соединения **2** (7.74 м. д.). При этом положения сигналов протонов феноксигрупп и циклогексильных фрагментов практически не меняют своего местоположения в спектрах всех трех синтезированных фталонитрилов. В спектре 4-(1-бензотриазолил)-5-(2-циклогексилфеноксифталонитрила **3** наблюдаются сигналы, относящиеся к протонам бензольного кольца фрагмента 1-бензотриазола при 8.24, 8.03, 7.88 и 7.55 м. д.

В спектре ЯМР ^{13}C фталонитрила **1** обнаружено 12 сигналов атомов углерода ароматических фрагментов в области 115–155 м. д. и 4 сигнала атомов углерода циклогексильного заместителя при 27.30, 27.90, 34.0 и 39.55 м. д. Сигнал атома углерода C^1N цианогруппы, расположенной в *мета*-положении к нитрогруппе, находится при 125.3 м. д., при этом сигнал атома углерода цианогруппы C^2N , расположенной в *мета*-положении к 2-циклогексилфеноксигруппе – при 115.4 м. д. В наиболее слабом поле наблюдаются сигналы атомов углерода C^4 (151.72 м. д.) и C^5 (152.79 м. д.) бензольного кольца молекулы фталонитрила и атома углерода C^1 феноксифрагмента (155.01 м. д.).

Тетрамеризацией фталонитрилов с гексагидратом ацетата цинка при 160–210°C синтезированы соответствующие октазамещенные фталоцианины ZnPc **4–6** (схема 4).

Для сравнения физико-химических свойств также были синтезированы ранее неизвестные аналогичные комплексы, содержащие фрагменты 4-циклогексилфенола ZnPc **7–9** (схема 4). Температуру проведения синтеза выбирали на основании данных о температуре плавления соответствующего фталонитрила (табл. 1).

Известно, что соединения фталоцианинового ряда с несимметричным расположением заместителей образуются в виде смеси рандомеров, т. е. изомеров положения заместителей в бензольных кольцах фталоцианиновой молекулы [5]. Возможные варианты взаимного расположения заместителей представлены на схеме 5.

Таблица 1. Температуры плавления 2-циклогексилфенокси- и 4-циклогексилфеноксизамещенных фталонитрилов

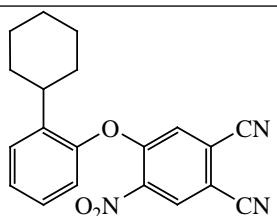
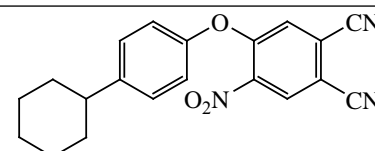
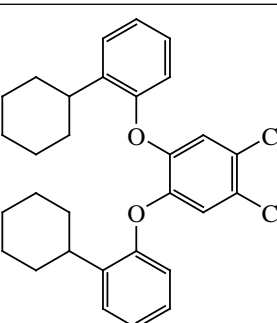
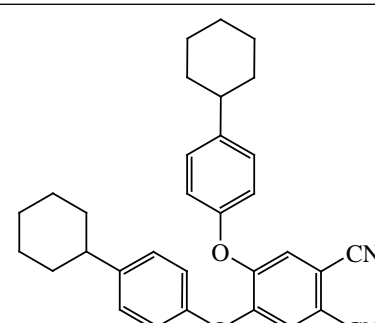
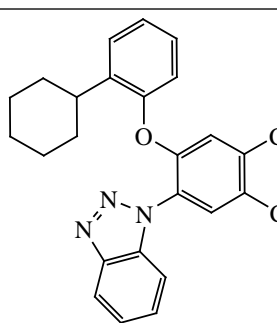
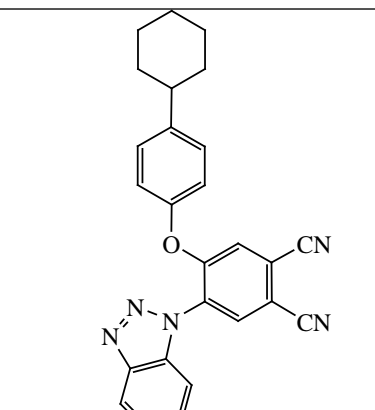
№	Соединение	Т. пл., °С	Соединение	Т. пл., °С
1		201–203		155–157 [15]
2		169–171		132–135 [15]
3		181–183		141–143 [16]

Таблица 2. Положение полос в ИК спектрах синтезированных соединений

№	ν, см ⁻¹					
	CH ₂	C≡N	NO ₂	Ar–O–Ar	N=N	C–N
1	2923, 2853	2232	1532, 1352	1259	–	741
2	2928, 2851	2230	–	1203	–	–
3	2932, 2889	2234	–	1211	1040	744
4	2923, 2850	–	1540, 1360	1260	–	741
5	2930, 2851	–	–	1205	–	–
6	2921, 2848	–	–	1212	1042	745
7	2920, 2850	–	1530, 1358	1253	–	740
8	2923, 2850	–	–	1208	–	–
9	2922, 2858	–	–	1212	1045	745

Схема 4.

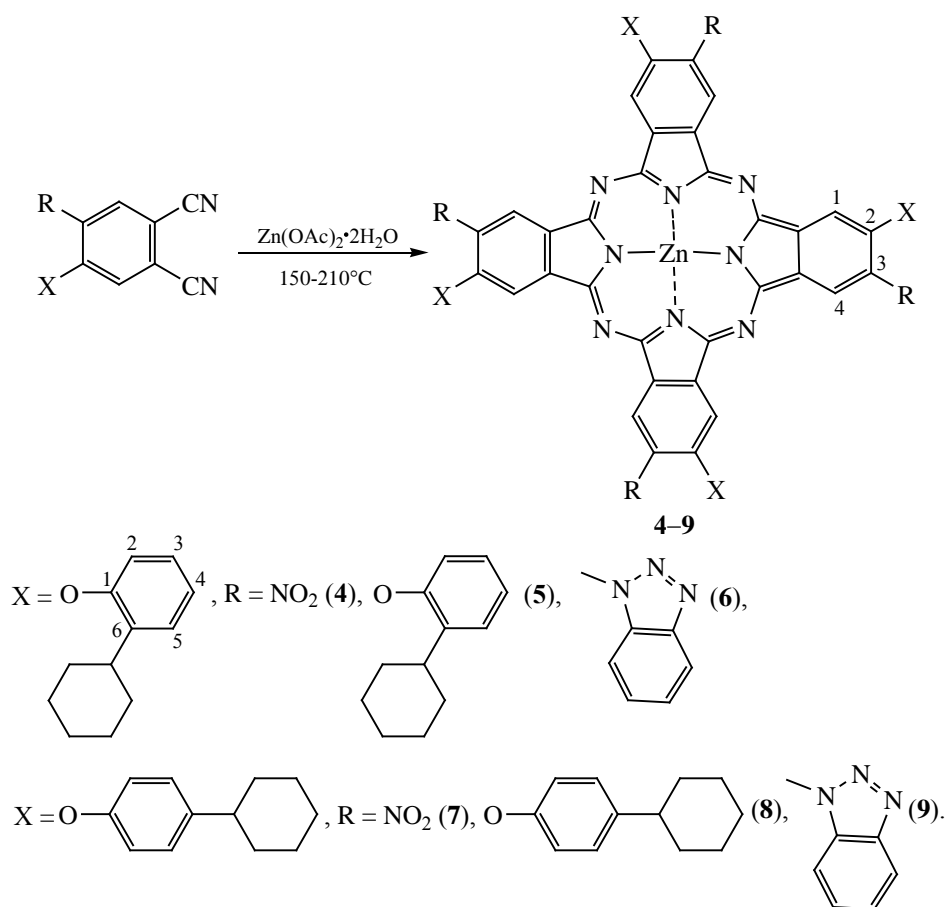
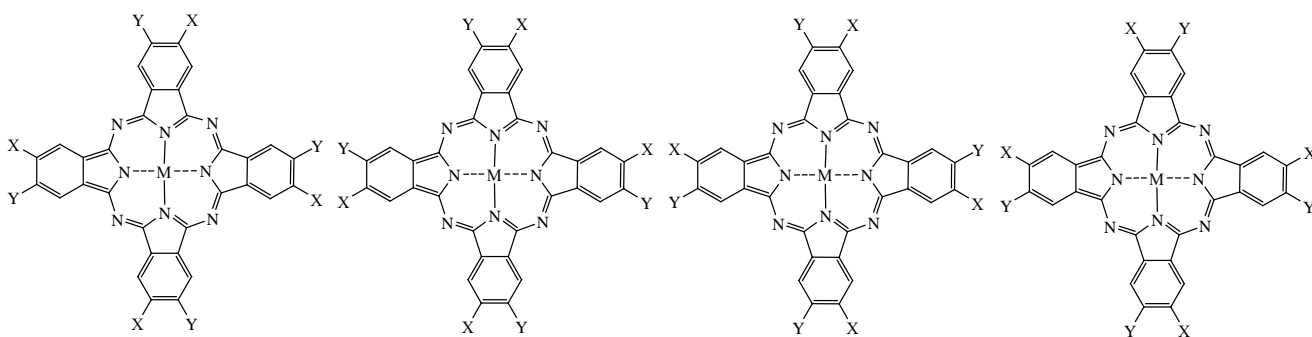


Схема 5.



Поскольку из-за близости физико-химических свойств разделение смеси рандомеров является чрезвычайно трудоемкой задачей, то в подавляющем большинстве работ, посвященных тетразамещенным или смешанно-замещенным фталоциани-

нам, данные представлены для смеси рандомеров без их разделения. В данной работе образцы смешанно-замещенных соединений **4**, **6**, **7**, **9** также представляют собой смеси рандомеров.

Таблица 3. Спектральные свойства синтезированных фталоцианинов 4–9 (CHCl₃)

Соединение	λ_{\max} , нм (lgε)	Соединение	λ_{\max} , нм (lgε)
4	700 (4.78)	7	700 (4.73)
5	683 (4.93)	8	682 (4.87)
6	693 (4.80)	9	691 (4.77)

К сожалению, низкая растворимость синтезированных фталоцианинов 4–9 (около 4 г/л [17] в хлороформе и ДМФА) не позволяет зафиксировать для них спектры ЯМР ¹³C, а ассоциация вызывает появление в спектрах ЯМР ¹H соединений 4, 6, 7, 9 уширенных сигналов, которые не поддаются интерпретации. Поэтому данные соединения охарактеризованы лишь данными масс-спектрометрии, элементного анализа, ИК и электронной спектроскопии. Однако для соединений 5 и 8 зафиксированы спектры ЯМР ¹H. При сравнении спектров ЯМР ¹H фталонитрила 2 и синтезированного на его основе ZnPc 5 обнаружен сдвиг сигналов протонов соединения 5 в область сильного поля, а также уширение и дополнительное расщепление сигналов, связанное, по-видимому, с протеканием процесса ассоциации. Особенно заметен этот сдвиг для протонов бензольного кольца молекулы фталоцианина (от 7.74 м. д. фталонитрила 2 до 7.35 м. д. для ZnPc 5).

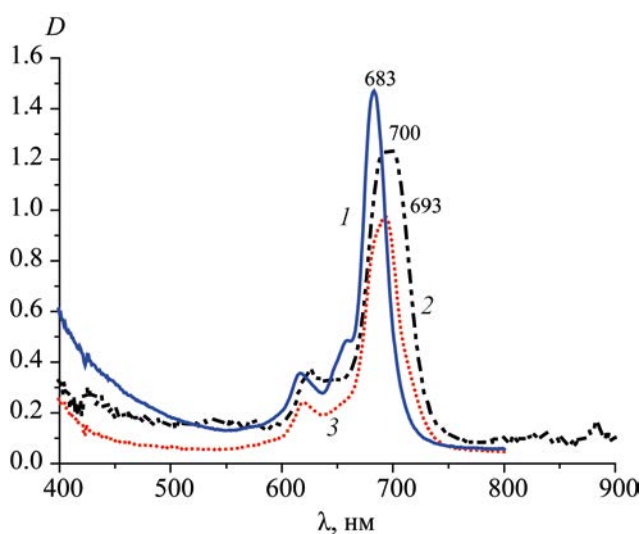


Рис. 1. Электронные спектры поглощения соединений 5 (1), 4 (2), 6 (3).

При сравнении спектров ЯМР ¹H ZnPc 5 и ZnPc 8, содержащих 2-циклогексилфеноксид- и 4-циклогексилфеноксигруппы, отмечен сдвиг протонов бензольных колец соединения 8 в область слабого поля. В спектре соединения 8 наблюдается лишь 3 сигнала протонов ароматических фрагментов, в отличие от спектра соединения 5, где 5 сигналов.

В масс-спектрах (MALDI-TOF) фталоцианинов цинка 4–6 обнаружены сигналы молекулярных ионов, соответствующих молекулярным массам целевых соединений. ИК спектры фталоцианинов 4–9 характеризуются наличием полос, характерных для скелетных колебаний фталоцианиновой молекулы, в области 700–1600 см⁻¹ [18, 19]. Наряду с этим, сохраняются полосы валентных колебаний СН-связей в области 2848–2932 см⁻¹ и отсутствует полоса валентных колебаний цианогрупп в области 2230–2234 см⁻¹, отмеченная в спектрах соответствующих исходных фталонитрилов (табл. 2).

При исследовании электронных спектров поглощения синтезированных фталоцианинов обнаружено влияние природы заместителя на положение Q-полосы, проявляющееся в ее батохромном сдвиге при переходе от высокосимметричного фталоцианина 5 к смешанно-замещенным соединениям (рис. 1). Аналогичное влияние природы второго заместителя наблюдалось и для 4-циклогексилфеноксизамещенных фталоцианинов 7–9 (табл. 3).

При сравнении фталоцианинов 4–6 с соответствующими изомерами 7–9 установлено, что положение циклогексильного кольца не оказывает влияния на положение длинноволновых полос поглощения (табл. 3). Кроме того, обнаружено, что значение коэффициента экстинкции нитрозамещенного фталоцианина 4 заметно ниже, чем коэффициент экстинкции фталоцианинов 5, 6 (табл. 3). Аналогичное явление наблюдалось в случае бифенилоксизамещенных фталоцианинов с нитро- и 1-бензотриазолильными фрагментами [20].

Таким образом, синтезированы три новых 4,5-замещенных фталонитрилов с 2-циклогексилфеноксигруппами. Обнаружено, что температура плавления 2-циклогексилфеноксизамещенных фталонитрилов зависит от природы заместителя в орто-положении к арилоксифрагменту и увеличивается в ряду: 2 < 3 < 1. При этом следует отме-

туть, что температуры плавления 2-циклогексилфеноксамещенных фталонитрилов выше, чем у аналогичных 4-(4'-циклогексилфенокси)фталонитрилов. На основе данных фталонитрилов получены три новых металлокомплекса фталоцианинов цинка с 2-циклогексилфеноксигруппами, а также ранее не представленные в литературе ZnPc с 4-циклогексилфеноксигруппами. При анализе электронных спектров поглощения синтезированных комплексов отмечено, что природа заместителя, введенного в *орто*-положение к 2-циклогексилфеноксигруппе, оказывает влияние на положение Q-полосы, которое проявляется в ее батохромном сдвиге в ряду: **5** < **6** < **4**. Аналогичное влияние прослеживается в ряду 4-циклогексилзамещенных фталоцианинов цинка: **8** < **9** < **7**.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Температуру плавления определяли с помощью малогабаритного нагревательного стола типа Voetinus с наблюдательным устройством РНМК 05. Масс-спектры (MALDI-TOF) получены на масс-спектрометре Shimadzu Biotech Axima Confidence в режиме регистрации положительных ионов. В качестве матрицы использована 2,5-дигидроксibenзойная кислота. Образцы готовили растворением соединений в хлороформе или водном растворе этилового спирта (c 10^{-4} – 10^{-5} моль/л), затем смешивали в соотношении 1:1 (по объему) с раствором матрицы (30 мг/мл) в тетрагидрофуране. ИК спектры регистрировали на приборе Avatar 360 FT-IR ESP в области 400–4000 см^{-1} в тонких пленках (хлороформ или этиловый спирт) и в таблетках с бромидом калия. Элементный анализ выполнен на приборе FlashEA 1112 CHNS-O Analyzer (Ивановский государственный химико-технологический университет). Определение азота, углерода и водорода основано на анализе образца после его полного сжигания при 1800°C. После этого смесь газов (N_2 , CO_2 , H_2O) проходила через хроматографическую колонку, в которой имеет место их разделение. Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C 5%-ных растворов фталонитрилов **1–3** и фталоцианинов цинка **4–9** записаны на приборе Bruker DRX-500 в $\text{DMSO-}d_6$ (**1–3**) или CDCl_3 (**4–9**) с внутренним стандартом TMS. Электронные спектры поглощения записаны в хлороформе на спектрофотометре HITACHI U-2001 при комнатной температуре в диапазоне длин волн 325–900 нм.

4-Бром-5-нитрофталонитрил синтезировали по известной методике [21]. 4-(1-Бензотриазол-ил)-5-нитрофталонитрил синтезировали по известной методике [13]. 4,5-Дихлорфталонитрил – коммерческий реагент (abcг GmbH, CAS 139152-08-2).

4-(2-Циклогексилфенокси)-5-нитрофталонитрил (1). К смеси 0.5 г (0.02 моль) 4-бром-5-нитрофталонитрила, 0.35 г (0.02 моль) 2-циклогексилфенола и 30 мл ДМФА прибавляли 0.28 г (0.02 моль) K_2CO_3 в 1 мл воды. Смесь выдерживали при перемешивании при 25°C в течение 0.5 ч, затем к реакционной массе медленно приливали 20 мл воды. Осадок отфильтровывали, промывали 2-пропанолом, затем водой и сушили при 80–85°C. Выход 0.43 г (63%). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 8.84 с (1H, H⁶, фталонитрил), 7.80 с (1H, H³, фталонитрил), 7.18 д (1H, H³, фенокси, J 7.90 Гц), 7.10 т (1H, H⁴, фенокси, J 7.0 Гц), 7.06 т (1H, H⁵, фенокси, J 7.0 Гц), 6.90 д (1H, H⁶, фенокси, J 7.91 Гц), 3.10–3.15 м (2H, H¹, циклогексил), 1.59–1.51 м (10H, H²–H⁶, циклогексил). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 27.12, 31.16, 33.17, 37.20, 115.40, 115.88, 118.13, 119.21, 125.30, 125.70, 126.69, 127.82, 128.27, 133.86, 137.99, 151.72, 152.79, 155.01. Масс-спектр (MALDI-TOF), m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 370 (100) [$M + \text{Na}$]⁺. Найдено, %: C 68.91; H 5.21; N 11.85. $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_3$. Вычислено, %: C 69.15; H 4.93; N 12.01.

4,5-(2-Циклогексилфенокси)фталонитрил (2). К смеси 0.4 г (0.02 моль) 4,5-дихлорфталонитрила, 0.70 г (0.04 моль) 2-циклогексилфенола в 30 мл ДМФА прибавляли 0.55 г (0.04 моль) карбоната калия в 1.5 мл воды. Смесь нагревали на водяной бане до 85°C при перемешивании и выдерживали при этой температуре в течение 24 ч, затем реакционную массу полностью упаривали, сухой остаток растворяли в ацетоне и медленно приливали воду. Осадок отфильтровывали и сушили. Выход 0.41 г (42%), Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 7.74 с (2H, H^{3,6}, фталонитрил), 7.18 д (2H, H⁶, J 7.9 Гц), 7.10 д (2H, H³, фенокси, J 7.9 Гц), 7.04 т (2H, H⁵, фенокси, J 7.7 Гц), 6.90 т (2H, H⁴, фенокси, J 7.7 Гц), 3.10–3.15 м (4H, H⁷, циклогексил), 1.59–1.51 м (20H, H^{2–6}, циклогексил). Масс-спектр (MALDI-TOF), m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 499 (80) [$M + \text{Na}$]⁺. Найдено, %: C 80.51; H 7.01; N 5.77. $\text{C}_{32}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_2$. Вычислено, %: C 80.64; H 6.77; N 5.88.

4-(1-Бензотриазолил)-5-(2-циклогексилфенокси)фталонитрил (3). К смеси 0.6 г (0.02 моль) 4-(1-бензотриазолил)-5-нитрофталонитрила, 0.35 г (0.02 моль) 2-циклогексилфенола в 30 мл ДМФА прибавляли 0.28 г (0.02 моль) K_2CO_3 в 1 мл воды. Смесь выдерживали при перемешивании при 25°C в течение 1 ч, затем медленно приливали 20 мл воды. Осадок отфильтровывали и сушили. Выход 0.59 г (68%). Спектр ЯМР 1H , δ , м. д.: 8.67 с (1H, H¹, фталонитрил), 8.24 д (1H, H⁷, 1-бензотриазол, J 8.0 Гц), 8.18 с (1H, H³, фталонитрил), 8.03 д (1H, H⁴, 1-бензотриазол, J 8.0 Гц), 7.88 т (1H, H⁵, 1-бензотриазол, J 7.0 Гц), 7.55 т (1H, H⁶, 1-бензотриазол, J 7.1 Гц), 7.15 д (1H, H⁶, J 7.8 Гц, фенокси), 7.05 т (1H, H⁵, фенокси J 7.2 Гц), 6.90 т (1H, H⁴, фенокси, J 7.0 Гц), 6.74 д (1H, H³, фенокси, J 7.7 Гц), 3.11–3.15 м (2H, H¹, циклогексил), 1.59–1.51 м (10H, H²⁻⁶, циклогексил). Масс-спектр (MALDI-TOF), m/z ($I_{отн}$, %): 419 (100) $[M]^+$. Найдено, %: C 74.30; H 5.58; N 16.66. $C_{26}H_{21}N_5O$. Вычислено, %: C 74.44; H 5.05; N 16.70.

Общая методика синтеза фталоцианинов цинка с 2- и 4-циклогексилфеноксизаместителями. Смесь 1 ммоль соответствующего 2- или 4-циклогексилфеноксизамещенного фталонитрила и 0.14 г (0.5 ммоль) ацетата цинка тщательно растирали и нагревали до 160–210°C, выдерживали при этой температуре до затвердения реакционной массы. Далее плав остужали, растворяли в хлороформе и подвергали жидкостной колоночной хроматографии на Al_2O_3 , элюируя хлороформом.

Металлокомплекс тетра-4-(2-циклогексилфенокси)-5-нитрофталоцианина с цинком (4) синтезировали из 0.35 г 4-(2-циклогексилфенокси)-5-нитрофталонитрила при температуре 195–200°C. Выход 0.27 г (78%). Масс-спектр (MALDI-TOF), m/z ($I_{отн}$, %): 1465 (89) $[M + Li]^+$. Найдено, %: C 65.92; H 5.36; N 11.40. $C_{80}H_{68}ZnN_{12}O_{12}$. Вычислено, %: C 66.05; H 4.71; N 11.55.

Металлокомплекс тетра-4,5-(2-циклогексилфенокси)фталоцианина с цинком (5) синтезировали из 0.48 г 4,5-(2-циклогексилфенокси)фталонитрила при температуре 160–170°C. Выход 0.24 г (49%). Спектр ЯМР 1H , δ , м. д.: 7.35 с (8H, бензольные кольца Pc), 7.21 д. д (8H, H³, фенокси, J 7.5, 1.9 Гц), 7.05 м (8H, H⁴, фенокси), 6.99 м (8H, H⁵, фенокси), 6.79 м (8H, H⁶, фенокси), 2.82 м (4H, H¹, циклогексил), 1.80–1.66 м (80H, H²⁻⁶, ци-

клогексил). Масс-спектр (MALDI-TOF), m/z ($I_{отн}$, %): 1972 (100) $[M]^+$. Найдено, %: C 77.79; H 6.68; N 5.54. $C_{128}H_{128}ZnN_8O_8$. Вычислено, %: C 77.97; H 6.54; N 5.68.

Металлокомплекс тетра-4-(1-бензотриазолил)тетра-5-(2-циклогексилфенокси)фталоцианина с цинком (6) синтезировали из 0.42 г 4-(1-бензотриазолил)-5-(2-циклогексилфенокси)фталонитрила при температуре 200–210°C. Выход 0.21 г (49%). Масс-спектр (MALDI-TOF), m/z ($I_{отн}$, %): 1648 (100) $[M + H]^+$. Найдено, %: C 61.09; H 2.88; N 16.94. $C_{104}H_{84}ZnN_{20}O_4$. Вычислено, %: C 71.65; H 4.86; N 16.07.

Металлокомплекс тетра-4-(4-циклогексилфенокси)-5-нитрофталоцианина с цинком (7) синтезировали из 0.35 г 4-(4-циклогексилфенокси)-5-нитрофталонитрила при температуре 180–185°C. Выход 0.24 г (68%). Масс-спектр (MALDI-TOF), m/z ($I_{отн}$, %): 1454 (100) $[M]^+$. Найдено, %: C 66.00; H 4.90; N 11.55. $C_{80}H_{68}ZnN_{12}O_{12}$. Вычислено, %: C 65.91; H 5.01; N 11.50.

Металлокомплекс тетра-4,5-(4-циклогексилфенокси)фталоцианина с цинком (8) синтезировали из 0.48 г 4,5-(4-циклогексилфенокси)фталонитрила при температуре 155–160°C. Выход 0.30 г (82%). Спектр ЯМР 1H , δ , м. д.: 7.68–7.61 м (8H, бензольные кольца Pc), 7.57–7.53 м (8H, H^{2,6}, фенокси), 7.31 с (8H, H^{3,5}, фенокси), 4.17–4.05 м (8H, H⁴, циклогексил), 1.36–1.17 м (80H, циклогексил). Масс-спектр (MALDI-TOF), m/z ($I_{отн}$, %): 1972 (100) $[M]^+$. Найдено, %: C 77.79; H 6.68; N 5.54. $C_{128}H_{128}ZnN_8O_8$. Вычислено, %: C 77.67; H 6.56; N 5.48.

Металлокомплекс тетра-4-(1-бензотриазолил)тетра-5-(4-циклогексилфенокси)фталоцианина с цинком (9) синтезировали из 0.42 г 4-(1-бензотриазолил)-5-(4-циклогексилфенокси)фталонитрила при температуре 200–210°C. Выход 0.37 г (89%). Масс-спектр (MALDI-TOF), m/z ($I_{отн}$, %): 1648 (100) $[M + H]^+$. Найдено, %: C 61.09; H 2.88; N 16.94. $C_{104}H_{84}ZnN_{20}O_4$. Вычислено, %: C 71.65; H 4.86; N 16.07.

ФИНАНСОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках государственного задания (тема № FZZW-

2023-0009) с использованием ресурсов Центра коллективного пользования Ивановского государственного химико-технологического университета (соглашение № 075-15-2021-671).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Михайлова А.И., Знойко С.А., Майзлиш В.Е., Шапошников Г.П., Абрамов И.Г., Абрамова М.Б. // ЖОХ. 2018. Т. 88. № 7. С. 1133; Mikhailova A.I., Znoiko S.A., Maizlish V.E., Shaposhnikov G.P., Abramov I.G., Abramova M.B. // Russ. J. Gen. Chem. 2018. Vol. 88. N 7. P. 1425. doi 10.1134/S1070363218070125
2. Koifman O.I., Ageeva T.A., Beletskaya I.P., Averin A.D., Yakushev A.A., Tomilova L.G., Dubinina T.V., Tsivadze A.Yu., Gorbunova Y.G., Martynov A.G., Konarev D.V., Khasanov S.S., Lyubovskaya R.N., Lomova T.N., Korolev V.V., Zenkevich E.I., Blaudeck T., von Borczyskowski C., Zahn D.R.T., Mironov A.F., Bragina N.A., Ezhov A.V., Zhdanova K.A., Stuzhin P.A., Pakhotov G.L., Rusakova N.V., Semenishyn N.N., Smola S.S., Parfenyuk V.I., Vashurin A.S., Makarov S.V., Dereven'kov I.A., Mamardashvili N.Zh., Kurtikyan T.S., Martirosyan G.G., Burmistrov V.A., Aleksandriiskii V.V., Novikov I.V., Pritmov D.A., Grin M.A., Suvorov N.V., Tsygankov A.A., Fedorov A.Yu., Kuzmina N.S., Nyuchev A.V., Otvagin V.F., Kustov A.V., Belykh D.V., Berezin D.B., Solovieva A.B., Timashev P.S., Milaeva E.R., Gracheva Y.A., Dodokhova M.A., Safronenko A.V., Shpakovsky D.B., Syrbu S.A., Gubarev Y.A., Kiselev A.N., Koifman M.O., Lebedeva N.Sh., Yurina E.S. // *Macroheterocycles*. 2020. Vol. 13. N 4. P. 311. doi 10.6060/mhc200814k.
3. Kobayashi N. // *ChemChemTech*. 2019. Vol. 62. N 4. P. 4. doi 10.6060/ivkkt.20196206.5913_1
4. Kustov A.V., Kustova T.V., Belykh D.V., Khudyaeva I.S., Berezin D.B. // *Dyes and Pigments*. 2020. Vol. 173. P. 107948. doi 10.1016/j.dyepig.2019.107948
5. Шапошников Г.П., Майзлиш В.Е., Кулинич В.П. Модифицированные фталоцианины и их структурные аналоги. М.: КРАСАНД, 2012. 480 с.
6. Wöhrle D., Schnurpfeil G., Makarov S.G., Kazarin A., Suvorova O.N. // *Macroheterocycles*. 2012. Vol. 5. N 3. P. 191. doi 10.6060/mhc2012.120990w
7. Kobayashi N. // *ChemChemTech*. 2019. Vol. 62. N 8. P. 4. doi 10.6060/ivkkt.20196208.5913_2
8. Enow C.A., Marais C., Bezuidenhoudt B.C.B. // *J. Porph. Phthal.* 2015. Vol. 19. N 4. P. 582. doi 10.1142/S108842461450103X
9. Kaki E., Özkaya A., Altındal A., Salih B., Bekaroğlu Ö. // *Sensors and Actuators (B)*. 2013. Vol. 188. P. 1033. doi 10.1016/j.snb.2013.07.103
10. Romero M.P., Gobo N.R.S., Oliveira K.T., Iatamoto Y., Serra O.A., Louro S. // *J. Photochem. Photobiol. (A)*. 2013. Vol. 253. P. 22. doi 10.1016/j.jphotochem.2012.12.009
11. Знойко С.А., Тихомирова Т.В., Петлина А.И., Новиков И.В., Ващурин А.С., Коифман О.И. // *Изв. АН. Сер. хим.* 2019. № 6. С. 1271; Znoiko S.A., Tikhomirova T.V., Petlina A.I., Novikov I.V., Vashurin A.S., Koifman O.I. // *Russ. Chem. Bull.* 2019. Vol. 68. N 6. P. 1271. doi 10.1007/s11172-019-2552-x
12. Zheng B., Jiang X.-J., Lin T., Ke M.-R., Huang J.-D. // *Dyes & Pigm.* 2015. Vol. 112. P. 311. doi 10.1016/j.dyepig.2014.07.029
13. Abramov I.G., Smirnov A.V., Plakhtinskii V.V., Krasovskaya G.G. // *Mendeleev Commun.* 2002. Vol. 2. P. 72. doi 10.1070/MC2002v012n02ABEH001538
14. Преч Э., Бюльманн Ф., Аффельтер К. Определение строения органических соединений. М.: Мир, 2006. 439 с.
15. Сильверстейн Р., Вебетер Ф., Кимл Д. Спектрометрическая идентификация органических соединений. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний. 2011. 520 с.
16. Знойко С.А., Толстых Н.А., Михайлова А.И., Новиков И.В., Ващурин А.С., Майзлиш В.Е. // ЖОХ. 2020. Т. 90. № 12. С. 1885; Znoiko S.A., Tolstykh N.A., Mikhailova A.I., Novikov I.V., Vashurin A.S., Maizlish V.E. // *Russ. J. Gen. Chem.* 2020. Vol. 90. P. 2289. doi 10.1134/S1070363220120117
17. Березина Г.Р., Знойко С.А., Майзлиш В.Е. // *Изв. вузов. Сер. хим. и хим. технол.* 2012. Т. 55. Вып. 5. С. 27.
18. Сидоров А.Н., Котляр И.П. // *Опт. и спектр.* 1961. Т. 11. № 2. С. 175.
19. Wöhrle D., Meyer G., Wahl B. // *Macromol. Chem.* 1980. Bd 181. S. 2127. doi 10.1002/macp.1980.021811010
20. Знойко С.А., Ерзунов Д.А., Тихомирова Т.В., Майзлиш В.Е., Ващурин А.С. // ЖОХ. 2019. Т. 89. № 10. С. 1566. doi 10.1134/S0044460X19100111; Znoiko S.A., Erzunov D.A., Tikhomirova T.V., Maizlish V.E., Vashurin A.S. // *Russ. J. Gen. Chem.* 2019. Vol. 89. N 10. P. 2057. doi 10.1134/S1070363219100116
21. Шишкина О.В., Майзлиш В.Е., Шапошников Г.П., Любимцев А.В., Смирнов Р.П., Бараньски А. // ЖОХ. 1997. Т. 67. № 5. С. 842; Shishkina O.V., Maizlish V.E., Shaposhnikov G.P., Lubimtsev A.V., Smirnov R.P., Baran'sky A. // *Russ. J. Gen. Chem.* 1997. Vol. 67. N 5. P. 842.

Nucleophilic Substitution in 4-Bromo-5-nitrophthalodinitrile: XVIII. Synthesis and Spectral Properties of Octasubstituted Zinc Phthalocyanines with Cyclohexylphenol Moieties

S. A. Znoiko^{a,*}, M. S. Kuzmina^a, V. E. Maizlish^a, G. N. Koshel^b, and N. V. Lebedeva^b

^a *Research Institute for the Chemistry of Macroheterocycles, Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Ivanovo, 153000 Russia*

^b *Yaroslavl State Technical University, Yaroslavl, 150023 Russia*

**e-mail: znoykosa@yandex.ru*

Received April 12, 2023; revised June 21, 2023; accepted June 23, 2023

Using 4-bromo-5-nitro- and 4,5-dichlorophthalonitriles, substituted phthalonitriles containing a fragment of 2-cyclohexylphenol and nitro- or 1-benzotriazolyl groups, as well as phthalonitrile containing two 2-cyclohexylphenoxy groups, were synthesized. Tetramerization of these precursors with zinc acetate hexahydrate gave the corresponding octa-substituted zinc phthalocyanines. Their spectral properties were studied.

Keywords: phthalonitrile, nucleophilic aromatic substitution, phthalocyanine, electronic absorption spectra

КИНЕТИКА МЕТАЛЛООБМЕНА НЕСИММЕТРИЧНО ЗАМЕЩЕННЫХ Cd(II)-ТЕТРААРИЛПОРФИРИНОВ С ХЛОРИДАМИ КОБАЛЬТА И ЦИНКА В ДМФА

© 2023 г. С. В. Звездина^{1,*}, Н. В. Чижова¹, Н. Ж. Мамардашвили¹

¹ Институт химии растворов имени Г. А. Крестова Российской академии наук,
ул. Академическая 1, Иваново, 153040 Россия

*e-mail: zvezdina75@mail.ru

Поступило в редакцию 12 мая 2023 г.

После доработки 23 мая 2023 г.

Принято к печати 23 мая 2023 г.

Спектрофотометрическим методом изучены реакции металлообмена Cd(II)-5-(4-нитрофенил)-10,15,20-трифенилпорфирина и Cd(II)-5,10,15-три-(4-нитрофенил)-20-фенилпорфирина с хлоридами кобальта и цинка в диметилформамиде. Рассчитаны кинетические параметры металлообмена, установлен стехиометрический механизм. Выявлено влияние природы сольватосоли и химической модификации тетрапиррольного макроцикла на кинетические параметры реакции металлообмена.

Ключевые слова: Cd(II)-5-(4-нитрофенил)-10,15,20-трифенилпорфирин, Cd(II)-5,10,15-три-(4-нитрофенил)-20-фенилпорфирин, хлориды кобальта и цинка, реакция металлообмена

DOI: 10.31857/S0044460X23070156, **EDN:** HHREIU

Порфирины, являясь хромофорами, обладают комплексообразующей способностью по отношению к биометаллам. Возможность химической модификации макроцикла функциональными группами позволяет создавать на их основе вещества, имеющие важную роль в жизнедеятельности различных организмов, в фотосинтезе и дыхании.

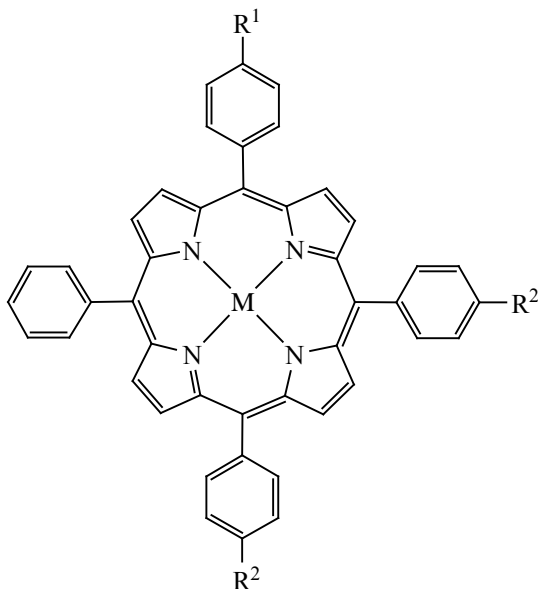
Благодаря своим уникальным физико-химическим и фотофизическим характеристикам, порфирины играют важную роль в метаболизме живых организмов, и по этой причине являются чрезвычайно перспективными объектами для использования в биологии, фармацевтике, диагностической медицине и других областях. Обладая свойствами рецептора, порфириновые комплексы металлов могут быть использованы для построения надмолекулярных структур различной морфологии.

Порфириновые комплексы цинка и кобальта активно изучаются на протяжении нескольких десятилетий, причем с каждым годом интерес к этой группе

соединений постоянно растет [1, 2]. Особый интерес представляют порфириновые комплексы металлов как модификаторы полимерных систем мезо-тетрафенилпорфириновых комплексов цинка и кобальта, включенных в пленки из полиметилметакрилата, полистирола и поливинилхлорида [3].

Порфириновые комплексы кобальта применяют в катализе анодного окисления SO₂ и различных углеводов [4], как регуляторы реакции полимеризации акрилатов [4]. В настоящее время актуальной является возможность использования металлокомплексов порфиринов в качестве чувствительных материалов химических сенсоров при создании нового поколения газовых датчиков адсорбционно-резистивного типа с улучшенными метрологическими характеристиками [5]. В работах [5–8] изучено влияние центрального атома металла комплексов этиопорфиринов кобальта, никеля, меди, цинка, палладия и платины на газочувствительные свойства материала.

Схема 1.



$M = \text{Cd(II)}$; $R^1 = \text{NO}_2$, $R^2 = \text{H}$ ($[\text{CdTPPNO}_2]$); $R^1 = R^2 = \text{NO}_2$ ($[\text{CdTPP}(\text{NO}_2)_3]$).

Кроме этого, большой интерес представляют исследования комплексов порфиринов в реакциях металлообмена с солями кобальта и цинка в органических растворителях. Впервые вопросы возможных механизмов металлообмена природных и синтетических металлопорфиринов в органических растворителях обсуждались в работах [9–13]. В общем виде реакция металлообмена может быть записана следующим образом:

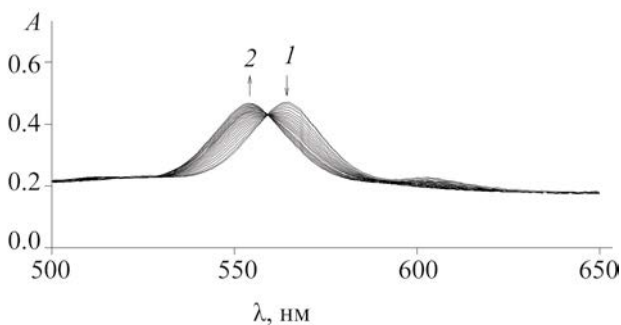


Рис. 1. Изменение ЭСП в ходе реакции металлообмена CdTPPNO_2 с CoCl_2 в ДМФА при $c_{\text{CdP}} 2.5 \times 10^{-5}$ моль/л, $c_{\text{CoCl}_2} 2.5 \times 10^{-3}$ моль/л в начальный момент времени (1) и через 30 мин (2) при 298 К.



где MP и $\text{M}'\text{P}$ – металлопорфирины, $\text{M}'\text{X}_n(\text{Solv})_{m-n}$ – сольватоккомплексы металлов.

Исследование действия различных факторов на протекание металлообмена в растворах металлопорфиринов позволяет не только лучше понять механизм процесса, но и подобрать оптимальные условия синтеза металлопорфиринов, образующихся по реакции (1). В связи с этим нами изучена реакция металлообмена Cd(II) -5-(4-нитрофенил)-10,15,20-трифенилпорфирина (CdTPPNO_2) и Cd(II) -5,10,15-три-(4-нитрофенил)-20-фенилпорфирина $[\text{CdTPP}(\text{NO}_2)_3]$ с хлоридами кобальта и цинка в ДМФА (схема 1).

Характер изменений ЭСП в ходе реакции металлообмена CdTPPNO_2 и $\text{CdTPP}(\text{NO}_2)_3$ с CoCl_2 и ZnCl_2 в ДМФА представлены на рис. 1. Полученные экспериментальные данные представлены в табл. 1–4. Установлено, что скорость реакции металлообмена CdTPPNO_2 и $\text{CdTPP}(\text{NO}_2)_3$ с CoCl_2 и ZnCl_2 в ДМФА описывается уравнением первого порядка по кадмиевому комплексу. Об этом свидетельствует прямолинейная зависимость $\log(c_{\text{MP}}^0/c_{\text{MP}})$ от времени прохождения реакции τ . Характер данной зависимости представлен на рис. 2.

В ходе исследования реакции металлообмена CdTPPNO_2 и $\text{CdTPP}(\text{NO}_2)_3$ с CoCl_2 и ZnCl_2 в ДМФА обнаружено, что порядок реакции по соли, определенный как тангенс угла наклона прямолинейной зависимости $\log k_{\text{эф}} = f(\log c_{\text{соли}})$ равен единице в обоих случаях. Характер данной зависимости представлен на рис. 3.

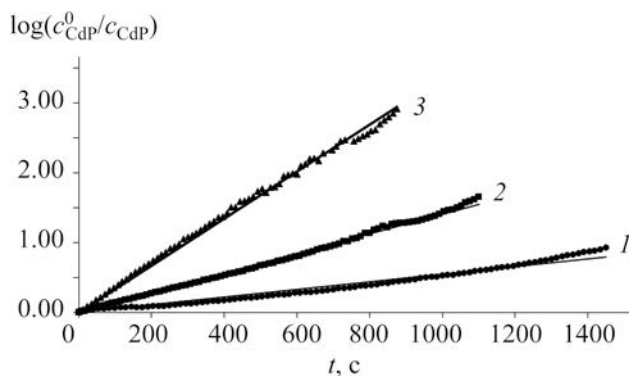


Рис. 2. Зависимость $\log(c_{\text{CdP}}^0/c_{\text{CdP}})$ от времени взаимодействия CdTPPNO_2 с CoCl_2 в ДМФА при $c_{\text{CoCl}_2} 2.0 \times 10^{-3}$ моль/л и T 288 (1), 298 (2), 308 К (3).

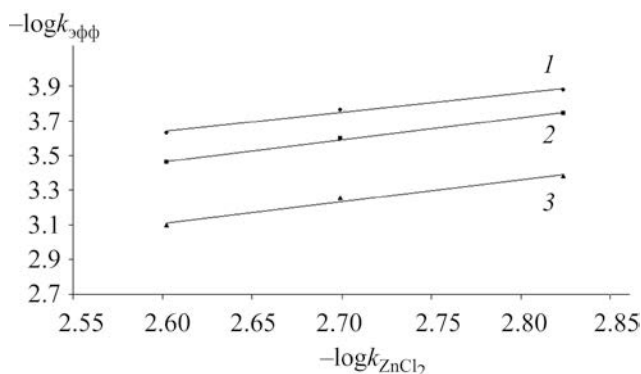


Рис. 3. Зависимость $\log k_{\text{эфф}}$ от $\log c_{\text{ZnCl}_2}$ в реакции металлообмена CdTPPNO_2 с ZnCl_2 в ДМФА при T 288 (1), 293 (2), 298 К (3).

Таким образом, в общем виде кинетическое уравнение реакции металлообмена CdTPPNO_2 и $\text{CdTPP}(\text{NO}_2)_3$ с CoCl_2 и ZnCl_2 в ДМФА имеют следующий вид:

$$-dc_{\text{MP}}/dt = k_v[\text{MP}][\text{MCl}_2], \quad (2)$$

где $\text{MP} = \text{CdTPPNO}_2$ и $\text{CdTPP}(\text{NO}_2)_3$, $\text{MCl}_2 = \text{CoCl}_2, \text{ZnCl}_2$.

Исходя из экспериментальных данных (табл. 1–4) установлено, что реакция металлообмена CdTPPNO_2 и $\text{CdTPP}(\text{NO}_2)_3$ с CoCl_2 и ZnCl_2 в ДМФА протекает по бимолекулярному ассоциативному механизму [14].

Выявлено влияние природы сольватосоли на скорость реакции металлообмена. Проведено сравнение эффективных констант скоростей ($k_{\text{эфф}}^{298}$) реакции металлообмена CdTPPNO_2 и $\text{CdTPP}(\text{NO}_2)_3$ с CoCl_2 и ZnCl_2 в ДМФА. Установлено, что реакция металлообмена CdTPPNO_2 протекает в 5.6 раза быстрее с ZnCl_2 , чем с CoCl_2 . Реакция металлообмена $\text{CdTPP}(\text{NO}_2)_3$ протекает в 3.5 раза быстрее с ZnCl_2 , чем с CoCl_2 .

Рассмотрено влияние NO_2 -заместителей в $\text{Cd}(\text{II})$ -тетрафенилпорфирине. Сравнением эффек-

Таблица 1. Скорости обмена Cd^{2+} на Co^{2+} в комплексе CdTPPNO_2 в ДМФА ($c_{\text{CdTPPNO}_2}^0$ 5.0×10^{-5} моль/л, $c_{\text{CoCl}_2}^0$ 5.0×10^{-3} моль/л)

$c_{\text{CoCl}_2} \times 10^3$, моль/л	T , К	$k_{\text{эфф}} \times 10^3$, с^{-1}	k_v , л/(моль·с)	E_a , кДж/моль	ΔS^\ddagger , Дж/(моль·К)
2.5	288	1.58 ± 0.05	0.63	68±3	-73±10
	298	3.91 ± 0.06	1.56		
	308	9.87 ± 0.06	3.95		
2.0	288	1.20 ± 0.03	0.60	71±4	-62±13
	298	3.10 ± 0.07	1.55		
	308	8.33 ± 0.15	4.17		
1.5	288	0.92 ± 0.04	0.61	72±3	-61±11
	298	2.41 ± 0.03	1.61		
	308	6.52 ± 0.13	4.35		

Таблица 2. Скорости обмена Cd^{2+} на Zn^{2+} в комплексе CdTPPNO_2 в ДМФА ($c_{\text{CdTPPNO}_2}^0$ 5.0×10^{-5} моль/л, $c_{\text{ZnCl}_2}^0$ 5.0×10^{-3} моль/л)

$c_{\text{ZnCl}_2} \times 10^3$, моль/л	T , К	$k_{\text{эфф}} \times 10^2$, с^{-1}	k_v , л/(моль·с)	E_a , кДж/моль	ΔS^\ddagger , Дж/(моль·К)
2.5	288	1.20 ± 0.06	4.80	43±3	-141±12
	293	1.59 ± 0.07	6.36		
	298	2.19 ± 0.04	8.76		
2.0	288	0.96 ± 0.03	4.80	42±3	-148±12
	293	1.28 ± 0.06	6.40		
	298	1.72 ± 0.04	8.60		
1.5	288	0.67 ± 0.01	4.47	43±2	-147±6
	293	0.92 ± 0.02	6.13		
	298	1.22 ± 0.02	8.13		

Таблица 3. Скорости обмена Cd^{2+} на Co^{2+} в комплексе $\text{CdTRP}(\text{NO}_2)_3$ в ДМФА ($c_{\text{CdTRP}(\text{NO}_2)_3}^0 5.0 \times 10^{-5}$ моль/л, $c_{\text{CoCl}_2}^0 5.0 \times 10^{-3}$ моль/л)

$c_{\text{CoCl}_2} \times 10^3$, моль/л	T , К	$k_{\text{эф}} \times 10^3$, с^{-1}	k_v , л/(моль·с)	E_a , кДж/моль	ΔS^\ddagger , Дж/(моль·К)
2.5	288	1.61±0.08	0.64	39±9	-174±30
	298	2.44±0.07	0.98		
	308	4.55±0.11	1.82		
2.0	288	1.13±0.05	0.57	38±5	-178±15
	298	1.93±0.07	0.97		
	308	3.16±0.12	1.58		
1.5	288	0.86±0.03	0.57	39±3	-178±12
	298	1.41±0.06	0.94		
	308	2.45±0.08	1.63		

Таблица 4. Скорости обмена Cd^{2+} на Zn^{2+} в комплексе $\text{CdTRP}(\text{NO}_2)_3$ в ДМФА ($c_{\text{CdTRP}(\text{NO}_2)_3}^0 5.0 \times 10^{-5}$ моль/л, $c_{\text{ZnCl}_2}^0 5.0 \times 10^{-3}$ моль/л)

$c_{\text{ZnCl}_2} \times 10^3$, моль/л	T , К	$k_{\text{эф}} \times 10^2$, с^{-1}	k_v , л/(моль·с)	E_a , кДж/моль	ΔS^\ddagger , Дж/(моль·К)
2.5	288	3.89±0.04	1.56	44±11	-146±38
	298	8.44±0.25	3.38		
	308	12.90±0.15	5.16		
2.0	288	3.10±0.09	1.55	46±7	-140±24
	298	6.53±0.13	3.27		
	308	10.87±0.34	5.44		
1.5	288	2.30±0.04	1.53	44±8	-151±26
	298	4.75±0.08	3.17		
	308	7.62±0.15	5.08		

тивных констант скоростей ($k_{\text{эф}}^{298}$) реакции металлообмена CdTRPNO_2 и $\text{CdTRP}(\text{NO}_2)_3$ с CoCl_2 и ZnCl_2 в ДМФА установлено, что с CoCl_2 в ДМФА скорость металлообмена CdTRPNO_2 выше, чем $\text{CdTRP}(\text{NO}_2)_3$ в 1.6 раза. С ZnCl_2 в ДМФА скорость металлообмена CdTRPNO_2 в 2.6 раза выше, чем $\text{CdTRP}(\text{NO}_2)_3$. Данный факт, вероятнее всего, обусловлен электронным влиянием заместителей, усиливающимся по мере увеличения числа NO_2 -групп в мезо-арильных фрагментах тетрапиррольного макроцикла.

Таким образом, спектрофотометрическим методом изучена реакция металлообмена CdTRPNO_2 и $\text{CdTRP}(\text{NO}_2)_3$ с хлоридами кобальта и цинка в ДМФА. Рассчитаны кинетические параметры реакции металлообмена. Установлен стехиометрический механизм реакций металлообмена. Выявлено влияние природы сольватосоли и химической мо-

дификации тетрапиррольного макроцикла на кинетические параметры реакции металлообмена.

Полученные данные по реакции обмена ионами металлов в исследованном тетрапиррольном макроциклическом соединении представляют интерес для координационной химии порфиринов и могут быть использованы для синтеза труднодоступных комплексов природных и синтетических порфиринов, при создании селективных макроциклических рецепторов под определенный тип субстрата, изотопном обмене и конструировании гетерометаллических кластеров с заданной архитектурой и функциональными свойствами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали хлориды цинка(II) и кобальта(II) (Acros), ДМФА (Panreac). Для синтеза исследуемых соединений использовали трифто-

рукусную кислоту (Acros), NaNO_2 (ЧДА); растворители: хлороформ, дихлорметан, ДМФА (ХЧ); ацетат кадмия (Acros) использовали без дополнительной обработки.

Изучение реакции металлообмена CdTPPNO_2 и $\text{CdTPP}(\text{NO}_2)_3$ с хлоридами кобальта и цинка в ДМФА проводили методами химической кинетики и спектроскопии. Методика кинетического эксперимента и обработка экспериментальных данных подробно представлена в работе [15]. Электронные спектры поглощения записывали на спектрофотометре Cary-100 (Varian). Спектры ЯМР ^1H (500 МГц) получали на приборе Bruker AV III-500 (внутренний стандарт – ТМС). Масс-спектры регистрировали на масс-спектрометре MalDI ToF Shimadzu Biotech Axima Confidence (матрица – дигидроксibenзойная кислота).

5-(4-Нитрофенил)-10,15,20-трифенилпорфирин (H_2TPPNO_2) и 5,10,15-три-(4-нитрофенил)-20-фенилпорфирин [$\text{H}_2\text{TPP}(\text{NO}_2)_3$] синтезировали по оптимизированным методикам, приведенным в работе [16].

H_2TPPNO_2 . ЭСП (CHCl_3), λ , нм ($\lg\epsilon$): 419 (5.48), 515 (4.32), 551 (4.13), 590 (4.05), 646 (3.98). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 8.91 д (2H, β -H, $^3J = 4.3$ Гц), 8.88 с (4H, β -H), 8.76 д (2H, β -H, $^3J = 4.3$ Гц), 8.66 д (2H, 2',6'- PhNO_2 , $^3J = 8.6$ Гц), 8.43 д (2H, 3',5'- PhNO_2 , $^3J = 8.6$ Гц), 8.24 д (6H, 2',6'-Ph, $^3J = 6.7$ Гц), 7.69–7.83 м (9H, 3',4',5'-Ph), –2.75 с (2H, NH). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 659.2 (96) [M]⁺ (вычислено для $\text{C}_{44}\text{H}_{29}\text{N}_5\text{O}_2$: 659.8).

$\text{H}_2\text{TPP}(\text{NO}_2)_3$. ЭСП (CHCl_3), λ , нм ($\lg\epsilon$): 423 (5.36), 517 (4.40), 552 (4.16), 591 (4.04), 646 (3.88). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 8.94 д (2H пиррол, $J = 5.0$ Гц), 8.82 м (6H, пиррол), 8.65 д (6H, H^o , $J = 7.50$ Гц), 8.40 д (6H, H^u , $J = 7.50$ Гц), 8.24–8.21 м (2H, H^o), 7.84–7.81 м (3H, $\text{H}^{u,n}$), 2.85 уш. с (2H, NH). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 749.6 (92) [M]⁺ (вычислено для $\text{C}_{44}\text{H}_{27}\text{N}_7\text{O}_6$: 749.9).

Cd(II)-5-(4-нитрофенил)-10,15,20-трифенилпорфирин (CdTPPNO_2). Смесь 0.02 г (0.03 ммоль) H_2TPPNO_2 и 0.07 г (0.3 ммоль) $\text{Cd}(\text{OAc})_2$ растворяли в 20 мл ДМФА. Полученную смесь нагревали до кипения, затем охлаждали и прибавляли воду. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали водой, сушили и пересаживали из смеси дихлорметан–гексан (1:5). Выход 0.019 г

(0.0262 ммоль, 81%). ЭСП (ДМФА), λ , нм ($\lg\epsilon$): 438 (5.33), 582 (4.25), 625 (4.25). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 770.1 (74) [M]⁺ (вычислено для $\text{C}_{44}\text{H}_{27}\text{N}_5\text{O}_2\text{Cd}$: 770.2).

Cd(II)-5,10,15-три-(4-нитрофенил)-20-фенилпорфирин [$\text{CdTPP}(\text{NO}_2)_3$]. Смесь 0.2 г (0.0265 ммоль) $\text{H}_2\text{TPP}(\text{NO}_2)_3$ и 0.06 г (0.265 ммоль) $\text{Cd}(\text{OAc})_2$ растворяли в 20 мл ДМФА. Полученную смесь нагревали до кипения и обрабатывали аналогично CdTPPNO_2 . Выход 0.019 г (0.0225 ммоль, 84%). ЭСП (ДМФА), λ , нм ($\lg\epsilon$): 444 (5.16), 585 (4.26), 631 (4.30). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 859.3 (75) [M]⁺ (вычислено для $\text{C}_{44}\text{H}_{25}\text{N}_7\text{O}_6\text{Cd}$: 860.08).

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ:

Звезда Светлана Вениаминовна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6474-5085>

Чижова Наталья Васильевна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5387-5933>

Мамардашвили Нугзар Жораевич, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9778-5227>

ФИНАНСОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ (тема № 122040500043-7) с привлечением оборудования Верхневолжского регионального центра физико-химических исследований.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Handbook of porphyrin science with application to chemistry, physics, materials science, engineering, biology and medicine / Eds K.M. Kadish, K.M. Smith, R. Guilard. Singapore: World Scientific Publishing Co, Ltd, 2014. Vol. 12. P. 32, 33.
2. Функциональные материалы на основе тетрапиррольных макрогетероциклических соединений / Под ред. О.И. Койфмана. М.: ЛЕНАНД, 2019. 848 с.
3. Glazkova M.E., Petrova M.V., Rodina Y.S., Rodina S.S., Ageeva T.A. // Изв. вузов. Сер. хим. и хим. технол. 2020. Т. 63. № 10. С. 110. <https://doi.org/10.6060/ivkkt.20206310.6301>

- Порфирины: спектроскопия, электрохимия, применение / Под ред. Н.С. Ениколопьяна. М.: Наука, 1987. 384 с.
- Гольдитрах М.А., Завьялов С.А., Румянцева В.Д., Иценко А.А. // Изв. вузов. Сер. хим. и хим. технол. 2006. Т. 49. № 8. С. 17.
- Бахтин А.В., Гольдитрах М.А., Дорофеев С.Г., Иценко А.А., Кононов Н.Н., Тарасов Ю.И. // Изв. вузов. Сер. хим. и хим. технол. 2010. Т. 53. № 12. С. 55.
- Гольдитрах М.А., Дорофеев С.Г., Иценко А.А., Киселёв Ю.М., Кононов Н.Н. // ЖФХ. 2009. Т. 83. № 10. С. 1960; Gol'Dshtrakh M.A., Ishchenko A.A., Kiselev Yu.M., Dorofeev S.G., Kononov N.N. // Russ. J. Phys. Chem. (A). 2009. Vol. 83. N 10. P. 1775. doi 10.1134/S0036024409100264
- Гольдитрах, М.А., Кононов Н.Н., Дорофеев С.Г., Иценко А.А. // ЖАХ. 2009. Т. 64. № 12. С. 1276; Goldshtrakh, M.A., Kononov, N.N., Dorofeev, S.G., Ischenko, A.A. // J. Anal. Chem. 2009. Vol. 64. N 12. P. 1247. doi 10.1134/S1061934809120089
- Grant C., Hambright P. // J. Am. Chem. Soc. 1969. Vol. 91. N 15. P. 4195. doi 10.1021/ja01043a030
- Хембрайт П. // Усп. хим. 1977. Т. 46. № 7. С. 1207; Hambright P. // Russ. Chem. Rev. 1977. Vol. 46. N 7. P. 1207.
- Hambright P. In: Porphyrin handbook / Eds K. Smith, K. Kadish, R. Guillard. New York: Academic Press, 2000. Vol. 3. P. 129.
- Березин Б.Д., Румянцева С.В., Березин М.Б. // Коорд. хим. 2004. Т. 30. № 4. С. 312; Berezin B.D., Rumyantseva S.V., Berezin M.B. // Russ. J. Coord. Chem. 2004. Vol. 30. N 4. P. 291. doi 10.1023/B:RU CO.0000022806.85114.93
- Березин М.Б., Звездина С.В., Березин Б.Д. // Коорд. хим. 2007. Т. 33. № 7. С.499; Berezin M.B., Zvezdina S.V., Berezin B.D. // Russ. J. Coord. Chem. 2007. Vol. 33. N 7. P. 488. doi 10.1134/S1070328407070032
- Звездина С.В., Березин М.Б., Березин Б.Д. // ЖНХ. 2007. Т. 52. № 8. С. 1354; Zvezdina S.V., Berezin M.B., Berezin B.D. // Russ. J. Inorg. Chem. 2007. Vol. 52. N 8. P. 1269. doi 10.1134/S0036023607080177
- Звездина С.В., Чижова Н.В., Мамардашвили Н.Ж. // ЖНХ. 2017. Т. 62. № 4. С. 519; Zvezdina S.V., Chizhova N.V., Mamardashvili N.Z. // Russ. J. Inorg. Chem. 2017. Vol. 62. N 4. P. 517. doi 10.7868/S0044457X17040249
- Luguya R., Jaquinod L., Fronczek F.R., Graca M., Vicente H., Smith K.M. // Tetrahedron. 2004. Vol. 60. P. 2757. doi 10.1016/j.tet.2004.01.080

Metal Exchange Kinetics of Asymmetrically Substituted Cd(II)-Tetraarylporphyrins with Cobalt and Zinc Chlorides in DMF

S. V. Zvezdina^{a,*}, N. V. Chizhova^a, and N. Z. Mamardashvili^a

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

*e-mail: zvezdina75@mail.ru

Received May 12, 2023; revised May 23, 2023; accepted May 23, 2023

The metal exchange reactions of Cd(II)-5-(4-nitrophenyl)-10,15,20-triphenylporphyrin and Cd(II)-5,10,15-tri(4-nitrophenyl)-20-phenylporphyrin with cobalt and zinc chlorides in dimethylformamide were studied by the spectrophotometric method. The kinetic parameters of metal exchange were calculated and a possible stoichiometric mechanism of the process is established. The influence of the nature of the solvate salt and the chemical modification of the tetrapyrrole macrocycle on the kinetic parameters of the metal exchange reaction was revealed.

Keywords: Cd(II)-5-(4-nitrophenyl)-10,15,20-triphenylporphyrin, Cd(II)-5,10,15-tri(4-nitrophenyl)-20-phenylporphyrin, cobalt and zinc chlorides, metal exchange reaction

5-(2-ПИРИДИЛ)ТЕТРАБЕНЗОПОРФИРИН И ЕГО КОМПЛЕКСЫ С ЦИНКОМ, КОБАЛЬТОМ, МЕДЬЮ И ЖЕЛЕЗОМ. СИНТЕЗ, СПЕКТРАЛЬНЫЕ, ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

© 2023 г. Е. И. Майорова^{1,*}, Т. А. Румянцева¹, М. И. Базанов¹, Н. Е. Галанин¹

¹ Ивановский государственный химико-технологический университет, пр. Шереметевский 7, Иваново, 153000 Россия
*e-mail: lena.majorova.99@mail.ru

Поступило в редакцию 31 марта 2023 г.
После доработки 5 июня 2023 г.
Принято к печати 6 июня 2023 г.

Взаимодействием фталимида с 2-пиколином в присутствии оксида цинка синтезирован 3-(пиридин-2-ил-метил)изоиндолин-1-он. Нагревание его смеси с избытком фталимида и ацетата цинка приводит к образованию 5-(2-пиридил)тетрабензопорфирината цинка, который при обработке кислотой превращается в 5-(2-пиридил)тетрабензопорфирин. Последний при взаимодействии с хлоридами кобальта(II), меди(II) и железа(III) в ДМФА образует соответствующие металлокомплексы. Состав и строение полученных соединений подтверждены данными масс-спектрометрии, колебательной, ЯМР ¹H и электронной спектроскопии. Представлены результаты квантово-химических расчетов комплексов методом DFT. Установлена корреляция энергетического зазора между граничными орбиталями и положениями первых полос в электронных спектрах поглощения. Все синтезированные тетрабензопорфирины обладают каталитической активностью в реакции электровосстановления кислорода, наибольшую активность проявляют комплексы кобальта и меди.

Ключевые слова: 2-пиколин, мезо-пиридилтетрабензопорфирин, металлокомплекс, спектральные свойства, квантово-химические расчеты, электрохимия, электрокатализ

DOI: 10.31857/S0044460X23070168, **EDN:** HHZYRJ

Металлокомплексы тетрабензопорфиринов и их мезо-замещенных производных обладают свойствами, позволяющими использовать их в качестве активных материалов в тонкопленочной электронике [1], сенсорике [2], оптических преобразователях [3], а также в люминесцентной диагностике и фотодинамической терапии [4].

Одним из методов синтеза мезо-гетарилзамещенных тетрабензопорфиринов является конденсация фталимида с СН-кислотами, например, хинальдином. Ранее мы сообщали о синтезе

мезо-тетра(2-хинолил)тетрабензопорфирина [5], а также о синтезе тетрабензопорфиринов, содержащих от одного до трех мезо-хинолильных заместителей [6, 7]. Тетрабензопорфирины, содержащие в мезо-положениях пиридилные заместители, в настоящее время неизвестны, хотя они могут представлять практический интерес. В этой связи, целями настоящей работы явились синтез 5-(2-пиридил)тетрабензопорфирина **1** и его металлокомплексов и исследование их физико-химических свойств.

Схема 1.

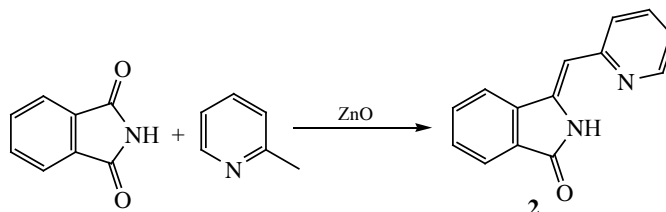
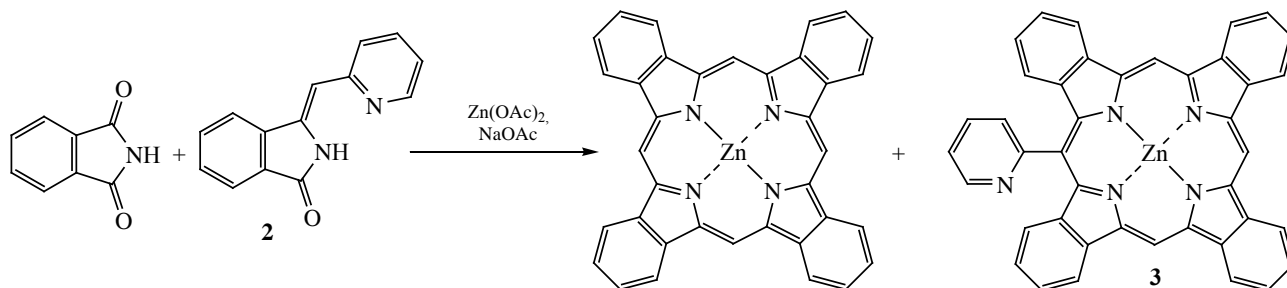


Схема 2.



Ранее было показано, что *мезо*-тетрахинолил-замещенный тетрабензопорфиринат цинка образуется при взаимодействии фталимида с кипящим хинальдином (т. кип. 248°C) в присутствии оксида цинка в течение 12 ч [5]. В настоящей работе мы заменили хинальдин на 2-пиколин. При кипячении смеси реагентов в течение длительного времени (до 72 ч) образования порфиринов зарегистрировано не было. Очевидно, что причиной этого является более низкая температура кипения 2-пиколина (т. кип. 129°C), при которой не происходит замыкания порфиринового макроцикла. Из реакционной массы был выделен только продукт конденсации фталимида с 2-пиколином – 3-(пиридин-2-илметил)изоиндолин-1-он **2** (схема 1).

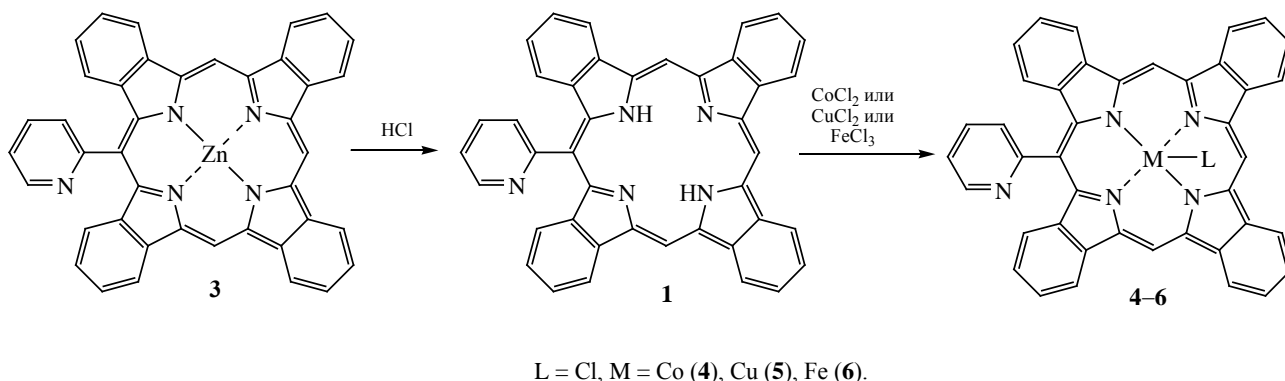
Выход соединения **2** составил 80%. Уменьшение времени реакции с 72 до 12 ч не привело к его существенному снижению, поэтому в дальнейшем синтез проводили в течение этого времени. Соединение **2** представляет собой вещество светло-желтого цвета. Его состав и строение подтверждали данными масс-спектрометрии, колебательной и ЯМР ^1H спектроскопии.

При нагревании соединения **2** с оксидом или формиатом цинка до 350°C образования тетрабен-

зопорфиринов не наблюдалось. Взаимодействие соединения **2** с избытком ацетата цинка приводит к образованию смеси тетрабензопорфиринатов цинка, содержащих от четырех до одного *мезо*-пиридинных заместителей, а также незамещенного тетрабензопорфирината цинка. Образование смеси соединений можно объяснить частичным гидролизом соединения **2** с образованием фталимида, который также вступает в реакцию конденсации с ацетат-ионом. Разделение смеси порфиринов является весьма сложной задачей, поэтому мы, с целью повышения селективности процесса, осуществили взаимодействие соединения **2** со значительными избытками фталимида (10 экв.), ацетата цинка (10 экв.) и ацетата натрия (10 экв.). В этом случае образуется смесь в основном двух соединений – тетрабензопорфирината цинка и 5-(2-пиридил)тетрабензопорфирината цинка **3** (схема 2).

Выделение комплекса **3** проводили экстракцией реакционной массы хлороформом с последующей колоночной хроматографией экстракта. Поскольку незамещенный тетрабензопорфиринат цинка нерастворим в малополярных органических растворителях, выделение соединения **3** является тривиальной задачей. Порфирины с большим числом *мезо*-заместителей образуются лишь в сле-

Схема 3.



довых количествах, и при хроматографии отделяются первой, слабо окрашенной зоной. Комплекс **3** представляет собой вещество темно-зеленого цвета, растворимое в полярных и неполярных органических растворителях.

Обработкой комплекса **3** соляной кислотой в хлороформе получен 5-(2-пиридил)тетрабензопорфирин **1**, а его взаимодействием с хлоридами кобальта(II), меди(II) и железа(III) в ДМФА синтезированы соответствующие металлокомплексы **4–6** в соответствии со схемой 3.

Процесс комплексообразования контролировали спектрофотометрически по исчезновению в спектрах поглощения реакционных масс полос, характерных для порфирина **1**, и появлению полос, соответствующих поглощению металлокомплексов. Все полученные соединения очищали колоночной хроматографией. Порфирин **1** и металлокомплексы **4–6** представляют собой вещества темно-зеленого цвета, растворимые в органических растворителях.

Электронные спектры поглощения порфирина **1** и комплекса **3** представлены на рис. 1. Введение одного пиридилного заместителя в *мезо*-положение тетрабензопорфирина не сказывается на положении полос поглощения. Их максимумы, как в спектре порфирина **1**, так и комплекса цинка **3**, находятся в тех же областях, что и в спектрах поглощения незамещенных тетрабензопорфирина [8] и его комплекса с цинком [9]. Отсутствие заметного влияния частичного *мезо*-арильного замещения на спектры поглощения тетрабензопорфиринов от-

мечалось и ранее [10, 11]. Это связано с полной некопланарностью заместителей плоскости макроцикла, подтвержденной рентгеноструктурным анализом [12] и, следовательно, отсутствием сопряжения их ароматических систем.

На рис. 2 представлены электронные спектры поглощения комплексов **4–6**. Можно видеть, что комплексообразование с кобальтом приводит к гипсохромному смещению полосы Q по сравнению с ее положением в спектре комплекса цинка на 3 нм, с медью – на 9 нм. Образование комплекса с железом сопровождается уже значительным (15 нм) гипсохромным сдвигом первой полосы. Что касается положения полос В, то в спектре соединения **4** она смещена батохромно на 11 нм, что характерно для комплексов Co(III) [13], в спектрах комплексов **5** и **6** – гипсохромно на 10 и 14 нм соответственно. При синтезе комплекса кобальта в среде ДМФА первоначально образуется комплекс Co(II). В дальнейшем, при хроматографии с использованием в качестве элюента хлороформа, содержащего незначительное количество HCl, в аэробной атмосфере металл окисляется до Co(III), причем экстралигандом с большей вероятностью является хлор. Подобное окисление отмечалось и ранее [14]. В общем, полосы поглощения комплексов **4–6** находятся в тех же областях, что и в спектрах незамещенных тетрабензопорфиринов Co(III) [14], Cu(II) [15] и Fe(III) [16].

Для обоснования влияния комплексообразования на спектральные свойства синтезированных соединений нами проведены квантово-химические расчеты молекулярного и электронного стро-

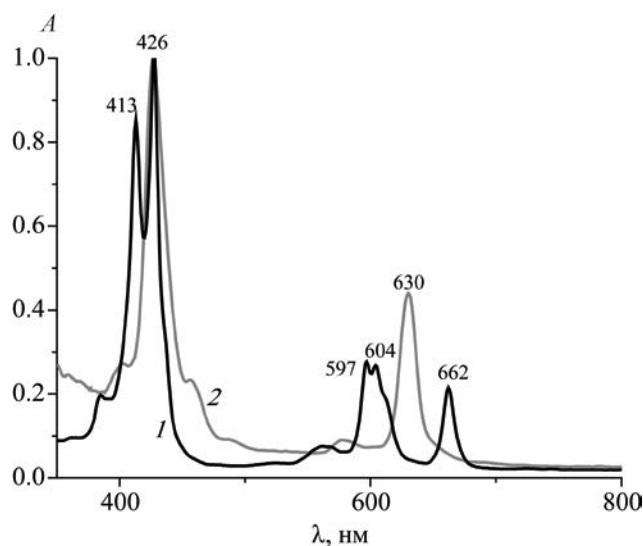


Рис. 1. Электронные спектры поглощения порфирина **1** (1) и комплекса **3** (2) в хлороформе.

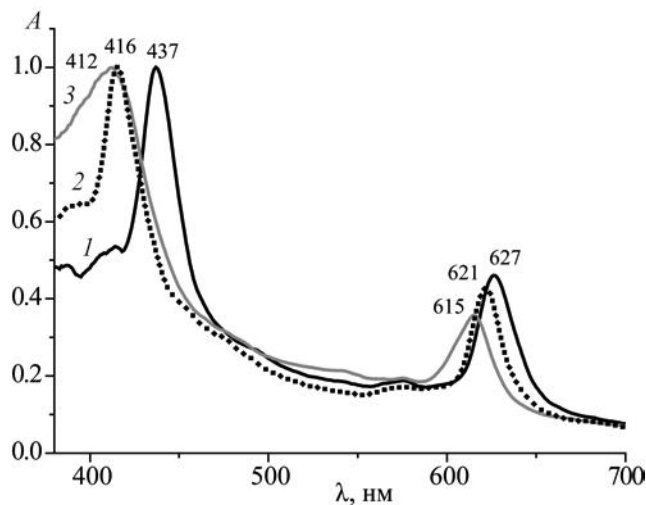


Рис. 2. Электронные спектры поглощения комплексов **4–6** (1–3) в хлороформе.

ения их молекул методом DFT [17]. Расчеты проводились при помощи программного комплекса Firefly 8.2.0 [18]. Посторонние начальные геометрий, обработка и представление результатов были выполнены с использованием программного комплекса Chemcraft [19]. При расчетах использовали обменно-корреляционный функционал PBE0 [20] в сочетании с базисом def2-TZVP [21], поскольку их применимость показана ранее при расчетах металлокомплексов незамещенного тетрабензопорфирина [22]. Так как комплексы Co(III) и Cu(II) имеют открытую электронную оболочку, при расчетах всех соединений использовали неограниченный метод Хартри–Фока (UHF). В результате расчетов определены формы и энергии граничных орбиталей в молекулах комплексов **3–6** (рис. 3).

Расчеты показали, что молекулы комплексов **3–6** имеют плоские макроциклы, а пиридинильный заместитель в каждом случае развернут к плоскости под углом, близким к 90° . Орбитали НОМО всех комплексов локализованы на изоиндольных фрагментах, а орбитали НОМО–1 сосредоточены, в основном, на мезо-атомах углерода и внутрициклических атомах азота. Орбитали LUMO в случае комплексов трехвалентных металлов **4** и **6** локализованы на атомах металлов и экстралигандах, а в молекулах комплексов **3** и **5**, как и орбитали

LUMO+1 в молекулах всех соединений, на пиррольных фрагментах и мезо-атомах углерода. В целом, форма и характер орбиталей близки к рассчитанным для металлокомплексов незамещенного тетрабензопорфирина [22]. Энергетические зазоры НОМО–LUMO для комплексов находятся в пределах 2.74–2.78 эВ и увеличиваются в ряду **3**→**6**, что коррелирует с положениями первых полюсов поглощения.

Известно, что комплексы порфиринов с переходными металлами могут обладать каталитической активностью в процессах электровосстановления кислорода [23–25]. В настоящей работе мы исследовали электрохимические и электрокаталитические свойства порфирина **1** и комплексов **3–6** методом циклической вольтамперометрии. Измерения проводили в стеклянной трехэлектродной термостатированной электрохимической ячейке, устройство которой подробно описано в [26]. В качестве поляризующего электрода использовали платиновый электрод, электродом сравнения служил насыщенный хлоридсеребряный электрод. В тексте, на графиках и в табл. 1 значения потенциалов приведены относительно этого электрода. Исследования проводили в атмосфере аргона в 0.1 М. водном растворе КОН квалификации ХЧ, а также после насыщения электролита кислородом. Кри-

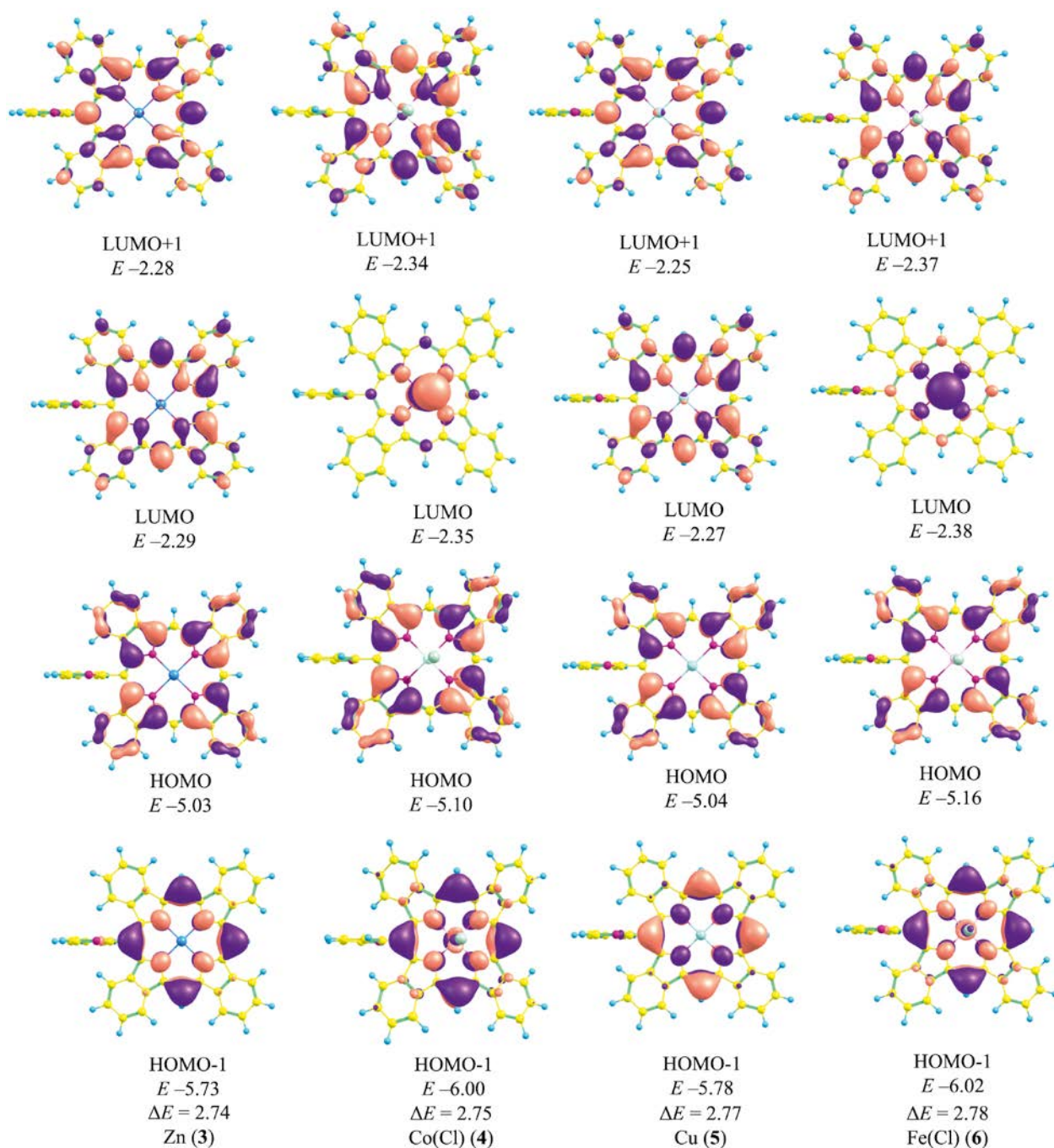


Рис. 3. Формы и энергии (эВ) граничных орбиталей комплексов 3–6. $\Delta E = E_{\text{HOMO}} - E_{\text{LUMO}}$, эВ.

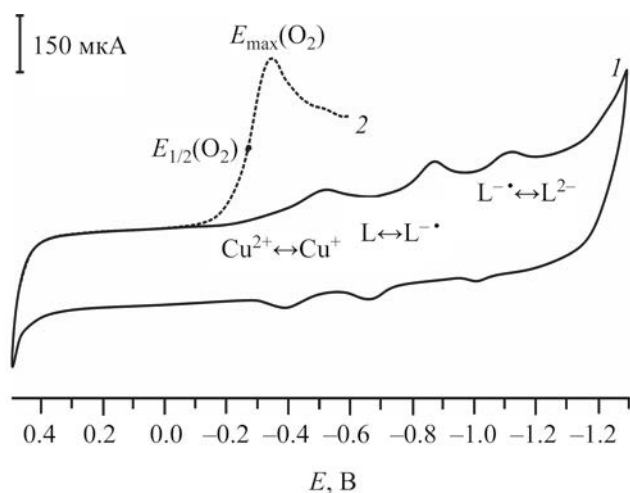


Рис. 4. Кривые $I-E$ для электрода с комплексом **5** в атмосфере аргона (1) и при насыщении электролита кислородом (2).

вые $I-E$ регистрировали в области потенциалов $0.5 \div -1.5$ В при скорости сканирования 20 мВ/с.

На рис. 4 в качестве примера представлены циклические вольтамперные кривые, полученные для электрода, модифицированного комплексом меди **5**, полученные в результате измерений в атмосфере аргона (1) и после насыщения электролита кислородом (2). На кривой 1 присутствуют несколько катодных и анодных максимумов, отвечающих процессам окисления-восстановления как иона металла (M), так и макроциклического лиганда (L). На кривой 2 появляется новый интен-

сивный максимум в области потенциалов $0.1 \div -0.35$ В, характеризующий процесс восстановления кислорода. Отнесение наблюдаемых на кривых $I-E$ катодных и анодных максимумов к определенным электрохимическим процессам проведено на основании данных, приведенных в литературе для комплексов, близких по химическому строению [27–29].

Циклические кривые $I-E$, полученные для порфирина **1** и комплексов **3–5**, имеют такой же характер и отличаются положением и количеством максимумов на кривых. Потенциалы окисления-восстановления ($E_{\text{Red/Ox}}$) рассчитаны как полусуммы анодных и катодных максимумов. Результаты измерений сведены в табл. 1. Для сравнения, в таблице представлены также данные, полученные для β -октаалкиламценных 5-пиридилпорфирина (H_2PyP) и его комплекса с кобальтом (CoPyP) [30]. Сравнивая полученные данные с результатами исследований алкиламценных 5-пиридилпорфиринов [30, 31] можно отметить следующее. Во-первых, бензоаннелирование пиррольных фрагментов мезо-пиридилпорфирина приводит к смещению потенциала восстановления/окисления первого процесса на 0.14 В в область положительных значений (-0.73 В \rightarrow -0.59 В), что указывает на повышение сродства к электрону для этого типа модификации органического лиганда. Во-вторых, бензоаннелирование исключило протекание процесса электровосстановления с участием пиридильного фрагмента, который наблюдался для алкиламценного 5-пиридилпор-

Таблица 1. Редокс-потенциалы для электродов, модифицированных соединениями **1**, **3–6**

Соединение	В атмосфере аргона				При введении кислорода	
	$E_{\text{Red/Ox}}$, В $\text{M}^{3+} \leftrightarrow \text{M}^{2+}$	$E_{\text{Red/Ox}}$, В $\text{M}^{2+} \leftrightarrow \text{M}^{+}$	$E_{\text{Red/Ox}}$, В $\text{L} \leftrightarrow \text{L}^{\bullet}$	$E_{\text{Red/Ox}}$, В $\text{L}^{\bullet} \leftrightarrow \text{L}^{2-}$	$E_{\text{max}}(\text{O}_2)$, В	$E_{1/2}(\text{O}_2)$, В
1 (2H)	–	–	–0.59	–1.03	–0.40	–0.32
3 (Zn)	–	–	Слабый сигнал	–1.10	–0.38	–0.31
4 (Co)	0.24	–0.50 \div –0.60	–	–0.86	–0.35	–0.27
5 (Cu)	–	–0.46	–0.75	–1.07	–0.35	–0.27
6 (Fe)	–0.28	–	–0.62	–0.97	–0.36	–0.29
H_2PyP [30]	–	–	–0.73 \div –0.94 \div	–1.32	–0.28	–0.22
CoPyP [30]	0.26	–	–0.66	–1.02	–0.14	–0.10
Без катализатора	–	–	–	–	–0.40	–0.35

фирина при $E_{\text{Red/Ox}} -0.94$ В. Для исследованного тетрабензопорфирина второе восстановление/окисление также проявляется в смещении потенциала в область положительных значений на 0.24 В (-1.32 В $\rightarrow -1.08$ В). В-третьих, комплексообразование при бензоаннелировании слабо влияет на процесс электровосстановления лиганда по первой и второй стадии. Следует отметить, что значения окислительно-восстановительных потенциалов для ионов-комплексообразователей исследованных соединений находятся в хорошем соответствии со значениями, полученными для ближайших структурных аналогов. В-четвертых, все исследованные тетрабензопорфирины обладают каталитической активностью в реакции электровосстановления молекулярного кислорода, причем наибольшую активность проявили комплексы с кобальтом и медью. С другой стороны, по сравнению с комплексами алкилзамещенного 5-пиридилпорфирина, каталитическая активность исследованных соединений несколько меньше, что связано, на наш взгляд, с меньшим процентным содержанием металлов в тетрабензопорфинах.

Таким образом, в результате работы синтезированы первые представители *мезо*-пиридилзамещенных тетрабензопорфиринов – 5-(2-пиридил)-тетрабензопорфирин и его комплексы с цинком, кобальтом, медью и железом. Исследованы их спектральные свойства, наблюдается гипсохромный сдвиг первых полос поглощения в ряду комплексов $\text{Zn} \rightarrow \text{Co} \rightarrow \text{Cu} \rightarrow \text{Fe}$, что коррелирует с величиной энергетического зазора между граничными орбиталями комплексов. На основании электрохимических исследований установлено, что синтезированные *мезо*-пиридилтетрабензопорфирины имеют большее сродство к электрону, чем *мезо*-пиридилпорфирины. Наибольшую каталитическую активность в реакции электровосстановления кислорода в щелочном растворе проявляют комплексы кобальта и меди.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Элементный анализ выполнен на приборе FlashEA 1112 CHNS-O Analyzer (Thermo Fisher Scientific, США). Масс-спектры (LDI-TOF, без матрицы) зарегистрированы на приборе Shimadzu Biotech AXIMA Confidence (Shimadzu Corporation, Япония). ИК спектры сняты на спектрофотометре

Avatar 360 FT-IR (Thermo Fisher Scientific, США) в области $400\text{--}4000$ cm^{-1} в тонких пленках на стекле KRS-5. Спектры ЯМР ^1H (500.13 МГц) и ^{13}C (125 МГц) записаны на приборе Bruker Avance-500 (Bruker Daltonics GmbH, Германия) в CDCl_3 и $\text{DMCO-}d_6$. Электронные спектры поглощения измерены на спектрофотометре Helios Zeta (Thermo Fisher Scientific, США) в кварцевых прямоугольных кюветах с толщиной поглощающего слоя 10 мм при 25°C . Для спектральных измерений использовали хлороформ квалификации ХЧ (Экос-1, Россия).

3-(Пиридин-2-илметил)изоиндолин-1-он (2). Смесь 5.0 г (0.04 моль) фталимида, 5.0 г (0.06 моль) оксида цинка и 25.0 мл (0.25 моль) 2-пиколина кипятили в течение 12 ч, затем отфильтровывали от оксида цинка, осадок промывали 50 мл ацетона, фильтраты объединяли и разбавляли 200 мл воды. Выпавший осадок отфильтровывали, сушили и хроматографировали на колонке, заполненной силикагелем 60 (Merck) с подсветкой УФ лампой, элюируя смесью хлороформ–этанол (10:1, по объему). Собирали основную зону с синей флуоресценцией. Выход 5.7 г (75%), светло-желтый порошок, растворимый в полярных растворителях. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3303 (N–H), 3057 (C–H), 1712 (C=O), 1236 (C=N). Спектр ЯМР ^1H ($\text{DMCO-}d_6$), δ , м. д.: 11.09 с (1H), 8.71–8.70 д (1H, $^3J_{\text{HH}}$ 7.3 Гц), 8.51–8.49 д (1H, $^3J_{\text{HH}}$ 8.0 Гц), 8.31 т (1H, $^3J_{\text{HH}}$ 5.8 Гц), 7.76 т (1H, $^3J_{\text{HH}}$ 8.0 Гц), 7.58–7.52 м (4H), 6.83 с (1H). Спектр ЯМР ^{13}C ($\text{DMCO-}d_6$), δ_{C} , м. д.: 168.11, 155.24, 149.79, 130.53, 138.33, 137.12, 130.06, 125.58, 122.74, 102.35, 78.23. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 261.37 (25) [$M + \text{K}$] $^+$, 245.41 (80) [$M + \text{Na}$] $^+$, 223.40 (100) [$M + \text{H}$] $^+$. Найдено, %: C 75.77; H 4.63; N 12.55. $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}$. Вычислено, %: C 75.66; H 4.54; N 12.60. M 222.08.

5-(2-Пиридил)тетрабензопорфиринат цинка (3). Смесь 1.1 г (5 ммоль) соединения **2**, 7.4 г (50 ммоль) фталимида, 11.0 г (50 ммоль) дигидрата ацетата цинка и 6.8 г (50 ммоль) тригидрата ацетата натрия выдерживали 45 мин при 320°C , затем реакционную массу охлаждали, измельчали и вносили в 300 мл 2%-ного раствора гидроксида натрия. Полученную смесь кипятили 20 мин, отфильтровывали, промывали 200 мл воды и сушили. Остаток экстрагировали хлороформом в аппарате Сокслета до слабоокрашенного экстракта. Из

экстракта отгоняли растворитель, остаток хроматографировали на колонке, заполненной нейтральным оксидом алюминия 90 (Macherey-Nagel), элюируя хлороформом. Собирали основную (вторую) зеленую зону, растворитель удаляли, остаток сушили при 100°C в течение 24 ч. Выход 0.60 г (19%), темно-зеленый порошок, растворимый в хлороформе, ТГФ, ДМФА, ДМСО. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3052 (C–H), 1577 (C=C), 1446 (C–N), 1331, 1236 (C=N), 758. ЭСП (CHCl_3), λ_{max} , нм (lg ϵ): 630 (5.01), 578 (4.12), 456 (4.44), 426 (5.42), 402 (4.51). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 698.16 (60) $[M + 2\text{Na}]^+$, 674.13 (100) $[M + \text{Na}]^+$, 649.13 (15) $[M]^+$. Найдено, %: C 76.12; H 3.65; N 10.26. $\text{C}_{41}\text{H}_{23}\text{N}_5\text{Zn}$. Вычислено, %: C 75.64; H 3.56; N 10.76. M 649.12.

5-(2-Пиридил)тетрабензопорфирин (1). 0.5 г комплекса **3** растворяли в 30 мл хлороформа, добавляли 20 мл концентрированной соляной кислоты и интенсивно перемешивали 10 ч. Реакционную массу разбавляли 200 мл воды, органический слой отделяли, промывали 100 мл воды и 50 мл 10%-ного раствора аммиака, растворитель отгоняли. Остаток хроматографировали на колонке, заполненной нейтральным оксидом алюминия 90 (Macherey-Nagel), элюируя хлороформом. Собирали основную зеленую зону, растворитель удаляли, остаток сушили при 100°C в течение 24 ч. Выход 0.4 г (89%), темно-зеленый порошок, растворимый в хлороформе, ТГФ, ДМФА, ДМСО. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3256 (N–H), 3060 (C–H), 1600 (C=C), 1464 (C–N), 1307, 1250 (C=N), 755. ЭСП (CHCl_3), λ_{max} , нм (lg ϵ): 664 (4.08), 604 (4.20), 597 (4.22), 563 (3.62), 426 (5.01), 413 (4.97), 385 (4.04). Спектр ЯМР ^1H ($\text{CDCl}_3+3\% \text{CF}_3\text{COOH}$), δ , м. д.: 9.63 с (1H), 9.57 с (2H), 8.55–8.49 м (4H), 8.07–8.05 м (2H), 7.93–7.90 м (2H), 7.87–7.83 м (5H), 7.75–7.70 м (7H), –0.87 уш. с (4H). Спектр ЯМР ^{13}C ($\text{CDCl}_3+3\% \text{CF}_3\text{COOH}$), δ_{C} , м. д.: 162.12, 152.11, 150.45, 148.20, 138.22, 138.60, 134.23, 132.78, 132.55, 130.45, 130.12, 130.43, 129.68, 125.45, 123.23, 116.45, 95.24, 86.53. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 636.02 (30) $[M + 2\text{Na}]^+$, 611.98 (100) $[M + \text{Na}]^+$, 587.94 (25) $[M + \text{H}]^+$. Найдено, %: C 83.31; H 4.32; N 11.77. $\text{C}_{41}\text{H}_{25}\text{N}_5$. Вычислено, %: C 83.80; H 4.29; N 11.92. M 587.21.

Комплексы Co(III), Cu(II) и Fe(III) с 5-(2-пиридил)тетрабензопорфирином 4–6. Смесь 0.10 г (0.2 ммоль) порфирина **1**, 1.0 ммоль хлорида ме-

талла ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ или $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) и 30 мл ДМФА перемешивали при 150°C в течение 40 мин, затем охлаждали, разбавляли 200 мл воды. Осадок отфильтровывали, промывали 100 мл воды и сушили. Остаток растворяли в хлороформе и хроматографировали на колонке, заполненной нейтральным оксидом алюминия 90 (Macherey-Nagel), элюируя хлороформом. Собирали основные зеленые зоны, растворитель удаляли, остатки сушили при 100°C в течение 24 ч. Полученные металлокомплексы представляют собой темно-зеленые порошки, хорошо растворимые в хлороформе, ТГФ, ДМФА, ДМСО, нерастворимые в воде, разбавленных кислотах и щелочах.

5-(2-Пиридил)тетрабензопорфиринат хлоркобальта (4). Выход 0.10 г (85%). ИК спектр, ν , см^{-1} : 3058 (C–H), 1600 (C=C), 1440 (C–N), 1335, 1231 (C=N), 759. ЭСП (CHCl_3), λ_{max} , нм (lg ϵ): 627 (4.60), 437 (4.92). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 680.30 (14) $[M + \text{H}]^+$, 669.33 (100) $[M - \text{Cl} + \text{Na}]^+$, 645.30 (70) $[M - \text{Cl} + \text{H}]^+$. M 679.10.

5-(2-Пиридил)тетрабензопорфиринат меди (5). Выход 0.08 г (73%). ИК спектр, ν , см^{-1} : 3055 (C–H), 1580 (C=C), 1438 (C–N), 1341, 1215 (C=N), 758. ЭСП (CHCl_3), λ_{max} , нм (lg ϵ): 621 (4.44), 416 (4.88). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 673.02 (100) $[M + \text{Na}]^+$, 648.98 (20) $[M]^+$. M 649.20.

5-(2-Пиридил)тетрабензопорфиринат хлоржелеза (6). Выход 0.07 г (61%). ИК спектр, ν , см^{-1} : 3059 (C–H), 1597 (C=C), 1438 (C–N), 1302, 1232 (C=N), 760. ЭСП (CHCl_3), λ_{max} , нм (lg ϵ): 615 (4.41), 412 (4.82). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 677.30 (15) $[M + \text{H}]^+$, 664.29 (100) $[M - \text{Cl} + \text{Na}]^+$, 642.27 (45) $[M - \text{Cl} + \text{H}]^+$. M 676.10.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Галанин Николай Евгеньевич, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6117-167X>

ФИНАНСОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена в рамках государственного задания на выполнение научно-исследовательской работы (тема № FZZW-2020-0010) с использованием оборудования Центра коллективного пользования Ивановского государственного химико-технологического университета при поддержке

Министерства образования и науки России (соглашение № 075-15-2021-671).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Takahashi K., Shan B., Xu X., Yang S., Koganezawa T., Kuzuhara D., Aratani N., Suzuki M., Miao Q., Yamada H. // ACS Appl. Mat. Interfaces. 2017. Vol. 9. N 9. P. 8211. doi 10.1021/acsami.6b13988
2. Paolesse R., Nardis S., Monti D., Stefanelli M., Di Natale C. // Chem. Rev. 2017. Vol. 117. N 4. P. 2517. doi 10.1021/acs.chemrev.6b00361
3. Balushev S., Yakutkin V., Miteva T., Wegner G., Roberts T., Nelles G., Yasuda A., Chernov S., Aleshchenkov S., Cheprakov A. // New J. Phys. 2008. Vol. 10. N 1. P. 013007. doi 10.1088/1367-2630/10/1/013007
4. Wang X.D., Wolfbeis O.S. // Chem. Soc. Rev. 2014. Vol. 43. N 10. P. 3666. doi 10.1039/C4CS00039K
5. Галанин Н.Е., Колесников Н.А., Кудрик Е.В., Шапошников Г.П. // ЖОрХ. 2004. Т. 40. № 2. С. 297; Galanin N.E., Kolesnikov N.A., Kudrik E.V., Shaposhnikov G.P. // Russ. J. Org. Chem. 2004. Vol. 40. N 2. P. 269. doi 10.1023/b:rujo.0000034952.23380.cd
6. Галанин Н.Е., Кудрик Е.В., Лебедев М.Е., Александринский В.В., Шапошников Г.П. // ЖОрХ. 2005. Т. 41. № 2. С. 306; Galanin N.E., Kudrik E.V., Lebedev M.E., Aleksandriiskii V.V., Shaposhnikov G.P. // Russ. J. Org. Chem. 2005. Vol. 41. N 2. С. 298. doi 10.1007/s11178-005-0161-7
7. Коптяев А.И., Базанов М.И., Галанин Н.Е. // ЖОрХ. 2020. Т. 56. № 5. С. 735; Коптяев А.И., Базанов М.И., Галанин Н.Е. // Russ. J. Org. Chem. 2020. Vol. 56. N 5. С. 788. doi 10.1134/S1070428020050103
8. Koehorst R.B.M., Kleibeuker J.F., Schaafsma T.J., de Bie D.A., Geurtsen B., Henrie R.N., van der Plas H.C. // J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2. 1981. N 7. P. 1005. doi 10.1039/P29810001005
9. Edwards L., Gouterman M., Rose C.B. // J. Am. Chem. Soc. 1976. Vol. 98. N 24. P. 7638. doi 10.1021/ja00440a031
10. Senge M.O., Bischoff I. // Tetrahedron Lett. 2004. Vol. 45. N 8. P. 1647. doi 10.1016/j.tetlet.2003.12.121
11. Filatov M.A., Lebedev A.Y., Vinogradov S.A., Cheprakov A.V. // J. Org. Chem. 2008. Vol. 73. N 11. P. 4175. doi 10.1021/jo800509k
12. Lebedev A.Y., Filatov M.A., Cheprakov A.V., Vinogradov S.A. // J. Phys. Chem. (A). 2008. Vol. 112. N 33. P. 7723. doi 10.1021/jp8043626
13. Чижова Н.В., Мальцева О.В., Завьялов А.В., Мамардашвили Н.Ж. // ЖНХ. 2017. Т. 62. № 5. С. 689; Chizhova N.V., Mal'tseva O.V., Zav'yalov A.V., Mamardashvili N.Zh. // Russ. J. Inorg. Chem. Vol. 62. N 5. P. 683. doi 10.1134/S0036023617050072
14. Мамардашвили Г.М., Чижова Н.В., Кайгородова Е.Ю., Мамардашвили Н.Ж. // ЖНХ. 2017. Т. 62. № 3. С. 296; Mamardashvili G.M., Chizhova N.V., Kaigorodova E.Y., Mamardashvili N.Zh. // Russ. J. Inorg. Chem. Vol. 62. N 3. P. 301. doi 10.1134/S0036023617030123
15. Cromer S., Hambright P., Grodkowski J., Neta P. // J. Porph. Phthal. 1997. Vol. 1. N 1. P. 45. doi 10.1002/(SICI)1099-1409(199701)1:1<45::AID-JPP3>3.0.CO;2-D
16. Kobayashi N., Koshiyama M., Osa T. // Inorg. Chem. 1985. Vol. 24. N 16. P. 2502. doi 10.1021/ic00210a009
17. Kohn W., Sham L.J. // Phys. Rev. 1965. Vol. 140. N 4A. P. A1133. doi 10.1103/PhysRev.140.A1133
18. Granovsky A.A. Firefly, V. 8.2.0 <http://classic.chem.msu.su/gran/games/index.html>
19. Andrienko G.A. Chemcraft, V.1.8. <http://www.chemcraftprog.com>
20. Adamo C., Vincenzo B. // J. Chem. Phys. 1999. Vol. 110. N 13. P. 6158. doi 10.1063/1.478522
21. Rappoport D., Furche F. // J. Chem. Phys. 2010. Vol. 133. N 13. P. 134105. doi 10.1063/1.3484283
22. Eroshin A.V., Otyotov A.A., Kuzmin I.A., Stuzhin P.A., Zhabanov Y.A. // Int. J. Mol. Sci. 2022. Vol. 23. N 2. P. 939. doi 10.3390/ijms23020939
23. Berezina N.M., Klueva M.E., Bazanov M.I. // Macroheterocycles. 2017. Vol. 10. N 3. P. 308. doi 10.6060/mhc170507b
24. Petrova D.V., Semeikin A.S., Berezina N.M., Berezin M.B., Bazanov M.I. // Macroheterocycles. 2019. Vol. 12. N 2. P. 119. doi 10.6060/mhc190553s
25. Do Ngoc Minh, Berezina N.M., Bazanov M.I., Semeikin A.S., Glazunov A.V. // Macroheterocycles. 2015. Vol. 8. N 1. P. 56. doi 10.6060/mhc140714b
26. Филимонов Д.А., Алексеева С.В., Базанов М.И., Койфман О.И., Кокорин М.С. // Макрогетероциклы. 2018. Т. 11. № 1. С. 52. doi 10.6060/mhc151204b
27. Березина Н.М., Базанов М.И., Максимова А.А., Семейкин А.С. // ЖФХ. 2017. Т. 91. № 12. С. 2084; Berezina N.M., Bazanov M.I., Maksimova A.A., Semeikin A.S. // Russ. J. Phys. Chem. (A). 2017. Vol. 91. N 12. P. 2377. doi 10.1134/S0036024417120032
28. Ke X., Kumar R., Sankar M., Kadish K.M. // Inorg. Chem. 2018. Vol. 57. N 3. P. 1490. doi 10.1021/acs.inorgchem.7b02856
29. Laba K., Lapkowski M., Officer D.L., Wagner P., Data P. // Electrochim. Acta. 2020. Vol. 330. P. 135140. doi 10.1016/j.electacta.2019.135140
30. Do Ngoc Minh, Berezina N.M., Bazanov M.I., Semeikin A.S., Glazunov A.V. // Macroheterocycles. 2014. Vol. 7. N 1. P. 73. doi 10.6060/mhc131159b
31. Березина Н.М., Базанов М.И., До Нгок Минь, Семейкин А.С. // Изв. вузов. Сер. хим. и хим. технол. 2012. Т. 55. № 11. С. 45.

5-(2-Pyridyl)tetrabenzoporphyrin and Its Complexes with Zinc, Cobalt, Copper and Iron. Synthesis, Spectral, Electrochemical and Electrocatalytic Properties

E. I. Mayorova^{a,*}, T. A. Rumyantseva^a, M. I. Bazanov^a, and N. E. Galanin^a

^a *Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Ivanovo, 153000 Russia*

**e-mail: lena.majorova.99@mail.ru*

Received March 31, 2023; revised June 5, 2023; accepted June 6, 2023

The interaction of phthalimide with 2-picoline in the presence of zinc oxide synthesized 3-(pyridin-2-ylmethylene)isoindolin-1-one. Heating its mixture with an excess of phthalimide and zinc acetate leads to the formation of zinc 5-(2-pyridyl)tetrabenzoporphyrinate, which, upon treatment with acid, is converted to 5-(2-pyridyl)tetrabenzoporphyrin. The latter, when interacting with cobalt(II), copper(II), and iron(III) chlorides in DMF, forms the corresponding metal complexes. The composition and structure of the obtained compounds were confirmed by mass spectrometry, vibrational, ¹H NMR, and electron spectroscopy. The results of quantum-chemical calculations of complexes by the DFT method are presented. A correlation is established between the energy gap between the frontier orbitals and the positions of the first bands in the electronic absorption spectra. All the synthesized tetrabenzoporphyrins exhibit catalytic activity in the electroreduction of oxygen, the highest activity being exhibited by cobalt and copper complexes.

Keywords: 2-picoline, *meso*-pyridyltetrabenzoporphyrin, metallocomplex, spectral properties, quantum chemical calculations, electrochemistry, electrocatalysis

СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА 2(3),9(10),16(17),23(24)-ТЕТРАКИС-(4-ТРИТИЛФЕНОКСИ)- ФТАЛОЦИАНИНАТОВ ОЛОВА(IV), ЦИРКОНИЯ(IV) И ГАФНИЯ(IV)

© 2023 г. Т. А. Румянцева¹, М. И. Базанов¹, Н. Е. Галанин^{1,*}

¹ Ивановский государственный химико-технологический университет, пр. Шереметевский 7, Иваново, 153000 Россия
*e-mail: galanin_ne@isuct.ru

Поступило в редакцию 24 апреля 2023 г.

После доработки 19 июня 2023 г.

Принято к печати 21 июня 2023 г.

Взаимодействием 4-триметилфеноксифталоцианида с SnCl_2 , ZrCl_4 и HfCl_4 в присутствии мочевины при катализе молибдатом аммония синтезированы тетракис-(4-триметилфенокси)фталоцианидаты олова(IV), циркония(IV) и гафния(IV). Строение комплексов охарактеризованы спектральными методами анализа, включающими масс-спектрометрию, ЯМР ^1H , колебательную и электронную спектроскопию. Полученные комплексы образуют димерные ассоциаты *J*-типа в хлороформе при концентрациях до $\sim 1.5 \times 10^{-6}$ моль/л и ниже, не ассоциированы в смеси толуола и пиридина до концентраций $\sim 3 \times 10^{-5}$ моль/л и выше, обладают каталитической активностью в реакции электровосстановления молекулярного кислорода. Наибольшую активность проявили комплексы циркония и гафния. Комплексы олова и циркония термически устойчивы в инертной атмосфере до температуры 200°C.

Ключевые слова: 4-триметилфеноксифталоцианид, тетракис-(4-триметилфенокси)фталоцианидаты, олово, цирконий, гафний, электрокатализ, термическая устойчивость

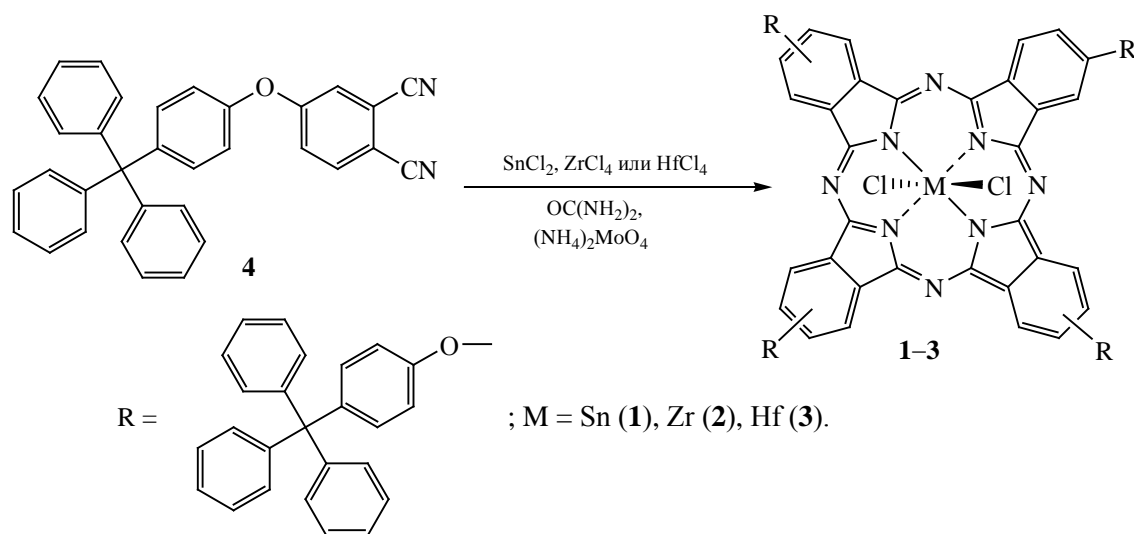
DOI: 10.31857/S0044460X2307017X, **EDN:** H1DOOQ

Фталоцианины являются одними из важнейших представителей большого класса тетрапиррольных макрогетероциклов. Замещенные фталоцианины используются в качестве катализаторов и фотокатализаторов [1, 2], жидкокристаллических материалов [3], в сенсорике [4], оптике [5], в технологиях преобразования солнечной энергии [6], в качестве красителей [7].

Важную группу органорастворимых фталоцианинов составляют соединения, содержащие триметильные заместители. Наличие объемных триметильных групп во фталоцианине и его комплексах с медью, кобальтом, цинком определяет перспективы применения этих соединений в тонкопленочной электронике [8] и обуславливает проявление ими жидкокристаллических свойств [9, 10]. В

настоящее время неизвестны комплексы триметильных фталоцианинов с четырехвалентными металлами, хотя люминесцентные свойства, проявляемые другими фталоцианидами циркония(IV) и гафния(IV) с различными лигандами, определяют их перспективность для применения, например, в фотодинамической терапии [11–13], а комплексы олова(IV) могут применяться для изготовления полевых транзисторов [14, 15]. Порфириновые и фталоцианиновые комплексы четырехвалентных металлов проявляют электрокаталитические и каталитические свойства в различных реакциях [16, 17]. Вышеизложенное свидетельствует об актуальности дальнейших исследований фталоцианинов четырехвалентных металлов. В этой связи, в настоящей работе осуществлен синтез

Схема 1.



2(3),9(10),16(17),23(24)-тетракис-(4-тримилфеноксифталоцианинатов олова(IV) **1**, циркония(IV) **2** и гафния(IV) **3** и изучены их электронно-оптические, термические, электрохимические и электрокаталитические свойства.

Исходным соединением для синтеза металлокомплексов является 4-тримилфеноксифталонитрил **4**. Его синтез и характеристики подробно описаны в работе [18]. Нагревание нитрила **4** и SnCl_2 , ZrCl_4 или HfCl_4 в расплаве мочевины в присутствии молибдата аммония при 220°C приводит к образованию комплексов **1–3** в соответствии со схемой 1.

Для синтеза комплекса **1** в качестве источника металла мы использовали SnCl_2 в мольном соотношении 1:1:4 к нитрилу **4**, поскольку, как было показано ранее [19, 20], при синтезе фталоцианинатов олова при отсутствии значительного избытка SnCl_2 образуются фталоцианинаты Sn(IV). Молибдат аммония катализирует процесс разложения мочевины с выделением аммиака. Последний, реагируя с фталонитрилом, способствует переводу его в дииминоозоиндолин, обладающий высокой реакционной способностью и образующий фталоцианины с большими выходами. Соединения **1–3** выделяли из реакционных масс и очищали колонным хроматографированием. Их выходы находятся в пределах 40–50%. Все они являются ве-

ществами зеленого цвета, хорошо растворимыми в неполярных органических растворителях. Комплексы охарактеризованы элементным анализом, данными масс-спектрометрии, колебательной, ЯМР ^1H и электронной спектроскопии.

В масс-спектре соединения **1** присутствует сигнал иона $[\text{M} + \text{H}]^+$ при 2039.09 Да с относительной интенсивностью 32%, а наиболее интенсивным является сигнал, соответствующий иону $[\text{M} - \text{Ph}]^+$ при 1963.72 Да. В масс-спектре комплекса **2** обнаружен интенсивный единичный сигнал при 1962.18 Да, характеризующий ион $[\text{M} - \text{Ph} + \text{Na}]^+$. Что касается масс-спектра фталоцианината **3**, то в нем основным является сигнал при 2158.42 Да, который может соответствовать иону $[\text{M} + \text{Na} + 2\text{H}_2\text{O}]^+$. Спектры ЯМР ^1H комплексов **1–3**, измеренные в CDCl_3 , схожи по характеру. В каждом из них в областях 7.45–7.40, 7.37–4.34 и 7.33–7.22 м. д. присутствуют три мультиплета с интегральными интенсивностями 3:4:15, которые относятся к резонансу протонов бензольных колец макроцикла, феноксильных заместителей и тримильных групп соответственно. В целом, спектры ЯМР ^1H комплексов **1–3**, измеренные при концентрации 10^{-4} моль/л, имеют относительно слабое разрешение, что может быть связано с их агрегацией в растворе хлороформа. Уменьшение концентрации растворов до 5×10^{-5} моль/л не привело к заметному изменению характеров спектров ЯМР.

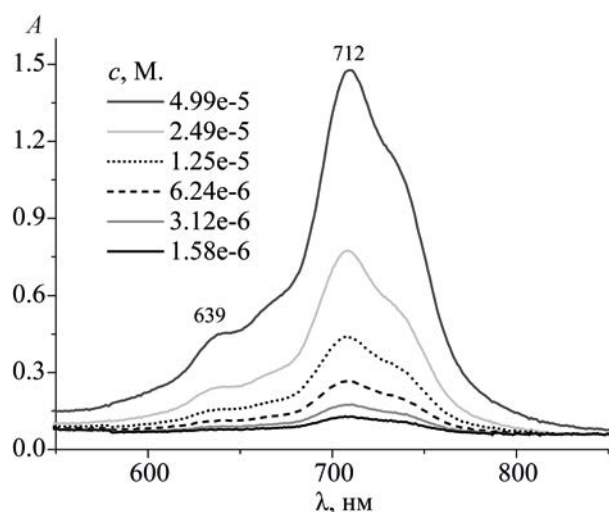


Рис. 1. Электронные спектры поглощения комплекса **1** в CHCl_3 при различных концентрациях.

Таким образом, можно предположить, что соединения **1–3** склонны к агрегации в растворах. Это предположение нашло экспериментальное подтверждение. В качестве примера на рис. 1 представлены спектры поглощения комплекса **1** в растворе хлороформа при различных концентрациях.

Полоса Q в спектрах поглощения соединения **1** имеет максимум при 712 нм, а на ее длинноволновом спаде наблюдается инфлексия в области 738 нм, при этом характер спектров не меняется при уменьшении концентрации комплекса. Это свидетельствует об образовании ассоциатов в растворе, причем ассоциация осуществляется по J-типу [21]. Спектры поглощения в хлороформе комплексов **2** и **3** имеют такой же характер и отличаются только положениями максимумов полос Q, которые находятся, соответственно, при 706 и 709 нм. Это может свидетельствовать о существовании в растворах устойчивых димеризованных форм фталоцианинов, образующихся за счет водородных связей между атомами хлора и атомами водорода заместителей. Линейная зависимость оптической плотности растворов от концентрации комплекса подтверждает отсутствие ассоциатов высших порядков [22, 23], образованию которых препятствуют стерические факторы.

Известно, что процессы агрегации фталоцианинов в растворах можно подавить при использо-

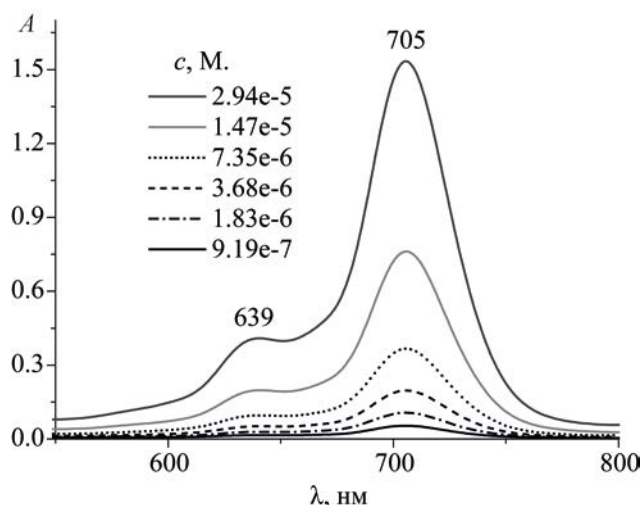


Рис. 2. Электронные спектры поглощения комплекса **1** в смеси толуол–пиридин (1:1) при различных концентрациях.

вании полярных координирующих растворителей [24]. Мы измерили спектры поглощения комплексов **1–3** в смеси толуола и пиридина (1:1). На рис. 2 представлены спектры поглощения комплекса **1** при различных концентрациях.

Как следует из полученных данных, в присутствии пиридина характер спектра поглощения изменяется. На длинноволновом спаде полосы Q исчезает инфлексия, а максимум полосы сдвигается гипсохромно на 7 нм. Это свидетельствует о переходе комплекса **1** в мономерную форму, а линейная зависимость оптической плотности его растворов от концентраций – об отсутствии агрегации. Такой же характер имеют и спектры поглощения комплексов **2** и **3**, измеренные в той же смеси растворителей, максимумы полос Q в них находятся при 701 и 703 нм. Зависимости оптических плотностей их растворов от концентраций также линейны. Это позволяет предположить, что в присутствии полярного координирующего растворителя комплексы **1–3** не ассоциированы в растворах до концентраций $(3.0–3.5) \times 10^{-5}$ моль/л.

Известно, что металлокомплексы порфиринов могут обладать каталитической активностью в процессах электровосстановления кислорода [25–27]. В настоящей работе мы исследовали электрохимические и электрокаталитические свойства соединений **1–3** методом циклической вольтам-

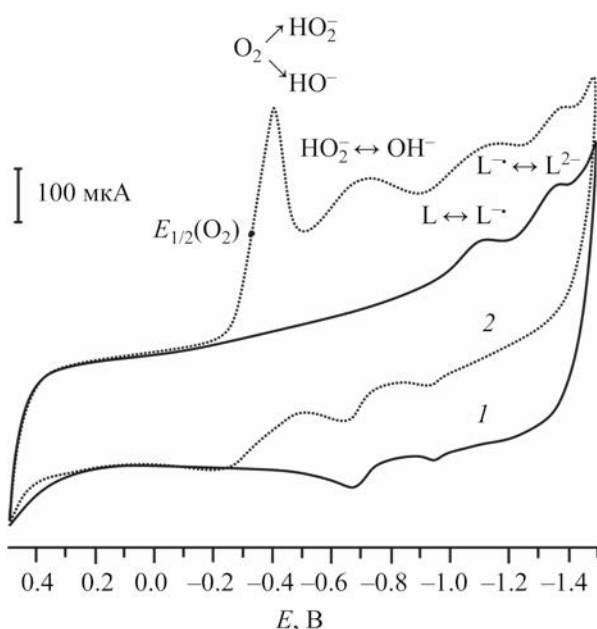


Рис. 3. *I*-*E*-Кривые для электрода с комплексом **3** в атмосфере аргона (1) и молекулярного кислорода (2).

перометрии. Измерения проводили в стеклянной трехэлектродной термостатированной электрохимической ячейке, устройство которой подробно описано в [28]. В качестве рабочего электрода использован графитовый стержень, боковая и верхняя часть которого изолированы фторопластом. На торцевую часть электрода наносили слой активной массы, включающей углеродный носитель (УТЭ – углерод технический элементный), фторопласт марки ФП-4Д и исследуемое вещество в ве-

совом соотношении 7:2:1. Поляризующим служил платиновый электрод, электродом сравнения – насыщенный хлоридсеребряный электрод. В тексте, на графике и в таблице значения потенциалов приведены относительно этого электрода. Исследования проводили в атмосфере аргона в 0.1 М. водном растворе KOH, а также после насыщения электролита кислородом. *I*-*E* кривые регистрировали в области потенциалов 0.5÷-1.5 В при скорости сканирования 20 мВ/с.

На рис. 3 в качестве примера представлены циклические вольтамперные кривые для электрода, модифицированного комплексом гафния **3**, полученные в результате измерений в атмосфере аргона (1) и после насыщения электролита молекулярным кислородом (2). При продувке электролита аргоном на *I*-*E*-кривой присутствуют два катодных и анодных максимума, отвечающих процессам последовательного восстановления (окисления) макроциклического лиганда (L) с образованием моноанионной (радикальной) и дианионной форм соединений. При введение газообразного кислорода отмеченные эти два процесса сохраняются и дополнительно появляются два новых катодных максимума в областях потенциалов -0.2÷-0.5 и -0.6÷-0.8 В, характеризующих две параллельно-последовательные стадии процесса электровосстановления кислорода и пероксида водорода, описанные ранее [28].

Циклические *I*-*E* – кривые, полученные для комплексов **1** и **2**, имеют схожий характер и от-

Таблица 1. Редокс-потенциалы для электродов, модифицированных соединениями **1–3**

Соединение	$E_{\text{Red/Ox}}, \text{В}$ $L \leftrightarrow L^{\cdot-}$	$E_{\text{Red/Ox}}, \text{В}$ $L^{\cdot-} \leftrightarrow L^{2-}$	$E_{\text{max}}(\text{O}_2), \text{В}$	$E_{1/2}(\text{O}_2), \text{В}$
В атмосфере аргона				
1	-0.93	-1.18	–	–
2	-0.88	-1.15	–	–
3	-0.87	-1.14	–	–
В присутствии кислорода				
1	-0.93	-1.17	-0.42	-0.32
2	-0.90	-1.14	-0.39	-0.30
3	-0.87	-1.14	-0.40	-0.30
	Без катализатора		-0.40	-0.35

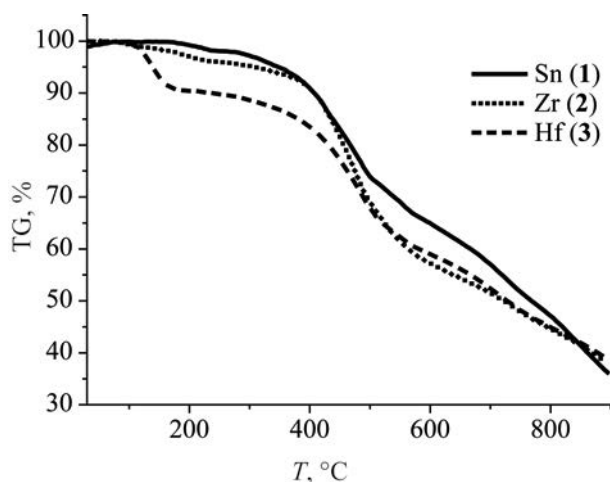


Рис. 4. Термограммы комплексов 1–3.

личаются лишь положением катодных и анодных максимумов. Редокс-потенциалы для органического лиганда были рассчитаны как полусуммы соответствующих анодных и катодных максимумов (табл. 1). Погрешность в определении значений потенциалов составляет ± 0.01 В.

Анализ полученных данных позволяет заключить, что комплексы 1–3 в отрицательной области потенциалов способны принимать/отдавать до двух электронов, что характерно и для других фталоцианинов, имеющих электронодонорные заместители [29, 30]. Положения анодных и катодных максимумов находятся в тех же областях, что и в случае других металлокомплексов феноксизамещенных фталоцианинов [31, 32], т. е. влияние четырехвалентных металлов на электрохимические характеристики комплексов незначительно. Следует также отметить, что переходы по току для органической части молекул имеют слабую интенсивность, что свидетельствует о затруднении протекания этих процессов при дополнительном введении тритилфеноксильных групп. Сравнение электрохимических характеристик комплексов 1–3 с измеренными для фталоцианинатов циркония и гафния, не содержащих заместителей в ядре фталоцианина [33], показывает, что введение электронодонорных заместителей приводит к смещению потенциалов первой стадии восстановления (окисления) в сторону положительных значений на 0.1–0.2 В, т. е. сохраняется способность к восстановлению макроциклического лиганда.

Все исследованные металлокомплексы обладают невысокой каталитической активностью в реакции электровосстановления кислорода, причем наибольший электрокаталитический эффект [по значению сдвига $E_{1/2}(\text{O}_2)$ в область положительных значений] проявили комплексы циркония 2 и гафния 3. Как и следовало ожидать, каталитическая активность исследованных соединений несколько ниже, чем у традиционно используемых в качестве катализаторов электровосстановления кислорода комплексов фталоцианинов с переходными металлами (Co, Cu, Fe, Mn) [34].

Термическая устойчивость соединений показывает границы применимости их в различных процессах, проходящих при повышенных температурах. Мы исследовали термическую устойчивость комплексов 1–3 в атмосфере гелия при нагреве образцов со скоростью 10 град/мин. Результаты термогравиметрического анализа представлены на рис. 4.

Из полученных данных следует, что комплексы олова 1 и циркония 2 устойчивы до температуры 200°C. Потери массы образцов при нагреве до этой температуры составляют соответственно 0.24 и 1.12%. В интервале температур 200–400°C потери массы достигают 8.27 и 6.11%, что может соответствовать отщеплению двух фенильных заместителей ($\Delta m_{\text{теор}} = 7.4\text{--}7.6\%$). Наконец, при температурах выше 400°C начинается глубокое разрушение органической части молекул. Для соединения гафния 3 деструкция начинается при более низкой температуре, и при нагреве до 200°C комплекс теряет около 10% массы, что приблизительно соответствует отщеплению одной тритильной группы ($\Delta m_{\text{теор}} = 11.2\%$). В интервале температур 200–400°C комплекс 3 теряет еще около 7% массы, т. е. общая потеря массы составляет 17%. Это может соответствовать отщеплению двух тритильных групп ($\Delta m_{\text{теор}} = 22\%$). В дальнейшем характер деструкции комплекса приближается к таковому для соединений 1 и 2.

Таким образом, синтезированы новые тетраakis-(4-тритилфенокси)фталоцианинаты олова(IV), циркония(IV) и гафния(IV). Установлено, что в хлороформе они образуют ассоциаты J-типа, а в присутствии пиридина не ассоциированы. Все синтезированные соединения являются катализа-

торами электровосстановления кислорода, наибольшую активность проявили фталоцианинаты циркония и гафния. Комплексы олова и циркония обладают высокой термической устойчивостью в инертной атмосфере.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Элементный анализ выполнен на приборе FlashEA 1112 CHNS-O Analyzer (Thermo Fisher Scientific, США). Масс-спектры (LDI-TOF, без матрицы) зарегистрированы на приборе Shimadzu Biotech AXIMA Confidence (Shimadzu Corporation, Япония). ИК спектры записаны на спектрофотометре Avatar 360 FT-IR (Thermo Fisher Scientific, США) в области 400–4000 см⁻¹ в тонких пленках на стекле KRS-5. Спектры ЯМР ¹H (500 МГц) записаны на приборе Bruker Avance-500 (Bruker Daltonics GmbH, Германия) в CDCl₃. Электронные спектры поглощения измерены на спектрофотометре Helios Zeta (Thermo Fisher Scientific, США) в кварцевых прямоугольных кюветах с толщиной поглощающего слоя 10 мм при 25°C. Для спектральных измерений использовали хлороформ, бензол и пиридин квалификации ХЧ (Экос-1, Россия).

4-Тритилфеноксифталонитрил 4 получен по методике, приведенной в работе [16].

Синтез 2(3),9(10),16(17),23(24)-тетракис-(4-триметилфенокси)фталоцианинатов дихлороолова 1, дихлороциркония 2 и дихлорогафния 3. Смесь 0.46 г (1.0 ммоль) нитрила **4**, 0.3 ммоль хлорида олова(II) дигидрата, или 0.5 ммоль безводного хлорида циркония(IV), или хлорида гафния(IV), 0.4 г (6.7 ммоль) мочевины нагревали до 220°C, добавляли 20 мг молибдата аммония и выдерживали 1 ч. Реакционную массу охлаждали, измельчали, растворяли в хлороформе, отфильтровывали и хроматографировали на колонке, заполненной силикагелем 60 (Merck), (элюент – смесь хлороформа и этанола, 50:1 по объему), собирая основную зеленую зону. Растворитель удаляли, вещества высушивали на воздухе в течение 6 ч при 120°C. Все комплексы являются порошками темно-зеленого цвета, растворимыми в CHCl₃, бензоле, ТГФ, пиридине, ДМСО, ДМФА.

Комплекс (1). Выход 0.26 г (52%). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м. д.: 7.47–7.42 м (12H), 7.39–7.47 м

(16H), 7.31–7.20 м (60H). ЭСП, λ_{max}, нм (lgε): 738, 712 (хлороформ); 705 (5.14) (толуол–пиридин, 1:1). Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн}, %): 2039.09 (32) [*M*]⁺, 1963.72 (100) [*M* – Ph]⁺. Найдено, %: С 78.12; Н 4.47; N 5.11. C₁₃₂H₈₈Cl₂N₈O₄Sn. Вычислено, %: С 77.72; Н 4.35; N 5.49. *M* 2038.53.

Комплекс (2). Выход 0.25 г (45%). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м. д.: 7.41–7.37 м (12H), 7.35–7.34 м (16H), 7.33–7.26 м (60H). ЭСП, λ_{max}, нм (lgε): 732, 706 (хлороформ); 701 (5.13) (толуол–пиридин, 1:1). Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн}, %): 1962.18 (100) [*M* – Ph + Na]⁺. Найдено, %: С 79.10; Н 4.50; N 5.23. C₁₃₂H₈₈Cl₂N₈O₄Zr. Вычислено, %: С 78.79; Н 4.41; N 5.57. *M* 2008.54.

Комплекс (3). Выход 0.20 г (39%). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м. д.: 7.42–7.37 м (12H), 7.35–7.32 м (16H), 7.31–7.20 м (60H). ЭСП, λ_{max}, нм (lgε): 736, 709 (хлороформ); 703 (5.06) (толуол–пиридин, 1:1). Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн}, %): 2158.42 [*M* + Na + 2H₂O]⁺ (100). Найдено, %: С 74.41; Н 4.37; N 5.18. C₁₃₂H₈₈Cl₂HfN₈O₄·2H₂O. Вычислено, %: С 74.24; Н 4.34; N 5.25. *M* 2098.58.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Галанин Николай Евгеньевич, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6117-167X>

ФИНАНСОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена в рамках государственного задания (тема № FZZW-2020-0010) с использованием ресурсов Центра коллективного пользования Ивановского государственного химико-технологического университета при поддержке Министерства образования и науки России (соглашение № 075-15-2021-671)..

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yuan S., Peng J., Zhang Y., Zheng D.J., Bagi S., Wang T., Roman-Leshkov Y., Shao-Horn Y. // ACS Catal. 2022. Vol. 12. N 12. P. 7278. doi 10.1021/acscatal.2c00184
2. Dickerson S.D., Ayare P.J., Vannucci A.K., Wiskur S.L. // J. Photochem. Photobiol. (A). 2022. Vol. 422. 113547. doi 10.1016/j.jphotochem.2021.113547

3. *Usol'tseva N.V., Kazak A.V., Luk'yanov I.Yu., Sotsky V.V., Smirnova A.I., Yudin S.G., Shaposhnikov G.P., Galanin N.E.* // Phase Trans. 2014. Vol. 87. N 8. P. 801. doi 10.1080/01411594.2014.893343
4. *Peng J., Li X., Liu Y., Zhuge W., Zhang C., Huang Y.* // Sensors and Actuators (B). 2022. Vol. 360. 131619. doi 10.1016/j.snb.2022.131619
5. *Yahya M., Nural Y., Seferoglu Z.* // Dyes Pigm. 2022. Vol. 198. Article no.109960. doi 10.1016/j.dyepig.2021.109960
6. *Urbani M., Ragoussi M.-E., Nazeeruddin M.K., Torres T.* // Coord. Chem. Rev. 2019. Vol. 381. P. 1. doi 10.1016/j.ccr.2018.10.007
7. *Znoiko S.A., Elizarova A.P., Kustova T.V., Nakonechnaya A.N.* // Chem.Chem.Tech. 2021. Vol. 64. N 4. P. 42. doi 10.6060/ivkkt.20216404.6380
8. *Solgun D.G., Horoz S., Agirtas M.S.* // Inorg. Nano-Met. Chem. 2018. Vol. 48. N 10. P. 508. doi 10.1080/24701556.2019.1572624
9. *Usol'tseva N., Bykova V., Ananjeva G., Zharnikova N., Kudrik E.* // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 2004. Vol. 411. N 1. P. 329. doi 10.1080/15421400490435350
10. *Zharnikova N., Usol'tseva N., Kudrik E., Thelakkat M.* // J. Mater. Chem. 2009. Vol. 19. N 20. P. 3161. doi 10.1039/b821306b
11. *Tretyakova I.N., Chernii V.Ya., Tomachynski L.A., Volkov S.V.* // Dyes and Pigments. 2007. Vol. 75. N 1. P. 67. doi 10.1016/j.dyepig.2006.05.013
12. *Chernii V.Ya., Bon V.V., Tretyakova I.N., Severinovskaya O.V., Volkov S.V.* // Dyes and Pigments. 2012. Vol. 94. N 2. P. 187. doi 10.1016/j.dyepig.2011.12.012
13. *Gerasyanchuk Y.S., Chernii V.Ya., Tomachynski L.A., Legendziewicz J., Radzki S.* // Opt. Mater. 2005. Vol. 27. N 9. P. 1484. doi 10.1016/j.optmat.2005.01.013
14. *Obaidulla S.M., Goswami D.K., Giri P.K.* // Appl. Phys. Lett. 2014. Vol. 104. N 21. Article no. 213302. doi 10.1063/1.4879015
15. *Song D., Wang H., Zhu F., Yang J., Tian H., Geng Y., Yan D.* // Adv. Mater. 2008. Vol. 20. N 11. P. 2142. doi 10.1002/adma.200702439
16. *Zhao Y., Qi S., Niu Z., Peng Y., Shan C., Verma G., Wojtas L., Zhang Z., Zhang B., Feng Y., Chen Y.-S., Ma S.* // J. Am. Chem. Soc. 2019. Vol. 141. N 36. P. 14443. doi 10.1021/jacs.9b07700
17. *Lv N., Li Q., Zhu H., Mu S., Luo X., Ren X., Liu X., Li S., Cheng C., Ma T.* // Adv. Sci. 2023. Vol. 10. N 7. P. 2206239. doi 10.1002/advs.202206239
18. *Tverdova N.V., Giricheva N.I., Maizlish V.E., Galanin N.E., Girichev G.V.* // Int. J. Mol. Sci. 2022. Vol. 23. N 22. 13922. doi 10.3390/ijms232213922
19. *Kroenke W.J., Kenney M.E.* // Inorg. Chem. 1964. Vol. 3. N 2. P. 251. doi 10.1021/ic50012a025
20. *Barrett P.A., Dent C.E., Linstead R.P.* // J. Chem. Soc. 1936. P. 1719. doi 10.1039/JR9360001719
21. *Tolbin A.Yu., Dzuban A.V., Shestov V.I., Gudkova Y.I., Brel V.K., Tomilova L.G., Zefirov N.S.* // RSC Adv. 2015. Vol. 5. N 11. P. 8239. doi 10.1039/c4ra15239e
22. *Tolbin A.Yu., Sheinin V.B., Koifman O.I., Tomilova L.G.* // Macroheterocycles. 2015. Vol. 8. N 2. P. 150. doi 10.6060/mhc150454t
23. *Tolbin A.Yu., Pushkarev V.E., Balashova I.O., Dzuban A.V., Tarakanov P.A., Trashin S.A., Tomilova L.G., Zefirov N.S.* // New J. Chem. 2014. Vol. 38. N 12. P. 5825. doi 10.1039/c4nj00692e
24. *Huang X., Zhao F., Li Z., Tang Y., Zhang F., Tung C.-H.* // Langmuir. 2007. Vol. 23. N 9. P. 5167. doi /10.1021/la062326c
25. *Berezina N.M., Klueva M.E., Bazanov M.I.* // Macroheterocycles. 2017. Vol. 10. N 3. P. 308. doi 10.6060/mhc170507b
26. *Petrova D.V., Semeikin A.S., Berezina N.M., Berezin M.B., Bazanov M.I.* // Macroheterocycles. 2019. Vol. 12. N 2. P. 119. doi 10.6060/mhc190553s
27. *Do Ngoc Minh, Berezina N.M., Bazanov M.I., Semeikin A.S., Glazunov A.V.* // Macroheterocycles. 2015. Vol. 8. N 1. P. 56. doi 10.6060/mhc140714b
28. *Филимонов Д.А., Алексеева С.В., Базанов М. И., Коифман О.И., Кокорин М.С.* // Макрогетероциклы. 2018. Т. 11. № 1. С. 52. doi 10.6060/mhc151204b
29. *Peterson M., Hunt C., Wang Z., Heinrich S.E., Wu G., Menard G.* // Dalton Trans. 2020. Vol. 49. N 45. P. 16268. doi 10.1039/D0DT01372B
30. *Sakamoto K, Ohno-Okumura E, Kato T, Soga H.* // J. Porph. Phthal. 2010. Vol. 14. N 1. P. 47. doi 10.1142/S1088424610001726
31. *Farajzadeh N., Akyüz D., Koca A., Kocak M.B.* // Polyhedron. 2020. Vol. 177. Article no. 114264. doi 10.1016/j.poly.2019.114264
32. *Omeroglu I., Biyiklioglu Z.* // Turk. J. Chem. 2015. Vol. 39. N 2. P. 347. doi 10.3906/kim-1408-71
33. *Ou Z., Zhan R., Tomachynski L.A., Chernii V.Ya., Kadish K.M.* // Macroheterocycles. 2011. Vol. 4. N 3. P. 164.
34. *Базанов М.И., Петров А.В., Жутаева Г.В., Турчанинова И.В., Андриевски Г., Евсеев А.А.* // Электрохимия. 2004. Т. 40. № 11. С. 1396; *Bazanov M.I., Petrov A.V., Zhutaeva G.V., Turchaninova I.V., Andrievski G., Evseev A.A.* // Russ. J. Electrochem. 2004. Vol. 40. N 11. P. 1198. doi 10.1023/B:RUEL.0000048654.68212.1e

Synthesis and Physicochemical Properties of Tin(IV), Zirconium(IV), and Hafnium(IV) 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis-(4-tritylphenoxy)- phthalocyaninates

T. A. Rumyantseva^a, M. I. Bazanov^a, and N. E. Galanin^{a,*}

^a *Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Ivanovo, 153000 Russia*

**e-mail: galanin_ne@isuct.ru*

Received April 24, 2023; revised June 19, 2023; accepted June 21, 2023

The reaction of 4-tritylphenoxyphthalonitrile with SnCl₂, ZrCl₄ and HfCl₄ in the presence of urea under ammonium molybdate catalysis was used to synthesize tetrakis-(4-tritylphenoxy)phthalocyaninates of tin(IV), zirconium(IV), and hafnium(IV). The complexes were characterized by spectral methods of analysis, including mass spectrometry, ¹H NMR, vibrational and electron spectroscopy. All of them form *J*-type dimer associates in chloroform at concentrations up to $\sim 1.5 \times 10^{-6}$ mol/L and lower, are not associated in a mixture of toluene and pyridine up to concentrations of $\sim 3 \times 10^{-5}$ mol/L and higher, have catalytic activity in electroreduction reactions of molecular oxygen. The complexes of zirconium and hafnium showed the highest activity. Tin and zirconium complexes are thermally stable in an inert atmosphere up to a temperature of 200°C.

Keywords: 4-tritylphenoxyphthalonitrile, tetrakis-(4-tritylphenoxy)phthalocyaninates, tin, zirconium, hafnium, electrocatalysis, thermal stability

ГИБРИДНЫЙ КОМПЛЕКС Mn(II)–Cu(I) НА ОСНОВЕ 1,3,5-ТРИС(ДИФЕНИЛФОСФИНИЛ)БЕНЗОЛА

© 2023 г. М. П. Давыдова¹, И. Ю. Багрянская², Е. Х. Садыков¹, В. К. Брель^{3,*}

¹ Институт неорганической химии имени А. В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук, Новосибирск, 630090 Россия

² Новосибирский институт органической химии имени Н. Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук, Новосибирск, 630090 Россия

³ Институт элементоорганических соединений имени А. Н. Несмеянова Российской академии наук, ул. Вавилова 28, Москва, 119991 Россия
*e-mail: v_brel@mail.ru

Поступило в редакцию 5 июня 2023 г.

После доработки 22 июня 2023 г.

Принято к печати 23 июня 2023 г.

Реакция 1,3,5-трис(дифенилфосфинил)бензола (L) с MnI_2 в присутствии CuI (влажный $MeCN$, $25^\circ C$, 30 мин) приводит к образованию комплекса $[MnL_4(H_2O)_2][Cu_5I_7(CH_3CN)] \cdot 7MeCN$ с выходом 72%. Ион Mn^{2+} этого комплекса имеет искаженное октаэдрическое окружение $Mn@O_6$, образованное четырьмя лигандами L и двумя координированными молекулами воды. Анион $[Cu_5I_7(CH_3CN)]^{2-}$ имеет беспрецедентное строение остова $\{Cu_5I_7\}$, который содержит пять атомов меди, связанных мостиковыми иодид-ионами (μ_2, μ_3, μ_4), а также четырьмя короткими контактами $Cu \cdots Cu$ ($< 2.80 \text{ \AA}$). Показано, что синтезированный комплекс при 298 К обладает слабой фотолюминесценцией, отнесенной к кластер-центрированной фосфоресценции от иодокупрат-аниона.

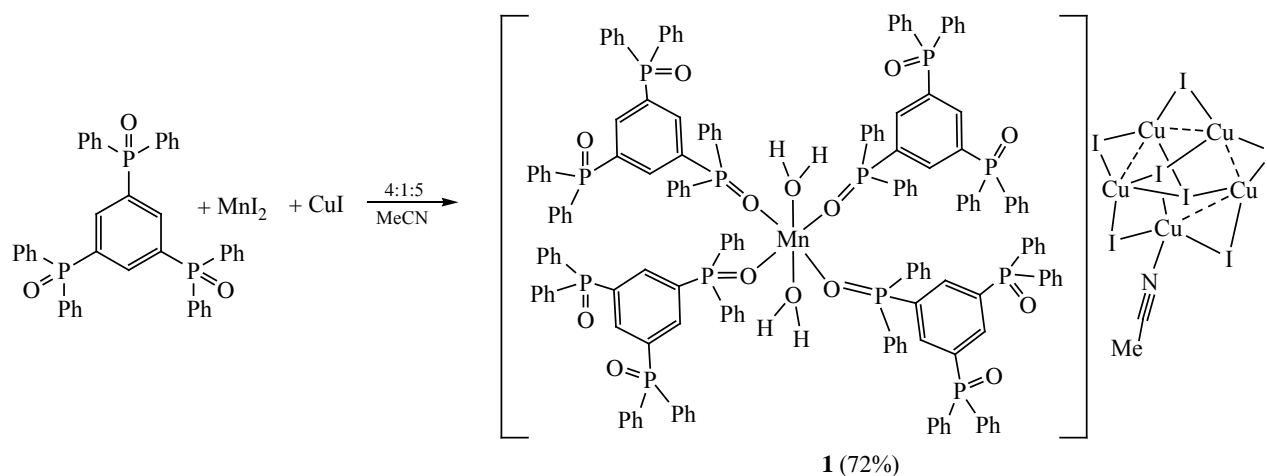
Ключевые слова: марганец(II), медь(I), фосфиноксиды, координационные соединения марганца(II), фосфоресценция

DOI: 10.31857/S0044460X23070181, **EDN:** HIGQXB

Координационные соединения марганца(II) последние годы рассматриваются в качестве перспективных люминофоров и молекулярных эмиттеров для сцинтилляционных детекторов рентгеновского излучения [1–4], триплетных допантов для OLED устройств [5], а также сенсоров [6] и красителей для криптографии [7]. При комнатной температуре комплексы марганца(II) способны проявлять Mn^{2+} -центрированную фосфоресценцию, длина волны которой определяется симметрией и параметрами поля лигандов вокруг иона Mn^{2+} [8, 9]. Например, для соединений с тетраэдрической координацией Mn^{2+} характерна фосфоресценция в желто-зеленой области (520–560 нм), а октаэдрические комплексы марганца(II) фосфоресцируют в красной области (600–700 нм)

[8, 9]. Стоит отметить, однако, что число комплексов $Mn(II)$, способных проявлять Mn^{2+} -центрированную фосфоресценцию, все еще ограничено [10, 11]. Одним из наиболее популярных и исследованных классов являются галоманганатные комплексы – тетрагалогеноманганаты $[MnHal_4]^{2-}$ [1, 5–7, 12–14] или перовскитоподобные структуры типа $[Cat]MnBr_3$ (Cat = органический катион) [8, 15]. Еще одним перспективным семейством люминофоров являются комплексы $Mn(II)$ с третичными фосфиноксидами, фосфонатами и фосфамидами [16–25]. Например, комплекс $[MnBr_2(Ph_3PO)_2]$ проявляет ярко-зеленую фосфоресценцию и триболоминесценцию при комнатной температуре [26]. Бисфосфиноксиды также оказались эффективными лигандами для синтеза

Схема 1.



комплексов и координационных полимеров Mn(II), проявляющих яркую фосфоресценцию и триболоминесценцию [27–33]. Недавно хелатные бисфосфиноксиды (O[^]O) были использованы в качестве платформы для дизайна гибридных соединений Mn(II)–Cu(I), состоящих из трисхелатных катионов [Mn(O[^]O)₃]²⁺ и иодocupратных анионов различного состава [Cu_xI_y]^{(y-x)-} [34]. Одновременное присутствие двух эмиссионных центров в одной ионной структуре – ионов Mn²⁺ и иодocupратных анионов – обуславливает проявление двухполосной фосфоресценции указанных соединений [34].

В настоящей работе с целью синтеза новых комплексов Mn(II)–Cu(I) нами было изучено взаимодействие 1,3,5-трис(дифенилфосфинил)бензола (L) с MnI₂ в присутствии CuI. Эксперименты показали, что реакция протекает при комнатной температуре (влажный ацетонитрил, перемешивание, 30 мин), приводя к образованию катионного комплекса состава [MnL₄(H₂O)₂][Cu₅I₇(CH₃CN)] (схема 1), выделенного в виде сольвата **1**·7MeCN. При стехиометрическом соотношении реагентов выход продукта составляет 72%. Важно отметить, что образование иодocupратного аниона, содержащего координированный ацетонитрил, ранее в подобных реакциях не наблюдалось [34].

Таблица 1. Избранные межатомные расстояния и валентные углы в структуре комплекса **1**·7MeCN

Связь	<i>d</i> , Å	Угол	ω, град
Cu ¹ ...Cu ²	3.013(3)	Cu ² ...Cu ³ ...Cu ⁴	94.88(8)
Cu ¹ ...Cu ⁵	2.721(2)	Cu ⁴ I ⁴ Cu ⁵	58.64(6)
Cu ² ...Cu ³	2.587(2)	Cu ⁴ I ⁷ Cu ¹	110.50(6)
Cu ³ ...Cu ⁴	2.596(2)	I ¹ Cu ¹ I ⁵	121.49(7)
Cu ⁴ ...Cu ⁵	2.536(2)	I ⁴ Cu ⁵ I ⁶	115.26(7)
I ¹ –Cu ¹	2.6452(18)	O ¹ Mn ¹ O ¹⁰	161.9(2)
I ¹ –Cu ²	2.5397(19)	O ¹ Mn ¹ O ⁴	92.6(2)
Cu ¹ –N ¹³	2.029(11)	O ¹ Mn ¹ O ¹³	98.3(2)
Mn ¹ –O ¹	2.159(6)	O ¹ Mn ¹ O ¹⁴	81.0(2)
Mn ¹ –O ¹⁴	2.215(6)	O ⁷ Mn ¹ O ⁴	164.3(2)
Mn ¹ –O ¹³	2.187(6)	O ¹³ Mn ¹ O ¹⁴	179.1(3)
Mn ¹ –O ⁷	2.169(6)	O ¹⁰ Mn ¹ O ¹⁴	80.9(2)

Строение сольвата **1**·7MeCN было установлено методом рентгеноструктурного анализа. Строение комплекса показано на рис. 1, его основные геометрические параметры приведены в табл. 1. В табл. 2 приведены основные кристаллографические параметры для этого соединения. Кристаллическая структура сольвата **1**·7MeCN содержит катионы [MnL₄(H₂O)₂]²⁺, анионы [Cu₅I₇(MeCN)]²⁻ и сольватные молекулы ацетонитрила, которые образуют трехмерную супрамолекулярную структуру за счет слабых контактов C–H...X (O, N, I, C) и O–H...O. В катионах [MnL₄(H₂O)₂]²⁺ атом металла координирован четырьмя молекулами лиганда и двумя молекулами воды. Расстояния Mn–O изменяются от 2.159(6) до 2.215(6) Å, а аксиальные углы OMnO составляют 161.9(2), 164.3(2) и

Таблица 2. Основные кристаллографические характеристики комплекса **1**·7MeCN

Параметр	Значение
Формула	$C_{184}H_{160}Cu_5I_7MnN_8O_{14}P_{12}$
M_r	4339.77
Сингония	Моноклиная
Пространственная группа	$P2_1$
Температура, К	150
a , Å	16.7952(3)
b , Å	33.5903(7)
c , Å	18.2193(4)
β , град	115.008(1)
V , Å ³	9314.9(3)
Z	2
μ , мм ⁻¹	1.95
Размеры образца, мм	0.16 × 0.1 × 0.08
T_{min} , T_{max}	0.648, 0.746
Количество измеренных, независимых и наблюдаемых [$I > 2\sigma(I)$] отражений	99132, 36610, 29355
R_{int}	0.055
$(\sin \theta/\theta)_{max}$, Å ⁻¹	0.641
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$, $wR(F^2)$, S	0.054, 0.135, 1.02
Количество отражений	36610
Количество параметров	2006
Количество ограничений	93
$\Delta\rho_{max}/\Delta\rho_{min}$, e/Å ³	3.37/−1.59
Параметр Флэка	−0.008(6)

179.1(3)°. Таким образом, координационным полиэдром атома Mn^I является искаженный октаэдр Mn@O₆. В целом, геометрические параметры в координационной сфере иона Mn²⁺ сопоставимы с литературными значениями [27–33, 35, 36]. Анион [Cu₅I₇(CH₃CN)]²⁻ образован пятью атомами меди, семью мостиковыми иодид-ионами (μ_2 , μ_3 , μ_4) молекулой ацетонитрила, координированной к одному из атомов меди [d_{Cu-N} 2.029(11) Å]. Между пятью атомами меди наблюдаются укороченные контакты Cu⋯Cu [2.721(2), 2.587(2), 2.596(2) и 2.536(2) Å], значения которых меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов атомов Cu (<2.80 Å), что может свидетельствовать о формировании металлофильных взаимодействий [37]. Важно отметить, что кластерный остов {Cu₅I₇} имеет беспрецедентное строение среди известных иодокупратных кластеров [Cu₅I₇]²⁻ [38–42]: топологическое строение кластера {Cu₅I₇} в сольвате **1**·7MeCN совершенно отличается от такового в

кластерных анионах [Cu₅I₇]²⁻, описанных в работах [38–42].

Данные ИК спектроскопии согласуются со структурой комплекса **1**·7MeCN. Так, полосы валентных колебаний OH-групп представлены широкой полосой при 3400 см⁻¹, а валентные колебания групп C≡N наблюдаются в области 2249 см⁻¹. По данным термогравиметрического анализа, синтезированный комплекс при нагревании сразу начинает терять сольватные и координированную молекулы ацетонитрила (рис. 2). Полная десольватация наблюдается около 130°C.

УФ облучение комплекса **1**·7MeCN при комнатной температуре приводит к появлению слабой фотолюминесценции, спектр которой представлен широкой полосой с максимумом при 591 нм (рис. 3а). Спектр возбуждения этой полосы имеет форму, характерную для медьйодидных кластеров [34, 43–45]. Кинетика затухания люминесценции имеет моноэкспоненциальный характер со време-

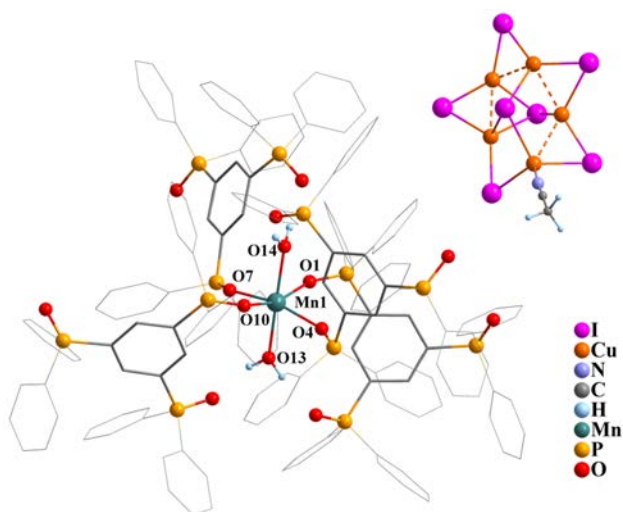


Рис. 1. Структура комплекса $1 \cdot 7\text{MeCN}$ (CCDC 2237257). Атомы водорода фенильных групп и сольватные молекулы не показаны.

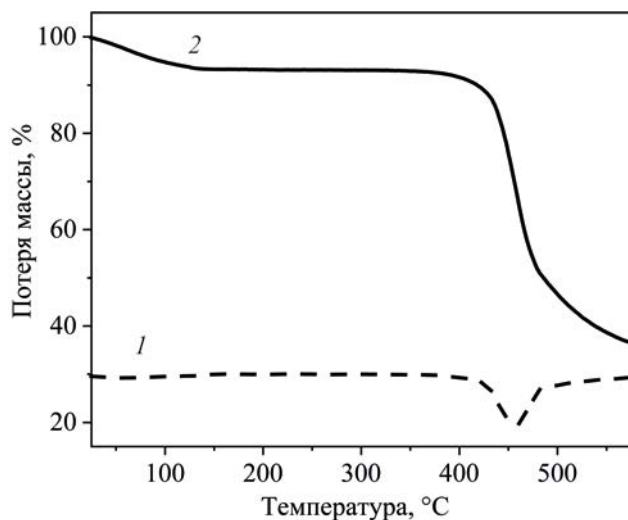


Рис. 2. Кривые ТГ (1) и ДТГ (2) для комплекса $1 \cdot 7\text{MeCN}$.

нем жизни 343 мкс. Основываясь на этих данных, можно предположить, что наблюдаемая эмиссия обусловлена кластер-центрированной фосфоресценцией, характерной для медьйодидных кластеров [34, 43–45].

Таким образом, на основе 1,3,5-трис(дифенилфосфинил)бензола, иодидов Mn(II) и Cu(I) синтезирован гибридный комплекс $[\text{MnL}_4(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Cu}_5\text{I}_7(\text{CH}_3\text{CN})]$, содержащий ион Mn^{2+} в октаэдри-

ческом окружении Mn@O_6 . Иодокупратный остов $\{\text{Cu}_5\text{I}_7\}$ в анионе $[\text{Cu}_5\text{I}_7(\text{CH}_3\text{CN})]^{2-}$ имеет беспрецедентное строение и состоит из пяти атомов меди, которые связаны мостиковыми иодид-ионами (μ_2, μ_3, μ_4) и четырьмя короткими контактами $\text{Cu} \cdots \text{Cu}$ ($< 2.80 \text{ \AA}$). При комнатной температуре полученный гибридный комплекс проявляет слабую фотолюминесценцию, ориентировочно отнесенную к кластер-центрированной фосфоресценции от иодокупрат-аниона.

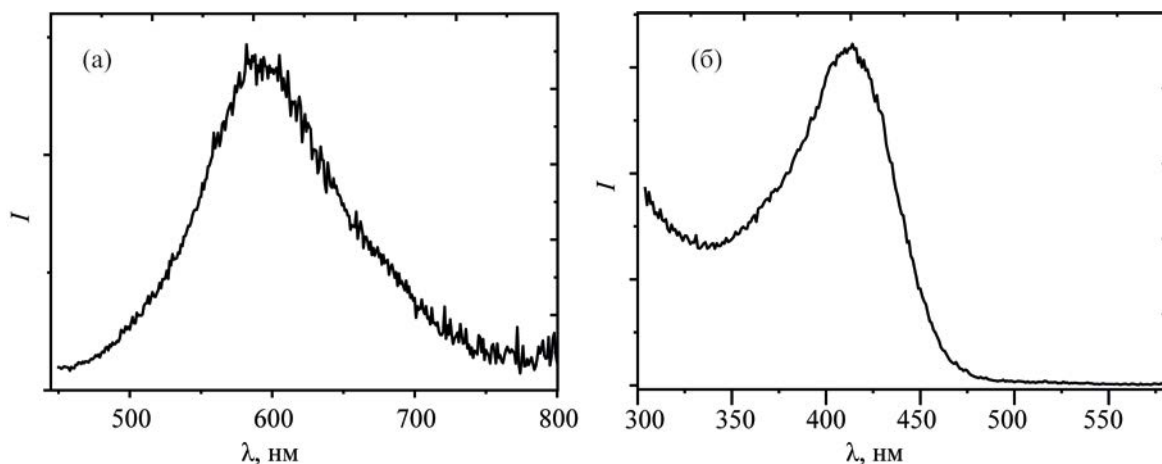


Рис. 3. Спектры фотолюминесценции (а) и возбуждения (б) комплекса $1 \cdot 7\text{MeCN}$ ($\lambda_{\text{em}} 650 \text{ nm}$).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

CuI (98%, Aldrich), MnI₂ (99.0%, Aldrich) и ацетонитрил (Криохром) использовали без дополнительной очистки. 1,3,5-Трис(дифенилфосфинил)-бензол (L) был синтезирован по известной методике [46].

ИК спектр зарегистрирован на спектрометре BrukerVertex 80 в таблетках с KBr. Элементный анализ выполнен на анализаторе MICRO cube. Спектры возбуждения и фотолуминесценции поликристаллического образца **1·7MeCN** зарегистрированы при 298 К на спектрофлуориметре Horiba Fluorolog 3. Термогравиметрический анализ выполнен на приборе Netzsch STA 449 F1 JupiterSTA в закрытом тигле из Al₂O₃ в токе аргона (скорость нагревания – 10 град/мин).

Синтез комплекса [MnL₄(H₂O)₂]·[Cu₅I₇(CH₃CN)]·7CH₃CN (1·7MeCN). К раствору 45 мг лиганда L (0.132 ммоль) в 3 мл ацетонитрила добавляли 10 мг MnI₂ (0.032 ммоль) и 32 мг CuI (0.168 ммоль). Смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 30 мин, затем образовавшийся осадок центрифугировали и сушили на воздухе. Выход 100 мг (72%). ИК спектр, ν , см⁻¹: 455 сл, 532 о. сл, 563 сл, 692 с, 725 с, 746 с, 822 ср, 997 сл, 1026 сл, 1070 ср, 1097 ср, 1119 с, 1159 с (P=O), 1186 ср, 1310 сл, 1333 о. сл, 1398 сл, 1437 сл, 1483 сл, 1572 сл, 1589 сл, 1672 о. сл, 2249 о. сл и 2282 о. сл (C≡N), 2924 сл, 3028 сл, 3053 сл, 3075 сл, 3400 сл (OH). Найдено, %: C 50.90; H3.71; N 2.60. C₁₈₄H₁₆₀Cu₅I₇MnN₈O₁₄P₁₂. Вычислено, %: C 50.92; H 3.72; N 2.58.

Монокристаллы сольвата **1·7MeCN** были получены медленным испарением раствора комплекса в ацетонитриле при комнатной температуре в течение нескольких суток. Рентгенодифракционные данные для монокристалла комплекса **1·7MeCN** получены на дифрактометре Bruker D8 Venture с детектором CMOS PHOTON III и микрофокусным источником I μ S 3.0 (излучение MoK α , λ 0.71073 Å, фокусирующие зеркала Монтеля). Кристаллическая структура была решена с помощью программы SHELXT [47] и уточнена с помощью программ SHELXL [48] с графическим интерфейсом OLEX2 [49][47]. Параметры атомного смещения для неводородных атомов уточнены анизотропно за ис-

ключением сольватных молекул ацетонитрила. Атомы водорода расположены геометрически с параметрами атомного смещения $U_{iso}(H) = 1.2U_{eq}$ связанных с ними атомов. Для разупорядоченных молекул ацетонитрила были наложены типичные ограничения на длины связей, угловые расстояния и параметры атомного смещения. Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC 2237257).

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Багрянская Ирина Юрьевна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7760-5540>

Садыков Евгений Хасанович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8035-628X>

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

ФИНАНСОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Синтез исходного лиганда был выполнен в рамках проекта Российского научного фонда (проект 20-13-00329). Рентгеноструктурное и спектральное исследования проведены при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проекты № 121031700321-3, 1021051503141-0-1.4.1).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Xu L.-J., Lin X., He Q., Worku M., Ma B. // Nat. Commun. 2020. Vol. 11. P. 4329. doi 10.1038/s41467-020-18119-y
- Li W., Zhou Z., Wang C., Li Y., Kurosawa S., Ren G., OuYang X., Wu Y. // Adv. Sensor Res. 2023. Vol. 2. P. 2200083. doi 10.1002/adsr.202200083
- Davydova M.P., Meng L., Rakhmanova M.I., Bagryanskaya I.Y., Sulyaeva V.S., Meng H., Artem'ev A.V. // Adv. Opt. Mater. 2023. Vol. 27. P. 2202811. doi 10.1002/adom.202202811
- Li B., Xu Y., Zhang X., Han K., Jin J., Xia Z. // Adv. Opt. Mater. 2022. Vol. 10. P. 2102793. doi 10.1002/adom.202102793

5. Xu L.-J., Sun C.-Z., Xiao H., Wu Y., Chen Z.-N. // *Adv. Mater.* 2017. Vol. 29. P. 1605739. doi 10.1002/adma.201605739
6. Chen S., Gao J., Chang J., Zhang Y., Feng L. // *Sens. Actuators (B)*. 2019. Vol. 297. P. 126701. doi 10.1016/j.snb.2019.126701
7. She P., Ma Y., Qin Y., Xie M., Li F., Liu S., Huang W., Zhao Q. // *Matter*. 2019. Vol. 1. P. 1644. doi 10.1016/j.matt.2019.08.016
8. Qin Y., She P., Huang X., Huang W., Zhao Q. // *Coord. Chem. Rev.* 2020. Vol. 416. P. 213331. doi 10.1016/j.ccr.2020.213331
9. Zhou Q., Dolgov L., Srivastava A.M., Zhou L., Wang Z., Shi J., Dramićanin M.D., Brik M. G., Wu M. // *J. Mater. Chem. (C)*. 2018. Vol. 6. P. 2652. doi 10.1039/C8TC00251G
10. Vinogradova K.A., Shekhovtsov N.A., Berezin A.S., Sukhikh T.S., Krivopalov V.P., Nikolaenkova E.B., Plokhikh I.V., Bushuev M.B. // *Inorg. Chem. Commun.* 2019. Vol. 100. P. 11. doi 10.1016/j.inoche.2018.12.002
11. Berezin A.S., Vinogradova K.A., Nadolinny V.A., Sukhikh T.S., Krivopalov V.P., Nikolaenkova E.B., Bushuev M.B. // *Dalton Trans.* 2018. Vol. 47. P. 1657. doi 10.1039/C7DT04535B
12. Berezin A. // *Mater. Chem. Front.* 2023. doi 10.1039/D3QM00093A
13. Berezin A.S. // *Dyes Pigm.* 2021. Vol. 196. P. 109782. doi 10.1016/j.dyepig.2021.109782
14. Berezin A.S., Davydova M.P., Samsonenko D.G., Sukhikh T.S., Artem'ev A.V. // *J. Lumin.* 2021. Vol. 236. P. 118069. doi 10.1016/j.jlumin.2021.118069
15. Tao P., Liu S.-J., Wong W.-Y. // *Adv. Opt. Mater.* 2020. Vol. 8. P. 2000985. doi 10.1002/adom.202000985
16. Тригулова К.Р., Шамсиева А.В., Касимов А.И., Литвинов И.А., Амерханова С.К., Волошина А.Д., Мусина Э.И., Карасик А.А. // *Изв. АН. Сер. хим.* 2022. Т. 71. С. 1410; Trigulova K.R., Shamsieva A.V., Kasimov A.I., Litvinov I.A., Amerhanova S.K., Voloshina A.D., Musina E.I., Karasik A.A. // *Russ. Chem. Bull.* 2022. Vol. 71. P. 1410. doi 10.1007/s11172-022-3547-6
17. Ferraro V., Castro J., Agostinis L., Bortoluzzi M. // *Inorg. Chim. Acta.* 2023. Vol. 545. P. 121285. doi 10.1016/j.ica.2022.121285
18. Bortoluzzi M., Castro J., Ferraro V. // *Inorg. Chim. Acta.* 2022. Vol. 536. P. 120896. doi 10.1016/j.ica.2022.120896
19. Bortoluzzi M., Ferraro V., Castro J. // *Dalton Trans.* 2021. Vol. 50. P. 3132. doi 10.1039/D1DT00123J
20. Bortoluzzi M., Castro J., Gobbo A., Ferraro V., Pietrobon L. // *Dalton Trans.* 2020. Vol. 49. P. 7525. doi 10.1039/D0DT01659D
21. Bortoluzzi M., Castro J., Di Vera A., Palù A., Ferraro V. // *New J. Chem.* 2021. Vol. 45. P. 12871. doi 10.1039/D1NJ02053F
22. Bortoluzzi M., Castro J., Gobbo A., Ferraro V., Pietrobon L., Antoniutti S. // *New J. Chem.* 2020. Vol. 44. P. 571. doi 10.1039/C9NJ05083C
23. Bortoluzzi M., Castro J., Enrichi F., Vomiero A., Busato M., Huang W. // *Inorg. Chem. Commun.* 2018. Vol. 92. P. 145. doi 10.1016/j.inoche.2018.04.023
24. Bortoluzzi M., Castro J., Trave E., Dallan D., Favaretto S. // *Inorg. Chem. Commun.* 2018. Vol. 90. P. 105. doi 10.1016/j.inoche.2018.02.018
25. Artem'ev A.V., Berezin A.S., Brel V.K., Morgalyuk V.P., Samsonenko D.G. // *Polyhedron.* 2018. Vol. 148. P. 184. doi 10.1016/j.poly.2018.04.012
26. Tang Y.-Y., Wang Z.-X., Li P.-F., You Y.-M., Stroppa A., Xiong R.-G. // *Inorg. Chem. Front.* 2017. Vol. 4. P. 154. doi 10.1039/C6QI00148C
27. Berezin A.S., Davydova M.P., Bagryanskaya I.Y., Artyushin O.I., Brel V.K., Artem'ev A.V. // *Inorg. Chem. Commun.* 2019. Vol. 107. P. 107473. doi 10.1016/j.inoche.2019.107473
28. Davydova M.P., Yu Bagryanskaya I., Bauer I.A., Rakhmanova M.I., Morgalyuk V.P., Brel V.K., Artem'ev A.V. // *Polyhedron.* 2020. Vol. 188. P. 114706. doi 10.1016/j.poly.2020.114706
29. Artem'ev A.V., Davydova M.P., Berezin A.S., Brel V.K., Morgalyuk V.P., Bagryanskaya I.Y., Samsonenko D.G. // *Dalton Trans.* 2019. Vol. 48. P. 16448. doi 10.1039/C9DT03283E
30. Davydova M.P., Bauer I.A., Brel V.K., Rakhmanova M.I., Bagryanskaya I.Y., Artem'ev A.V. // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2020. Vol. 2020. P. 695. doi 10.1002/ejic.201901213
31. Artem'ev A.V., Davydova M.P., Rakhmanova M.I., Bagryanskaya I.Y., Pishchur D.P. // *Inorg. Chem. Front.* 2021. Vol. 8. P. 3767. doi 10.1039/D1QI00556A
32. Berezin A.S., Samsonenko D.G., Brel V.K., Artem'ev A.V. // *Dalton Trans.* 2018. Vol. 47. P. 7306. doi 10.1039/C8DT01041B
33. Artem'ev A.V., Davydova M.P., Berezin A.S., Sukhikh T.S., Samsonenko D.G. // *Inorg. Chem. Front.* 2021. Vol. 8. P. 2261. doi 10.1039/D1QI00036E
34. Artem'ev A.V., Davydova M.P., Berezin A.S., Samsonenko D.G., Bagryanskaya I.Y., Brel V.K., Hei X., Brylev K.A., Artyushin O.I., Zelenkov L.E., Shishkin I.I., Li J. // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2022. Vol. 14. P. 31000. doi 10.1021/acsami.2c06438
35. Artem'ev A.V., Kashevskii A.V., Bogomyakov A.S., Safronov A.Y., Sutyryna A.O., Telezhkin A.A., Sterkhova I.V. // *Dalton Trans.* 2017. Vol. 46. P. 5965. doi 10.1039/C7DT00339K

36. Smirnov V.I., Sinegovskaya L.M., Parshina L.N., Artem'ev A.V., Sterkhova I.V. // *Mendeleev Commun.* 2020. Vol. 30. P. 246. doi 10.1016/j.mencom.2020.03.040
37. Harisomayajula N. V. S., Makovetskiy S., Tsai Y.-C. // *Chem. Eur. J.* 2019. Vol. 25. P. 8936. doi 10.1002/chem.201900332
38. Hartl H., Mahdjour-Hassan-Abadi F. // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1984. Vol. 23. P. 378. doi 10.1002/anie.198403781
39. Liu W., Zhu K., Teat S. J., Dey G., Shen Z., Wang L., O'Carroll D. M., Li J. // *J. Am. Chem. Soc.* 2017. Vol. 139. P. 9281. doi 10.1021/jacs.7b04550
40. Fang W.-H., Zhang L., Zhang J. // *Chem. Commun.* 2017. Vol. 53. P. 3949. doi 10.1039/C7CC01443K
41. Jalilian E., Lidin S. // *Solid State Sci.* 2011. Vol. 13. P. 768. doi 10.1016/j.solidstatesciences.2010.03.019
42. Li W., Hui R. H., Hou P., Zhou P., You Z.L. // *Synth. React. Inorg. Met. Nano-Metal Chem.* 2012. Vol. 42. P. 256. doi 10.1080/15533174.2011.609850
43. Wheaton A.M., Streep M.E., Ohlhaber C.M., Nicholas A.D., Barnes F.H., Patterson H.H., Pike R.D. // *ACS Omega.* 2018. Vol. 3. P. 15281. doi 10.1021/acsomega.8b01986
44. Artem'ev A.V., Berezin A.S., Taidakov I.V., Bagryanskaya I.Y. // *Inorg. Chem. Front.* 2020. Vol. 7. P. 2195. doi 10.1039/D0QI00346H
45. Baranov A.Y., Rakhmanova M.I., Hei X., Samsonenko D.G., Stass D.V., Bagryanskaya I.Y., Ryzhikov M.R., Fedin V.P., Li J., Artem'ev A.V. // *Chem. Commun.* 2023. Vol. 59. P. 2923. doi 10.1039/D3CC00119A
46. Ban X., Sun Y., Huang B., Jiang W. // *Org. Electronics.* 2016. Vol. 33. P. 9. doi 10.1016/j.orgel.2016.02.041
47. Sheldrick G. // *Acta Crystallogr. (A).* 2015. Vol. 71. P. 3. doi 10.1107/S2053273314026370
48. Sheldrick G. // *Acta Crystallogr. (C).* 2015. Vol. 71. P. 3. doi 10.1107/S2053229614024218
49. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J., Howard J.A.K., Puschmann H. // *J. Appl. Crystallogr.* 2009. Vol. 42. P. 339. doi 10.1107/S0021889808042726

Mn(II)-Cu(I) Hybrid Complex Based on 1,3,5-Tris(diphenylphosphinyl)benzene

M. P. Davydova^a, I. Yu. Bagryanskaya^b, E. Kh. Sadykov^a, and V. K. Brel^{c,*}

^a Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, 630090 Russia

^b N.N. Vorozhtsov Novosibirsk Institute of Organic Chemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, 630090 Russia

^c A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of the Russian Academy of Sciences, Moscow, 119334 Russia
*e-mail: v_brel@mail.ru

Received June 5, 2023; revised June 22, 2023; accepted June 23, 2023

The reaction of 1,3,5-tris(diphenylphosphinyl)benzene (L) with MnI₂ in the presence of CuI (wet MeCN, 25°C, 30 min) leads to the formation of a complex [MnL₄(H₂O)₂][Cu₅I₇(CH₃CN)]·7MeCN with yield of 72%. The Mn²⁺ ion of this complex has a distorted Mn@O₆ octahedral environment formed by four L ligands and two coordinated water molecules. The [Cu₅I₇(CH₃CN)]²⁻ anion has an unprecedented structure of the {Cu₅I₇} backbone, which includes five copper atoms bound by bridging iodide ions (μ₂, μ₃, μ₄), as well as four short Cu···Cu contacts (<2.80 Å). It is shown that the synthesized complex at 298 K exhibits weak photoluminescence attributed to cluster-centered phosphorescence from the iodocuprate anion.

Keywords: manganese(II), copper(I), phosphine oxides, manganese(II) coordination compounds, phosphorescence

ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИЕ ПОЛИОКСОВОЛЬФРАМОФОСФАТЫ И ПРОДУКТЫ ИХ ТЕРМОЛИЗА

© 2023 г. Я. А. Мороз^{1,*}, Н. С. Лозинский¹, А. Н. Заритовский¹, А. Н. Лопанов²,
В. В. Бурховецкий³, В. А. Глазунова³

¹ Институт физико-органической химии и углехимии имени Л. М. Литвиненко,
ул. Р. Люксембург 70, Донецк, 283050 Россия

² Белгородский государственный технологический университет имени В. Г. Шухова, Белгород, 308012 Россия

³ Донецкий физико-технический институт имени А. А. Галкина, Донецк, 283050 Россия

*e-mail: jaroslavchem@mail.ru

Поступило в редакцию 4 апреля 2023 г.

После доработки 9 июня 2023 г.

Принято к печати 11 июня 2023 г.

Методами дифференциально сканирующей калориметрии, инфракрасной спектроскопии, рентгенофазового анализа, электронной микроскопии исследованы процессы термолитиза вольфрамфосфата ферроцена $[(C_5H_5)_2Fe]_3[PW_{12}O_{40}] \cdot H_2O$ и вольфрамфосфатоферратов общей формулы $Cat_4[PW_{11}O_{39}Fe(H_2O)] \cdot mH_2O$ [$Cat = (NH_4)^+, Rb^+, Cs^+, (CH_3)_4N^+$] со структурой аниона Кеггина. Идентифицированы кристаллические продукты их термического разложения – фазы со структурой пирохлора и вольфрамовых бронз. Синтезированные соединения являются катализаторами реакций окисления органических соединений и получения углеродных наноматериалов.

Ключевые слова: полиоксовольфрамфосфаты, продукты термолитиза, катализаторы, углеродные наноматериалы

DOI: 10.31857/S0044460X23070193, EDN: HIRIRV

Полиоксометаллаты привлекают внимание исследователей в областях химического катализа, медицины, материаловедения и других разделов науки и технологий [1–12]. Ведутся разработки фото- и электрокаталитических процессов с участием этого типа соединений в реакциях окисления органических веществ, разложения воды для производства водорода, создания материалов для накопления энергии и т. д. [13–18]. Из-за их высоких характеристик биологической активности, особенно противоопухолевой и антивирусной, органические производные полиоксометаллатов рассматриваются как новые перспективные противоопухолевые лекарственные соединения [19–22]. Получение многих металлооксидных наноматериалов и органо-неорганических гибридных ма-

териалов основано на первоначальном синтезе комплексов металлов в качестве прекурсоров для последующей их термической обработки [23–27]. Гетерополивольфрамметаллаты являются прекурсорами низкотемпературного синтеза соединений со структурой пирохлора и вольфрамовых бронз [28, 29]. Продукты их термолитиза представляют интерес в качестве катализаторов, сенсорных и магнитных материалов, керамики и т. д. Комплексные соединения железа, кобальта, никеля с органическими лигандами используют в качестве прекурсоров для приготовления катализаторов получения углеродных нанотрубок и других наноматериалов [30]. Сильные кислотные свойства ($pK < 0$) и высокие окислительно-восстановительные потенциалы делают полиоксометаллаты

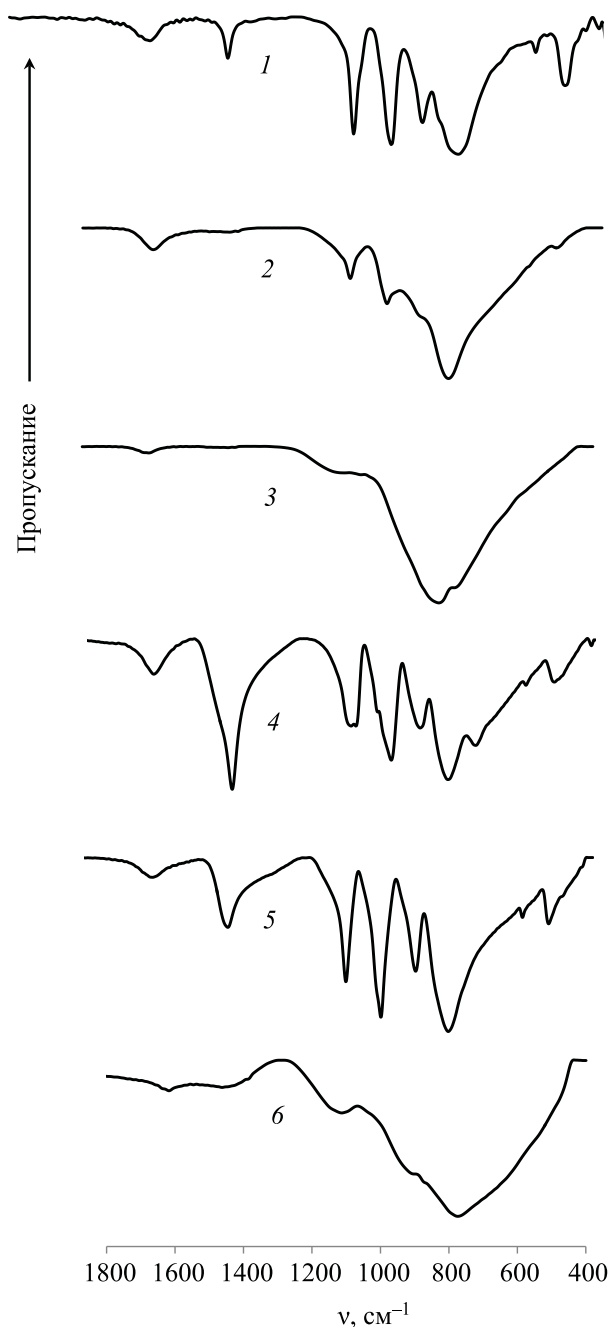
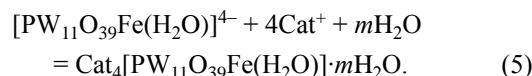
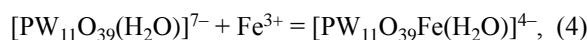
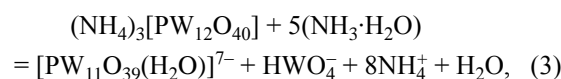
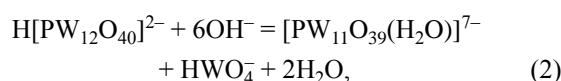
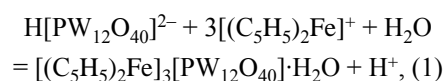


Рис. 1. ИК спектры вольфрамфосфатов. 1 – $[(C_5H_5)_2Fe]_3[PW_{12}O_{40}] \cdot H_2O$, 2 – $[(C_5H_5)_2Fe]_3[PW_{12}O_{40}] \cdot H_2O$, прокаленный при $450^\circ C$, 3 – $[(C_5H_5)_2Fe]_3[PW_{12}O_{40}] \cdot H_2O$, прокаленный при $600^\circ C$; 4 – $(NH_4)_4[PW_{11}O_{39}Fe(H_2O)] \cdot 14H_2O$, 5 – $(NH_4)_4[PW_{11}O_{39}Fe(H_2O)] \cdot 14H_2O$, прокаленный при $450^\circ C$, 6 – $(NH_4)_4[PW_{11}O_{39}Fe(H_2O)] \cdot 14H_2O$, прокаленный при $600^\circ C$.

привлекательными в качестве ингибиторов окислительной и пленкообразующей коррозии металлов и сплавов [31]. В данной работе представлены результаты по синтезу додекавольфрамфосфата ферроцена и ундекавольфрамфосфатоферратов аммония, рубидия, цезия и тетраметиламмония, исследованию процессов и продуктов их термического разложения.

Соединения $[(C_5H_5)_2Fe]_3[PW_{12}O_{40}] \cdot H_2O$ и $Cat_4[PW_{11}O_{39}Fe(H_2O)] \cdot mH_2O$, где $Cat = (NH_4)^+$, Rb^+ , Cs^+ , $(CH_3)_4N^+$, синтезированы из водных растворов при температуре $20\text{--}25^\circ C$ по реакциям (1)–(5).



ИК спектр $[(C_5H_5)_2Fe]_3[PW_{12}O_{40}] \cdot H_2O$ в области валентных колебаний металлоокислородного каркаса аналогичен спектрам известных вольфрамфосфатов со структурой аниона Кеггина. Кроме этого, ИК спектр содержит характерные полосы поглощения ферроцена в области $700\text{--}1800\text{ см}^{-1}$ [31]. ИК спектры $Cat_4[PW_{11}O_{39}Fe(H_2O)] \cdot mH_2O$ аналогичны спектрам других вольфрамфосфатометаллатов 3d-элементов, в которых один атом вольфрама замещен на атом другого металла [28, 29] (рис. 1), а также содержат характерные полосы поглощения катионов аммония и тетраметиламмония [32–34]. Электронный спектр поглощения водного раствора синтезированного вольфрамфосфатоферрата в области $400\text{--}800\text{ нм}$ аналогичен спектру ундекавольфрамфосфатоферрата [35] (рис. 2). Результаты химического анализа, ИК и электронной спектроскопии позволяют отнести полученные соединения к полиоксвольфрамфосфатам со структурой аниона Кеггина.

Синтезированные вольфрамфосфаты термически не устойчивы. При нагревании до

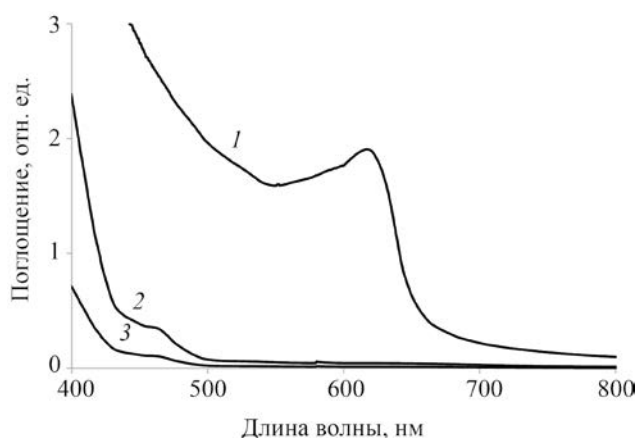


Рис. 2. Электронные спектры поглощения растворов ферроцена $[(C_5H_5)_2Fe]^+$ (0.1 моль/л, 1), $(NH_4)_4[PW_{11}O_{39}Fe(H_2O)]$ (0.002 моль/л, 2) и ундекавольфрамфосфатоферрата $[PW_{11}O_{39}Fe(H_2O)]^{4-}$ (3).

200°C додекавольфрамфосфата ферроцена $[(C_5H_5)_2Fe]_3[PW_{12}O_{40}] \cdot H_2O$ происходит удаление одной молекулы воды. Дальнейшее нагревание этого соединения на воздухе приводит к окислению ферроцена, разложению комплекса и кристаллизации продуктов термолита, чему соответствуют экзоэффекты при 285, 350 и 576°C (рис. 3а, табл. 1). Прибыль массы при 285°C на кривой ТГ, вероятно, обусловлена окислением железа, образовавшегося при распаде ферроцена, кислородом воздуха с образованием оксидов железа. В атмосфере аргона разложение комплекса и кристаллизация продуктов термолита сопровождается экзоэффектами при 333 и 556°C (рис. 3б), увеличения массы образца на кривой ТГ нет. Дегидратация ундекавольфрамфосфатоферрата аммония $(NH_4)_4[PW_{11}O_{39}Fe(H_2O)] \cdot 15H_2O$ происходит в три стадии, которым соответствуют эндоэффекты при 90, 240 и 305°C (рис. 3в). В интервале температур 400–500°C происходит частичное удаление групп аммония и кристаллизация фазы со структурой додекавольфрамфосфата аммония $(NH_4)_3[PW_{12}O_{40}]$ (рис. 4, табл. 1). Переход дефектной структуры аниона Кеггина $[PW_{11}O_{39}Z]^{n-}$ в завершённую структуру $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$ при термолитизе вольфрамфосфатометаллатов установлен ранее и для других 3d-элементов [28, 29, 36]. Дальнейшее повышение температуры приводит к удалению групп аммония и кристаллизации фазы со структурой

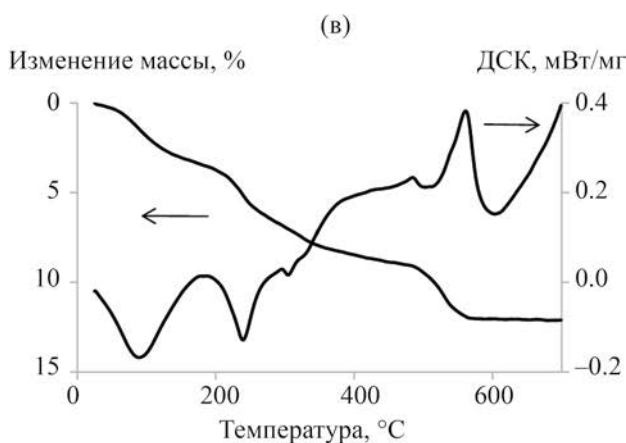
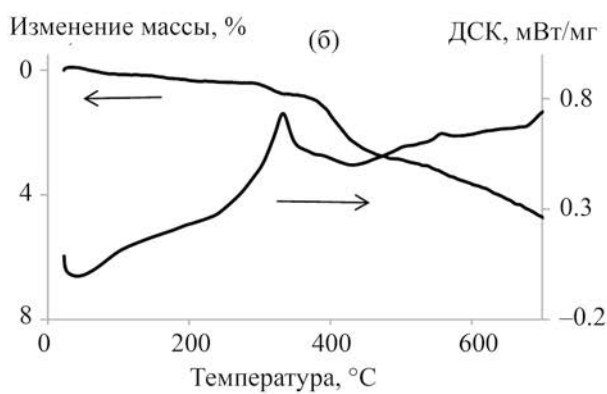
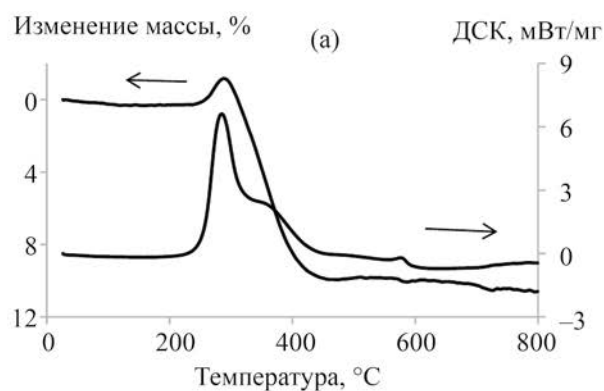


Рис. 3. Термогравитогаммы вольфрамфосфатов $[(C_5H_5)_2Fe]_3[PW_{12}O_{40}] \cdot H_2O$ на воздухе (а), $[(C_5H_5)_2Fe]_3[PW_{12}O_{40}] \cdot H_2O$ в аргоне (б) и $(NH_4)_4[PW_{11}O_{39}Fe(H_2O)] \cdot 14H_2O$ на воздухе (в).

турой фосфорвольфрамовой бронзы, которому соответствует экзоэффект при 560°C. По данным рентгенофазового анализа (РФА) эта фаза изоструктурна с соединениями $PW_{12}O_{38.5}$ (ICDD PDF

Таблица 1. Состав продуктов термолита вольфрамфосфатов

Соединение	Кристаллизация продуктов термолита	
	$t, ^\circ\text{C}$	фазовый состав продуктов термолита
$[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}]_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ $(\text{NH}_4)_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$	600	$3\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 24\text{WO}_3$ ($\text{Fe}_{9/43}\text{P}_{3/43}\text{W}_{36/43}\text{O}_3$) фосфорвольфрамовая бронза
	450	$(\text{NH}_4)_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$
$\text{Rb}_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})] \cdot 11\text{H}_2\text{O}$	600	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 22\text{WO}_3$ ($\text{Fe}_{3/37}\text{P}_{3/37}\text{W}_{33/37}\text{O}_3$) фосфорвольфрамовая бронза
	800	ГВБ + пироклор
$\text{Cs}_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})] \cdot 11\text{H}_2\text{O}$	600	ГВБ + пироклор
	800	ГВБ + пироклор + $\text{Cs}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$
$[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	450	ГВБ + пироклор
	600	$\text{Cat}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 22\text{WO}_3$ ($\text{Fe}_{3/37}\text{P}_{3/37}\text{W}_{33/37}\text{O}_3$) фосфорвольфрамовая бронза

№ 00-041-0369) и фосфорвольфрамовой бронзой PW_8O_{26} (ICDD PDF 00-050-0660), которые были получены прокаливанием при 600°C вольфрамфосфорной кислоты $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ [37]. Состав фазы $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 22\text{WO}_3$ можно представить в виде $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{W}_{22}\text{O}_{74}$, $\text{FePW}_{11}\text{O}_{37}$ или $\text{Fe}_{3/37}\text{P}_{3/37}\text{W}_{33/37}\text{O}_3$, а продукт термолита додекавольфрамфосфата ферроцена $3\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 24\text{WO}_3$ – в виде $\text{Fe}_{9/43}\text{P}_{3/43}\text{W}_{36/43}\text{O}_3$ (табл. 1). Аналогичные по химическому составу фазы для соединений вольфрама и железа не были известны ранее.

Дегидратация рубидиевой и цезиевой соли ундекавольфрамфосфатоферрата происходит до 200°C , а в интервале температур $550\text{--}600^\circ\text{C}$ – кристаллизация продуктов термолита: фаз со структурой пироклора и гексагональной вольфрамовой бронзы (табл. 1, рис. 4, 5). На рентгенограмме вольфрамфосфатоферрата рубидия, прокаленного при температуре 600°C , присутствуют рефлексы двух фаз – гексагональной вольфрамовой бронзы (ГВБ) (ICDD PDF № 01-070-0803) и пироклора (ICDD PDF № 00-050-1861). Рентгенограмма вольфрамфосфатоферрата цезия, прокаленного при 600°C , содержит рефлексы трех фаз: пироклора, гексагональной вольфрамовой бронзы (ICDD PDF № 00-047-0566) и $\text{Cs}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ (ICDD PDF № 00-050-1857), а рентгенограмма образца, прокаленного при 800°C , указывает на присутствие двух фаз – пироклора и гексагональной вольфрамовой бронзы (ICDD PDF № 01-081-1244).

Для вольфрамфосфатоферрата тетраметиламмония в интервале температур $300\text{--}600^\circ\text{C}$ на воз-

духе происходит разложение и окисление органических компонентов комплекса и кристаллизация продуктов термолита (рис. 1, 4, 5 табл. 1). По данным термогравиметрического анализа, ИК спектроскопии и РФА, в интервале $300\text{--}450^\circ\text{C}$ удаляется два моля тетраметиламмониевых катионов на 1 моль соединения с образованием $\text{Cat}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ со структурой аниона Кеггина. Повышение температуры нагревания вольфрамфосфатоферрата до $550\text{--}600^\circ\text{C}$ сопровождается дальнейшим удалением органических компонентов, разрушением структуры аниона Кеггина и кристаллизацией продукта термолита – фазы состава $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 22\text{WO}_3$ со структурой фосфорвольфрамовой бронзы [37]. В среде аргона окисление органических компонентов продуктов термолита протекает с участием в реакции кислородсодержащих вольфраматов с восстановлением их до вольфрамовых бронз. При этом удельное электрическое сопротивление продуктов термолита тетраметиламмониевой соли вольфрамфосфатоферрата, прокаленной в аргоне, составляет $10\text{ кОм}\cdot\text{м}$, что в 3×10^5 раз меньше, чем у полученных на воздухе ($3 \times 10^6\text{ кОм}\cdot\text{м}$), это подтверждает образование в инертной атмосфере сравнительно хорошо проводящих электрический ток вольфрамовых бронз. Удельное электрическое сопротивление классических вольфрамовых бронз щелочных металлов Cat_xWO_3 составляет $0.04\text{--}3\text{ кОм}\cdot\text{м}$ [38].

Таким образом, процессы, протекающие при нагревании рубидиевой, цезиевой, аммонийной и тетраметиламмониевой солей вольфрамфосфато-

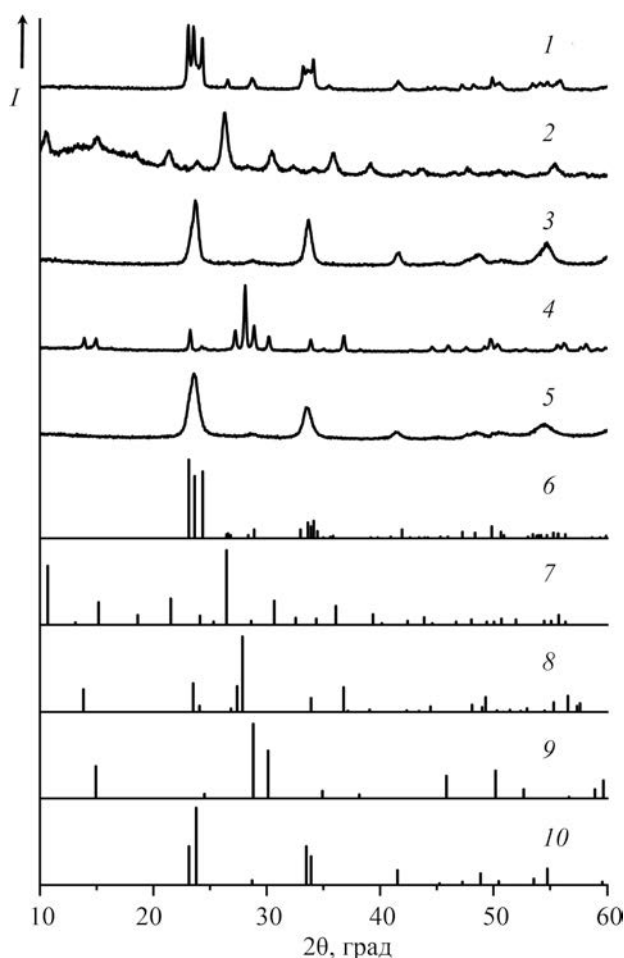
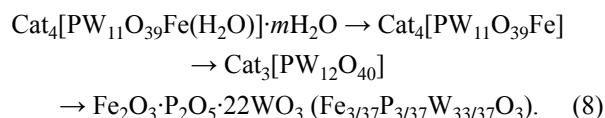
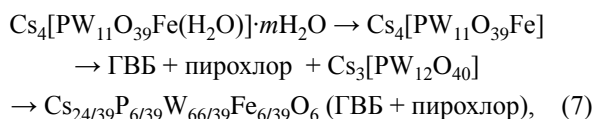
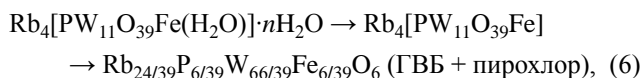


Рис. 4. Рентгенограммы вольфрамфосфатов, прокаленных на воздухе, и штрихрентгенограммы вольфраматов из базы данных ICDD. 1 – $[(C_5H_5)_2Fe]_3[PW_{12}O_{40}] \cdot H_2O$ при $600^\circ C$, 2 – $(NH_4)_4[PW_{11}O_{39}Fe(H_2O)] \cdot 14H_2O$ при $450^\circ C$, 3 – $(NH_4)_4[PW_{11}O_{39}Fe(H_2O)] \cdot 14H_2O$ при $600^\circ C$, 4 – $Rb_4[PW_{11}O_{39}Fe(H_2O)] \cdot 11H_2O$ при $600^\circ C$, 5 – $\{(CH_3)_4N\}_4[PW_{11}O_{39}Fe(H_2O)] \cdot 8H_2O$ при $600^\circ C$, 6 – PW_8O_{26} (ICDD 01-050-0662), 7 – $(NH_4)_3[PW_{12}O_{40}] \cdot 9.5H_2O$ (ICDD 00-050-0305), 8 – $Rb_{0.28}WO_3$ (ICDD 01-070-0803), 9 – $RbNi_{0.25}W_{1.75}O_6$ (ICDD 00-050-1861), 10 – $PW_{12}O_{38.5}$ (ICDD 00-041-0369).

феррата на воздухе и в инертной атмосфере можно представить схемами термолитза (6)–(8).



Установленные схемы термолитза, вероятно, имеют более общий характер и могут быть использованы для прогноза термического поведения и фазового состава продуктов термолитза вольфрамфосфатометаллатов других *3d*-элементов с неорганическими и органическими катионами во внешней сфере комплексов.

Полиоксовольфрамфосфатоферраты и продукты их термолитза – фазы со структурой пироклора и вольфрамовой бронзы, являются перспективными соединениями для приготовления катализаторов реакций окисления органических соединений [39–43]; показана высокая их активность и селективность в реакции окисления изопропилового спирта в ацетон [6]. Установлено, что полученные соединения являются прекурсорами катализаторов в микроволновом синтезе углеродных наноматериалов. Обработка смеси терморасширенного графита и железосодержащих вольфрамфосфатов микроволновым электромагнитным излучением сопровождается быстрым и интенсивным разогревом реакционной массы и приводит к образованию, согласно данным сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии, набора различных углеродных наноструктур, в котором, кроме пакетов графеновых плоскостей и скроллов (свитков графеновых плоскостей), характеризующих терморасширенный графит, зафиксированы индивидуальные углеродные нанотрубки и жгуты из них (рис. 6) [30].

Таким образом, синтезированы додекавольфрамфосфат ферроценния $[(C_5H_5)_2Fe]_3[PW_{12}O_{40}] \cdot H_2O$ и ундекавольфрамфосфатоферраты общей формулы $Cat_4[PW_{11}O_{39}Fe(H_2O)] \cdot mH_2O$, $Cat = (NH_4)^+, Rb^+, Cs^+, (CH_3)_4N^+$ со структурой аниона Кеггина. Изучены процессы, протекающие при нагревании этих соединений и установлены схемы их термолитза; идентифицированы кристаллические продукты их термического разложения: фазы со структурой фосфорвольфрамовой бронзы состава $Fe_{9/43}P_{3/43}W_{36/43}O_3$ для додекавольфрамфосфата ферроценния, пироклора и вольфрамовой бронзы $Cat_{24/39}P_{6/39}W_{66/39}Fe_{6/39}O_6$ для рубидие-

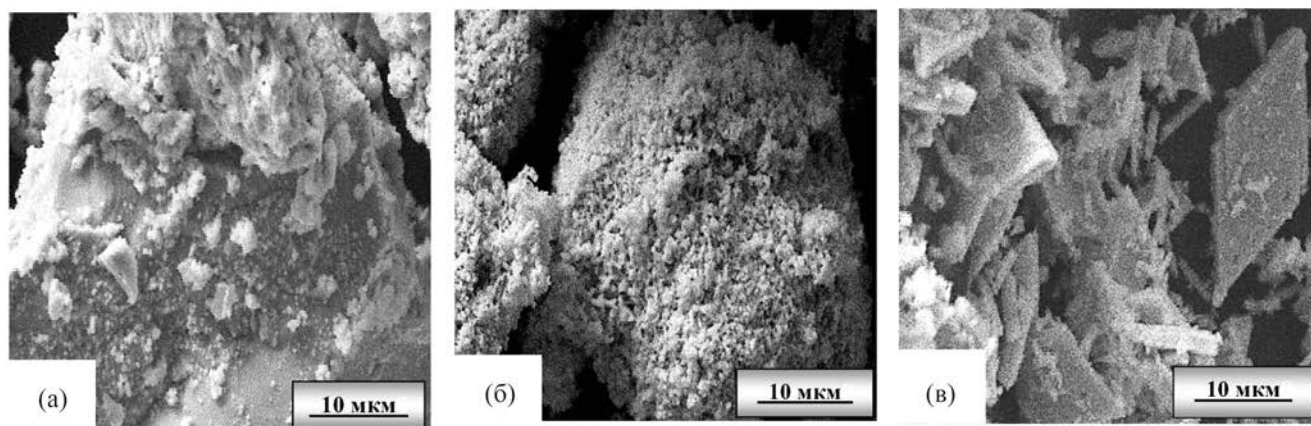


Рис. 5. Морфология частиц продуктов термолитиза ундекавольфрамфосфатоферратов $(\text{NH}_4)_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})]\cdot 14\text{H}_2\text{O}$ (а), $\text{Cs}_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})]\cdot 11\text{H}_2\text{O}$ (б) и $\{(\text{CH}_3)_4\text{N}\}_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})]\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (в), прокаленных на воздухе при 600°C . Сканирующая электронная микроскопия, контраст во вторичных электронах, $\times 2500$.

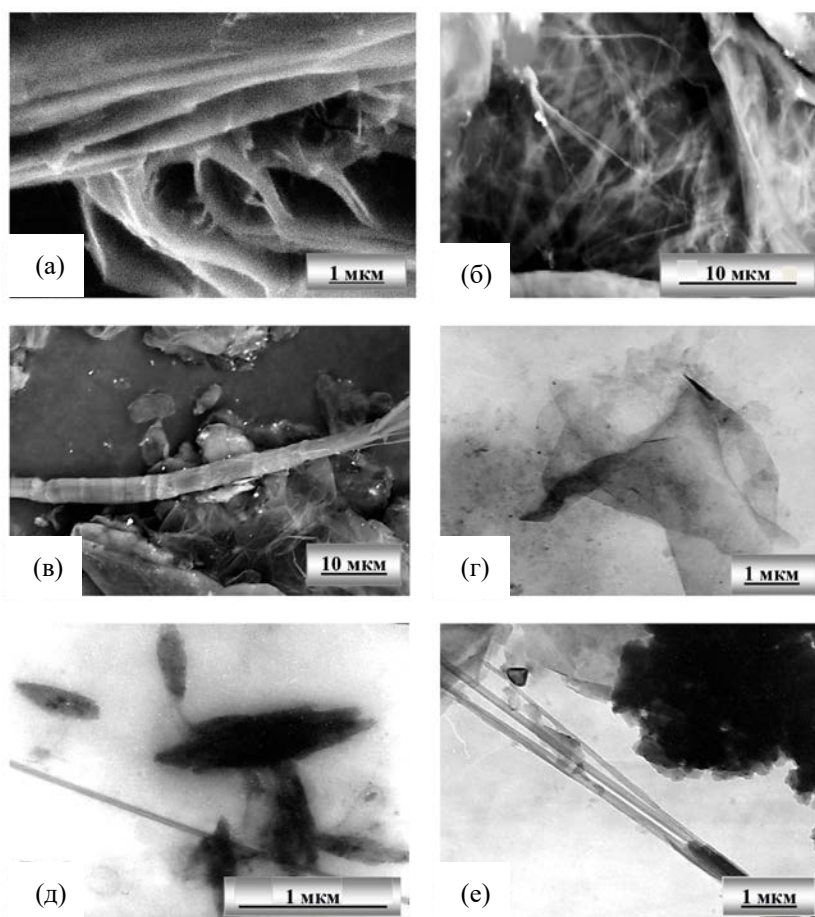


Рис. 6. Морфология частиц углеродных наноматериалов, полученных при микроволновом нагреве смеси терморасширенного графита и железосодержащих вольфрамфосфатов $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}]_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]\cdot \text{H}_2\text{O}$ (а, в, е) и $\{(\text{CH}_3)_4\text{N}\}_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})]\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (б, г, д). а, б – пакеты графеновых плоскостей и углеродных нанолитов; в, г – скроллы; д – углеродная нанотрубка; е – жгут из нанотрубок; а, б, в – сканирующая электронная микроскопия: а – $\times 10000$; б – $\times 2500$; в – $\times 1000$; контраст во вторичных электронах (а); обратно рассеянных электронах (б, в); г, д, е – просвечивающая электронная микроскопия: г, е – $\times 10000$; д – $\times 30000$.

вой и цезиевой соли ундекавольфрамофосфатоферрата и фосфорвольфрамовой бронзы состава $\text{Fe}_{3/37}\text{P}_{3/37}\text{W}_{33/37}\text{O}_3$ для аммонийной и тетраметилламмониевой соли ундекавольфрамофосфатоферрата. Аналогичные по химическому составу фазы $\text{Rb}_{24/39}\text{P}_{6/39}\text{W}_{66/39}\text{Fe}_{6/39}\text{O}_6$, $\text{Cs}_{24/39}\text{P}_{6/39}\text{W}_{66/39}\text{Fe}_{6/39}\text{O}_6$, $\text{Fe}_{9/43}\text{P}_{3/43}\text{W}_{36/43}\text{O}_3$ и $\text{Fe}_{3/37}\text{P}_{3/37}\text{W}_{33/37}\text{O}_3$ не были известны ранее. Синтезированные соединения и продукты их термолитиза являются катализаторами реакций окисления органических соединений кислородом воздуха и прекурсорами катализаторов микроволнового синтеза углеродных наноматериалов.

Полученные результаты исследований могут быть полезны для прогнозирования фазового состава продуктов термолитиза аналогичных вольфрамфосфатометаллатов с *3d*-элементами в координационной сфере и щелочными металлами или органическими катионами во внешней сфере комплексов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Химический состав соединений установлен методами атомно-эмиссионной с индуктивно-связанной плазмой спектроскопии (атомно-эмиссионный спектрометр IRIS Intrepid II XSP Duo Thermo Electron Corporation, ошибка метода составляет 5%), электронной микроскопии (электронный микроскоп JSM-6490 LV JEOL, оснащенный спектрометром волновой дисперсии INCA WAVE, исследования проводили по 10 точкам, ошибка метода – 5%) и гравиметрического анализа (ошибка метода – 0.04%). Тонкую структуру продуктов термолитиза вольфрамфосфатометаллатов изучали на электронном микроскопе JEM-200A фирмы JEOL при ускоряющем напряжении 200 кВ. Идентификацию вольфрамфосфатометаллатов и продуктов их термолитиза проводили по электронным и ИК спектрам поглощения и данным рентгенофазового анализа. Использовали спектрофотометр Helios Gamma Thermo Electron Corporation и инфракрасный спектрометр Vertex 70. Рентгенофазовый анализ поликристаллических образцов проводили на дифрактометре ДРОН-2.0 (CuK_α -излучение) в диапазоне $10^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$ со скоростью 1 град/мин. Термогравиметрические исследования проводили на анализаторе STA 449 F1 Jupiter одновременно с дифференциальной сканирующей калориметрией

при скорости нагрева образцов 10 град/мин на воздухе и в среде аргона, навески образцов 15–20 мг. Электрическое сопротивление продуктов термолитиза определяли с помощью измерителя LCR DE-5000 в таблетках диаметром 7 мм, высотой 4 мм, сформованных под давлением 25 МПа без введения связующих.

Исследование каталитических свойств синтезированных соединений в процессе получения углеродных наноматериалов осуществляли путем нагрева смеси терморасширенного графита и железосодержащих вольфрамфосфатов в кварцевом реакторе диаметром 10 мм длиной 70 мм в атмосфере азота микроволновым излучением частотой 2450 МГц мощностью 1000 Вт в течение 5 мин [30].

Додекавольфрамофосфат ферроцена. 6.39 г (2.0 ммоль) $\text{Na}_2\text{H}[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ растворяли в 70 мл дистиллированной воды и к полученному раствору при постоянном перемешивании добавляли 25 мл раствора хлорида ферроцена в этаноле. Образовавшийся осадок серовато-синего цвета, характерного для ионов ферроцена, отфильтровывали, промывали водой и сушили на воздухе. Для приготовления раствора хлорида ферроцена к 0.37 г (2.0 ммоль) ферроцена, растворенного в 20 мл этанола, добавляли 0.54 г (2.0 ммоль) $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, растворенного в 5 мл этанола. Полученный раствор имеет электронный спектр, аналогичный спектру ионов ферроцена (рис. 2) [31]. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1626 cm^{-1} (C=C, H–O–H), 1417 cm^{-1} (C=C), 1082 cm^{-1} (P–O), 982 cm^{-1} (W=O), 897 cm^{-1} , 804 cm^{-1} , 596 cm^{-1} , 519 cm^{-1} (W–O–W). Найдено, %: $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}]^+$ 15.79; P 0.90; W 64.02; H_2O 0.50. $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}]_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot \text{H}_2\text{O}$. Вычислено, %: $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}]^+$ 16.16; P 0.90; W 63.89; H_2O 0.52.

Ундекавольфрамофосфатоферрат аммония. К 6.44 г (2.0 ммоль) $(\text{NH}_4)_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$, не растворимого в воде, добавляли 70 мл дистиллированной воды и 0.8 мл 25%-ного водного раствора аммиака. Полученную смесь перемешивали для растворения додекавольфрамофосфата аммония и перехода его в раствор в виде ундекавольфрамофосфата аммония, затем добавляли 0.54 г (2.0 ммоль) $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, растворенного в 5 мл воды. Полученную смесь растворов профильтровали через бумажный фильтр и помещали в чашку Петри. Через несколько суток образовавшиеся

кристаллы желтого цвета отделяли от маточного раствора и перекристаллизовывали из воды. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1616 ср (H–O–H), 1400 с (NH_4^+), 1074 ср (P–O), 1061 ср (P–O), 962 с (W=O), 883 ср , 806 с , 731 ср , 592 сл , 513 ср (W–O–W, W–O–Fe). Найдено, %: NH_4^+ 2.38; P 1.00; W 65.69; Fe 1.80; H_2O 8.83. $(\text{NH}_4)_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})]\cdot 14\text{H}_2\text{O}$. Вычислено, %: NH_4^+ 2.35; P 1.01; W 65.76; Fe 1.82; H_2O 8.79.

Синтез ундекавольфрамофосфатоферратов рубидия, цезия и тетраметиламмония проводили по методикам, приведенным в работе [44], в которых хлорид цинка заменили эквивалентным количеством хлорида железа

Ундекавольфрамофосфатоферрат рубидия.

ИК спектр, ν , см^{-1} : 1624 ср (H–O–H), 1060 ср (P–O), 960 с (W=O), 887 ср , 805 с , 733 ср , 591 сл , 513 ср (W–O–W, W–O–Fe). Найдено, %: Rb 10.22; P 0.93; W 61.39; H_2O 6.48; Fe 1.68. $\text{Rb}_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})]\cdot 11\text{H}_2\text{O}$. Вычислено, %: Rb 10.39; P 0.94; W 61.45; H_2O 6.57; Fe 1.70.

Ундекавольфрамофосфатоферрат цезия. ИК

спектр, ν , см^{-1} : 1626 ср (H–O–H), 1061 ср (P–O), 960 с (W=O), 885 ср , 807 с , 732 ср , 592 сл , 513 ср (W–O–W, W–O–Fe). Найдено, %: Cs 15.21; P 0.90; W 58.04; H_2O 6.23; Fe 1.62. $\text{Cs}_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})]\cdot 11\text{H}_2\text{O}$. Вычислено, %: Cs 15.27; P 0.89; W 58.10; H_2O 6.21; Fe 1.60.

Ундекавольфрамофосфатоферрат тетра-

метиламмония. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1636 ср (H–O–H), 1485 ср , 1385 ср (C–H), 1288 сл (C–N), 1062 ср (P–O), 958 с (W=O), 887 ср , 805 с , 732 ср , 591 сл , 512 ср (W–O–W, W–O–Fe). Найдено, %: $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$ 9.12; P 0.98; W 63.09; H_2O 5.27; Fe 1.73. $\{(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\}_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})]\cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Вычислено, %: $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$ 9.29; P 0.97; W 63.36; H_2O 5.08; Fe 1.75.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена с использованием оборудования Центра высоких технологий Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pope M.T. Heteropoly and Isopoly Oxometallates. Berlin: Springer-Verlag, 1983. 180 p.
2. Polyoxometalates in Catalysis, Biology, Energy and Materials Science / Eds S. Roy, D.C. Crans, T.N. Parac-Vogt. Lausanne: Frontiers Media SA, 2019. 224 p. doi 10.3389/978-2-88963-233-6
3. Zhou X., He P., Zhang C. // ACS Omega. 2020. Vol. 5. P. 11529 doi 10.1021/acsomega.0c00693
4. Segado Centellas M., Piot M., Salles R., Proust A., Tortech L., Brouri D., Hupin S., Abécassis B., Landy D., Bo C., Izzet G. // Chem. Sci. 2020. Vol. 11. P. 11072.
5. Liu O., Wang X. // Matter. 2020. Vol. 2. P. 816.
6. Чередниченко Л.А., Мороз Я.А. // Кинетика и катализ. 2018. Т. 59. № 5. С. 560. doi 10.1134/S0453881118050039; Cherednichenko L.A., Moroz Y.A. // Kinet. Catal. 2018. Vol. 59. N 5. P. 572. doi 10.1134/S0023158418050038
7. Zhao S., Zhao X., Zhang H., Li J., Zhu Y. // Nano Energy. 2017. Vol. 35. P. 405.
8. Patel A., Narkhede N., Singh S., Pathan S. // Cat. Rev. Sci. Eng. 2016. Vol. 58. N 3. P. 337. doi 10.1080/01614940.2016.1171606
9. Coronel N.C., da Silva M.J., Ferreira S.O., da Silva R.C., Natalino R. // ChemistrySelect. 2019. Vol. 4. N 1. P. 302. doi 10.1002/slct.201802616
10. Lang Z., Miao J., Lan Y. Xu X., Cheng C. // APL Mater. 2020. Vol. 8. P. 120702. doi 10.1063/5.0031374
11. Удалова Л.И., Адонин С.А., Абрамов Р.А., Корольков И.В. Соколов М.Н. // Коорд. хим. 2017. Т. 43. № 6. С. 352. doi 10.7868/S0132344X17050097; Udalova L.I., Adonin S.A., Abramov P.A., Korolkov I.V., Sokolov M.N. // Russ. J. Coord. Chem. 2017. Vol. 43. N 6. P. 368. doi 10.1134/S1070328417050086
12. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчурин В.С. // ЖНХ. 2013. Т. 58. № 12. С. 1601. doi 10.1134/S0036023613120206; Sharutin V.V., Sharutina O.K., Senchurin V.S. // Russ. J. Inorg. Chem. 2013. Vol. 58. N 12. P. 1475. doi 10.1134/S003602361401015X
13. Torlak Y. // JOTCSA. 2018. Vol. 5. N 3. P. 1169. doi 10.18596/jotcsa.420009
14. Ilyas Z., Ma J., Li L., Liang C., Li H., Hua Y., Wang C. // Funct. Mater. Lett. 2020. Vol. 13. N 5. P. 2051022. doi 10.1142/S1793604720510224
15. Han L., Liu X., Wang X., Jiang X., You C., Liu X., Li Y., Hua Y., Wang C. // J. Solid State Electrochem. 2018. Vol. 22. P. 237. doi 10.1007/s10008-017-3734-9
16. Guillén-López A., Espinosa-Torres N., Cuentas-Gallegos A.K., Robles M., Muñoz J. // Carbon. 2018. Vol. 130. P. 623. doi 10.1016/j.carbon.2018.01.043

17. Allmen K., Moré R., Müller R., Soriano-López J., Linden A., Patzke G.R. // ChemPlusChem. 2015. Vol. 80. P. 1389. doi 10.1002/cplu.201500074
18. Zhang Y.M., An Ch.W., Zhang D.F., Liu T., Yan J.S., Zhang J. // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. Vol. 66, N 5. P. 679. doi 10.1134/S0036023621050223
19. Polyoxometalates: from Platonic Solids to Antiretroviral Activity / Eds M.T. Pope, A. Müller. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1994. 412 p.
20. Prudent R., Moucadel V., Laudet B., Barette C., Lafanechère L., Hasenknopf B., Li J., Bareyt S., Lacôte E., Thorimbert S., Malacria M., Gouzerh P., Cochet C. // Chemistry and Biology. 2008. Vol. 15. N 7. P. 683. doi 10.1016/j.chembiol.2008.05.018
21. Cao Z., Yang W., Min X., Liu J., Cao X. // Inorg. Chem. Commun. 2021. Vol. 134. P. 108904 doi 10.1016/j.inoche.2021.108904
22. Ostroushko A.A., Grzhegorzhevskii K.V., Medvedeva S.Yu., Gette I.F., Tonkushina M.O., Gagarin I.D., Danilova I.G. // Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics. 2021. Vol. 12. N 1. P. 81. doi 10.17586/2220-8054-2021-12-1-81-112
23. Семенов С.А., Мусатова В.Ю., Дробот Д.В., Джардималиева Г.И. // ЖНХ. 2020. Т. 65. № 1. С. 65. doi 10.31857/S0044457X20010146; Semenov S.A., Musatova V.Y., Drobot D.V., Dzhardimalieva G.I. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. Vol. 65. N 1. P. 61
24. Пронин А.С., Семенов С.А., Дробот Д.В., Волчкова Е.В., Джардималиева Г.И. // ЖНХ. 2020. Т. 65. № 8. С. 1061. doi 10.31857/S0044457X20080139; Pronin A.S., Semenov S.A., Drobot D.V., Volchkova E.V., Dzhardimalieva G.I. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. Vol. 65. N 8. P. 1173. doi 10.1134/S0036023620080136
25. Помогайло А.Д., Джардималиева Г.И. Металлополимерные гибридные наноконкомпозиты. М.: Наука, 2015. 494 с.
26. Kang Z., Wang Y., Wang E., Lian S., Gao L., You W., Hu C., Xu L. // Solid State Commun. 2004. Vol. 129. P. 559. doi 10.1016/j.ssc.2003.12.012
27. Asif N.M., Bi Bi R., Tariq M., Shaheen N., Khalid M., Nadeem M., Khan M. Ali, Ansari T.M. // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. Vol. 66. N 3. P. 340. doi 10.1134/S0036023621030025
28. Мороз Я.А., Лозинский Н.С., Лопанов А.Н., Чебышев К.А. // Неорг. матер. 2021. Т. 57. № 8. С. 878. doi 10.31857/S0002337X21080224; Moroz Ya.A., Lozinskii N.S., Loranov A.N., Chebyshev K.A. // Inorg. Mater. 2021. Vol. 57. N 8. P. 835. doi 10.1134/S0020168521080069
29. Мороз Я.А., Лозинский Н.С., Лопанов А.Н. // ЖНХ. 2022. Т. 67. № 2. С. 185. doi 10.31857/S0044457X22020106; Moroz Ya.A., Lozinskii N.S., Loranov A.N. // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. Vol. 67. N 2. P. 166. doi 10.1134/S0036023622020103
30. Заритовский А.Н., Котенко Е.Н., Демко Я.В., Заритовская Т.А. // Вестн. Новгородск. гос. унив. 2021. № 4. С. 24. doi 10.34680/2076-8052.2021.4(125).24-28
31. Sruthi G., Shakeela K., Shanmugam R., Ranga Rao G. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2020. Vol. 22. P. 3329. doi 10.1039/c9cp06284j
32. Andrade A.L., Fabris J.D., Ardisson J.D., Valente M.A., Ferreira J.M.F. // J. Nanomater. 2012. Article ID 454759. doi 10.1155/2012/454759
33. Rafiei B., Ahmadi Ghomi F. // J. Crystallogr. Mineral. 2013. Vol. 21. N 2. P. 25.
34. Patel K., Patel A. // Mater. Res. Bull. 2012. Vol. 47. P. 425. doi 10.1016/j.materresbull.2011.10.026
35. Коренев В.С., Абрамов П.А., Соколов М.Н. // ЖНХ. 2022. Т. 67. № 11. С. 1575. doi 10.31857/S0044457X22100324; Korenev, V.S., Abramov, P.A., Sokolov, M.N. // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. Vol. 67. P. 1763. doi 10.1134/S0036023622600897
36. Gamelas J.A., Couto F.A., Trovgo M.C., A. Cavaleiro M.V., Cavaleiro J.A.S., Pedrosa de Jesus J.D. // Thermochim. Acta. 1999. Vol. 326. P. 165. doi 10.1016/S0040-6031(98)00597-8
37. Mioč U.B., Dimitrijević Ž., Davidović M., Mitrović M.M., Colombar Ph. // J. Mater. Sci. 1994. Vol. 29. P. 3705. doi 10.1007/BF00357338
38. Дробашева Т.И., Расторопов С.Б. // Инженерный вестник Дона. 2016. № 2. Ст. № 6. 13 с.
39. Kozhevnikov I.V. Catalysis by Polyoxometalates. Chichester: John Wiley, 2002. 202 p.
40. Zhang Y.M., An Ch.W., Zhang D.F., Liu T., Yan J.S., Zhang J. // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. Vol. 66. N 5. P. 679. doi 10.1134/S0036023621050223
41. Wang C., Hua Y., Tong Y. // Electrochim. Acta. 2010. Vol. 55. N 22. P. 6755. doi 10.1016/j.electacta.2010.05.094
42. Kuznetsova L.I., Detusheva L.G., Fedotov M.A., Likholobov V.A. // J. Mol. Catal. (A). 1996. Vol. 111. N 1–2. P. 81. doi 10.1016/1381-1169(96)00207-5
43. Мороз Я.А., Савоськин М.В. // Вестн. ДонНУ. Сер. А. Естественные науки. 2020. № 1. С. 72.
44. Мороз Я.А., Лозинский Н.С., Лопанов А.Н., Чебышев К.А. // ЖОХ. 2022. № 1. С. 147. doi 10.31857/S0044460X22010164; Moroz Ya.A., Lozinskyu N.S., Loranov A.N., Chebyshev K.A. // Russ. J. Gen. Chem. 2022. Vol. 92. N 1. P. 101. doi 10.1134/S1070363222010145

Iron-Containing Polyoxotungstophosphates and Their Thermolysis Products

Ya. A. Moroz^{a,*}, M. S. Lozinskii^a, A. N. Zaritovskii^a, A. N. Lopanov^b,
V. V. Burkhovetskii^c, and V. A. Glazunova^c

^a L.M. Litvinenko Institute of Physical Organic and Coal Chemistry, R. Luksemburg str., 70, Donetsk, 83050 Ukraine

^b V.G. Shukhov Belgorod State Technological University, Belgorod, 308012 Russia

^c A.A. Galkin Donetsk Institute for Physics and Engineering, Donetsk, 83050 Ukraine

*e-mail: jaroslavchem@mail.ru

Received April 4, 2023; revised June 9, 2023; accepted June 11, 2023

Thermolysis of ferrocenium tungstophosphate $[(C_5H_5)_2Fe]_3[PW_{12}O_{40}] \cdot H_2O$ and tungstophosphatoferrates with the general formula of $Cat_4[PW_{11}O_{39}Fe(H_2O)] \cdot mH_2O$, where $Cat = (NH_4)^+$, Rb^+ , Cs^+ , $(CH_3)_4N^+$, with the Keggin anion structure were studied using differential scanning calorimetry, infrared spectroscopy, X-ray phase analysis, and electron microscopy. The crystalline products of their thermal decomposition – phases with the structure of pyrochlore and tungsten bronzes – were identified. The synthesized compounds are catalysts for the oxidation reactions of organic compounds and the production of carbon nanomaterials.

Keywords: polyoxotungstophosphates, thermolysis products, catalysts, carbon nanomaterials