

ISSN 0044-460X

Том 93, Номер 9

Сентябрь 2023

ЖУРНАЛ ОБЩЕЙ ХИМИИ



www.sciencejournals.ru



СОДЕРЖАНИЕ

Том 93, номер 9, 2023

Синтез гибридных молекул на основе напряженных полициклических углеводородов и фуллера C ₆₀ : применение тонких пленок на их основе в органической электронике <i>А. Р. Ахметов, Р. И. Аминов, И. Н. Муллагалиев, Р. Б. Салихов</i>	1315
Взаимодействие <i>o</i> -формилбензойной кислоты с гидразидами пиридиновых и гидроксibenзойных кислот <i>О. А. Нуркенов, С. Д. Фазылов, И. В. Кулаков, Т. М. Сейлханов, А. Ж. Мендибаева, А. К. Сыздыков, С. К. Кабиева</i>	1326
Синтез, люминесцентные свойства и антибактериальная активность новых пиразолиновых и пиримидиновых производных (2 <i>E</i>)-1-бифенил-4-ил-3-арилпроп-2-ен-1-онов <i>А. У. Исаханян, Н. З. Акопян, З. А. Овасян, Г. С. Григорян, Р. П. Мхитарян, А. Г. Аракелян, А. С. Сафарян, Р. Е. Мурадян, Г. А. Паносян, А. А. Арутюнян</i>	1335
Синтез и спектральные характеристики хинолиновых производных малеопимаровой кислоты <i>Г. Ф. Вафина, О. В. Акчурина, А. Н. Лобов</i>	1343
Синтез новых конденсированных 3(4)-замещенных производных 11-фурилтиено[3,2- <i>d</i>]пиримидинов <i>В. В. Дабаева, М. Р. Багдасарян, И. М. Бархударянц, Е. Г. Пароникян, Ш. Ш. Дашиян</i>	1351
Синтез и фосфорилирование этиловых эфиров 6-метил-4-арил-2-тио-1,2,3,4-тетрагидропиримидин-5-карбоновой кислоты <i>Н. А. Носова, А. С. Скрьлькова, Д. М. Егоров</i>	1358
Хиральные 2-оксо-1,4,2-оксазафосфоринаны: синтез, строение и область применения (обзор) <i>К. Е. Метлушка, Р. Г. Зиннатуллин, К. А. Никитина, Е. К. Бадеева</i>	1365
Синтез и свойства тетра-3(4)-метилфенилдиазенилфеноксифталоцианинов магния, цинка и эрбия <i>А. Н. Бычкова, Т. В. Тихомирова, К. Ю. Казарян, Е. А. Мыкина, А. С. Вашурин</i>	1392
Иодид и нитрат трис(2,6-диметоксифенил)этилстибония: синтез, строение и свойства <i>И. В. Егорова, В. В. Жидков, И. Н. Зубакина, Н. А. Родионова, Н. В. Куратьева, Н. В. Первухина</i>	1403
Двойные псевдополимерные комплексы состава [Au(S ₂ CNR ₂) ₂][TiCl ₄], R ₂ = (CH ₂) ₅ , (CH ₂) ₆ : получение, структурная организация и термическое поведение (низкотемпературное восстановление и кристаллизация золота) <i>О. А. Бредюк, О. В. Лосева, Т. А. Родина, С. В. Зинченко, А. И. Смоленцев, А. В. Иванов</i>	1413
Синтез и исследование оксалатов висмута(III), осаждаемых из растворов минеральных кислот <i>Е. В. Тимакова, Т. Е. Тимакова, Л. И. Афонина, Н. В. Булина, А. И. Титков, К. Б. Герасимов, В. А. Володин, Ю. М. Юхин</i>	1427
Нанесение фосфидов железа, кобальта и никеля на поверхность высокопористого кремнезема <i>И. А. Тарасюк, Д. В. Филиппов, А. С. Вашурин</i>	1439
Особенности строения мономерных октаэдрических диоксокомплексов <i>d</i> ² -рения с моно- и бидентатными лигандами ReO ₂ (L _{би})(L _{моно}) ₂ , [ReO ₂ (L _{би}) ₂] (обзор) <i>В. С. Сергиенко, А. В. Чураков</i>	1445
Кластеризация и классификация красных вин по физико-химическим свойствам методами Data Mining <i>Н. В. Бондарев</i>	1460

СИНТЕЗ ГИБРИДНЫХ МОЛЕКУЛ НА ОСНОВЕ НАПРЯЖЕННЫХ ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ И ФУЛЛЕРЕНА C₆₀: ПРИМЕНЕНИЕ ТОНКИХ ПЛЕНОК НА ИХ ОСНОВЕ В ОРГАНИЧЕСКОЙ ЭЛЕКТРОНИКЕ

© 2023 г. А. Р. Ахметов^{1,*}, Р. И. Аминов¹, И. Н. Муллагалиев², Р. Б. Салихов²

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

² *Уфимский университет науки и технологий, Уфа, 450076 Россия*

*e-mail: ahmetov_arслан@mail.ru

Поступило в редакцию 23 марта 2023 г.

После доработки 7 июля 2023 г.

Принято к печати 31 июля 2023 г.

Впервые синтезированы гибридные молекулы на основе фуллерена C₆₀ и напряженных полициклических углеводородов с применением реакции Бингеля–Хирша. Получены тонкие пленки на основе синтезированных гибридных соединений и исследована морфология поверхности этих пленок. На основе тонких пленок аддуктов фуллерена C₆₀, содержащих в своем составе фрагменты напряженных полициклических углеводородов, изготовлены органические полевые транзисторы. Измерены вольтамперные характеристики транзисторов и рассчитаны подвижности носителей заряда.

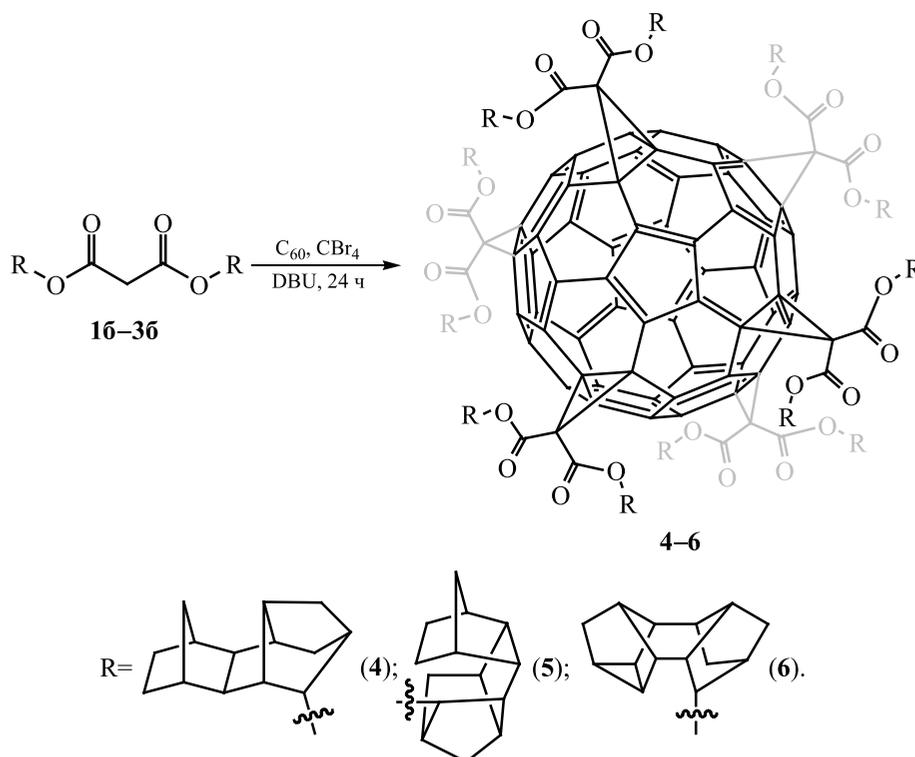
Ключевые слова: фуллерен C₆₀, гексаметанофуллерен, напряженные полициклические углеводороды, органические полевые транзисторы, реакция Бингеля–Хирша

DOI: 10.31857/S0044460X23090019, **EDN:** WXKWSB

В ближайшее время развитие органической электроники может привести к появлению разнообразных новых устройств, таких как дисплеи, интегральные схемы и датчики. Они будут отличаться ультратонкими, легкими, гибкими и прозрачными свойствами, что откроет новые возможности применения, недоступные для традиционной кремниевой электроники. Одним из перспективных устройств в органической электронике является органический полевой транзистор (OFET), который имеет транспортный слой толщиной не более 100 нанометров и управление потоком носителей заряда осуществляется изменением плотности заряда в электрическом поле. Большинство органи-

ческих материалов, используемых для создания электронных устройств, обладают дырочной проводимостью, которая превосходит электронную проводимость. Однако для создания более эффективных устройств требуются OFET как *n*-, так и *p*-типа. Поэтому поиск органических материалов для создания электронных каналов проводимости является актуальной задачей. Фуллерены занимают особое место среди органических полупроводников для OFET, так как они могут действовать как полупроводники *n*-типа. OFET на основе фуллеренов обладают не только высокой подвижностью носителей заряда, но и высокой электрической стабильностью [1–5].

Схема 2.



свою очередь, получены ацетоксилированием по трехуглеродному циклу гидрированных *экзо-экзо/эндо-эндо*-гекса- и гептациклических (бинор-S) димеров норборнадиена. Вторая стадия предполагает последующее введение малоновой кислоты карбодиимидным методом. На всех стадиях выход конечных продуктов составил 85–90%. Синтез ацетатов и спиртов напряженных полициклических углеводородов проводили согласно методу, описанному в работах [31, 32].

Спектральные характеристики соединений **3** и **3a** идентичны литературным данным [33–35]. Сложные эфиры малоновой кислоты **16–36** получены впервые по ранее описанному методу [36].

На следующем этапе, с использованием реакции нуклеофильного присоединения к фуллерену C₆₀ α-галогенкарбанионов, генерируемых *in situ* взаимодействием эфиров **16–36** с CBr₄ в присутствии основания (1,8-дизабицикло[5.4.0]-ундец-7-ена, DBU), взятыми в соотношении 1:10:100:10 соответственно, в подобранных усло-

виях (*орто*-дихлорбензол, 20°C, 24 ч) [13] синтезировали целевые гексааддукты фуллерена **4–6** с выходом ~96% (схема 2).

Структура и состав метанофуллеренов **4–6**, содержащих напряженные полициклические углеводороды, надежно установлена с привлечением современных физико-химических методов анализа (ЯМР, УФ спектроскопия, масс-спектрометрия HRMS-APPI).

На следующем этапе исследований, нами изготовлены и изучены характеристики органических полевых транзисторов (OFET) [37, 38] на основе гибридных молекул **4–6**, в которых слой с гибридной молекулой выполняет функции полупроводника. Структура полевого транзистора представлена на рис. 1.

Типичные вольтамперные характеристики тонкопленочных транзисторов показаны на рис. 2–4. вольтамперные характеристики измерены при комнатной температуре, в условиях обычного атмосферного воздуха без инертной среды.

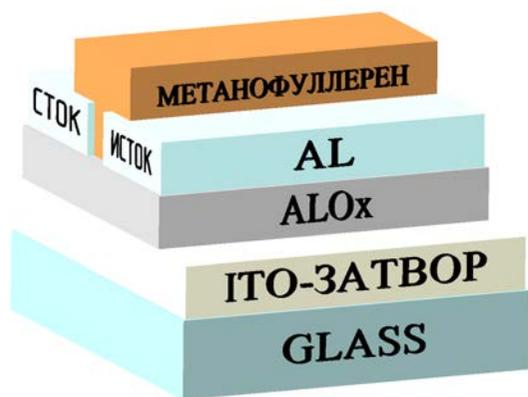


Рис. 1. Структура полевого транзистора.

Исследование вольтамперных характеристик изготовленных транзисторов, с пленками производных фуллерена, показало, что лучшими значениями тока обладают образцы на основе соединений **4** и **6**. Увеличение токов в созданных OFET наблюдается при положительном напряжении на затворе, что соответствует электронному типу проводимости транспортного канала OFET. Зависимости нелинейны. Выходные характеристики показывают, что при больших напряжениях наблюдается переход в область насыщения. Для соединения **5** (рис. 3) зарегистрированы наименьшие значения силы тока. Сравнивая структуры веществ и вольт-

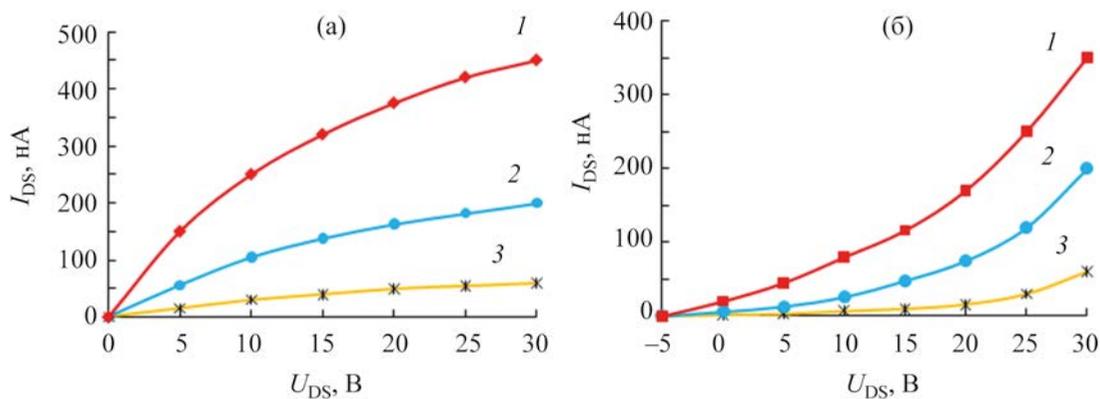


Рис. 2. Семейство выходных (а) и передаточных характеристик (б) полевого транзистора с активным слоем на основе соединения **4**. $U_{G(DS)}$ 10 (1), 20 (2), 30 В (3).

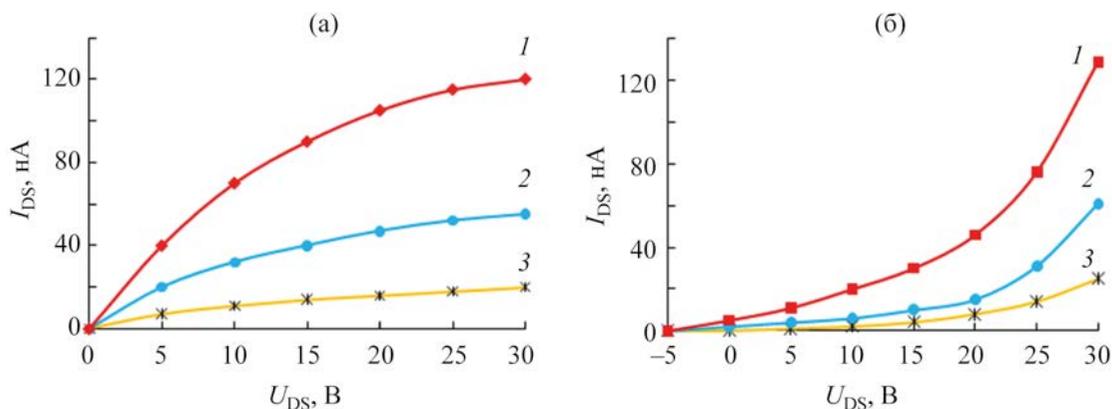


Рис. 3. Семейство выходных (а) и передаточных характеристик (б) полевого транзистора с активным слоем на основе соединения **5**. $U_{G(DS)}$ 10 (1), 20 (2), 30 В (3).

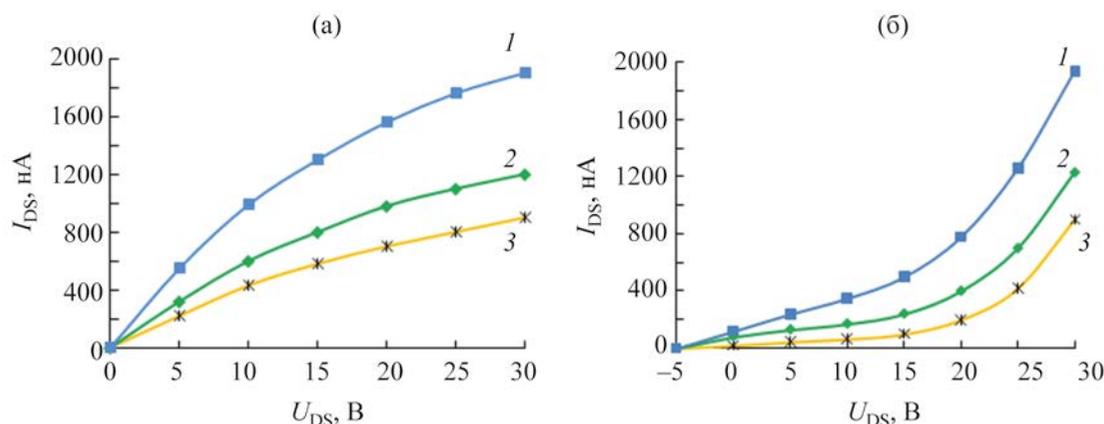


Рис. 4. Семейство выходных (а) и передаточных характеристик (б) полевого транзистора с активным слоем на основе соединения **6**. $U_{G(DS)}$ 10 (1), 20 (2), 30 В (3).

тамперные характеристики, замечено, что органические полевые транзисторы изготовленные на основе соединения **5** показали себя, как не самый лучший вариант для токопроводящей пленки: объемные заместители, расположенные по всей сфере фуллерена C_{60} , влияют так, что уменьшается ток, протекающий через пленку данного вещества, в результате чего наблюдается сильное влияние атомов друг на друга, из-за чего требуется большее электрическое поле, чтобы вырвать носители заряда.

По формуле (1), справедливой для линейного участка изменения вольтамперных характеристик, рассчитаны подвижности носителей заряда активного слоя μ OFETs:

$$I_{DS} = (W/L)\mu C(U_G - U_{th})U_{DS}, \quad (1)$$

где W – ширина канала, L – длина канала, μ – подвижность, C – емкость на квадрат площади подзатворного диэлектрика AlOx (для толщины 400 нм C 8.9 нФ/см²), U_G – напряжение на затворе, U_{DS} – напряжение между стоком и истоком, U_{th} – пороговое напряжение. Суммарная погрешность полученных значений не превышает 10%. Значения подвижности носителей заряда приведены ниже.

Образец	Подвижность, см ² /(В·с)
4	0.001
5	0.0004
6	0.009

Таким образом, измерения подвижностей носителей заряда на органических полевых транзисторах непосредственно доказывают, что химические структуры гибридных молекул **4** и **6** имеют более эффективный механизм переноса заряда по сравнению с метанофуллереном **5**. Значения сопоставимы с аналогичными данными для транзисторов на основе производных фуллерена C_{60} [39, 40].

На сканирующем зондовом микроскопе исследованы поверхности пленок производных фуллерена (рис. 5–7).

С помощью программы Gwyddion определены значения шероховатости образцов по площади 20 мкм на 20 мкм, погрешность расчета программы составляла 10%. Полученные значения приведены ниже.

Образец	S_q , нм
4	8
5	10
6	6

Полученные результаты показывают увеличение шероховатости для соединения **5**, имеющего *эндо-эндо*-гексациклическую конфигурацию димера норборнадиена, ковалентно связанного с молекулой фуллерена C_{60} . Более упорядоченные структуры **4** и **6** имеют лучшую проводимость.

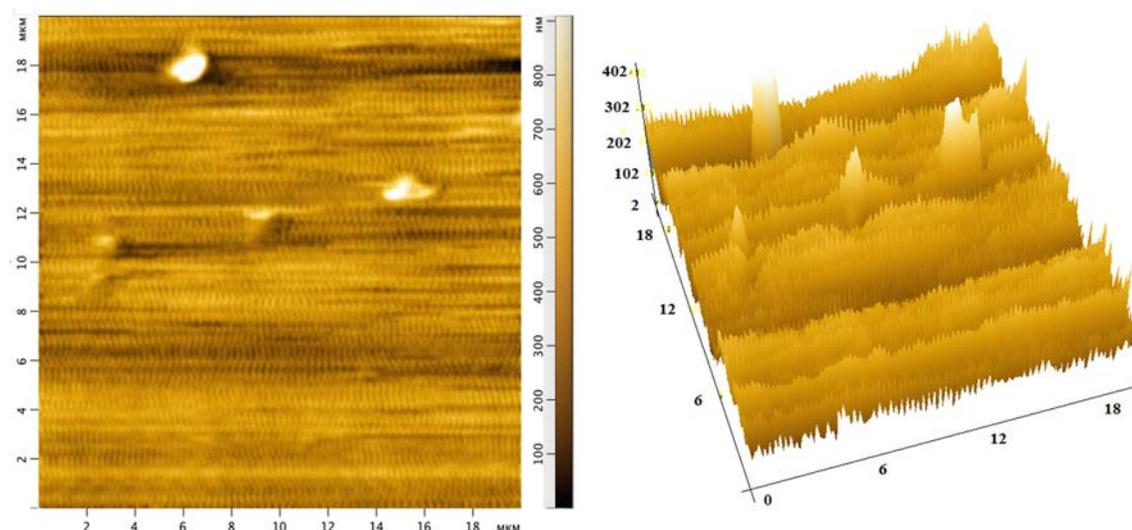


Рис. 5. АСМ-Изображения поверхности пленки вещества 4.

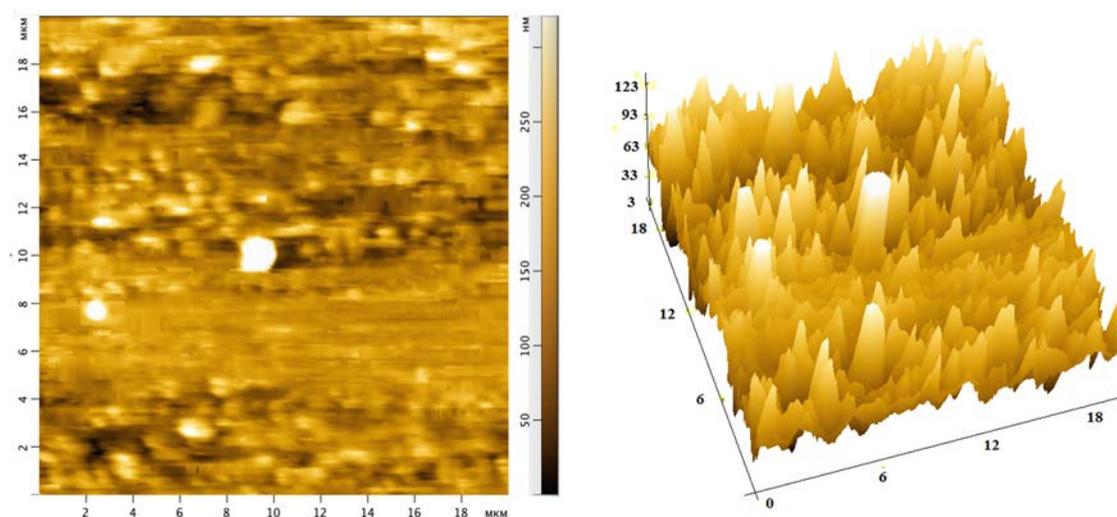


Рис. 6. АСМ-Изображения поверхности пленки вещества 5.

Таким образом, гибридные молекулы фуллеренов **4** и **6**, содержащие двенадцать фрагментов напряженного полициклического углеводорода, показали лучшую подвижность носителей заряда μ в устройстве, представленном на рис. 1. Так, для соединений **4** и **6** она составляет 0.001 и 0.009 $\text{см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$ по сравнению с гибридной молекулой фуллерена **5** [0.0004 $\text{см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$]. Установлена зависимость среднеквадратичной шероховатости поверхности пленок веществ и вольтамперных характеристик. Лучшие вольтамперные характеристики у пленок с меньшим значением шерохова-

тости, а именно у образцов на основе соединений **6** (S_q 6 нм) и **4** (S_q 8 нм), по сравнению с соединением **5** (S_q 10 нм). Аддукты фуллеренов **4–6**, содержащие в своем составе двенадцать фрагментов напряженного полициклического углеводорода, хорошо растворимы, из них получают качественные пленки толщиной 150 нм, имеют токи, протекающие через пленки в транзисторной структуре диапазона единиц микроампер, благодаря чему, данные производные фуллерена перспективны для органической электроники.

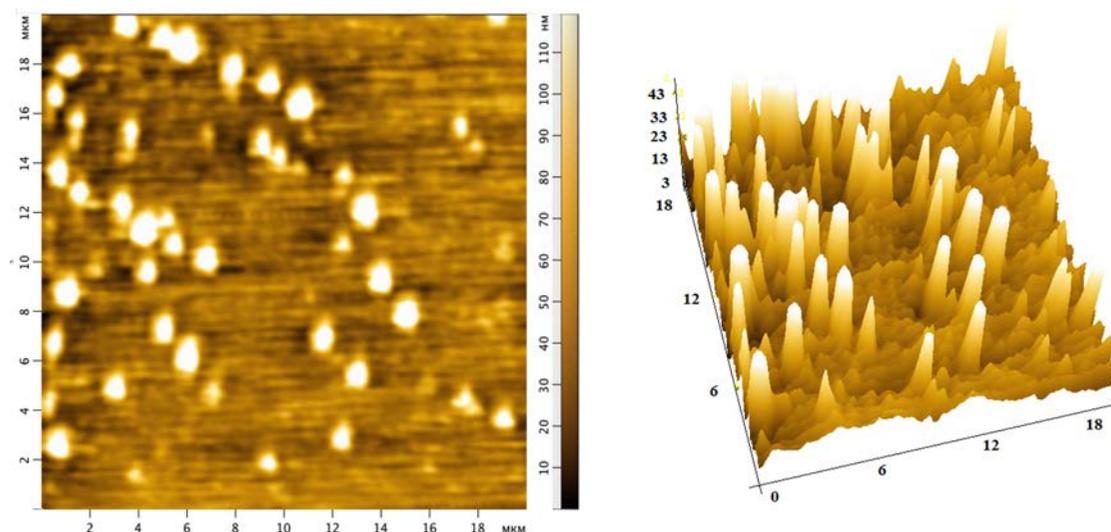


Рис. 7. АСМ-Изображения поверхности пленки вещества 6.

Таким образом, впервые с применением реакции Бингеля–Хирша осуществлен синтез новых метанофуллеренов, содержащих двенадцать напряженных полициклических углеводородных фрагмента. Установлено, что синтезированные гибридные молекулы фуллеренов C_{60} , содержащие фрагменты напряженных полициклических углеводородов *экзо-экзо*-пента- и гептациклических димеров норборнадиена показали лучшие значения подвижности носителей заряда по сравнению с гибридной молекулой фуллерена, имеющего *эндо-эндо*-гексациклическую конфигурацию фрагмента напряженных полициклических углеводородов. Об этом также свидетельствует зависимость подвижности от среднеквадратичной шероховатости поверхности пленок веществ разных типов.

На основе тонких пленок аддуктов фуллерена C_{60} , содержащих в своем составе фрагменты напряженных полициклических углеводородов, изготовлены органические полевые транзисторы методом вращающейся подложки из раствора. Основным преимуществом таких гибридных структур является их высокая электрическая стабильность, проявляющаяся в сохранении значения тока, протекающего через них при повторных измерениях. Все измерения проводили в нормальных условиях – на воздухе, что является неоспо-

рым преимуществом изученных транзисторных структур.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все реакции проводили в атмосфере аргона и в безводном растворителе. Растворители и реагенты сушили или очищали в соответствии с известными методиками. Использовали коммерчески доступный [60]фуллерен (чистота 99.5%, Sigma-Aldrich).

Продукты реакции анализировали на ВЭЖХ-хроматографе Shimadzu SPD-20A (Япония) с УФ детектором при 313 или 340 нм. Смеси разделяли на препаративной колонке Cosmosil Buckyprep Waters (250×10 мм) при температуре ~20°C. В качестве элюента использовали толуол, скорость потока – 3.0 мл/мин. Спектры ЯМР 1H и ^{13}C регистрировали на спектрометре Bruker Avance-500 с частотой 500.17 и 125.78 МГц соответственно. В качестве растворителя использовали смесь $CDCl_3$ – CS_2 (1:3) для производных фуллерена C_{60} и $CDCl_3$ для исходных углеводородов. Масс-спектры (HRMS) получали в режиме APPI.

Для создания пленок из растворов применяли центрифугу CM-M6, для отжига пленок использовали печь СНОЛ. Алюминиевые контакты создавали при помощи вакуумной установки Универсальный вакуумный пост УВП-250. Для измерения

вольтамперных характеристик использовали блок питания MASTECH NY3005D-2, мультиметр в роли амперметра Tektronix DMM4020. Морфологию поверхности исследовали на сканирующем зондовом микроскопе NT MDT Nanoeducator II. Для изготовления транзисторов использовали подложки из стекла с готовой пленкой оксида индия олова (ИТО). Поверх ИТО методом вращающейся подложки создавали пленку AlO_x толщиной 400 нм при 2000 об/мин в течение 30 с, пленку отжигали в печи при 573.15 К. Поверх диэлектрического слоя AlO_x термическим напылением в вакууме создавали пленки алюминия – контакты сток-исток толщиной 500 нм. Далее методом вращающейся подложки наносили пленки производных фуллере́на толщиной 150 нм на подложку из стекла, как описано выше, при 600 об/мин в течение 1 мин. Раствор для вращающейся подложки готовили из 5 мг производного фуллере́на и 200 мкл толуола. Размер одного контакта сток-исток – 2×2 мм, длина канала – 50 мкм, ширина – 2000 мкм. Толщину пленок контролировали с помощью сканирующего зондового микроскопа.

Синтез ацетатов **1–3** и спиртов напряженных полициклических углеводородов **1a–3a** проводили согласно методу, описанному в работах [31, 32]. Сложные эфиры малоно́вой кислоты **1b–3b** получали по ранее описанному методу [36]. Методика синтеза соединений **4–6** представлена в работе [13].

экзо-экзо-4-экзо-Ацетоксипентацикло-[8.2.1.1^{5,8}.0^{2,9}.0^{3,7}]тетрадекан (1). Выход 90%, бесцветное масло. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 0.75 д (1H, 3J 12.7 Гц), 0.87 д (1H, 3J 10.0 Гц), 1.04–1.09 м (1H), 1.32–1.36 м (2H), 1.52–1.54 м (2H), 1.71–1.74 м (2H), 1.76–1.81 м (2H), 1.88–1.90 м (2H), 1.99 с (3H), 2.03–2.06 м (2H), 2.40 с (1H), 2.49–2.51 м (1H), 4.22 с (1H). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 21.4, 29.1, 29.3, 34.8, 36.3, 36.8, 39.5, 41.8, 41.8, 43.5, 46.8, 54.0, 54.9, 57.7, 86.9, 170.6.

экзо-экзо-4-экзо-Гидроксипентацикло-[8.2.1.1^{5,8}.0^{2,9}.0^{3,7}]тетрадекан (1a). Выход 90%, белый порошок. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 0.66 д (1H, 3J 10.0 Гц), 0.89 д (1H, 3J 10.0 Гц), 1.03–1.09 м (2H), 1.31–1.39 м (3H), 1.57 д (1H, 3J 10.0 Гц), 1.66–1.69 м (3H), 1.75–1.83 м (2H), 1.83–1.89 м (1H), 1.92–1.95 м (2H), 2.00 с (1H), 2.07 с (1H), 2.50 с (1H), 3.38 с (1H). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 29.2, 29.4,

34.9, 36.2, 36.3, 41.7, 41.9, 42.3, 43.3, 46.8, 54.4, 57.6, 57.8, 85.1.

Ди-экзо-экзо-пентацикло-[8.2.1.1^{5,8}.0^{2,9}.0^{3,7}]тетрадецилмалонат (1b). Выход 85%, бесцветное масло. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 0.76 д (1H, 3J 12.0 Гц), 0.83–0.90 м (2H), 1.05–1.12 м (2H), 1.27–1.43 м (4H), 1.73–1.81 м (4H), 1.83–1.89 м (1H), 1.92–2.07 м (5H), 2.51 с (1H), 3.29 с (1H), 4.29 с (1H). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 29.1, 29.3, 34.8, 36.1, 36.8, 39.5, 41.7, 41.8, 43.5, 46.8, 53.9, 54.7, 54.8, 57.7, 87.9, 166.1.

эндо-эндо-4-экзо-Ацетоксипентацикло-[8.2.1.1^{5,8}.0^{2,9}.0^{3,7}]тетрадекан (2). Выход 85%, бесцветное масло. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 0.73–0.81 м (1H), 0.87–0.89 м (1H), 1.28–1.34 м (4H), 1.41–1.46 м (4H), 1.83–1.85 м (3H), 1.97–2.02 м (3H), 2.10–2.14 м (2H), 2.23 с (3H), 4.22 с (1H). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 21.4, 23.9, 24.0, 36.6, 36.8, 38.9, 40.6, 41.7, 41.9, 42.3, 46.8, 50.5, 50.7, 54.6, 86.9, 170.6.

эндо-эндо-4-экзо-Гидроксипентацикло-[8.2.1.1^{5,8}.0^{2,9}.0^{3,7}]тетрадекан (2a). Выход 90%, белый порошок. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 0.66 д (1H, 3J 10.0 Гц), 1.28–1.32 м (3H), 1.39–1.48 м (4H), 1.74 д (2H, 3J 5.0 Гц), 1.78–1.84 м (1H), 1.89–1.94 м (2H), 1.97–1.99 м (1H), 2.05–2.08 м (1H), 2.15 с (1H), 2.21 с (1H), 2.31–2.34 м (1H), 2.49 с (1H), 3.36 с (1H). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 24.0, 24.0, 36.2, 36.7, 38.7, 41.9, 41.9, 42.4, 43.4, 46.7, 51.1, 52.9, 54.7, 84.9.

Ди-эндо-эндо-пентацикло-[8.2.1.1^{5,8}.0^{2,9}.0^{3,7}]тетрадецилмалонат (2b). Выход 85%, бесцветное масло. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 0.75 д (1H, 3J 12.0 Гц), 0.83–0.87 м (2H), 1.26–1.30 м (4H), 1.39–1.45 м (4H), 1.80–1.88 м (2H), 1.94–1.99 м (2H), 2.10–2.13 м (2H), 2.22 с (1H), 2.43 с (1H), 2.49 с (1H), 3.28 с (1H), 4.26 с (1H). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 23.9, 24.0, 36.5, 36.8, 38.9, 40.5, 41.7, 41.9, 42.3, 46.8, 50.3, 50.4, 50.7, 54.6, 87.9, 166.1.

Дигексацикло-[9.2.1.0^{2,7}.0^{3,5}.0^{4,8}.0^{9,13}]тетрадецилмалонат (3b). Выход 85%, белый порошок. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 1.00 т (1H, 3J 4.0 Гц), 1.18–1.24 м (2H), 1.28–1.31 м (1H), 1.35 с (2H), 1.42–1.46 м (1H), 1.53–1.65 м (2H), 1.76 с (1H), 1.92 д (1H, 3J 8.0 Гц), 2.02 с (2H), 2.07–2.09 м (2H), 2.26 д (1H, 3J 4.0 Гц), 3.31 с (1H), 4.82 с (1H). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 14.8, 15.0, 15.8, 30.3, 32.3, 33.7, 34.5, 35.6, 36.7, 40.1, 41.5, 42.3, 43.2, 44.9, 82.5, 166.5.

Метанофуллерен 4. Выход 455 мг (92%).

Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 0.79 д (1H, 3J 12.5 Гц), 0.94 д (1H, 3J 8.0 Гц), 1.07–1.10 м (1H), 1.27–1.38 м (2H), 1.55 м (1H), 1.74–1.79 м (1H), 1.84–1.86 м (1H), 1.93–1.97 м (2H), 2.01–2.02 м (1H), 2.09–2.15 м (2H), 2.37 с (1H), 2.60 м (1H), 4.55 с (1H). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 29.1, 29.4, 34.9, 36.0, 36.9, 39.5, 39.6, 41.8, 43.6, 46.9, 53.9, 54.2, 54.4, 57.6, 68.1, 91.2, 141.5, 145.5, 163.3. Масс-спектр (APPI), m/z : 3568.4276 $[M]^-$ (вычислено для $\text{C}_{246}\text{H}_{228}\text{O}_{24}$: 3568.4281).

Метанофуллерен 5. Выход 475 мг (96%).

Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 0.76–0.81 м (1H), 1.32–1.34 м (1H), 1.42–1.51 м (2H), 1.84–1.85 м (1H), 1.99–2.00 м (1H), 2.13–2.17 м (2H), 2.23–2.27 м (2H), 2.30–2.36 м (1H), 2.45–2.53 м (1H), 4.32 с (1H). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 24.3, 36.5, 36.9, 39.1, 41.9, 42.2, 42.2, 42.6, 47.0, 49.9, 50.1, 50.8, 54.9, 71.7, 91.0, 141.9, 145.5, 162.1. Масс-спектр (APPI), m/z : 3568.4280 $[M]^-$ (вычислено для $\text{C}_{246}\text{H}_{228}\text{O}_{24}$: 3568.4281).

Метанофуллерен 6. Выход 482 мг (90%).

Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 1.01–1.03 м (1H), 1.20–1.22 м (2H), 1.27–1.32 м (1H), 1.36 с (2H), 1.44–1.55 м (2H), 1.62–1.65 м (1H), 1.77 с (2H), 1.87–1.90 м (1H), 1.93–1.95 м (2H), 2.05–2.11 м (2H), 2.30–2.37 м (2H), 4.90 с (1H). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 14.9, 15.2, 15.9, 30.3, 32.3, 33.7, 34.6, 35.7, 36.7, 40.1, 41.5, 43.4, 44.7, 69.2, 86.1, 141.5, 145.5, 162.8. Масс-спектр (APPI), m/z : 3856.6860 $[M]^-$ (вычислено для $\text{C}_{270}\text{H}_{228}\text{O}_{24}$: 3856.6849).

БЛАГОДАРНОСТЬ

Структурные исследования проведены в Региональном центре коллективного пользования «Агидель» Уфимского федерального центра РАН.

ФИНАНСОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Исследование выполнено в рамках выполнения государственного задания (FMRS-2022-0075, FMRS-2022-0076) и задания на выполнение научных исследований лабораториями (приказ MN-8/1356 от 20.09.2021 г.).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tuktarov A.R., Salikhov R.B., Khuzin A.A., Popod'ko N.R., Safargalin I.N., Mullagaliev I.N., Dzhemilev U.M. // RSC Adv. 2019. Vol. 9. P. 7505. doi 10.1039/C9RA00939F
2. Robin M., Harnois M., Molard Y., Jacques E. // Org. Electr. 2016. Vol. 39. P. 214. doi 10.1016/j.orgel.2016.10.004
3. Zhou K., Dong H., Zhang H.L., Hu W. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2014. Vol. 16. P. 22448. doi 10.1039/C4CP01700E
4. Wang C., Dong H., Hu W., Liu Y., Zhu D. // Chem. Rev. 2012. Vol. 112. P. 2208. doi 10.1021/cr100380z
5. Sadretdinova Z.R., Akhmetov A.R., Salikhov R.B., Mullagaliev I.N., Salikhov T.R. // Mend. Comm. 2023. Vol. 33. P. 320. doi 10.1016/j.mencom.2023.04.007
6. Chen L.-M., Hong Z., Li G., Yang Y. // Adv. Mater. 2009. Vol. 21. P. 1434. doi 10.1002/adma.200802854
7. Brabec C.J., Gowrisanker S., Halls I.I.M., Laird D., Jia S., Williams S.P. // Adv. Mater. 2010. Vol. 22. P. 3839. doi 10.1002/adma.200903697
8. Nelson J. // Mater. Today. 2011. Vol. 14. P. 462. doi 10.1016/S1369-7021(11)70210-3
9. Dang M.T., Hirsch L., Wantz G. // Adv. Mater. 2011. Vol. 23. P. 3597. doi 10.1002/adma.201100792
10. Han S.H., Kim G.M., Oh S.Y. // J. Nanosci. Nanotech. 2015. Vol. 15. P. 5446. doi 10.1166/jnn.2015.10371
11. Брень В.А., Дубоносос А.Д., Минкин В.И., Черноуванов В.А. // Усп. хим. 1991. Т. 60. С. 913; Bren' V.A., Dubonosov A.D., Minkin V.I., Chernouvanov V.A. // Russ. Chem. Rev. 1991. Vol. 60. P. 451. doi 10.1070/RC1991v060n05ABEH001088
12. Дубоносос А.Д., Брень В.А., Черноуванов В.А. // Усп. хим. 2002. Т. 71. С. 1040; Dubonosov A.D., Bren V.A., Chernouvanov V.A. // Russ. Chem. Rev. 2002. Vol. 71. P. 917. doi 10.1070/RC2002v071n11ABEH000745
13. Lorenz P., Hirsch A. // Chem. Eur. J. 2020. Vol. 26. P. 5220. doi 10.1002/chem.201904679
14. Bonfantini E.E., Officer D.L. // J. Chem. Soc. Chem Commun. 1994. P. 1445. doi 10.1039/C39940001445
15. Laine P., Marvaud V., Gourdon A., Launay J.-P., Argazzi R., Bignozzi C.-A. // Inorg. Chem. 1996. Vol. 35. P. 711. doi 10.1021/ic9507225
16. Fraysse S., Coudret C., Launay J.-P. // Eur. J. Inorg. Chem. 2000. P. 1581. doi 10.1002/10990682(200007)2000:7<1581::AIDEJIC1581>3.0.CO;2-2
17. Morino S., Watanabe T., Magaya Y., Yamashita T., Horie K., Nishikubo T. // J. Photopolym. Sci. Technol. 1994. Vol. 7. P. 121. doi 10.2494/photopolymer.7.121
18. Takahashi S., Samata K., Muta H., Machida S., Horie K. // Appl. Phys. Lett. 2001. Vol. 78. P. 13. doi 10.1063/1.1336164

19. *Herges R., Reif W.* // Lieb. Ann. Chem. 1996. P. 761. doi 10.1002/jlac.199619960519
20. *Starck F., Jones P.G., Herges R.* // Eur. J. Org. Chem. 1998. P. 2533. doi 10.1002/(SICI)10990690(199811)1998:11<2533::AIDEJOC2533>3.0.CO;2-Q
21. *Harada Y., Hatakeyama J., Kawai Y., Sasago M., Endo M., Kishimura S., Maeda K., Ootani M., Komoriya H.* Pat. US 6.824.955.2004.
22. *Myers H.K., Schneider A., Suld G.* Pat. US 4207080 (1980).
23. *Dzhemilev U.M., Khusnutdinov R.I., Aminov R.I., Tomilov Yu.V., Nefedov O.M., Kurbatov V.E., Vinogradova M.E., Tupakhina E.A.* Pat. RU 2640204C2.2017.
24. *Schrauzer G.N.* // Tetrahedron Lett. 1970. P. 543. doi 10.1016/S0040-4039(01)97764-0
25. *Bingel C.* // Chem. Ber. 1993. Vol. 126. P. 1957. doi 10.1002/cber.19931260829
26. *Camps X., Hirsch A.* // J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1. 1997. P. 1595. doi 10.1039/A702055D
27. *Hirsch A., Vostrowsky O.* // Eur. J. Org. Chem. 2001. Vol. 5. P. 829. doi 10.1002/1099-0690(200103)2001:5<829::AID-EJOC829>3.0.CO;2-V
28. *Yan W., Seifermann S.M., Pierrat P., Bräse S.* // Org. Biomol. Chem. 2015. Vol. 13. P. 25. doi 10.1039/C4OB01663G
29. *Palacios-Corella M., Ramos-Soriano J., Souto M., Ananias D., Calbo J., Ortí E., Illescas B.M., Clemente-León M., Martín N., Coronado E.* // Chem. Sci. 2021. Vol. 12. P. 757. doi 10.1039/D0SC05875K
30. *Xing Z., Li S.-H., Hui Y., Wu B.-S., Chen Z.-C., Yun D.-Q., Deng L.-L., Zhang M.-L., Mao B.-W., Xie S.-Y., Huang R.-B., Zheng L.-S.* // Nano Energy. 2020. Vol. 74. P. 104859. doi 10.1016/j.nanoen.2020.104859
31. *Аминов Р.И., Каримова И.М., Хуснутдинов Р.И.* // ЖОрХ. 2020. Т. 56. С. 1431; *Aminov R.I., Karimova I.M., Khusnutdinov R.I.* // Russ. J. Org. Chem. 2020. Vol. 56. P. 1595. doi 10.1134/S1070428020090158
32. *Lin M.-C., Yeh S.-J., Chen I.-R., Lin G.* // Protein J. 2011. Vol. 30. P. 220. doi 10.1007/s10930-011-9323-3
33. *Khusnutdinov R.I., Egorova T.M., Khalilov L.M., Meshcheriakova E.S., Dzhemilev U.M.* // Synthesis. 2018. Vol. 50. P. 1555. doi 10.1055/s-0036-1591881
34. *Hollowood F.S., McKervey M.A., Hamilton R., Rooney J.J.* // J. Org. Chem. 1980. Vol. 45. P. 4954. doi 10.1021/jo01312a026
35. *Хуснутдинов Р.И., Муслимов З.С., Джемилев У.М., Неведов О.М.* // Изв. АН. Сер. хим. 1993. Т. 4. С. 728; *Khusnutdinov R.I., Muslimov Z.S., Dzhemilev U.M., Nefedov O.M.* // Russ. Chem. Bull. 1993. Vol. 42. P. 692. doi 10.1007/BF00704004
36. *Джемилев У.М., Ахметов А.Р., Хузин А.А., Дьяконов В.А., Джемилева Л.У., Юнусбаева М.М., Халилов Л.М., Туктаров А.Р.* // Изв. АН. Сер. хим. 2019. Т. 5. С. 1036; *Dzhemilev U.M., Akhmetov A.R., Khuzin A.A., D'yakonov V.A., Dzhemileva L.U., Yunusbaeva M.M., Khalilov L.M., Tuktarov A.R.* // Russ. Chem. Bull. 2019. Vol.68. P. 1036. doi 10.1007/s11172-019-2516-1
37. *Salikhov R.B., Zilberg R.A., Mullagaliev I.N., Salikhov T.R., Teres Y.B.* // Mendeleev Commun. 2022. Vol.32. P. 520. doi 10.1016/j.mencom.2022.07.029
38. *Tuktarov A.R., Salikhov R.B., Khuzin A.A., Safargalin I.N., Mullagaliev I.N., Venidiktova O.V., Valova T.M., Barachevsky V.A., Dzhemilev U.M.* // Mendeleev Commun. 2019. Vol. 29. P. 160. doi https://doi.org/10.1016/j.mencom.2019.03.014
39. *Dong J., Sami S., Balazs D.M., Alessandri R., Jahan, F., Qiu L., Marrink S.J., Havenith R.W.A., Hummelen J.C., Loi M.A., Portale G.* // J. Mater. Chem. 2021. Vol. 100. P. 16217. doi 10.1039/D1TC02753K
40. *Xing Z., Li S.-H., Hui Y., Wu B.-S., Chen Z.-C., Yun D.-Q., Deng L.-L., Zhang M.-L., Mao B.-W., Xie S.-Y., Huang R.-B., Zheng L.-S.* // Nano Energy. 2020. Vol. 74. P. 104859. doi 10.1016/j.nanoen.2020.104859

Synthesis of Hybrid Molecules Based on Conjugated Polycyclic Hydrocarbons and C₆₀ Fullerene: Application of Thin Films Based on Them in Organic Electronics

A. R. Akhmetov^{a,*}, R. I. Aminov^a, I. N. Mullagaliev^b, and R. B. Salikhov^b

^a *Institute of Petrochemistry and Catalysis, Ufa Federal Research Center of the Russian Academy of Sciences, Ufa, 450075 Russia*

^b *Ufa University of Science and Technology, Ufa, 450076 Russia*

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

Received March 23, 2023; revised July 7, 2023; accepted July 31, 2023

Hybrid molecules based on C₆₀ fullerene and strained polycyclic hydrocarbons were synthesized for the first time using the Bingel–Hirsch reaction. Thin films based on the synthesized hybrid compounds were obtained, and the surface morphology of these films was studied. Based on thin films of C₆₀ fullerene adducts containing fragments of conjugated polycyclic hydrocarbons, organic field-effect transistors were fabricated. The current-voltage characteristics of transistors were measured and the mobility of charge carriers was calculated.

Keywords: C₆₀ fullerene, hexamethanofullerene, conjugated polycyclic hydrocarbons, organic field-effect transistors, Bingel–Hirsch reaction

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ *o*-ФОРМИЛБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ С ГИДРАЗИДАМИ ПИРИДИНОВЫХ И ГИДРОКСИБЕНЗОЙНЫХ КИСЛОТ

© 2023 г. О. А. Нуркенов^{1,2}, С. Д. Фазылов^{1,*}, И. В. Кулаков³, Т. М. Сейлханов⁴,
А. Ж. Мендибаева^{1,2}, А. К. Сыздыков^{1,2}, С. К. Кабиева²

¹ Институт органического синтеза и углекислотной химии Республики Казахстан, ул. Алиханова 1, Караганда, 110000 Казахстан

² Карагандинский индустриальный университет, Темиртау, 101400 Казахстан

³ Институт химии Тюменского государственного университета, Тюмень, 625003 Россия

⁴ Кокишетауский университет имени Ш. Уалиханова, Кокишетау, 020000 Казахстан

*e-mail: iosu8990@mail.ru

Поступило в редакцию 5 июля 2023 г.

После доработки 31 июля 2023 г.

Принято к печати 31 июля 2023 г.

Взаимодействие гидразидов никотиновой и изоникотиновой кислот с *o*-формилбензойной кислотой в этаноле приводит к образованию соответствующих гидразонов. Установлено, что *o*-формилбензойная кислота реагирует в альдегидной форме с гидразидами, образуя гидразоны. При нагревании в вакуумном ангидриде последние гладко циклизуются в 3-ацетоксиизоиндолин-1-оны. Исследовано строение синтезированных соединений методами ЯМР ¹H и ¹³C, COSY (¹H–¹H), HMQC (¹H–¹³C) и HMBC (¹H–¹³C) спектроскопии. Изучена антирадикальная и противовирусная активность синтезированных новых гидразонов и 3-ацетоксиизоиндолин-1-онов, среди которых выявлено соединение с широким спектром вирусоингибирующего действия по отношению к штаммам вируса А.

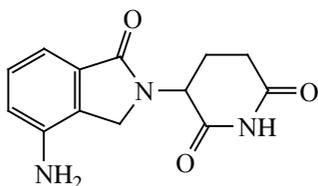
Ключевые слова: гидразиды (изо)никотиновой кислоты, гидразоны, *o*-формилбензойная кислота, 3-ацетоксиизоиндолин-1-оны, противовирусная активность

DOI: 10.31857/S0044460X23090020, **EDN:** WXMLYG

Соединения, содержащие в своей структуре гидразидный фрагмент, являясь достаточно хорошо изученными, широко используются в различных отраслях науки, техники и медицины. Несмотря на большое число публикаций по синтезу различных гидразидных производных, их свойствам и строению, они и в настоящее время перспективны для дальнейшего изучения и усовершенствования [1–6]. Особый интерес представляют гидразиды никотиновой, изоникотиновой, *o*- и *n*-гидроксибензойной кислот и их производные, до сих пор используемые в качестве важных субстратов при разработке многих медицинских препаратов, обладающих противотуберкулезными, обезболивающими и спазмолитическими свойствами [7–11].

Ранее нами на основе гидразидов *o*- и *n*-гидроксибензойной и изоникотиновой кислот и синтетически доступных ацетилзамещенных гетероциклов – 3-ацетил-2*H*-хромен-2-она, 2-ацетил-3*H*-бензо[*f*]хромен-3-она и 2,6-метано-бензо[*g*][1,3,5]оксадиацина – был синтезирован ряд новых гидразонов, которые проявили хорошие антибактериальные и антиоксидантные свойства [12–15]. Следует также отметить, что данные гидразиды широко используются не только для синтеза гидразонов, но и, например, тиосемикарбазидных производных, которые являются важными синтонами для построения многих S,N-содержащих гетероциклов [16–20]. На основе гидразидов изоникотиновой кислоты синтезировано множество различных производных с ши-

Схема 1.

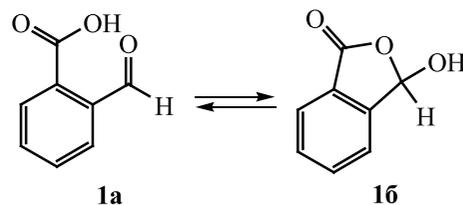


рокой вариацией противотуберкулезной активности [21–25]. Однако проблема лекарственной устойчивости многих патогенных бактерий и вирусов к применяемым для лечения лекарственным средствам требует постоянного поиска и расширения арсенала новых высокоэффективных и низкотоксичных препаратов. В решении данной проблемы гидразоны никотиновой и изоникотиновой кислот до сих пор служат материнской основой в поиске новых противотуберкулезных средств.

В последние годы появился ряд интересных сообщений об использовании изоиндолинона и изобензофуранона в качестве строительных блоков для синтеза различных конденсированных гетероциклических систем [26]. Среди наиболее известных лекарственных препаратов на основе изоиндолинового ядра, следует упомянуть препарат леналидомид (оригинальное лекарственное средство «Ревлиמיד», схема 1), который относится к представителям нового класса противоопухолевых иммуномодуляторов и проявляет мощное иммуномодулирующее и антиангиогенное действие [27, 28]. Следует отметить, что препарат «Ревлиמיד» входит в перечень жизненно необходимых и важнейших лекарственных препаратов РФ.

Одним из соединений, которое можно с успехом использовать для построения изоиндолинового каркаса, является *o*-формилбензойная кислота, способная к кольчато-цепной таутомерии. Она в твердом состоянии существует преимущественно в закрытой форме, а в растворах существует в виде смеси открытой (**1a**) и циклической 3-гидроксифталидной (**16**) формах (схема 2). Возросший в последнее время интерес химиков к этому соединению объясняется его высокой реакционной способностью и большим разнообразием получаемых из него продуктов, многие из которых проявляют биологическую активность [26]. Поэтому изуче-

Схема 2.

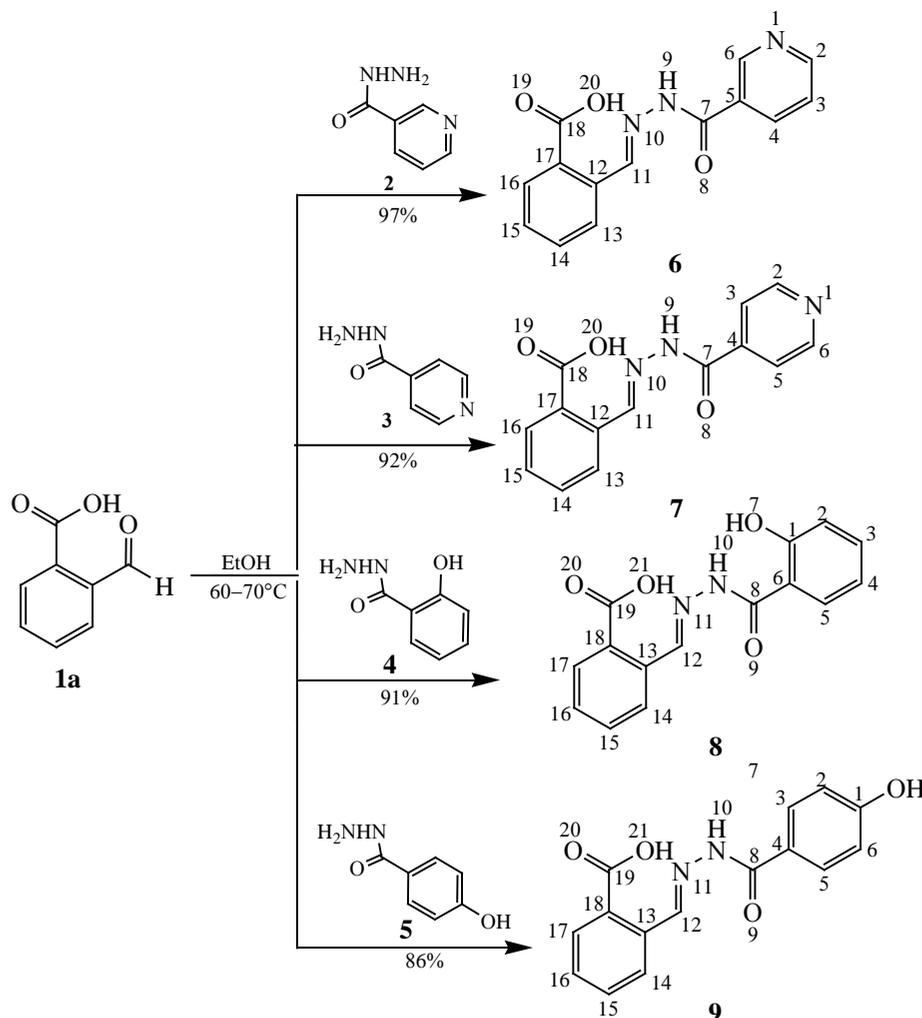


ние новых синтетических возможностей *o*-формилбензойной кислоты остается актуальным до сих пор.

o-Формилбензойная кислота, являясь гидроксильным аналогом фталида, в отличие от него, имеет 2 электрофильных центра C^1 и C^3 и в большинстве случаев реагирует с нуклеофилами по атому C^3 . Следует отметить, что *o*-формилбензойная кислота **1** образует с первичными ароматическими аминами аминифталиды, сохраняя циклическую структуру [26]. Циклическую аминифталидную структуру имеют и продукты ее взаимодействия с производными 2-аминотиофена [29]. В работе [30] описана реакция 2-аминопирролов с *o*-формилбензойной кислотой, где целевые продукты оказались основаниями Шиффа, т. е. производными раскрытой формы *o*-формилбензойной кислоты. В литературе также описаны основания Шиффа *o*-формилбензойной кислоты с производными *n*-фенилендиамина [31]. В реакции с гидразидом антралиновой кислоты *o*-формилбензойная кислота образует соответствующий гидразон, т. е. производное с раскрытой таутомерной формой **1a** [32]. В работе [33] описывается синтез и реакции 3-формилизоникотиновой кислоты с ациклическими и алициклическими вторичными аминами. Показано, что данное взаимодействие приводит к образованию 3-диалкиламино-4-галогенфуоро[3,4-*c*]-пиридин-1(3*H*)-онов с выходами 71–84%.

В продолжение этих исследований и с целью расширения арсенала биоактивных соединений нами изучено взаимодействие *o*-формилбензойной кислоты с гидразидами никотиновой (**2**), изоникотиновой (**3**), *o*- и *n*-гидроксибензойной (**4** и **5**) кислот. Реакцию конденсации осуществляли путем нагревания эквимольных количеств исходных реагентов в среде этилового спирта при 60–70°C в течение 3–5 ч (схема 3).

Схема 3.

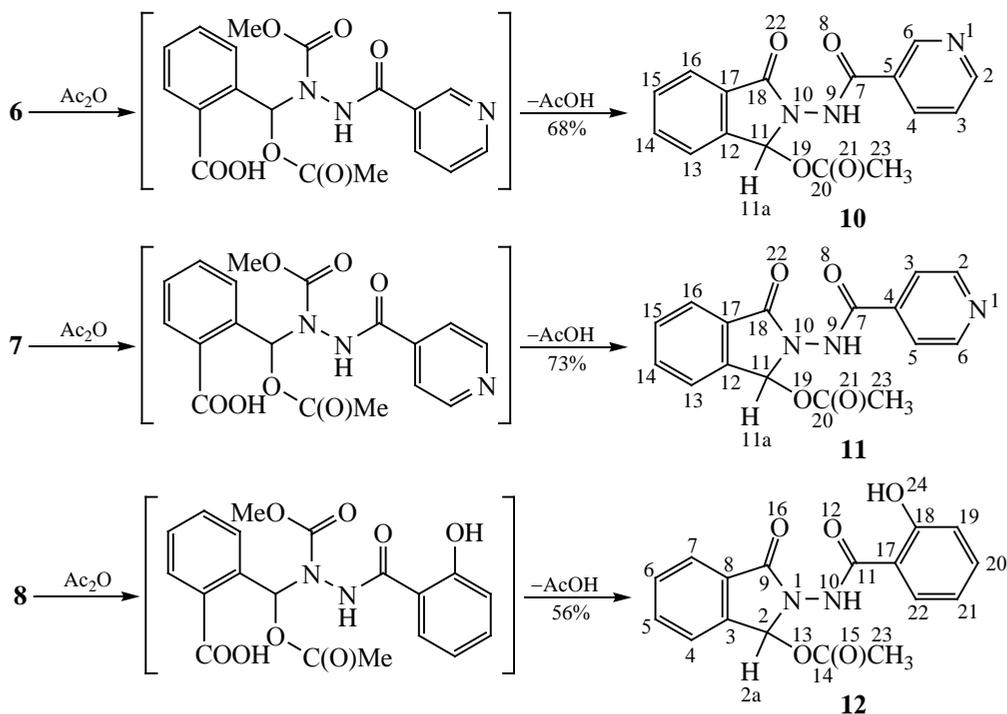


Состав и строение соединений **6–9** подтверждены данными ИК, ЯМР ^1H и ^{13}C , COSY (^1H – ^1H) и HMQC (^1H – ^{13}C) спектроскопии. Спектр ЯМР ^1H соединения **6** характеризуется присутствием ароматических протонов фрагментов бензойной и никотиновой кислот в области 7.46–9.18 м. д. Сигналы протонов H^{11} и H^9 регистрируются при 8.70 и 12.18 м. д. соответственно. В спектре ЯМР ^{13}C соединения **6** наблюдаются сигналы ароматических углеродных атомов фрагментов бензойной и никотиновой кислот. Сигнал углеродного атома C^{11} регистрируется при 152.78 м. д. Карбонильные и карбоксильные углеродные атомы C^7 и C^{18} резонируют при 162.51 и 168.58 м. д. соответственно. В спектрах ^1H – ^1H COSY соединения **6** наблюдаются спин-спиновые корреляции через три связи протонов соседних метин-метиновых ароматиче-

ских групп (рис. 1). Установлены гетероядерные взаимодействия протонов с атомами углерода через одну связь с помощью спектроскопии ^1H – ^{13}C HMQC и гетероядерные взаимодействия протонов с атомами углерода через две и более связей с помощью спектроскопии ^1H – ^{13}C HMBC.

Проведено ацилирование гидразонов **6–8** уксусным ангидридом (схема 4). Установлено, что реакция включает присоединение Ac_2O по связи $\text{C}=\text{N}$ и последующую циклизацию с отщеплением уксусной кислоты и образованием фталимидинов **10–12**. Отмечено, что реакция протекает гладко только в присутствии некоторого количества уксусной кислоты. Со свежеперегнанным ангидридом реакция протекает существенно хуже и с более низкими выходами. В случае гидразона **9**

Схема 4.



образуются гигроскопичные смолообразные продукты реакции, выделить которые не удалось.

Строение синтезированных фталимидинов **10–12** было также однозначно подтверждено данными ИК, ЯМР ^1H и ^{13}C , COSY (^1H – ^1H) и HMQC (^1H – ^{13}C) спектроскопии. Так, в спектре ЯМР ^1H соединения **11** присутствует синглетный сигнал при 2.11 м. д. протонов ацетильного фрагмента H^{23} . Ненасыщенный протон H^{11} проявляется дублетом при 7.06 м. д. с 3J 2.0 Гц. Сигналы пиридинового и ароматического колец регистрируются в области 7.62–8.77 м. д. Гидразиновый протон

H^9 резонирует синглетом при 11.31 м. д. В спектре ЯМР ^{13}C соединения **11** сигналы ацетатных углеродных атомов проявляются при 21.33 (C^{23}) и 170.94 (C^{20}) м. д. Сигналы углеродных атомов ароматических колец регистрируются в характерных областях. Карбонильные углеродные атомы C^7 и C^{18} проявляются при 165.14 и 166.08 м. д. соответственно. В спектрах ^1H – ^1H COSY соединения **11** наблюдаются спин-спиновые корреляции через три связи протонов соседних метин-метиновых пиридиновых групп (рис. 2). Гетероядерные взаимодействия протонов с атомами углерода через

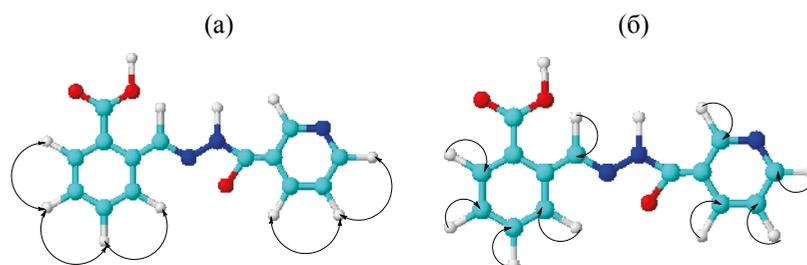


Рис. 1. Схема корреляций в спектрах COSY (а) и HMQC (б) соединения **6**.

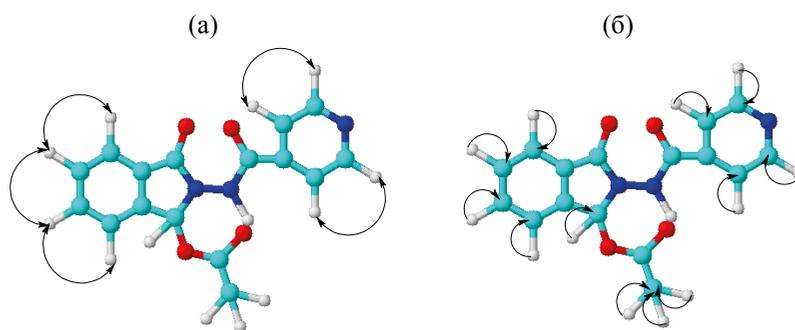


Рис. 2. Схема корреляций в спектрах COSY (а) и HMQC (б) соединения 11.

одну связь установлены с помощью спектроскопии ^1H - ^{13}C HMQC.

В целях практического применения синтезированных соединений изучена антирадикальная и антивирусная активность некоторых из них. Антирадикальное действие представленных образцов исследовали в отношении радикала 2,2-дифенил-1-пикрилгидразила (DPPH $^{\bullet}$). В условиях данной модельной тест-системы ни одно из исследуемых соединений 6–9 антирадикальной активности не проявило.

При изучении антивирусной активности 2-[(2-изоникотиноилгидразоно)метил]бензойной кислоты 7 показано, что данное соединение отличается широким спектром вирусингибирующего действия по отношению к штаммам вируса гриппа А/Алматы/8/98 (H3N2) и А/Владивосток/2/09 (H1N1). Установлено, что данное соединение значительно превосходит по активности коммерческие препараты (тамифлю и ремантадин) независимо от антигенной структуры гриппа и его чувствительности к противовирусным препаратам (табл. 1).

Таким образом, показано, что взаимодействие гидразидов пиридинкарбоновых и гидроксibenзойных кислот с *o*-формилбензойной кислотой в среде этанола приводит к образованию соответствующих гидразонов. Установлено, что *o*-формилбензойная кислота реагирует в альдегидной форме с гидразидами, образуя гидразоны. При нагревании в уксусном ангидриде последние гладко циклизируются в 3-ацетоксиизоиндолин-1-оны.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ВЭЖХ-МС-Анализ выполняли на хроматографе Agilent 1260 Infinity II, сопряженном с масс-спектрометром высокого разрешения Agilent 6545 LC/Q-TOF с источником ионизации Dual AJS ESI, работающем в режиме регистрации положительных ионов. Хроматографическое разделение осуществляли на колонках ZORBAX RRHD Eclipse Plus C18 (2.1×50 мм, размер частиц 1.8 мкм). Температура колонки в ходе анализа поддерживалась равной 35°C. Подвижная фаза формировалась элюентами А и В. В режиме положительной ионизации в качестве элюента А применялся 0.1%-ный раствор

Таблица 1. Вирусингибирующая активность соединения 7 по отношению к вирусам гриппа

Препарат	Химический терапевтический индекс препарата	
	А/Алматы/8/98 (H3N2)	А/Владивосток/2/09 (H1N1)
2-[(2-Изоникотиноилгидразоно)метил]бензойная кислота (7)	65.0	70.0
Тамифлю	10.3	11.0
Ремантадин	29.9	30

муравьиной кислоты в деионизированной воде, в качестве элюента В применялся 0.1%-ный раствор муравьиной кислоты в ацетонитриле. Хроматографическое разделение выполняли при элюировании по следующей схеме: 0–10 мин 95% А, 10–13 мин 100% В, 13–15 мин 95% А. Скорость потока подвижной фазы на протяжении анализа поддерживали равной 400 мкл/мин. Во всех экспериментах объем ввода образца составлял 1 мкл. Пробу готовили растворением в метаноле (для ВЭЖХ) всего образца (в 1000 мкл). Разведение пробы осуществлялось непосредственно перед анализом. Зарегистрированные данные обрабатывали в программном Agilent MassHunter 10.0.

Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C снимали на спектрометре JNM-ECA Jeol 400 (399.78 и 100.53 МГц соответственно) с использованием ДМСО- d_6 . Химические сдвиги измеряли относительно сигналов остаточных протонов или атомов углерода дейтерированного растворителя. ИК спектры записывали на ИК Фурье-спектрометре ФСМ 1201 в таблетках КВг в области 400–4000 cm^{-1} . Элементный анализ выполняли на приборе EuroVector Elemental Analyser. Температуры плавления определяли на приборе SMP10. ТСХ-Анализ выполняли на пластинках Silufol UV-254, проявляли парами иода.

2-[(2-Никотиноилгидразоно)метил]бензойная кислота (6). К смеси 2.74 г (0.02 М.) гидразида никотиновой кислоты в 20 мл этанола добавляли при перемешивании 3 г (0.02 М.) 2-карбокисбензальдегида в 30 мл этанола. Реакционную смесь перемешивали при 60°C в течение 2 ч, затем охлаждали до комнатной температуры. Осадок отфильтровывали, промывали, сушили и перекристаллизовывали из изопропанола. Выход 5.23 г (97%), белый порошок, т. пл. 220–222°C. ИК спектр (КВг), ν , cm^{-1} : 3414 (NH), 1697 ($\text{CO}_{\text{амид}}$), 1601 ($\text{C}=\text{N}$), 1601 (аром.). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 5.02 уш. с (1H, H²⁰), 7.46–7.51 м (2H, H^{3,13}), 7.59 т (1H, H¹⁵, 3J 7.4), 7.86–7.88 м (1H, H¹⁴), 8.05 д (1H, H¹⁶, 3J 7.6), 8.24 д (1H, H⁴, 3J 7.6), 9.06 с (1H, H⁶), 9.18 с (1H, H²), 8.70 с (1H, H¹¹), 12.18 с (1H, H⁹). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 123.99 (C³), 127.27 (C¹⁶), 129.61 (C⁵), 130.22 (C¹³), 130.84 (C¹⁴), 131.32 (C¹⁷), 132.48 (C¹⁵), 134.94 (C¹²), 136.07 (C⁴), 147.96 (C²), 149.17 (C⁶), 152.78 (C¹¹), 162.51 (C⁷), 168.58 (C¹⁸). Спектр ЯМР COSY: H¹³→H¹⁵, H¹³→H¹⁴, H¹⁵→H¹⁶, H³→H⁴, H¹³→H¹¹, H⁶→H². Спектр ЯМР HMQC: H³→C³,

H¹³→C¹³, H¹⁵→C¹⁵, H¹⁶→C¹⁶, H¹⁴→C¹⁴, H⁴→C⁴, H²→C², H¹¹→C¹¹, H⁶→C⁶. Спектр ЯМР HMBC: H¹¹→C³; H²→C⁴, C²; H²⁰→C¹⁸. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 270.125 (100) [$M + \text{H}$]⁺.

2-[(2-Изоникотиноилгидразоно)метил]бензойная кислота (7) получена аналогично из 2.74 г (0.02 М.) гидразида изоникотиновой кислоты и 3 г (0.02 М.) 2-карбокисбензальдегида. Выход 4.97 г (92%), белый порошок, т. пл. 205–206°C. ИК спектр (КВг), ν , cm^{-1} : 3425 (NH), 1655 ($\text{CO}_{\text{амид}}$), 1608 ($\text{C}=\text{N}$), 1547 (аром.). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 7.49–7.51 м (1H, H¹⁵), 7.60–7.62 м (1H, H¹³), 7.80 с (2H, H^{3,5}), 7.86–7.89 м (1H, H¹⁴), 8.02–8.05 м (1H, H¹⁶), 8.73 с (2H, H^{2,6}), 9.18 д (1H, H¹¹, 3J 5.2), 12.25 с (1H, H⁹), 12.08 с (1H, H²⁰). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 127.27 (C¹⁶), 130.43 (C¹⁷), 130.88 (C¹⁵), 131.33 (C¹³), 134.88 (C¹²), 122.14 (C^{3,5}), 148.36 (C⁴), 150.83 (C^{2,6}), 148.36 (C¹¹), 162.34 (C⁷), 168.55 (C¹⁸). Спектр ЯМР COSY: H¹⁵→H¹³, H¹⁵→H¹⁴, H¹³→H¹⁶, H^{3,5}→H^{2,6}. Спектр ЯМР HMQC: H^{3,5}→C^{3,5}, H¹⁵→C¹⁵, H¹³→C¹³, H¹⁴→C¹⁴, H¹⁶→C¹⁶, H^{2,6}→C^{2,6}, H¹¹→C¹¹. Спектр ЯМР HMBC: H^{3,5}→C^{2,6}, C⁷; H^{2,6}→C^{3,5}, C⁴; H¹¹→C¹², C¹⁶; H¹⁹→C⁷, C¹¹. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 270.142 (100) [$M + \text{H}$]⁺.

2-[(2-Гидроксibenзоилгидразоно)метил]бензойная кислота (8) получена аналогично из 3.04 г (0.02 М.) 2-гидроксibenзгидразида и 3 г (0.02 М.) 2-карбокисбензальдегида. Выход 5.1 г (91%), белый порошок, т. пл. 224–226°C. ИК спектр (КВг), ν , cm^{-1} : 3425 (NH), 1655 ($\text{CO}_{\text{амид}}$), 1608 ($\text{C}=\text{N}$), 1547 (аром.). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 7.49–7.51 м (1H, H¹⁵), 7.60–7.62 м (1H, H¹³), 7.80 с (2H, H^{3,5}), 7.86–7.89 м (1H, H¹⁴), 8.02–8.05 м (1H, H¹⁶), 8.73 с (2H, H^{2,6}), 9.18 д (1H, H¹¹, 3J 5.2), 12.25 с (1H, H⁹), 12.08 с (1H, H²⁰). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 127.27 (C¹⁶), 130.43 (C¹⁷), 130.88 (C¹⁵), 131.33 (C¹³), 134.88 (C¹²), 122.14 (C^{3,5}), 148.36 (C⁴), 150.83 (C^{2,6}), 148.36 (C¹¹), 162.34 (C⁷), 168.55 (C¹⁸). Спектр ЯМР COSY: H¹⁵→H¹³, H¹⁵→H¹⁴, H¹³→H¹⁶, H^{3,5}→H^{2,6}. Спектр ЯМР HMQC: H^{3,5}→C^{3,5}, H¹⁵→C¹⁵, H¹³→C¹³, H¹⁴→C¹⁴, H¹⁶→C¹⁶, H^{2,6}→C^{2,6}, H¹¹→C¹¹. Спектр ЯМР HMBC: H^{3,5}→C^{2,6}, C⁷; H^{2,6}→C^{3,5}, C⁴; H¹¹→C¹², C¹⁶; H¹⁹→C⁷, C¹¹. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 285.253 (70) [$M + \text{H}$]⁺.

2-[(4-Гидроксibenзоилгидразоно)метил]бензойная кислота (9) получена аналогично из 3.04 г (0.02 М.) 4-гидроксibenзгидразида и 3 г (0.02 М.) 2-карбокисбензальдегида. Выход 4.8 г (85%), бе-

лый порошок, т. пл. 227–229°C. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 3.51 уш. с (1H, H²¹), 6.82–6.85 м (2H, H^{2,6}), 7.43–7.46 м (1H, H¹⁵), 7.54–7.58 м (1H, H¹⁶), 7.80–7.85 м (3H, H^{3,5,14}), 8.02 с (1H, H¹⁷), 9.12 с (1H, H¹²), 10.08 уш. с (1H, H⁷), 11.80 с (1H, H¹⁰). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 115.42 и 115.60 (C^{2,6}), 124.33 (C⁴), 127.12 (C¹⁷), 129.97 (C¹⁵), 130.76 (C^{3,5}), 131.15 (C¹⁸), 132.32 (C¹⁶), 135.33 (C¹³), 146.27 (C¹²), 161.24 (C¹), 163.66 (C⁸), 168.65 (C¹⁹). Спектр ЯМР COSY: H¹⁵→H¹⁶, H^{2,6}→H^{3,5}, H¹⁵→H¹⁴, H¹⁶→H¹⁷. Спектр ЯМР НМҚС: H^{3,5}→C^{3,5}, H^{2,6}→C^{2,6}, H¹⁵→C¹⁵, H¹⁶→C¹⁶, H¹⁷→C¹⁷, H¹²→C¹². Спектр ЯМР НМВС: H^{2,6}→C⁴, C⁸; H^{3,5}→C⁴; H¹⁰→C⁸. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 285.139 (50) [$M + \text{H}$]⁺.

2-(Никотинамидо)-3-оксоизоиндолин-1-илацетат (10). Смесь 1.15 г (0.0042 М.) гидразона **6** и 2.5 мл Ac₂O нагревали до растворения и кипятили 3 мин, затем охлаждали и добавляли смесь 5 мл MeOH и 15 мл H₂O. Выделившееся масло постепенно кристаллизовалось при охлаждении льдом и растирании. Осадок отфильтровывали, промывали петролейным эфиром и сушили. Выход 0.88 г (68%), желтоватое густое масло. ИК спектр (KBr), ν , см⁻¹: 3418 (NH), 1678 (CO_{амид}), 1740 (CO), 1593 (аром.). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 3.50 уш. с (1H, H²¹), 6.89–6.93 м (2H, H^{2,4}), 7.39 с (1H, H³), 7.49–7.50 м (1H, H¹⁵), 7.60 с (1H, H¹⁶), 7.87–7.88 м (2H, H^{5,14}), 8.03–8.04 м (1H, H¹⁷), 9.17 с (1H, H¹²), 12.02 с (1H, H¹⁰), 11.89 уш. с (1H, H⁷). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 116.08 (C⁶), 117.94 (C²), 119.42 (C⁴), 127.35 (C¹⁷), 128.92 (C⁵), 130.26 (C¹⁴), 130.85 (C¹⁵), 131.34 (C¹⁸), 132.49 (C¹⁶), 134.52 (C³), 134.94 (C¹³), 148.27 (C¹²), 159.99 (C¹), 165.95 (C⁸), 168.54 (C¹⁹). Спектр ЯМР COSY: H¹⁵→H¹⁶, H⁴→H³, H¹⁵→H¹⁴, H¹⁶→H¹⁷, H⁴→H⁵. Спектр ЯМР НМҚС: H²→C², H⁴→C⁴, H¹⁵→C¹⁵, H³→C³, H¹⁶→C¹⁶, H¹⁷→C¹⁷, H⁵→C⁵, H¹⁴→C¹⁴, H¹²→C¹². Спектр ЯМР НМВС: H²→C⁶, C⁴; H⁵→C¹; H¹⁷→C¹⁸; H¹²→C¹⁷, C¹³; H¹⁰→C⁸.

2-(Изоникотинамидо)-3-оксоизоиндолин-1-илацетат (11) получен аналогично из 1.15 г (0.0042 М.) гидразона **7**, 2.5 мл Ac₂O, 5 мл MeOH и 15 мл H₂O. Выход 0.94 г (72%), светло-желтый порошок, т. пл. 136–138°C. ИК спектр (KBr), ν , см⁻¹: 3449 (NH), 1682 (CO_{амид}), 1743 (CO), 1593 (аром.). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 2.11 с (3H, H²³), 7.06 д (1H, H¹¹, ³ J 2.0), 7.62–7.83 м (6H, H^{3,5,13-16}),

8.77 д (2H, H^{2,6}, ³ J 4.4), 11.31 с (1H, H⁹). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl₃), δ_{C} , м. д.: 21.33 (C²³), 121.94 (C^{3,5}), 124.13 (C¹⁶), 125.13 (C¹⁵), 129.59 (C¹⁷), 131.30 (C¹⁴), 134.36 (C¹³), 139.18 (C⁴), 151.17 (C^{2,6}), 165.14 (C⁷), 166.08 (C¹⁸), 170.94 (C²⁰). Спектр ЯМР COSY: H^{3,5}→H^{2,6}. Спектр ЯМР НМҚС: H²³→C²³, H¹³→C¹³, H¹⁴→C¹⁴, H¹⁶→C¹⁶, H¹¹→C¹¹, H^{3,5}→C^{3,5}, H^{2,6}→C^{2,6}. Спектр ЯМР НМВС: H²³→C²⁰; H¹¹→C¹³, C¹², C²⁰; H^{2,6}→C^{3,5}, C⁴; H⁹→C⁷.

2-(2-Гидроксибензамидо)-3-оксоизоиндолин-1-илацетат (12) получен аналогично из 1.15 г (0.0042 М.) гидразона **8**, 2.5 мл Ac₂O, 5 мл MeOH и 15 мл H₂O. Выход 0.94 г (72%), белый порошок, т. пл. 142–144°C. ИК спектр (KBr), ν , см⁻¹: 3449 (NH), 1682 (CO_{амид}), 1743 (CO), 1593 (аром.). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.90–2.29 м (3H, H²³), 6.60–6.71 м (2H, H^{19,21}), 6.99–7.33 м (4H, H^{2,22,6,5}), 7.46–7.56 м (1H, H⁴), 7.67–7.72 м (2H, H^{7,20}), 10.23 с (1H, H¹⁰), 11.26 уш. с (1H, H²⁴). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl₃), δ_{C} , м. д.: 20.94 (C²³), 81.43 (C²), 112.31 (C¹⁷), 118.11 (C²¹), 119.24 (C¹⁹), 123.52 (C⁶), 124.17 (C⁷), 129.85 (C⁵), 130.56 (C²⁰), 132.73 (C⁴), 133.46 (C⁸), 135.08 (C²²), 140.02 (C³), 165.67 (C¹¹), 167.87 (C⁹), 169.80 (C¹⁸), 170.86 (C¹⁴). Спектр ЯМР COSY: H²¹→H²², H²¹→H²⁰, H⁶→H⁵, H⁶→H⁷. Спектр ЯМР НМҚС: H²³→C²³, H⁷→C⁷, H²→C², H²⁰→C²⁰, H⁶→C⁶, H²¹→C²¹, H⁵→C⁵, H²²→C²², H⁴→C⁴. Спектр ЯМР НМВС: H²³→C¹⁴; H¹⁰→C¹¹; H²⁴→C¹⁸.

Вирусингибирующая активность 2-[(2-изоникотиноилгидразоно)метил]бензойной кислоты **7** для определения химического терапевтического индекса (ХТИ) исследована в концентрации от 0.0016 до 0.2%, что соответствовало дозам 0.003–0.4 мг на куриный эмбрион (0.06–8 мг/кг) (табл. 1).

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Нуркенов Оралгазы Актаевич, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1878-2787>

Фазылов Серик Драхметович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4240-6450>

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

Сейлханов Тулеген Муратович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0079-4755>

Мендибаева Анель Жанатовна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6123-3340>

ФИНАНСОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке Комитета науки Министерства науки и высшего образования РК (грант № AP14869941).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Mali S.N., Thorat B.R., Gupta D.R., Pandey A.* // Eng. Proc. 2021. Vol. 11. P. 21. doi 10.3390/ASEC2021-11157
2. *Verma G., Marella A., Shaquiquzzaman M., Akhtar M., Ali M.R., Alam M.M.* // J. Pharm. Bioallied Sci. 2014. Vol. 6. N 2. P. 69. doi 10.4103/0975-7406.129170
3. Кулаков И.В., Нуркенов О.А., Газалиева М.А., Жаугашева С.К., Исакова Ж.О. // Хим.-фарм. ж. 2007. № 11. С. 52; *Kulakov, I.V., Nurkenov, O.A., Gazaliev, M.A., Zhaugasheva, S.K., Isakova, Zh.O.* // Pharm. Chem. J. 2007. Vol. 41. N 11. P. 620. doi 10.1007/s11094-008-0020-2
4. Федоряк С.Д., Присяжнюк П.В., Сидорчук И.И. // Хим.-фарм. ж. 1982. № 1. С. 48; *Fedorjak S.D., Prisiajniuk P.V., Sidorchuk I.I.* // Pharm. Chem. J. 1982. N 16. N 1. P. 37. doi 10.1007/bf00761608
5. *Alam M.S., Choi S.-U., Lee D.-U.* // Bioorg. Med. Chem. 2017. Vol. 25. N 1. P. 389. doi 10.1016/j.bmc.2016.11.005
6. *Palamarchuk I.V., Shulgau Z.T., Dautov A.Y., Sergazy Sh.D., Kulakov I.V.* // Org. Biomol. Chem. 2022. Vol 20. P. 8962. doi 10.1039/D2OB01772E
7. *Hussein M.A., Aboul-Fadl T., Hussein A.* // Bull. Pharm. Sci. Assiut University. 2005. Vol. 28. P. 131. doi 10.21608/БФСА.2005.65240.
8. *Koçyiğit-Kaymakçioğlu B., Elçin Oruç-Emre E., Unsalan S., Rollas S.* // Med. Chem. Res. 2008. Vol. 18. P. 277. doi 10.1007/s00044-008-9126-z
9. *Yang Z., Li P., Gan X.* // Molecules. 2018. Vol. 23. P. 1798. doi 10.3390/molecules23071798
10. Олешчук А.Л., Карбаинова А.А., Криворучко Т.Н., Шульгау З.Т., Сейлханов Т.М., Кулаков И.В. // ХГС. 2019. Т. 55. № 1. С. 47; *Oleshchuk A.L., Karbainova A.A., Krivoruchko T.N., Shulgau Z.T., Seilkhanov T.M., Kulakov I.V.* // Chem. Heterocycl. Compd. 2019. Vol. 55. P. 47. doi 10.1007/s10593-019-02417-5
11. *Stalinskaya A.L., Martynenko N.V., Alkhimova L.E., Dilbaryan D.S., Vasilchenko A.S., Dengis N.A., Vlasenko V.S., Kulakov I.V.* // J. Mol. Struct. 2023. Vol. 1275. Article 134689. doi 10.1016/j.molstruc.2022.134689
12. *Коленко Д.И.* // Наука и современность. 2012. № 17. С. 241.
13. *Нуркенов О.А., Сампаева Ж.Б., Щенеткин И.А., Фазылов С.Д., Сейлханов Т.М., Ахметова С.Б.* // ЖОХ. 2017. Т. 87. Вып. 8. С. 1295; *Nurkenov O.A., Satpaeva Zh.B., Shchetkin I.A., Fazylov S.D., Seilkhanov T.M., Akhmetova S.B.* // Russ. J. Gen. Chem. 2017. Vol. 87. P. 1707. doi 10.1134/S1070363217080114
14. *Нуркенов О.А., Сампаева Ж.Б., Щенеткин И.А., Хлебников А.И., Турдыбеков К.М., Сейлханов Т.М., Фазылов С.Д.* // ЖОХ. 2017. Т. 87. Вып. 10. С. 1639; *Nurkenov O.A., Satpaeva Zh.B., Schepetkin I.A., Khlebnikov A.I., Turdybekov K.M., Seilkhanov T.M., Fazylov S.D.* // Russ. J. Gen. Chem. 2017. Vol. 87. P. 2299. doi 10.1134/S1070363217100097
15. *Тютюгина А.В., Андреева О.В., Гариева Ф.П.* // Вестн. Казанск. техн. унив. 2012. Т. 15. № 12. С. 119.
16. *Manian A.K., Khadse B.G., Sengupta S.R.* // Indian J. Chem. (B). 1993. Vol. 328. N 3. P. 407. <https://www.researchgate.net/publication/294655043>
17. *Arquero A., Canadas M., Martinez-Ripoll M., Mendiola M.A., Rodriguez A.* // Tetrahedron. 1998. N 54. P. 11271. doi 10.1016/S0040-4020(98)00667-X
18. *Кораблев М.В.* Производные дитиокарбамидных кислот. Химия, токсикология, фармакология и клиническое применение. Минск: Беларусь, 1971. С. 152.
19. *Мельников Н.Н.* Производные тио- и дитиокарбамидных кислот. М.: Химия, 1960. С. 195.
20. *Gazaliev A.M., Nurkenov O.A., Turdybekov K.M., Fazylov S.D., Ibraev M.K., Turdybekov D.M., Issabaeva M.B.* // Mendeleev Commun. 2006. Vol. 16. P. 243. doi 10.1070/MC2006v016n04ABEH002211
21. *Popolek L., Biernasiak A., Berecka A., Gumieniczek A., Malm A., Wules M.* // Chem. Biol. Drug Design. 2018. Vol. 91. N 4. P. 915. doi 10.1111/cbdd.13158
22. *Fazylov S.D., Nurkenov O.A., Seilkhanov T.M., Karipova G.Zh., Van Hecke K., Suleimen Ye.M., Gazaliyev A.M.* // Bull. Karaganda Univ. Chem. Ser. 2019. N 3(95). P. 44. doi 10.31489/2019Ch3/37-44
23. *Naveen Kumar H., Jummat F., Asmawi M.Z.* // Med. Chem. Res. 2014. Vol. 23. P. 269. doi 10.1007/s00044-013-0632-2
24. *Нуркенов О.А., Карипова Г.Ж., Сейлханов Т.М., Сампаева Ж.Б., Фазылов С.Д., Нухулы А.* // ЖОХ. 2019. Т. 89. Вып. 9. С. 1457; *Nurkenov O.A., Karipova G.Z., Seilkhanov T.M.* // Russ. J. Gen. Chem. 2019. Vol. 89. P. 1923. doi 10.1134/S1070363219090299
25. *Машиковский М.Д.* Лекарственные средства. Москва: Новая волна, 2012. С. 856.
26. *Ухин Л.Ю., Супоницкий К.Ю., Белоусова Л.В., Орлова Ж.И.* // Изв. АН. Сер. хим. 2009. № 12. С. 2399; *Ukhin L.Yu., Suponitsky L.Yu., Belousova L.V.*

- Orlova Zh.I.* // Russ. Chem. Bull. 2009. Vol. 58. P. 2478. doi 10.1007/s11172-009-0347-1
27. <https://www.lgcstandards.com/US/en/Lenalidomide/p/MM3641.00-0250>
28. https://www.accessdata.fda.gov/drugsatfda_docs/nda/2005/021880s000_RevlimidTOC.cfm
29. *Ukhin L.Yu., Suponitsky L.Yu., Shepelenko E.N., Belousova L.V., Borodkin G.S.* // Tetrahedron Lett. 2012. Vol. 53. P. 67. doi 10.1016/j.tetlet.2011.10.147
30. *Ухин Л.Ю., Красников В.В., Зайченко С.Б., Бородкин Г.С., Грибанова Т.Н., Шепеленко Е.Н., Этметченко Л.Н.* // Изв. АН. Сер. хим. 2015. № 2. С. 410; *Ukhin L.Yu., Krasnikov V.B., Zaichenko S.B., Borodkin G.S., Gribanova T.N., Shepelenko E.N., Etmetchenko L.N.* // Russ. Chem. Bull. 2015. Vol. 64. P. 410. doi 10.1007/s11172-015-0877-7
31. *Ухин Л.Ю., Шепеленко Е.Н., Белоусова Л.В., Орлова Ж.И., Бородкин Г.С., Супоницкий К.Ю.* // Изв. АН. Сер. хим. 2011. № 2. С. 345; *Ukhin L.Yu., Shepelenko E.N., Belousova L.V., Orlova Zh.I., Borodkin G.S., Suponitsky K.Yu.* // Russ. Chem. Bull. 2011. N 2. P. 365. doi 10.1007/s11172-011-0057-3
32. *Ухин Л.Ю., Кузьмина Л.Г., Грибанова Т.Н., Белоусова Л.В., Орлова Ж.И.* // Изв. АН. Сер. хим. 2008. № 11. С. 2294; *Ukhin L.Yu., Kuzmina L.G., Gribanova T.N., Belousova L.V., Orlova Zh.I.* // Russ. Chem. Bull. 2008. Vol. 57. P. 2340. doi 10.1007/s11172-008-0333-z.
33. *Федосеев С.В., Беликов М.Ю., Ершов О.В.* // ЖОрХ. 2020. Т. 56. № 1. С. 65; *Fedoseev S.V., Belikov M.Yu., Ershov O.V.* // Russ. J. Org. Chem. 2020. Vol. 56. N 1. P. 49. doi 10.31857/S0514749220010085

Reaction of *o*-Formylbenzoic Acid with Hydrazides of (Iso)Nicotinic and Hydroxybenzoic Acids

O. A. Nurkenov^{a,b}, S. D. Fazylov^{a,*}, I. V. Kulakov^c, T. M. Seilkhanov^d,
A. Zh. Mendibayeva^{a,b}, A. K. Syzdykov^{a,b}, and S. K. Kabieva^b

^a*Institute of Organic Synthesis and Carbon Chemistry of the Republic of Kazakhstan, Karaganda, 110000 Kazakhstan*

^b*Karaganda Industrial University, Temirtau, 101400 Kazakhstan*

^c*Institute of Chemistry of Tyumen State University, Tyumen, 625003 Russia*

^d*Sh. Ualikhanov Kokshetau University, Kokshetau, 020000 Kazakhstan*

**e-mail: iosu8990@mail.ru*

Received July 5, 2023; revised July 31, 2023; rcepted July 31, 2023

The reaction of nicotinic and isonicotinic acid hydrazides with *o*-formyl benzoic acid in ethanol led to the formation of the corresponding hydrazones. It was found that *o*-formyl benzoic acid reacted in aldehyde form with hydrazides to form hydrazones. When heated in acetic anhydride, the latter are smoothly cyclized into 3-acetoxyisoindoline-1-ones. Structure of the synthesized compounds was proved by ¹H and ¹³C NMR spectroscopy data. Antiradical and antiviral activity of the synthesized hydrazones and 3-acetoxyisoindoline-1-ones was studied. A compound with a wide spectrum of virus-inhibiting action against strains of the A virus was identified.

Keywords: (iso)nicotinic acid hydrazides, hydrazones, *o*-formylbenzoic acid, 3-acetoxyisoindoline-1-ones, antiviral activity

СИНТЕЗ, ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА И АНТИБАКТЕРИАЛЬНАЯ АКТИВНОСТЬ НОВЫХ ПИРАЗОЛИНОВЫХ И ПИРИМИДИНОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ (2E)-1-БИФЕНИЛ-4-ИЛ-3-АРИЛПРОП-2-ЕН-1-ОНОВ

© 2023 г. А. У. Исахян^{1,*}, Н. З. Акопян¹, З. А. Овасян¹, Г. С. Григорян², Р. П. Мхитарян²,
А. Г. Аракелян¹, А. С. Сафарян¹, Р. Е. Мурадян¹, Г. А. Паносян¹, А. А. Арутюнян¹

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

²Ереванский государственный университет, Ереван, 0025 Армения

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

Поступило в редакцию 20 июля 2023 г.

После доработки 16 августа 2023 г.

Принято к печати 22 августа 2023 г.

Реакцией конденсации 1-бифенил-4-илэтанола с ароматическими альдегидами в присутствии гидроксида натрия в водно-этанольном растворе получены замещенные проп-2-ен-1-оны. Последующая циклизация последних с гидразингидратом, фенилгидразином и тиосемикарбазидом в кислой среде приводит к соответствующим пиразолинам. Взаимодействие гидрохлоридов амидинов с халконами в системе КОН–этанол приводит к 2,4,6-тризамещенным пиримидинам. Изучены люминесцентные и антибактериальные свойства полученных соединений.

Ключевые слова: замещенные проп-2-ен-1-оны, люминесценция, пиразолины, пиримидины, гетероциклизация, антибактериальная активность

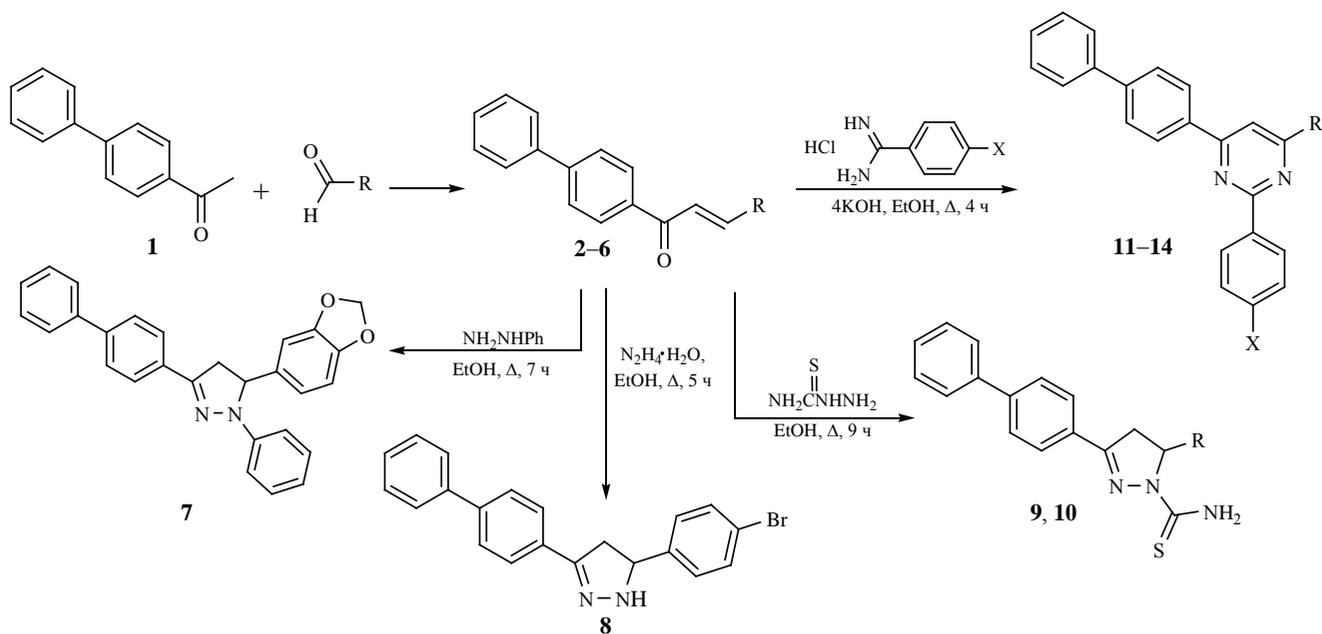
DOI: 10.31857/S0044460X23090032, **EDN:** WWNIDR

В настоящее время большое внимание уделяется синтезу гетероциклических соединений с пиразолиновыми системами, в связи с их потенциальной фармакологической активностью [1, 2]. Производные пиримидина обладают широким спектром фармакологической активности (противовирусной, психотропной, противомикробной, противоопухолевой, антигрибковой), что позволяет рассматривать ядро пиримидина в качестве перспективного скаффолда для разработки новых биологически активных соединений [3–5]. Создание материалов с высокой эффективностью люминесценции находит свое применение в создании новых материалов для оптоэлектроники и хи-

мической фотоники (таких как светоизлучающие диоды, OLED), люминесцентных сенсорах, сенсорах на токсиканты и др. Перспективными среди люминесцентных материалов являются производные пиразолина и пиримидина [6–8].

С целью поиска соединений с фотофизическими и антибактериальными свойствами, нами синтезированы новые пиразолиновые и пиримидиновые производные 1-бифенил-4-илэтанола. Реакцией конденсации Кляйзена–Шмидта 1-бифенил-4-илэтанола **1** с ароматическими альдегидами в присутствии гидроксида натрия в водно-этанольном растворе получены (2E)-1-бифенил-4-ил-3-

Схема 1.



R = 4-N(CH₃)₂-C₆H₄ (**2**, **9**), 4-Br-C₆H₄ (**3**), тиен-2-ил (**4**, **10**), бензо[1,3]диоксол-5-илметил (**5**), 4-OCH₃-C₆H₄ (**6**); R = бензо[1,3]диоксол-5-илметил, X = H (**11**), CH₃ (**12**); R = 4-OCH₃-C₆H₄, X = H (**13**); R = тиен-2-ил, X = CH₃ (**14**).

арилпроп-2-ен-1-оны **2–6** (схема 1). Последующая циклизация последних с гидразингидратом, фенилгидразином и тиосемикарбазидом с каталитическим количеством серной кислоты приводит к пиразолинам **7–10**. Взаимодействие гидрохлоридов бензамидина и 4-метилбензамидина с халконами **4–6** в системе КОН–этанол происходит по типу циклоконденсации с одновременно протекающим процессом дегидрирования-ароматизации с получением ранее не описанных 2,4,6-тризамещенных пиримидинов **11–14**.

Строение полученных соединений подтверждено данными ЯМР ¹H, ¹³C и ИК спектроскопии.

С целью установления длины волны возбуждения (λ_{ex}) в первой серии экспериментов были зарегистрированы электронные спектры поглощения синтезированных соединений. Электронные спектры поглощения регистрировались в растворах ДМФА при постоянной температуре равной 25.0±0.3°C. Измерения проводили с использованием кварцевых кювет с толщиной слоя поглощения равной 1 см. В качестве раствора сравнения был использован ДМФА. Во всех случаях concentra-

ция растворов составляла 2×10⁻⁵ моль/л. Полученные спектры представлены на рис. 1. Длины волн максимумов поглощения, а также рассчитанные значения молярных экстинкций представлены в табл. 1.

Таблица 1. Длины волн максимумов поглощения и значения молярных экстинкций соединений **7–13**

№	λ_{max} , нм	ϵ , л·моль ⁻¹ ·см ⁻¹
7	270	33870
	379	44190
8	287	20590
	344	15910
9	266	32360
	346	45030
10	344	39560
11	302	45660
	336	36310
12	293	48210
	337	31330
13	297	56000
	332	37530

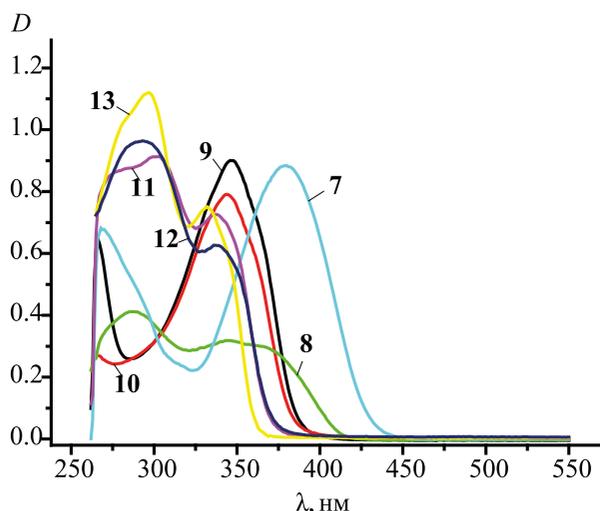


Рис. 1. Электронные спектры поглощения соединений 7–13 в растворах ДМФА ($c \times 10^{-5}$ моль/л).

Люминесцентные свойства полученных систем изучены методом флуоресцентной спектроскопии также в растворах ДМФА. Спектры флуоресценции регистрировали в диапазоне длин волн 340–600 нм при различной длине волны возбуждения в зависимости от образца (λ_{ex} 335, 370 или 405). Ширина щелей возбуждения и излучения была одинаковой и составляла 5 или 10 нм в зависимости от образца. Полученные спектры флуоресценции представлены на рис. 2 и 3. Как видно из рисунков, спектры флуоресценции исследуемых соединений характеризуются одной полосой излучения с максимумом в области 404–476 нм. Флуоресцентные излучения 2×10^{-5} М. растворов 5-(1,3-бензодиоксол-5-ил)-3-бифенил-4-ил-1-фенил-4,5-дигидро-1*H*-пиразола (образец 7) и 4-(1,3-бензодиоксол-5-ил)-6-бифенил-4-ил-2-(4-метилфенил)пиримидина (образец 12) были настолько интенсивными, что вызвало необходимость их разбавления до концентрации 10^{-6} моль/л. Длины волн возбуждения (λ_{ex}) и максимумов флуоресцентного излучения ($\lambda_{\text{em}}^{\text{max}}$), ширина щелей возбуждения и излучения, интенсивность излучения (F), а также стоковые сдвиги представлены в табл. 2.

На основании полученных данных установлена зависимость люминесцентных свойств от строения флуорофора. Как известно, к флуоресценции

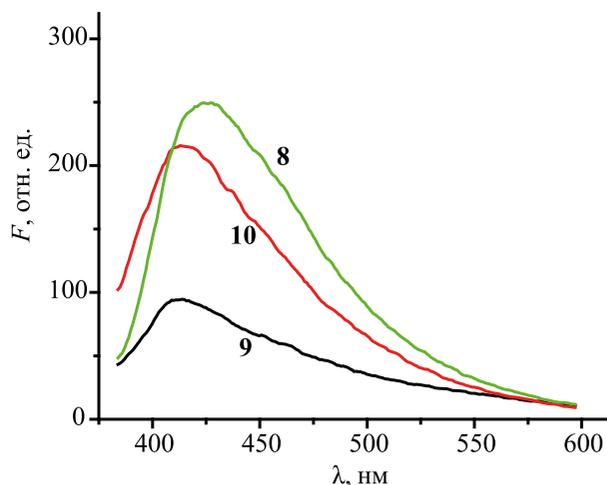


Рис. 2. Флуоресцентные спектры образцов 8–10 в растворах ДМФА. $c \times 10^{-5}$ моль/л, λ_{ex} 370 нм, ширина щели возбуждения – 10 нм, ширина щели излучения – 10 нм.

способны органические соединения с жесткой структурой, как правило содержащие систему сопряженных π -связей. В нашем случае в ряду 9–10–8–11–13–12–7 люминесцентные свойства увеличиваются, что связано со строением заместителя в положении 1 и 5 пиразолинов и в положении 2 и 4 пиримидинов. Внесение изменений в структуре соединений данного ряда приводит к эффективному изменению люминесцентных свойств. Так,

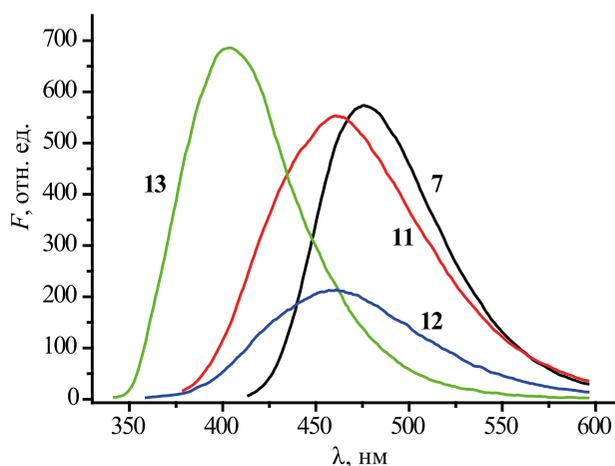


Рис. 3. Флуоресцентные спектры образцов 7, 11–13 в растворах ДМФА. $c \times 10^{-6}$ (7 и 12), 2×10^{-5} моль/л (11 и 13), λ_{ex} 405 (7), 370 (11), 350 (12), 335 нм (13), ширина щели возбуждения – 5 нм, ширина щели излучения – 5 нм.

Таблица 2. Длины волн возбуждения и максимумов флуоресценции, ширина щелей, интенсивность флуоресцентного излучения и стоков сдвиг соединений **7–13**

№	Формула	c , моль/л	λ_{ex} , нм	Ширина щелей возбуждения/излучения	$\lambda_{\text{em max}}$, нм	F , отн. ед.	Стоков сдвиг, cm^{-1} (нм)
7		10^{-6}	405	5/5	476	573.2	103093 (97)
8		2×10^{-5}	370	10/10	428	249.5	119048 (84)
9		2×10^{-5}	370	10/10	414	94.5	147059 (68)
10		2×10^{-5}	370	10/10	413	215.9	144928 (69)
11		2×10^{-5}	370	5/5	460	553.1	80645 (124)
12		10^{-6}	350	5/5	461	213.5	80645 (124)
13		2×10^{-5}	335	5/5	404	685.7	138889 (72)

введение 4-метилфенильного заместителя в положение 2 пиримидина **12** привело к заметному повышению интенсивности флуоресцентного излучения по сравнению с соединением **11**.

Таким образом, все синтезированные соединения проявляют люминесцентные свойства. Флуоресцентные излучения 2×10^{-5} М. растворов 5-(1,3-бензодиоксол-5-ил)-3-бифенил-4-ил-1-фенил-4,5-дигидро-1*H*-пиразола (образец **7**) и 4-(1,3-бензодиоксол-5-ил)-6-бифенил-4-ил-2-(4-метилфенил)пиримидина (образец **12**) имеют высокую интенсивность. Полученные результаты свидетельствуют о перспективности дальнейшего изучения люминесцентных свойств в данном ряду пиразолинов и пиримидинов.

Изучена антибактериальная активность синтезированных соединений **7–14**. Исследования показали, что соединения **7–11** обладают слабой антибактериальной активностью, подавляя рост как грамположительных, так и грамотрицательных микроорганизмов в зоне диаметром 11–14 мм. Остальные вещества – пиримидины **12–14** – проявляют умеренную активность (d 15–17 мм). Изученные соединения по активности существенно уступают контрольному препарату – фуразолидону (d 23–25 мм). Таким образом, внесение изменений в структуре соединений данного ряда не приводит к эффективному изменению антибактериального действия соединений.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры сняты на приборе Nicolet Avatar 330 FT-IR в вазелиновом масле. Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C зарегистрированы на спектрометре Mercury-300 Varian (300, 75 МГц) в $\text{DMSO}-d_6$ – CCl_4 ; внутренний стандарт – ТМС. Электронные спектры поглощения зарегистрированы в растворах ДМФА на спектрометре SPECORD 50РС при $25.0 \pm 0.3^\circ\text{C}$. Для поддержания постоянной температуры использовали термостат LAUDA A100, непосредственно подключенный к спектрометру. Измерения проводили с использованием кварцевых кювет с толщиной слоя поглощения, равной 1 см. В качестве раствора сравнения был использован ДМФА. Спектры флуоресценции записаны на спектрометре Varian Cary Eclipse в диапазоне длин волн 340–600 нм при различной длине волны воз-

буждения в зависимости от образца (λ_{ex} 335, 370 или 405 нм). Ширина щелей возбуждения и излучения была одинаковой и составляла 5 или 10 нм в зависимости от образца. Для измерений использовали кварцевые кюветы с l 1 см. Температуры плавления определены на приборе Voetius.

(2*E*)-1-бифенил-4-ил-3-арилпроп-2-ен-1-оны **2–6** получали по методике [9].

Общая методика получения пиразолинов 7–10. К раствору 1 ммоль (2*E*)-1-бифенил-4-ил-3-арилпроп-2-ен-1-она **2–6** и 1 ммоль производного гидразина в 15 мл этанола при комнатной температуре и при перемешивании добавляли 2 капли серной кислоты (в случае гидразингидрата серная кислота не добавляется). Полученный раствор кипятили 5–9 ч и оставляли на ночь. Осадок отфильтровывали, промывали водой и перекристаллизовывали из этанола.

5-(1,3-Бензодиоксол-5-ил)-3-бифенил-4-ил-1-фенил-4,5-дигидро-1*H*-пиразол (7). Выход 58%, т. пл. $176\text{--}178^\circ\text{C}$. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1599 (C=N). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 3.10 д. д (1H, CH_2 , J 17.2, 6.8 Гц), 3.89 д. д (1H, CH_2 , J 17.2, 12.3 Гц), 5.30 д. д (1H, CH, J 12.3, 6.8 Гц), 5.93 д (1H, OCH_2O , J 1.3 Гц), 5.94 д (1H, OCH_2O , J 1.3 Гц), 6.67–6.83 м (5H, Ar), 6.99–7.04 м (2H, Ar), 7.08–7.14 м (2H, Ar), 7.28–7.34 м (1H, Ar), 7.37–7.45 м (2H, Ar), 7.54–7.62 м (1H, Ar), 7.63–7.71 м (2H, Ar), 7.72–7.80 м (2H, Ar). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 42.9 (CH_2), 62.3 (CH), 100.4 (OCH_2O), 105.6 (CH), 108.0 (CH), 112.8 (2CH), 118.2 (CH), 118.5 (CH), 125.7 (2CH), 126.2 (CH), 126.4 (2CH), 126.8 (2CH), 128.1 (2CH), 128.2 (2CH), 128.3, 131.2, 136.0, 139.7, 140.2, 144.0, 145.7, 147.7. Найдено, %: C 80.44; H 5.22; N 6.65. $\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2$. Вычислено, %: C 80.36; H 5.30; N 6.69.

3-Бифенил-4-ил-5-(4-бромфенил)-4,5-дигидро-1*H*-пиразол (8). Выход 51%, т. пл. $120\text{--}122^\circ\text{C}$. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3342, 3259 (NH), 1588 (C=N). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 2.87 д. д (1H, CH_2 , J 16.1, 10.8 Гц), 3.47 д. д (1H, CH_2 , J 16.1, 10.8 Гц), 4.87 т (1H, CH, J 10.8, Гц), 7.23–7.70 м (13H, Ar). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 40.5 (CH_2), 62.9 (CH), 120.0, 125.5 (2CH), 126.2 (2CH), 126.3 (2CH), 126.6, 126.7, 128.2 (2CH), 128.2 (2CH), 130.8 (2CH), 139.77, 139.80, 142.0, 147.6. Найдено, %: C 66.93; H 4.50; N 7.48. $\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{BrN}_2$. Вычислено, %: C 66.85; H 4.54; N 7.43.

3-Бифенил-4-ил-5-[4-(диметиламино)фенил]-4,5-дигидро-1H-пиразол-1-карботиоамид (9). Выход 65%, т. пл. 203–205°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3413, 3255, 3132 (NH_2), 1594 ($\text{C}=\text{N}$). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 2.91 с (6H, NMe_2), 3.15 д. д (1H, CH_2 , J 17.6, 3.2 Гц), 3.84 д. д (1H, CH_2 , J 17.6, 11.2 Гц), 5.87 д. д (1H, CH , J 11.2, 3.2 Гц), 6.60–6.65 м (2H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2$), 6.99–7.04 м (2H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2$), 7.30–7.36 м (1H, C_6H_5), 7.38–7.46 м (2H, C_6H_5), 7.59–7.64 м (2H, C_6H_5), 7.41 уш. с (1H, NH_2), 7.71 уш. с (1H, NH_2), 7.62–7.67 м (2H, C_6H_4), 7.85–7.90 м (2H, C_6H_4). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 40.1 (Me_2), 42.2 (CH_2), 62.1 (CH), 112.2 (2CH), 125.9 (2CH), 126.4 (2CH), 126.5 (2CH), 127.0 (2CH), 127.2 (CH), 128.3 (2CH), 129.8, 130.4, 139.4, 142.1, 149.0, 153.8, 175.9. Найдено, %: С 71.90; Н 6.12; N 13.93. $\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{S}$. Вычислено, %: С 71.97; Н 6.04; N 13.99.

3-Бифенил-4-ил-5-(2-тиенил)-4,5-дигидро-1H-пиразол-1-карботиоамид (10). Выход 60%, т. пл. 230–232°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3413, 3252, 3147 (NH_2), 1594 ($\text{C}=\text{N}$). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 3.37 д. д (1H, CH_2 , J 17.6, 2.8 Гц), 3.88 д. д (1H, CH_2 , J 17.6, 11.0 Гц), 6.30 д. д (1H, CH , J 11.0, 2.8 Гц), 6.90 д. д (1H, H^4 , тиенил, J 5.0, 3.6 Гц), 7.01 д. д (1H, H^5 , тиенил, J 3.6, 1.0 Гц), 7.20 д. д (1H, H^3 , тиенил, J 5.0, 1.0 Гц), 7.31–7.37 м (1H, Ar), 7.39–7.47 м (2H, Ar), 7.49 уш. с (1H, NH_2), 7.59–7.70 м (4H, Ar), 7.90 уш. с (1H, NH_2), 7.88–7.93 м (2H, C_6H_4). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 41.9 (CH_2), 58.2 (CH), 123.6 (CH), 124.0 (CH), 125.9 (CH), 126.4 (2CH), 126.6 (2CH), 127.1 (2CH), 127.2 (CH), 128.3 (2CH), 129.5, 139.3, 142.3, 144.7, 154.0, 175.8. Найдено, %: С 66.14; Н 4.79; N 11.49. $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{S}_2$. Вычислено, %: С 66.08; Н 4.71; N 11.56.

Общая методика получения 2,4,6-триарилпиримидинов 11–14. Смесь 1 ммоль гидрохлорида бензамидина (4-метилбензамидина), 1 ммоль (Е)-1-бифенил-4-ил-3-арилпроп-2-ен-1-она (6 или 7) и 0.22 г (4 ммоль) КОН в 10 мл этанола кипятили 5 ч. Осадок отфильтровывали, промывали водой и перекристаллизовывали из этанола.

4-(1,3-Бензодиоксол-5-ил)-6-бифенил-4-ил-2-фенилпиримидин (11). Выход 56%, т. пл. 173–175°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1597, 1570. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 6.11 с (2H, CH_2), 6.98 д (1H, C_6H_3 , J 8.2, Гц), 7.33–7.39 м (1H, Ar), 7.43–7.54 м (5H, Ar), 7.66–7.71 м (2H, Ar), 7.74–7.79 м (2H, C_6H_4), 7.98 д (1H, C_6H_3 , J 1.7, Гц), 8.02 д. д (1H, C_6H_3 , J 8.2,

1.7 Гц), 8.26 с (1H, CH), 8.46–8.51 м (2H, C_6H_4), 8.64–8.70 м (2H, C_6H_5). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 101.0 (OCH_2O), 107.0 (CH), 107.8 (CH), 109.0 (CH), 121.6 (CH), 126.5 (2CH), 126.6 (2CH), 127.2 (CH), 127.4 (2CH), 127.7 (2CH), 127.8 (2CH), 128.3 (2CH), 129.8 (CH), 131.0, 135.7, 137.6, 139.6, 142.6, 147.8, 149.4, 163.1, 163.2. Найдено, %: С 81.34; Н 4.62; N 6.57. $\text{C}_{29}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2$. Вычислено, %: С 81.29; Н 4.70; N 6.54.

4-(1,3-Бензодиоксол-5-ил)-6-бифенил-4-ил-2-(4-метилфенил)пиримидин (12). Выход 50%, т. пл. 177–178°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1603, 1584. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 2.46 с (3H, CH_3), 6.09 с (2H, CH_2), 6.97 д (1H, C_6H_3 , J 8.1, Гц), 7.26–7.39 м (3H, Ar), 7.42–7.49 м (2H, Ar), 7.65–7.70 м (2H, Ar), 7.73–7.78 м (2H, Ar), 7.94–8.01 м (2H, Ar), 8.18 с (1H, CH), 8.43–8.48 м (2H, Ar), 8.51–8.56 м (2H, Ar). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 21.0 (CH_3), 101.0 (OCH_2O), 107.1 (CH), 107.8 (CH), 108.8 (CH), 121.6, 126.5 (2CH), 126.6 (2CH), 127.2 (CH), 127.4 (2CH), 127.8 (2CH), 128.3 (2CH), 128.4 (2CH), 131.1, 135.0, 135.8, 139.5, 139.6, 142.5, 147.8, 149.4, 163.1, 163.2. Найдено, %: С 81.50; Н 4.97; N 6.37. $\text{C}_{30}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2$. Вычислено, %: С 81.43; Н 5.01; N 6.33.

4-бифенил-4-ил-6-(4-метоксифенил)-2-фенилпиримидин (13). Выход 62%, т. пл. 133–135°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1605, 1588, 1569. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 3.92 с (3H, CH_3), 7.03–7.08 м (2H, C_6H_4), 7.33–7.40 м (1H, C_6H_5), 7.43–7.55 м (5H, Ar), 7.66–7.71 м (2H, Ar), 7.75–7.80 м (2H, Ar), 8.25 с (1H, CH), 8.36–8.41 м (2H, Ar), 8.45–8.50 м (2H, Ar), 8.66–8.71 м (2H, Ar). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 54.7 (CH_3), 108.8, 113.6 (2CH), 126.5 (2CH), 126.6 (2CH), 127.1 (CH), 127.3 (2CH), 127.7 (2CH), 127.8 (2CH), 128.3 (2CH), 128.4 (2CH), 129.1, 129.8 (CH), 135.8, 137.7 (CH), 139.6, 142.5, 161.3, 163.05, 163.14, 163.4. Найдено, %: С 83.95; Н 5.47; N 6.71. $\text{C}_{29}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}$. Вычислено, %: С 84.03; Н 5.35; N 6.76.

4-Бифенил-4-ил-2-(4-метилфенил)-6-(2-тиенил)пиримидин (14). Выход 51%, т. пл. 181–182°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1603, 1587. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 2.47 с (3H, CH_3), 7.22 д. д (1H, H^4 , тиенил, J 4.9, 3.7 Гц), 7.27–7.32 м (2H, Ar), 7.33–7.39 м (1H, C_6H_5), 7.42–7.50 м (2H, C_6H_5), 7.62 д. д (1H, H^3 , тиенил, J 4.9, 1.0 Гц), 7.66–7.71 м (2H, C_6H_5), 7.75–7.80 м (2H, C_6H_4), 8.15 д. д (1H, H^5 тиенил, J 3.7, 1.0 Гц), 8.20 с (1H, CH), 8.43–8.48 м (2H, C_6H_4), 8.49–8.54 м (2H, C_6H_4). Спектр ЯМР ^{13}C ,

δ_C , м. д.: 20.9 (CH₃), 107.7 (CH), 126.4 (2CH), 126.6 (2CH), 127.1 (CH), 127.3 (2CH), 127.4 (CH), 127.7 (CH), 127.8 (2CH), 128.3 (2CH), 128.4 (2CH), 129.3 (CH), 134.6, 135.5, 139.6, 139.7, 142.6, 142.9, 159.1, 163.0, 163.3. Найдено, %: С 80.22; Н 4.89; N 6.88. С₂₇H₂₀N₂S. Вычислено, %: С 80.16; Н 4.98; N 6.92.

Антибактериальную активность соединений **7–14** изучали методом диффузии в агаре [10] при бактериальной нагрузке 20 млн микробных тел на 1 мл среды. В опытах использовали грамположительные штаммы (*Staphylococcus aureus* 209p, *Bacillus subtilis* 6633) и грамотрицательные палочки (*Shigella flexneri* 6858, *Escherichia coli* 0-55). Растворы соединений и контрольного препарата (фуразолидона [11]) готовили в ДМСО при разведении 1:20. На чашки Петри с посевами вышеуказанных штаммов наносили растворы исследуемых веществ (0.1 мл). Учет результатов проводили по диаметру (d , мм) зон отсутствия роста микроорганизмов после суточного выращивания тест-культур в термостате при 37°C. Статистическую обработку проводили по методу Стьюдента–Фишера. Опыты повторяли не менее трех раз.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Акопян Наира Завеновна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3095-5938>

Овсян Заруи Арменовна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6698-7184>

Григорян Геворг Сергеевич, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0675-735X>

Мурадян Рафаел Егиазарович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4110-9454>

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

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Li J.-T., Zhang X.-H., Lin Z.-P. // Beilstein J. Org. Chem. 2007. Vol. 3. N 13. doi 10.1186/1860-5397-3-13
2. Li Q.S., Shen B.N., Zhang Z., Luo S., Ruan B.F. // Curr. Med. Chem. 2021. Vol. 28. N 5. P. 940. doi 10.2174/0929867327666200306120151
3. Patil S.B. // Int. J. Pharm. Sci. Res. 2018. Vol. 9. N 1. P. 44. doi 10.13040/IJPSR.0975-8232.9(1).44-52
4. Elkanzi N.A.A. // Orient. J. Chem. 2020. Vol. 36. N 6. P. 1001. doi 10.13005/ojc/360602
5. Sviripa V.M., Zhang W., Balia A.G., Tsodikov O.V., Nickell J.R., Gizard F., Yu T., Lee E.Y., Dwoskin L.P., Watt D.S. // J. Med. Chem. 2014. Vol. 57. P. 6083. doi 10.1021/jm5004864
6. Varghese B., Al-Busafi S.N., Suliman F.O., Al-Kindy S.M.Z. // RSC Adv. 2017. Vol. 7. P. 46999. doi 10.1039/C7RA08939B
7. Selivanova D.G., Gorbunov A.A., Mayorova O.A., Vasyanin A.N., Lunegov I.V., Shklyayeva E.V., Abashev G.G. // Beilstein J. Org. Chem. 2017. Vol. 13. P. 1583. doi 10.3762/bjoc.13.158.
8. Achelle S., Rodriguez-Lopez J., Larbani M., Plaza-Pedroche R., Robin-le Guen F. // Molecules. 2019. Vol. 24. P. 1742. doi 10.3390/molecules24091742
9. Shivananda M.K., Holla B.S. // J. Chem. Pharm. Res. 2017. Vol. 9. N 6. P. 1.
10. Руководство по проведению доклинических исследований лекарственных средств / Под ред. А.Н. Миронова. М.: Медицина, 2012. С. 509.
11. Машковский М.Д. Лекарственные средства. М.: Новая волна, 2010. С. 851.

Synthesis, Luminescent Properties and Antibacterial Activity of New Pyrazoline and Pyrimidine Derivatives of (2*E*)-1-Biphenyl-3-arylprop-2-en-1-ones

A. U. Isakhanyan^{a,*}, N. Z. Hakobyan^a, Z. A. Hovasyan^a, G. S. Grigoryan^b, R. P. Mkhitarian^b, H. G. Aracelyan^a, A. S. Safaryan^a, R. E. Muradyan^a, H. A. Panosyan^a, and A. A. Harutyunyan^a

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

^b *Yerevan State University, Yerevan, Republic of Armenia, Yerevan, 0025 Armenia*

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

Received July 20, 2023; revised August 16, 2023; accepted August 22, 2023

Substituted prop-2-en-1-ones were obtained by the condensation reaction of 1-biphenyl-4-yl-ethanone with aromatic aldehydes in the presence of sodium hydroxide in an aqueous ethanol solution. Subsequent cyclization of the latter with hydrazine hydrate, phenylhydrazine, and thiosemicarbazide in an acidic medium leads to the corresponding pyrazolines. The reaction of amidine hydrochlorides with chalcones in a KOH–ethanol system leads to 2,4,6-trisubstituted pyrimidines. The luminescent and antibacterial properties of the resulting systems was studied.

Keywords: substituted prop-2-en-1-ones, luminescence, pyrazolines, pyrimidines, cyclization, antibacterial activity

СИНТЕЗ И СПЕКТРАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ХИНОЛИНОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ МАЛЕОПИМАРОВОЙ КИСЛОТЫ

© 2023 г. Г. Ф. Вафина^{1,*}, О. В. Акчурина¹, А. Н. Лобов¹

¹ Уфимский институт химии, Уфимский федеральный исследовательский центр Российской академии наук,
пр. Октября 71, Уфа, 450054 Россия

*e-mail: vafina@anrb.ru; ms.vafina@mail.ru

Поступило в редакцию 6 июля 2023 г.

После доработки 18 июля 2023 г.

Принято к печати 29 июля 2023 г.

Взаимодействием малеопимаровой кислоты и ее хлорангидрида с 3-, 6- и 8-аминохинолинами с высокими выходами синтезированы хинолинсодержащие малеопимаримиды и карбоксамиды соответственно. Методами спектроскопии ЯМР ¹H, ¹³C, ¹H–¹³C HSQC, ¹H–¹³C HMBC, COSY, NOESY, ¹H–¹⁵N HMBC определена структура синтезированных соединений.

Ключевые слова: малеопимаровая кислота, малеопимаримид, карбоксамид, хинолин

DOI: 10.31857/S0044460X23090044, **EDN:** WXSUTM

Синтетические трансформации соединений природного происхождения – одна из бурно развивающихся областей медицинской химии. Малеопимаровая кислота **1** – продукт диенового синтеза малеинового ангидрида и растительного метаболита левопимаровой кислоты, широко распространенной в живице хвойных деревьев. Среди производных малеопимаровой кислоты найдены соединения обладающие антивирусными (грипп А/PuertoRico/8/34, H1N1), противомикробными, противовоспалительными и противозвонными свойствами [1–3].

Еще в средние века измельченную кору хинного дерева использовали для лечения малярии. Позднее из коры хинного дерева был выделен основной алкалоид – хинин, в структуре которого содержится хинолин. Этот алкалоид использовали в качестве основного лекарственного средства для лечения малярии до второй мировой войны, после которой начали использовать менее токсичные синтетические препараты на основе 4-аминохинолина (хлорохин, гидроксихлорохин) [4]. Позднее

для этих препаратов расширился спектр фармакологической активности: лечение артритов, кожных фотодерматитов, красной волчанки, системного склероза, астмы, амебиаза, аритмии, нарушений обмена порфирина и билирубина [5]. Другие препараты на основе 8-аминохинолина – примахин, хиноцид также используются в лечении малярии и для химиопрофилактики [5]. Следует также отметить оксихинолины – синтетические противомикробные средства широкого спектра действия (нитроксолин, хинозол, энтеросептол, хиниофон, оксолиновая кислота). Совокупность перечисленных данных показывает перспективность введения хинолинового цикла в молекулу малеопимаровой кислоты для последующего скрининга на биологическую активность.

Малеопимаровая кислота имеет две активные функциональные группы и поэтому введение фрагментов хинолина в ее молекулу возможно по двум направлениям: через карбоксильную группу с выходом на карбоксамиды или через ангидридную часть молекулы с выходом на малеопимари-

Схема 1.

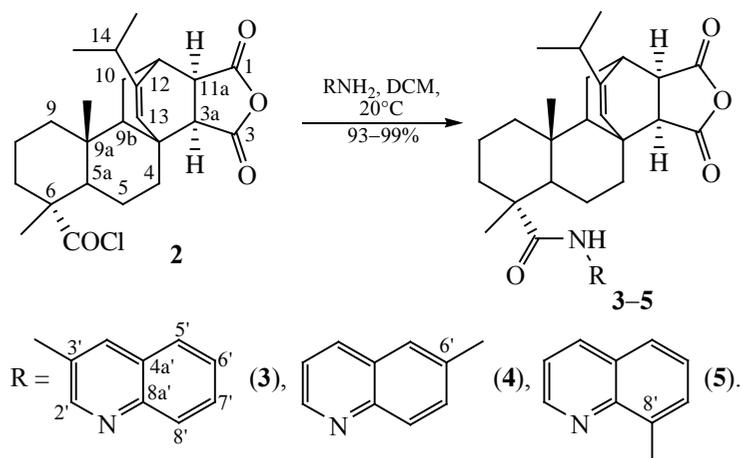
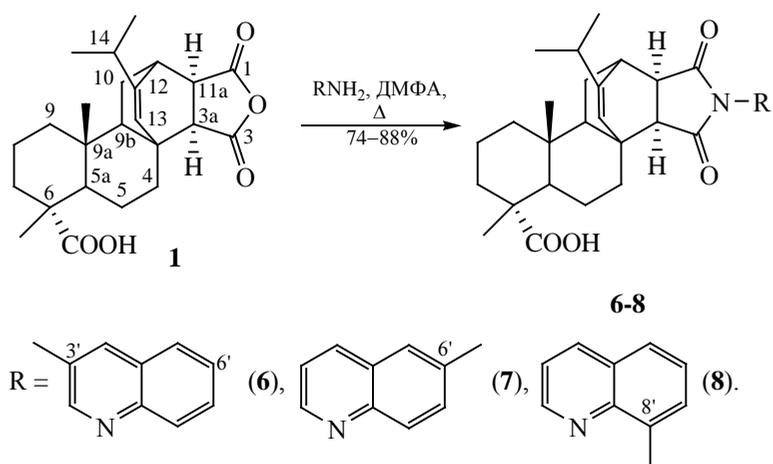


Схема 2.



миды. И в том, и в другом случае для решения этой проблемы мы использовали 3-, 6- и 8-аминохинолины.

Для получения карбоксамидов малеопимаровой кислоты использовали «хлорангидридный» метод: хлорангидрид малеопимаровой кислоты **2** [6] вводили в реакцию с аминопроизводными хинолина с получением соответствующих карбоксамидов **3-5** с выходами 93–99% (схема 1).

Конъюгацию аминохинолинов по ангидридной части молекулы малеопимаровой кислоты **1** проводили кипячением с соответствующими аминопроизводными хинолина в ДМФА. В результате реакции получены малеопимаримиды **6-8** с выхо-

дами 74–88% (схема 2). Соединения **6** и **7** выделены кристаллизацией из хлороформа.

Следует отметить, что в литературе уже описано получение малеопимаримида **8** и его метилового эфира. Так, в работе [7] описано получение N-(хинолин-8-ил)малеопимаримида **8** при кипячении канифольно-малеинового аддукта и 8-аминохинолина в растворе толуола в течении 35 ч. Согласно этой работе образуется смесь 2 атропоизомеров (в работе приведен спектр ЯМР ^1H только мажорного атропоизомера). В работе [8] описано получение метилового эфира N-(хинолин-8-ил)малеопимаримида при кипячении метилового эфира малеопимаровой кислоты и 8-аминохинолина в

растворе триэтиламина с эквимолярным количеством ГМДС в течение 4 ч также с образованием смеси атропоизомеров. Однако в нашем случае мы не наблюдали образования атропоизомеров, что, возможно, связано с условиями проведения реакции малеопимаровой кислоты с 8-аминохинолином (кипячение в ДМФА). ДМФА был выбран в качестве растворителя из-за того, что в толуоле реакция идет очень медленно.

Строение и состав синтезированных соединений установлено на основании данных ЯМР, масс-спектрометрии и элементного анализа. Для точного отнесения сигналов каркасных атомов зарегистрированы спектры в режимах ^1H , ^{13}C , ^1H - ^{13}C HSQC, ^1H - ^{13}C HMBC, COSY, NOESY, а также ^1H - ^{15}N HSQC, ^1H - ^{15}N HMBC. На основании спектров HSQC установлены химические сдвиги протонов соответствующих углеродных атомов. Данные спектроскопии COSY подтверждают взаимодействие геминальных и вицинальных протонов, в спектрах HMBC наблюдается дальнейшее взаимодействие протонов с геминальными и вицинальными углеродными атомами азота.

Анализ спектров ЯМР ^{13}C карбоксамидов **3–5** показывает отсутствие сигнала карбоксильной группы (δ_{C} 185.00 м. д. для малеопимаровой кислоты) и появление карбоксамидных сигналов (δ_{C} 177 м. д.), 9 дополнительных сигналов в области ароматических атомов углерода (δ_{C} 124–145 м. д. для соединения **3**, δ_{C} 116–149 м. д. для соединения **4** и δ_{C} 116–148 м. д. для соединения **5**), а также наличие в спектрах ^1H - ^{15}N HMBC корреляций атома азота CONH-группы в области δ_{N} 120–125 м. д. с протонами в спектре ЯМР ^1H говорит об образовании карбоксамидов малеопимаровой кислоты.

Аналогичный анализ спектров ЯМР ^{13}C малеопимаримидов **6–8** показывает сдвиг сигналов C=O атомов углерода δ_{C} 170.82 (C^1) и 172.68 (C^3) м. д., характерных для малеопимаровой кислоты, в область слабого поля [δ_{C} 178–182 (C^1) и 176–179 (C^3) м. д.], характерного для имидного фрагмента. Помимо этого, в спектрах ЯМР ^{13}C соединений **6–8** имеются 9 дополнительных сигналов в области ароматических атомов углерода (δ_{C} 121–145 м. д. для соединения **6**, δ_{C} 123–150 м. д. для соединения **7** и δ_{C} 122–151 м. д. для соединения **8**). Вышесказанное свидетельствует о присоединении амино-

производных хинолина к ангидридной части молекулы малеопимаровой кислоты.

Отдельно стоит рассмотреть вопрос отнесения сигналов атомов хинолиновой части синтезированных соединений в спектрах ЯМР. Так, для соединения **3** (схема 3) узловой атом углерода $\text{C}^{4a'}$ имеет химический сдвиг δ_{C} 128.24 м. д., что следует из наличия для него корреляций с протонами химических сдвигов $\text{H}^{2'}$ (δ_{H} 8.77 м. д.) и $\text{H}^{6'}$ (δ_{H} 7.54 м. д.). Отнесение сигнала при 145.04 м. д. ко второму узловому атому углерода $\text{C}^{8a'}$ следует из наличия для него корреляций с атомами $\text{H}^{2'}$ (δ_{H} 8.77 м. д.), $\text{H}^{5'}$ (δ_{H} 7.80 м. д.) и $\text{H}^{7'}$ (δ_{H} 7.63 м. д.) соответственно. От всех перечисленных протонов атом $\text{C}^{8a'}$ отстоит на 3 химические связи. Последний из неотнесенных сигналов четвертичных атомов углерода соответствует атому углерода $\text{C}^{3'}$, связанному с карбоксамидной группой. Это следует из наличия для него корреляции с протоном $\text{H}^{2'}$ (δ_{H} 8.77 м. д.), и протоном при азоте, имеющим химический сдвиг δ_{H} 7.93 м. д. Кроме того, между вышеперечисленными протонами есть ядерный эффект Оверхаузера, что позволяет точно отнести химический сдвиг δ_{H} 8.77 м. д. к протону $\text{H}^{2'}$.

В спектре ^1H - ^{13}C HMBC карбоксамиды **4** сигналу атома углерода $\text{C}^{4a'}$ соответствует химический сдвиг 128.88 м. д. что подтверждается наличием корреляции с протонами $\text{H}^{3'}$ (δ_{H} 7.41 м. д.), $\text{H}^{8'}$ (δ_{H} 8.07 м. д.) через три химические связи. О принадлежности атому углерода $\text{C}^{8a'}$ химического сдвига δ_{C} 145.01 м. д. говорит наличие его корреляций с протонами $\text{H}^{2'}$ (δ_{H} 8.84 м. д.), $\text{H}^{4'}$ (δ_{H} 8.15 м. д.), $\text{H}^{5'}$ (δ_{H} 8.44 м. д.) и $\text{H}^{7'}$ (δ_{H} 7.59 м. д.). Четвертичному атому углерода $\text{C}^{6'}$ соответствует химический сдвиг δ_{C} 135.91 м. д., о чем свидетельствует его корреляция с протоном при азоте (δ_{H} 7.88 м. д.). Дополнительным подтверждением структуры соединения **4** является наличие ядерного эффекта Оверхаузера в спектрах NOESY (схема 3).

Структура хинолиновой части соединения **5** также представлена на схеме 3. Основополагающими в определении значения химического сдвига 138.88 м. д. для узлового атома углерода $\text{C}^{8a'}$ являются наличие его корреляций с протонами $\text{H}^{2'}$ (δ_{H} 8.83 м. д.) и $\text{H}^{5'}$ (δ_{H} 7.52 м. д.). Корреляция протона $\text{H}^{3'}$ через три химические связи с узловым атомом углерода $\text{C}^{4a'}$ позволяет отнести к химическому сдвигу последнего значение δ_{C} 127.99 м. д.

Схема 3.

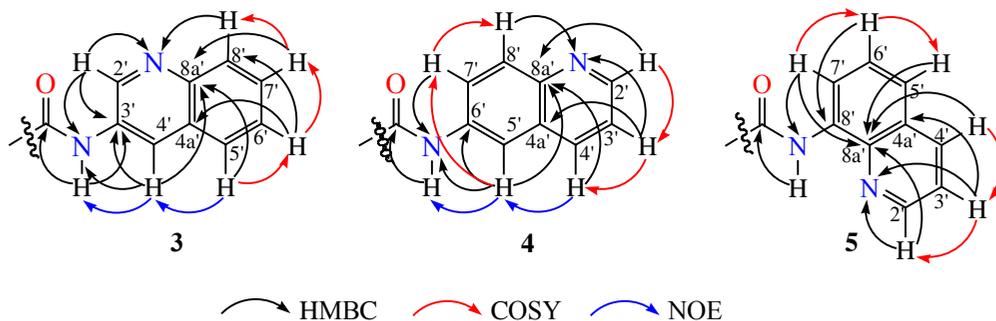
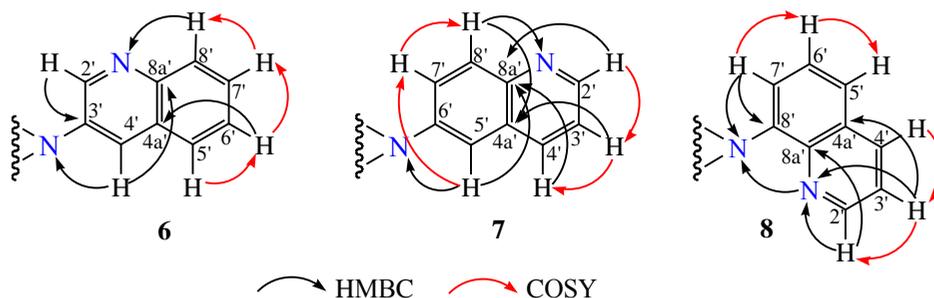


Схема 4.



Наибольший интерес и изменения наблюдаются в хинолиновой части малеопимаримидов **6–8** (схема 4). Кроме того, малеопимаримиды **6** и **7** выпадали из хлороформа, не растворялись даже в ДМСО, поэтому спектральные характеристики и углы оптического вращения сняты в трифторуксусной кислоте. Так, в спектре ЯМР ^{13}C соединения **6** наблюдаются сигналы 3 четвертичных атомов углерода ($\text{C}^{3'}$, $\text{C}^{4a'}$, $\text{C}^{8a'}$), которые представляют спорный момент в интерпретации сигналов хинолинового фрагмента. В спектре ^1H – ^{13}C НМВС наблюдается корреляция протона $\text{H}^{8'}$ (δ_{H} 8.18 м. д.) с атомом углерода $\text{C}^{4a'}$ и наличие сигнала кросс-пика протона $\text{H}^{4'}$ (δ_{H} 8.93 м. д.) с атомом углерода $\text{C}^{8a'}$ через три химические связи, подтверждающие принадлежность сигнала при 130.68 м. д. к атому $\text{C}^{4a'}$ и 127.42 м. д. к атому $\text{C}^{8a'}$. В спектре ^1H – ^{15}N НМВС наблюдаются кросс-пики сигналов протона $\text{H}^{8'}$ с атомом азота $\text{N}^{1'}$ (δ_{N} 187.83 м. д.) и протона $\text{H}^{4'}$ с атомом азота $\text{N}^{2'}$ (δ_{N} 184.15 м. д.), что доказывает присоединение молекулы хинолина по положению 3' (схема 4).

В хинолиновом фрагменте соединения **7** (схема 4) в спектре ^1H – ^{13}C НМВС, наблюдаются кросс-пики протонов $\text{H}^{3'}$ (δ_{H} 8.23 м. д.), $\text{H}^{8'}$ (δ_{H} 8.49 м. д.) с атомом углерода $\text{C}^{4a'}$, что подтверждает значение химического сдвига, равное 131.15 м. д. Наличие корреляции протонов $\text{H}^{7'}$ (δ_{H} 8.07 м. д.), $\text{H}^{2'}$ (δ_{H} 9.30 м. д.), $\text{H}^{4'}$ (δ_{H} 9.26 м. д.) с четвертичным атомом углерода $\text{C}^{8a'}$ свидетельствует о принадлежности ему химического сдвига 138.55 м. д. В спектре ^1H – ^{15}N НМВС отмечены корреляции протонов $\text{H}^{3'}$, $\text{H}^{2'}$, $\text{H}^{8'}$ с атомом азота $\text{N}^{1'}$ (δ_{N} 186.55 м. д.), что подтверждает присоединение хинолина к молекуле малеопимаровой кислоты в положение 6'.

В спектре НМВС малеопимаримиды **8** наблюдаются кросс-пики протонов $\text{H}^{7'}$ (δ_{H} 7.27 м. д.), $\text{H}^{6'}$ (δ_{H} 7.59 м. д.), $\text{H}^{4'}$ (δ_{H} 8.27 м. д.), $\text{H}^{3'}$ (δ_{H} 7.52 м. д.), $\text{H}^{2'}$ (δ_{H} 9.40 м. д.) с четвертичным атомом углерода $\text{C}^{8a'}$, которому принадлежит химический сдвиг δ_{C} 142.79 м. д. (схема 4). Характеристичным в определении атома углерода $\text{C}^{4a'}$ является наличие кросс-пииков протонов $\text{H}^{3'}$ и $\text{H}^{5'}$, а для атома угле-

рода C^8 (δ_C 129.10 м. д.) – наличие кросс-пиков с протонами H^7 и H^6 . В спектре 1H – ^{15}N НМВС наблюдается корреляция протона H^7 с атомом азота N^2 (δ_N 188.9 м. д.) и протонов $H^{3'}$, $H^{2'}$ с атомом азота $N^{1'}$ (δ_N 277.6 м. д.), что также свидетельствует о присоединении молекулы хинолина по положению $8'$ к малеопимаровой кислоте.

Таким образом, с высокими выходами синтезированы хинолинсодержащие карбоксамиды малеопимаровой кислоты и малеопимаримиды. С помощью двумерной спектроскопии ЯМР доказано строение синтезированных соединений.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР 1H и ^{13}C сняты на приборе Bruker Avance III 500 (500.13 и 125.75 М Гц), в 10–20%-ных растворах дейтерорастворителя, внутренний стандарт – сигнал дейтерорастворителя или ТМС. Двумерные корреляционные спектры зарегистрированы с использованием стандартной библиотеки импульсных последовательностей прибора. ИК спектры сняты на приборе Shimadzu в тонком слое или в суспензии в нуйоле. Элементный анализ проведен на анализаторе Euro EA 3000. Углы оптического вращения измерены на поляриметре PerkinElmer 341 (λ 589 нм) при 20°C. Масс-спектры химической ионизации при атмосферном давлении получены на ВЭЖХ-масс-спектрометре LCMS-2010 EV (Shimadzu) (прямой шприцевой ввод образца, раствор образца в метаноле, подвижная фаза – метанол–вода, 95:5) в режиме регистрации положительных и отрицательных ионов при напряжении ионизирующего игольчатого электрода коронного разряда 4.5 и –3.5 кВ соответственно [скорость потока подвижной фазы – 0.1 мл/мин, температура интерфейса – 250°C, напряжение на капилляре интерфейса – 5÷–5 В соответственно, температура нагревателя – 200°C, температура испарителя – 230°C, скорость потока распыляющего газа (азот) – 2.5 л/мин]. Температуры плавления определяли на аппарате Voetius и не корректировали.

Контроль за ходом реакции осуществляли методом ТСХ на пластинках Сорбфил ПТСХ-АФ-А, вещества обнаруживали с помощью опрыскивания пластинок 5%-ным раствором H_2SO_4 с последующим нагреванием до 100–120°C. В качестве элюента использовали систему растворителей

хлороформ–метанол (10:1, 5:1). Колоночную хроматографию выполняли на стандартном силикагеле 60 (0.063–0.2 мм, 70–230 меш) (MACHEREY-NAGEL, Germany).

Исходная малеопимаровая кислота **1** [9] и ее хлорангидрид **2** [6] синтезирована по ранее описанным методика. Все физические и спектральные характеристики соединений **1** и **2** совпадали с литературными данными.

Общая методика синтеза карбоксамидов малеопимаровой кислоты 3–5. К раствору 0.28 г (1.9 ммоль) аминокхинолина в 25 мл безводного $CHCl_3$ при комнатной температуре прибавляли порциями 0.74 г (1.77 ммоль) хлорангидрида малеопимаровой кислоты **2**. Реакционную смесь перемешивали 10 ч. По окончании реакции отфильтровывали осадок, растворитель упаривали, остаток при необходимости очищали с помощью колоночной хроматографии на SiO_2 , элюент – хлороформ–MeOH, 50:1.

(3aR,3bS,5aR,6R,9aR,9bR,11R,11aR)-12-Изопропил-6,9a-диметил-1,3-диоксо-N-хинолин-3-илтетрадекагидро-1H-3b,11-этенотенантро[1,2-c]фуран-6-карбоксамид (3). Выход 97%, т. пл. 238–240°C, $[\alpha]_D^{20}$ –77° (с 2.2, $CHCl_3$). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3169, 3115, 1838, 1776, 1682, 1574, 1537, 1462, 1377, 1362, 1236, 1088, 947, 924, 907. Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$), δ , м. д.: 0.63 с (3H, 9a- CH_3), 0.92–1.02 м (1H, 9- H_{ax}), 0.98 д (3H, 14- CH_3 , 3J 6.8 Гц), 0.99 д (3H, 14- CH_3 , 3J 6.8 Гц), 1.20–1.28 м (1H, 10- H_{exo}), 1.36 с (3H, 6- CH_3), 1.32–1.47 м (4H, 5,8,9- H_{eq} , 9b-H), 1.48–1.58 м (2H, 5,8- H_{ax}), 1.58–1.71 м (3H, 4,10- H_{ax} , 7- H_{eq}), 1.89 д (1H, 5a-H, J 11.2 Гц), 1.93 т. д (1H, 7- H_{ax} , 2J 12.4, $^3J_{7ax-8eq}$ 6.4 Гц), 2.25 септет (1H, 14-H, 3J 6.8 Гц), 2.49 д. т (1H, 4- H_{eq} , 2J 13.5, $^3J_{4eq-5}$ 3.8 Гц), 2.67 д (1H, 3a-H, $^3J_{3a-11a}$ 8.6 Гц), 3.08 д. д (1H, 11a-H, $^3J_{11a-3a}$ 8.6, $^3J_{11a-11}$ 3.0 Гц), 3.10 уш. с (1H, 11-H), 5.51 с (1H, 13-H), 7.54 д. д (1H, 6'-H, $J_{6'-5'}$ 8.1, $J_{6'-7'}$ 7.1 Гц), 7.63 д. д (1H, 7'-H, $J_{7'-8'}$ 8.3, $J_{7'-6'}$ 7.1 Гц), 7.80 д (1H, 5'-H, $J_{5'-6'}$ 8.1 Гц), 7.93 с (1H, NH), 8.03 д (1H, 8'-H, $J_{8'-7'}$ 8.3 Гц), 8.77 д (1H, 2'-H, $J_{2'-4'}$ 2.2 Гц), 8.81 д (1H, 4'-H, $J_{4'-2'}$ 2.2 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$), δ_C , м. д.: 15.66 (9a- CH_3), 17.08 (6- CH_3), 17.10 (C^8), 19.97 (14- CH_3), 20.58 (14- CH_3), 21.37 (C^5), 27.21 (C^{10}), 32.77 (C^{14}), 34.77 (C^4), 35.67 (C^{11}), 37.10 (C^7), 37.71 (C^9), 37.77 (C^{9a}), 40.35 (C^{3b}), 45.63 (C^{11a}), 47.86 (C^6),

49.81 (C^{5a}), 53.04 (C^{3a}), 53.23 (C^{9b}), 124.77 (C^{4'}), 125.09 (C¹³), 127.36 (C^{6'}), 127.84 (C^{5'}), 128.24 (C^{4a'}), 128.48 (C^{7'}), 128.69 (C^{8'}), 131.50 (C^{3'}), 144.29 (C^{2'}), 145.04 (C^{8a'}), 148.19 (C¹²), 170.95 (C³), 172.74 (C¹), 177.70 (CONH). Спектр ЯМР ¹⁵N, δ_N , м. д.: 120.63 (NH), 306.81 (N^{1'}). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 527.4 (100) [$M + 1$]⁺. Найдено, %: С 75.32; Н 7.37; N 5.15. С₃₃H₃₈N₂O₄. Вычислено, %: С 75.26; Н 7.27; N 5.32.

(3aR,3bS,5aR,6R,9aR,9bR,11R,11aR)-12-Изопропил-6,9a-диметил-1,3-диоксо-N-хинолин-6-илтетрадекагидро-1H-3b,11-этенотропан-1,2-с[фуран-6-карбоксамид (4). Выход 93%, т. пл. 135–138°C, $[\alpha]_D^{20}$ –61° (с 1.017, СНCl₃). ИК спектр, ν , см⁻¹: 3364, 1842, 1771, 1667, 1624, 1599, 1537, 1497, 1379, 1360, 1277, 1229, 1086, 1003, 947, 922, 907. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ , м. д.: 0.63 с (3H, 9a-CH₃), 0.96 д. д. д (1H, 9-H_{ax}, ²J 13.2, ³J_{9ax-8ax} 9.7, ³J_{9ax-8eq} 7.4 Гц), 0.98 д (3H, 14-CH₃, ³J 6.8 Гц), 0.99 д (3H, 14-CH₃, ³J 6.8 Гц), 1.20–1.24 м (1H, 10-H_{exo}), 1.35 с (3H, 6-CH₃), 1.32–1.44 м (3H, 5,8,9-H_{eq}), 1.45–1.58 м (3H, 5,8-H_{ax}, 9b-H), 1.57–1.72 м (3H, 4-H_{ax}, 10-H_{endo}, 7-CH_{eq}), 1.89 д. д (1H, 5a-H, ²J 12.0, ³J_{5a-5eq} 2.1 Гц), 1.93 д. д. д (1H, 7-H_{ax}, ²J 11.9, ³J_{7ax-8ax} 12.3, ³J_{7ax-8eq} 6.6 Гц), 2.24 септет (1H, 14-H, ³J_{14-Me} 6.8 Гц), 2.49 д. т (1H, 4-H_{eq}, ²J 13.7, ³J_{4eq-5ax} 3.2 Гц), 2.67 д (1H, 3a-H, ³J_{3a-11a} 8.7 Гц), 3.08 д. д (1H, 11a-H, ³J_{11a-3a} 8.7, ³J_{11a-11} 3.0 Гц), 3.11 уш. с (1H, 11-H), 5.50 с (1H, 13-H), 7.41 д. д (1H, 3'-H, ³J_{3'-4'} 8.3, ³J_{3'-2'} 4.3 Гц), 7.59 д. д (1H, 7'-H, ³J_{7'-8'} 9.0, ⁴J_{7'-5'} 2.5 Гц), 7.88 с (1H, NH), 8.07 д (1H, 8'-H, ³J_{8'-7'} 9.0 Гц), 8.15 д (1H, 4'-H, ³J_{3'-4'} 8.4, ⁴J_{4'-2'} 1.8 Гц), 8.44 д (1H, 5'-H, ⁴J_{5'-7'} 2.5 Гц), 8.84 д. д (1H, 2'-H, ³J_{2'-3'} 4.4, ⁴J_{2'-4'} 1.7 Гц). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ_C , м. д.: 15.65 (9a-CH₃), 17.07 (C⁸), 17.13 (6-CH₃), 19.97 (14-CH₃), 20.58 (14-CH₃), 21.33 (C⁵), 27.20 (C¹⁰), 32.76 (C¹⁴), 34.79 (C⁴), 35.67 (C¹¹), 37.05 (C⁷), 37.77 (C⁹), 37.78 (C^{9a}), 40.36 (C^{3b}), 45.63 (C^{11a}), 47.78 (C⁶), 49.78 (C^{5a}), 53.06 (C^{3a}), 53.26 (C^{9b}), 116.79 (C^{5'}), 121.70 (C^{3'}), 124.04 (C^{7'}), 125.11 (C¹³), 128.88 (C^{4a'}), 129.51 (C^{8'}), 135.91 (C^{6'}), 136.42 (C^{4'}), 145.01 (C^{8a'}), 148.17 (C¹²), 149.04 (C^{2'}), 170.96 (C³), 172.75 (C¹), 177.31 (CONH). Спектр ЯМР ¹⁵N, δ_N , м. д.: 126.21 (NH), 300.00 (N^{1'}). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 527.4(100) [$M + 1$]⁺. Найдено, %: С 75.27; Н 7.31; N 5.26. С₃₃H₃₈N₂O₄. Вычислено, %: С 75.26; Н 7.27; N 5.32.

(3aR,3bS,5aR,6R,9aR,9bR,11R,11aR)-12-Изопропил-6,9a-диметил-1,3-диоксо-N-хино-

лин-8-илтетрадекагидро-1H-3b,11-этенотропан-1,2-с[фуран-6-карбоксамид (5). Выход 99%. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3362, 3213, 1841, 1778, 1715, 1669, 1632, 1596, 1554, 1528, 1464, 1379, 1325, 1232, 1146, 1086, 947. Спектр ЯМР ¹H, (CDCl₃), δ , м. д.: 0.68 с (3H, 9a-CH₃), 1.00 д (3H, 14-CH₃, ³J 6.4 Гц), 1.01 д (3H, 14-CH₃, ³J 6.4 Гц), 1.07 т. д (1H, 9-H_{ax}, ²J 12.9, ³J 4.3 Гц), 1.29 д. д. д (1H, 10-H_{exo}, ²J 13.4, ³J 5.2, ³J 3.1 Гц), 1.42–1.50 м (3H, 5-H_{ax}, 9-H_{eq}, 9b-H), 1.49 с (3H, 6-CH₃), 1.52–1.64 м (3H, 8-H_{ax}, 5,8-CH_{eq}), 1.65–1.77 м (3H, 10-H_{endo}, 4-H_{ax}, 7-H_{eq}), 1.96 д. д (1H, 5a-H, ²J 11.7, ³J 2.1 Гц), 2.00 т. д (1H, 7-H_{ax}, ²J 13.1, ³J 4.9 Гц), 2.26 септет (1H, 14-H, ³J 6.4 Гц), 2.48 д. т (1H, 4-H_{eq}, ²J 13.9, ³J_{4eq-5} 3.1 Гц), 2.72 д (1H, 3a-H, ³J_{3a-11a} 8.6 Гц), 3.11 д. д (1H, 11a-H, ³J_{11a-3a} 8.6, ³J_{11a-11} 3.1 Гц), 3.13 уш. с (1H, 11-H), 5.53 с (1H, 13-H), 7.47 д. д (1H, 3'-H, ³J_{3'-4'} 8.3, ³J_{3'-2'} 4.2 Гц), 7.52 д. д (1H, 5'-H, ³J_{5'-6'} 8.2, ³J_{5'-7'} 1.4 Гц), 7.56 д. д (1H, 6'-H, ³J_{6'-5'} 8.2, ³J_{6'-7'} 7.6 Гц), 8.18 д. д (1H, 4'-H, ³J_{4'-3'} 8.3, ³J_{4'-2'} 1.6 Гц), 8.81 д. д (1H, 7'-CH, ³J_{7'-6'} 7.6, ³J_{7'-5'} 1.4 Гц), 8.83 д. д (1H, 2'-H, ³J_{2'-3'} 4.2, ³J_{2'-4'} 1.6 Гц), 10.43 с (1H, NH). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ_C , м. д.: 15.72 (9a-CH₃), 17.10 (6-CH₃), 17.26 (C⁸), 19.97 (14-CH₃), 20.58 (14-CH₃), 21.30 (C⁵), 27.28 (C¹⁰), 32.77 (C¹⁴), 34.84 (C⁴), 35.73 (C¹¹), 37.14 (C⁷), 37.91 (C^{9a}), 37.97 (C⁹), 40.46 (C^{3b}), 45.67 (C^{11a}), 48.32 (C⁶), 49.94 (C^{5a}), 53.12 (C^{3a}), 53.39 (C^{9b}), 116.51 (C^{7'}), 121.50 (C^{5'}), 121.58 (C^{3'}), 125.28 (C¹³), 127.51 (C^{6'}), 127.99 (C^{4a'}), 134.45 (C^{8'}), 136.49 (C^{4'}), 138.88 (C^{8a'}), 148.03 (C¹²), 148.22 (C^{2'}), 170.88 (C³), 172.81 (C¹), 177.26 (CONH). Спектр ЯМР ¹⁵N, δ_N , м. д.: 120.60 (NH), 289.78 (N^{1'}). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 527.4(100) [$M + 1$]⁺. Найдено, %: С 75.30; Н 7.22; N 5.46. С₃₃H₃₈N₂O₄. Вычислено, %: С 75.26; Н 7.27; N 5.32.

Общая методика получения малеопимаримидов 6–8. Смесь 0.7 г (1.74 ммоль) малеопимаровой кислоты **1** и 0.29 г (2 ммоль) аминокхинолина кипятили в 50 мл безводного ДМФА. Ход реакции контролировали методом ТСХ. По окончании реакции растворитель отгоняли при пониженном давлении, при необходимости остаток очищали с помощью колоночной хроматографии на SiO₂, элюент – хлороформ–MeOH, 200:1.

(3aR,3bS,5aR,6R,9aR,9bR,11R,11aR)-12-Изопропил-6,9a-диметил-1,3-диоксо-2-хинолин-3-илгексадекагидро-3b,11-этенотропан-2,1-e[изоиндол-6-карбоновая кислота (6).

Выход 76%, т. пл. 269–270°C (CHCl₃), $[\alpha]_{\text{D}}^{20} -92.2^{\circ}$ (*c* 0.95, CF₃COOH). ИК спектр, ν , см⁻¹: 3216, 1775, 1715, 1694, 1603, 1499, 1462, 1375, 1325, 1254, 1190, 1167, 1071. Спектр ЯМР ¹H, (CF₃COOH + C₆D₆), м. д.: 0.67 с (3H, 9a-CH₃), 0.97–1.04 м (1H, 9-H_{ax}), 1.03 д (3H, 14-CH₃, ³J 6.7 Гц), 1.05 д (3H, 14-CH₃, ³J 6.7 Гц), 1.26 с (3H, 6-CH₃), 1.34–1.42 м (2H, 5-H_{eq}, 10-H_{exo}), 1.44–1.50 м (2H, 9b-H, 9-H_{eq}), 1.51–1.86 м (6H, 8-H_{eq}, 4,5,7,8-H_{ax}, 10-H_{endo}), 1.71 д. т (1H, 7-H_{eq}, ²J 13.5, ³J 3.5 Гц), 1.89 д. д (1H, 5a-H, *J* 12.2, *J* 1.5 Гц), 2.29 септет (1H, 14-H, *J* 6.7 Гц), 2.57 д. т (1H, 4-H_{eq}, ²J 13.4, ³J_{4eq-5} 3.5 Гц), 2.82 д (1H, 3a-H, *J*_{3a-11a} 7.0 Гц), 3.21–3.27 м (2H, 11, 11a-H), 5.65 с (1H, 13-H), 7.86 т (1H, 6'-H, ³J_{6'-7'} 7.8, ³J_{6'-5'} 7.8 Гц), 8.05 д (1H, 5'-H, ³J_{5'-6'} 7.8 Гц), 8.06 д. д (1H, 7'-H, ³J_{7'-6'} 7.8, ³J_{7'-8'} 8.6 Гц), 8.18 д (1H, 8'-H, ³J_{8'-7'} 8.6 Гц), 8.93 уш. с (1H, 4'-H), 9.11 уш. с (1H, 2'-H). Спектр ЯМР ¹³C (CF₃COOH + C₆D₆), δ_{C} , м. д.: 16.54 (9a-CH₃), 17.13 (6-CH₃), 18.14 (C⁸), 20.96 (14-CH₃), 21.48 (14-CH₃), 23.32 (C⁵), 28.91 (C¹⁰), 34.73 (C¹⁴), 36.65 (C⁴), 38.35 (C¹¹), 38.45 (C⁷), 39.38 (C⁹), 39.41 (C^{9a}), 43.37 (C^{3b}), 47.48 (C^{11a}), 49.26 (C⁶), 50.85 (C^{5a}), 54.90 (C^{3a}), 55.76 (C^{9b}), 121.91 (C⁸), 126.55 (C¹³), 127.42 (C^{8a}), 130.68 (C^{4a}), 131.23 (C⁵), 133.43 (C⁶), 138.31 (C³), 138.97 (C⁷), 142.97 (C²), 145.51 (C⁴), 150.15 (C¹²), 179.38 (C³), 182.09 (C¹), 189.23 (COOH). Спектр ЯМР ¹⁵N, δ_{N} , м. д.: 184.15 (N²), 187.83 (N¹). Масс-спектр, m/z (*I*_{отн.}, %): 527.4 (100) [*M* + 1]⁺. Найдено, %: C 75.31; H 7.29; N 5.40. C₃₃H₃₈N₂O₄. Вычислено, %: C 75.26; H 7.27; N 5.32.

(3aR,3bS,5aR,6R,9aR,9bR,11R,11aR)-12-Изопропил-6,9а-диметил-1,3-диоксо-2-хинолин-6-илгексадекагидро-3b,11-этенонафто[2,1-е]изоиндол-6-карбоновая кислота (7). Выход 74%, т. пл. 180–182°C (CHCl₃), $[\alpha]_{\text{D}}^{20} -77.1^{\circ}$ (*c* 0.82, CF₃COOH). ИК спектр, ν , см⁻¹: 1771, 1699, 1506, 1456, 1387, 1375, 1246, 1177. Спектр ЯМР ¹H [CF₃COOH + (CD₃)₂CO], δ , м. д.: 0.77 с (3H, 9a-CH₃), 1.06–1.13 м (1H, 9-H_{ax}), 1.07 д (3H, 14-CH₃, ³J 6.4 Гц), 1.08 д (3H, 14-CH₃, ³J 6.4 Гц), 1.29 с (3H, 6-CH₃), 1.42 д. т (1H, 5-H_{ax}, *J* 12.6, *J* 3.7 Гц), 1.48 д. д. д (1H, 10-H_{exo}, ²J 13.2, ³J 5.4, ³J 3.4 Гц), 1.53–1.61 м (1H, 9-H_{eq}), 1.63–1.78 м (5H, 7,8-H_{eq}, 5,8-H_{ax}, 9b-H), 1.82–1.92 м (3H, 4,7-H_{ax}, 10-H_{endo}), 1.95 д (1H, 11-H, *J* 11.7 Гц), 2.37 септет (1H, 14-H, *J* 6.4 Гц), 2.65 д. т (1H, 4-H_{eq}, ³J 13.6, ³J_{4eq-5} 3.0 Гц), 3.00 д (1H, 3a-H, *J*_{3a-11a} 7.6 Гц), 3.30 уш. с (1H, 11-H), 3.41 д. д (1H, 11a-H, *J*_{11a-3a} 7.6, *J*_{11a-11} 2.4 Гц), 5.74 с (1H,

13-H), 8.07 д. д (1H, 7'-H, *J*_{7'-8'} 9.1, *J*_{7'-5'} 1.3 Гц), 8.23 д. д (1H, 3'-H, *J*_{3'-4'} 8.4, *J*_{3'-2'} 5.4 Гц), 8.31 уш. с (1H, 5'-H), 8.49 д (1H, 8'-H, *J*_{8'-7'} 9.1 Гц), 9.27 д (1H, 4'-H, *J*_{4'-3'} 8.4 Гц), 9.30 д (1H, 2'-H, *J*_{2'-3'} 5.4 Гц). Спектр ЯМР ¹³C [CF₃COOH + (CD₃)₂CO], δ_{C} , м. д.: 16.50 (9a-CH₃), 17.13 (6-CH₃), 18.12 (C⁸), 20.79 (14-CH₃), 21.39 (14-CH₃), 23.24 (C⁵), 28.84 (C¹⁰), 34.51 (C¹⁴), 36.65 (C⁴), 38.19 (C⁷), 38.30 (C¹¹), 39.30 (C^{9a}), 39.39 (C⁹), 43.13 (C^{3b}), 47.20 (C^{11a}), 48.94 (C⁶), 50.86 (C^{5a}), 54.62 (C^{3a}), 55.81 (C^{9b}), 123.44 (C⁸), 124.19 (C³), 126.34 (C¹³), 128.67 (C⁵), 131.15 (C^{4a}), 134.95 (C⁶), 135.55 (C⁷), 138.55 (C^{8a}), 146.99 (C²), 149.76 (C¹²), 150.36 (C⁴), 179.90 (C³), 182.36 (C¹), 187.98 (COOH). Спектр ЯМР ¹⁵N, δ_{N} , м. д.: 183.60 (N²), 186.55 (N¹). Масс-спектр, m/z (*I*_{отн.}, %): 527.3 (100) [*M* + 1]⁺. Найдено, %: C 75.41; H 7.44; N 5.27. C₃₃H₃₈N₂O₄. Вычислено, %: C 75.26; H 7.27; N 5.32.

(3aR,3bS,5aR,6R,9aR,9bR,11R,11aR)-12-Изопропил-6,9а-диметил-1,3-диоксо-2-хинолин-8-илгексадекагидро-3b,11-этенонафто[2,1-е]изоиндол-6-карбоновая кислота (8). Выход 99%, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} -61^{\circ}$ (*c* 1.02, CHCl₃). ИК спектр, ν , см⁻¹: 3327, 1842, 1778, 1653, 1516, 1456, 1377, 1231, 1086, 1001, 947, 922. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃ + MeOD), δ , м. д.: 0.69 с (3H, 9a-CH₃), 0.87–0.98 м (1H, 9-H_{ax}), 1.07 д (3H, 14-CH₃, ³J 6.8 Гц), 1.11 д (3H, 14-CH₃, ³J 6.8 Гц), 1.18 с (3H, 6-CH₃), 1.37 д (1H, 5-H_{eq}, ³J 13.6 Гц), 1.45 т. д (1H, 10-H_{exo}, ²J 13.5, ³J_{10exo-9b} 4.3 Гц), 1.52–1.68 м (6H, 7,8,9-H_{eq}, 5,8-H_{ax}, 9b-CH), 1.72–1.92 м (3H, 7-H_{ax}, 10-H_{endo}, 5a-H), 2.37 септет (1H, 14-H, *J* 6.8 Гц), 2.70 д. т (1H, 4-H_{eq}, ²J 14.2 Гц, ³J_{4eq-5} 2.7 Гц), 3.06 д (1H, 3a-H, *J*_{3a-11a} 8.0 Гц), 3.29 уш. с (1H, 11-H), 3.48 д. д (1H, 11a-H, *J*_{11a-3a} 8.0, *J*_{11a-11} 2.8 Гц), 5.65 с (1H, 13-H), 7.27 д. д (1H, 7'-H, *J*_{7'-6'} 7.5, *J*_{7'-5'} 1.2 Гц), 7.52 д. д (1H, 3'-H, *J*_{3'-4'} 8.2, *J*_{3'-2'} 4.6 Гц), 7.59 д. д (1H, 6'-H, *J*_{6'-5'} 8.2, *J*_{6'-7'} 7.5 Гц), 7.91 д. д (1H, 5'-H, *J*_{5'-6'} 8.2, *J*_{5'-7'} 1.2 Гц), 8.18 д. д (1H, 4'-H, *J*_{4'-3'} 8.2, *J*_{4'-2'} 1.5 Гц), 9.40 д. д (1H, 2'-H, *J*_{2'-3'} 4.6, *J*_{2'-4'} 1.5 Гц). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃ + MeOD), δ_{C} , м. д.: 15.85 (9a-CH₃), 16.94 (6-CH₃), 17.23 (C⁸), 20.09 (14-CH₃), 20.69 (14-CH₃), 21.77 (C⁵), 27.90 (C¹⁰), 32.80 (C¹⁴), 35.80 (C⁴), 35.97 (C¹¹), 37.02 (C⁷), 37.98 (C^{9a}), 39.48 (C⁹), 41.55 (C^{3b}), 46.55 (C^{11a}), 47.01 (C⁶), 50.28 (C^{5a}), 53.44 (C^{3a}), 55.74 (C^{9b}), 122.22 (C³), 124.60 (C¹³), 126.63 (C⁶), 129.10 (C⁸), 129.56 (C^{4a}), 129.99 (C⁵), 130.61 (C⁷), 138.08 (C⁴), 142.79 (C^{8a}), 147.36 (C¹²), 151.32 (C²), 176.62 (C¹), 178.22 (C³), 180.49 (COOH). Спектр

ЯМР ^{15}N , δ_{N} , м. д.: 188.67 (N^2), 277.60 (N^1). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 527.4 (100) [$M + 1$] $^+$. Найдено, %: С 76.32; Н 8.11; N 2.96. $\text{C}_{33}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{O}_4$. Вычислено, %: С 75.26; Н 7.27; N 5.32.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Вафина Гузэль Фагимовна, ORCID: <http://doi.org/0000-0002-9985-7711>

Акчурина Оксана Владиковна, ORCID: <http://doi.org/0000-0002-8605-1532>

Лобов Александр Николаевич, ORCID: <http://doi.org/0000-0002-9223-508X>

ФИНАНСОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена в рамках государственного задания (№ 1021062311395-6-1.4.1, «Синтез биологически активных веществ на основе природных соединений. Создание экологически чистых материалов и технологий»).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Толстиков Г.А., Толстикова Т.Г., Шульц Э.Э., Толстиков С.Е., Хвостов М.В. Смоляные кислоты

- хвойных России. Химия, фармакология. Новосибирск: Гео, 2011. 395 с.
- Вафина Г.Ф., Ханова М.Д., Мецерьякова С.А., Булгаков А.К. // ХПС. 2019. Т. 55. № 5. С. 746; Vafina G.F., Khanova M.D., Meshcheryakova S.A., Bulgakov A.K. // Chem. Nat. Compd. 2019. Vol. 55. P. 868. doi 10.1007/s10600-019-02835-z
 - Вафина Г.Ф., Ханова М.Д., Есаулкова Я.Л., Синегубова Е.О., Слита А.В., Зарубаев В.В. // ХПС. 2021. Т. 57. № 2. С. 276; Vafina G.F., Khanova M.D., Esaulkova Ya.L., Sinegubova E.O., Slita A.V., Zarubayev V.V. // Chem. Nat. Compd. 2021. Vol. 57. N 2. P. 323. doi 10.1007/s10600-021-03341-x
 - Wallace D.J. // Lupus. 1996. Vol. 5 (suppl. 1). P. S2.
 - Машковский М.Д. Лекарственные средства. М.: Новая волна, 2012. С. 897, 901
 - Schuller W.H., Lawrence R.V. // J. Chem. Eng. Data. 1967. Vol. 12. P. 267. doi 10.1021/jc60033a030
 - Бей М.П., Ювченко А.П., Поткин В.И., Петкевич С.К. // Весці Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. 2021. Т. 57. № 4. С. 423. doi 10.29235/1561-8331-2021-57-4-424-430.
 - Yao G., Li Y., Zhu Y., Pan Y., Huang F., Wang H., Liao Zh. // New J. Chem. 2014. Vol. 38. P. 693. doi 10.1039/c3nj01194a.
 - Рогоза Л.Н., Салахутдинов Н.Ф., Толстиков С.Е., Толстиков Г.А. Препаративная химия терпеноидов. Новосибирск: Академиздат, 2013. С. 277.

Synthesis and Spectral Characteristics of Quinoline Derivatives of Maleopimaric Acid

G. F. Vafina^{a,*}, O. V. Akchurina^a, and A. N. Lobov^a

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

Received July 6, 2023; revised July 18, 2023; accepted July 29 2023

The reaction of maleopimaric acid and its acid chloride with 3-, 6-, and 8-aminoquinolines afforded quinoline containing maleopimarimides and carboxamides, respectively. Structure of the synthesized compounds was determined by ^1H , ^{13}C , ^1H - ^{13}C HSQC, ^1H - ^{13}C HMBC, COSY, NOESY, and ^1H - ^{15}N HMBC NMR spectroscopy methods.

Keywords: maleopimaric acid, maleopimarimide, carboxamide, quinoline

СИНТЕЗ НОВЫХ КОНДЕНСИРОВАННЫХ 3(4)-ЗАМЕЩЕННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ 11-ФУРИЛТИЕНО[3,2-*d*]ПИРИМИДИНОВ

© 2023 г. В. В. Дабаева^{1,*}, М. Р. Багдасарян¹, И. М. Бархударянц¹,
Е. Г. Пароникян¹, Ш. Ш. Дашян¹

¹ Научно-технологический центр органической и фармацевтической химии
Национальной академии наук Республики Армения, пр. Азатутян 26, Ереван, 0014 Армения
*e-mail: valyadabayeva@mail.ru

Поступило в редакцию 12 июня 2023 г.
После доработки 24 июля 2023 г.
Принято к печати 2 августа 2023 г.

Разработан метод синтеза новых конденсированных 3-алкилзамещенных производных тиено[3,2-*d*]-пиримидин-4(3*H*)-онов на основе 11-(2-фурил)-8,8-диметил-7,10-дигидро-8*H*-пирано[3'',4'':5',6']пиридо[3',2':4,5]тиено[3,2-*d*]пиримидин-4(3*H*)-она нуклеофильным замещением в пиримидиновом кольце. Синтезирован также ряд конденсированных 4-аминозамещенных производных 11-фурилтиено[3,2-*d*]-пиримидинов из соответствующего 4-хлорпроизводного.

Ключевые слова: тиофен, фуран, пирано[4,3-*b*]пиридин, тиено[3,2-*d*]пиримидин, нуклеофильное замещение

DOI: 10.31857/S00444460X23090056, **EDN:** WWEFRF

Основными биологически активными компонентами огромного множества лекарственных препаратов, применяемых в настоящее время для лечения различных заболеваний, являются конден-

сированные гетероциклические системы, содержащие пиридиновое и пиримидиновое кольца [1–5]. Например, тровафлоксацин (схема 1), содержащий пиридиновое кольцо, – синтетический антибиотик

Схема 1.

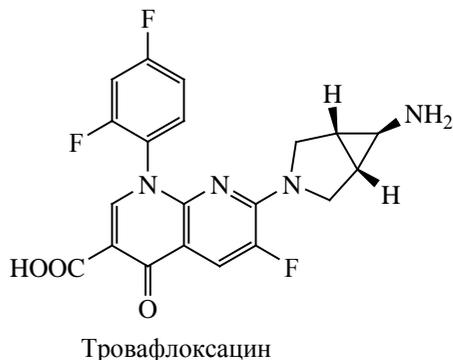


Схема 2.

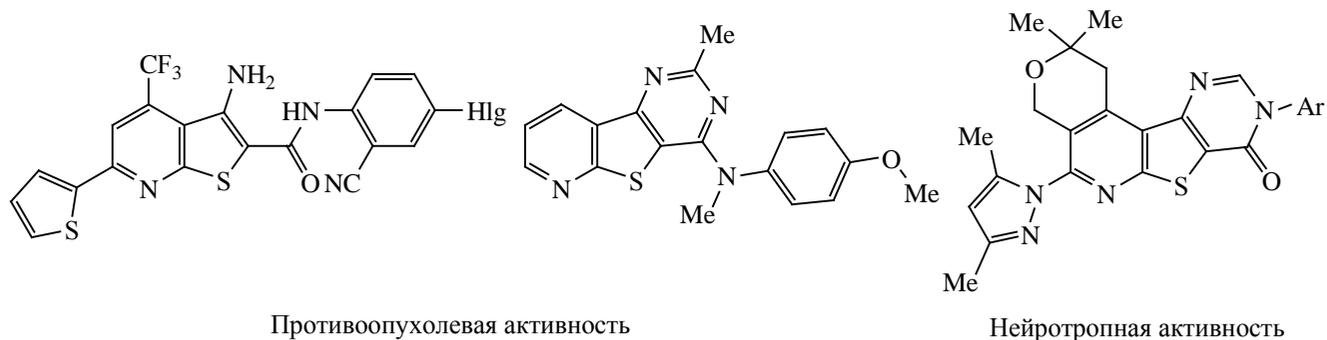
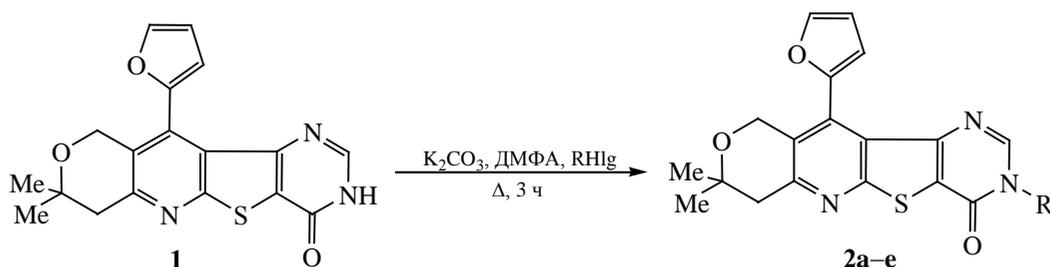


Схема 3.



R = CH₂CONH₂ (**2a**), 3-Me-C₆H₄NHCOCH₂ (**2б**), 2-Cl-C₆H₄CH₂ (**2в**), 4-Cl-C₆H₄CH₂ (**2г**), 2,2'-Cl₂-C₆H₃CH₂ (**2д**), 4-Me-C₆H₄NHCOCH₂ (**2е**).

широкого спектра действия, который, ингибируя разматывание суперспиральной ДНК у различных бактерий и блокируя активность ДНК-гиразы и топоизомеразы, проявляет антибактериальную активность [3]. Пиритрексим, содержащий в своей структуре пиримидиновое кольцо, – синтетический антифолат с антипаразитарными, антипсоритическими и противоопухолевыми свойствами, ингибирующий фермент дигидрофолатредуктазу, тем самым нарушая метаболизм фолиевой кислоты, синтез ДНК и деление клеток [4].

Интерес химиков-синтетиков к химии тиено[2,3-*b*]пиридинопиридо[3',2':4,5]тиено[3,2-*d*]пиримидинов обусловлен, в свою очередь, выявлением в их рядах множества соединений с высокой и разнообразной фармакологической активностью (схема 2) [6–11].

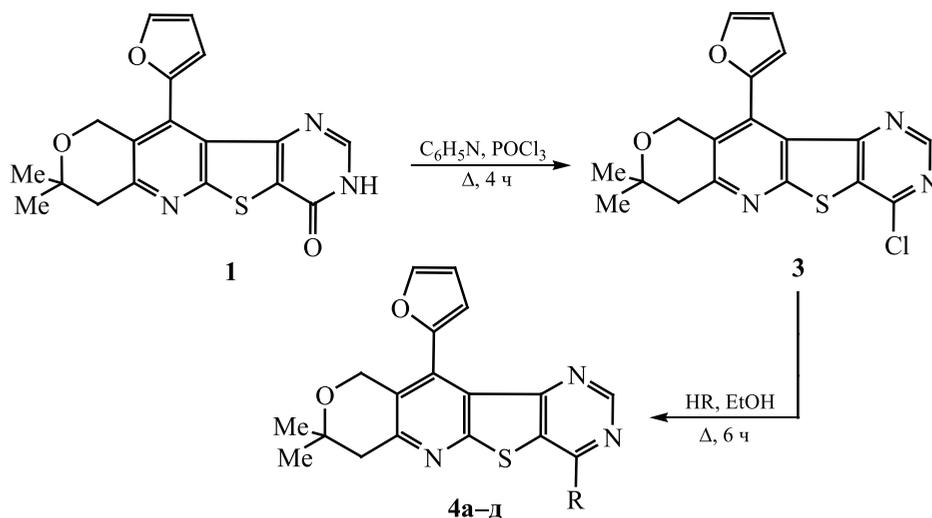
Учитывая вышеизложенное, становится очевидной целесообразность систематического изучения этих соединений, нацеленного на выявление наиболее активных структур.

В продолжение работ по изучению свойств этого класса соединений на основе 8,8-диметил-11-(фур-2-ил)-7,10-дигидро-8*H*-пирано[3'',4'':5',6']пиридо[3',2':4,5]тиено[3,2-*d*]пиримидин-3(4*H*)-она **1** [12] осуществлено N³-алкилирование в пиримидиновом кольце с образованием ряда N-замещенных производных **2a–e** (схема 3).

Обращает на себя внимание легкость N³-алкилирования в пиримидиновом кольце. Принимая во внимание наличие в молекуле соединения **1** двух реакционных центров, естественным было предположить образование N- или O-производных. Однако установлено, что замещение осуществляется лишь по положению 3 пиримидинового кольца, о чем свидетельствуют данные ИК спектроскопии: сохраняется полоса, присущая группе C=O при 1655–1683 см⁻¹, и отсутствует полоса поглощения, соответствующая сигналу группы NH.

Далее была проведена реакция хлордегидроксилирования пиримидинона **1** под действием хлорокси фосфора. Установлено, что присутствие

Схема 4.



R = пиперидин-1-ил (**4а**), морфолин-4-ил (**4б**), пирролидин-4-ил (**4в**), $N(C_3H_7)_2$ (**4г**), $NH(CH_2)_2C_6H_5$ (**4д**).

пиридина значительно повышает выход соответствующего хлорпроизводного **3**. Дальнейшее замещение атома хлора под действием различных аминов позволило получить целевые аминопроизводные **4а–д** с высокими выходами (схема 4).

Таким образом, разработан метод синтеза новых представителей конденсированных 3-алкилзамещенных производных тиено[3,2-*d*]-пиридин-4(3*H*)-онов. Изучено направление алкилирования в пиридиноловом кольце, приводящего к соответствующим 3-замещенным продуктам. На основе 4-хлор-11-(2-фурил)-8,8-диметил-7,10-дигидро-8*H*-пирано[3'',4'':5',6']пиридо[3',2':4,5]тиено[3,2-*d*]пиридина получен ряд соответствующих аминопроизводных.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали коммерческие реактивы фирм «Fluka» (Германия), «Aldrich», «Sigma» (США). Растворители очищали по стандартным методикам.

ИК спектры регистрировали на спектрометре NicoletAvatar 330 FT-IR (США) в вазелиновом масле. Спектры ЯМР 1H и ^{13}C (ДМСО- d_6 - CCl_4 , 1:3) регистрировали на приборе Mercury 300 Vx (США) с частотой 300.077 и 75.462 МГц соот-

ветственно, внутренний стандарт – ТМС. При отнесении сигналов в спектрах ЯМР 1H и ^{13}C использовали метод DEPT. Элементный анализ выполняли на приборе ElementalAnalyzerEuro EA3000 (Германия). Температуры плавления определяли на микронагревательном столике Voetius (Германия). Чистоту соединений контролировали методом ТСХ на пластинках Silufol UV-254 в системах этилацетат–петролейный эфир, 4:1 (**2а–в**, **3**, **4а**), пиридин–бутанол, 1:1 (**2г–е**), этилацетат–петролейный эфир, 1:1 (**4б–д**).

Общая методика получения соединений **2а–е**.

Смесь 3.5 г (0.01 моль) соединения **1**, 1.7 г (0.012 моль) K_2CO_3 и 10 мл абсолютного ДМФА кипятили в течение 1 ч. После охлаждения к смеси добавляли 0.012 моля соответствующего галогенпроизводного и кипятили в течение 2 ч. Полученную смесь охлаждали и добавляли ледяную воду. Образовавшиеся кристаллы отфильтровывали, промывали водой, диэтиловым эфиром и перекристаллизовывали из этанола.

2-[11-(2-Фурил)-8,8-диметил-4-оксо-7,10-дигидро-8*H*-пирано[3'',4'':5',6']пиридо[3',2':4,5]-тиено[3,2-*d*]пиридин-3(4*H*)-ил]ацетамид (2а**).** Выход 3.2 г (78%), т. пл. 298–299°C, R_f 0.52 (этилацетат–петролейный эфир, 4:1). ИК спектр, ν , cm^{-1} :

1668–1675 (2C=O), 3458, 3337, 3201 (NH₂). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д.: 1.29 с (6H, CH₃), 3.04 с (2H, 7-CH₂), 4.67 с (2H, 10-CH₂), 4.75 уш. с (2H, NCH₂), 6.72 д. д (1H, CH⁴_{фурил}, J 3.3, 1.9 Гц), 6.91 д (1H, CH³_{фурил}, J 3.3 Гц), 7.33 уш. с (1H, NH₂), 7.77 уш. с (1H, NH₂), 7.91 д (1H, CH⁵_{фурил}, J 1.9 Гц), 8.29 с (1H, 2-CH). Спектр ЯМР ¹³C, δ_C, м. д.: 26.2 (2CH₃), 43.1 (7-CH₂), 47.7 (NCH₂), 60.4 (10-CH₂), 70.9 (C⁸), 111.3 (CH_{фурил}), 113.4 (CH_{фурил}), 121.5, 123.6, 126.1, 132.4, 144.1 (CH_{фурил}), 144.6, 149.9 (2-CH), 150.6, 156.4, 156.7, 160.4, 167.9. Найдено, %: С 58.60; Н 4.39; N 13.58; S 7.92. C₂₀H₁₈N₄O₄S. Вычислено, %: С 58.52; Н 4.42; N 13.65; S 7.81.

2-[11-(2-Фурил)-8,8-диметил-4-оксо-7,10-дигидро-8H-пирано[3'',4'':5',6']пиридо[3',2':4,5]-тиено[3,2-d]пиримидин-3(4H)-ил]-N-(3-метил-фенил)ацетамид (2б). Выход 3.6 г (72%), т. пл. 218–219°C, R_f 0.54 (этилацетат–петролейный эфир, 4:1). ИК спектр, ν, см⁻¹: 1665, 1613 (2C=O), 3275 (NH). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д.: 1.34 с (6H, CH₃), 2.32 с (3H, CH₃), 3.01 уш. с (2H, 7-CH₂), 4.76 с (2H, NCH₂), 4.88 уш. с (2H, 10-CH₂), 6.64 д. д (1H, CH⁴_{фурил}, J 3.4, 1.8 Гц), 6.79 д. д (1H, CH³_{фурил}, J 3.4, 0.6 Гц), 6.81 уш. д (1H, CH_{Ar}), 7.12 д. д (1H, CH_{Ar}, J 8.3, 7.3 Гц), 7.36 уш. д (1H, CH_{Ar}), 7.43 уш. с (1H, CH_{Ar}), 7.73 д. д (1H, CH⁵_{фурил}, J 1.8, 0.6 Гц), 8.27 с (1H, 2-CH), 10.17 уш. с (1H, NH). Спектр ЯМР ¹³C, δ_C, м. д.: 21.0 (CH₃), 26.1 (2CH₃), 43.2 (7-CH₂), 48.1 (NCH₂), 60.4 (10-CH₂), 70.4 (C⁸), 110.6 (CH_{фурил}), 113.1 (CH_{фурил}), 116.1 (CH_{Ar}), 119.5 (CH_{Ar}), 121.8, 123.5, 123.6, 125.7 (CH_{Ar}), 127.9 (CH_{Ar}), 132.2, 137.4, 138.3, 142.9, 144.9 (CH_{фурил}), 148.9, 150.3 (2-CH), 155.5, 156.4, 160.8, 164.0. Найдено, %: С 64.90; Н 4.80; N 11.25; S 6.48. C₂₇H₂₄N₄O₄S. Вычислено, %: С 64.78; Н 4.83; N 11.19; S 6.41.

3-(2-Хлорбензил)-11-(2-фурил)-8,8-диметил-7,10-дигидро-8H-пирано[3'',4'':5',6']пиридо[3',2':4,5]тиено[3,2-d]пиримидин-4(3H)-он (2в). Выход 3.2 г (68%), т. пл. 238–239°C, R_f 0.59 (этилацетат–петролейный эфир, 4:1). ИК спектр, ν, см⁻¹: 1683 (C=O). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д.: 1.34 с (6H, 2CH₃), 3.01 уш. с (2H, 7-CH₂), 4.75 уш. с (2H, 10-CH₂), 5.33 с (2H, NCH₂), 6.61 д. д (1H, CH⁴_{фурил}, J 3.4, 1.8 Гц), 6.76 д. д (1H, CH³_{фурил}, J 3.4, 0.7 Гц), 7.23–7.32 м (3H, CH_{Ar}), 7.39–7.44 м (1H, CH_{Ar}), 7.69 д. д (1H, CH⁵_{фурил}, J 1.8, 0.7 Гц), 8.29 с (1H, 2-CH). Спектр ЯМР ¹³C, δ_C, м. д.: 26.1 (2CH₃),

43.2 (7-CH₂), 46.6 (NCH₂), 60.3 (10-CH₂), 70.3 (C⁸), 110.6 (CH_{фурил}), 113.1 (CH_{фурил}), 122.4, 123.3, 125.8, 126.7 (CH_{Ar}), 128.9 (CH_{Ar}), 129.1 (CH_{Ar}), 129.5 (CH_{Ar}), 132.1, 132.4, 132.9, 142.9 (CH_{фурил}), 144.8, 147.8 (2-CH), 150.0, 155.6, 156.3, 160.8. Найдено, %: С 62.71; Н 4.16; N 8.83; S 6.67. C₂₅H₂₀ClN₃O₃S. Вычислено, %: С 62.82; Н 4.22; N 8.79; S 6.71.

3-(4-Хлорбензил)-11-(2-фурил)-8,8-диметил-7,10-дигидро-8H-пирано[3'',4'':5',6']пиридо[3',2':4,5]тиено[3,2-d]пиримидин-4(3H)-он (2г). Выход 3.3 г (70%), т. пл. 228–229°C, R_f 0.60 (пиридин–бутанол, 1:1). ИК спектр, ν, см⁻¹: 1655 (C=O). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д.: 1.33 с (6H, CH₃), 3.00 уш. с (2H, 7-CH₂), 4.73 уш. с (2H, 10-CH₂), 5.22 с (2H, NCH₂), 6.61 д. д (1H, CH⁴_{фурил}, J 3.3, 1.8 Гц), 6.73 д. д (1H, CH³_{фурил}, J 3.3, 0.6 Гц), 7.27–7.32 м (2H, CH_{Ar}), 7.43–7.48 м (2H, CH_{Ar}), 7.69 д. д (1H, CH⁵_{фурил}, J 1.8, 0.6 Гц), 8.48 с (1H, 2-CH). Спектр ЯМР ¹³C, δ_C, м. д.: 26.1 (2CH₃), 43.1 (7-CH₂), 47.8 (NCH₂), 60.3 (10-CH₂), 70.3 (C⁸), 110.6 (CH_{фурил}), 112.9 (CH_{фурил}), 122.3, 123.3, 128.8, 128.2 (2CH_{Ar}), 129.8 (2CH_{Ar}), 132.0, 133.0, 134.6, 142.8 (CH_{фурил}), 144.8, 147.8 (2-CH), 150.0, 155.5, 156.3, 160.7. Найдено, %: С 62.90; Н 4.18; N 8.82; S 6.65. C₂₅H₂₀ClN₃O₃S. Вычислено, %: С 62.82; Н 4.22; N 8.79; S 6.71.

3-(2,6-Дихлорбензил)-11-(2-фурил)-8,8-диметил-7,10-дигидро-8H-пирано[3'',4'':5',6']пиридо[3',2':4,5]тиено[3,2-d]пиримидин-4(3H)-он (2д). Выход 3.7 г (72%), т. пл. 256–257°C, R_f 0.56 (пиридин–бутанол, 1:1). ИК спектр, ν, см⁻¹: 1667 (C=O). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д.: 1.33 с (6H, CH₃), 3.00 с (2H, 7-CH₂), 4.72 с (2H, 10-CH₂), 5.47 с (2H, NCH₂), 6.57 д. д (1H, CH⁴_{фурил}, J 3.4, 1.8 Гц), 6.72 д. д (1H, CH³_{фурил}, J 3.4, 0.7 Гц), 7.36–7.47 м (3H, CH_{Ar}), 7.66 д. д (1H, CH⁵_{фурил}, J 1.8, 0.7 Гц), 7.84 с (1H, 2-CH). Спектр ЯМР ¹³C, δ_C, м. д.: 26.1 (2CH₃), 43.2 (7-CH₂), 44.5 (NCH₂), 60.4 (10-CH₂), 70.3 (C⁸), 110.6 (CH_{фурил}), 113.2 (CH_{фурил}), 122.3, 123.1, 125.8, 128.5 (2CH_{Ar}), 129.8, 130.6 (CH_{Ar}), 132.1, 136.1 (2C), 142.8 (CH_{фурил}), 144.7, 145.9 (2-CH), 149.5, 155.5, 156.0, 160.8. Найдено, %: С 58.49; Н 3.81; N 8.25; S 5.99. C₂₅H₁₉Cl₂N₃O₃S. Вычислено, %: С 58.60; Н 3.74; N 8.20; S 6.26.

2-[11-(2-Фурил)-8,8-диметил-4-оксо-7,10-дигидро-8H-пирано[3'',4'':5',6']пиридо[3',2':4,5]-тиено[3,2-d]пиримидин-3(4H)-ил]-N-(4-метил-

фенил)ацетамид (2e). Выход 3.5 г (70%), т. пл. $>300^{\circ}\text{C}$, R_f 0.53 (пиридин–бутанол, 1:1). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1662, 1610 ($\text{C}=\text{O}$), 3271 (NH). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 1.34 с (6H, CH_3), 2.30 с (3H, CH_3), 3.01 уш. с (2H, 7- CH_2), 4.76 уш. с (2H, 10- CH_2), 4.87 с (2H, NCH_2), 6.63 д. д (1H, $\text{CH}^4_{\text{фурил}}$, J 3.4, 1.8 Гц), 6.79 уш. д (1H, $\text{CH}^3_{\text{фурил}}$, J 3.4 Гц), 7.01–7.07 м (2H, CH_{Ar}), 7.43–7.49 м (2H, CH_{Ar}), 7.73 уш. д (1H, $\text{CH}^5_{\text{фурил}}$, J 1.8 Гц), 8.26 с (1H, 2-CH), 10.17 уш. с (1H, NH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 20.13 (CH_3), 26.1 (2 CH_3), 43.2 (7- CH_2), 48.0 (NCH_2), 60.4 (10- CH_2), 70.3 (C^8), 110.6 ($\text{CH}_{\text{фурил}}$), 113.1 ($\text{CH}_{\text{фурил}}$), 118.6 (2 CH_{Ar}), 121.8, 123.5, 125.7, 128.5 (2 CH_{Ar}), 131.8, 132.2, 135.9, 142.9 ($\text{CH}_{\text{фурил}}$), 144.9, 148.9 (2-CH), 150.3, 155.4, 156.4, 160.8, 163.8. Найдено, %: С 64.69; Н 4.90; N 11.10; S 6.45. $\text{C}_{27}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{O}_4\text{S}$. Вычислено, %: С 64.78; Н 4.83; N 11.19; S 6.41.

4-Хлор-11-(2-фурил)-8,8-диметил-7,10-дигидро-8H-пирано[3'',4'':5',6']пиридо[3',2':4,5]-тиено[3,2-d]пиримидин (3). Смесь 3.5 г (0.01 моль) соединения **1**, 2 мл абсолютного пиридина и 30 мл хлорокиси фосфора нагревали в течение 4 ч при 105°C . Избыток хлорокиси фосфора отгоняли в вакууме, к остатку при охлаждении льдом и солью добавляли 20 мл ледяной воды, затем смесь нейтрализовали 25%-ным водным раствором аммиака. Кристаллы отфильтровывали, промывали водой и перекристаллизовывали из этанола. Выход 2.5 г (67%), т. пл. $242\text{--}243^{\circ}\text{C}$, R_f 0.64 (этилацетат–петролейный эфир, 4:1). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1600, 1560, 1520 (Ar, $\text{C}=\text{C}$, $\text{C}=\text{N}_{\text{сопр}}$). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 1.35 с (6H, CH_3), 3.05 уш. с (2H, 7- CH_2), 4.81 уш. с (2H, 10- CH_2), 6.68 д. д (1H, $\text{CH}^4_{\text{фурил}}$, J 3.4, 1.8 Гц), 6.92 д. д (1H, $\text{CH}^3_{\text{фурил}}$, J 3.4, 0.6 Гц), 7.74 д. д (1H, $\text{CH}^5_{\text{фурил}}$, J 1.8, 0.6 Гц), 8.87 с (1H, 2-CH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 26.1 (2 CH_3), 43.4 (7- CH_2), 60.4 (10- CH_2), 70.3 (C^8), 110.9 ($\text{CH}_{\text{фурил}}$), 114.0 ($\text{CH}_{\text{фурил}}$), 121.8, 126.3, 129.3, 133.2, 143.3 ($\text{CH}_{\text{фурил}}$), 144.3, 153.3 (2-CH), 156.4, 158.1, 160.8. Найдено, %: С 58.23; Н 3.75; N 11.25; S 8.60. $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{ClN}_3\text{O}_2\text{S}$. Вычислено, %: С 58.14; Н 3.79; N 11.30; S 8.62.

Общая методика получения аминов 4a–д. Смесь 3.7 г (0.01 моль) соединения **3** и 0.012 моля соответствующего амина в 10 мл абсолютного этанола кипятили в течение 6 ч. После отгонки растворителя остаток обрабатывали холодной водой

и диэтиловым эфиром. Кристаллы отфильтровывали, промывали водой и перекристаллизовывали из смеси $\text{CHCl}_3\text{--EtOH}$ (3:1).

11-(2-Фурил)-8,8-диметил-4-пиперидин-1-ил-7,10-дигидро-8H-пирано[3'',4'':5',6']пиридо[3',2':4,5]-тиено[3,2-d]пиримидин (4a). Выход 2.9 г (69%), т. пл. $169\text{--}170^{\circ}\text{C}$, R_f 0.59 (этилацетат–петролейный эфир, 4:1). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 1.33 с (6H, CH_3), 1.67–1.82 м (6H, CH_2 , пиперидин), 3.00 уш. с (2H, 7- CH_2), 3.88–3.95 м [4H, $\text{N}(\text{CH}_2)_2$, пиперидин], 4.73 уш. с (2H, 10- CH_2), 6.61 д. д (1H, $\text{CH}^4_{\text{фурил}}$, J 3.3, 1.8 Гц), 6.74 уш. д (1H, $\text{CH}^3_{\text{фурил}}$, J 3.3 Гц), 7.66 уш. д (1H, $\text{CH}^5_{\text{фурил}}$, J 1.8 Гц), 8.34 с (1H, 2-CH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 24.2 (CH_2 , пиперидин), 25.5 (2 CH_2 , пиперидин), 26.1 (2 CH_3), 43.2 (7- CH_2), 46.9 [$\text{N}(\text{CH}_2)_2$, пиперидин], 60.4 (10- CH_2), 70.3 (C^8), 110.5 ($\text{CH}_{\text{фурил}}$), 112.6, 112.8 ($\text{CH}_{\text{фурил}}$), 122.6, 125.7, 132.1, 142.5 ($\text{CH}_{\text{фурил}}$), 145.2 (2-CH), 153.2, 155.1, 155.8, 157.4, 159.4. Найдено, %: С 65.62; Н 5.78; N 13.30; S 7.68. $\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{O}_2\text{S}$. Вычислено, %: С 65.69; Н 5.75; N 13.32; S 7.63.

11-(2-Фурил)-8,8-диметил-4-морфолин-4-ил-7,10-дигидро-8H-пирано[3'',4'':5',6']пиридо[3',2':4,5]-тиено[3,2-d]пиримидин (4б). Выход 2.9 г (70%), т. пл. $176\text{--}177^{\circ}\text{C}$, R_f 0.56 (этилацетат–петролейный эфир, 1:1). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 1.34 с (6H, CH_3), 3.01 уш. с (2H, 7- CH_2), 3.78–3.83 м [4H, $\text{O}(\text{CH}_2)_2$, морфолин], 3.90–3.95 [4H, $\text{N}(\text{CH}_2)_2$, морфолин], 4.74 уш. с (2H, 10- CH_2), 6.62 д. д (1H, $\text{CH}^4_{\text{фурил}}$, J 3.3, 1.8 Гц), 6.76 уш. д (1H, $\text{CH}^3_{\text{фурил}}$, J 3.3 Гц), 7.68 уш. д (1H, $\text{CH}^5_{\text{фурил}}$, J 1.8 Гц), 8.40 с (1H, 2-CH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 26.1 (2 CH_3), 43.2 (7- CH_2), 46.1 [$\text{N}(\text{CH}_2)_2$, морфолин], 60.4 (10- CH_2), 65.8 [$\text{O}(\text{CH}_2)_2$, морфолин], 70.3 (C^8), 110.6 ($\text{CH}_{\text{фурил}}$), 112.9 ($\text{CH}_{\text{фурил}}$), 113.0, 122.4, 125.8, 132.3, 142.6 ($\text{CH}_{\text{фурил}}$), 145.0 (2-CH), 153.1, 155.4, 156.2, 157.7, 159.4. Найдено, %: С 62.50; Н 5.19; N 13.32; S 7.63. $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_3\text{S}$. Вычислено, %: С 62.54; Н 5.25; N 13.26; S 7.59.

11-(2-Фурил)-8,8-диметил-4-пирролидин-4-ил-7,10-дигидро-8H-пирано[3'',4'':5',6']пиридо[3',2':4,5]-тиено[3,2-d]пиримидин (4в). Выход 2.9 г (71%), т. пл. $210\text{--}211^{\circ}\text{C}$, R_f 0.58 (этилацетат–петролейный эфир, 1:1). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 1.33 с (6H, CH_3), 2.04–2.12 м (4H, CH_2 , пирролидин), 2.99 уш. с (2H, 7- CH_2), 3.85–3.94 м [4H, $\text{N}(\text{CH}_2)_2$, пирролидин], 4.73 уш. с (2H,

10-CH₂), 6.61 д. д (1H, CH⁴_{фурил}, J 3.3, 1.8 Гц), 6.76 уш. д (1H, CH³_{фурил}, J 3.3 Гц), 7.67 (1H, CH⁵_{фурил}, J 1.8 Гц), 8.24 с (1H, 2-CH). Спектр ЯМР ¹³C, δ_C, м. д.: 24.8 (2CH₂, пирролидин), 26.1 (2CH₃), 43.2 (7-CH₂), 47.2 [N(CH₂)₂, пирролидин], 60.4 (10-CH₂), 70.2 (C⁸), 110.5 (CH_{фурил}), 112.5, 112.9 (CH_{фурил}), 122.5, 125.5, 132.1, 142.4 (CH_{фурил}), 145.2 (2-CH), 153.5, 153.8, 155.4, 155.8, 159.8. Найдено, %: С 65.10; Н 5.48; N 13.71; S 7.88. Вычислено, %: С 65.00; Н 5.46; N 13.78; S 7.89.

11-(2-Фурил)-8,8-диметил-N,N-дипропил-7,10-дигидро-8H-пирано[3'',4'':5',6']пиридо[3',2':4,5]тиено[3,2-d]пиримидин-4-амин (4г). Выход 3.0 г (69%), т. пл. 182–183°C, R_f 0.62 (этилацетат–петролейный эфир, 1:1). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д.: 1.02 т (6H, J 7.3, CH₂CH₃, пропил), 1.33 с (6H, CH₃), 1.69–1.82 м (4H, CH₂CH₃, пропил), 2.99 уш. с (2H, 7-CH₂), 3.65–3.73 м [4H, N(CH₂)₂, пропил], 4.72 уш. с (2H, 10-CH₂), 6.61 д. д (1H, CH⁴_{фурил}, J 3.3, 1.8 Гц), 6.72 д. д (1H, CH³_{фурил}, J 3.3, 0.7 Гц), 7.66 д. д (1H, CH⁵_{фурил}, J 1.8, 0.7 Гц), 8.27 с (1H, 2-CH). Спектр ЯМР ¹³C, δ_C, м. д.: 10.6 (2CH₃, пропил), 24.1 (2CH₂, пропил), 26.1 (2CH₃), 43.2 (7-CH₂), 50.5 [N(CH₂)₂, пропил], 60.4 (10-CH₂), 70.3 (C⁸), 110.5 (CH_{фурил}), 111.0, 112.6 (CH_{фурил}), 122.6, 125.7, 132.1, 142.4 (CH_{фурил}), 145.2 (2-CH), 153.1, 154.7, 155.6, 156.7, 159.4. Найдено, %: С 65.87; Н 6.52; N 12.99; S 7.40. C₂₄H₂₈N₄O₂S. Вычислено, %: С 66.03; Н 6.46; N 12.83; S 7.34.

11-(2-Фурил)-8,8-диметил-N-(2-фенилэтил)-7,10-дигидро-8H-пирано[3'',4'':5',6']пиридо[3',2':4,5]тиено[3,2-d]пиримидин-4-амин (4д). Выход 3.2 г (71%), т. пл. 205–206°C, R_f 0.59 (этилацетат–петролейный эфир, 1:1). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д.: 1.34 с (6H, CH₃), 2.97 т (2H, CH₂C₆H₅, J 7.4 Гц), 2.99 уш. с (2H, 7-CH₂), 3.72–3.80 м (2H, NHCH₂), 4.74 уш. с (2H, 10-CH₂), 6.62 д. д (1H, CH⁴_{фурил}, J 3.4, 1.8 Гц), 6.82 д. д (1H, CH³_{фурил}, J 3.4, 0.7 Гц), 7.11–7.19 м (1H, CH_{Ar}), 7.21–7.28 м (4H, CH_{Ar}), 7.57 уш. т (1H, NH, J 5.6 Гц), 7.69 д. д (1H, CH⁵_{фурил}, J 1.8, 0.7 Гц), 8.34 с (1H, 2-CH). Спектр ЯМР ¹³C, δ_C, м. д.: 26.1 (2CH₃), 34.9 (CH₂C₆H₅), 41.8 (NHCH₂), 43.1 (7-CH₂), 60.5 (10-CH₂), 70.2 (C⁸), 110.6 (CH_{фурил}), 113.3 (CH_{фурил}), 113.4, 123.2, 125.3, 125.4 (CH_{Ar}), 127.7 (2CH_{Ar}), 128.3 (2CH_{Ar}), 132.0, 139.1, 142.5 (CH_{фурил}), 145.2 (2-CH), 152.7, 153.9, 155.0, 156.5, 160.0. Найдено, %: С 68.42; Н 5.25; N 12.30; S 7.10. C₂₆H₂₄N₄O₂S. Вычислено, %: С 68.40; Н 5.30; N 12.27; S 7.02.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Бархударянц Ирен Михаеловна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4620-6034>

Дашян Шушаник Шамировна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6365-3725>

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wójcicka A., Redzicka A. // *Pharmaceuticals*. 2021. Vol. 14. N 4. P. 354. doi 10.3390/ph14040354
2. Pavlinac I. B., Zlatić K., Persoons L., Daelemans D., Banjanac M., Radovanović V., Butković K., Kralj M., Hranjec M. // *Molecules*. 2023. Vol. 28. P. 34. doi 10.3390/molecules28010034
3. Aronson J.K. In: *Meyler's Side Effects of Drugs*. Elsevier, 2016. Vol. 7. P. 99. doi 10.1016/B978-0-444-53717-1.00234-1
4. Aronson J.K. In: *Meyler's Side Effects of Drugs*, Elsevier, 2016. Vol. 7. P. 793. doi 10.1016/B978-0-444-53717-1.01296-8
5. Kumar A., Kumar Bhagat K., Kumar Singh A., Singh H., Angre T., Verma A., Khalilullah H., Jaremko M., Etwase A.-H., Kumar P. // *RSC Adv*. 2023. Vol. 13. P. 6872. doi 10.1039/D3RA00056G
6. Huerta-García C.S., Pérez D.J., Velázquez-Martínez C.A., Tabatabaei Dakhili S.A., Romo-Mancillas A., Castillo R., Hernández-Campos A. // *Pharmaceuticals*. 2022. Vol. 15. N 3. P. 283. doi 10.3390/ph15030283
7. Al-Trawneh S.A., Tarawneh A.H., Gadetskaya A.V., Seo E.-J., Al-Ta'ani M.R., Al-Taweel S.A., El-Abdelah M.M. // *Acta Chim. Slov*. 2021. Vol. 68. P. 458. doi 10.17344/acsi.2020.6609
8. Dashyan Sh.Sh., Babaev E.V., Paronikyan E.G., Ayvazyan A.G., Paronikyan R.G., Hunanyan L.S. // *Molecules*. 2022. Vol. 27. N 11. P. 3380. doi 10.3390/molecules27113380
9. Loidreau Y., Nourrisson M.-R., Fruit C., Corbière C., Marchand P., Besson T. // *Pharmaceuticals*. 2020. Vol. 13. N 9. P. 202. doi 10.3390/ph13090202
10. Дабеева В.В., Багдасарян М.Р., Дашян Ш.Ш., Джагацпаян И.А., Назарян И.М., Акопян А.Г., Пароникян Р.Г. // *Хим.-фарм. ж.* 2019. Т. 52. № 10. С. 28; Dabaeva V.V., Bagdasaryan M.R., Dashyan Sh.Sh., Dzhasatspanyan I.A., Nazaryan I.M., Akopyan A.G., Paronikyan R.G. // *Pharm. Chem. J*. 2019. Vol. 52. P. 844. doi 10.1007/s11094-019-1912-z

11. Дабаяева В.В., Багдасарян М.Р., Пароникян Е.Г., Бархударянец И.М., Паносян Г.А., Степанян Г.М., Дашиян Ш.Ш. // ЖОрХ. 2023. Т. 59. Вып. 1. С. 119; Dabayeva V.V., Baghdasaryan M.R., Paronikyan E.G., Barkhudaryants I.M., Panosyan H.A., Stepanyan H.M., Dashyan Sh.Sh. // Russ. J. Organic Chem. 2023. Vol. 59. P. 78. doi 10.1134/S1070428023010086
12. Дабаяева В.В., Багдасарян М.Р., Пароникян Е.Г., Тамазян Р.А., Айвазян А.Г., Дашиян Ш.Ш. // ЖОХ. 2019. Т. 89. Вып. 12. С. 1842; Dabayeva V.V., Baghdasaryan M.R., Paronikyan E.G., Tamazyan R.A., Ayvazyan A.G., Dashyan Sh.Sh. // Russ. J. Gen. Chem. 2019. Vol. 89. P. 2364. doi 10.1134/S1070363219120065

Synthesis of New Fused 3(4)-Substituted 11-Furylthieno[3,2-*d*]pyrimidine Derivatives

V. V. Dabayeva^{a,*}, M. R. Baghdasaryan^a, I. M. Barkhudaryants^a,
E. G. Paronikyan^a, and Sh. Sh. Dashyan^a

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

*e-mail: valya.dabayeva@mail.ru

Received June 12, 2023; revised July 24, 2023; accepted August 2, 2023

A method was developed for the synthesis of new fused 3-alkyl-substituted derivatives of thieno[3,2-*d*]pyrimidin-4(3*H*)-ones based on 11-(2-furyl)-8,8-dimethyl-7,10-dihydro-8*H*-pyrano[3'',4'':5',6']pyrido[3',2':4,5]-thieno[3,2-*d*]pyrimidin-4(3*H*)-one via nucleophilic substitution in the pyrimidine ring. A series of fused 4-amino-substituted 11-furylthieno[3,2-*d*]pyrimidine derivatives was also synthesized from the corresponding 4-chloro derivative.

Keywords: thiophene, furan, pyrano[4,3-*b*]pyridine, thieno[3,2-*d*]pyrimidine, nucleophilic substitution

СИНТЕЗ И ФОСФОНИЛИРОВАНИЕ ЭТИЛОВЫХ ЭФИРОВ 6-МЕТИЛ-4-АРИЛ-2-ТИО-1,2,3,4-ТЕТРАГИДРОПИРИМИДИН-5-КАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ

© 2023 г. Н. А. Носова¹, А. С. Скрылькова¹, Д. М. Егоров^{1,*}

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

*e-mail: diavoly@mail.ru

Поступило в редакцию 16 июня 2023 г.

После доработки 31 июля 2023 г.

Принято к печати 31 июля 2023 г.

Синтезирован новый ряд этиловых эфиров 6-метил-4-арил-2-тио-1,2,3,4-тетрагидропиримидин-5-карбоновой кислоты. Взаимодействие полученных эфиров с диметил-2-хлорэтинилфосфонатом приводит к селективному образованию новых этил-3-(диметоксифосфорил)-5-арил-7-метил-5H-тиазоло[3,2-а]-пиримидин-6-карбоксилатов.

Ключевые слова: реакция Биджинелли, фосфонилирование, тиазоло[3,2-а]пиримидин, 2-тио-1,2,3,4-тетрагидропиримидин

DOI: 10.31857/S0044460X23090068, **EDN:** WYCAYG

Гетероциклические соединения являются ключевыми структурными блоками при разработке новых лекарств и материалов. Производные ряда дигидропиримидинов привлекают большое внимание вследствие высокой доступности данных

соединений [1–7], а также благодаря широкому спектру их биологической активности [8–16] (схема 1). Особый интерес у химиков и биологов вызывают полифункциональные соединения [17, 18], в состав которых уже входит несколько

Схема 1.

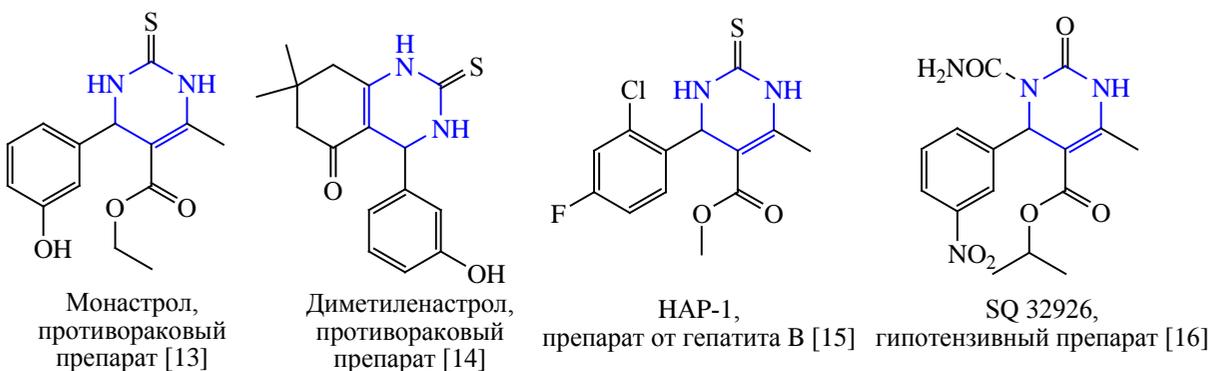


Схема 2.

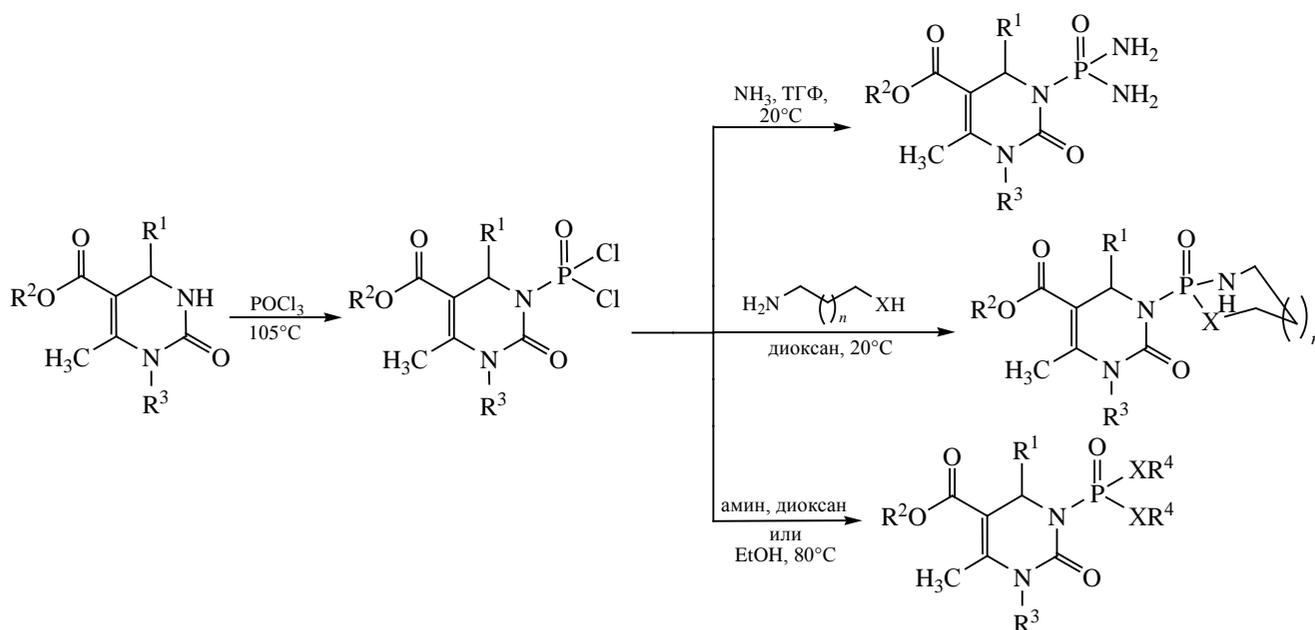
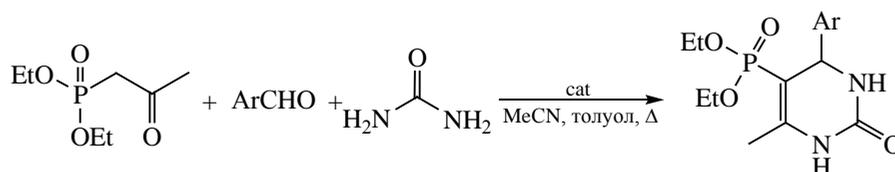


Схема 3.



фармакофорных групп либо групп, дальнейшая химическая модификация которых делает возможным создание гибридных структур.

Синтез фосфорорганических производных гетероциклических соединений является актуальным направлением органической химии. Однако существует всего несколько примеров получения производных дигидропиримидина, содержащих в своем составе фосфорные функции. Так, описан единичный пример прямого фосфорилирования дигидропиримидина хлорокисью фосфора с последующим замещением двух атомов хлора на аминные и спиртовые функциональные группы [19] (схема 2).

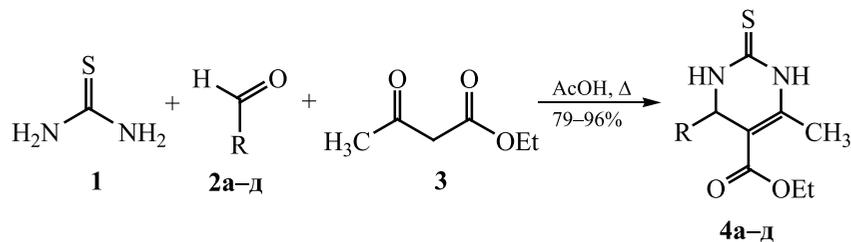
Другой подход к созданию фосфорилированных дигидропиримидинов основан на использовании в реакции Биджинелли кетофосфоната [20, 21], что позволяет получить дигидропирими-

дины с фосфонатным фрагментом в положении 5 с хорошим выходом (схема 3).

Ранее были описаны реакции фосфорилирования производных тиопиримидинов хлорацетилфосфонатами. Было показано, что различия в строении и природе заместителей могут влиять на хемо- и регионаправленность реакций [22–24]. В настоящей работе мы расширили ряд этиловых эфиров 6-метил-4-арил-2-тио-1,2,3,4-тетрагидропиримидин-5-карбоновой кислоты с целью получения новых фосфонилированных тиазоло[3,2-*a*]-пиримидин-6-карбоксилатов.

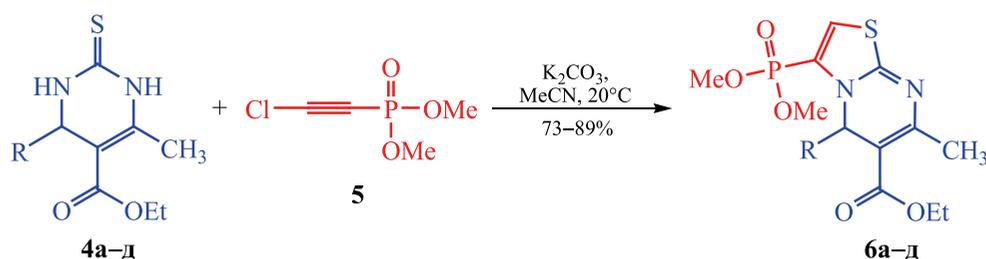
Исследуемые дигидропиримидины **4a–d** были синтезированы по реакции Биджинелли: конденсацией тиомочевины **1**, ацетоуксусного эфира **3** и соответствующего альдегида **2** в кипящей уксусной кислоте (схема 4).

Схема 4.



R = 2-ClC₆H₄ (**a**), тиен-2-ил (**б**), 3,4-МеOC₆H₃ (**в**), 4-BnO-3-МеOC₆H₃ (**г**), 4-*i*PrC₆H₄ (**д**).

Схема 5.



R = 2-ClC₆H₄ (**a**), тиен-2-ил (**б**), 3,4-МеOC₆H₃ (**в**), 4-BnO-3-МеOC₆H₃ (**г**), 4-*i*PrC₆H₄ (**д**).

Установлено, что взаимодействие диметил-2-хлорэтилфосфоната **5** с этил-4-арил-6-метил-2-тиоксо-1,2,3,4-тетрагидропиримидин-5-карбоксилатами **4a-d** протекает с высокой хемо- и региоселективностью. В образовании продуктов реакции принимает участие атом серы, как нуклеофильный центр, по которому проходит первичная атака, с последующей 5-эндо-диг-циклизацией с участием атома азота N¹. Реакции протекают в мягких условиях с образованием этил-3-(диметоксифосфорил)-5-арил-7-метил-5H-тиазоло[3,2-*a*]пиримидин-6-карбоксилатов **6a-d** с выходами до 89% (схема 5).

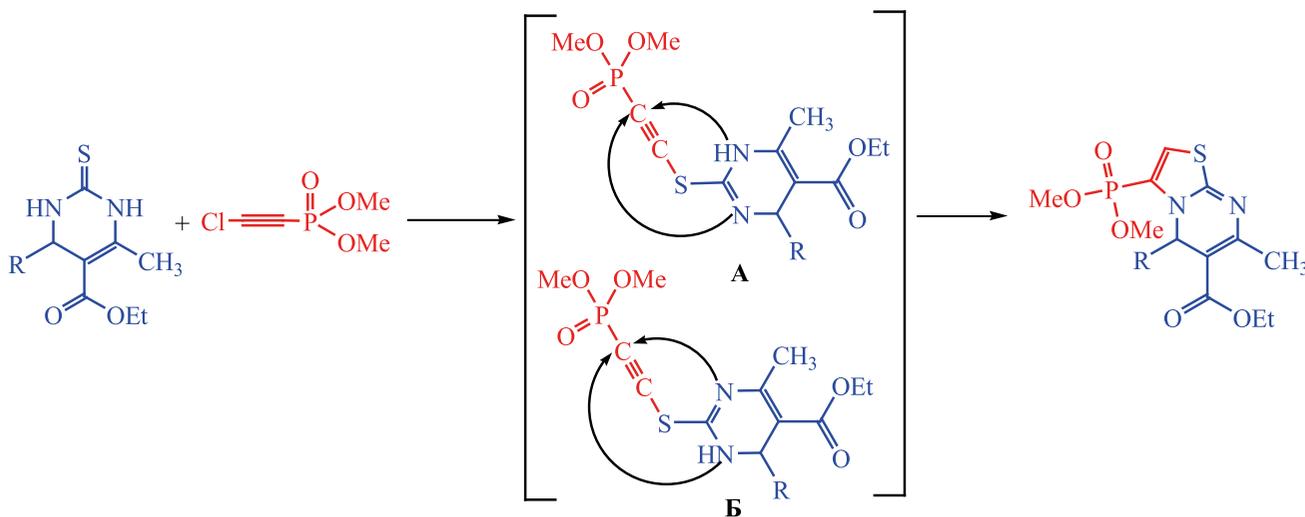
Строение полученных соединений установлено методами спектроскопии ЯМР ¹H, ¹³C, ³¹P. Химический сдвиг в области δ_p 4.12–4.54 м. д. соответствует структурам, в которых фосфонатный фрагмент связан с тиазольным циклом. Также в спектрах ЯМР ¹H регистрируется характерный сигнал протона у атома углерода в положении 5 тиазольного цикла (δ_H 7.12–7.34 м. д.) с константой спин-спинового взаимодействия с ядром фосфора ³J_{HP} 7.8–8.2 Гц. В спектрах ЯМР ¹³C также наблюдаются

характерные сигналы атома углерода, непосредственно связанного с атомом фосфора, в области 125.67–129.47 м. д. с большой КССВ ¹J_{CP} 194.0–211.8 Гц. Сигнал метинового атома углерода тиазольного цикла наблюдается также в характерной области химическим сдвигом δ_C 120.82–121.42 м. д. с ²J_{CP} 17.0–18.1 Гц.

Мы предполагаем, что образование целевого тиазоло[3,2-*a*]пиримидина протекает через внутримолекулярную циклизацию интермедиата **A** с участием атома азота N¹. Это подтверждается расхождением сигналов метоксильных групп фосфонатного фрагмента в спектрах ЯМР, что происходит из-за попадания последних в область экранирования ароматического кольца дигидропиримидинового фрагмента (схема 6). Косвенно данное предположение подтверждается отсутствием аналогичных расхождений в сигналах эфирных групп в случае любых вариантов протекания реакции, изученных нами ранее на примере производных 2-тиоурацила [22, 23].

Таким образом, получен ряд новых этил-4-арил-6-метил-2-тиоксо-1,2,3,4-тетрагидропирими-

Схема 6.



дин-5-карбоксилатов и проведена их последующая модификация под действием 2-хлорэтинилфосфоната. Показано, что реакция протекает в мягких условиях и приводит к селективному образованию этил-3-(диметоксифосфорил)-5-арил-7-метил-5*H*-тиазоло[3,2-*a*]пиримидин-6-карбоксилатов с хорошими выходами. Во всех случаях в образовании тиазольевого фрагмента принимает участие атом азота N¹. Строение полученных соединений доказано с использованием современных физико-химических методов анализа.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

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

Общая методика получения соединений 4а–д. Смесь 1 ммоль тиомочевины, 1 ммоль замещенного бензальдегида и 1 ммоль ацетоуксусного эфира в 10 мл уксусной кислоты интенсивно перемешивали при кипячении в течение 24 ч. По окончании реакции смесь выливали в холодную воду и нейтрализовали. Образовавшийся осадок отфильтровывали и перекристаллизовывали из этилацетата.

Этил-6-метил-4-(2-хлорфенил)-2-тиоксо-1,2,3,4-тетрагидропиримидин-5-карбоксилат (4а). Выход 79%, белые кристаллы, т. пл. 183°C. Спектр ЯМР ¹H (DMCO-*d*₆), δ, м. д. (*J*, Гц): 1.11 т (3H, CH₃CH₂O, ³*J*_{HH} 7.1), 2.30 с (3H, CH₃C=C), 4.02 к (2H, CH₃CH₂O, ³*J*_{HH} 7.1), 5.18 д (1H, NHCHAr, ³*J*_{HH} 3.9), 7.21–7.37 м (4H, H_{Ar}), 9.66 д (1H, NHCHAr, ³*J*_{HH} 3.9), 10.34 с (1H, NHCCCH₃). Спектр ЯМР ¹³C (DMCO-*d*₆), δ_C, м. д.: 14.48 (CH₃CH₂), 17.63 (CH₃), 54.49 (NHCHAr), 60.06 (CH₃CH₂O), 101.15 (O=C–C=C), 126.84 (CH_{Ar}), 128.15 (C_{Ar}), 129.03 (CH_{Ar}), 143.95 (C_{Ar}-Cl), 145.50 (NHCCCH₃), 165.58 (C=O), 174.67 (N–C–S). Масс-спектр (HRMS-ESI), *m/z*: 311.0547, 313.0516 [*M* + H]⁺ (вычислено для C₁₄H₁₅ClN₂O₂S: 311.0543, 313.0513).

Этил-6-метил-4-(тиен-2-ил)-2-тиоксо-1,2,3,4-тетрагидропиримидин-5-карбоксилат (4б). Выход 84%, темно-коричневые кристаллы, т. пл. 194°C. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м. д. (*J*, Гц): 1.17 т (3H, CH₃CH₂O, ³*J*_{HH} 7.0), 2.28 с (3H, CH₃C=C), 4.08 к (2H, CH₃CH₂O, ³*J*_{HH} 7.0), 5.43 д (1H, NHCHAr, ³*J*_{HH} 3.9), 6.90 д (1H, CH_{Ar}, ³*J*_{HH} 3.5), 6.97 д. д (1H, CH_{Ar}, ³*J*_{HH} 5.1, ³*J*_{HH} 3.5), 7.41 д. д (1H, CH_{Ar}, ³*J*_{HH} 5.0, ⁴*J*_{HH} 1.3), 9.78 д (1H, NHCHAr, ³*J*_{HH} 3.9), 10.48 с (1H, NHCCCH₃). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ_C, м. д.: 14.55 (CH₃CH₂), 17.53 (CH₃), 49.76 (NHCHAr), 60.22 (CH₃CH₂O), 101.65 (O=C–C=C), 124.64 (CH_{Ar}), 125.84 (CH_{Ar}), 127.28 (CH_{Ar}), 145.81 (CH_{Ar}), 147.45 (NHCCCH₃), 165.26 (C=O), 175.12

(C=S). Масс-спектр (HRMS-ESI), m/z : 283.0501 [$M + H$]⁺ (вычислено для C₁₂H₁₄N₂O₂PS₂: 283.0497).

Этил-4-(3,4-диметоксифенил)-6-метил-2-тиоксо-1,2,3,4-тетрагидропиримидин-5-карбоксилат (4в). Выход 93%, белые кристаллы, т. пл. 203°C. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м. д. (J , Гц): 1.13 т (3H, CH₃CH₂O, ³ J_{HH} 7.1), 2.29 с (3H, CH₃C=C), 3.36 с и 3.73 с (6H, C_{Ar}-OCH₃), 4.03 к (2H, CH₃CH₂O, ³ J_{HH} 7.1), 5.13 д (1H, NHCHAr, ³ J_{HH} 3.7), 6.71 д. д (1H, CH_{Ar}, ³ J_{HH} 8.3, ⁵ J_{HH} 2.1), 6.83 д (1H, CH_{Ar}, ⁴ J_{HH} 2.1), 6.92 д (1H, CH_{Ar}, ³ J_{HH} 8.3), 9.60–6.62 м (1H, NHCHAr), 10.31 с (1H, NHCCCH₃). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ_C, м. д.: 14.56 (CH₃CH₂), 17.60 (CH₃), 54.01 (NHCHAr), 55.87 с и 55.99 с (C_{Ar}-OCH₃), 60.05 (CH₃CH₂O), 101.26 (O=C-C=C), 110.87 (CH_{Ar}), 112.27 (CH_{Ar}), 118.58 (CH_{Ar}), 136.40 (C_{Ar}), 145.30 (C_{Ar}), 148.76 (C_{Ar}), 148.96 (NHCCCH₃), 165.67 (C=O), 174.61 (C=S). Масс-спектр (HRMS-ESI), m/z : 337.1149 [$M + H$]⁺ (вычислено для C₁₆H₂₀N₂O₄S: 337.1144).

Этил-4-(4-бензилокси-3-метоксифенил)-6-метил-2-тиоксо-1,2,3,4-тетрагидропиримидин-5-карбоксилат (4г). Выход 96%, белые кристаллы, т. пл. 161°C. Спектр ЯМР ¹H (DMCO-*d*₆), δ, м. д. (J , Гц): 1.13 т (3H, CH₃CH₂O, ³ J_{HH} 7.1), 2.29 с (3H, CH₃C=C), 3.35 с (6H, CH₃OAr), 4.03 к (2H, CH₃CH₂O, ³ J_{HH} 7.1), 5.13 с (2H, OCH₂Ar), 6.67 д (1H, NHCHAr, ³ J_{HH} 3.0), 7.30–7.49 м (8H, H_{Ar}), 9.61 д (1H, NHCHAr, ³ J_{HH} 3.0), 10.3 с (1H, NHCCCH₃). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ_C, м. д.: 14.56 (CH₃CH₂), 22.49 (CH₃), 55.97 (CH₃OAr), 56.04 (NHCHAr), 60.05 (CH₃CH₂O), 70.35 (OCH₂Ar), 101.18 (O=C-C=C), 111.17 (CH_{Ar}), 113.07 (CH_{Ar}), 127.82 (CH_{Ar}), 128.15 (CH_{Ar}), 128.29 (CH_{Ar}), 128.57 (CH_{Ar}), 128.65 (CH_{Ar}), 128.97 (CH_{Ar}), 136.73 (C_{Ar}), 137.36 (CH_{Ar}), 153.12 (NHCCCH₃), 160.26 (C=O), 175.69 (C=S). Масс-спектр (HRMS-ESI), m/z : 413.1461 [$M + H$]⁺ (вычислено для C₂₂H₂₄N₂O₄PS: 413.1457).

Этил-4-(4-изопропилфенил)-6-метил-2-тиоксо-1,2,3,4-тетрагидропиримидин-5-карбоксилат (4д). Выход 95%, белые кристаллы, т. пл. 171°C. Спектр ЯМР ¹H (DMCO-*d*₆), δ, м. д. (J , Гц): 1.12 т (3H, CH₃CH₂O, ³ J_{HH} 7.1), 1.18 д (6H, CH₃CHCH₃, ³ J_{HH} 6.9), 2.55 с (3H, CH₃C=C), 2.80–2.90 м (6H, CH₃CHCH₃), 4.02 к (2H, CH₃CH₂O, ³ J_{HH} 7.1), 5.13 д (1H, NHCHAr, ³ J_{HH} 3.9), 7.13 д (2H, CH_{Ar}, ³ J_{HH} 8.2), 7.18–7.24 м (2H, CH_{Ar}), 9.60 д (1H, NHCHAr,

³ J_{HH} 3.9), 10.32 с (1H, NHCCCH₃). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ_C, м. д.: 14.43 (CH₃CH₂), 23.93 (CH₃), 24.30 (CH₃CHCH₃), 33.58 (CH₃CHCH₃), 54.07 (NHCHAr), 60.11 (CH₃CH₂O), 100.46 (O=C-C=C), 126.78 (CH_{Ar}), 126.94 (CH_{Ar}), 141.42 (C_{Ar}), 148.34 (C_{Ar}-*i*Pr), 150.89 (NHCCCH₃), 165.27 (C=O), 174.88 (C=S). Масс-спектр (HRMS-ESI), m/z : 319.1408 [$M + H$]⁺ (вычислено для C₁₇H₂₂N₂O₂S: 319.1402).

Общая методика получения соединений 6а–м. Смесь 1 ммоль диметил-2-хлорэтинилфосфоната, 1 ммоль соответствующего 2-дигидропиримидина 4а–д и 1.2 ммоль карбоната калия в 10 мл безводного ацетонитрила интенсивно перемешивали при комнатной температуре в течение 8–16 ч. Степень протекания реакции контролировали методом ЯМР ³¹P. По окончании реакции смесь фильтровали. Фильтрат упаривали в вакууме, остаток перекристаллизовывали из изопропилового спирта.

Этил-3-(диметоксифосфорил)-7-метил-5-(2-хлорфенил)-5H-тиазоло[3,2-*a*]пиримидин-6-карбоксилат (6а). Выход 73%, желтые кристаллы, т. пл. 163°C. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м. д. (J , Гц): 1.30 т (3H, CH₃CH₂O, ³ J_{HH} 7.1), 2.33 с (3H, CH₃C=C), 3.18 д и 3.64 д (6H, CH₃OP, ³ J_{HP} 11.6), 4.17 к (2H, CH₃CH₂O, ³ J_{HH} 7.1), 6.54 с (1H, =NCHAr), 7.23 д (1H, CH=CP, ³ J_{HP} 8.0), 7.26–7.28 м (4H, H_{Ar}). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ_C, м. д.: 14.39 (CH₃CH₂), 18.15 (CH₃), 52.97 д и 53.27 д (CH₃OP, ² J_{CP} 5.5), 58.18 (=NCHAr), 60.02 (CH₃CH₂O), 102.12 (O=C-C=C), 121.23 д (CH=CP, ² J_{CP} 17.3), 126.25 (CH_{Ar}), 127.93 д (=CP, ¹ J_{CP} 195.7), 128.16 (C_{Ar}), 129.04 (CH_{Ar}), 143.96 (C_{Ar}-Cl), 154.67 (N-C-CH₃), 165.37 (C=O), 166.45 (C-S). Спектр ЯМР ³¹P (CDCl₃): δ_P 4.48 м. д. Масс-спектр (HRMS-ESI), m/z : 443.0523, 445.0496 [$M + H$]⁺ (вычислено для C₁₈H₂₀ClN₂O₅PS: 443.0519, 445.0490).

Этил-3-(диметоксифосфорил)-7-метил-5-(тиен-2-ил)-5H-тиазоло[3,2-*a*]пиримидин-6-карбоксилат (6б). Выход 86%, темно-желтые кристаллы, т. пл. 219°C. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м. д. (J , Гц): 1.33 т (3H, CH₃CH₂O, ³ J_{HH} 7.1), 2.36 с (3H, CH₃C=C), 3.41 д и 3.61 д (6H, CH₃OP, ³ J_{HP} 11.6), 4.23 к (2H, CH₃CH₂O, ³ J_{HH} 7.1), 6.50 с (1H, =NCHAr), 6.82 д (1H, CH_{Ar}, ³ J_{HH} 3.3), 6.86 д. д (1H, CH_{Ar}, ³ J_{HH} 5.0, ³ J_{HH} 3.3), 7.15 д. д (1H, CH_{Ar}, ³ J_{HH} 5.02, ⁴ J_{HH} 1.2), 7.27 д (1H, CH=CP, ³ J_{HP} 7.8). Спектр

ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ_{C} , м. д.: 14.39 (CH_3CH_2), 22.92 (CH_3), 53.31 д и 53.42 д (CH_3OR , $^2J_{\text{CP}}$ 5.6), 54.10 ($=\text{NCHAr}$), 60.20 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$), 102.21 ($\text{O}=\text{C}-\text{C}=\text{C}$), 121.42 д ($\text{CH}=\text{CR}$, $^2J_{\text{CP}}$ 17.1), 124.07 (CH_{Ar}), 125.19 (CH_{Ar}), 125.67 д ($=\text{CR}$, $^1J_{\text{CP}}$ 204.9), 126.38 (CH_{Ar}), 144.54 (CH_{Ar}), 154.68 ($\text{N}-\text{C}-\text{CH}_3$), 165.72 ($\text{C}=\text{O}$), 165.90 ($\text{C}-\text{S}$). Спектр ЯМР ^{31}P (CDCl_3): δ_{P} 4.12 м. д. Масс-спектр (HRMS-ESI), m/z : 415.0478 [$M + \text{H}$] $^+$ (вычислено для $\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{N}_2\text{O}_5\text{PS}_2$: 415.0473).

Этил-5-(3,4-диметоксифенил)-3-(диметоксифосфорил)-7-метил-5H-тиазоло[3,2-a]пиримидин-6-карбоксилат (бв). Выход 85%, желтые кристаллы, т. пл. 161°C. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 1.23 т (3H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$, $^3J_{\text{HH}}$ 7.1), 2.29 с (3H, $\text{CH}_3\text{C}=\text{C}$), 3.25 д и 3.56 д (6H, CH_3OR , $^3J_{\text{HP}}$ 11.6), 3.74 с и 3.75 с (6H, $\text{C}_{\text{Ar}}-\text{OCH}_3$), 4.11 к (2H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$, $^3J_{\text{HH}}$ 7.1), 6.66 с (1H, $=\text{NCHAr}$), 6.68 д (1H, CH_{Ar} , $^3J_{\text{HH}}$ 8.3), 6.75–6.90 м (2H, CH_{Ar}), 6.85 с (1H, CH_{Ar}), 7.27 д (1H, $\text{CH}=\text{CR}$, $^3J_{\text{HP}}$ 7.8). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ_{C} , м. д.: 14.06 (CH_3CH_2), 20.88 (CH_3), 53.09 д и 53.20 д (CH_3OR , $^2J_{\text{CP}}$ 5.4), 55.75 ($=\text{NCHAr}$), 57.76 и 59.90 ($\text{C}_{\text{Ar}}-\text{OCH}_3$), 60.26 ($\text{CH}_3\text{C}-\text{H}_2\text{O}$), 102.39 ($\text{O}=\text{C}-\text{C}=\text{C}$), 109.59 (CH_{Ar}), 110.72 (CH_{Ar}), 118.18 (CH_{Ar}), 120.82 д ($\text{CH}=\text{CR}$, $^2J_{\text{CP}}$ 17.0), 127.86 д ($=\text{CR}$, $^1J_{\text{CP}}$ 211.8), 135.52 (C_{Ar}), 143.05 (C_{Ar}), 148.91 (C_{Ar}), 154.34 ($\text{N}-\text{C}-\text{CH}_3$), 165.49 ($\text{C}=\text{O}$), 166.44 ($\text{C}-\text{S}$). Спектр ЯМР ^{31}P (CDCl_3): δ_{P} 4.45 м. д. Масс-спектр (HRMS-ESI), m/z : 469.1120 [$M + \text{H}$] $^+$ (вычислено для $\text{C}_{20}\text{H}_{25}\text{N}_2\text{O}_7\text{PS}$: 469.1120).

Этил-5-(4-бензилокси-3-метоксифенил)-3-(диметоксифосфорил)-7-метил-5H-тиазоло[3,2-a]пиримидин-6-карбоксилат (бг). Выход 81%, желтые кристаллы, т. пл. 205°C. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 1.33 т (3H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$, $^3J_{\text{HH}}$ 7.1), 2.36 с (3H, $\text{CH}_3\text{C}=\text{C}$), 3.22 д и 3.63 д (6H, CH_3OR , $^3J_{\text{HP}}$ 11.6), 3.97 с (6H, CH_3OAr), 4.21 к (2H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$, $^3J_{\text{HH}}$ 7.0), 5.14 с (2H, OCH_2Ar), 6.50 с (1H, $=\text{NCHAr}$), 7.28–7.47 м (8H, H_{Ar}), 7.19 д (1H, $\text{CH}=\text{CR}$, $^3J_{\text{HP}}$ 7.8). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ_{C} , м. д.: 14.46 (CH_3CH_2), 23.50 (CH_3), 53.08 д и 53.26 д (CH_3OR , $^2J_{\text{CP}}$ 5.3), 56.08 (CH_3OAr), 57.88 ($=\text{NCHAr}$), 60.04 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$), 70.88 (OCH_2Ar), 102.44 ($\text{O}=\text{C}-\text{C}=\text{C}$), 109.32 (CH_{Ar}), 112.38 (CH_{Ar}), 120.85 д ($\text{CH}=\text{CR}$, $^2J_{\text{CP}}$ 18.1), 126.65 (CH_{Ar}), 127.21 (CH_{Ar}), 127.24 (CH_{Ar}), 128.23 (CH_{Ar}), 128.64 (CH_{Ar}), 128.73 (CH_{Ar}), 129.47 д ($=\text{CR}$, $^1J_{\text{CP}}$ 194.0), 136.06 (C_{Ar}), 136.94 (CH_{Ar}), 153.60 ($\text{N}-\text{C}-\text{CH}_3$), 162.85 ($\text{C}=\text{O}$), 166.58 ($\text{C}-\text{S}$). Спектр ЯМР ^{31}P (CDCl_3): δ_{P} 4.54 м. д.

Масс-спектр (HRMS-ESI), m/z : 545.1437 [$M + \text{H}$] $^+$ (вычислено для $\text{C}_{26}\text{H}_{29}\text{N}_2\text{O}_7\text{PS}$: 545.1433).

Этил-3-(диметоксифосфорил)-5-(4-изопропилфенил)-7-метил-5H-тиазоло[3,2-a]пиримидин-6-карбоксилат (бд). Выход 89%, белые кристаллы, т. пл. 212°C. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 1.19 д (6H, CH_3CHCH_3 , $^3J_{\text{HH}}$ 6.9), 1.32 т (3H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$, $^3J_{\text{HH}}$ 7.1), 2.34 с (3H, $\text{CH}_3\text{C}=\text{C}$), 2.82–2.90 м (6H, CH_3CHCH_3), 3.18 д и 3.65 д (6H, CH_3OR , $^3J_{\text{HP}}$ 11.6), 4.20 к (2H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$, $^3J_{\text{HH}}$ 7.1), 6.52 с (1H, $=\text{NCHAr}$), 7.16–7.23 м (4H, H_{Ar}), 7.12 д (1H, $\text{CH}=\text{CR}$, $^3J_{\text{HP}}$ 8.2). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ_{C} , м. д.: 14.37 (CH_3CH_2), 23.45 (CH_3), 23.90 д (CH_3CHCH_3 , $^3J_{\text{HH}}$ 4.3), 33.72 (CH_3CHCH_3), 52.86 д и 53.18 д (CH_3OR , $^2J_{\text{CP}}$ 5.5), 57.98 ($=\text{NCHAr}$), 59.92 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$), 102.23 ($\text{O}=\text{C}-\text{C}=\text{C}$), 121.01 д ($\text{CH}=\text{CR}$, $^2J_{\text{CP}}$ 17.3), 126.85 (CH_{Ar}), 127.91 д ($=\text{CR}$, $^1J_{\text{CP}}$ 211.6), 128.27 (CH_{Ar}), 128.96 (C_{Ar}), 140.25 ($\text{C}_{\text{Ar}}-i\text{Pr}$), 148.74 ($\text{N}-\text{C}-\text{CH}_3$), 154.45 ($\text{C}=\text{O}$), 166.43 ($\text{C}-\text{S}$). Спектр ЯМР ^{31}P (CDCl_3): δ_{P} 4.28 м. д. Масс-спектр (HRMS-ESI), m/z : 451.1382 [$M + \text{H}$] $^+$ (вычислено для $\text{C}_{21}\text{H}_{27}\text{N}_2\text{O}_5\text{PS}$: 451.1378).

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

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

ФИНАНСОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена в рамках базовой части государственного задания Министерства науки и высшего образования (№ 785.00.X6019) с использованием оборудования Инжинирингового центра Санкт-Петербургского государственного технологического института.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bhat M.A., Al-Omar M.A., Naglah A.M., Al-Dhfyhan A. // J. Chem. 2020. Vol. 2020. P. 1. doi 10.1155/2020/4284628
2. Khaldi-Khellafi N., Makhloufi-Chebli M., Oukacha-Hikem D., Bouaziz S.T., Lamara K.O., Idir T., Benazzouz-Touami A., Dumas F. // J. Mol. Struct. 2019. Vol. 1181. P. 261. doi 10.1016/j.molstruc.2018.12.104

3. Bhat M.A., Al-Omar M.A., Khan A.A., Alanazi A.M., Naglah A.M. // *Drug Design Dev. Ther.* 2019. Vol. 2019. N 13. P. 2393. doi 10.2147/DDDT.S198865
4. Krishna B., Payra S., Roy S. // *J. Colloid Interface Sci.* 2022. Vol. 607. P.729. doi 10.1016/j.jcis.2021.09.031
5. Bhat M.A., Al-Omar M.A., Ghabbour H.A., Naglah A.M. // *Molecule.* 2018. Vol. 23. P. 1559. doi 10.3390/molecules23071559
6. Mathapati S.R., Prasad D., Atar A.B., Nagaraja B.M., Dawle J.K., Jadhav A.H. // *Mater. Today Proceed.* 2019. Vol. 9. P. 661. doi 10.1016/j.matpr.2018.10.390
7. Kazemi M. // *Synth. Commun.* 2020. Vol. 50. N 10. P. 1409. doi 10.1080/00397911.2020.1720740
8. Dowarah J., Patel D., Marak B.N., Yadav U.C.S., Shah P.K., Shukla P.K., Singh V.P. // *RSC Adv.* 2021. Vol. 11. P. 35747. doi 10.1039/d1ra03969e
9. Ilyas U., Nazir B., Altaf R., Muhammad S.A., Zafar H., Paiva-Santos A.C., Abbas M., Duan Y. // *Front. Endocrin.* 2022. Vol. 13. P. 1. doi 10.3389/fendo.2022.1022623
10. Matos L.H.S., Masson F.T., Simeoni L.A., Homem-de-Mello M. // *Eur. J. Med. Chem.* 2018. Vol. 143. P. 1779. doi 10.1016/j.ejmech.2017.10.073
11. Marinescu M. // *Molecule.* 2021. Vol. 26. P. 6022. doi 10.3390/molecules26196022
12. Shipilovskikh S.A., Rubtsov A.E. // *J. Org. Chem.* 2019. Vol. 84. N 24. P. 15788. doi 10.1021/acs.joc.9b00711
13. Maliga Z., Kapoor T.M., Mitchison T.J. // *Chem. Biol.* 2002. Vol. 9. N 9. P. 989. doi 10.1016/S1074-5521(02)00212-0
14. Sun X., Shi X., Sun X., Luo Y., Wu X., Yao C., Yu H., Li D., Liu M., Zhou J. // *Acta Pharmacol. Sinica.* 2011. Vol. 32. N 12. P. 1543. doi 10.1038/aps.2011.130
15. Bourne C.R., Finn M.G., Zlotnick A. // *J. Virol.* 2006. Vol. 80. N 22 P. 11055. doi 10.1128/JVI.00933-06
16. Atwal K.S., Swanson B.N., Unger S.E., Floyd D.M., Moreland S., Hedberg A., O'Reilly B.C. // *J. Med. Chem.* 1991. Vol. 34. N 2. P. 806. doi 10.1021/jm00106a048
17. Siutkina A.I., Chashchina S.V., Kizimova I.A., Igidov N.M., Makhmudov R.R., Shipilovskikh S.A. // *Russ. J. Org. Chem.* 2021. Vol. 57. N 11. P. 1874. doi 10.1134/S1070428021110105
18. Mourad A.K., Mohammed F.K., Tammam G.H., Mohammed S.R. // *J. Heterocycl. Chem.* 2019. Vol. 56. N 8. P. 2262. doi 10.1002/jhet.3621
19. Singh K., Singh K., Trappanese D.M., Moreland R.S. // *Eur. J. Med. Chem.* 2012. Vol. 54. P. 397. doi 10.1016/j.ejmech.2012.05.017
20. Essid I., Touil S. // *Arkivoc.* 2013. Vol. 4. P. 98. doi 10.3998/ark.5550190.p007.871
21. Essid I., Lahbib K., Kaminsky W., Nasr C.B., Touil S. // *J. Mol. Struct.* 2017. Vol. 1142. P. 130. doi 10.1016/j.molstruc.2017.04.054
22. Kaskevich K.I., Babushkina A.A., Gurzhiy V.V., Egorov D.M., Svintsitskaya N.I., Dogadina A.V. // *Beilstein J. Org. Chem.* 2020. Vol. 16. P. 1947. doi 10.3762/bjoc.16.161
23. Babushkina A.A., Dogadina A.V., Egorov D.M., Pitserskaia 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
24. Егоров Д.М., Бабушкина А.А., Леоненко В.Е., Чекалов А.П., Путерская Ю.Л. // *ЖОХ.* 2020. Т. 90. № 2. С. 326. Egorov D.M., Babushkina A.A., Leonenok V.E., Chekalov A.P., Pitserskaya Yu.L. // *Russ. J. Gen. Chem.* 2020. Vol. 90. N 2. P. 319. doi 10.1134/S1070363220020267

Synthesis and Phosphonylation of 6-Methyl-4-aryl-2-thio-1,2,3,4-tetrahydropyrimidine- 5-carboxylic acids Ethyl Esters

N. A. Nosova^a, A. S. Skrylkova^a, and D. M. Egorov^{a,*}

^a *St. Petersburg State Technological Institute (Technical University), Moskovsky pr. 26, St. Petersburg, 190013 Russia*

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

Received June 16, 2023; revised July 31, 2023; accepted July 31, 2023

A new series of 6-methyl-4-aryl-2-thio-1,2,3,4-tetrahydropyrimidine-5-carboxylic acids ethyl esters was synthesized. The reaction of the obtained esters with dimethyl 2-chloroethylphosphonate leads to the selective formation of new ethyl 3-(dimethoxyphosphoryl)-5-aryl-7-methyl-5H-thiazolo[3,2-*a*]pyrimidine-6-carboxylates.

Keywords: Biginelli reaction, phosphonylation, thiazolo[3,2-*a*]pyrimidine, 2-thio-1,2,3,4-tetrahydropyrimidine

ХИРАЛЬНЫЕ 2-ОКСО-1,4,2-ОКСАЗАФОСФОРИНАНЫ: СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ (ОБЗОР)

© 2023 г. К. Е. Метлушка^{1,*}, Р. Г. Зиннатуллин¹, К. А. Никитина¹, Е. К. Бадеева¹

¹ Институт органической и физической химии имени А. Е. Арбузова, Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук», ул. Академика Арбузова 8, Казань, 420088 Россия
*e-mail: metlushka@mail.ru

Поступило в редакцию 1 августа 2023 г.

После доработки 1 августа 2023 г.

Принято к печати 2 августа 2023 г.

В обзоре обобщены литературные данные о методах получения как рацемических, так и энантиочистых 2-оксо-1,4,2-оксазафосфоринанов – фосфорсодержащих гетероциклических соединений, представляющих собой N-замещенные производные α -аминофосфиновых/фосфиновых кислот. Приведены также сведения о перспективности их применения в синтезе биологически активных веществ.

Ключевые слова: 1,4,2-оксазафосфоринаны, фосфонилирование, фосфорилирование, α -аминофосфиновые/фосфиновые производные

DOI: 10.31857/S00444460X2309007X, **EDN:** WYEOUR

1. Введение	1365
2. Методы синтеза рацемических 2-оксо-1,4,2-оксазафосфоринанов	1366
3. Методы синтеза энантиочистых 2-оксо-1,4,2-оксазафосфоринанов	1375
4. Применение хиральных 2-оксо-1,4,2-оксазафосфоринанов	1386
5. Заключение	1388

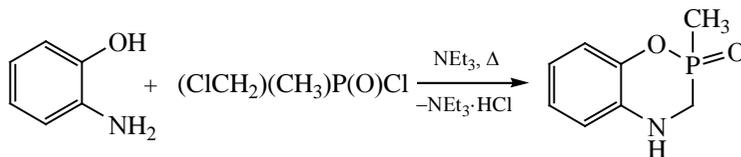
1. ВВЕДЕНИЕ

Химия фосфорсодержащих гетероциклов активно развивается уже более 100 лет. К настоящему времени синтезировано большое количество представителей этого класса соединений, некоторые из которых нашли свое применение в качестве антипиренов [1, 2], в асимметрическом катализе [3–7], как регуляторы роста растений [8], а также в медицинской химии [9, 10].

Одним из подклассов описываемых фосфорорганических соединений являются оксазафосфоринаны – насыщенные шестичленные гетероциклы, несущие атомы азота, кислорода и фосфора. Сре-

ди изомерных оксазафосфоринанов существенное внимание в литературе уделено синтезу и изучению биологической активности 2-оксо-1,3,2-оксазафосфоринанов [11]. Это не удивительно, поскольку именно в этом ряду найдены перспективные соединения, проявляющие противоопухолевую активность, некоторые из которых, к настоящему времени, внедрены в медицинскую практику (циклофосфамид, ифосфамид, трофосфамид) [12, 13]. Изучению же методов получения и исследованию возможного применения 2-оксо-1,4,2-оксазафосфоринанов уделено сравнительно меньше внимания.

Схема 1.



Так как наиболее изученными 2-оксо-1,4,2-оксазафосфоринанами являются хиральные представители этого ряда соединений (полученные как в рацемическом, так и в энантиоцистном виде), то в рамках настоящего обзора мы сосредоточились на обобщении сведений, касающихся их синтеза и применения.

2. МЕТОДЫ СИНТЕЗА РАЦЕМИЧЕСКИХ 2-ОКСО-1,4,2-ОКСАЗАФОСФОРИНАНОВ

Впервые получение рацемического 2-оксо-1,4,2-оксазафосфоринана, имеющего в своей структуре один хиральный центр, было описано в 1968 году. Оно заключалось во взаимодействии *o*-аминофенола с хлорангидридом метил(хлорметил)фосфиновой кислоты в присутствии триэтиламина (схема 1) [14].

Синтез же рацемических 2-оксо-1,4,2-оксазафосфоринанов, имеющих более одного хирального атома, впервые был осуществлен Пудовиком А.Н. с сотр. в 1973 году [15]. Авторы этой работы предположили, что одним из вариантов протекания реакции 2-алкокси-*N*-метил-1,3,2-оксазафосфоринанов с бензальдегидом является расширение оксазафосфоринанового цикла до оксазафосфоринанового за счет первоначальной атаки на атом углерода карбонильной группы одного из нуклеофильных центров, входящих в состав исходных фосфорорганических соединений (схема 2, *a*).

Физико-химические исследования продуктов этого взаимодействия подтвердили высказанное предположение и показали, что они представляют собой смесь диастереомеров в соотношении, близком к 1:1. В своей следующей работе, посвященной синтезу оксазафосфоринанов, Пудовик А.Н. с сотр. установили, что увеличение оксазафосфоринанового цикла может быть осуществлено и с использованием алифатических альдегидов (масляного или изовалерианового) (схема 2, *b*). В этом

случае, как и в предыдущем, продукты реакции выделены в виде эквимольной смеси диастереомеров [16]. В дальнейшем ряд 2-оксо-1,4,2-оксазафосфоринанов был существенно расширен [17] как за счет использования в описываемом взаимодействии 2-алкил-*N*-метил-1,3,2-оксазафосфоринанов, так и за счет применения других ароматических альдегидов, а также некоторых кетонов (ацетона, ацетофенона, циклопентанона и циклогексанона) (схема 3). Был предложен и механизм реакции расширения цикла, заключающийся в первоначальной атаке атома азота оксазафосфоринана на углерод карбонильной группы с последующей нуклеофильной атакой алкоксил-аниона на атом фосфора с образованием интермедиата **1**, который перегруппировывается в более устойчивый оксазафосфоринан **2** с одновременным увеличением координации фосфора (схема 4).

Изучение пространственного строения полученных оксазафосфоринанов методом спектроскопии ЯМР [17, 18] показало, что молекулы данного класса соединений имеют преимуще-

Схема 2.

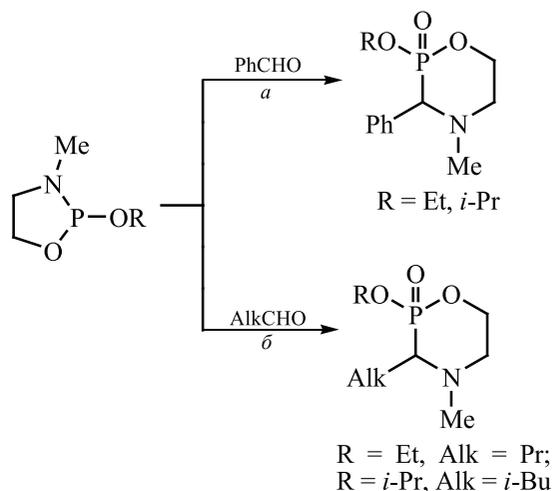
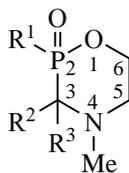


Схема 3.



$R^1 = O*i*-Pr$, $R^2 = H$, $R^3 = 2-MeOC_6H_4$;
 $R^1 = OEt$, $R^2 = H$, $R^3 = 4-ClC_6H_4$; $R^1 = O*i*-Pr$, $R^2 = H$, $R^3 = 4-FC_6H_4$; $R^1 = Me$, $R^2 = H$, $R^3 = Ph$; $R^1 = Et$, $R^2 = H$, $R^3 = Ph$; $R^1 = OMe$, $R^2 = R^3 = Me$; $R^1 = OEt$, $R^2 = R^3 = Me$; $R^1 = O*i*-Pr$, $R^2 = R^3 = Me$; $R^1 = OEt$, $R^2 = Me$, $R^3 = Ph$; $R^1 = OEt$, $R^2 = R^3 = (CH_2)_4$; $R^1 = O*i*-Pr$, $R^2 = R^3 = (CH_2)_5$;

ственную конформацию кресла, на что указывают отсутствие усреднения геминальной константы $^2J_{HH}$ между атомами водорода у атома C^5 цикла (схема 3), а также ряд вицинальных констант.

Показана также и стереоспецифичность КССВ $^2J_{PH}$ относительно ориентации связи $P=O$ и неподеленной пары электронов соседнего гетероатома.

Позднее были описаны первые представители рацемических 2-оксо-1,4,2-оксазафосфоринанов, несущих эндоциклическую карбонильную группу. Их синтез осуществлялся в две стадии: (1) взаимодействие 1-(*N*-алкиламино)алкилфосфонатов **3** с галогенангидридами α -галогенкарбоновых кислот **4** и (2) последующая термическая циклизация образующихся *N*-ацильных производных **5** (схема 5) [19, 20]. Диастереомерный состав реакционных смесей авторами указан не был.

Механизм циклизации, заключающийся в раскрытии фосфорильной группы, происходящей через 6-центровое переходное состояние, был изучен методом ИК-спектроскопии с использованием изотопной метки (схема 6).

Доан и Редмор описали взаимодействие серии хиральных рацемических β -аминоспиртов с

Схема 4.

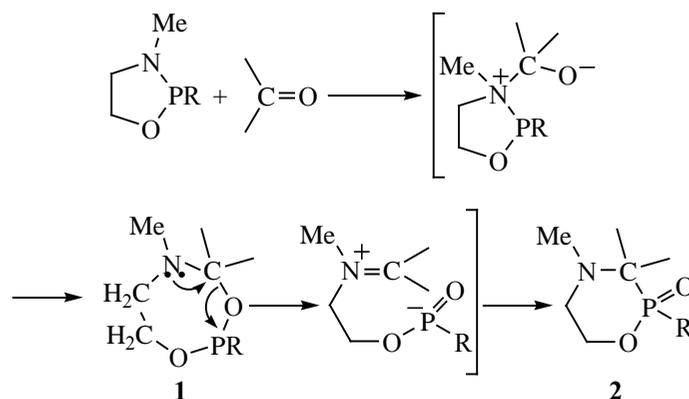
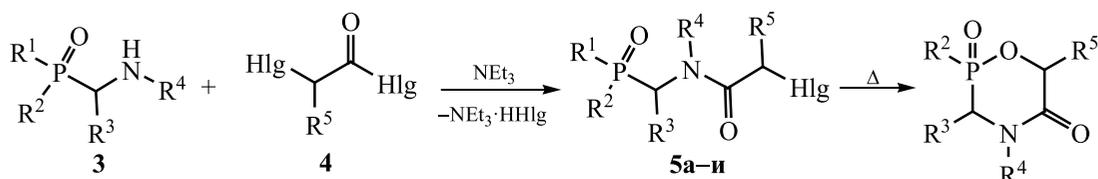
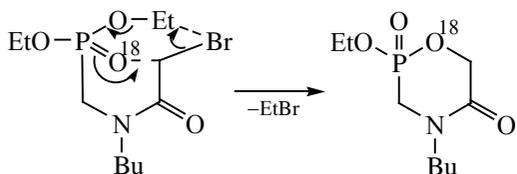


Схема 5.



$R^1 = OMe$, $R^2 = Me$: $R^3 = R^5 = H$, $R^4 = t-Bu$ (**a**); $R^3 = H$, $R^4 = t-Bu$, $R^5 = Me$ (**b**); $R^3 = Ph$, $R^4 = Me$, $R^5 = H$ (**b**); $R^1 = R^2 = OMe$: $R^3 = Me$, $R^4 = n-Bu$, $R^5 = H$ (**r**); $R^1 = R^2 = OEt$: $R^3 = Me$, $R^4 = n-Bu$, $R^5 = H$ (**d**); $R^3 = R^5 = H$, $R^4 = n-Bu$ (**e**); $R^3 = R^5 = Me$, $R^4 = n-Bu$ (**ж**); $R^1 = R^2 = On-Pr$: $R^3 = R^4 = Me$, $R^5 = H$ (**з**); $R^3 = R^5 = H$, $R^4 = n-Bu$ (**и**).

Схема 6.



формальдегидом и фосфористой кислотой при нагревании в присутствии концентрированной соляной кислоты, приводящее к образованию смеси [(2-гидроксиалкил)имино]диметилендифосфовых кислот **6** и N-замещенных 2-гидрокси-2-оксо-1,4,2-оксазафосфоринанов **7а–в** (схема 7) [21, 22]. Последние могут быть выделены в чистом виде перекристаллизацией с выходом 28–49%. Позднее было показано, что подобная реакция может быть проведена и под воздействием микроволнового излучения, что позволило получить соединение **7г** с выходом 60% (схема 7). При изучении молекулярной структуры этого оксазафосфоринана установлено, что в кристалле он представляет

собой цвиттер-ион с локализацией отрицательного заряда на эндоциклической фосфорильной группе [23].

Использование 1,3-диаминопропан-2-ола вместо хиральных рацемических β-аминоспиртов в этой же реакции приводит к образованию смеси 1,3-диамино-2-гидроксипропан-N,N,N',N'-тетраakis(метилфосфоновой кислоты) **8** и оксазафосфоринана **9** в молярном соотношении 56:44. При нагревании полученной смеси до 130°C в вакууме в течение 5 ч происходит полная дегидратация метилфосфоновой кислоты **8** и накопление соединения **9** (схема 8) [24, 25].

Фосфористая кислота в качестве исходного соединения использовалась также и в двухстадийном синтезе оксазафосфоринана **10а**, включающем первоначальную обработку соответствующего имиона в присутствии эфира трехфтористого бора с последующей циклизацией образовавшейся α-аминофосфоновой кислоты 1,2-дибромэтаном (схема 9) [26]. Замена исходного фосфорсодержа-

Схема 7.

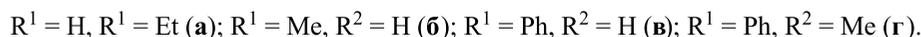
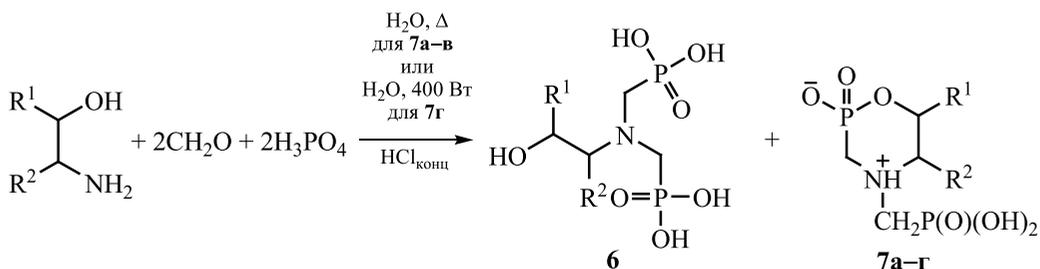


Схема 8.

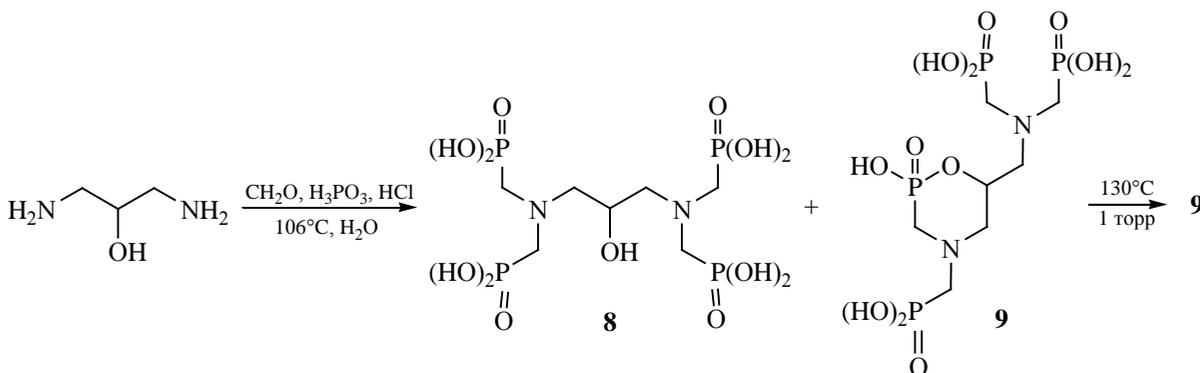
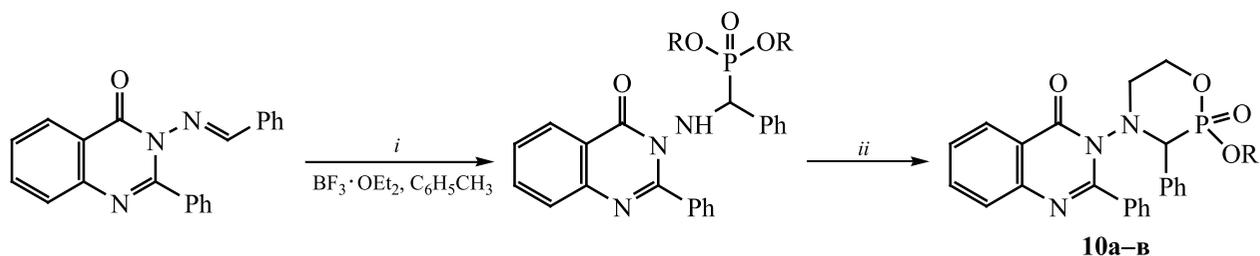
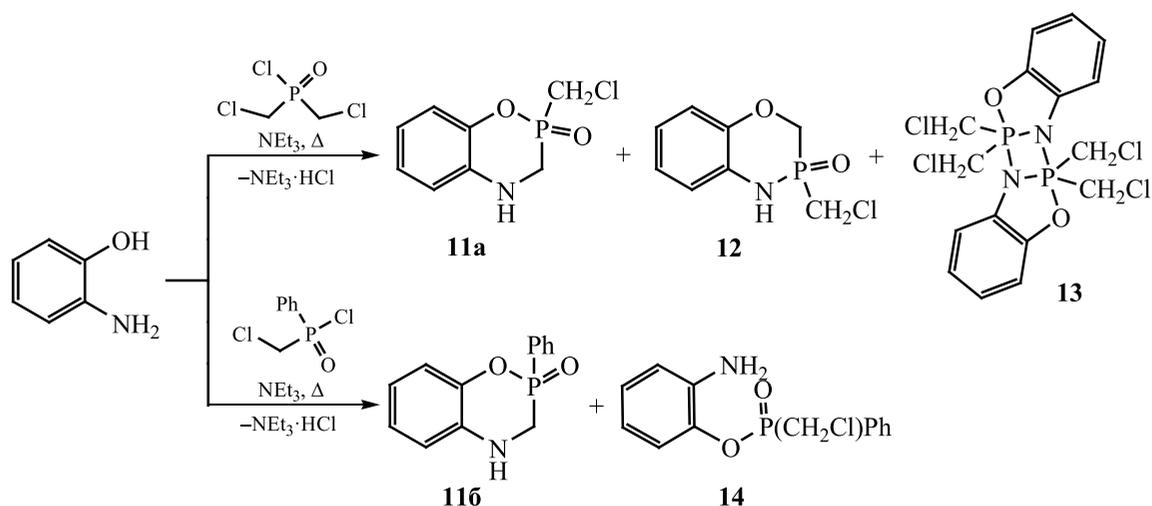


Схема 9.



Условия реакции: *i*, H_3PO_3 (**a**), $(\text{EtO})_2\text{P}(\text{O})\text{H}$ (**b**), $\text{P}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{Cl})_3$, а затем H_2O (**в**); *ii*, $\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{Br}$, EtOH , K_2CO_3 , Δ (**a**); $\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, EtOH-EtONa , Δ (**б**); $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$, NEt_3 , Δ (**в**). $\text{R} = \text{H}$ (**10a**), Et (**10б**), $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ (**10в**).

Схема 10.



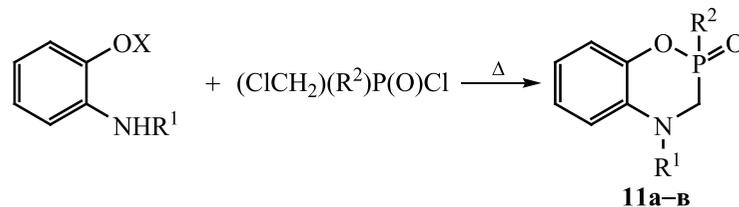
щего реагента на диэтилфосфит (с применением 2-бромэтанола на следующей стадии) или трис-(2-хлорэтил)фосфит (с циклизацией при нагревании) позволило получить оксазафосфоринаны **10б** и **10в** (схема 9) в диастеремерно чистом виде после перекристаллизации (авторы не обсуждают ни стереоселективность этих двух реакций, ни относительную конфигурацию хиральных центров в выделенных соединениях).

В 1992 году Цветковым Е.Н. с сотр. продолжено изучение взаимодействия *o*-аминофенола с хлорангидами хлорметилфосфиновых кислот, начатое в 1968 году другой группой ученых [14], и показано, что использование в этих реакциях хлорангидридов бис(хлорметил)фосфиновой или

фенил(хлорметил)фосфиновой кислот приводит к получению смеси продуктов: 2-оксо-1,4,2- и 3-оксо-1,4,3-оксазафосфоринанов **11a** и **12** вместе с димером 2,2-бис(хлорметил)-1,3,2-бензоксазафосфола **13** в первом случае и 2-оксо-1,4,2-оксазафосфоринана **11б** вместе с *o*-аминофениловым эфиром фенил(хлорметил)фосфиновой кислоты **14** во втором (схема 10) [27].

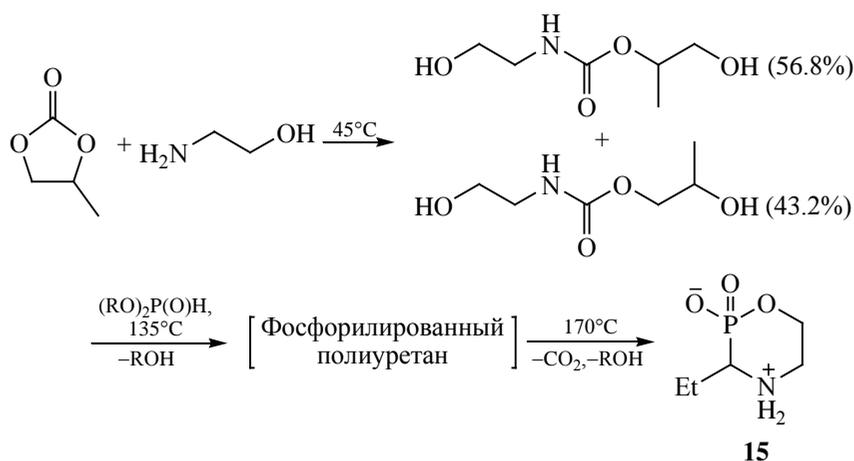
Установлено также, что замена *o*-аминофенола на его *N,O*-бис(триметилсилильное) производное позволяет избежать образования побочных продуктов и увеличить выход оксазафосфоринанов **11a** (с 21 до 51%) и **11б** (с 44 до 54%) (схема 11). При использовании же *N*-метил-*o*-аминофенола в качестве исходного соединения единственным

Схема 11.



X = R¹ = SiMe₃; X = H, R¹ = Me; R¹ = H, R² = CH₂Cl (**11a**); R¹ = H, R² = Ph (**11б**); R¹ = Me, R² = CH₂Cl (**11в**).

Схема 12.



продуктом, выделенным с выходом 71%, является N-метильное производное **11в** (схема 11) [27]. Молекулярная и кристаллическая структура соединения **11а** изучена методом РСА [28]. Оказалось, что для этого оксазафосфоринана наблюдается уплощение бициклической структуры, шестичленный гетероцикл имеет конформацию P²,C³-полукресло с экваториально расположенной P=O-группой.

Метод синтеза 2-оксо-1,4,2-оксазафосфоринана **15**, заключающийся в переэтерификации фосфитов гидроксиалкилкарбаматами, полученными на основе пропиленкарбоната и 2-аминоэтанола, с последующим термическим разложением образовавшихся на этой стадии продуктов, был предложен Троевым с сотр. (схема 12) [29–32]. Показано, что целевой продукт может быть выделен из реакционной смеси в чистом виде с небольшим выходом, зависящим от используемого фосфита [диметил-, диэтил- и диизопропил- 10–13%, ди(*n*-бутил)- 6.5% и дифенил- 2.1%].

В дальнейшем совокупностью методов масс-спектрометрии и спектроскопии ЯМР был изучен механизм этого взаимодействия и показано, что гидроксиалкилкарбаматы сначала циклизуются в 3-(2-гидроксиэтил)-2-оксазолидиноны, которые затем декарбоксилируются с образованием имина, вступающего в реакцию с фосфитами с последующей циклизацией и гидролизом (схема 13) [33, 34].

2-Оксо-1,4,2-оксазафосфоринан **16** был зафиксирован в качестве продукта взаимодействия циклического фосфита с имином, несущим тиен-3-ильный фрагмент (схема 14) [35]. Авторы этой работы отмечают, что данный процесс протекает через первоначальное образование фосфоната, претерпевающего процесс расширения цикла за счет внутримолекулярного аминолита, полностью заканчивающегося в течение двух суток.

Группа китайских исследователей предложила использовать для синтеза 2-оксо-1,4,2-оксазафос-

Схема 13.

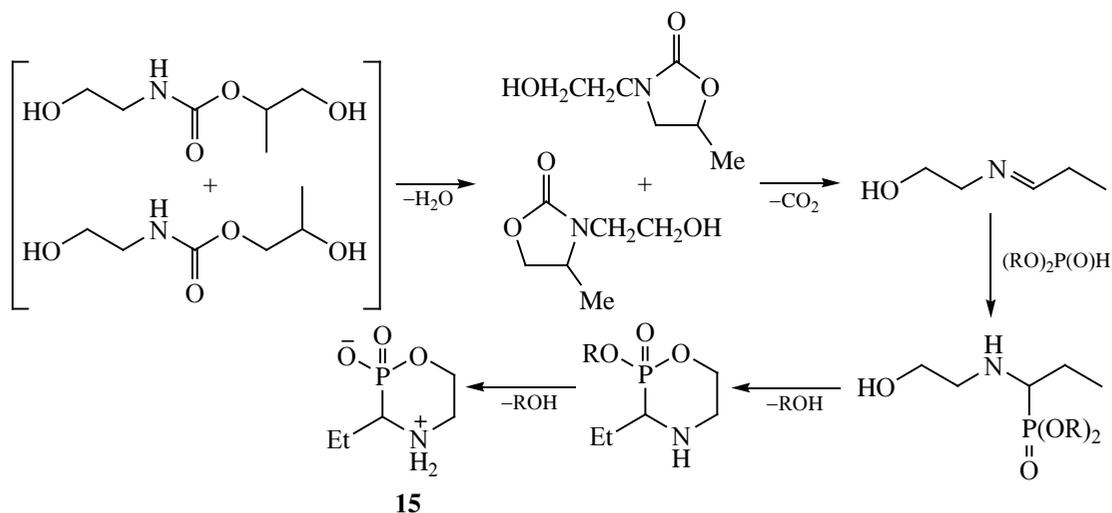


Схема 14.

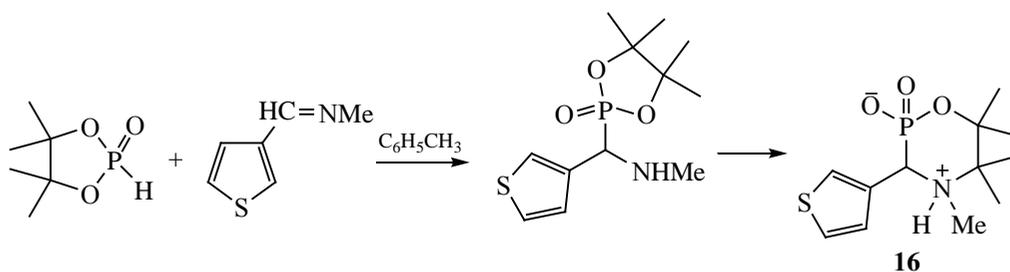
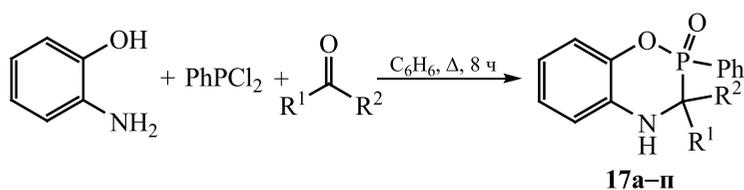


Схема 15.

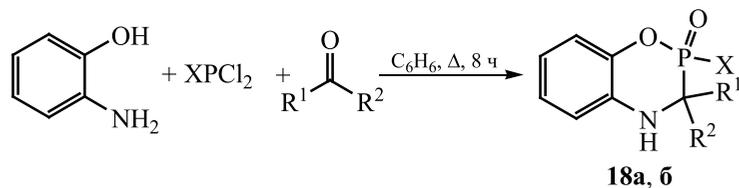


$R^1 = H, R^2 = Et$ (а), *i*-Pr (б), *n*-Hex (в), Ph (г), 4-MeC₆H₄ (д), 4-PhOC₆H₄ (е), 3,4-OCH₂OC₆H₄ (ж); $R^1 = Me, R^2 = Me$ (з), Et (и), *i*-Pr (к), *t*-Bu (л); $R^1 = R^2 = Et$ (м); $R^1 = R^2 = (CH_2)_4$ (н); $R^1 = R^2 = (CH_2)_5$ (о); $R^1 = R^2 = (CH_2)_6$ (п).

форинанов трехкомпонентную реакцию *o*-аминофенола с фенилдихлорфосфином и различными альдегидами или кетонами (схема 15) [36]. Авторами показано, что только в трех случаях (соединения **17а**, **17и** и **17к**) продукты реакции получают в виде смеси диастереомеров (в соотношении от 50:50 до 80:20), остальные же взаимодействия, ко-

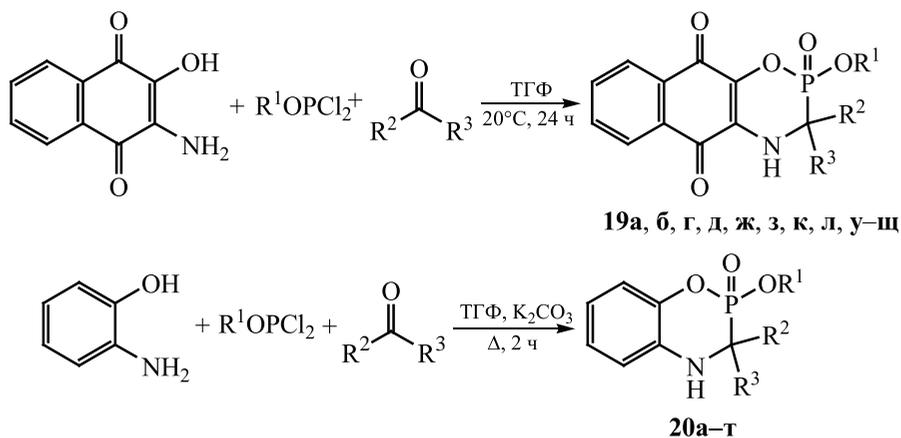
торые могут привести к образованию таких смесей, протекают диастереоспецифично, приводя к выделению *цис*-изомеров. Отмечено также, что при использовании кетонов наблюдается больший выход продуктов (51–98%), чем при использовании альдегидов (25–73%).

Схема 16.



X = *n*-Pr, R¹ = Me, R² = Et (**a**); X = 4-MeC₆H₄, R¹ = R² = Me (**б**).

Схема 17.



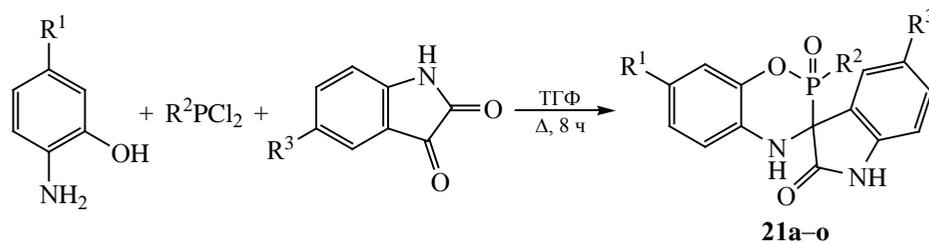
R¹ = R² = R³ = Me (**a**); R¹ = Et, R² = R³ = Me (**б**); R¹ = *i*-Pr, R¹ = R² = Me (**в**); R¹ = Et, R² = R³ = (CH₂)₄ (**г**); R¹ = Et, R² = R³ = (CH₂)₄ (**д**); R¹ = *i*-Pr, R² = R³ = (CH₂)₄ (**е**); R¹ = Me, R² = R³ = (CH₂)₅ (**ж**); R¹ = Et, R² = R³ = (CH₂)₅ (**з**); R¹ = *i*-Pr, R² = R³ = (CH₂)₅ (**и**); R¹ = Me, R² = R³ = (CH₂)₆ (**к**); R¹ = Et, R² = R³ = (CH₂)₆ (**л**); R¹ = *i*-Pr, R² = R³ = (CH₂)₆ (**м**); R¹ = Me, R² = Me, R³ = Et (**н**); R¹ = R³ = Et, R² = Me (**о**); R¹ = *i*-Pr, R² = Me, R³ = Et (**п**); R¹ = Me, R² = H, R³ = Ph (**р**); R¹ = Et, R² = H, R³ = Ph (**с**); R¹ = *i*-Pr, R² = H, R³ = Ph (**т**); R¹ = Me, R² = R³ = Et (**у**); R¹ = R² = R³ = Et (**ф**); R¹ = *n*-Pr, R² = R³ = Me (**х**); R¹ = *n*-Pr, R² = R³ = Et (**и**); R¹ = *n*-Pr, R² = R³ = (CH₂)₄ (**ч**); R¹ = *n*-Pr, R² = R³ = (CH₂)₅ (**ш**); R¹ = *n*-Pr, R² = R³ = (CH₂)₆ (**щ**).

Позднее этот метод был применен для синтеза 2-оксо-2-*n*-пропил-3-метил-3-этил-1,4,2-оксазафосфоринана **18a** и 2-оксо-2-*n*-толил-3,3-диметил-1,4,2-оксазафосфоринана **18б** (схема 16) [37, 38], а также ряда 2-алкокси-2-оксо-1,4,2-оксазафосфоринанов **19** и **20** (схема 17) [39, 40]. Авторами последней работы было отмечено, что соотношение диастереомеров для соединений **20н-г** колеблется в интервале от 52:48 до 67:33. Таким образом, наблюдается снижение стереоселективности при замене фенилдихлорфосфина на дихлорфосфиты при проведении трехкомпонентной реакции *o*-аминофенола с метилэтилкетонем или бензальдегидом и указанными фосфорорганическими соединениями.

Этот же подход нашел свое применение и в синтезе полициклических производных **21**, в которых оксоиндольный фрагмент выступает в качестве спироциклического заместителя в третьем положении оксазафосфоринанового цикла (схема 18) [41]. Однако диастереоселективность взаимодействия в трехкомпонентных системах *o*-аминофенол-арилдихлорфосфин-изатин отсутствует или является невысокой (соотношение диастереомеров колеблется в интервале от 50:50 до 60:40).

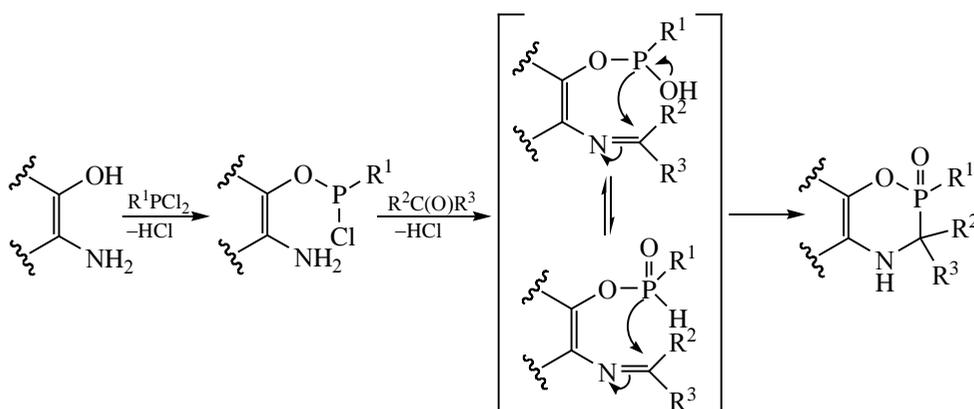
Возможный механизм описанных реакций, который был предложен в работах [39] и [41], включает в себе замещение атома водорода гидроксигруппы фосфорсодержащим фрагментом с

Схема 18.



$R^1 = H$: $R^2 = Ph$, $R^3 = H$ (**a**); $R^2 = 4-MeC_6H_4$, $R^3 = H$ (**б**); $R^2 = Ph$, $R^3 = Cl$ (**в**); $R^2 = Ph$, $R^3 = F$ (**г**); $R^2 = Ph$, $R^3 = Me$ (**д**); $R^1 = Me$: $R^2 = Ph$, $R^3 = H$ (**е**); $R^2 = 4-MeC_6H_4$, $R^3 = H$ (**ж**); $R^2 = Ph$, $R^3 = F$ (**з**); $R^2 = Ph$, $R^3 = Me$ (**и**); $R^1 = Cl$: $R^2 = Ph$, $R^3 = H$ (**к**); $R^2 = 4-MeC_6H_4$, $R^3 = H$ (**л**); $R^2 = Ph$, $R^3 = Cl$ (**м**); $R^2 = Ph$, $R^3 = F$ (**н**); $R^2 = Ph$, $R^3 = Me$ (**о**).

Схема 19.



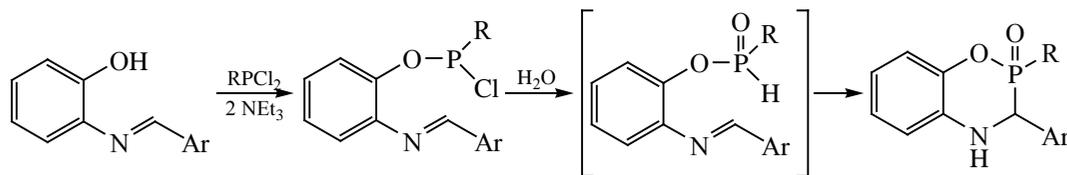
последующим образованием имида и замещением атома хлора у фосфора на гидроксильную группу. Получившиеся при этом интермедиаты претерпевают процесс замыкания цикла с образованием 2-оксо-1,4,2-оксазафосфоринанов (схема 19). Интересным фактом является то, что пошаговое проведение подобной реакции с использованием в качестве исходных соединений 2-N-бензилиденаминофенола [2-N-(*n*-метоксibenзилиден)аминофенола] и фенилдихлорфосфина с дальнейшей обработкой промежуточно образующихся фенилхлорфосфонитов (в спектрах ЯМР ^{31}P реакционных смесей наблюдаются сигналы с $\delta_p \approx 165$ м. д.) эквимолярным количеством воды приводит к получению оксазафосфоринанов **17г** (**17п**) в виде смеси диастереомеров в соотношении 3:1 (2:1) (схема 20) [42].

Помимо фенилдихлорфосфина во взаимодействие с 2-N-бензилиденаминофенолом были

введены этилдихлорфосфин, N,N-диэтиламинодихлорфосфит и этилдихлорфосфит. После обработки промежуточно образующихся продуктов водой, были получены оксазафосфоринаны **22а**, **б** и **20с** соответственно, причем соотношение диастереомеров каждый раз фиксировалось равным 2:1 (схема 20) [43].

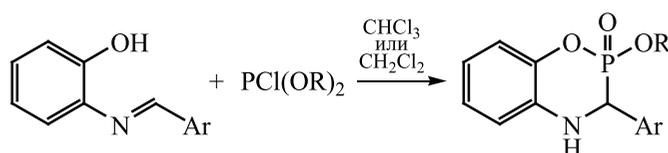
Необходимо отметить, что оба диастереомера соединения **17г** были выделены в чистом виде, а их молекулярная структура установлена методом РСА. Оказалось, что шестичленный гетероцикл преобладающего диастереомера обладает конформацией искаженного полукресла, что характерно для 2-оксо-1,4,2-оксазафосфоринанов [23, 28], а атомы P^2 и C^3 имеют конфигурацию *R/S* (*S/R*). Конформация же гетероциклического фрагмента минорного диастереомера описывается как искаженная ванна, содержащая четырехатомный плоский [в пределах 0.013(5) Å] фрагмент $O^1C^6C^5N^4$ [42].

Схема 20.

**17, 20, 22**

R = Ar = Ph (**17r**); R = Ph, Ar = 4-MeOC₆H₄ (**17p**); R = OEt, Ar = Ph (**20c**); R = Et, Ar = Ph (**22a**); R = NEt₂, Ar = Ph (**22b**).

Схема 21.

**20c, 23a, 6**

RO = OCH₂CH₂O, EtO; R = Et, Ar = Ph (**20c**); R = CH₂CH₂Cl, Ar = Ph (**23a**);

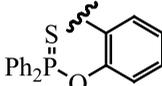
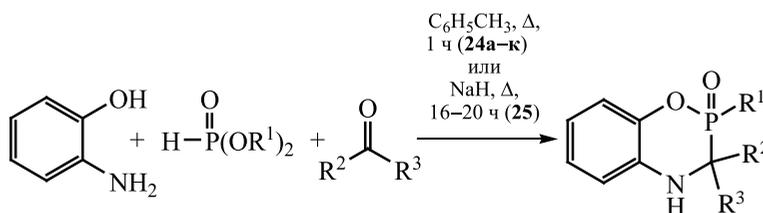
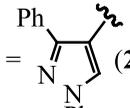
R = CH₂CH₂Cl, Ar =  (**23b**).

Схема 22.

**24a-k, 25**

R¹ = Ph: R² = R³ = Me (**a**); R² = Me, R³ = Et (**б**); R² = R³ = (CH₂)₄ (**в**); R² = R³ = (CH₂)₅ (**г**); R² = Me, R³ = Ph (**д**); R² = Me, R³ = 4-MeOC₆H₄ (**е**); R² = H, R³ = *i*-Bu (**ж**); R² = H, R³ = Ph (**з**); R² = H, R³ = 4-FC₆H₄ (**и**); R² = H, R³ = 4-

BrC₆H₄ (**к**); R¹ = Et, R² = H, R³ =  (**25**).

Описаны также реакции диэтилхлорфосфита с 2-N-бензилиденаминофенолом [44] и этиленхлорфосфита с ним же и его производным [44, 45], приводящие к получению оксазафосфоринанов **20c** и **23a, б** (схема 21) в виде смеси диастереомеров с соотношением от 1.3:1 до 2:1.

Помимо применения дихлорфосфинов или дихлорфосфитов во взаимодействии с *o*-аминофенолами и альдегидами (кетонами) для синтеза оксазафосфоринанов в качестве исходных фосфорорганических соединений использовались также диэтил- и дифенилфосфиты (схема 22) [46, 47].

Схема 23.

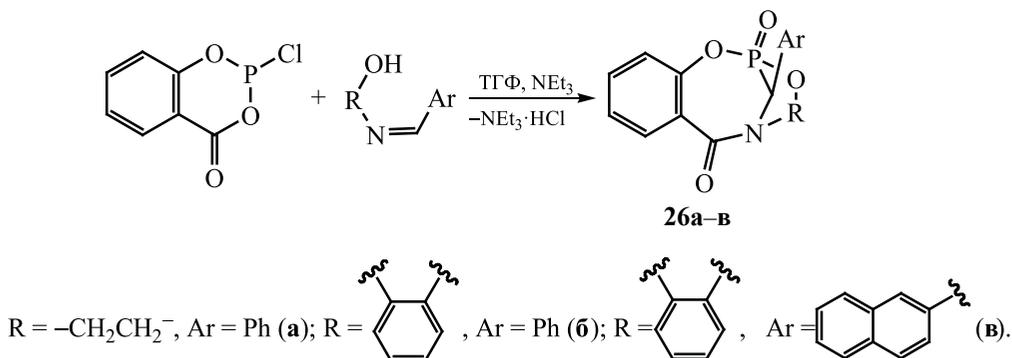
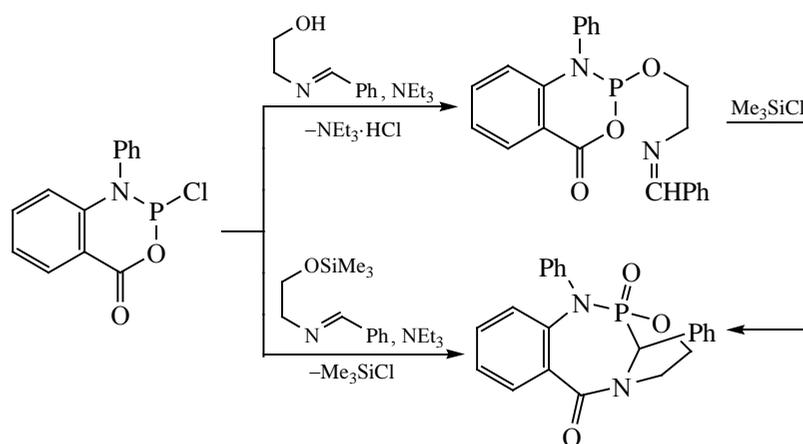


Схема 24.



Однако авторы процитированных работ не приводят данных о стереоселективности изученных процессов.

Отдельно необходимо отметить и серию работ, посвященных синтезу мостиковых соединений, содержащих 1,4,2-оксазафосфоринановый гетероцикл в качестве фрагмента полициклической системы [48–51]. Так, взаимодействие 2-хлорбензо[*d*]-1,3,2-диоксафосфорин-4-она с 2-бензилиденаминоэтанолом, 2-*N*-бензилиденаминофенолом или 2-*N*-(2-нафтилиден)аминофенолом в присутствии триэтиламина приводит к получению 3,4-бензобико[4.3.1]декан-2,6-дионов **26a–b** (схема 23), причем в каждом случае наблюдается образование только одного диастереомера, т. е. реакции протекают диастереоспецифично.

При использовании 1-фенил-2-хлорбензо[*d*]-1,3,2-азаоксафосфорин-4-она вместе с 2-бен-

зилиденаминоэтанолом в качестве исходных соединений реакция останавливалась на стадии образования амидофосфита, стадия же циклизации была инициирована добавлением триметилхлорсилана (схема 24).

Этот же процесс может быть осуществлен в одну стадию, если 2-бензилиденаминоэтанол заменить на (2-бензилиденаминоэтокси)триметилсилан (схема 24). Однако в обоих случаях реакции протекают неселективно и приводят к образованию смеси диастереомеров в соотношении 1:1.

3. МЕТОДЫ СИНТЕЗА ЭНАНТИОЧИСТЫХ 2-ОКСО-1,4,2-ОКСАЗАФОСФОРИНАНОВ

Впервые синтез энантиоцистых 2-оксо-1,4,2-оксазафосфоринанов был описан в 1996 году Ройером с сотр. [52]. Авторы процитированной работы рассматривали оксазафосфоринаны в качестве

Таблица 1. Выход и соотношение диастереомеров оксазафосфоринанов **27а–д** и **28а–д**

R	Оксазафосфоринаны 27		Оксазафосфоринаны 28	
	выход, %	соотношение диастереомеров	выход, %	соотношение диастереомеров
Me (а)	64	64:21:8:7	91	85:15
Et (б)	92	80:20	93	Только один изомер
<i>n</i> -Pr (в)	72	79:21	92	Только один изомер
Bn (г)	56	60:40	89	Только один изомер
(CH ₂) ₃ CO ₂ Me (д)	77	60:33:6:1	91	93:7

жестких каркасных структур, получение которых, с использованием оксазолидинов в качестве исходных соединений, может протекать с высокой степенью стереоселективности, что в дальнейшем, посредством гидрирования и гидролиза, могло бы позволить выделить α -аминофосфоновые кислоты, являющихся основной целью этих исследований, в энантиоцистом виде. Действительно, введение диастереомерных смесей оксазолидинов, синтезированных на основе (*R*)-*N*-безил-2-фенилглицинола, во взаимодействие с триметилфосфитом в присутствии тетрахлорида олова, за счет которого осуществляется процесс раскрытия оксазолидинового цикла, приводит к получению оксазафосфоринанов **27а–д** в виде смеси двух или четырех энантиоцистых диастереомеров с хорошим выходом (схема 25, табл. 1).

Обработка соединений **27а–д** триметилбромсиланом и метанолом, при которой происходит превращение хирального атома фосфора в ахиральный, позволило установить посредством сравнения состава диастереомерных смесей исходных и вновь полученных оксазафосфоринанов **27а–д** и **28а–д** соответственно, что процесс формирования атома C³ в изучаемых гетероциклах происходит с высокой степенью стереоселективности (схема 25, табл. 1).

Гидрирование соединений **27а–д** с последующим гидролизом и обработкой пропиленоксидом приводит к получению свободных α -аминофосфоновых кислот **29а–д** (схема 26) [52]. Сравнение их физических характеристик с литературными данными позволило точно установить, что хиральный центр в энантиоцистых **29б–г** и преобладающих энантиомерах скалемических кислот **29а** и **29д** обладает (*S*)-конфигурацией, таким образом, конфигурация хиральных углеродных атомов (C³ и C⁵) в преобладающих диастереомерах оксазафосфоринанов **27а–д** и **28а–д** была установлена как (*S*_C,*R*_C).

Для объяснения высокой стереоселективности реакции получения оксазафосфоринанов **27а–д** авторы работы [52] предполагают реализацию двух интермедиатов (схема 27), один из которых (**Б**) значительно менее предпочтителен из-за эффекта расталкивания объемных заместителей в аксиальных позициях.

Описанный подход к синтезу α -аминофосфоновых кислот через промежуточное выделение 1,4,2-оксазафосфоринанов был использован для получения пиперидин-2-илфосфоновой (схема 28) [53] и 1-амино-2-метилциклопропанфосфоновой кислот (схема 29) [54]. В качестве исходного соединения, в первом случае, использовался 2-циано-6-оксазолониперидин, легко получаемый в диасте-

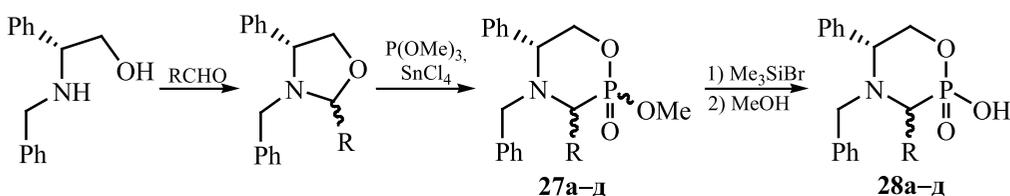
Схема 25.

Схема 26.

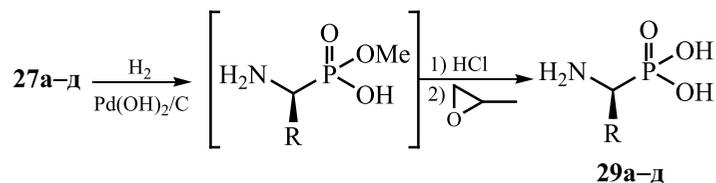


Схема 27.

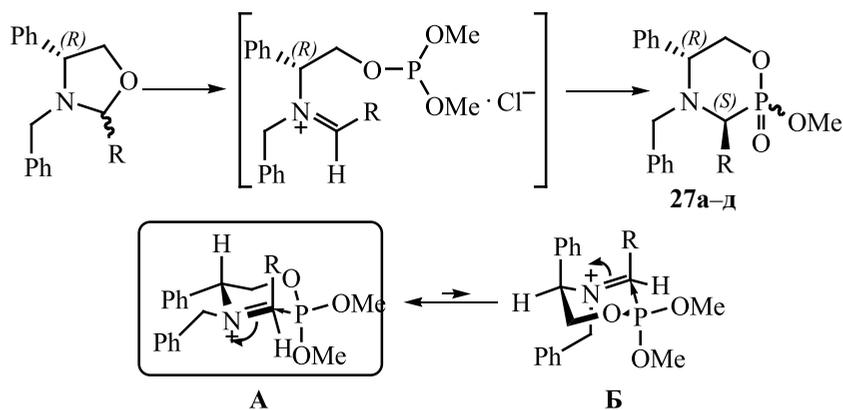
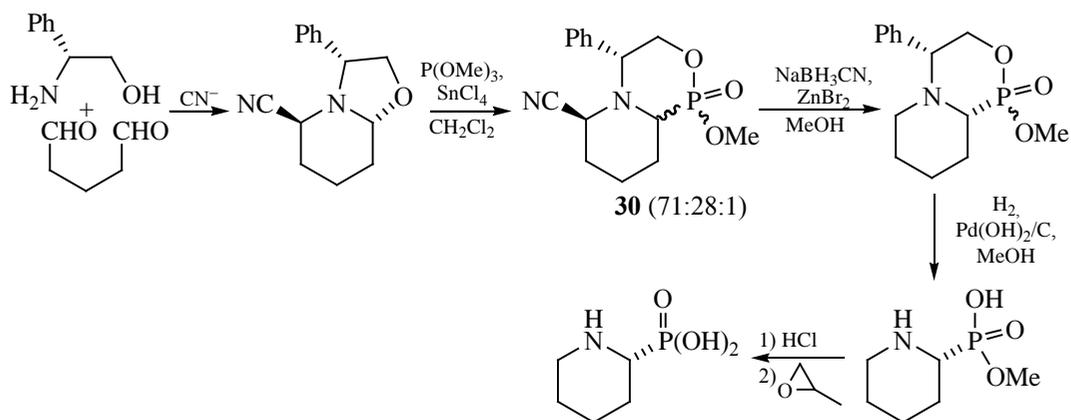


Схема 28.



реомерно- и энантиочистом виде взаимодействием (*R*)-2-фенилглицинола, глутарового альдегида и цианида калия, который вводился в реакцию с триметилфосфитом в присутствии тетрахлорида олова с образованием оксазафосфоринана **30** с выходом 81% в виде смеси трех диастереомеров (71:28:1). Последующее восстановление, очистка от минорного диастереомера, гидрирование и ги-

дролит позволяют получить (*R*)-пиперидин-2-ил-фосфоновую кислоту в энантиочистом виде (схема 28). Во втором случае в качестве исходного соединения использовался (2*S*)-циклопропанонацеталь в виде смеси диастереомеров, который вводился во взаимодействие с (*R*)-2-фенилглицинолом или с *L*-норэфедринном в условиях кислотного катализа с получением гидроксиэтиламинопроизводных

Схема 29.

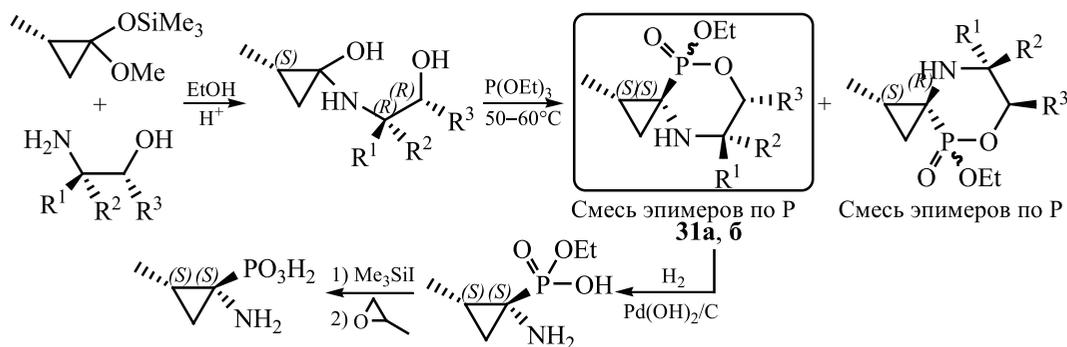
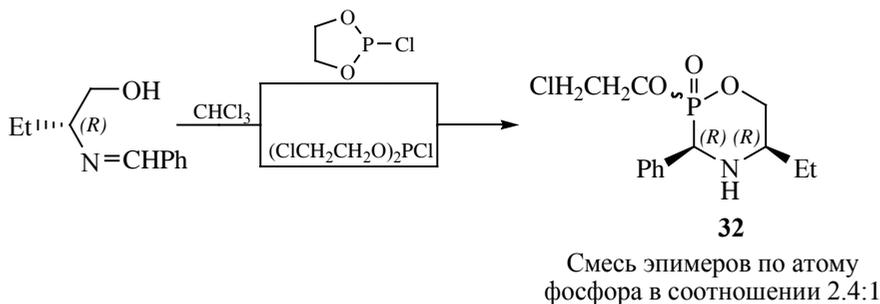


Схема 30.



Смесь эпимеров по атому фосфора в соотношении 2.4:1

метилциклопропанола, после обработки которых триэтилфосфитом при нагревании наблюдалось образование 1,4,2-оксазафосфоринанов **31a, б** в виде смеси четырех диастереомеров в соотношениях 71:18:9:2 и 62.5:17.5:15.5:4.5 (схема 29).

Преобладающие диастереомеры, представляющие собой смесь эпимеров по атому фосфора, выделялись, затем подвергались гидрированию и обработке сначала триметилдосиланом (генерируемым *in situ*), а затем пропиленоксидом с получением (1*S*,2*S*)-1-амино-2-метилциклопропанфосфоновой кислоты (схема 29).

Интересно отметить, что при использовании (*R*)-2-фенилглицинола в качестве источника хиральности на стадии синтеза оксазафосфоринанов происходит индуцирование образования хирального центра C^3 (*S*)-конфигурации при наличии *N*-бензильного заместителя или в спироциклической системе и инверсия конфигурации этого хирального атома в конденсированных бициклах.

Как отмечалось в предыдущей части обзора, одним из подходов к синтезу рацемических 1,4,2-оксазафосфоринанов является взаимодействие иминов, содержащих свободную гидроксильную группу в β -положении относительно атома азота, с диалкилхлорфосфитами. Оказалось, что данный метод является эффективным и для получения энантиочистых оксазафосфоринанов при использовании энантиочистых иминоспиртов в качестве исходных соединений [55–57]. Так, взаимодействие (*R*)-*N*-бензилиден-2-аминобутан-1-ола с этиленхлорфосфитом или с бис(β -хлорэтил)хлорфосфитом приводит к образованию оксазафосфоринана **32** в виде смеси двух диастереомеров в соотношении 2.4:1 (схема 30).

Причем последние являются эписомерами по атому фосфора, а образование C^3 хирального центра происходит стереоспецифично, что позволяет выделять диастереомеры в энантиочистом виде с помощью колоночной хроматографии. Авторы от-

Схема 31.

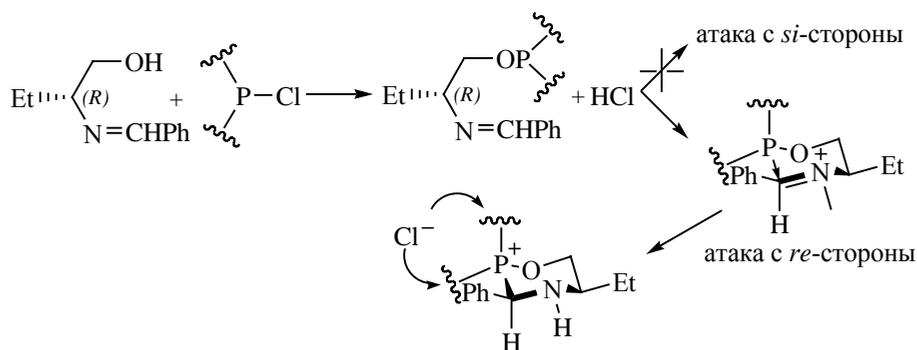
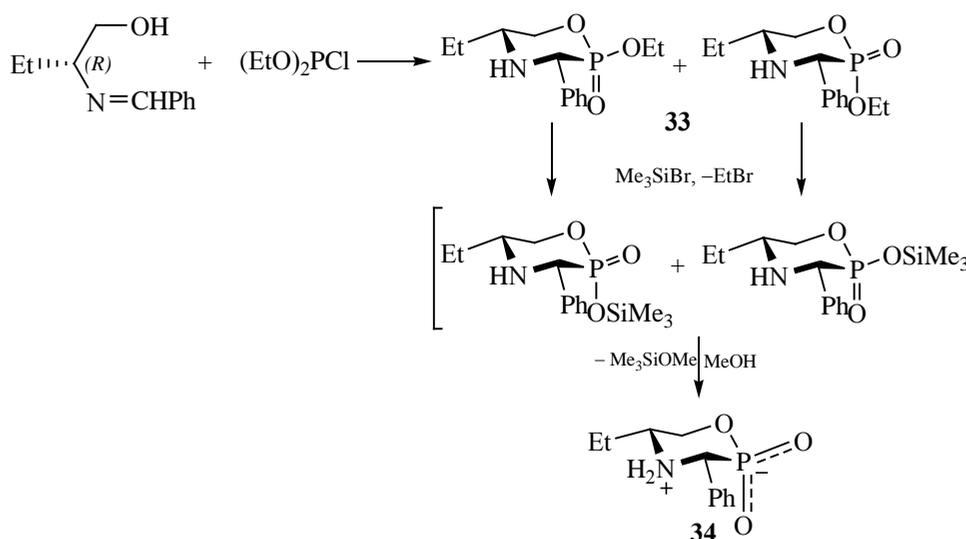


Схема 32.



мечают, что (R) -конфигурация хирального атома в исходном иминоспирте индуцирует образование нового хирального центра такой же конфигурации, что отличается от результатов, полученных Ройером с сотрудниками при синтезе 1,4,2-оксазафосфоринанов на основе оксазолидинов [52]. Объясняется этот факт тем, что отсутствие заместителя у атома азота, в промежуточно образующейся иминиевой соли, позволяет занимать преэквиatorialную позицию заместителю у прохирального углерода, что направляет нуклеофильную атаку фосфора только с *re*-стороны прохирального атома (схема 31).

Также было показано, что при использовании в реакции с (R) -*N*-бензилиден-2-аминобутан-1-

олом диэтилхлорфосфита наблюдалось некоторое снижение селективности образования эпимеров (2:1 против 2.4:1 в предыдущих случаях), однако стереоспецифичность образования хирального центра C^3 оставалась неизменной [58–60]. Энантиочистые диастереомеры оксазафосфоринана **33** были выделены в чистом виде колоночной хроматографией. Кроме того, был получен соответствующий 2-гидрокси-2-оксо-1,4,2-оксазафосфоринан **34** обработкой смеси эпимеров **33** сначала триметилбромсиланом, а затем метанолом (схема 32). Было отмечено также, что атака триметилсилильной группой происходит по атому кислорода фосфорильного фрагмента, о чем свидетельствует обращение конфигурации у атома фосфора,

Схема 33.

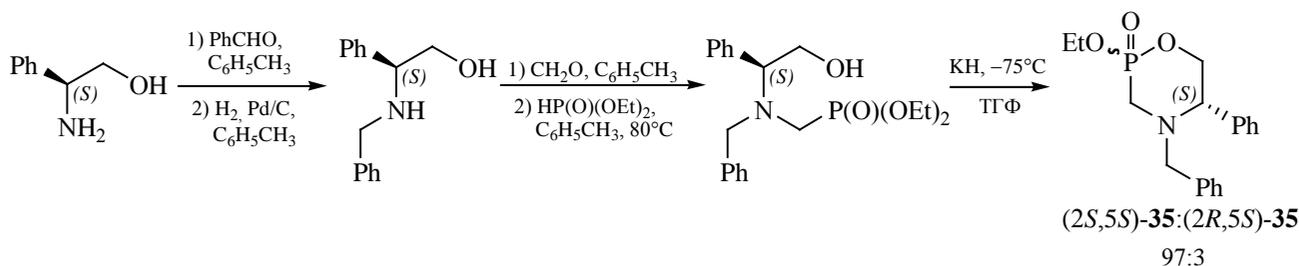
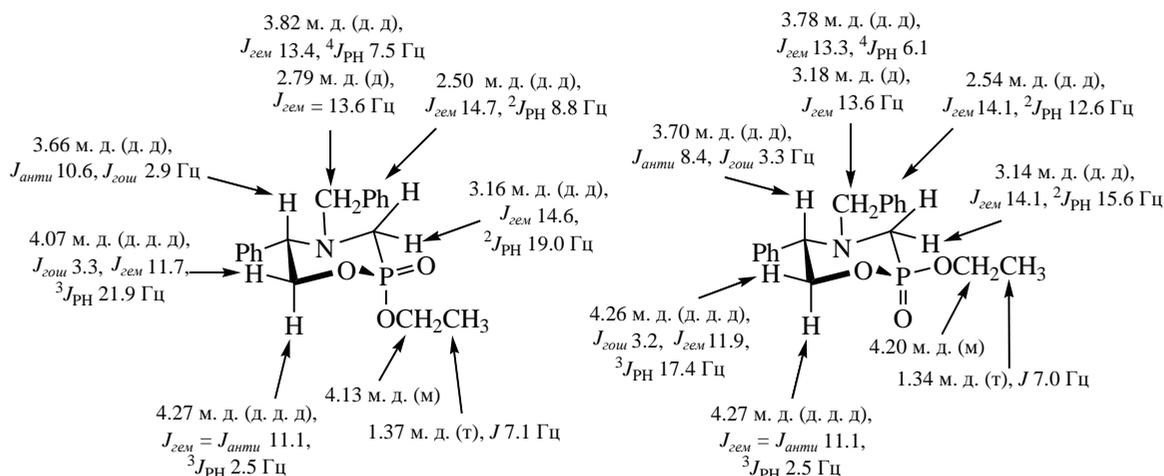


Схема 34.



что фиксировалось методом спектроскопии ЯМР (схема 32).

Еще один подход к синтезу энантиоцистных оксазафосфоринанов заключается в инициированной гидридом калия при низких температурах циклизации δ -гидроксифосфоната, полученного на основе (*S*)-2-фенилглицинола через стадии образования имина, его восстановления, конденсации с формальдегидом и фосфонилирования (схема 33) [61].

Соотношение диастереомеров оксазафосфоринана **35**, синтезированного по этому методу, составляет 97:3. Авторы объясняют причину высокой диастереоселективности описанного процесса кинетическим контролем реакции, что подтверждается отсутствием эпимеризации выделенных в чистом виде преобладающего и минорного диастереомеров при их обработке гидридом калия в ТГФ.

Кроме того, им удалось четко приписать сигналы всех протонов (в спектрах ЯМР ${}^1\text{H}$) для обоих диастереомеров, а также определить КССВ (схема 34). Видно, что при изменении конфигурации одного хирального центра в цикле происходит серьезное изменение (более чем на 2 Гц) как P, H -, так и vicинальных (*анти*-протоны) КССВ.

В литературе также описана циклизация на гидроксиде палладия(II) диастереомерной смеси метилового эфира 2-[(1-бензиламино-2-метилпропил)фенилфосфинолокси]пропионовой кислоты, полученной на основе метил-(*S*)-лактата (схема 35) [62]. В результате оксазафосфоринан **36a** был выделен в диастереомерно- и энантиоцистом виде, а соединения **36б** и **36в** кристаллизовались как смесь диастереомеров [(2*R*,3*S*,6*S*)- и (2*S*,3*R*,6*S*)-] в соотношении 3:1. Молекулярная и кристаллическая структура **35a** и сокристалли-

Схема 35.

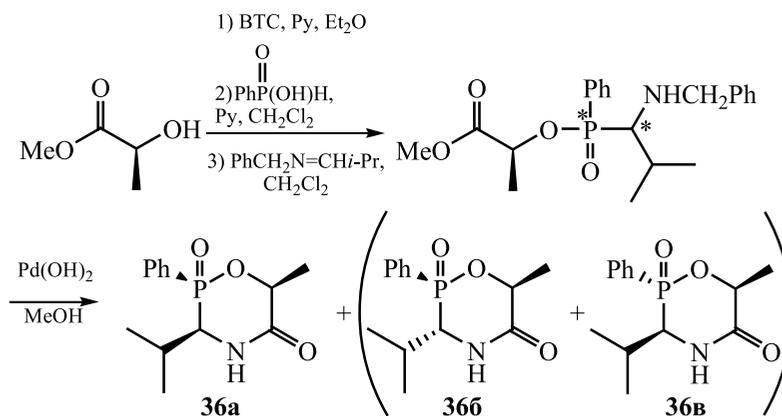
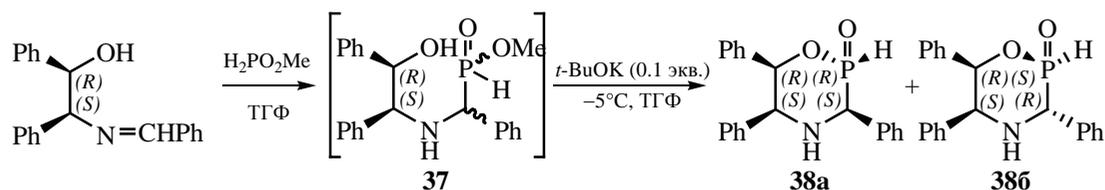


Схема 36.

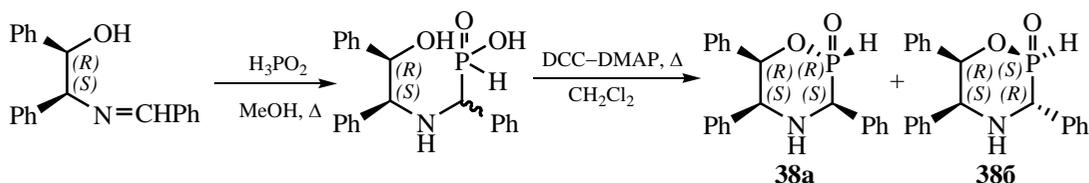


зованных диастереомеров **36b** и **36b'** были установлены методом PCA. Первое соединение кристаллизуется в пространственной группе $P2_12_12_1$, Z' 1, а другие – $P2_1$, Z' 4. На примере последних авторами было показано, что структуры с высоким значением Z' могут быть сконструированы при использовании молекул с несколькими хиральными центрами, если в их состав входят супрамолекулярные синтоны, способствующие образованию димерных мотивов. В отсутствии возможности реализации таких centrosymmetric супрамолекулярных мотивов одна или несколько молекул при кристаллизации могут входить в независимую часть элементарной ячейки с образованием псевдо-центросимметричных структур.

Целая серия работ была посвящена синтезу и изучению структуры рацемических и энантиоцистых 2-гидро-, 2-алкил- и 2-арил-1,4,2-оксазафосфоринанов. Так, было показано, что взаимодействие имина, полученного на основе рацемического [(1*R*,2*S*)/(1*S*,2*R*)-] или энантиоцистого [(1*R*,2*S*)-] 2-амино-1,2-дифенилэтанола и бензаль-

дегида, с генерируемым *in situ* метиловым эфиром гипофосфористой кислоты приводит к образованию фосфинатов **37** в виде смеси диастереомеров в соотношении 40:33:12:15. Обработка этой смеси *tert*-бутилатом калия при -5°C позволяет получить диастереомерные 2-гидро-2-оксо-1,4,2-оксазафосфоринаны **38a** и **38b** в соотношении 3:1 в рацемическом или энантиоцистом виде (схема 36) [63, 64]. Авторы процитированных работ объясняют такой стереохимический результат (при циклизации смеси четырех диастереомеров остаются только два) быстрым псевдовращением промежуточно образующихся пентакоординированных фосфорсодержащих продуктов, проявляющихся в спектрах ЯМР ³¹P реакционных смесей в районе $\delta_{\text{P}} -32$ м. д. [65]. Кроме того, они отмечают, что соотношение изомеров **38a** и **38b** очень близко к соотношению пар диастереомеров открытоцепных фосфинатов **37** [(40+33)/(12+15)], из чего делается вывод о том, что преимущественная (*S*)-конфигурация атома C³ определяется на стадии присоединения метилового эфира гипофосфористой кислоты к имину.

Схема 37.



Использование же в реакции с N-бензилиден-2-амино-1,2-дифенилэтанолом гипофосфористой кислоты вместо ее метилового эфира с последующей циклизацией образующихся интермедиатов взаимодействием с DCC–DMAP приводит к получению соединений **38a** и **38b** в соотношении 3:2 (т. е. при такой замене исходного фосфорсодержащего реагента происходит уменьшение стереоселективности) (схема 37) [63].

Диастереомеры **38a** и **38b** были выделены в чистом виде, молекулярная структура соединения **38a** была установлена методом РСА [63, 64]. Интересным фактом является то, что добавление 0.1 экв. *трет*-бутилата калия к изомеру **38a** или **38b** не приводит к их эписмеризации, тогда как в присутствии 0.5 экв. *трет*-бутилата калия с течением времени диастеремерно чистые соединения превращаются в смесь изомеров **38a** и **38b** в соотношении 4:96 (схема 38) [65].

Отмечается также, что использование более слабого основания (триэтиламина) не приводит к эписмеризации. На основе этих данных, делается вывод о том, что оксазафосфоринан **38b** является термодинамически более стабильным соединением, преимущественное же образование изомера **38a** в ходе реакции получения оксазафосфоринанов, по-видимому, результат кинетического контроля.

Изучение селективности взаимодействия 2-гидро-2-оксо-1,4,2-оксазафосфоринана **38a**, выбран-

ного в качестве реагента по причине нахождения фенильного заместителя и атома водорода (PH) по одну сторону связи С–Р цикла, что, безусловно, увеличивает стерическую загруженность реакционного центра, с альдегидами в присутствии триэтиламина или *трет*-бутилата калия в качестве оснований показало, что соответствующие 2-алкил-2-оксо-1,4,2-оксазафосфоринаны **39a–д** могут быть синтезированы со средней (в случае алифатических альдегидов) или высокой (в случае ароматических альдегидов) диастереоселективностью (схема 39) [64, 65]. Образующийся в этом процессе новый хиральный центр в преобладающем диастереомере обладает (S)-конфигурацией.

Взаимодействие 2-гидро-2-оксо-1,4,2-оксазафосфоринана **38a** с иминами в присутствии эфирата трехфтористого бора приводило к образованию 2-алкил-2-оксо-1,4,2-оксазафосфоринанов **40a–д** с меньшей диастереоселективностью ($de = 6–50\%$), чем это было отмечено для реакций с альдегидами. Увеличить ее (до $de = 33–90\%$) удалось при замене используемой кислоты Льюиса на хлорид цинка (схема 40) [64, 65]. Авторы объясняют этот факт бидентатными комплексообразующими свойствами последнего и сродством между фосфорильной группой и катионом цинка.

Изучена также реакция присоединения фосфоринана **38a** к олефинам, активированным электроноакцепторными группами, и показано, что такие процессы протекают с высокими выходами (82 и 98%) и низкой селективностью при использовании α -замещенных олефинов. Однако диастереоселективность резко увеличивается с сохранением высокого выхода (90–99%) при вовлечении в это взаимодействие β -замещенных олефинов (схема 41) [66].

Интересно, что как при синтезе серии 2-алкил-2-оксо-1,4,2-оксазафосфоринанов **41a–ж**, так

Схема 38.

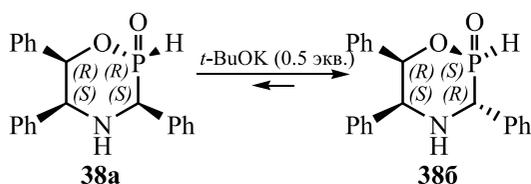
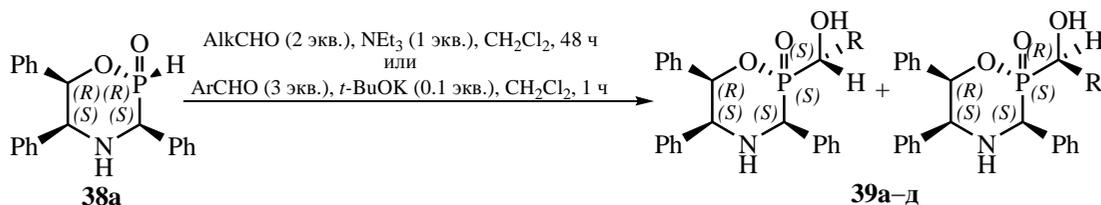
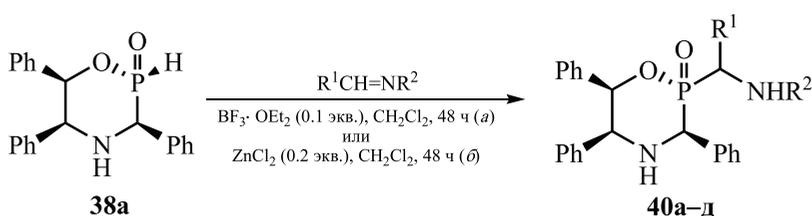


Схема 39.



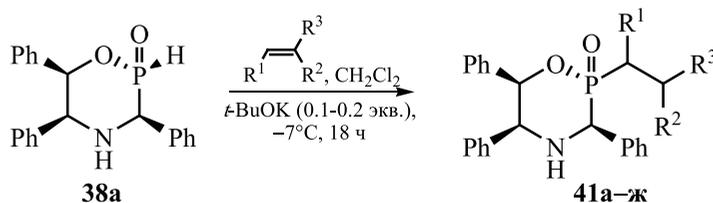
R = Et, *de* = 24% (а); R = *i*-Pr, *de* = 40% (б); R = Ph, *de* = 84% (в); R = 4-CF₃C₆H₄, *de* = 80% (г); R = 2-фурил, *de* = 82% (д).

Схема 40.



R¹ = Ph, R² = Bn, *de* = 42% (а) или 90% (б) (а); R¹ = Ph, R² = *t*-Bu, *de* = 38% (а) или 84% (б) (б); R¹ = 2-фурил, R² = Bn, *de* = 36% (а) или 59% (б) (в); R¹ = *i*-Pr, R² = Bn, *de* = 50% (а) (г); R¹ = Ph, R² = CH₂CO₂Et, *de* = 6% (а) или 33% (б) (д).

Схема 41.



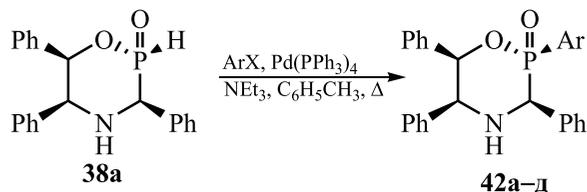
R¹ = H, R² = Me, R³ = CO₂Me, *de* = 26% (а); R¹ = H, R² = Bn, R³ = CO₂Me, *de* = 32% (б); R¹ = Me, R² = H, R³ = CO₂Me, *de* = 54% (в); R¹ = *i*-Pr, R² = H, R³ = CO₂Me, *de* = 50% (г); R¹ = Ph, R² = H, R³ = CO₂Me, *de* = 70% (д); R¹ = 4-MeC₆H₄, R² = H, R³ = CO₂Me, *de* = 64% (е); R¹ = Ph, R² = H, R³ = CN, *de* = 70% (ж).

и при получении соединений **39а–д**, **40а–д** во всех случаях образуются только два диастереомера, что позволяет сделать вывод об отсутствии эпимеризации атома фосфора при прохождении этих процессов.

2-Арил-2-оксо-1,4,2-оксазафосфоринаны **42а–д** с хорошим выходом (69–75%) могут быть синтезированы арилированием 2-гидро-2-оксо-производного **38а** с использованием тетраакс(трифенилфосфин)палладия в качестве катализатора (схема 42)

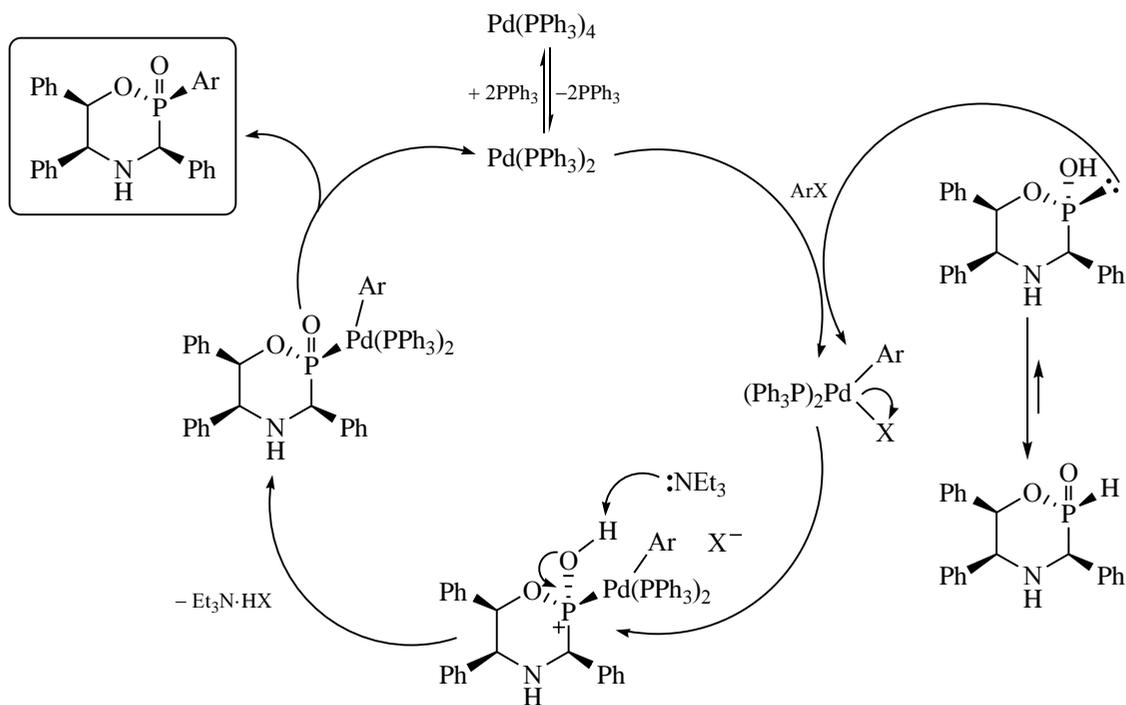
[64, 67]. При этом наблюдается сохранение конфигурации атома фосфора, что полностью согласуется с механизмом каталитического арилирования (схема 43), предполагающим нуклеофильное замещение галогена в палладиевом интермедиате трехкоординированной формой 2-гидро-2-оксо-1,4,2-оксазафосфоринана, при котором атом палладия координируется по неподеленной электронной паре с последующим депротонированием и восстановительным элиминированием.

Схема 42.



ArX = PhI (**a**), 4-BrC₆H₄I (**б**), 4-MeOC₆H₄Br (**в**), 2-Br-тиофен (**г**), 2-Br-пиридин (**д**).

Схема 43.



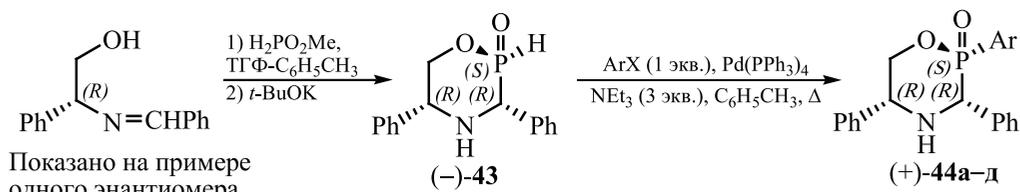
Другая серия 2-арил-2-оксо-1,4,2-оксазафосфоринанов была получена с использованием в качестве исходных соединений 2-гидро-2-оксо-1,4,2-оксазафосфоринанов (–)– или (+)–**43**, синтезированных в энантиоцистном виде обработкой (*R*)– или (*S*)–2-(бензилиденамино)-2-фенилэтанола метиловым эфиром гипофосфористой кислоты и последующей циклизацией с использованием *трет*-бутилата калия (схема 44) [68]. Соединения (+)– и (–)–**44a–д** были выделены с выходом 64–75%. На примере оксазафосфоринанов (+)– и (–)–**43a** была показана возможность селективной эпимеризации атома фосфора под воздействием

концентрированной соляной кислоты, приводящей к получению диастереомеров (–)– и (+)–**45** в чистом виде после обработки промежуточно образующихся солей пропиленоксидом (схема 45).

Молекулярная структура, а значит и абсолютная конфигурация хиральных центров энантиоцистных соединений (+)–**43**, (–)–**44a**, (+)–**44b** и (+)–**45** была установлена методом PCA [68, 69].

Метод, в основу которого заложено первоначальное присоединение фосфорсодержащего реагента к атому углерода C=N-группы иминоспиртов, использован и в работе [70] (схема 46). Авторы предполагали, что при использовании иминов, про-

Схема 44.



ArX = PhI (**а**), 4-MeOC₆H₄I (**б**), 4-BrC₆H₄I (**в**), 3-ClC₆H₄I (**г**), 3,5-F₂C₆H₃Br (**д**).

Схема 45.

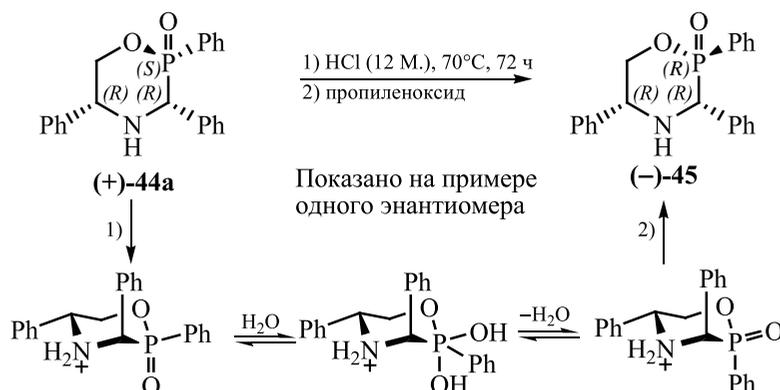
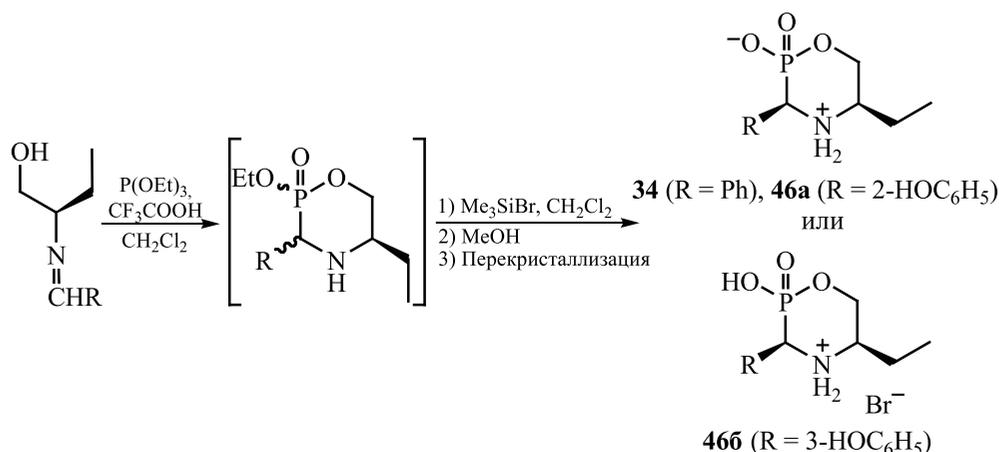


Схема 46.

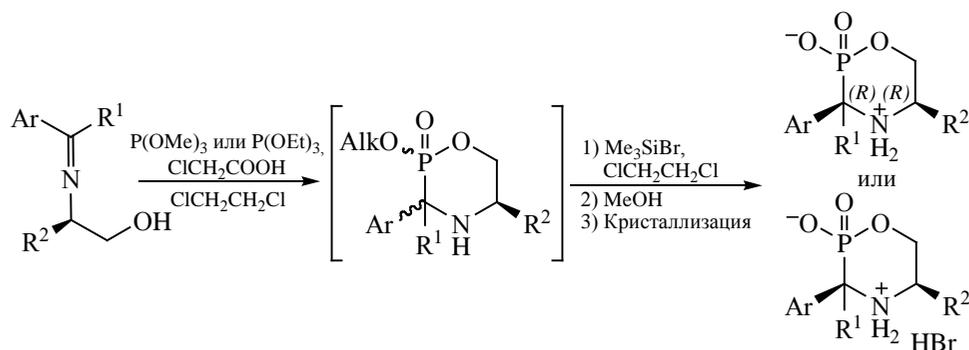


изводных хиральных β-аминоспиртов, в реакции с триалкилфосфитами и трифторуксусной кислотой параллельно или последовательно могут осуществляться процессы присоединения и циклизации, что в результате приведет к образованию оксазафосфоринанов. Действительно, предложенный метод позволил в мягких условиях, дающих возможность ввести в структуру целевых соединений

реакционноспособный гидроксильный фрагмент, осуществить синтез 2-оксо-1,4,2-оксазафосфоринанов **34** и **46a, б**.

Позже было показано, что замена со-электрофила (трифторуксусной кислоты на монохлоруксусную) во взаимодействии хиральных иминов с триалкилфосфитами позволяет не только зна-

Схема 47.



$R^1 = H, R^2 = Et, Ph; Ar = 2\text{-НОС}_6\text{H}_4, 2\text{-НО-3-MeOC}_6\text{H}_3, 2\text{-НО-5-NO}_2\text{C}_6\text{H}_3, 2\text{-НО-3,5-Br}_2\text{C}_6\text{H}_2$ или
 $R^1 = H, R^2 = Et, Ph; Ar = 2\text{-пиридил}; R^1 = Me, R^2 = Et, Ph; Ar = 3\text{-пиридил}.$

чительно расширить ряд оксазафосфоринанов, несущих свободную гидроксильную группу, но и ввести в третье положение их цикла пиридинные заместители [71, 72]. При этом функционализованные 1,4,2-оксазафосфоринаны могут быть выделены в диастереомерно- и энантиоцистом виде с хорошим выходом (40–69%) (схема 47).

4. ПРИМЕНЕНИЕ ХИРАЛЬНЫХ 2-ОКСО-1,4,2-ОКСАЗАФОСФОРИНАНОВ

Как было показано в предыдущей части обзора 2-алкокси-2-оксо-1,4,2-оксазафосфоринаны являются прекурсорами в синтезе α -аминофосфиновых кислот – соединений, проявляющих широкий спектр биологической активности [73–77], позволяющие получать их с высокой селективностью за счет реализации конформационно-жесткого переходного состояния на стадии образования самих оксазафосфоринанов, являющейся стереопределяющей стадией формирования С-Р-связи, а значит и хирального центра будущей кислоты (схемы 25–29) [52–54]. Синтез же другого интересного в плане биоактивности класса соединений – α -аминофосфиновых кислот [75, 77] – может быть осуществлен с использованием 2-алкил- или 2-арил-2-оксо-1,4,2-оксазафосфоринанов. Так, в работе [64] показано, что обработка диастереомерно-чистых **41д** и **42а** муравьиной кислотой в метаноле в присутствии палладия на угле приводит к получению соответствующих энантиоцистных кислот **47** и **48** с хорошим выходом (схема 48).

Отдельно необходимо отметить факты проявления биологической активности самими оксазафосфоринанами. Так, в работах [37, 38] изучено влияние соединений **18а, б** (схема 16) на параметры роста пшеницы и показано, что эти вещества являются регуляторами ее роста, стимулирующими ускорение метаболизма и увеличение содержания в ней белковых веществ вплоть до 13% за счет увеличения концентрации как хлорофилла *a*, так и хлорофилла *b*.

Оксазафосфоринан **15** (схема 12) обладает двумя основными биологическими свойствами: с одной стороны он вызывает незначительное повреждение структуры хромосом нормальных клеток костного мозга, а с другой стороны значительно подавляет их пролиферацию, что делает это соединение перспективным кандидатом для изучения цитостатического действия по отношению к опухолевым клеткам костного мозга [32]. Антипролиферативное действие оксазафосфоринанов **19** (схема 17) изучено по отношению к культуре клеток альвеолярной аденокарциномы (A549), эпителиоидной карциноме шейки матки (Hela), эпидермоидной карциноме гортани (HEp2) и клеточной линии аденокарциномы толстой кишки (LoVo) [39]. Высокая противоопухолевая активность соединений **19а, б, у** выявлена на всех моделях опухолевых клеток. В частности, цитотоксичность соединения **19а** в отношении карциномы шейки матки в 4–5 раз выше, чем у доксорубина, являющимся препаратом сравнения.

Схема 48.

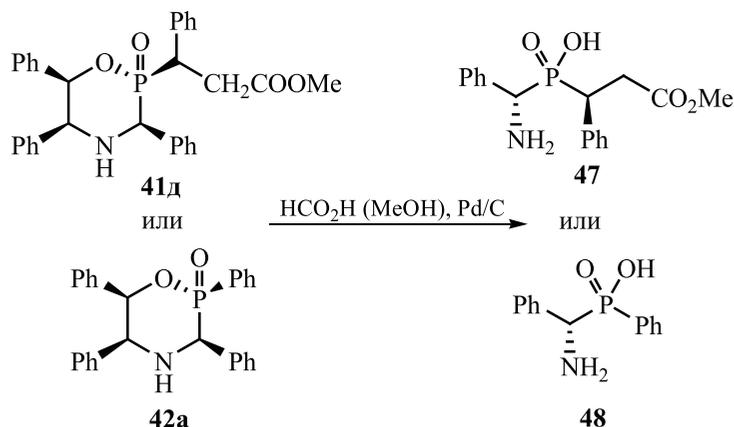
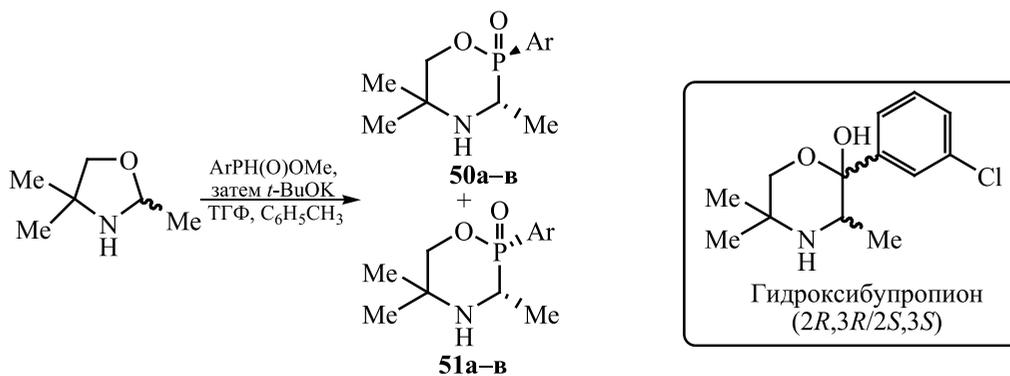
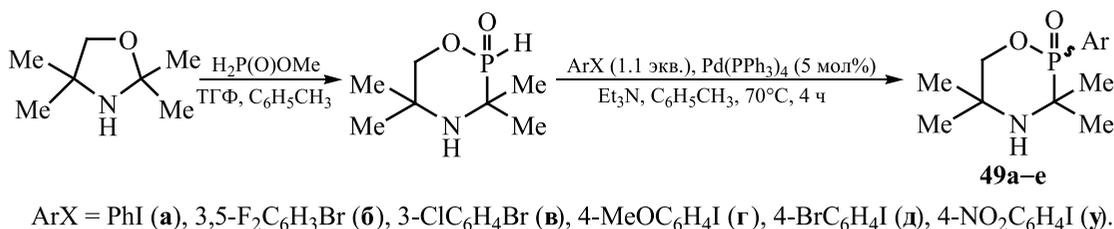


Схема 49.



Показано на примере одного из энантимеров

Ar = Ph (**a**), 3-ClC₆H₄ (**б**), 3,5-F₂C₆H₃ (**в**).

Другой тип биологической активности проявляют оксазафосфоринаны **10a–в** (схема 9). Так, соединения **10a** и **10б** обладают средней бактериостатической активностью по отношению к грамположительным (*Staphylococcus aureus* ATCC 25923, *Bacillus subtilis* ATCC 6635) и грамотрицательным (*Escherichia coli* ATCC 25922, *Salmonella typhimurium* ATCC 14028 – только **10б**) бактериям, а также средней фунгистатической активностью

по отношению к *Candida albicans* ATCC10231 и *Aspergillus fumigatus* в диапазоне концентраций 250–1000 мкг/мл. Оксазафосфоринан **10в** оказался эффективным в более низких концентрациях (62.5–250 мкг/мл) и проявил высокую антибактериальную активность по отношению ко всем культурам бактерий, а противогрибковая активность по отношению к *Candida albicans* была зафиксирована на уровне препарата сравнения – циклогексими-

да [26]. Также соединение **10в** показало высокую антиоксидантную активность [26], лишь немного уступающую *трет*-бутилгидрохинону – широко используемому в пищевой промышленности для предотвращения окисления ненасыщенных растительных масел и многих животных жиров.

Принимая во внимание структурную аналогию лактолов и фосфинолактонов, их схожие параметры проницаемости гематоэнцефалического барьера, а также близость лактольной и фосфинолактоновых функциональных групп по полярности и объему, авторы работ [78, 79] предположили, что для ряда рацемических 2-арил-2-оксо-1,4,2-оксазафосфоринанов **49а–е**, а также диастереомерно чистых **50а–в** и **51а–в** можно ожидать биологическую активность схожую с гидроксипропионом (схема 49), являющимся антидепрессантом и препаратом, используемым в лекарственной терапии против табакокурения.

Антидепрессивная активность перечисленных соединений была оценена проведением теста «вынужденного плавания». Оксазафосфоринаны **49в** и **50в** продемонстрировали при этом наибольшую эффективность *in vivo*, в частности, при применении соединения **49в** в дозе 10 мг/кг время неподвижности животного примерно в 2 раза меньше, чем это зафиксировано для гидроксипропиона в такой же дозе или сопоставимо с временем неподвижности при использовании гидроксипропиона в дозе 20 мг/кг. Необходимо отметить, что соединение **49в** оказалось перспективным средством для улучшения памяти, а также веществом, проявляющим нейропротекторные свойства против болезни Альцгеймера [80].

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в настоящем обзоре обобщены имеющиеся на текущий момент данные, касающиеся методов синтеза, изучения структуры и возможности практического применения хиральных 2-оксо-1,4,2-оксазафосфоринанов. Важно отметить, что в отличие от изомерных им 2-оксо-1,3,2-оксазафосфоринанов, являющихся пролекарственными средствами, гетероциклический каркас которых, легко претерпевающий биотрансформацию в человеческом организме (преимущественно в печени), выполняет транспортную функцию, 1,4,2-оксазафосфоринаны содержат эн-

доциклическую связь Р–С, зачастую устойчивую к метаболизму даже в условиях ферментативного расщепления. Принимая во внимание этот факт, можно предположить, что сочетание 1,4,2-оксазафосфоринанового цикла с различными фармакофорными группами, для введения которых в его структуру, как видно из обзора, в литературе уже существует достаточно мощный синтетический потенциал, может позволить значительно расширить область применения этих соединений в медицинской химии. Кроме того, присутствие в молекулах 1,4,2-оксазафосфоринанов как доноров, так и акцепторов водородных связей в сочетании с их структурной жесткостью и стабильностью, делает их перспективными объектами для решения таких задач как инженерия кристаллов, получение хиральных индукторов или асимметрический органокатализ. Однако из обзора видно, что данные соединения хоть и привлекали внимание исследователей в этих качествах, но лишь ограниченное число раз. Поэтому, при написании этой статьи мы хотели не только рассказать о методах синтеза и области применения 2-оксо-1,4,2-оксазафосфоринанов, но и постараться вызвать у читателей интерес к этому, по нашему мнению, все еще недостаточно изученному классу соединений.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Метлушка Кирилл Евгеньевич, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3438-5522>

Зиннатуллин Рузаль Габделхабинович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6516-9232>

Никитина Кристина Александровна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5890-1715>

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Sag J., Goedderz D., Kukla P., Greiner L., Schönberger F., Döring M.* // *Molecules*. 2019. Vol. 24. N 20. P. 3746. doi 10.3390/molecules24203746
2. *Zhang C., Jiang Y., Li S., Huang Z., Zhan X.-Q., Ma N., Tsai F.-C.* // *Heliyon*. 2022. Vol. 8. N 11. P. e11225. doi 10.1016/j.heliyon.2022.e11225

3. *Kampen D., Reisinger C.M., List B.* // *Top. Curr. Chem.* 2010. Vol. 291. P. 395. doi 10.1007/978-3-642-02815-1_1
4. *Xiao Y., Sun Z., Guo H., Kwon O.* // *Beilstein J. Org. Chem.* 2014. Vol. 10. P. 2089. doi 10.3762/bjoc.10.218
5. *Chen X.-S., Hou C.-J., Hu X.-P.* // *Synth. Commun.* 2016. Vol. 46. N 11. P. 917. doi 10.1080/00397911.2016.1171362
6. *Imamoto T.* // *TCIMAIL.* 2017. N 174. P. 2.
7. *Peng B., Ma J., Guo J., Gong Y., Wang R., Zhang Y., Zeng J., Chen W.-W., Ding K., Zhao B.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2022. Vol. 144. N 7. P. 2853. doi 10.1021/jacs.1c12723
8. *Shi D.-Q., Sheng Z.-L., Liu X.-P., Wu H.* // *Heteroatom Chem.* 2003. Vol. 14. N 3. P. 266. doi 10.1002/hc.10139
9. *Elliott T.S., Slowey A., Ye Y., Conway S.J.* // *MedChemComm.* 2012. Vol. 3. N 7. P. 735. doi 10.1039/C2MD20079A
10. *Smith B.R., Eastman C.M., Njardarson J.T.* // *J. Med. Chem.* 2014. Vol. 57. N 23. P. 9764. doi 10.1021/jm501105n
11. *Krasowska D., Chrzanowski J., Drabowicz J.* // *Adv. Heterocycl. Chem.* 2015. Vol. 117. P. 179. doi 10.1016/bs.aihch.2015.08.002
12. *Wang D., Wang H.* // *Acta Pharm. Sin. (B).* 2012. Vol. 2. N 2. P. 107. doi 10.1016/j.apsb.2012.02.004.
13. *Dixit P., Jeyaseelan C., Gupta D.* // *Biointerface Res. Appl. Chem.* 2023. Vol. 13. N 2. P. 161. doi 10.33263/BRIAC132.161
14. *Wieber M., Eichhorn B.* // *Monatsh. Chem.* 1968. Vol. 99. N 1. P. 261. doi 10.1007/BF00908928
15. *Пудовик М.А., Самитов Ю.Ю., Кибардина Л.К., Пудовик А.Н.* // *Докл. АН СССР.* 1973. Т. 211. № 5. С. 1128.
16. *Пудовик М.А., Кибардина Л.К., Пудовик А.Н.* // *ЖОХ.* 1975. Т. 45. № 2. С. 470.
17. *Самитов Ю.Ю., Пудовик М.А., Кибардина Л.К., Пудовик А.Н.* // *ЖОХ.* 1975. Т. 45. № 10. С. 2134.
18. *Сигалов М.В., Пестунович В.А., Никитин В.М., Атавин А.С., Кухарев Б.Ф.* // *Изв. АН СССР. Сер. хим.* 1978. № 7. С. 1544; *Sigalov M.V., Pestunovich V.A., Nikitin V.M., Atavin A.S., Kukharev B.F.* // *Russ. Chem. Bull.* 1978. Vol. 27. N 7. P. 1349. doi 10.1007/BF00946868
19. *Иванова Ж.М., Сувалова Е.А., Болдескул И.Е., Калягин Г.А., Струков О.Г., Гололобов Ю.Г.* // *ЖОХ.* 1976. Т. 46. № 8. С. 1693.
20. *Самитов Ю.Ю., Сувалова Е.А., Болдескул И.Е., Иванова Ж.М., Гололобов Ю.Г.* // *ЖОХ.* 1977. Т. 47. № 5. С. 1022.
21. *Dhawan B., Redmore D.* // *Phosphorus, Sulfur, Silicon, Relat. Elem.* 1990. Vol. 48. N 1–4. P. 41. doi 10.1080/10426509008045880
22. *Dhawan B., Redmore D., Boyd W.A.* // *J. Heterocycl. Chem.* 1993. Vol. 30. N 6. P. 1683. doi 10.1002/jhet.5570300638.
23. *Saint-Clair J.-F., Siméon F., Villemain D., Averbuch-Pouchot M.-T.* // *Acta Crystallogr. (C). Struct. Chem.* 1999. Vol. 55. N 4. P. 588. doi 10.1107/S0108270198016643
24. *Цирульникова Н.В., Болт Я.В., Белусь С.К.* // *Изв. АН. Сер. хим.* 2015. № 5. С. 1200; *Tsirul'nikova N.V., Bolt Ya.V., Belus S.K.* // *Russ. Chem. Bull.* 2015. Vol. 64. N 5. P. 1200. doi 10.1007/s11172-015-1001-8
25. *Болт Я.В., Белусь С.К., Цирульникова Н.В.* // *Изв. АН. Сер. хим.* 2016. № 1. С. 291; *Bolt Ya.V., Belus S.K., Tsirul'nikova N.V.* // *Russ. Chem. Bull.* 2016. Vol. 65. N 1. P. 291. doi 10.1007/s11172-016-1300-8
26. *Ali T.E., El-Edfawy S.M.* // *Res. Chem. Intermed.* 2016. Vol. 42. N 2. P. 1329. doi 10.1007/s11164-015-2088-0
27. *Бовин А.Н., Чехлов А.Н., Цветков Е.Н.* // *ЖОХ.* 1992. Т. 62. № 1. С. 51.
28. *Чехлов А.Н., Бовин А.Н., Цветков Е.Н.* // *Изв. АН СССР. Сер. хим.* 1989. № 10. С. 2355; *Chekhlov A.N., Bovin A.N., Tsvetkov E.N.* // *Russ. Chem. Bull.* 1989. Vol. 38. N 10. P. 2167. doi 10.1007/BF00962136
29. *Troev K.* // *Phosphorus, Sulfur, Silicon, Relat. Elem.* 1997. Vol. 127. N 1. P. 167. doi 10.1080/10426509708040506
30. *Troev K., Cremer S., Hägele G.* // *Heteroatom Chem.* 1999. Vol. 10. N 7. P. 627. doi 10.1002/(SICI)1098-1071(1999)10:7<627::AID-HC17>3.0.CO;2-C
31. *Troev K., Hägele G., Kreidler K., Olschner R., Verwey C., Roundhill D.M.* // *Phosphorus, Sulfur, Silicon, Relat. Elem.* 1999. Vol. 148. N 1. P. 161. doi 10.1080/10426509908037008
32. *Naydenova E., Troev K., Topashka-Ancheva M., Hägele G., Ivanov I., Kril A.* // *Amino Acids.* 2007. Vol. 33. N 4. P. 695. doi 10.1007/s00726-006-0459-y
33. *Troev K., Koseva N., Hägele G.* // *Heteroatom Chem.* 2008. Vol. 19. N 2. P. 119. doi 10.1002/hc.20404
34. *Mitova V.A., Cherkezova R.T., Troev K.* // *Bulg. Chem. Commun.* 2012. Vol. 45. N 1. P.114.
35. *Hubert C., Garrigues B., Munoz A.* // *Phosphorus, Sulfur, Silicon, Relat. Elem.* 1999. Vol. 152. N 1. P.229. doi 10.1080/10426509908031632
36. *Zhou J., Qiu Y., Feng K., Chen R.* // *Synthesis.* 1999. N 1. P. 40. doi 10.1055/s-1999-3676
37. *Fagadar-Cosma E., Iliu G., Fagadar-Cosma G., Vlascici D., Bizerea O., Istratuca G.* // *Phosphorus, Sulfur, Silicon, Relat. Elem.* 2004. Vol. 179. N 9. P. 1673. doi 10.1080/10426500490466256
38. *Fagadar-Cosma E., Laichici M., Fagadar-Cosma G., Vlascici D.* // *J. Serb. Chem. Soc.* 2006. Vol. 71. N 10. P. 1031. doi 10.2298/JSC0610031F

39. Wang B., Miao Z.W., Wang J., Chen R.Y., Zhang X.D. // *Amino Acids*. 2008. Vol. 35. N 2. P. 463. doi 10.1007/s00726-007-0570-8
40. Wang B., Miao Z., Huang Y., Chen R. // *Heteroatom Chem.* 2007. Vol. 18. N 1. P. 65. doi 10.1002/hc.20258
41. Liu R., Wu M., Li G. // *Heteroatom Chem.* 2014. Vol. 25. N 3. P. 140. doi 10.1002/hc.21146
42. Димухаметов М.Н., Миронов В.Ф., Миронова Е.В., Криволапов Д.Б., Добрынин А.Б., Литвинов И.А., Мусин Р.З. // *Изв. АН. Сер. хим.* 2013. № 8. С. 1882; *Dimukhametov M.N., Mironov V.F., Mironova E.V., Krivolarov D.B., Dobrynin A.B., Litvinov I.A., Musin R.Z.* // *Russ. Chem. Bull.* 2013. Vol. 62. N 8. P. 1882. doi 10.1007/s11172-013-0271-2
43. Dimukhametov M., Belova N., Mironov V., Mironova E., Krivolarov D., Onys'ko P., Rassukanaya Yu. // *Phosphorus, Sulfur, Silicon, Relat. Elem.* 2015. Vol. 190. N 5–6. P. 943. doi 10.1080/10426507.2014.993756
44. Dimukhametov M.N., Bajandina E.V., Davydova E.Yu., Dobrynin A.B., Gubaidullin A.T., Litvinov I.A., Alfonsov V.A. // *Mendeleev Commun.* 2001. Vol. 11. N 5. P. 196. doi 10.1070/MC2001v011n05ABEH001478
45. Багаутдинова Р.Х., Пудовик М.А., Пудовик Е.М., Бурилов А.Р. // *ЖОХ.* 2015. Т. 85. № 2. С. 338; *Bagautdinova R.Kh., Pudovik M.A., Pudovik E.M., Burirov A.R.* // *Russ. J. Gen. Chem.* 2015. Vol. 85. N 2. P. 507. doi 10.1134/S1070363215020279
46. Ali T.E. // *Heteroatom Chem.* 2013. Vol. 24. N 5. P. 426. doi 10.1002/hc.21110
47. Zhang W., Ding X., Li Z., Bi W., Chen X., Zhao Y. // *Phosphorus, Sulfur, Silicon, Relat. Elem.* 2020. Vol. 195. N 5. P. 359. doi 10.1080/10426507.2019.1700417
48. Димухаметов М.Н., Абдрахманова Л.М., Миронов В.Ф., Мусин Р.З. // *ЖОХ.* 2010. Т. 80. № 10. С. 1752; *Dimukhametov M.N., Abdrakhmanova L.M., Mironov V.F., Musin R.Z.* // *Russ. J. Gen. Chem.* 2010. Vol. 80. N 10. P. 2073. doi 10.1134/S107036321010035X
49. Димухаметов М.Н., Ивкова Г.А., Миронов В.Ф., Оньсько П.П., Рассуканая Ю.В., Мусин Р.З. // *ЖОрХ.* 2014. Т. 50. № 4. С. 616; *Dimukhametov M.N., Ivkova G.A., Mironov V.F., Onys'ko P.P., Rassukanaya Yu.V., Musin R.Z.* // *Russ. J. Org. Chem.* 2014. Vol. 50. N 4. P. 605. doi 10.1134/S1070428014040290
50. Димухаметов М.Н., Ивкова Г.А., Хаяров Х.Р., Мусин Р.З., Миронов В.Ф. // *ЖОХ.* 2018. Т. 88. № 9. С. 1570; *Dimukhametov M.N., Ivkova G.A., Khayarov Kh.R., Musin R.Z., Mironov V.F.* // *Russ. J. Gen. Chem.* 2018. Vol. 88. N 9. P. 1938. doi 10.1134/S1070363218090311
51. Dimukhametov M.N., Ivkova G.A., Litvinov I.A., Fayzullin R.R., Mironov V.F. // *Mendeleev Commun.* 2019. Vol. 29. N 2. P. 150. doi 10.1016/j.mencom.2019.03.010
52. Maury C., Gharbaoui T., Royer J., Husson H.-P. // *J. Org. Chem.* 1996. Vol. 61. N 11. P. 3687. doi 10.1021/jo960020c
53. Maury C., Wang Q., Gharbaoui T., Chiadmi M., Tomas A., Royer J., Husson H.-P. // *Tetrahedron.* 1997. Vol. 53. N 10. P. 3627. doi 10.1016/S0040-4020(97)00086-0
54. Fadel A., Tesson N. // *Tetrahedron Asym.* 2000. Vol. 11. N 9. P. 2023. doi 10.1016/S0957-4166(00)00134-8
55. Димухаметов М.Н., Баяндина Е.В., Давыдова Е.Ю., Альфонсов В.А. // *ЖОХ.* 2001. Т. 71. № 8. С. 1397; *Dimukhametov M.N., Bayandina E.V., Davydova E.Yu., Al'fonsov V.A.* // *Russ. J. Gen. Chem.* 2001. Vol. 71. N 8. P. 1319. doi 10.1023/A:1013206003000
56. Димухаметов М.Н., Баяндина Е.В., Давыдова Е.Ю., Зябликова Т.А., Добрынин А.Б., Литвинов И.А., Альфонсов В.А. // *Изв. АН. Сер. хим.* 2001. № 12. С. 2357; *Dimukhametov M.N., Bayandina E.V., Davydova E.Yu., Zyablikova T.A., Dobrynin A.B., Litvinov I.A., Al'fonsov V.A.* // *Russ. Chem. Bull.* 2001. Vol. 50. N 12. P. 2468. doi 10.1023/A:1015072621603
57. Dimukhametov M.N., Bajandina E.V., Davydova E.Yu., Litvinov I.A., Gubaidullin A.T., Dobrynin A.B., Zyablikova T.A., Alfonsov V.A. // *Heteroatom Chem.* 2003. Vol. 14. N 1. P. 56. doi 10.1002/hc.10054
58. Dimukhametov M.N., Davydova E.Yu., Bayandina E.V., Dobrynin A.B., Litvinov I.A., Alfonsov V.A. // *Mendeleev Commun.* 2001. Vol. 11. N 6. P. 222. doi 10.1070/MC2001v011n06ABEH001506
59. Alfonsov V.A., McKenna C.E., Bayandina E.V., Kashemirov B.A., Yarmieva L.N., Punegova L.N., Kataeva O.N. // *Heteroatom Chem.* 2008. Vol. 19. N 6. P. 575. doi 10.1002/hc.20480
60. Alfonsov V.A., McKenna C.E., Bayandina E.V., Kashemirov B., Yarmieva L.N., Kataeva O.N., Punegova L.N. // *Phosphorus, Sulfur, Silicon, Relat. Elem.* 2008. Vol. 183. N 11. P. 2647. doi 10.1080/10426500802344568
61. Linzaga I., Escalante J., Muñoz M., Juaristi E. // *Tetrahedron.* 2002. Vol. 58. N 44. P. 8973. doi 10.1016/S0040-4020(02)01152-3
62. Anderson K.M., Afarinkia K., Yu H.-W., Goeta A.E., Steed J.W. // *Cryst. Growth Des.* 2006. Vol. 6. N 9. P. 2109. doi 10.1021/cg0603265
63. Cristau H.-J., Monbrun J., Tillard M., Pirat J.-L. // *Tetrahedron Let.* 2003. Vol. 44. N 15. P. 3183. doi 10.1016/S0040-4039(03)00446-5
64. Cristau H.-J., Pirat J.-L., Virieux D., Monbrun J., Ciptadi C., Bekro Y.-A. // *J. Organomet. Chem.* 2005. Vol. 690. N 10. P. 2472. doi 10.1016/j.jorganchem.2004.11.035

65. Pirat J.-L., Monbrun J., Virieux D., Volle J.-N., Tillard M., Cristau H.-J. // *J. Org. Chem.* 2005. Vol. 70. N 18. P.7035. doi 10.1021/jo050201r
66. Monbrun J., Dayde B., Cristau H.-J., Volle J.-N., Virieux D., Pirat J.-L. // *Tetrahedron.* 2011. Vol. 67. N 2. P. 540. doi 10.1016/j.tet.2010.10.078
67. Pirat J.-L., Monbrun J., Virieux D., Cristau H.-J. // *Tetrahedron.* 2005. Vol. 61. N 29. P. 7029. doi 10.1016/j.tet.2005.05.007
68. Volle J.-N., Virieux D., Starck M., Monbrun J., Clarion L., Pirat J.-L. // *Tetrahedron Asymmetry.* 2006. Vol. 17. N 9. P. 1402. doi 10.1016/j.tetasy.2006.05.003
69. van der Lee A., Rolland M., Marat X., Virieux D., Volle J.-N., Pirat J.-L. // *Acta Crystallogr. B. Struct. Sci. Cryst. Eng. Mater.* 2008. Vol. 64. N 2. P. 196. doi 10.1107/S0108768107061770
70. Metlushka K.E., Sadkova D.N., Nikitina K.A., Yamaleeva Z.R., Ivshin K.A., Kataeva O.N., Alfonsov V.A. // *Mendeleev Commun.* 2018. Vol. 28. N 6. P. 579. doi 10.1016/j.mencom.2018.11.004
71. Зиннатуллин Р.Г., Никитина К.А., Бадеева Е.К., Метлушка К.Е. // *Изв. АН. Сер. хим.* 2021. № 7. С. 1383; Zinnatullin R.G., Nikitina K.A., Badeeva E.K., Metlushka K.E. // *Russ. Chem. Bull.* 2021. Vol. 70. N 7. P. 1383. doi 10.1007/s11172-021-3227-y
72. Зиннатуллин Р.Г., Бадеева Е.К., Никитина К.А., Ившин К.А., Катаева О.Н., Метлушка К.Е. // *ЖОХ.* 2022. Т. 92. № 12. С. 1906; Zinnatullin R.G., Badeeva E.K., Nikitina K.A., Ivshin K.A., Kataeva O.N., Metlushka K.E. // *Russ. J. Gen. Chem.* 2022. Vol. 92. N 12. P. 2631. doi 10.1134/S1070363222120118
73. Kafarski P., Lejczak B. // *Phosphorus, Sulfur, Silicon, Relat. Elem.* 1991. Vol. 63. N 1–2. P. 193. doi 10.1080/10426509108029443
74. Hiratake J., Oda J. // *Biosci. Biotech. Biochem.* 1997. Vol. 61. N 2. P. 211. doi 10.1271/bbb.61.211
75. Kukhar V.P., Hudson H.R. *Aminophosphonic and aminophosphinic acids: chemistry and biological activity.* Chichester: John Wiley & Sons Ltd., 2000, P. 634.
76. Orsini F., Sello G., Sisti M. // *Curr. Med. Chem.* 2010. Vol. 17. N 3. P. 264. doi 10.2174/092986710790149729
77. Mucha A., Kafarski P., Berlicki Ł. // *J. Med. Chem.* 2011. Vol. 54. N 17. P. 5955. doi 10.1021/jm200587f
78. Volle J.-N., Filippini D., Krawczyk B., Kaloyanov N., Van der Lee A., Maurice T., Pirat J.-L., Virieux D. // *Org. Biomol. Chem.* 2010. Vol. 8. N 6. P. 1438. doi 10.1039/B919345F
79. Volle J.-N., Kaloyanov N., Saada M.C., Virieux D., Pirat J.-L. // *Tetrahedron Lett.* 2007. Vol. 48. N 27. P. 4695. doi 10.1016/j.tetlet.2007.05.014
80. Maurice T., Volle J.-N., Strehaiano M., Crouzier L., Pereira C., Kaloyanov N., Virieux D., Pirat J.-L. // *Pharmacol. Res.* 2019. Vol. 144. P. 315. doi 10.1016/j.phrs.2019.04.026

Chiral 2-Oxo-1,4,2-oxazaphosphorinanes: Synthesis, Structure and Applications (A Review)

K. E. Metlushka^{a,*}, R. G. Zinnatullin^a, K. A. Nikitina^a, and E. K. Badeeva^a

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

*e-mail: metlushka@mail.ru

Received August 1, 2023; revised August 1, 2023; accepted August 2, 2023

The review summarizes the literature data on methods for the preparation of both racemic and enantiopure 2-oxo-1,4,2-oxazaphosphorinanes – phosphorus-containing heterocyclic compounds, which are *N*-substituted derivatives of α -aminophosphonic/phosphinic acids. Information about the potential of their use in the synthesis of biologically active substances is also provided.

Keywords: 1,4,2-oxazaphosphorinanes, phosphonylation, phosphorylation, α -aminophosphonic/phosphinic derivatives

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ТЕТРА-3(4)-МЕТИЛФЕНИЛДИАЗЕНИЛФЕНОКСИ- ФТАЛОЦИАНИНОВ МАГНИЯ, ЦИНКА И ЭРБИЯ

© 2023 г. А. Н. Бычкова¹, Т. В. Тихомирова^{1,*}, К. Ю. Казарян¹,
Е. А. Мыкина¹, А. С. Вашурин¹

¹ Ивановский государственный химико-технологический университет, пр. Шереметевский 7, Иваново, 153000 Россия
*e-mail: tararjkina@mail.ru

Поступило в редакцию 11 июля 2023 г.
После доработки 9 августа 2023 г.
Принято к печати 14 августа 2023 г.

Предложен синтез периферически и непериферически замещенных комплексов фталоцианинов Zn(II), Mg(II), Er(III) на основе 3(4)-(4-метилфенилдиазенилфенокси)фталонитрила. Показано влияние металла-комплексообразователя и местоположения заместителя на спектральные свойства полученных соединений. Для непериферически замещенных металлофталоцианинов изучены кислотно-основные свойства. Определен квантовый выход и время жизни флуоресценции для синтезированных металлокомплексов.

Ключевые слова: металлофталоцианин, азохромофор, люминесценция, электронные спектры поглощения, протонирование

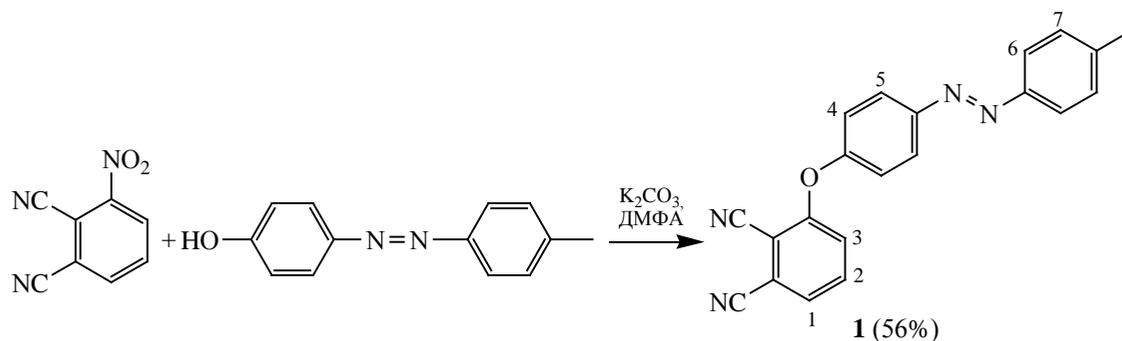
DOI: 10.31857/S0044460X23090081, **EDN:** WYEZZA

Нестандартные физико-химические свойства металлофталоцианинов (МРС), имеющих в своем составе азохромофорные фрагменты, позволяют использовать их в различных технологических приложениях, таких как сенсibilизированные красители в солнечных элементах [1], препараты для фотодинамической терапии [2–5], каталитические системы [6], а комплексы с *f*-металлами – как сенсоры хемирезисторного типа [7–9]. Химическая модификация фталоцианинового макроцикла путем введения азохромофора и вариации атомов центральных металлов позволяет проводить тонкую настройку физико-химических характеристик данных соединений. Использование в качестве металла-комплексообразователя *s*-, *d*- и *f*-элементов способствует улучшению фотофизических и фотохимических свойств, которые определяют потенциальное применение макроциклов [10–14].

В литературе имеются сведения о синтезе и свойствах в основном периферически замещенных комплексов, например, содержащих

азохромофоры с гидроксильными группами [3], чувствительных к изменению pH среды, с карбоксильными [15] или сульфогруппами [16], которые придают растворимость в воде. В единичных работах приведены сведения о синтезе периферически и непериферически замещенных комплексах. Так, в работе [17] показан синтез и проведены исследования фотохимических свойств октилоксифенилдиазенилфеноксифталоцианина цинка. Авторы предполагают у непериферически замещенного комплекса склонность к образованию J-агрегатов в хлороформе, что не характерно для периферически замещенного фталоцианина. Таким образом, изучение влияния местоположения (периферическое или непериферическое) азохромофора-заместителя на выход целевого продукта и физико-химические свойства металлокомплексов фталоцианинов является актуальной задачей, раскрывающей взаимосвязь между структурой соединения и его свойствами.

Схема 1.



В этой связи нами синтезированы металлокомплексы магния, цинка и эрбия с периферически и непериферически замещенными фталоцианинами, содержащими метилфенилдиазенилфеноксигруппы и проведено исследование их фотофизических свойств.

Известно, что одним из наиболее эффективных способов получения комплексов фталоцианинов является темплатная конденсация фталонитрилов с соответствующими солями металлов [18, 19], которую можно осуществлять либо при сплавлении реагирующих веществ без использования растворителя, либо кипячением в высококипящих растворителях. В связи с вышесказанным на первом этапе работы был синтезирован 3-(4-метилфенилдиазенилфенокси)фталонитрил **1** путем нуклеофильного замещения нитрогруппы в 3-нитрофталонитриле на 4-метилфенилдиазенилфенол в ДМФА (схема 1). 4-(4-Метилфенилдиазенилфенокси)фталонитрил **2** получен по ранее описанной методике [20].

Синтезированные фталонитрилы **1**, **2** представляют собой порошки желто-оранжевого цвета, хорошо растворимый в органических растворителях (ДМФА, этанол, хлороформ, ацетон). В ИК спектрах нитрилов **1**, **2** зарегистрирована полоса валентных колебаний нитрильной группы при 2232 см^{-1} , отмечена полоса поглощения в области $1575\text{--}1573\text{ см}^{-1}$, отвечающая валентным колебаниям связи $\text{N}=\text{N}$, и полоса при $1230\text{--}1229\text{ см}^{-1}$, соответствующая валентным колебаниям группы $\text{C}-\text{O}-\text{C}$. Валентные колебания CH_3 -группы отмечены при $2917, 2854\text{ см}^{-1}$, деформационные колебания регистрируются при 1470 см^{-1} .

На следующем этапе работы был осуществлен синтез металлокомплексов сплавлением соответствующего нитрила **1** или **2** с безводным ацетатом соли (магния или цинка) при температуре $190\text{--}195^\circ\text{C}$ (схема 2). После охлаждения реакционную массу промывали этиловым спиртом до прозрачного фильтрата, затем сушили и целевой продукт экстрагировали хлороформом. Очистку осуществляли колоночной хроматографией на силикагеле М60 толуолом.

Синтез металлокомплекса с эрбием проводили темплатной конденсацией 3-(4-метилфенилдиазенилфенокси)фталонитрила **1** с безводным ацетатом эрбия в кипящем изоамиловом спирте в присутствии 1,8-диазабицикло[5.4.0]ундец-7-ена (DBU) (схема 3). Контроль за образованием комплексов проводили методом электронной спектроскопии поглощения. Полученную реакционную массу выливали в смесь этанола с водой, образовавшийся осадок отфильтровывали и промывали смесью этанол–вода до бесцветного фильтрата. Дальнейшее разделение продуктов проводили методом колоночной хроматографии на силикагеле М60. Элюируя хлороформом, выделяли двухпалубный комплекс и лиганд, а при замене хлороформа на смесь хлороформа с этанолом в соотношении 9:1 – монокомплекс. Основным продуктом реакции был монолигандный комплекс, двухпалубный комплекс и фталоцианиновый лиганд были получены в следовых количествах. Проведение аналогичного синтеза с ацетатом гадолиния показало, что в данных условиях образуется только фталоцианиновый лиганд и даже увеличение времени выдержки не приводит к получению металлокомплексов. Из ли-

Схема 2.

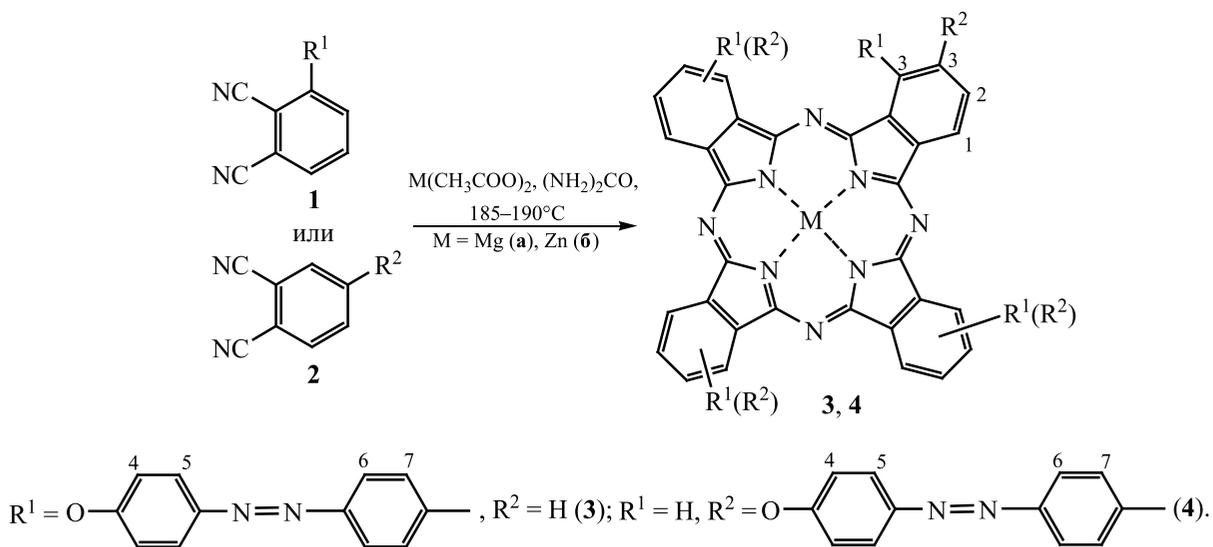


Схема 3.

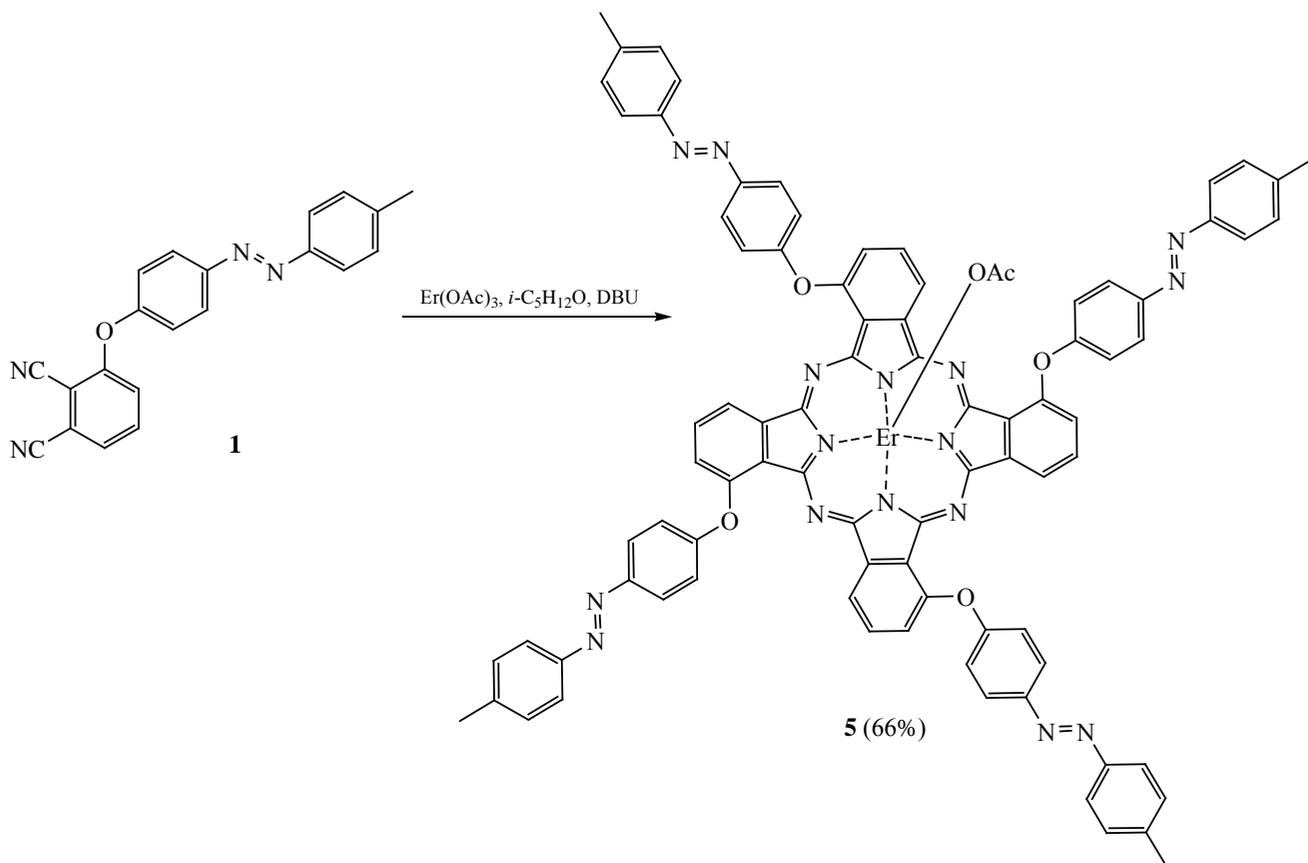


Таблица 1. Спектральные характеристики макроциклов **2–5** в различных растворителях

№	λ_{\max} , нм (lgε)			
	хлороформ	ТГФ	толуол	ДМФА
3а (Mg)	346 (4.79), 630, 697 (4.84)	348 (4.69), 624, 692 (4.81)	348 (4.85), 627, 696 (5.01)	350 (4.83), 625, 693 (4.98)
3б (Zn)	346 (4.87), 628, 696 (4.96)	348 (4.76), 623, 691 (5.05)	348 (4.91), 627, 696 (4.99)	349 (4.95), 624, 692 (5.06)
4а (Mg)	348 (4.76), 618, 684 (4.82)	349 (4.69), 612, 678 (4.74)	349 (4.81), 618, 684 (4.87)	351 (4.76), 615, 680 (4.81)
4б (Zn)	352 (4.71), 615, 682 (4.79)	352 (4.83), 611, 677 (4.91)	352 (4.83), 615, 682 (4.89)	356 (4.85), 613, 679 (4.97)
5 (Er)	343 (4.73), 627, 694 (4.78)	348 (4.78), 621, 688 (4.86)	346 (4.81), 627, 692 (4.84)	350 (4.76), 621, 688 (4.83)

температуры [21] и ранее проводимых нами работ [11, 22] известно, что с увеличением ионного радиуса редкоземельного металла увеличивается содержание двухпалубного комплекса в смеси продуктов, однако, в данном случае не происходило образование комплекса, что возможно связано со стерическими сложностями из-за нахождения заместителя в α -положении к макрокольцу. Важно отметить, что в предыдущей нашей работе [19] описан синтез металлокомплексов эрбия и гадолиния, используя 4-(4-метилфенилдиазенилфенокси)-фталонитрил, и получены смеси монолигандных и двухпалубных комплексов. Таким образом, получение металлокомплексов периферически замещенных комплексов происходит сложнее.

Полученные комплексы **3–5** растворимы в хлороформе, толуоле, ТГФ и ДМФА. Идентификацию состава и структуры синтезированных фталоцианинов осуществляли методами электронной, ИК и ЯМР ^1H спектроскопии, масс-спектрометрии и элементным анализом. В ИК спектрах комплексов **3–5** отмечено вырождение полосы поглощения при 2232 см^{-1} , отвечающий валентным колебаниям нитрильных групп, что свидетельствует об отсутствии в них примесей исходного фталонитрила. Кроме того, обнаружены полосы поглощения, характерные для фталоцианинов [23, 24], а также полосы азохромофора, отмеченные в исходных фталонитрилах, например, $2924\text{--}2915$, $2852\text{--}2849$ (CH_2), $1593\text{--}1575$ ($\text{N}=\text{N}$), $1242\text{--}1232\text{ см}^{-1}$ ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$).

Электронные спектры поглощения комплексов **3–5** в органических растворителях характеризуются интенсивным поглощением в длинноволновой области $677\text{--}697\text{ нм}$ ($\pi\text{--}\pi^*$ -электронные переходы во фталоцианиновом макрокольце) и в области $343\text{--}356\text{ нм}$ (электронные переходы в азохромофоре). Полосы поглощения синтезированных комплексов приведены в табл. 1. Анализируя электронные спектры поглощения, отмечено, что синтезированные металлокомплексы **3–5** во всех изученных растворителях находятся преимущественно в виде мономера, о чем свидетельствует наличие узкой Q-полосы. Показано влияние природы растворителя на положение полос поглощения в электронных спектрах. Так, для полученных монокомплексов **3–5** отмечается батохромное смещение основной Q-полосы поглощения в ряду растворителей ТГФ < ДМФА < толуол \approx хлороформ (табл. 1). Также следует отметить, что на положение Q-полосы оказывает влияние местоположения азохромофорного заместителя. При переходе от периферически замещенных фталоцианинов (**4**) к периферическим (**3**) происходит батохромное смещение основной Q-полосы поглощения (табл. 1). В зависимости от природы металла-комплексобразователя положение основной полосы поглощения металлокомплексов батохромно смещается в ряду Er–Zn–Mg (табл. 1).

Отмечено, что для периферически замещенных комплексов фталоцианинов **3а**, **3б** и **5** в хло-

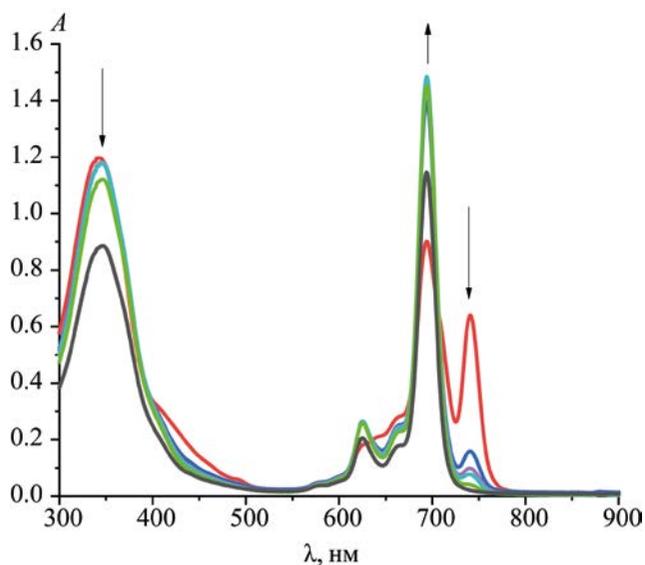


Рис. 1. Изменения электронных спектров поглощения тетра-3-[(4-метилфенилдиазенилфенокси)фталоцианина цинка **36** в толуоле при добавления K_2CO_3 .

роформе и толуоле появляется новая полоса поглощения bathochромно смещенная относительно Q-полосы, а интенсивность полосы поглощения азохромофора становится выше интенсивности основной полосы поглощения (рис. 1). В литературе природа bathochромно смещенной поло-

сы интерпретируется по-разному. Так в работах [23, 25] появление полосы при 740 нм для растворов непериферически замещенных фталоцианинов цинка в хлороформе связывают с появлением светочувствительных J-агрегатов. В работах [26–28] появление данной полосы поглощения связывают с протонированием. Известно, что фталоцианины демонстрируют высокую чувствительность к протонированию, которая усиливается под влиянием заместителей в α -положении.

Для определения природы данной полосы поглощения было проведено спектрофотометрическое титрование трифторуксусной кислотой растворов комплексов **3a**, **36** и **5** в толуоле, так как в нем исключаются процессы координации растворителя, протонирования макроциклов, увеличения основности среды. В приготовленные растворы комплексов в толуоле предварительно вносили избыток карбоната калия для нейтрализации возможно присутствующих протонов, оставшихся после экстракции хлороформом. Затем карбонат калия отфильтровывали. При анализе ЭСП отмечено, что полоса при 740 нм не регистрируется, а интенсивность полосы при 348 нм ниже относительно Q-полосы (рис. 1). Изменения соотношения интенсивностей полос поглощения при 699 и 348 нм, вероятно, связаны с перераспределением

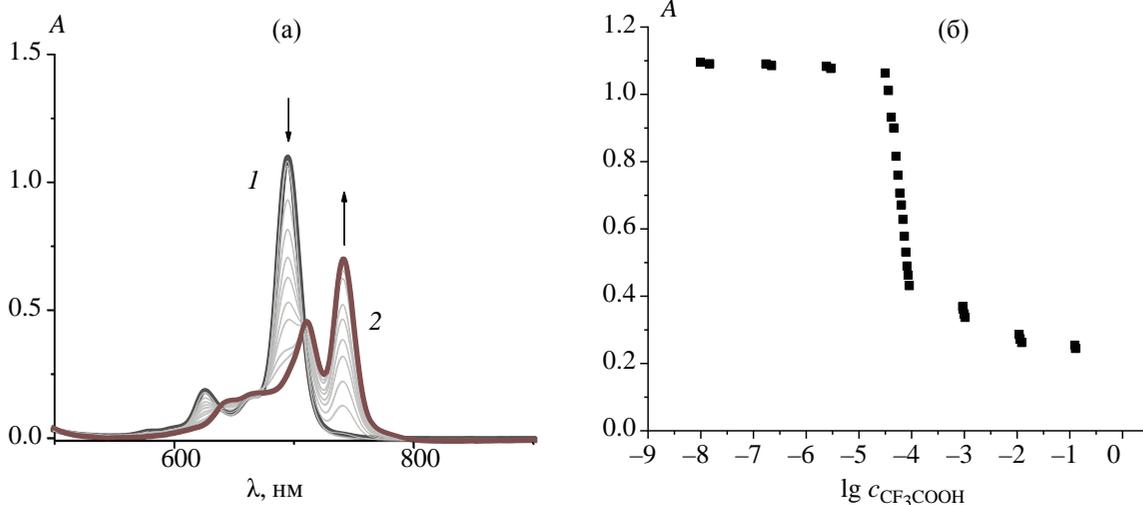


Рис. 2. Изменение электронных спектров поглощения (а) при титровании раствора комплекса **36** (c 1.1×10^{-5} М.) в толуоле трифторуксусной кислотой на первой стадии протонирования (1 – $[CF_3COOH] = 3.16 \times 10^{-5}$ М., 2 – $[CF_3COOH] = 9.05 \times 10^{-4}$ М.) и общий вид кривой титрования раствора комплекса **36** в толуоле трифторуксусной кислотой до $[CF_3COOH] = 3.2 \times 10^{-1}$ М. при 696 нм (б).

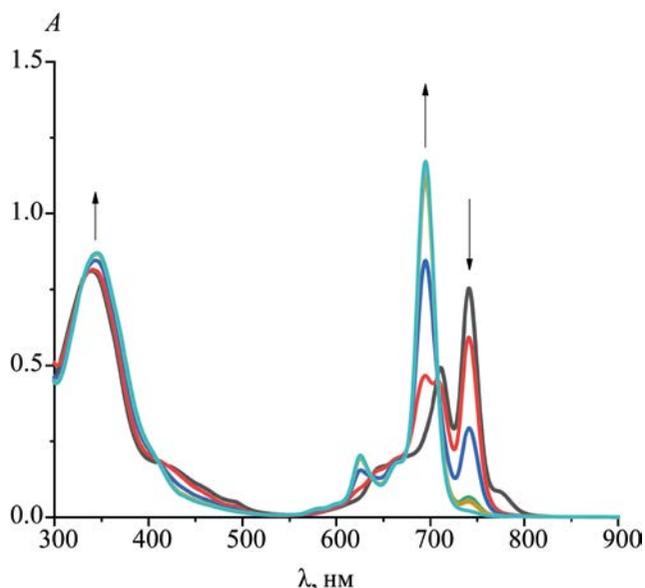


Рис. 3. Изменение ЭСП тетра-3-[(4-метилфенилдиазенилфенокси)фталоцианина цинка **3б** при добавлении пиридина.

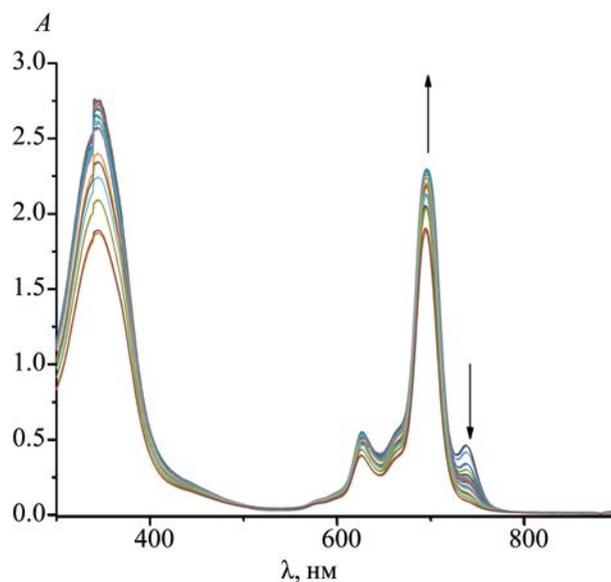


Рис. 4. Изменения ЭСП тетра-3-[(4-метилфенилдиазенилфенокси)фталоцианина эрбия ацетата **5** в хлороформе ($c_{pc} 3 \times 10^{-4}$ М.) при добавлении этилового спирта.

интенсивности Q-полосы и bathochromно смещенной полосы, т. е. интенсивность полосы поглощения азокромофора практически не меняется, а интенсивность Q-полосы снижается при увеличении интенсивности полосы при 740 нм. При увеличении концентрации трифторуксусной кислоты в растворах комплексов **3а**, **3б** и **5** в спектрах поглощения наблюдается уменьшение интенсивности полосы поглощения при 696 нм и появление новой полосы поглощения при 740 нм, bathochromно смещенной на 14 нм, интенсивность которой монотонно возрастает (рис. 2). Присутствие изосбестических точек в спектрах свидетельствует о наличии равновесия двух форм комплексов: нейтральной и протонированной. Причем в данном случае, исходя из анализа кривой титрования (рис. 2), формируется монопротонированная форма макроциклов. Поскольку при титровании в спектрах поглощения наблюдается изменения Q-полосы, которая чувствительна к изменению π -системы фталоцианиновой макромолекулы, то протонирование протекает путем присоединения протона к одному из *мезо*-атомов азота макрокольца. Большей основностью, исходя из рассчитанных значений pK_1 , обладает комплекс **3а** (pK_1 7.95) по сравнению с комплексом **3б** (pK_1 4.53).

ЖУРНАЛ ОБЩЕЙ ХИМИИ том 93 № 9 2023

Такая зависимость величины pK_1 коррелирует с возрастанием электроотрицательности металлов при переходе от магния к цинку, как было описано ранее [29]. В случае комплекса с эрбием **5** за счет выхода атома металла из плоскости макроцикла его влияние на основность *мезо*-атомов несколько снижено, поэтому сравнение с комплексами цинка и магния приводит некорректно.

Показано, что внесение основания – пиридина в раствор комплекса **3б**, полученного после титрования и соответствующего монопротонированной форме, приводит к уменьшению интенсивности полос при 740 и 348 нм, одновременно происходит возрастание полосы поглощения при 696 нм. При увеличении концентрации пиридина в растворе происходит полное исчезновение полосы поглощения, соответствующей протонированной форме (рис. 3), а интенсивность полосы поглощения при 348 нм меньше по сравнению с Q-полосой. Таким образом, титрование трифторуксусной кислотой не приводит к возможному кислотному гидролизу азогрупп, о чем свидетельствует идентичность ЭСП до титрования и после внесения основания в раствор.

В молекулах металлокомплексов **3–5** в заместителях присутствуют атомы азота азосвязи и

Таблица 2. Фотофизические параметры металлокомплексов **3–5** (ТГФ–CHCl₃)

№	λ_{em} , нм	Φ_F	τ_f , нс	Стоксов сдвиг, нм
3a (Mg)	700	0.20	4.8576±0.0043	8
	706	0.27	5.0860±0.0038	9
3b (Zn)	700	0.13	2.7088±0.003	9
	704	0.17	2.7805±0.0049	8
4a (Mg)	685	0.19	4.9137±0.0068	7
	694	0.25	5.2480±0.0096	10
4b (Zn)	685	0.13	2.9162±0.0032	8
	700	0.15	2.9703±0.0037	8
5 (Er)	700	0.005	4.3360±0.037	12
	706	0.007	4.613±0.0013	12
ZnPc [29]	672	0.23	–	

атомы кислорода, которые также могут присоединить протоны. В связи с этим был проведен дополнительный эксперимент. На примере комплекса **5** ограниченно-логарифмическим методом Бента–Френча [30, 31] определяли число присоединившихся протонов в растворе хлороформа. Метод основан на установлении логарифмической зависимости оптической плотности раствора от концентрации одного из компонентов. Так, при титровании этиловым спиртом раствора комплекса **5** в хлороформе при увеличении концентрации этилового спирта происходит уменьшение полосы поглощения в области 740 нм (рис. 4). По наклону прямой логарифмической зависимости величины оптической плотности от концентрации этилового спирта можем определить *n*-количество присоединившихся протонов, которое равняется 4. Так как мы наблюдаем в ЭСП в хлороформе только одну батохромо смещенную полосу поглощения при 740 нм, то можно предположить, что один протон присоединяется к *мезо*-атому азота в макрокольце, а остальные к гетероатомам (азот, кислород) в заместителях.

На следующем этапе работы были исследованы люминесцентные свойства полученных комплексов с цинком и магнием. Квантовый выход флуоресценции (Φ_F) для комплексов **3–5** измеряли в тетрагидрофуране и хлороформе относительным методом с использованием незамещенного ZnPc в качестве эталона [32]. Спектр флуоресценции является зеркальным отражением спектра поглощения, что согласуется с типичными спектрами

возбуждения металлокомплексов фталоцианинов. Результаты приведены в табл. 2.

Отмечено, что самые низкие значения квантового выхода люминесценции у комплекса эрбия **5**, наибольшие – у комплексов магния (табл. 2). При переходе от периферически замещенных комплексов (**4**) к непериферически замещенным (**3**) происходит незначительное увеличение квантового выхода люминесценции (табл. 2). Затухание флуоресценции для комплексов **3, 4** можно описать моноэкспоненциальной функцией. Это говорит о том, что затухание флуоресценции происходит без изменения конфигурации молекулы и без образования других продуктов реакции. Центральный ион металла заметно влияет на значения времени жизни флуоресценции для комплексов цинка, что связано с эффектом тяжелого атома Zn (табл. 2). Отмечено, что природа растворителя влияет на квантовый выход люминесценции. Так при переходе от полярного апротонного ТГФ к малополярному хлороформу наблюдается увеличение квантового выхода люминесценции (табл. 2).

Таким образом, методом темплатной конденсации синтезированы металлокомплексы тетра-3/4-(4-метилфенилдиазенилфеноксифталоцианинов с магнием и цинком, а также тетра-3-(4-метилфенилдиазенилфеноксифталоцианин эрбия ацетат. Изучены спектральные и люминесцентные свойства полученных комплексов. При переходе от периферически замещенных комплексов к непериферически замещенным фта-

лоцианинам отмечен bathochromный сдвиг Q-полосы поглощения, кроме того, природа растворителя и металла-комплексообразователя также влияет на положение основной полосы поглощения. Показано, что периферически замещенные комплексы склонны к процессам протонирования. Наибольшей основностью обладает комплекс магния. Показано, что при смене металла-комплексообразователя с цинка на магний, а также при переходе от полярного ТГФ к малополярному хлороформу увеличивается квантовый выход и время жизни люминесценции.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Электронные спектры поглощения регистрировали на спектрофотометрах Avantes и UNICO в кварцевых кюветках в спектральном диапазоне 300–900 нм при комнатной температуре. Спектры флуоресценции регистрировали на спектрофлуориметре Varian Cary Eclipse. Время жизни флуоресценции измеряли на спектрометре FluTime 300 Fluorescence Life-time Spectrometer. ИК спектры снимали на приборе Shimadzu IRAffinity-1S в области 400–4000 см⁻¹. Масс-спектры регистрировали на времяпролетном масс-спектрометре Shimadzu Biotech Axima Confidence (MALDI-TOF MS) на матрице ДНВ (2,5-дигидроксибензойная кислота) или без матрицы. Элементный анализ выполняли на элементном анализаторе CHNS-O FlashEA, 1112 series.

3-(4-Метилфенилдиазенилфенокси)фталонитрил (1). В 30 мл ДМФА вносили 1.73 г (0.01 моль) 3-нитрофталонитрила и 2.12 г (0.01 моль) 4-метилфенилдиазенилфенола, к полученному раствору прибавляли 4.84 г (0.035 моль) К₂СО₃. Полученную смесь перемешивали при 90°C в течение 24 ч, затем выливали в 300 мл смеси воды с хлоридом натрия. Образовавшийся осадок отфильтровывали и промывали водой до прозрачного фильтрата. Полученный нитрил сушили при температуре, не превышающей 50°C. Заключительную очистку проводили колоночной хроматографией сначала на силикагеле М60 этиловым спиртом, затем на оксиде алюминия ацетоном. Выход 1.89 г (56%). ИК спектр, ν , см⁻¹: 2917, 2854 (СН₃), 2232 (С≡N), 1573 (N=N), 1229 (C–O–C). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃) δ , м. д.: 8.06–8.00 м (2H, Н⁶), 7.86 д (2H, Н⁵, *J* 8.2 Гц), 7.67–7.61 м (1H, Н¹),

7.54 д. д (1H, Н², *J* 7.7, 1.0 Гц), 7.36 д (2H, Н⁷, *J* 8.1 Гц), 7.28–7.24 м (2H, Н⁴), 7.21 д. д (1H, Н³, *J* 8.6, 1.0 Гц), 2.48 с (3H, СН₃). Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 339 (100) [*M* + H]⁺. Найдено, %: С 74.32; Н 4.38; N 16.27. С₂₁Н₁₄Н₄О. Вычислено, %: С 74.54; Н 4.17; N 16.56.

4-(4-Метилфенилдиазенилфенокси)фталонитрил (2) получали по ранее описанной методике [20].

Синтез тетра-3/4-(4-метилфенилдиазенилфенокси)фталоницинов магния (3) и цинка (4). Смесь 1 ммоль замещенного фталонитрила **1** или **2**, 0.38 ммоль ацетата цинка или магния и 0.18 г (3 ммоль) мочевины сплавляли в термостойкой пробирке, помещенной в электрическую печь, при температуре 190–195°C до затвердения реакционной массы. Полученную реакционную массу охлаждали до комнатной температуры, промывали этанолом до прозрачного фильтрата. Целевой продукт экстрагировали хлороформом, растворитель отгоняли. Заключительную очистку проводили колоночной хроматографией толуолом на силикагеле М 60.

Тетра-3-[(4-метилфенилизофенокси)фталоницин магния (3а). Выход 0.15 г (44%). ИК спектр, ν , см⁻¹: 2915, 2849 (СН₃), 1575 (N=N), 1234 (C–O–C). Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 1379 (100) [*M* + 2H]⁺. Найдено, %: С 73.16; Н 4.33; N 16.19. С₈₄Н₅₆МgN₁₆О₄. Вычислено, %: С 73.23; Н 4.10; N 16.27.

Тетра-3-[(4-метилфенилизофенокси)фталоницин цинка (3б). Выход 0.20 г (57%). ИК спектр, ν , см⁻¹: 2921, 2852 (СН₃), 1581 (N=N), 1232 (C–O–C). Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-*d*₆) δ , м. д.: 7.99 д (8H, Н⁶, *J* 8.7 Гц), 7.94 д (8H, Н⁵, *J* 8.7 Гц), 7.82 т. д (8H, Н⁷, *J* 19.7, 8.1 Гц), 7.71–7.60 м (4H, Н²), 7.41 т. д (8H, Н⁴, *J* 8.5, 3.7 Гц), 7.27 д (4H, Н³, *J* 8.8 Гц), 2.51 с (12H, СН₃). Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 1419 (100) [*M* + H]⁺. Найдено, %: С 70.98; Н 4.13; N 15.61. С₈₄Н₅₆Н₁₆О₄Zn. Вычислено, %: С 71.11; Н 3.98; N 15.80.

Тетра-4-[(4-метилфенилизофенокси)фталоницин магния (4а). Выход 0.21 г (62%). ИК спектр, ν , см⁻¹: 2918, 2849 (СН₃), 1593 (N=N), 1233 (C–O–C). Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 1378 (86) [*M* + H]⁺. Найдено, %: С 72.67; Н 4.84; N 15.78. С₈₄Н₅₆МgN₁₆О₄. Вычислено, %: С 73.23; Н 4.10; N 16.27.

Тетра-4-[(4-метилфенилизофенокси)фталоцианин цинка (4б). Выход 0.26 г (74%). ИК спектр, ν , см^{-1} : 2924, 2850 (C-H), 1585 (N=N), 1232 (C-O-C). Спектр ЯМР ^1H ($\text{DMCO-}d_6$), δ , м. д.: 7.99 д (8H, H^6 , J 8.8 Гц), 7.89 д (4H, H^1 , J 8.2 Гц), 7.82 д (8H, H^5 , J 8.2 Гц), 7.49 д. д (4H, H^3 , J 8.1, 2.3 Гц), 7.42 д (8H, H^7 , J 9.1 Гц), 7.37–7.33 м (8H, H^4), 7.19–7.11 м (4H, H^2), 2.51 с (12H, CH_3). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 1419 (100) [$M + \text{H}$] $^+$. Найдено, %: C 71.02; H 4.12; N 15.67. $\text{C}_{84}\text{H}_{56}\text{N}_{16}\text{O}_4\text{Zn}$. Вычислено, %: C 71.11; H 3.98; N 15.80.

Тетра-3-[(4-метилфенилдиазенилфенокси)фталоцианин эрбия ацетат (5). Смесь 0.1 г (0.3 ммоль) замещенного фталонитрила **1** и 0.1 ммоль безводного ацетата эрбия и 5 мл изоамилового спирта в присутствии 200 мкл DBU кипятили в течение 4 ч. Полученную реакционную массу охлаждали до комнатной температуры и выливали в смесь этилового спирта с водой в соотношении 4:1. Образовавшийся осадок отфильтровывали на фильтре Шотта, промывали смесью этанол–вода до прозрачного фильтрата и сушили. Заключительную очистку проводили методом колоночной хроматографии на силикагеле М 60. Элюируя сначала хлороформом, выделяли смесь лиганда и двухпалубного комплекса, затем в качестве элюента использовали смесь хлороформа с этанолом в соотношении 9:1, выделяя монокомплекс **5**. Выход 0.26 г (66%). ИК спектр, ν , см^{-1} : 2920, 2850 (C-H), 1581 (N=N), 1242 (C-O-C). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 1778 (50) [$M + \text{DBU} + 2\text{Na}$] $^+$. Найдено, %: C 65.17; H 3.94; N 14.98. $\text{C}_{86}\text{H}_{59}\text{ErN}_{16}\text{O}_6$. Вычислено, %: C 65.39; H 3.76; N 14.19.

Константу устойчивости pK_1 определяли на убывающей длине волны, согласно работе [29], с использованием зависимости (1).

$$pK_1 = \frac{\lg(A_{\text{max}} - A_t)}{A_t - A_{\text{min}}} - \lg c(\text{CF}_3\text{COOH}), \quad (1)$$

где A_t – текущее значение оптической плотности после прибавления титранта, A_{max} – максимальное значение оптической плотности, A_{min} – минимальное значение оптической плотности.

Квантовые выходы флуоресценции (Φ_F) определяли сравнительным методом [уравнение (2)].

$$\Phi_x = \Phi_{\text{std}} \frac{F_x A_{\text{std}} n_x^2}{F_{\text{std}} A_x n_{\text{std}}^2}, \quad (2)$$

где F и F_{std} — площади под кривыми флуоресценции производных металлофталоциана и эталона соответственно, A и A_{std} — коэффициенты поглощения образца и эталона на длине волны возбуждения, n и n_{std} — показатели преломления растворителей, использованных для образца и стандарта соответственно. В качестве стандарта использовали ZnPc в ТГФ (Φ_{std} 0.23 [32]). Для определения квантового выхода флуоресценции было проведено не менее трех независимых экспериментов. Образец и стандарт возбуждались на длине возбуждения 610 нм.

Время жизни определяли методом счета одиночных фотонов с временной корреляцией (TCSPC). Время жизни флуоресценции рассчитывали с помощью пакета программ Easy-Tau. В качестве эталона был использован людекс в воде.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Бычкова Анна Николаевна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6350-2679>

Тихомирова Татьяна Вячеславовна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7920-3921>

Казарян Кристина Юрьевна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7075-4957>

Вашурин Артур Сергеевич, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2239-8753>

ФИНАНСОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 22-23-00831) с использованием научного оборудования Центра коллективного пользования Ивановского государственного химико-технологического университета (№ 075-15-2021-671).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Han M., Zhang X., Zhang X., Liao C., Zhu B., Li Q. // *Polyhedron*. 2015. Vol. 85. P. 864. doi 10.1016/j.poly.2014.10.026
- Selivanova G.A., Amosov E.V., Vasilyev V.G., Lukyanets E.A., Tretyakov E.V., Shteingarts V.D. // *Macrocyclics*. 2016. Vol. 9. N 1. P. 80. doi 10.6060/mhc151192s
- Kantar C., Akal H., Kaya B., Islamoğlu F., Türk M., Şaşmaz S. // *J. Organomet. Chem.* 2015. Vol. 783. P. 28. doi 10.1016/j.jorganchem.2014.12.042
- Şahin S., Pişkin M., Altun S., Durmuş M., Odabaş Z. // *J. Lumin.* 2016. Vol. 180. P. 219. doi 10.1016/j.jlumin.2016.08.039
- Alsantali R.I., Raja Q.A., Alzahrani A.Y., Sadiq A., Naeem N., Mughal E.U., Ahmed S.A. // *Dyes and Pigments*. 2022. Vol. 199. P. 110050. doi 10.1016/j.dyepig.2021.110050
- Verma C., Ebenso E.E., Quraishi M.A., Rhee K.Y. // *J. Mol. Liq.* 2021. Vol. 334. P. 116441. doi 10.1016/j.molliq.2021.116441
- Şahin S., Altun S., Altındal A., Odabaş Z. // *Sens. Actuators (B)*. 2015. Vol. 206. P. 601. doi 10.1016/j.snb.2014.09.110
- Aralekallu S., Mohammed I., Manjunatha N., Palanna M., Sannegowda L. K. // *Sens. Actuators (B)*. 2019. Vol. 282. P. 417. doi 10.1016/j.snb.2018.11.093
- Kumar A., Meunier-Prest R., Herbst F., Heintz O., Lesniewska E., Bouvet M. // *Chem. Eng. J.* 2022. Vol. 436. P. 135207. doi 10.1016/j.cej.2022.135207
- Smola S.S., Snurnikova O. V., Fadeyev E.N., Sinelshchikova A.A., Gorbunova Y.G., Lapkina L.A., Tsvadze A.Y., Rusakova N.V. // *Macrocyclics*. 2012. Vol. 5. N 4–5. P. 343. doi 10.6060/mhc2012.121193r
- Tikhomirova T.V., Filippova A.A., Govorova D.K., Shaposhnikov G.P., Vashurin A.S. // *Macrocyclics*. 2018. Vol. 11. N 1. P. 35. doi 10.6060/mhc180170t
- Dubinina T.V., Paramonova K.V., Trashin S.A., Borisova N.E., Tomilova L.G., Zefirov N.S. // *Dalt. Trans.* 2014. Vol. 43. P. 2799. doi 10.1039/c3dt52726c
- Casilli S., De Luca M., Apetrei C., Parra V., Arrieta A.A., Valli L., Jiang J., Rodríguez-Méndez M.L., De Saja J.A. // *Appl. Surf. Sci.* 2005. Vol. 246. P. 304. doi 10.1016/j.apsusc.2004.11.002
- Botnar A., Tikhomirova T., Nalimova K., Erzunov D., Razumov M., Vashurin A. // *J. Mol. Struct.* 2020. Vol. 1205. P. 127626. doi 10.1016/j.molstruc.2019.127626
- Salih Ağırtaş M., Çelebi M., Gümüş S., Özdemir S., Okumuş V. // *Dyes and Pigments*. 2013. Vol. 99. P. 423. doi 10.1016/j.dyepig.2013.05.019
- Kantar C., Ataci E., Sasmaz S. // *Turk. J. Chem.* 2014. Vol. 38. P. 1185. doi 10.3906/kim-1404-35
- Niu L., Zhong C., Chen Z., Zhang Z., Li Z., Zhang F., Tang Y. // *Chinese Sci. Bull.* 2009. Vol. 54. P. 1169. doi 10.1007/s11434-009-0099-1
- Liu L., Zhang X.F. // *J. Mol. Struct.* 2022. Vol. 1247. P. 131422. doi 10.1016/j.molstruc.2021.131422
- Bychkova A.N., Tikhomirova T.V., Domareva N.P., Botnar A.A., Vashurin A.S. // *Russ. J. Gen. Chem.* 2022. Vol. 92. N. 10. P. 2016. doi 10.1134/S1070363222100152
- Тихомирова Т.В., Бадаукайте Р.А., Кулинич В.П., Шапошников Г.П. // *ЖОХ*. 2013. Т. 83. Вып. 1. С. 124; Tikhomirova T.V., Badaukaite R.A., Kulinich V.P., Shaposhnikov G.P. // *Russ. J. Gen. Chem.* 2013. Vol. 83. N 1. P. 116. doi 10.1134/S1070363213010209
- Pushkarev V.E., Tomilova L.G., Nemykin V.N. // *Coord. Chem. Rev.* 2016. Vol. 319. P. 110. doi 10.1016/j.ccr.2016.04.005
- Botnar A.A., Bychkova A.N., Domareva N.P., Tikhomirova T.V., Vashurin A.S. // *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.* 2022. P. 1. doi 10.1007/s10847-021-01120-3
- Li Z., Xu S., Chen Z., Zhang F. // *Optik*. 2014. Vol. 125. N 15. P. 3833. doi 10.1016/j.ijleo.2014.01.176
- Kandaz M., Bilgiçli A. T., Altındal A. // *Synth. Met.* 2010. Vol. 160. P. 52. doi 10.1016/j.synthmet.2009.09.039
- Chen Z., Zhong C., Zhang Z., Li Z., Niu L., Bin Y., Zhang F. // *J. Phys. Chem. (B)*. 2008. Vol. 112. N 25. P. 7387. doi 10.1021/jp710461p
- Tokunaga E., Mori S., Sumii Y., Shibata N. // *ACS Omega*. 2018. Vol. 3. P. 10912. doi 10.1021/acsomega.8b01475
- Safonova E.A., Martynov A.G., Nefedov S.E., Kirakosyan G.A., Gorbunova Y.G., Tsvadze A.Y. // *Inorg. Chem.* 2016. Vol. 55. P. 2450. doi 10.1021/acs.inorgchem.5b02831
- Ботнар А.А., Домарева Н.П., Казарян К.Ю., Тихомирова Т.В., Абрамова М.Б., Ващури А.С. // *Изв. АН. Сер. хим.* 2022. Т. 71. С. 953; Botnar A.A., Domareva N.P., Kazaryan K.Y., Tikhomirova T.V., Abramova M.B., Vashurin A.S. // *Russ. Chem. Bull.* 2022. Vol. 71. P. 953. doi 10.1007/s11172-022-3496-0
- Тараймович Е.С., Стужин П.А., Коифман О.И. // *ЖОХ*. 2013. Т. 83. С. 337; Taraimovich E.S., Stuzhin P.A., Koifman O.I. // *Russ. J. Gen. Chem.* 2013. Vol. 83. P. 392. doi 10.1134/S1070363213020266
- Зайцева С.В., Зданович С.А., Семейкин А.С., Коифман О.И. // *ЖОХ*. 2008. Т. 78. Вып. 3. С. 508; Zaitseva S.V., Zdanovich S.A., Semeikin A.S., Koifman O.I. // *Russ. J. Gen. Chem.* 2008. Vol. 78. P. 493. doi 10.1134/S1070363208030
- Булатов М.И., Калинин И.П. *Практическое руководство по фотоколлометрическим и спектрофотометрическим методам анализа*. Л.: Химия. 1968. 183 с. 250.
- Ogunsipe A., Maree D., Nyokong T. // *J. Mol. Struct.* 2003. Vol. 650. P. 131. doi 10.1016/S0022-2860(03)00155-8

Synthesis and Some Properties of Magnesium, Zinc, and Erbium Tetra-3(4)-methylphenyldiazenylphthalocyanines

A. N. Bychkova^a, T. V. Tikhomirova^{a,*}, K. Yu. Kazaryan^a, E. A. Mykina^a, and A. S. Vashurin^a

^a *Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Ivanovo, 153000 Russia*

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

Received July 11, 2023; revised August 9, 2023; accepted August 14, 2023

The peripherally and non-peripherally substituted Zn(II), Mg(II), and Er(III) phthalocyanine complexes were obtained from 3(4)-(4-methylphenyldiazenylphenoxy)phthalonitrile. The effect of the complexing metal and the location of the substituent on the spectral properties of the obtained compounds was shown. The acid-base properties of non-peripherally substituted metal phthalocyanines were studied. The quantum yield and fluorescence lifetime for the synthesized metal complexes were determined.

Keywords: phthalocyanine, azochromophore, luminescence, electronic absorption spectra, protonation

ИОДИД И НИТРАТ ТРИС(2,6-ДИМЕТОКСИФЕНИЛ)-ЭТИЛСТИБОНИЯ: СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА

© 2023 г. И. В. Егорова^{1,*}, В. В. Жидков¹, И. Н. Зубакина¹, Н. А. Родионова¹,
Н. В. Куратьева², Н. В. Первухина²

¹ Благовещенский государственный педагогический университет, ул. Ленина 104, Благовещенск, 675000 Россия

² Институт неорганической химии имени А. В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук,
Новосибирск, 630090 Россия

*e-mail: bgpu.chim.egorova@mail.ru

Поступило в редакцию 5 июля 2023 г.

После доработки 14 августа 2023 г.

Принято к печати 14 августа 2023 г.

Алкилированием трис(2,6-диметоксифенил)стибина Ar_3Sb , где $\text{Ar} = 2,6\text{-(MeO)}_2\text{C}_6\text{H}_3$, иодэтаном в хлороформе получен $[\text{Ar}_3\text{EtSb}]\text{I}$, реагирующий далее с нитратом свинца(II) с образованием $[\text{Ar}_3\text{EtSb}]\text{NO}_3 \cdot 0.75\text{H}_2\text{O}$. Сравнительная характеристика комплексов выполнена методами РСА, ИК спектроскопии и синхронного термического анализа. Атомы сурьмы в стибониевых катионах имеют искаженную тетраэдрическую координацию, угол CSbC $106.80(12)\text{--}115.22(12)^\circ$ и $105.33(14)\text{--}115.33(14)^\circ$. В кипящем водном растворе $[\text{Ar}_3\text{EtSb}]\text{I}$ $[\text{Ar}_3\text{EtSb}]\text{NO}_3 \cdot 0.75\text{H}_2\text{O}$ разлагаются до трис(2,6-диметоксифенил)-стибина.

Ключевые слова: органические соединения сурьмы, триарилстибин, этилиодид, нитрат свинца(II), термогравиметрия

DOI: 10.31857/S0044460X23090093, **EDN:** WYHFPPN

Органические соединения сурьмы обладают инсектицидной, антибактериальной, антипротозойной, противовирусной, фунгицидной, противораковой активностью [1–10]. Используются в аналитической практике, обладают большим синтетическим потенциалом в реакциях арилирования спиртов, фенолов, аминов, хиноксалинонов, бензофуранов, тиофенов, амидирования первичных аминов [11–19]. Палладий-катализируемая кросс-конденсация дихлорида или диацетата триарилсурьмы с органостаннанами или арилборными кислотами и монооксидом углерода позволяет получать разнообразные диарилкетоны в мягких условиях [20, 21]. Дибромид трифенилсурьмы – катализатор в синтезе α -дикетонов [22]. Стереоселективное присоединение бромидов тетраалкилстибония общей формулы $[(\text{Alk})_3\text{SbCH}_2\text{E}]\text{Br}$ [$\text{Alk} = \text{Et}, n\text{-Bu}$; $\text{E} = \text{Ph}, \text{CH}=\text{CH}_2, \text{CH}=\text{CHCO}_2\text{Et}, \text{CO}_2\text{Me}, \text{CN}, \text{CH}=\text{CHR}^1$; $\text{R}^1 = \text{Me}, \text{C}_3\text{H}_7, \text{CH}(\text{CH}_3)_2$] к альдегидам

R^2CHO ($\text{R}^2 = \text{Ph}, 4\text{-ClC}_6\text{H}_4, 4\text{-MeC}_6\text{H}_4, \text{PhCH}=\text{CH}$, пиридин-2-ил, $4\text{-BrC}_6\text{H}_4$) с последующим гидролизом образующихся продуктов, используется в синтезе вторичных спиртов [23–25]. Метакрилат и кротонат тетрафенилсурьмы были использованы для получения сурьмасодержащего полистирола [26]. Иодид и бромид тетрафенилсурьмы выступают катализаторами в реакции конденсации оксиранов с изоцианатами, карбодиимидами, протекающей с образованием 3,4-, 3,5-дизамещенных оксазолидин-2-онов и 3,4-дизамещенных оксазолидин-2-иминов [27]. Иодид тетрафенилстибония – катализатор циклоприсоединения диоксида углерода к оксетану для селективного получения триметиленкарбоната [28].

Соли тетраарил- и тетраалкилстибония с хорошим выходом образуются при взаимодействии пентаорганилсурьмы с соответствующими кислотами

[13]. Менее изучены методы синтеза и свойства солей тетраорганилстибония, содержащих при атоме сурьмы различные органические заместители $[\text{Ar}_{4-n}\text{Alk}_n\text{Sb}]\text{X}$. Основной способ получения соединений $[\text{Ar}_{4-n}\text{Alk}_n\text{Sb}]\text{X}$ ($n = 2, 3$) – алкилирование Ar_2AlkSb или ArAlk_2Sb алкилгалогенидом. Однако долгое время данным способом не удавалось синтезировать $[\text{Ar}_3\text{AlkSb}]\text{Hlg}$. Поэтому для получения стибиониевых соединений $[\text{Ar}_3\text{MeSb}]\text{X}$, $\text{Ar} = \text{Ph}, \text{Tol}, \text{Mes}, (3,4\text{-Me})_2\text{C}_6\text{H}_3, (2,4\text{-Me})_2\text{C}_6\text{H}_3$, $\text{X} = \text{BF}_4$, в качестве алкилирующего агента использовали борфториды триметилксония [29–31]. Синтез стибиониевых соединений общей формулы $[\text{Ar}_3\text{AlkSb}]\text{Hlg}$ [$\text{Ar} = 2,6\text{-(MeO)}_2\text{C}_6\text{H}_3$; $\text{Alk} = \text{Me}, \text{Et}, n\text{-Bu}, \text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$; $\text{Hlg} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$] описан в работе [32].

Ранее алкилированием трис(2,6-диметоксифенил)стибина этиловым эфиром иодуксусной кислоты и 1,4-диидобутаном нами получены $[\text{Ar}_3\text{RSb}]^{n+}\text{I}_n^-$ [$\text{Ar} = 2,6\text{-(MeO)}_2\text{C}_6\text{H}_3$; $n = 1, \text{R} = \text{Me}, (\text{CH}_2)_4\text{I}, \text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OEt}$; $n = 2, \text{R} = (\text{CH}_2)_4\text{SbAr}_3$] и $[\text{Ar}_3\text{SbCH}_2\text{C}(\text{O})\text{OEt}]_2[\text{Hg}_2\text{I}_6]$, $[\text{Ar}_3\text{MeSb}]_2[\text{HgI}_4] \cdot \text{DMSO}$ [33]. Границы применимости алкилгалогенидов для алкилирования триарилстибина нами успешно расширены на примере трис(*N,N*-диметиламинофенил)стибина [34]. Строение $[(4\text{-N,N-Me}_2\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{MeSb}]\text{I}$ и $[(4\text{-N,N-Me}_2\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{MeSb}]_2[\text{Hg}_2\text{I}_6] \cdot 2\text{DMSO}$ установлено методами РСА и спектроскопии ЯМР.

Подавляющее большинство соединений сурьмы общей формулы Ar_4SbX , строение которых установлено методом РСА, является производными тетрафенилстибония. Соединения, содержащие при атоме сурьмы три арильных и алкильный заместители, исследованы крайне недостаточно: в Кембриджском центре кристаллографических данных они представлены менее, чем 5% от общего числа Ar_4SbX . Сравнение между собой соединений тетраорганилстибония позволит определить влияние природы Ar -, Alk -заместителей, аниона X^- и растворителя на пространственное строение Ar_3AlkSbX и их свойства. Основой для выявления закономерностей изменения прочности связей $\text{Sb}-\text{C}$ в соединениях Ar_3AlkSbX является надежное установление их строения. В связи с этим представляет интерес получение и исследование строения иодида и нитрата тетраорганилстибония, в которых структурообразующий фрагмент

$[\text{Ar}_3\text{AlkSb}]$ содержит 2,6-заместители $(\text{MeO})_2\text{C}_6\text{H}_3$ и Et . Присутствие в заместителях ароматического лиганда *n*-доноров (атомов кислорода) способно приводить к гипервалентному взаимодействию, и, как следствие, увеличению координационного числа центрального атома, а также оказывать влияние на пространственную упаковку молекул в кристалле.

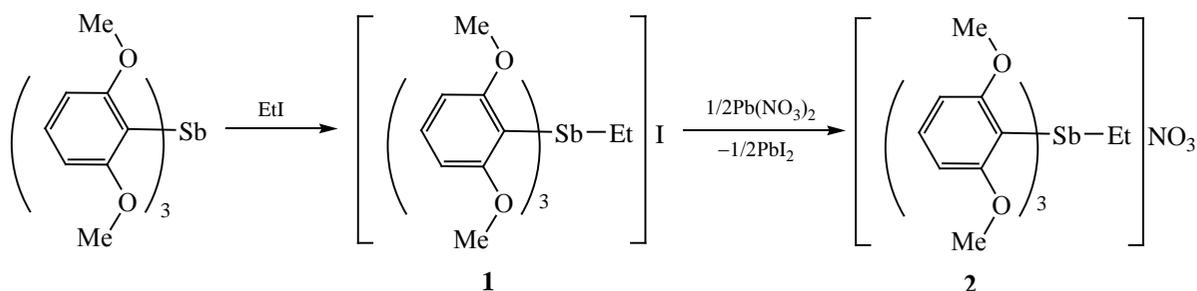
Целью данных исследований является разработка удобного метода синтеза солей тетраорганилстибония, содержащих в ароматических заместителях катиона $[\text{Ar}_3\text{AlkSb}]^+$ потенциальные координирующие центры (атомы кислорода метоксигрупп), установление их строения и свойств.

Трифенилстибин не вступает в реакцию с галогеналканами. Возможность алкилирования галоидными алкилами трис(2,6-диметоксифенил)стибина обусловлена его большей нуклеофильностью, связанной с присутствием в фенильных заместителях сильных электронодонорных MeO -групп.

Алкилирование трис(2,6-диметоксифенил)стибина иодистым этилом (1:1.3 мол.) проводили в хлороформе при комнатной температуре в течение 48 ч (схема 1). Данная реакция в бензоле протекает более чем с трехкратным избытком алкилирующего агента [32]. Нами показано, что уменьшение количества этилиодида (~ в 2 раза), по отношению к указанному в работе [32], не снижает выход продукта реакции. Бесцветные кристаллы иодида трис(2,6-диметоксифенил)этилстибония $\{[2,6\text{-(MeO)}_2\text{C}_6\text{H}_3)_3\text{EtSb}]\text{I}$ **1** выделены с выходом 94%. Синтез нуклеофила – трис(2,6-диметоксифенил)стибина – основан на взаимодействии хлорида сурьмы(III) с 2,6-диметоксифениллитием, полученным из 1,3-диметоксибензола и менее пирофорного (по сравнению с использованным в работе [32] бутиллитием) фениллития.

Реакцией обмена между соединением **1** и нитратом свинца(II) (схема 1) в этиловом спирте впервые получен нитрат трис(2,6-диметоксифенил)этилстибония. Реакционную смесь перемешивали 1 ч при комнатной температуре. Отделение осадка иодида свинца(II) проводили его фильтрованием после созревания в течение двух часов в маточном растворе. После испарения этанола наблюдали образование бледно-желтых кристал-

Схема 1.



лов, которые перекристаллизовывали из смеси ацетон–ДМФА (1:1) и выделяли в виде гидрата $\{[(2,6\text{-MeO})_2\text{C}_6\text{H}_3]_3\text{EtSb}\}\text{NO}_3 \cdot 0.75\text{H}_2\text{O}$ **2** с выходом 87%.

Полосы поглощения в ИК спектрах соединений **1**, **2** относили в соответствии с данными работ [33, 35, 36]. Свободное состояние нитратной группы в соединении **2** подтверждается положением полосы поглощения при 831.5 см^{-1} , относящейся к внеплоскостному деформационному колебанию нитратной группы, и полосы поглощения $\nu_{\text{as}}(\text{NO})$, расщепляющейся на две близкие компоненты 1384.2 , 1344.3 см^{-1} . Расщепление полосы поглощения можно объяснить асимметричной сольватацией нитратных групп, приводящей к искажению симметрии D_{3h} , характерной для свободной NO_3^- группы. Присутствие кристаллизационной воды подтверждают широкая полоса поглощения с максимумом при 3435 см^{-1} ($\nu(\text{OH})$) и полоса поглощения при 1622.5 см^{-1} [$\delta(\text{HOH})$]. Значение расщепления $\nu_{\text{as}} \sim 40\text{ см}^{-1}$ предполагает координацию двух молекул воды [37].

Нагревание водных или спиртовых растворов галогенидов тетраалкилстибония иногда сопровождается частичным разложением с выделением галоидного алкила и триалкилстибина. Соли тетраарилстибония устойчивы при хранении, нелетучи, хорошо растворимы и устойчивы в воде [13]. Поскольку в комплексах **1**, **2** присутствуют этильный и арильные заместители при атоме сурьмы, представляет интерес изучение их стабильности и возможности разложения до триарилстибина. Установлено, что комплексы **1**, **2**, могут быть очищены перекристаллизацией из кипящего этанола. В то же время в кипящем водном раство-

ре соединения **1**, **2** количественно разлагаются до трис(2,6-диметоксифенил)стибина.

Согласно данным Кембриджского центра кристаллографических данных, иодиды тетраорганилстибония $[\text{Me}_4\text{Sb}]\text{I}$, $[\text{Me}_4\text{Sb}]\text{I}_3$, $[\text{Me}_4\text{Sb}]\text{I}_8$, $[\text{Me}_3\text{EtSb}]\text{I}_3$, $[(\text{PhCH}_2)_3\text{MeSb}]\text{I}$, $[(4\text{-N,N-Me}_2\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{MeSb}]\text{I}$, $[\text{Ph}_4\text{Sb}]\text{I}_3$ имеют ионное строение. Наименьшее расстояние между атомами сурьмы и иода $3.3413(7)\text{ \AA}$ (сумма ковалентных радиусов данных атомов 2.78 \AA [38]) наблюдается в искаженной тригонально-бипирамидальной структуре Ph_4SbI (угол $\text{C}_{\text{ax}}\text{SbI}$ 173.78°). Структуры нитратов тетраорганилстибония представлены лишь фенильным производным Ph_4SbNO_3 и его сольватом с азотной кислотой [39].

Для установления пространственного строения соединений медленной кристаллизацией из хлороформа и смеси ацетон–ДМФА были получены монокристаллы соединений **1** и **2**, пригодные для рентгеноструктурного анализа (табл. 1). Соединение $\{[(2,6\text{-MeO})_2\text{C}_6\text{H}_3]_3\text{EtSb}\}\text{I}$ **1** кристаллизуется в моноклинной сингонии, $\{[(2,6\text{-MeO})_2\text{C}_6\text{H}_3]_3\text{EtSb}\}\text{NO}_3 \cdot 0.75\text{H}_2\text{O}$ **2** – триклинной сингонии. Согласно данным РСА, основу кристаллической структуры комплексов **1** и **2** составляют катионы $\{[(2,6\text{-MeO})_2\text{C}_6\text{H}_3]_3\text{EtSb}\}^+$ и анионы I^- , NO_3^- соответственно (рис. 1–3). В элементарной ячейке комплекса **2** присутствуют две пары структурно неэквивалентных ионов.

В катионах $\{[(2,6\text{-MeO})_2\text{C}_6\text{H}_3]_3\text{EtSb}\}^+$ межатомные расстояния $\text{Sb}-\text{C}_{\text{Et}}$ составляют $2.121(3)$ (**1**), $2.117(3)$ (**2a**), $2.123(3)\text{ \AA}$ (**2b**), $\text{Sb}-\text{C}_{\text{Ar}}$ $2.090(3)$ – $2.094(3)$ (**1**), $2.084(3)$ – $2.092(3)$ (**2a**), $2.094(3)$ – $2.101(3)\text{ \AA}$ (**2b**) (сумма ковалентных радиусов атомов Sb и C_{sp^3} , C_{sp^2} 2.15 , 2.12 \AA [38]). Длины связей

Таблица 1. Основные кристаллографические параметры и характеристики рентгеноструктурного эксперимента для соединений **1** и **2**

Параметр	Значение	
	1	2
Брутто формула	C ₂₆ H ₃₂ IO ₆ Sb	C ₂₆ H ₃₂ NO ₉ Sb·0.75H ₂ O
<i>M</i>	689.16	637.79
Сингония	Моноклинная	Триклинная
Пространственная группа	<i>Cc</i>	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> , Å	15.1842(4)	10.8288(3)
<i>b</i> , Å	15.5024(5)	14.4773(3)
<i>c</i> , Å	13.1592(4)	19.4688(4)
α , град		76.733(1)
β , град	116.131(1)	80.796(1)
γ , град		72.540(1)
<i>V</i> , Å ³	2780.96(14)	2820.16(12)
<i>Z</i>	4	4
<i>d</i> _{выч} , г/см ³	1.646	1.502
μ (MoK α), мм ⁻¹	2.138	1.032
<i>F</i> (000)	1360	1302
Размеры кристалла, мм	0.38×0.28×0.23	0.50×0.25×0.12
Диапазон углов 2 θ , град	2.628–27.596	1.080–26.435
Число измеренных отражений	10442	22445
Число независимых отражений	5031 (<i>R</i> _{int} 0.0248)	11474 (<i>R</i> _{int} 0.0303)
Полнота сбора данных по θ 25.00°, %	99.6	98.8
<i>S</i> -Фактор по <i>F</i> ²	1.061	1.031
<i>R</i> -Фактор по <i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)	<i>R</i> ₁ 0.0147, <i>wR</i> ₂ 0.0366	<i>R</i> ₁ 0.0373, <i>wR</i> ₂ 0.0823
<i>R</i> -Фактор по всем отражениям	<i>R</i> ₁ 0.0148, <i>wR</i> ₂ 0.0367	<i>R</i> ₁ 0.0542, <i>wR</i> ₂ 0.0881
Остаточная электронная плотность (max/min), e/Å ³	0.504/–0,311	1.306/–0.763

Sb–C_{Ar} сокращены, по сравнению с расстояниями Sb–C_{Ph} в иодиде и нитрате тетрафенилсурьмы (*d*_{ср} Sb–C_{Ph} 2.116 Å) [39]. Это связано с присутствием в арильном заместителе метоксильных групп, неподеленные электронные пары атомов кислорода которых, π -электроны арильных колец, вакантные *d*-орбитали атома сурьмы вовлечены в *p*– π –*d*-сопряжение. Расстояния Sb–C_{Ar} в комплексах **1** и **2** сравнимы с аналогичными расстояниями в [(4-N,N-Me₂C₆H₄)₃MeSb]I [2.078(2)–2.087(3) Å], [(4-N,N-Me₂C₆H₄)₃MeSb]₂[Hg₂I₆]·2DMSO [2.087(4)–2.091(4) Å], что также обусловлено участием атома азота аминогруппы фенильного заместителя в *p*– π –*d*-сопряжении [34]. Длины связей Sb–C_{Et} в соединениях **1**, **2** меньше расстояния Sb–C_{Alk} (2.140(4) Å) в катионе {[2,6-(MeO)₂C₆H₃]₃SbCH₂C(O)OEt}⁺, где алкиль-

ный заместитель содержит электроноакцепторную этоксикарбонильную группу [33].

В соединениях **1**, **2** наблюдаются внутримолекулярные взаимодействия атомов кислорода метокси-групп с атомом сурьмы. Расстояния Sb···O составляют 2.923(3)–3.224(2) (**1**), 2.914(2)–3.231(2) Å (**2**), что меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов данных атомов (3.58 Å [40]). Отметим, что значения ван-дер-ваальсова радиуса атома сурьмы, приводимые в различных литературных источниках, существенно варьируются: 2.06 [40], 2.2 [41], 2.24 [42], 2.47 [43] и 2.52 Å [44]. Атомы сурьмы имеют искаженную тетраэдрическую координацию, о чем свидетельствуют значения углов CSbC, находящиеся в интервалах 106.80(12)–115.22(12)° (**1**), 105.70(14)–114.39(14)° (**2a**) и 105.33(14)–115.33(14)° (**2b**). Искажение об-

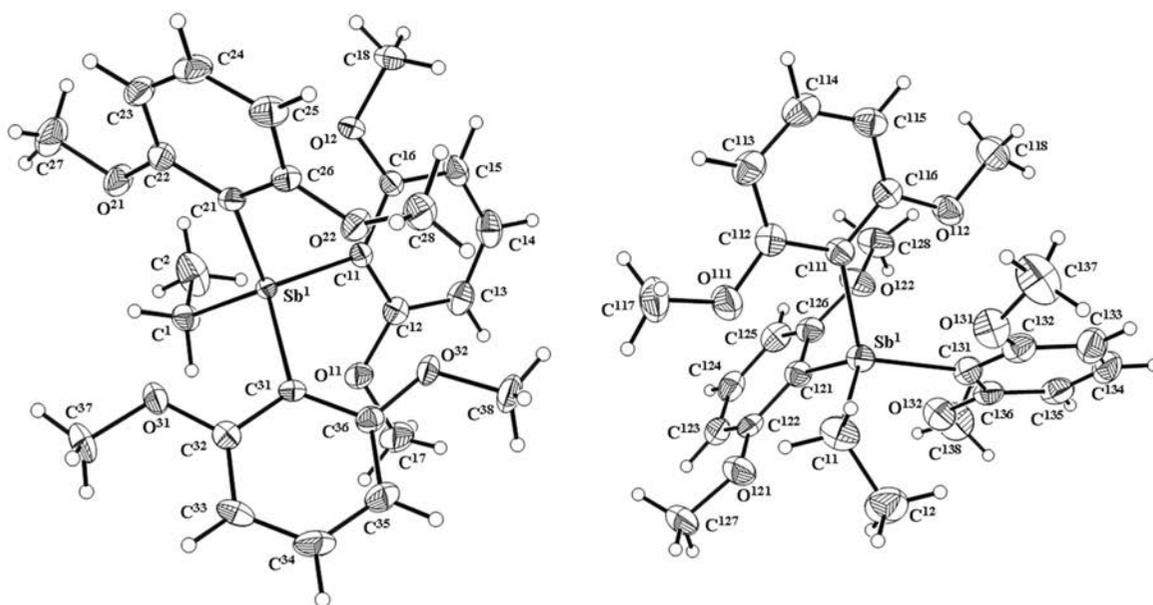


Рис. 1. Общий вид катионов соединений **1** и **2a**.

условлено различным объемом органических заместителей [2,6-(MeO)₂C₆H₃, Et] и присутствием контактов Sb...O.

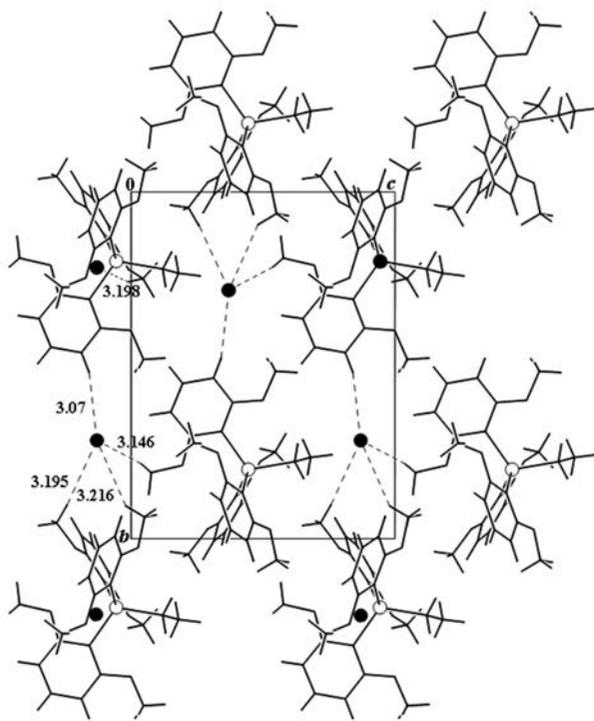


Рис. 2. Слой структуры соединения **1**, проекция на плоскость (100).

В структуре **1** катионы образуют искаженные гофрированные гексагональные псевдослои в плоскости (110). Анионы Γ располагаются в пустотах гексагональной упаковки. Имеют место межмолекулярные контакты с участием иодид-анионов и атомов водорода метокси-групп арильных заместителей или фенильных колец (рис. 2).

В соединении **2** отсутствует координация между атомами сурьмы и кислорода нитратного аниона, кратчайшее расстояние составляет 5.880(3) Å. Аналогичное расстояние в кристаллографически независимых молекулах нитрата тетрафенилсурьмы, где атом сурьмы имеет искаженную тригонально-бипирамидальную координацию, составляет 2.432(3)–2.600(4) Å [39], сумма ковалентных радиусов данных атомов 2.05 Å [38]. Атом азота нитратной группы имеет *sp*²-гибридизацию [углы ONO находятся в интервале 119.2(4)–120.8(4)° (**2a**), 118.4(4)–122.2(4)° (**2b**)]. В структуре четко наблюдается слоистое упорядочение катионной и анионной части с чередованием слоев вдоль направления *a*. Структура дополнительно стабилизирована водородными связями, образованными NO₃-анионами и кристаллизационными молекулами воды [O^{1W}...O¹¹ 2.909(5) Å, O¹¹...H^{12W} 2.03(3) Å, угол O^{1W}–H^{12W}...O¹¹ 153(4)°; O^{1W}...O^{22'} 2.772(4) Å, O^{22'}...H^{11W} 1.86(2) Å, угол O^{1W}–H^{11W}...O^{22'}

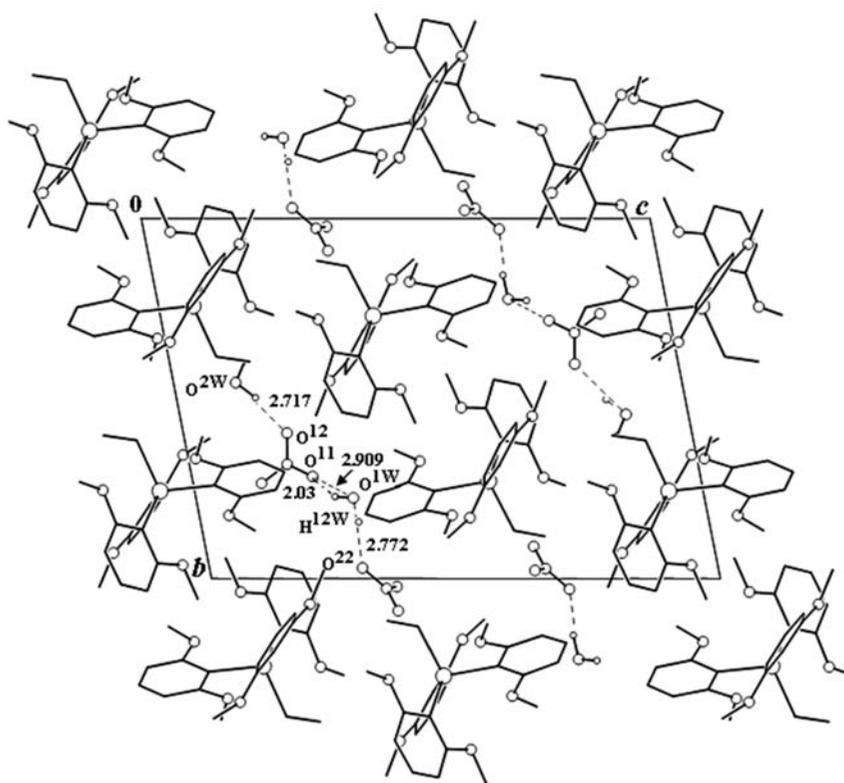


Рис. 3. Проекция структуры соединения **2** на плоскость (100).

166(4)°; $O^{2W} \dots O^{12}$ 2.717(9) Å, $O^{12} \dots H^{22W}$ 1.83(5) Å, угол $O^{2W} - H^{22W} \dots O^{12}$ 153(8)°] (рис. 3).

Термическое поведение соединений **1**, **2** изучено в воздушной атмосфере методом СТА с одновременной регистрацией кривых ТГ и ДТА. Для более четкого выявления характеристических точек было выполнено дифференцирование ТГ-кривой. Термолиз соединения **1** в интервале температур 117.0–212.0°C сопровождается потерей массы в 21.03%, что указывает на отщепление этильного и иодидного фрагментов (расч. 22.64%) (рис. 4). Следующий этап дефрагментации комплекса по арильным заместителям отражает основную потерю массы (46.60%) и включает финальный участок плавной десорбции летучих продуктов термолиза (7.10%) с формированием оксида сурьмы(III) (остаточная масса 25.42%, расч. 21.15%).

Профиль ТГ-кривой соединения **2** свидетельствует о дегидратации в 4.94% (расч. 4.24%) при 70–120°C (рис. 5). Соединение устойчиво до 175°C. Процесс разложения начинается непосред-

ственно при начале плавления, об этом свидетельствует экзотермический пик на кривой ДТА. На кривой ТГ в интервале 175.0–200.0°C наблюдается потеря массы 13.71%. Можно предположить, что термическая деструкция соединения на данном этапе протекает с участием нитрат-иона и этильного заместителя (расч. 14.28%). На следующем участке термолиз комплекса **2** проходит по арильным заместителям с участием кислорода воздуха (потеря массы составляет 48.92%) и формированием оксида сурьмы(III) (остаточная масса 29.18%, расч. 22.85%).

Увеличение масс остатков объясняется адсорбцией газов, окислением и карбонизацией исследуемых веществ. В ИК спектрах продуктов термолиза соединений **1** и **2**, охлажденных до комнатной температуры, появляется интенсивная полоса при $\sim 2360 \text{ см}^{-1}$, которая относится к $\nu_{as}(C=O)$ в диоксиде углерода. Кроме того, присутствуют в небольшом количестве неопределенные фрагменты, полосы поглощения которых находятся в области

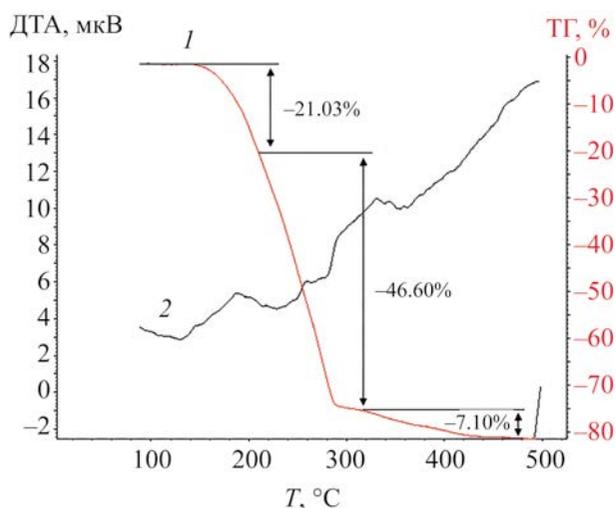


Рис. 4. Кривые ТГ (1) и ДТА (2) комплекса 1.

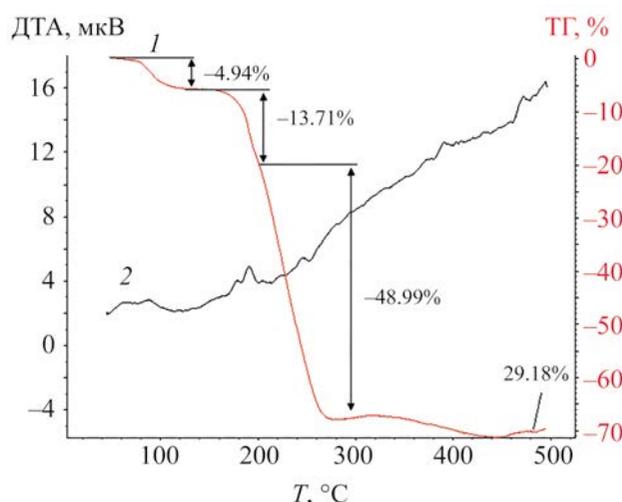


Рис. 5. Кривые ТГ (1) и ДТА (2) комплекса 2.

1740–1590 cm^{-1} , алифатические группы CH_2 , CH_3 (2851–2966 cm^{-1}). Широкая полоса с максимумом при 3435 cm^{-1} , вероятно, связана с адсорбированной на поверхности водой. Очень слабые полосы поглощения при 1347.4 и 1395.5 cm^{-1} в продукте разложения комплекса **2** относятся к $\nu_{\text{as}}(\text{NO})$. Интенсивная полоса в ИК спектре при 741 cm^{-1} отвечает за $\nu_{\text{as}}(\text{SbO})$ колебания в Sb_2O_3 [45].

Таким образом, синтезированы нитрат и иодид трис(2,6-диметоксифенил)этилстибония. Строение соединений установлено методом РСА. Катионы $\{[2,6-(\text{MeO})_2\text{C}_6\text{H}_3]_3\text{EtSb}\}^+$ имеют искаженную тетраэдрическую конфигурацию. Метоксигруппы участвуют в нековалентных взаимодействиях с центральным атомом стибиониевого катиона и иодид-ионами. Структура нитратного комплекса стабилизирована водородными связями, в которые вовлечены молекулы воды и нитрат-ионы. Полученные соединения устойчивы в горячем спирте; при кипячении в водном растворе разлагаются с образованием трис(2,6-диметоксифенил)стибина. Изучен термолиз полученных соединений в окислительной (воздух) среде в области температур 25–500°C.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры (KBr) регистрировали на интерференционном ИК спектрометре с Фурье-преобразованием ФСМ-2202 в диапазоне 400–4000 cm^{-1} .

Управление прибором и обработку спектров осуществляли по программе FSpec (версия 4.0.0.2 для Windows, ООО «Мониторинг», Россия). Элементный анализ выполняли на CHN-анализаторе Carlo Erba (модель 1106). Содержание иода определяли гравиметрическим методом в форме PbI_2 . Термоанализ образцов производили в термогравиметрическом анализаторе Linseis STA PT 1000 (TG-DSC/DTA). Скорость нагрева составляла 3 град/мин до 500°C в атмосфере воздуха, скорость потока воздуха – 20 мл/мин.

Рентгеноструктурный эксперимент для соединений **1** и **2** выполнен на дифрактометре Bruker Nonius X8Apeх с 4К CCD детектором с использованием φ - и ω -сканирования. Поправки на поглощение введены с помощью программы SADABS [46], которая использует многократные измерения одних и тех же отражений при разных ориентациях кристалла. Структуры расшифрованы прямым методом и уточнены полноматричным МНК по F^2 в анизотропном приближении для неводородных атомов с использованием комплекса программ SHELX2014 [47]. Атомы водорода органических лигандов расставлены геометрически и уточнены в приближении жесткого тела. Кристаллографические данные и детали дифракционного эксперимента приведены в табл. 1. Структурные данные депонированы в Кембриджском центре кристаллографических данных [CCDC 2277202 (**1**), 2277203 (**2**)].

Иодид трис(2,6-диметоксифенил)этилстибония (1). К 2.00 г (3.75 ммоль) трис(2,6-диметоксифенил)стибина [33] в 50 мл хлороформа при перемешивании по каплям прибавляли раствор этилиодида, взятого в сверхстехиометрическом (~30%) соотношении в 30 мл хлороформа. Смесь выдерживали при комнатной температуре в течение 48 ч. Растворитель испаряли. Кристаллы промывали диэтиловым эфиром (3×15 мл) и сушили. Выход 2.43 г (94%), т. пл. 207°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3063.6 ($\text{C}_{\text{Ar}}-\text{H}$), 2940.7 [$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$], 2927.2 [$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$], 2872.6 [$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$], 2839.4 [$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$], 1587.7 [$\nu_{\text{as}}(\text{C}_{\text{Ar}}-\text{C}_{\text{Ar}})$], 1472.9 [$\nu_{\text{s}}(\text{C}_{\text{Ar}}-\text{C}_{\text{Ar}})$], 1256.8 [$\nu_{\text{as}}(\text{C}_{\text{Me}}-\text{O}-\text{C}_{\text{Ar}})$], 1105.5 [$\nu_{\text{s}}(\text{O}-\text{C}_{\text{Me}})$], 781.0 [$\rho(\text{CH}_2)$]. Найдено, %: С 45.18; Н 4.77. $\text{C}_{26}\text{H}_{32}\text{I}_2\text{O}_6\text{Sb}$. Вычислено, %: С 45.31; Н 4.68.

Гидрат нитрата трис(2,6-диметоксифенил)этилстибония (2). К 1.00 г (1.450 ммоль) соединения **1** в 30 мл этанола при перемешивании (1 ч) приливали 30 мл этанола, содержащего 0.24 г (0.725 ммоль) нитрата свинца(II). Смесь выдерживали при комнатной температуре в течение 2 ч. Осадок иодида свинца(II) отделяли и промывали на фильтре этанолом (2×15 мл). При испарении растворителя получали бледно-желтые кристаллы, которые перекристаллизовывали из смеси ацетон–ДМФА. Выход 0.78 г (87%), т. пл. 175°C (разл.). ИК спектр, ν , см^{-1} : 3078.0 ($\text{C}_{\text{Ar}}-\text{H}$), 2940.7 [$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$], 2927.2 [$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$], 2872.6 [$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$], 2839.4 [$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$], 1587.7 [$\nu_{\text{as}}(\text{C}_{\text{Ar}}-\text{C}_{\text{Ar}})$], 1472.9 [$\nu_{\text{s}}(\text{C}_{\text{Ar}}-\text{C}_{\text{Ar}})$], 1384.2, 1344.3 $\nu_{\text{as}}(\text{NO})$, 1257.2 [$\nu_{\text{as}}(\text{C}_{\text{Me}}-\text{O}-\text{C}_{\text{Ar}})$], 1100.0 [$\nu_{\text{s}}(\text{O}-\text{C}_{\text{Me}})$], 831.5 [$\gamma(\text{NO}_3^-)$], 783.4 [$\rho(\text{CH}_2)$]. Найдено, %: С 48.83; Н 5.20; N 2.09. $\text{C}_{26}\text{H}_{32}\text{NO}_9\text{Sb}\cdot 0.75 \text{H}_2\text{O}$. Вычислено, %: С 48.96; Н 5.29; N 2.20.

Разложение иодида трис(2,6-диметоксифенил)этилстибония. 0.50 г соединения **1** в 30 мл воды кипятили в течение 1 ч. Раствор выливали в чашки Петри. Растворитель испаряли, твердый остаток сушили, перекристаллизовывали (хлороформ–спирт, 1:1). Выделено 0.36 г (93%) трис(2,6-диметоксифенил)стибина, т. пл. (162°C) и параметры ИК спектра идентичны характеристикам соединения, полученного в работе [33].

Разложение гидрата нитрата трис(2,6-диметоксифенил)этилстибония проводили аналогично. Выход трис(2,6-диметоксифенил)стибина составляет 0.40 г (96%), т. пл. 162°C.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Егорова Ирина Владимировна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8799-608X>

Родионова Наталья Александровна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8682-2675>

Куратьева Наталья Владимировна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5993-2900>

ФИНАНСОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект № 121031700313-8).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Yadav R.N.P.* // Academic Voices. 2013. Vol. 3. N 1. P. 40. doi 10.3126/av.v3i1.9983
2. *Ma Y.-Q., Yu L., Li J.-S.* // Heteroatom Chem. 2002. Vol. 13. N 4. P. 299. doi 10.1002/hc.10033
3. *Khosa M., Mazhar M., Ali S., Shahid K., Malik F.* // Turk. J. Chem. 2006. Vol. 30. P. 345. doi 10.1002/(SICI)1099-0739(199801)12:1<31::AID-AOC665>3.3.CO;2-6
4. *Artem'eva E.V., Duffin R.N., Munuganti S., Efremov A.N., Andrews P.C., Sharutina O.K., Sharutin V.V.* // J. Inorg. Biochem. 2022. Vol. 234. P. 111864. doi 10.1016/j.jinorgbio.2022.111864
5. *Gupta R., Mathur M., Swami A.K., Sharma J., Singh Y.* // J. Saudi Chem. Soc. 2017. Vol. 21. P. 67. doi 10.1016/j.jscs.2014.09.003
6. *Geng H., Hong M., Yang Y., Li D., Li X., Liu F., Niu M.* // J. Coord. Chem. 2015. Vol. 68. P. 2938. doi 10.1080/00958972.2015.1060322
7. *Wang G.-C., Xiao J., Yu L., Li J.-S., Cui J.-R., Wang R.-Q., Ran F.-X.* // J. Organomet. Chem. 2004. Vol. 689. P. 1631. doi 10.1016/j.jorganchem.2004.02.015
8. *Lei J., Liu Y., Ou Y., Au C.-T., Chen Y., Yin S.-F.* // Eur. J. Med. Chem. 2019. Vol. 177. P. 350. doi 10.1016/j.ejmech.2019.05.054
9. *Tiekink E.R.T.* // Crit. Rev. Oncol. Hematol. 2002. Vol. 42. P. 217. doi 10.1016/S1040-8428(01)00217-7
10. *Duffin R.N., Werrett M.V., Andrews P.C.* // Adv. Inorg. Chem. 2020. Vol. 75. P. 207. doi 10.1016/bs.adioch.2019.10.001
11. *Potratz H.A., Rosen J.M.* // Anal. Chem. 1949. Vol. 21. N 10. P. 1276. doi 10.1021/ac60034a037

12. Willard H.H., Perkins L.R. // *Anal. Chem.* 1953. Vol. 25. N 11. P. 1634. doi 10.1021/ac60083a016
13. Кочешков К.А., Сколдинов А.П., Землянский Н.Н. Методы элементоорганической химии. Сурьма, висмут. М.: Наука, 1976. С. 184.
14. Столярова Т.Е., Шавырин А.С., Фине Ж.П., Федоров А.Ю. // *Изв. АН. Сер. хим.* 2003. № 8. С. 1647; *Stolyarova T.E., Shavyrin A.S., Finet J.-P., Fedorov A.Yu.* // *Russ. Chem. Bull.* 2003. Vol. 52. P. 1736. doi 10.1023/A:1026044302134
15. Qin W., Kakusawa N., Wu Y., Yasuike S., Kurita J. // *Chem. Pharm. Bull.* 2009. Vol. 57. N 4. P. 436. doi 10.1248/cpb.57.436
16. Matsumura M., Nojima H., Kitamura Y., Murata Y., Yasuike S. // *J. Organometal. Chem.* 2023. Vol. 989. P. 122639. doi 10.1016/j.jorganchem.2023.122639
17. Kitamura Y., Murata Y., Iwai M., Matsumura M., Yasuike S. // *Molecules.* 2021. Vol. 26. P. 97. doi 10.3390/molecules26010097
18. Kitamura Y., Murata Y., Oguri A., Matsumura M., Kakusawa N., Naka H., Yasuike S. // *Asian J. Org. Chem.* 2019. Vol. 8. P. 138. doi 10.1002/ajoc.201800654
19. Nomura R., Wada T., Yamada Y., Matsuda H. // *Chem. Lett.* 1986. Vol. 15. N 11. P. 1901. doi 10.1246/cl.1986.1901
20. Kang S.-K., Ryu H.-C., Lee S.-W. // *J. Organomet. Chem.* 2000. Vol. 610. P. 38. doi 10.1016/S0022-328X(00)00386-7
21. Qin W., Yasuike S., Kakusawa N., Kurita J. // *J. Organomet. Chem.* 2008. Vol. 693. P. 2949. doi 10.1016/j.jorganchem.2008.05.039
22. Akiba K., Ohnari H., Ohkata K. // *Chem. Lett.* 1985. Vol. 14. N 10. P. 1577. doi 10.1246/cl.1985.1577
23. Huang Y.-Z., Liao Y. // *J. Org. Chem.* 1991. Vol. 56. P. 1381. doi 10.1021/jo00004a010
24. Huang Y.-Z., Zhang L.-J., Chen C., Guo G.-Z. // *J. Organomet. Chem.* 1991. Vol. 412. P. 47. doi 10.1016/0022-328X(91)86040-W
25. Zhang L.-J., Huang Y.-Z., Huang Z.-H. // *Tetrahedron Lett.* 1991. Vol. 32. N 45. P. 6579. doi 10.1016/0040-4039(91)80226-V
26. Гуцин А.В., Малеева А.И., Кипелкин Е.В., Туманян А.С., Андреев П.В., Овсечина Т.И., Сомов Н.В. // *ЖОХ.* 2021. Т. 91. № 2. С. 274; *Gushchin A.V., Maleeva A.I., Kipelkin E.V., Tumanyan A.S., Andreev P.V., Ovsetsina T.I., Somov N.V.* // *Russ. J. Gen. Chem.* 2021. Vol. 91. N 2. P. 227. doi 10.1134/S1070363221020110
27. Fujiwara M., Imada M., Baba A., Matsuda H. // *Tetrahedron Lett.* 1989. Vol. 30. P. 739.
28. Fujiwara M., Baba A., Matsuda H. // *J. Heterocycl. Chem.* 1989. Vol. 26. P. 1659. doi 10.1002/jhet.5570260628
29. Henry M.C., Wittig G. // *J. Am. Chem. Soc.* 1960. Vol. 82. N 3. P. 563. doi 10.1021/ja01488a017
30. Henning D., Kempter G., Ahrens E., Benecke K.D., Paul P. // *Z. Chem.* 1967. Vol. 7. N 12. P. 463. doi 10.1002/zfch.19670071213
31. Henning D., Kempter G., Worlitzer K.-D. // *Z. Chem.* 1969. Vol. 9. N 8. P. 306. doi 10.1002/zfch.19690090813
32. Wada M., Miyake S., Hayashi S., Ohba H., Nobuki S., Hayase S., Erabi T. // *J. Organomet. Chem.* 1996. Vol. 507. P. 53. doi 10.1016/0022-328X(95)05716-3
33. Егорова И.В., Жидков В.В., Гринишак И.П., Багрянская И.Ю., Первухина Н.В., Ельцов И.В., Куратьева Н.В. // *ЖХХ.* 2019. Т. 64. № 1. С. 15; *Egorova I.V., Zhidkov V.V., Grinishak I.P., Bagryanskaya I.Yu., Pervukhina N.V., El'tsov I.V., Kurat'eva N.V.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2019. Vol. 64. N 1. P. 28. doi 10.1134/S0036023619010078
34. Егорова И.В., Жидков В.В., Гринишак И.П., Родионова Н.А., Багрянская И.Ю., Первухина Н.В. // *ЖОХ.* 2021. Т. 91. № 7. С. 1100; *Egorova I.V., Zhidkov V.V., Grinishak I.P., Rodionova N.A., Bagryanskaya I.Yu., Pervukhina N.V.* // *Russ. J. Gen. Chem.* 2021. Vol. 91. N 7. P. 1361. doi 10.1134/S1070363221070148
35. Nakamoto K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds.* New York: J. Wiley & Sons, 1986. 484 pp.
36. Преч Э., Бюльманн Ф., Аффольтер К.М. Определенные строения органических соединений. Таблицы спектральных данных. М.: Мир, 2013. 438 с.
37. Goebbert D.J., Garand E., Wende T., Bergmann R., Meijer G., Asmis K.R., Neumark D.M. // *J. Phys. Chem. A.* 2009. Vol. 113. P. 7584. doi 10.1021/jp9017103
38. Cordero B., Gomez V., Platero-Prats A.E., Reyes M., Echeverria J., Cremades E., Barragan F., Alvarez S. // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 2008. Vol. 21. P. 2832. doi 10.1039/B801115J
39. Cambridge Structural Database System, Version 5.43, 2021.
40. Mantina M., Chamberlin A.C., Valero R., Cramer C.J., Truhlar D.G. // *J. Phys. Chem.* 2009. Vol. 113. P. 5806. doi 10.1021/jp8111556
41. Бацанов С.С. // *Неорг. материалы.* 2001. Т. 37. № 9. С. 1031; *Batsanov S.S.* // *Inorg. Mater.* 2001. Vol. 37. N 9. P. 871. doi 10.1023/A:1011625728803
42. Hu S.-Z., Zhou Z.-H., Robertson B.E. // *Z. Kristallogr.* 2009. Vol. 224. N 8. P. 375. doi 10.1524/zkri.2009.1158
43. Alvarez S. // *Dalton Trans.* 2013. Vol. 42. N 24. P. 8617. doi 10.1039/C3DT50599E
44. Allinger N.L., Zhou X., Bergsma J. // *J. Mol. Struct. (Theochem.).* 1994. Vol. 312. P. 69. doi 10.1016/S0166-1280(94)00008-0
45. Войт Е.И., Панасенко А.Е., Земнухова Л.А. // *ЖСХ.* 2009. Т. 50. № 1. С. 66; *Voit E.I., Panasencko A.E., Zemnukhova L.A.* // *J. Struct. Chem.* 2009. Vol. 50. N 1. P. 60. doi 10.1007/s10947-009-0008-0
46. Bruker AXS Inc., APEX2 (Version 1.08), SAINT (Version 7.03), and SADABS (Version 2.11). Bruker Advanced X-ray Solutions, Madison, Wisconsin, USA, 2004.
47. Sheldrick G.M. // *Acta Crystallogr. (A).* 2015. Vol. 71. P. 3. doi 10.1107/S2053229614024218

Tris(2,6-dimethoxyphenyl)ethylstibonium Iodide and Nitrate: Synthesis, Structure, and Some Properties

I. V. Egorova^{a,*}, V. V. Zhidkov^a, I. N. Zubakina^a, N. A. Rodionova^a,
N. V. Kuratieva^b, and N. V. Pervukhina^b

^a Blagoveschensk State Pedagogical University, Blagoveschensk, 675000 Russia

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

*e-mail: bgpu.chim.egorova@mail.ru

Received July 5, 2023; revised August 14, 2023; accepted August 14, 2023

Alkylation of tris(2,6-dimethoxyphenyl)stibine Ar_3Sb , where $\text{Ar} = 2,6\text{-(MeO)}_2\text{C}_6\text{H}_3$, with iodoethane in chloroform resulted in $[\text{Ar}_3\text{EtSb}]\text{I}$, which further reacted with lead(II) nitrate to form $[\text{Ar}_3\text{EtSb}]\text{NO}_3 \cdot 0.75\text{H}_2\text{O}$. The comparative characterization of the complexes was carried out by X-ray diffraction analysis, IR spectroscopy, and simultaneous thermal analysis. Antimony atoms in stibonium cations have a distorted tetrahedral coordination [CSbC 106.80(12)–115.22(12)° and 105.33(14)–115.33(14)°]. In a boiling aqueous solution, $[\text{Ar}_3\text{EtSb}]\text{I}$, $[\text{Ar}_3\text{EtSb}]\text{NO}_3 \cdot 0.75\text{H}_2\text{O}$ decompose to tris(2,6-dimethoxyphenyl)stibine.

Keywords: organic antimony compounds, triarylstibin, ethyliodide, lead(II) nitrate, thermogravimetry

ДВОЙНЫЕ ПСЕВДОПОЛИМЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ СОСТАВА $[\text{Au}(\text{S}_2\text{CNR}_2)_2][\text{TiCl}_4]$, $\text{R}_2 = (\text{CH}_2)_5, (\text{CH}_2)_6$: ПОЛУЧЕНИЕ, СТРУКТУРНАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ И ТЕРМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ (НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ И КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ЗОЛОТА)

© 2023 г. О. А. Бредюк¹, О. В. Лосева¹, Т. А. Родина², С. В. Зинченко³,
А. И. Смоленцев⁴, А. В. Иванов^{1,*}

¹ Институт геологии и природопользования Дальневосточного отделения Российской академии наук,
пер. Рёлочный 1, Благовещенск, 675000 Россия

² Амурский государственный университет, Благовещенск, 675027 Россия

³ Иркутский институт химии имени А. Е. Фаворского Сибирского отделения Российской академии наук,
Иркутск, 664033 Россия

⁴ Институт неорганической химии имени А. В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук,
Новосибирск, 630090 Россия

*e-mail: alexander.v.ivanov@chemist.com

Поступило в редакцию 21 июня 2023 г.

После доработки 5 августа 2023 г.

Принято к печати 5 августа 2023 г.

Изучена способность алкилендитиокарбаматов таллия(I) к связыванию золота(III) из растворов в 2 М. HCl. В качестве индивидуальных форм связывания золота(III) в твердую фазу препаративно выделены двойные комплексы состава $[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_5\}_2][\text{TiCl}_4]$ и $[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\}_2][\text{TiCl}_4]$. В кристаллическом состоянии ионные структурные единицы комплексов объединяются вторичными связями $\text{Au}\cdots\text{S}$, $\text{Ti}\cdots\text{S}$ и $\text{S}\cdots\text{Cl}$ с формированием сложных супрамолекулярных архитектур. Термическое поведение полученных соединений изучено методом синхронного термического анализа; восстановленное элементное золото и хлорид таллия(I) идентифицированы в качестве финальных продуктов термоллиза.

Ключевые слова: дитиокарбаматно-хлоридные комплексы золота(III)-таллия(III), самоорганизация супрамолекулярных структур, вторичные взаимодействия $\text{Au}\cdots\text{S}$, $\text{Ti}\cdots\text{S}$ и $\text{S}\cdots\text{Cl}$, термическое поведение

DOI: 10.31857/S0044460X2309010X, **EDN:** WYKYEB

Известно, что таллий характеризуется высокой токсичностью, оказывая комплексное негативное воздействие на многие функции живых организмов [1]. Это обстоятельство, в частности, обусловлено сходством в химическом поведении однозарядного Tl^+ и катиона калия. Поэтому Tl^+ может вовлекаться в жизненно важные процессы калий-ионного метаболизма, замещая калий в Na^+/K^+ -АТФ-азе и имея, при этом, еще и высокое сродство к сульфгидрильным группам белков [2].

Тем не менее, недавно сообщалось о селективной противораковой активности ряда комплексов таллия(III) с производными дикарбоновых кислот [3].

Поскольку устойчивыми для таллия являются степени окисления +1 и +3, дитиокарбаматные комплексы характерны как для таллия(I), так и для таллия(III). В практическом плане эти соединения представляют интерес как прекурсоры нанокристаллических сульфидов состава Tl_2S [4, 5], Tl_2S_2

[5] и Tl_4S_3 [6], образующихся в одностадийных термических процессах. Молекулярные структуры комплексов таллия(III) представлены относительно простыми моноядерными [6, 7] или биядерными (за счет объединения моноядерных фрагментов дополнительными связями $Tl-S$) образованиями [8]. Тогда как дитиокарбаматы таллия(I) характеризуются построением сложно организованных супрамолекулярных архитектур, основными структурными единицами которых являются биядерные молекулы $[Tl_2(Dtc)_2]$ (с четырьмя μ_2-S атомами), объединяемые различного рода вторичными взаимодействиями [9–19].

Ранее нами были получены и структурно охарактеризованы комплексы таллия(I) с циклическими алкилендитиокарбаматными лигандами $R_2NC(S)S^-$ ($R_2 = (CH_2)_5, (CH_2)_6, (CH_2)_4O$) [20–22]. При этом показано, что основной вклад в формирование полученными комплексами 2D- и 3D-псевдополимерных супрамолекулярных структур вносят вторичные взаимодействия $Tl \cdots O$ и $Tl \cdots S$. Кроме того, для ряда дитиокарбаматов таллия(I) была установлена способность к связыванию золота(III) из кислых растворов (2M HCl) в твердую фазу с образованием двойных псевдополимерных комплексов $Au(III)-Tl(III)$ состава $[Au_2(S_2CNMe_2)_4][TlCl_4]_2$, $[Au(S_2CNR_2)_2][TlCl_4]$ ($R = Et, Bu, i-Bu$; $R_2 = (CH_2)_4O$) [22–25]. В продолжение этих исследований изучено взаимодействие полимерных циклопентаметилен- и циклогексаметилендитиокарбаматов таллия(I), $[Tl_2(S_2CNPm)_2]_n$ (**1a**) [20] и $[Tl_2(S_2CNHm)_2]_n$ (**2a**) [21], с раствором $AuCl_3$ в 2M HCl.

В настоящей работе препаративно выделены, структурно, ИК и ЯМР ($^1H, ^{13}C\{^1H\}$) спектрально охарактеризованы новые двойные псевдополимерные комплексы состава $[Au(S_2CNPm)_2][TlCl_4]$ (**1**) и $[Au(S_2CNHm)_2][TlCl_4]$ (**2**), включающие циклические алкилендитиокарбаматные лиганды. Термическое поведение полученных соединений изучено методом СТА, что позволило установить последовательность термических превращений веществ, идентифицировать продукты термолиза, а также выявить условия количественной регенерации связанного золота(III).

В ИК спектрах комплексов **1/2** валентные (несимметричные и симметричные), а также деформационные (ножничные) колебания связей $C-N$

в метиленовых группах циклических фрагментов $N(CH_2)_n$ ($n = 5/6$) регистрируются при 2946/2933 [$\nu_{as}(CH_2)$], 2862/2856 [$\nu_s(CH_2)$] и 1458/1462 cm^{-1} [$\delta_s(CH_2)$] соответственно [26]. Кроме того, по результатам сравнительного анализа ИК спектральных данных для соединений со строением шести и семичленных циклов (циклогексан [27], пиперидин [28] и циклогептан [29], гексаметиленмин [30]) низкоинтенсивные полосы поглощения при 1134/1128 cm^{-1} и полосы высокой интенсивности при 1160/1159 cm^{-1} были отнесены к валентным колебаниям связей $N-CH_2$ в гетероциклах комплексов **1/1a** и **2/2a** соответственно.

В области характеристических колебаний частично двойной связи $C \cdots N$ ($>NC(S)S-$ групп) ИК спектры комплексов **1/2** включают полосы высокой интенсивности $\nu(C-N)$ при 1553/1541, 1529 cm^{-1} (два последних значения отражают расщепление соответствующей полосы поглощения у комплекса **2**). В сравнении с соответствующими характеристиками исходных комплексов **1a/2a** (1467/1463 cm^{-1}), обсуждаемые полосы смещены в высокочастотную область; значения их характеристических колебаний, занимающие промежуточное положение между областями колебаний ординарных, $\nu(C-N)$ 1360–1250 cm^{-1} , и двойных связей, $\nu(C=N)$ 1690–1640 cm^{-1} , являются прямым свидетельством частично двойного характера связей $C \cdots N$ в дитиокарбаматных группах. И наконец, полосы поглощения средней интенсивности при 1111/1091 и 1004/990 cm^{-1} отнесены к колебаниям $\nu_{as}(CS_2)$ и $\nu_s(CS_2)$ для **1/2** соответственно [31].

Спектры ЯМР $^{13}C\{^1H\}$ комплексов **1** и **2** ожидаемо включают резонансные сигналы групп $>NC(S)S$, а также $>NCH_2$ и CH_2 циклических полиметиленовых заместителей лигандов. Важно отметить, что химические сдвиги групп $>NC(S)S$, непосредственно связанных с металлом, наиболее чувствительны к структурному состоянию дитиокарбаматных лигандов. Так, для комплексов **1/2** обсуждаемые значения $\delta(^{13}C)$, составляющие 193.73/195.66 м. д., лежат в диапазоне 191.3–198.6 м. д., что типично для Dtc-лигандов координированных золотом(III) [32–34]. (Для сравнения, химические сдвиги ^{13}C PmDtc/HmDtc лигандов в составе комплексов таллия(I) характеризуются существенно большими значениями: 200.3–202.7 м. д. [20]/202.3 м. д. [21]). Отсюда ясно, что связывание

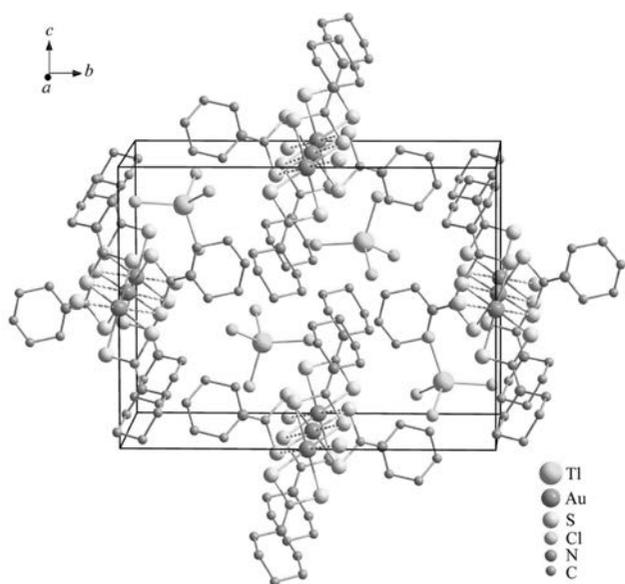


Рис. 1. Проекция структуры **1** на плоскость *bc*. В PmDtc-лигандах атомы водорода не приведены. Пунктирными линиями показаны вторичные парные взаимодействия Au...S.

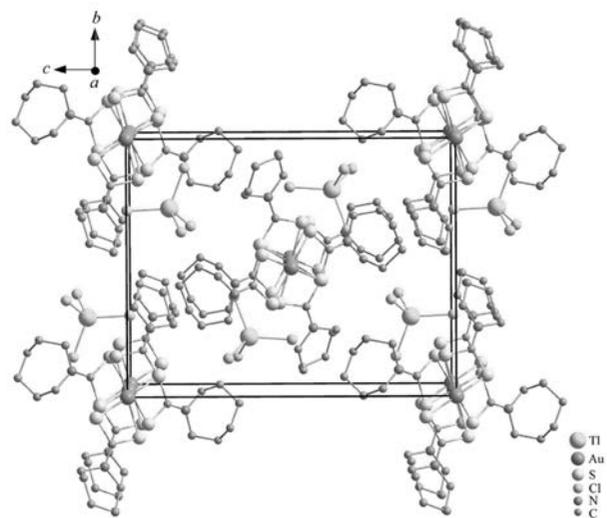


Рис. 2. Проекция структуры **2** на плоскость *bc*. В HmDtc-лигандах атомы водорода не приведены.

золота(III) дитиокарбаматами таллия(I) из раствора в твердую фазу сопровождается полным перераспределением Dtc-лигандов в координационную сферу золота.

Структурная организация двойных Au(III)–Pt(III) ионных соединений **1/2** установлена прямым методом РСА. Элементарные ячейки комплексов включают по четыре формульные единицы $[\text{Au}(\text{S}_2\text{CNPm})_2][\text{TlCl}_4]/[\text{Au}(\text{S}_2\text{CNHm})_2][\text{TlCl}_4]$ (рис. 1, 2, табл. 1). В катионах золота(III) комплексобразователь координирует по два Dtc-лиганда с формированием полигонов $[\text{AuS}_4]$, диагональные углы SAuS которых, равные 180° , отражают их плоско-тетрагональное строение, обусловленное низкоспиновым внутриорбитальным dsp^2 -гибридным состоянием атома золота (рис. 3, 4).

Способ координации дитиолигандов в комплексах **1/2** близок к *S,S'*-изобидентатному: длина связей Au–S составляет 2.3343–2.3386/2.3251–2.3414 Å (табл. 2). Как и ожидалось из данных ИК спектроскопии, в дитиокарбаматных группах комплексов **1/2** связи N–C (1.303, 1.308/1.300, 1.315 Å) заметно короче связей N–CH₂ (1.469–1.481/1.472–1.489 Å), что прямо указывает на существенный

вклад двоевязанности в формально обычные связи N–C(S)S (табл. 2). По этой же причине структурные фрагменты S₂C–NC₂ лигандов практически копланарны, на что указывают значения торсионных углов SCNC, близкие к 180° или 0° ; значимые отклонения от плоскости обнаруживают только атомы C¹² в катионе **B** (**1**) и C² в катионе **A** (**2**) (табл. 2). Во всех катионах золота(III) шести- и семичленные гетероциклические фрагменты, N(CH₂)₅ и N(CH₂)₆, лигандов *транс*-ориентированы относительно плоскости хромофора $[\text{AuS}_4]$ (рис. 3, 4), принимая конформации *кресло* и *скошенное кресло* соответственно [35–37].

Важно отметить, что структура каждого из полученных комплексов характеризуется присутствием двух неэквивалентных центросимметричных катионов $[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_n\}_2]^+$ ($n = 5, 6$), далее катионы **A** и **B** с атомами Au¹ и Au² соответственно. Сравнительный анализ структурных данных для катионов **A** и **B** в комплексах **1** и **2** позволяет отметить достоверное различие в их соответственных геометрических характеристиках: межатомных расстояниях, валентных и торсионных углах (табл. 2). В каждом из обсуждаемых комплексных катионов координация Dtc-лиган-

Таблица 1. Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структур **1** и **2**

Параметр	Значение	
	1	2
Брутто-формула	C ₁₂ H ₂₀ N ₂ S ₄ Cl ₄ AuTl	C ₁₄ H ₂₄ N ₂ S ₄ Cl ₄ AuTl
<i>M</i>	863.68	891.73
Сингония	Моноклинная	Моноклинная
Пространственная группа	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
<i>a</i> , Å	9.4043(7)	9.7774(2)
<i>b</i> , Å	17.9997(12)	14.1788(4)
<i>c</i> , Å	13.4907(10)	18.1071(4)
β, град	92.898(2)	91.2330(10)
<i>V</i> , Å ³	2280.7(3)	2509.64(10)
<i>Z</i>	4	4
<i>d</i> _{выч} , г/см ³	2.515	2.360
μ, мм ⁻¹	14.317	13.015
<i>F</i> (000)	1592	1656
Размер кристалла, мм	0.37 × 0.10 × 0.08	0.35 × 0.26 × 0.02
Область сбора данных по θ, град	1.89–30.13	1.82–27.54
Интервалы индексов отражений	–13 ≤ <i>h</i> ≤ 13, –24 ≤ <i>k</i> ≤ 25, –14 ≤ <i>l</i> ≤ 18	–8 ≤ <i>h</i> ≤ 12, –18 ≤ <i>k</i> ≤ 18, –23 ≤ <i>l</i> ≤ 23
Измерено отражений	12571	23022
Независимых отражений	6662	5783
	(<i>R</i> _{int} 0.0273)	(<i>R</i> _{int} 0.0401)
Отражений с <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	5295	4633
Переменных уточнения	220	238
GOOF	1.035	1.040
<i>R</i> -Факторы по <i>F</i> ² > 2σ(<i>F</i> ²)	<i>R</i> ₁ 0.0316, <i>wR</i> ₂ 0.0669	<i>R</i> ₁ 0.0315, <i>wR</i> ₂ 0.0760
<i>R</i> -Факторы по всем отражениям	<i>R</i> ₁ 0.0474, <i>wR</i> ₂ 0.0709	<i>R</i> ₁ 0.0459, <i>wR</i> ₂ 0.0812
Остаточная электронная плотность (min/max), e/Å ³	–1.711/2.268	–0.948/1.353

дов приводит к образованию двух металлоциклов [AuS₂C], которые общим атомом золота объединяются в бициклическую систему [CS₂AuS₂C]. Значения торсионных углов AuSSC и SAuCS, близкие к 180° (табл. 2), свидетельствуют о копланарном расположении атомов в четырехчленных циклах. Некоторое тетраэдрическое искажение циклов проявляется только в изомерных катионах **A** (**2**). Малые размеры обсуждаемых циклов иллюстрируют межатомные расстояния Au⋯C (2.815–2.837 Å) и S⋯S (2.849–2.853 Å), значения которых гораздо меньше сумм ван-дер-ваальсовых радиусов соответствующих пар атомов: 3.36 и 3.60 Å [38]. Настолько близкие позиции атомов золота и углерода указывают на проявление *транс*-

аннулярного взаимодействия между ними (т. е. не через систему связей, а непосредственно через пространство металлоциклов) и высокую концентрацию π-электронной плотности внутри циклов.

Анионная часть комплексов **1** и **2** представлена искаженно-тетраэдрическими тетрахлороталлат(III)-ионами [TlCl₄][–], геометрия которых обусловлена *sp*³-гибридным состоянием комплексобразователя (рис. 1, 2). Валентные углы ClTlCl лежат в диапазоне 105.98–113.93 и 105.84–114.29° соответственно; все связи Tl–Cl достоверно неэквивалентны, хотя и характеризуются близкими значениями длины 2.4005–2.4310 Å (табл. 2). В анионах и катионах обсуждаемых соединений металлы-комплексобразователи находятся в чет-

Таблица 2. Основные длины связей (*d*), валентные (ω) и торсионные (ϕ) углы в структурах **1** и **2**^a

Связь	<i>d</i> , Å	Связь	<i>d</i> , Å	Связь	<i>d</i> , Å	Связь	<i>d</i> , Å
1				2			
Au ¹ -S ¹¹	2.3346(13)	S ²¹ -C ⁷	1.736(6)	Au ¹ -S ¹	2.3352(14)	S ³ -C ⁸	1.729(5)
Au ¹ -S ¹²	2.3386(12)	S ²² -C ⁷	1.728(5)	Au ¹ -S ²	2.3414(15)	S ⁴ -C ⁸	1.717(6)
Au ¹ ...S ^{21b}	3.8090(14)	N ² -C ⁷	1.308(6)	S ¹ -C ¹	1.729(6)	N ² -C ⁸	1.315(7)
S ¹¹ -C ¹	1.740(5)	N ² -C ⁸	1.481(6)	S ² -C ¹	1.739(5)	N ² -C ⁹	1.484(8)
S ¹² -C ¹	1.724(5)	N ² -C ¹²	1.469(7)	N ¹ -C ¹	1.300(6)	N ² -C ¹⁴	1.472(7)
N ¹ -C ¹	1.303(7)	Tl ¹ -Cl ¹	2.4088(14)	N ¹ -C ²	1.489(7)	Tl ¹ -Cl ¹	2.403(2)
N ¹ -C ²	1.475(6)	Tl ¹ -Cl ²	2.4310(15)	N ¹ -C ⁷	1.484(7)	Tl ¹ -Cl ²	2.405(2)
N ¹ -C ⁶	1.472(6)	Tl ¹ -Cl ³	2.4031(12)	Au ² -S ³	2.3251(15)	Tl ¹ -Cl ³	2.408(2)
Au ² -S ²¹	2.3343(12)	Tl ¹ -Cl ⁴	2.4005(13)	Au ² -S ⁴	2.3382(14)	Tl ¹ -Cl ⁴	2.406(2)
Au ² -S ²²	2.3379(12)	Tl ¹ ...S ^{11a}	3.6715(12)	Au ² ...S ¹	3.830(2)	Tl ¹ ...S ^{3c}	3.6520(14)
Au ² ...S ¹²	3.9200(13)						
Угол	ω , град	Угол	ω , град	Угол	ω , град	Угол	ω , град
1				2			
S ¹¹ Au ¹ S ¹²	75.14(4)	Au ² S ²² C ⁷	87.0(2)	S ¹ Au ¹ S ²	75.18(5)	Au ² S ⁴ C ⁸	86.5(2)
S ¹¹ Au ¹ S ^{12a}	104.86(4)	S ²¹ C ⁷ N ²	124.8(4)	S ¹ Au ¹ S ^{2a}	104.82(5)	S ³ C ⁸ N ²	123.0(4)
Au ¹ S ¹¹ C ¹	86.98(18)	S ²² C ⁷ N ²	124.4(4)	Au ¹ S ¹ C ¹	87.1(2)	S ⁴ C ⁸ N ²	125.5(4)
Au ¹ S ¹² C ¹	87.21(17)	S ²¹ C ⁷ S ²²	110.9(3)	Au ¹ S ² C ¹	86.7(2)	S ³ C ⁸ S ⁴	111.5(3)
S ¹¹ C ¹ N ¹	124.6(4)	Cl ¹ Tl ¹ Cl ²	105.98(5)	S ¹ C ¹ N ¹	124.9(4)	Cl ¹ Tl ¹ Cl ²	114.29(7)
S ¹² C ¹ N ¹	124.7(4)	Cl ¹ Tl ¹ Cl ³	113.93(5)	S ² C ¹ N ¹	124.3(5)	Cl ¹ Tl ¹ Cl ³	110.06(7)
S ¹¹ C ¹ S ¹²	110.6(3)	Cl ¹ Tl ¹ Cl ⁴	109.61(5)	S ¹ C ¹ S ²	110.7(3)	Cl ¹ Tl ¹ Cl ⁴	105.84(8)
S ²¹ Au ² S ²²	75.26(4)	Cl ² Tl ¹ Cl ³	108.57(5)	S ³ Au ² S ⁴	75.30(5)	Cl ² Tl ¹ Cl ³	108.57(7)
S ²¹ Au ² S ^{22b}	104.74(4)	Cl ² Tl ¹ Cl ⁴	107.15(6)	S ³ Au ² S ^{4b}	104.70(5)	Cl ² Tl ¹ Cl ⁴	111.81(8)
Au ² S ²¹ C ⁷	86.9(2)	Cl ³ Tl ¹ Cl ⁴	111.24(5)	Au ² S ³ C ⁸	86.6(2)	Cl ³ Tl ¹ Cl ⁴	105.94(7)
Угол	ϕ , град	Угол	ϕ , град	Угол	ϕ , град	Угол	ϕ , град
1				2			
Au ¹ S ¹¹ S ¹² C ¹	-178.1(3)	Au ² S ²¹ S ²² C ⁷	-178.6(3)	Au ¹ S ¹ S ² C ¹	-173.7(3)	Au ² S ³ S ⁴ C ⁸	-177.6(3)
S ¹¹ Au ¹ C ¹ S ¹²	-178.3(2)	S ²¹ Au ² C ⁷ S ²²	-178.8(3)	S ¹ Au ¹ C ¹ S ²	-174.4(3)	S ³ Au ² C ⁸ S ⁴	-177.9(3)
S ¹¹ C ¹ N ¹ C ²	0.5(7)	S ²¹ C ⁷ N ² C ⁸	3.8(7)	S ¹ C ¹ N ¹ C ²	6.5(7)	S ³ C ⁸ N ² C ⁹	-0.7(7)
S ¹¹ C ¹ N ¹ C ⁶	-179.8(3)	S ²¹ C ⁷ N ² C ¹²	-172.1(4)	S ¹ C ¹ N ¹ C ⁷	-178.0(4)	S ³ C ⁸ N ² C ¹⁴	179.7(4)
S ¹² C ¹ N ¹ C ²	179.2(4)	S ²² C ⁷ N ² C ⁸	-177.0(4)	S ² C ¹ N ¹ C ²	-175.5(4)	S ⁴ C ⁸ N ² C ⁹	-179.8(4)
S ¹² C ¹ N ¹ C ⁶	-1.2(6)	S ²² C ⁷ N ² C ¹²	7.0(7)	S ² C ¹ N ¹ C ⁷	-0.1(7)	S ⁴ C ⁸ N ² C ¹⁴	0.5(8)

^a Симметрические преобразования: а) $-x, -y, 1-z$; б) $1-x, -y, 1-z$ (**1**); а) $-x, 1-y, 1-z$; б) $1-x, 1-y, 1-z$; в) $1/2-x, -1/2+y, 1/2-z$ (**2**).

верном окружении атомов хлора или серы. Поэтому для количественной характеристики геометрии их полиэдров удобно использовать параметр $\tau_4 = [360 - (\alpha + \beta)]/141^\circ$, где α и β – два наибольших угла L–M–L [39]. В случае чисто тетраэдрического полиэдра и плоско-тетрагонального полигона параметр τ_4 принимает следующие предельные значения: 1 ($\alpha = \beta = 109.5^\circ$) и 0 ($\alpha = \beta = 180^\circ$) соответ-

ственно. Из данных табл. 2 следует, что полиэдры анионов $[\text{TiCl}_4]^-$ в комплексах **1/2** характеризуются τ_4 0.956/0.949, что отражает преобладающий вклад (95.6/94.9%) тетраэдрической составляющей в их геометрию. В свою очередь, centrosymmetric строение изомерных катионов золота(III), включающих плоские хромофоры $[\text{AuS}_4]$, определяет для них τ_4 0.

Таблица 3. Геометрические параметры водородных и халькогенных связей в комплексах **1** и **2**^a

Контакт D–X···A	Расстояние, Å			Угол D–X···A, град
	D–X	X···A	D···A	
1				
C ^{6d} –H ^{6Bd} ···Cl ¹	0.99	2.79	3.543(4)	133
C ^{9e} –H ^{9Ae} ···Cl ²	0.99	2.74	3.505(6)	135
C ^{12c} –H ^{12Ac} ···Cl ²	0.99	2.93	3.733(6)	139
C ^{5b} –H ^{5Bb} ···Cl ³	0.99	2.87	3.603(5)	131
C ^{10f} –H ^{10Bf} ···Cl ³	0.99	2.78	3.738(6)	163
C ^{9d} –H ^{9Bd} ···Cl ⁴	0.99	2.95	3.689(6)	132
C ^{1a} –S ^{11a} ···Cl ¹	1.740(5)	3.445(2)	5.178(4)	173.71(14)
C ¹ –S ¹² ···Cl ¹	1.724(5)	3.210(2)	4.928(5)	174.4(2)
C ⁷ –S ²² ···Cl ³	1.728(5)	3.453(2)	5.105(6)	159.1(2)
2				
C ^{3f} –H ^{3Bf} ···Cl ³	0.97	2.91	3.629(6)	132
C ^{7c} –H ^{7Bc} ···Cl ³	0.97	2.92	3.720(6)	140
C ^{8a} –S ^{3a} ···Cl ¹	1.729(5)	3.566(2)	5.261(6)	166.3(2)
C ^{8b} –S ^{4b} ···Cl ¹	1.717(6)	3.327(3)	5.017(6)	167.6(2)
C ^{1c} –S ^{2c} ···Cl ²	1.739(5)	3.560(2)	5.213(6)	157.9(2)

^a Симметрические преобразования: а) $-x, -y, 1-z$; б) $1-x, -y, 1-z$; в) $-1+x, y, z$; д) $x, 1/2-y, 1/2+z$; е) $-1+x, 1/2-y, 1/2+z$; ф) $1-x, -1/2+y, 3/2-z$ (**1**); а) $1/2-x, -1/2+y, 1/2-z$; б) $-1/2+x, 1/2-y, -1/2+z$; в) $1/2+x, 1/2-y, -1/2+z$; ф) $1-x, 1-y, 1-z$ (**2**).

роталлат(III)-ион участвует в объединении двух соседних катионов **A** и **B** за счет вторичных связей Cl···S и Tl···S [40], а также множественных водородных связей неклассического типа Cl···H–C (табл. 3). Все эти анион-катионные взаимодействия способствуют дополнительной структурной стабилизации катионной псевдополимерной цепи и комплекса **1** в целом. Так, атом Cl¹ образует две вторичные связи с *цис*-ориентированными атомами серы, принадлежащими двум лигандам катиона **A**: Cl¹···S^{11a} 3.445(2) Å и Cl¹···S¹² 3.210(2) Å; а атом Cl³ образует вторичную связь только с одним из атомов серы катиона **B**, Cl³···S²² 3.453(2) Å. Однако во всех рассматриваемых случаях межатомные расстояния меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов серы и хлора 3.55 Å [38], что в сочетании со значениями углов CSCl, равных 173.71(14), 174.4(2), 159.1(2)°, позволяют классифицировать обсуждаемые взаимодействия как халькогенные (халькоген-галогенные) связи [41, 42]. Кроме того, атомы таллия анионов [TlCl₄][–] дополнительно участвуют во вторичных взаимодействиях с одним из атомов серы катиона **A**: Tl¹···S^{11a} 3.6715(12) Å, что заметно меньше суммы ван-дер-ваальсовых ради-

усов Tl и S 3.76 Å [38]. Таким образом, тетрахло-роталлат(III)-ионы, сложным образом участвующие во вторичных взаимодействиях с соседними катионами золота(III), дополнительно связывают их, формируя супрамолекулярную катион-анионную ленту (рис. 3).

Для соединения **2** также характерно проявление межкатионных вторичных взаимодействий Au···S. Однако в отличие от комплекса **1** эти взаимодействия непарные. В них участвуют атомы золота катионов **B**, а также диагонально ориентированные атомы серы катионов **A**: Au²···S¹ и Au²···S^{1b} 3.8295(17) Å, что приводит к построению линейных псевдополимерных цепей (···**A**···**B**···)_n, ориентированных вдоль кристаллографической оси *a* (рис. 4). В обсуждаемой цепи углы AuAuAu составляют 180°, а межатомное расстояние Au¹···Au² 4.889 Å заметно больше, чем в **1**. При этом взаимное расположение соседних катионов **A** и **B** количественно характеризуют торсионные углы C¹Au¹Au²C⁸ –93.9(2)° и C¹Au¹Au²C^{8b} 86.1(2)°, значения которых свидетельствуют, что биссекторальные оси SAuC обсуждаемых катионов золота(III) в проекции на плоскость *bc* образуют угол,

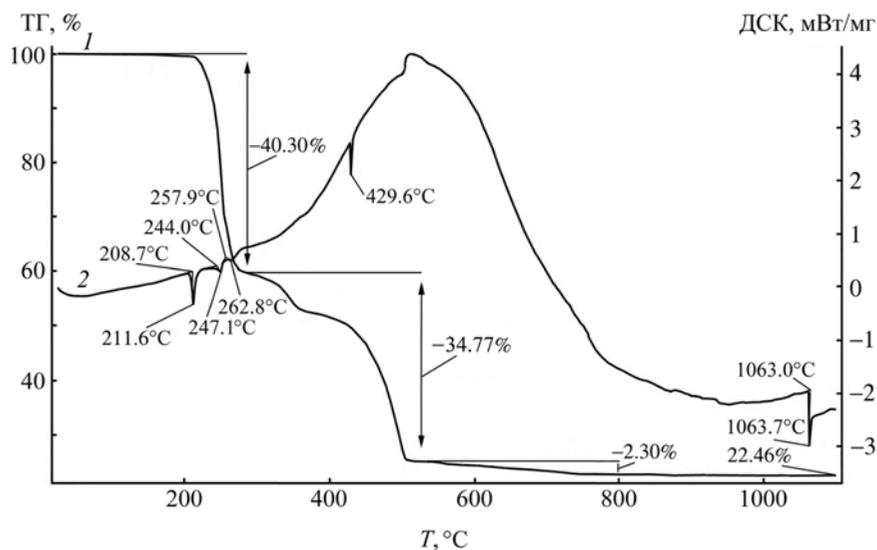


Рис. 5. Кривые ТГ (1) и ДСК (2) комплекса 1.

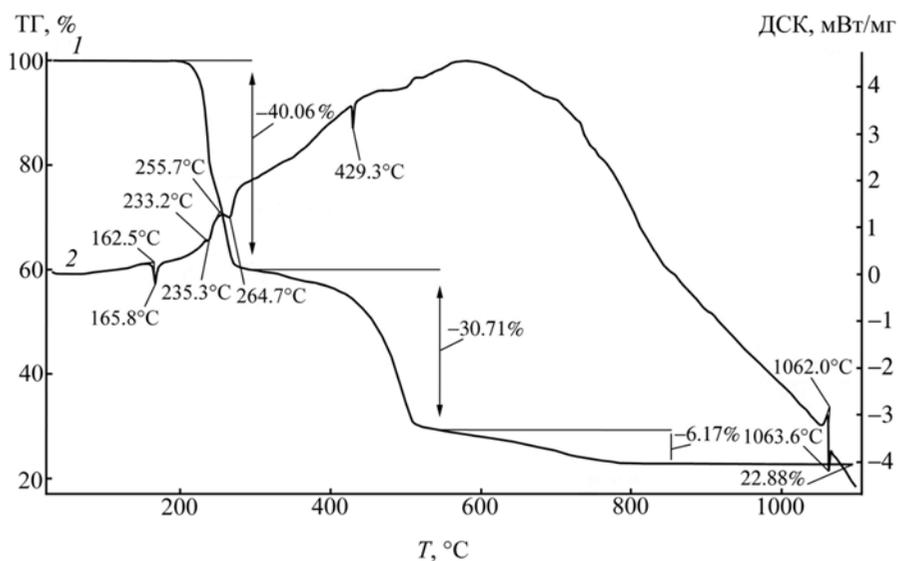


Рис. 6. Кривые ТГ (1) и ДСК (2) комплекса 2.

лишь ненамного отклоняющийся от прямого. В псевдополимерной цепи **2** катион **A** сохраняет свой полигон $[\text{AuS}_4]$, тогда как в катионе **B** за счет дополнительных вторичных связей $\text{Au}\cdots\text{S}$ комплексообразователь достраивает ближайшее окружение до вытянутого октаэдра $[\text{AuS}_{4+2}]$. Искажение образуемого октаэдра проявляется в меньшей степени, чем в комплексе **1**, поскольку аксиальная

ось $\text{S}^{1a}\cdots\text{Au}^{2a}\cdots\text{S}^{1b}$ образует с плоскостью хромофора $[\text{AuS}_4]$ угол близкий к прямому – $87.03(4)^\circ$.

В комплексе **2** характер связывания соседних катионов **A** и **B** при участии анионов $[\text{TiCl}_4]^-$ обнаруживает полную аналогию с **1** (рис. 3, 4). Тем не менее, параметры соответственных халькогенных связей достоверно различаются: $\text{Cl}^1\cdots\text{S}^3$ 3.566(2) Å, $\text{Cl}^1\cdots\text{S}^4$ 3.327(3) Å и $\text{Cl}^2\cdots\text{S}^2$ 3.560(2) Å

при значениях соответствующих углов CSCl 167.6(2), 166.3(2) и 157.9(2)°. Длина вторичной связи $\text{Tl}^1 \cdots \text{S}^3$ составляет 3.6520(14) Å. В дополнительной стабилизации супрамолекулярных структур **1** и **2** также участвуют водородные связи неклассического типа $\text{C-H} \cdots \text{Cl}$ (табл. 3), геометрические параметры которых довольно типичны [43, 44] и лежат в диапазоне: $d(\text{C-H})$ 0.97–0.99 Å, $d(\text{H} \cdots \text{Cl})$ 2.74–2.95 Å, $d(\text{C} \cdots \text{Cl})$ 3.505(6)–3.738(6) Å, угол $\text{C-H} \cdots \text{Cl}$ 131–163°. Таким образом, самоорганизация сложных супрамолекулярных архитектур в исследованных соединениях является результатом совокупного проявления множественных вторичных взаимодействий, реализующихся между ионными структурными единицами.

Термическое поведение комплексов **1/2** было исследовано методом СТА в атмосфере аргона с одновременной регистрацией кривых ТГ и ДСК. Для обсуждаемых соединений, термически устойчивых до ~200/204°C, характерен весьма близкий ход экспериментальных кривых (рис. 5, 6). Первую ступень потери массы кривые ТГ комплексов **1/2** регистрируют в диапазоне 200–284/204–296°C (рис. 5, 1, 6, 1). Обсуждаемая ступень связана с интенсивным термолизом комплексов, который сопровождается восстановлением золота до элементного состояния и высвобождением TlCl_3 , с последующим его восстановлением до TlCl . (По данным [45] при температуре выше 150°C TlCl_3 разлагается на TlCl и Cl_2). Однако экспериментальная потеря массы на этой ступени, в 40.30/40.06%, заметно ниже расчетных значений (49.42/51.02%), что может объясняться выходом кривой ТГ на новую ступень при незавершенном испарении продуктов термолиза по первой ступени.

Второй этап потери массы (в 34.77/30.71%), в основном обусловленный испарением образовавшегося TlCl , фиксируется в области средних температур 284–526/296–545°C. В самом начале этапа кривые ТГ отражают плавную потерю массы, которая по достижении т. пл. TlCl (431°C [45]) начинает быстро нарастать. При дифференцировании кривых ТГ установлено, что максимальная скорость потери массы приходится на 496.2/498.3°C. (При независимом изучении термического поведения компактного TlCl первые признаки потери массы были отмечены при ~400°C с заметным

нарастанием скорости его испарения начиная с ~450°C и полным завершением процесса к 600°C).

Пологий участок финальной десорбции продуктов термолиза (2.30/6.17%), начинающийся с 526/545°C, со стабилизацией массы образцов при 800/853°C завершается. Таким образом, общая потеря массы образцов (37.07/36.88%), фиксируемая в температурном диапазоне 284–800/296–853°C, превышает расчетные значения для TlCl (27.77/26.89%), компенсируя тем самым недостающую потерю массы, выявленную на первой ступени кривых ТГ (см. выше). При 1100°C остаточная масса вещества составляет 22.46/22.88% от исходной, что в целом согласуется с расчетными значениями 22.80/22.09% для восстановленного элементного золота.

Каждая из кривых ДСК комплексов **1/2** (рис. 5, 2, 6, 2) включает по пять эндоэффектов. Первые, низкотемпературные эндоэффекты с экстремумами при 211.6/165.8°C, которые фиксируются еще до начала потери массы, отнесены к плавлению образцов (экстраполированные т. пл. 208.7/162.5°C). Измерение т. пл. независимым образом (в стеклянных капиллярах) позволило установить плавление комплексов **1** и **2** в диапазонах 209–210 и 162–163°C соответственно. Следующие два эндоэффекта с экстремумами при 247.1 и 262.8°C/235.3 и 264.7°C проецируются на первую, крутопадающую ступень кривых ТГ, отражая две последовательные стадии термолиза комплексов. При 429.6/429.3°C кривая ДСК регистрирует эндоэффекты, связанные с плавлением образовавшегося TlCl (экстраполированные т. пл. 428.9/427.1°C). Финальный эндоэффект в высокотемпературной области отражает плавление восстановленного элементного золота (экстраполированные т. пл. 1063.0/1062.0°C).

Для исследования продуктов термолиза комплексов **1** и **2** в ряде экспериментов нагрев исследуемых образцов останавливали при 300°C, после прохождения кривыми ТГ первой ступени потери массы. Полученное на этой стадии вещество было охарактеризовано методами растровой электронной микроскопии и рентгеноспектрального микроанализа. На внешней поверхности (и в объеме) пленки, образованной смесью остывших продуктов термолиза, обнаружены необычные четырехлепестковые ветвящиеся кристаллы TlCl слож-

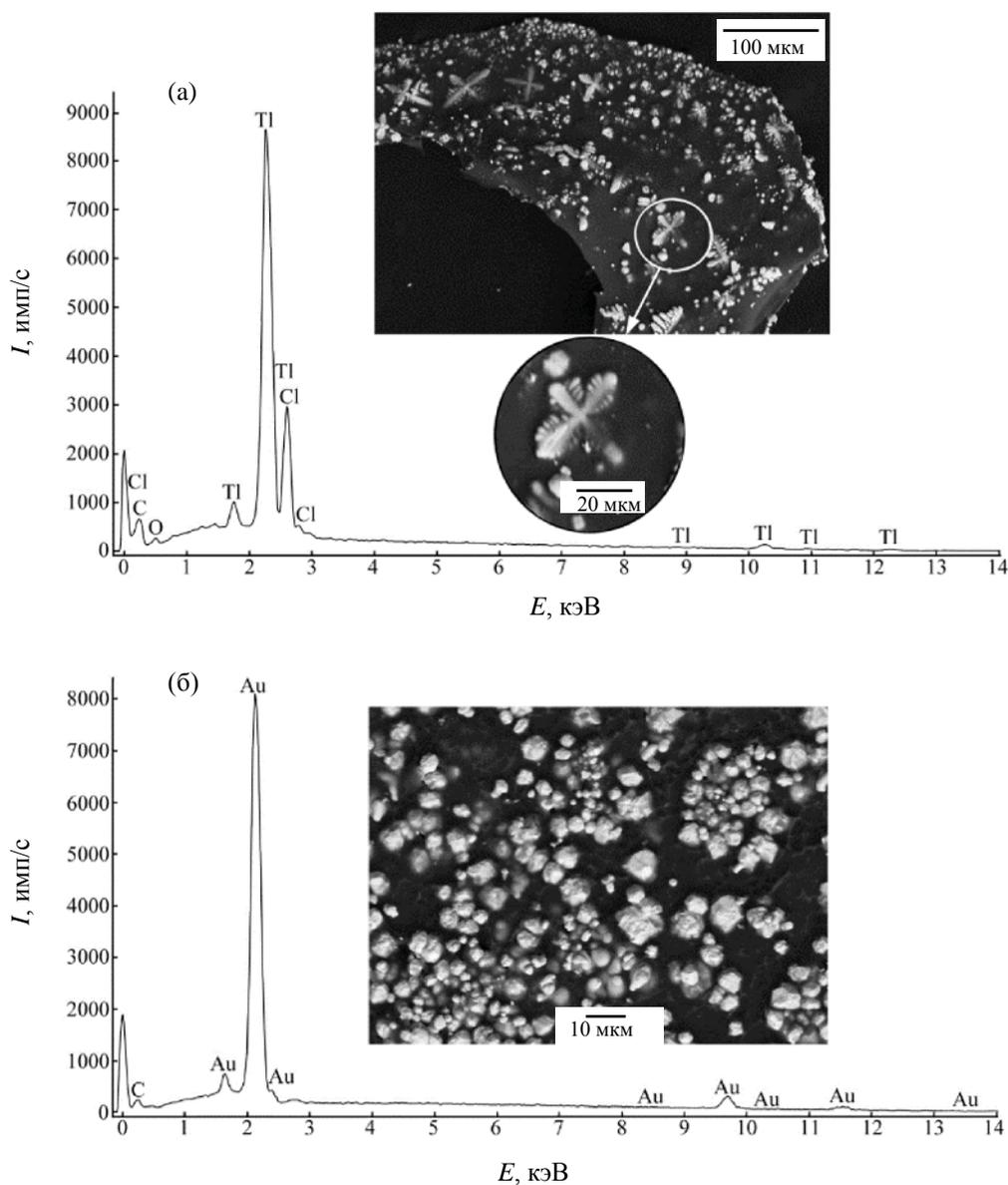


Рис. 7. Энергодисперсионные спектры, а также форма и размер частиц продуктов термоллиза **1** (процесс остановлен при 300°C). Микроструктурные проявления образовавшегося TlCl на поверхности и в объеме полимерной пленки, на выноске приведено детализированное изображение единичного микрокристалла TlCl (а) и микрокристаллы восстановленного элементарного золота в матрице пленки с обратной стороны (б).

ной формы, длина × ширина: 34–60 × 30–46 мкм (рис. 7а). Рентгенодисперсионные спектры этих кристаллов, отражающие их качественный химический состав, ожидаемо включают характеристические пики таллия и хлора (рис. 7а). Отсюда ясно, что одним из финальных продуктов термоллиза исследуемых комплексов является восстановленный хлорид таллия(I). Внутренняя поверхность пленки

выглядит совершенно иначе, поскольку тяжелый материал образовавшихся продуктов термоллиза опустился на дно тигля. С этой стороны пленка связывает микрокристаллы восстановленного элементарного золота (размер частиц ~2.26–7.20 мкм), у которых отчетливо видны грани и ребра (рис. 7б). В данном случае рентгенодисперсионные спектры представлены только характеристическими

пиками золота (рис. 7б). Таким образом, в относительно мягких условиях (до 300°C) наблюдается количественная регенерация связанного золота с его восстановлением до элементного состояния и последующей кристаллизацией в расплаве продуктов термолита.

В представленной работе препаративно выделены и детально охарактеризованы методами ИК спектроскопии, РСА, СТА и ЯМР $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ алкилендитиокарбаматно-хлоридные двойные комплексы золота(III)-таллия(III) состава $[\text{Au}(\text{S}_2\text{CNPm})_2][\text{TlCl}_4]$ и $[\text{Au}(\text{S}_2\text{CNHm})_2][\text{TlCl}_4]$. В кристаллическом состоянии оба соединения формируют сложноорганизованные супрамолекулярные структуры за счет множественных вторичных взаимодействий между ионными структурными единицами. Неэквивалентные катионы золота(III) вторичными взаимодействиями $\text{Au}\cdots\text{S}$ объединяются в псевдополимерные цепи. В свою очередь, анионы $[\text{TlCl}_4]^-$ образуют вторичные анион-катионные связи $\text{Tl}\cdots\text{S}$, $\text{S}\cdots\text{Cl}$ и неклассические водородные связи $\text{C}-\text{H}\cdots\text{Cl}$, участвуя таким образом в дополнительном связывании соседних катионов золота(III). Изучение термического поведения двойных Au(III)-Tl(III) соединений в инертной атмосфере аргона позволило установить пределы их термической устойчивости, характер протекания термолита (с идентификацией методом микрозонда элементного золота и TlCl в качестве финальных продуктов), а также выявить условия количественной регенерации связанного золота.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры (KBr) регистрировали на интерференционном ИК спектрометре с Фурье-преобразованием ФСМ-1201 в диапазоне частот 4000–400 cm^{-1} . Управление прибором и обработку спектров осуществляли по программе FSpec (версия 4.0.0.2 для Windows, ООО «Мониторинг», Россия). Спектры ЯМР $^1\text{H}/^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ в растворе CDCl_3 (99.8%, ХЧ, Сольвекс) получали на спектрометре Bruker Avance 400 с рабочими частотами 400.1/100.6 МГц со сверхпроводящим магнитом (B_0 9.4 Тл) и Фурье-преобразованием. Изотропные химические сдвиги ядер ^1H и ^{13}C даны относительно ТМС.

РСА с монокристаллов комплексов **1** и **2** выполнен на дифрактометре Bruker-Nonius X8 Apex CCD (MoK_α -излучение, λ 0.71073 Å, графитовый монохроматор) при 150(2) и 296(2) К соответственно. Сбор данных проведен по стандартной методике: φ - и ω -сканирование узких фреймов. Поглощение учтено эмпирически с использованием программы SADABS [46]. Структуры определены прямым методом и уточнены методом наименьших квадратов (по F^2) в полноматричном анизотропном приближении неводородных атомов. Положения атомов водорода метиленовых групп рассчитаны геометрически и включены в уточнение в модели *наездника*. Расчеты по определению и уточнению структур выполнены по программе SHELXL 2018/3 [47]. Координаты атомов, длины связей и углы полученных комплексов депонированы в Кембриджском банке структурных данных [CCDC 2248177 (**1**) и 2248178 (**2**)]. Основные кристаллографические данные и результаты уточнения структур приведены в табл. 1, длины связей и углы – в табл. 2, параметры водородных и халькогенных связей – в табл. 3.

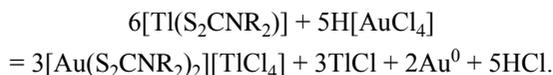
Термическое поведение комплексов **1** и **2** изучали методом СТА, включающим одновременную регистрацию кривых термогравиметрии (ТГ) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Исследование проводили на приборе STA 449C Jupiter (NETZSCH) в корундовых тиглях под крышкой с отверстием, обеспечивающим давление паров при термическом разложении образца в 1 атм. Скорость нагрева составляла 5 град/мин до 1100°C в атмосфере аргона. Масса исследуемых образцов составляла 1.903–4.521 (**1**) и 3.510–4.628 мг (**2**). Точность измерения температуры $\pm 0.7^\circ\text{C}$, изменения массы $\pm 1 \times 10^{-4}$ мг. При съемке кривых ТГ и ДСК использовали файл коррекции, а также калибровки по температуре и чувствительности для заданной температурной программы и скорости нагрева. Независимое определение температуры плавления комплексов **1** и **2** проводили на приборе ПТП(М) (ОАО «Химлаборприбор»).

Для характеристики дисперсности и морфологических особенностей частиц, а также качественного определения химического состава веществ, образующихся в процессе термолита исследуемых комплексов, использовали растровый электронный микроскоп JEOL JSM-6390LV (Япония), ос-

нащенный аналитической системой микроанализа INCAPentaFETx3 с дисперсией по энергии Oxford Instrument (Англия).

Циклопентаметилен- и циклогексаметилендитиокарбаматы натрия получали взаимодействием эквимольных масс сероуглерода (Merck) с пиперидином и гексаметиленимином (Aldrich) соответственно в щелочной среде [48]; исходные полимерные комплексы таллия(I), $[Tl_2\{S_2CN(CH_2)_n\}_2]$ [$n = 5$ (**1a**), 6 (**2a**)] получали, как описано в работах [20, 21].

Получение тетрахлороталлатов(III) бис(N,N-циклопентаметилендитиокарбамато-S,S')золота(III), $[Au(S_2CNPm)_2][TiCl_4]$ (1**) и бис(N,N-циклогексаметилендитиокарбамато-S,S')золота(III), $[Au(S_2CNHm)_2][TiCl_4]$ (**2**)** проводили взаимодействием свежесозданных комплексов таллия(I) **1a** и **2a** с растворами хлорида золота(III) в 2М HCl. Ранее нами было установлено, что связывание золота(III) из растворов свежесозданными дитиокарбаматами таллия(I) включает окислительно-восстановительный процесс [23]. Поэтому гетерогенная реакция взаимодействия комплексов таллия(I) с тетрахлороаурат(III)-ионами в растворе 2 М. HCl может быть представлена следующим образом:



К свежесозданным осадкам комплексов таллия(I) **1a/2a** белого цвета массой по 100 мг (0.2742/0.2641 ммоль) приливали по 10.0/9.6 мл растворов $AuCl_3$ (в 2 М. HCl), содержащих 45.0 мг (0.2285 ммоль) и 43.2 мг (0.2193 ммоль) золота соответственно и перемешивали в течение 1 ч на магнитной мешалке. Полученные желтые осадки отфильтровывали, промывали водой и сушили на фильтре. Контроль остаточного содержания золота(III) в растворах проводили на атомно-абсорбционном спектрометре 1 класса Hitachi, модель 180-50. Степень связывания золота из растворов в твердую фазу составила 99.6/62.2%. Монокристаллы комплексов **1** и **2** для РСА получали растворением полученных желтых осадков в ацетоне при умеренном нагревании. Нерастворимую часть вещества отделяли при фильтровании раствора. Прозрачные желтые кристаллы **1** (игольчатые) и **2**

(пластинчатые) получали из фильтратов в условиях медленного испарения растворителя при комнатной температуре.

Комплекс 1. Т. пл. 209–210°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1004 ср, 1111 ср (CS_2), 1134 сл ($N-CH_2$), 1553 о.с ($N-CS_2$), 2862 ср, 2946 сл (CH). Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$), δ , м. д.: 3.95 уш. с (8H, NCH_2), 1.92 уш. с (4H, $NCH_2CH_2CH_2$), 1.85 уш. с (8H, NCH_2CH_2). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$), δ_C , м. д.: 193.73 (NCS_2), 51.09 (NCH_2), 25.89 (NCH_2CH_2), 24.08 ($NCH_2CH_2CH_2$).

Комплекс 2. Т. пл. 162–163°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 990 ср, 1091 ср (CS_2), 1160 с ($N-CH_2$), 1529 ср, 1541 с ($N-CS_2$), 2856 с, 2933 о.с (CH). Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$), δ , м. д.: 3.94 уш. с (8H, NCH_2), 1.99 уш. с (8H, NCH_2CH_2), 1.68 уш. с (8H, $NCH_2CH_2CH_2$); при 50°C, 4.06–4.03 м (8H, NCH_2), 2.07–2.05 м (8H, NCH_2CH_2), 1.75–1.72 м (8H, $NCH_2CH_2CH_2$). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$), δ_C , м. д.: 195.66 (NCS_2), 52.63 (NCH_2), 26.94 (NCH_2CH_2), 26.68 ($NCH_2CH_2CH_2$).

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Иванов Александр Васильевич, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2146-0754>

Лосева Ольга Викторовна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5859-8031>

Родина Татьяна Андреевна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2576-8643>

Зинченко Сергей Викторович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6428-2137>

БЛАГОДАРНОСТЬ

Электронно-микроскопические и рентгено-спектральные исследования выполнены с использованием оборудования Амурского центра минералого-геохимических исследований (Лаборатория микроскопии и структурно-молекулярных исследований) Института геологии и природопользования Дальневосточного отделения РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Sánchez-Chapul L., Santamaría A., Aschner M., Ke T., Tinkov A.A., Túnez I., Osorio-Rico L., Galván-Arzate S., Rangel-López E.* // *Front. Genet.* 2023. Vol. 14. 1168713. doi 10.3389/fgene.2023.1168713
2. *Chou Y.-T., Lo K.-Y.* // *Sci. Rep.* 2019. Vol. 9. 6905. doi 10.1038/s41598-019-43413-1
3. *Abdolmaleki S., Ghadermazi M., Aliabadi A.* // *Sci. Rep.* 2021. Vol. 11. 15699. doi 10.1038/s41598-021-95278-y
4. *Gomathi G., Thirumaran S., Ciattini S.* // *Polyhedron.* 2015. Vol. 102. P. 424. doi 10.1016/j.poly.2015.09.071
5. *Manar K.K., Rajput G., Yadav M.K., Yadav C.Y., Kumari K., Drew M.G.B., Singh N.* // *Chem. Select.* 2016. Vol. 1. N 18. P. 5733. doi 10.1002/slct.201601280
6. *Sivagurunathan G.S., Ramalingam K., Rizzoli C.* // *Polyhedron.* 2013. Vol. 65. P. 316. doi 10.1016/j.poly.2013.08.007
7. *Abrahamson H., Heiman J.R., Pignolet L.H.* // *Inorg. Chem.* 1975. Vol. 14. N 9. P. 2070. doi 10.1021/ic50151a011
8. *Rizzoli C., Ramalingam K., Alexander N.* // *Acta Crystallogr. (E).* 2008. Vol. 64. P. m1020. doi 10.1107/S1600536808021004
9. *Nilson L., Hesse R.* // *Acta Chem. Scand.* 1969. Vol. 23. N 6. P. 1951. doi 10.3891/acta.chem.scand.23-1951
10. *Jennische P., Olin Å., Hesse R.* // *Acta Chem. Scand.* 1972. Vol. 26. N 7. P. 2799. doi 10.3891/acta.chem.scand.26-2799
11. *Jennische P., Hesse R.* // *Acta Chem. Scand.* 1973. Vol. 27. N 9. P. 3531. doi 10.3891/acta.chem.scand.27-3531
12. *Anacker-Eickhoff H., Jennische P., Hesse R.* // *Acta Chem. Scand. (A).* 1975. Vol. 29. N 1. P. 51. doi 10.3891/acta.chem.scand.29a-0051
13. *Pritzkow H., Jennische P.* // *Acta Chem. Scand. (A).* 1975. Vol. 29. N 1. P. 60. doi 10.3891/acta.chem.scand.29a-0060
14. *Elfving E., Anacker-Eickhoff H., Jennische P., Hesse R.* // *Acta Chem. Scand. (A).* 1976. Vol. 30. N 5. P. 335. doi 10.3891/acta.chem.scand.30a-0335
15. *Hong S.-H., Jennische P.* // *Acta Chem. Scand. (A).* 1978. Vol. 32. N 4. P. 313. doi 10.3891/acta.chem.scand.32a-0313
16. *Alexander N., Ramalingam K., Rizzoli C.* // *Inorg. Chim. Acta.* 2011. Vol. 365. N 1. P. 480. doi 10.1016/j.ica.2010.09.029
17. *Ramalingam K., Rizzoli C., Alexander N.* // *Monatsh. Chem.* 2013. Vol. 144. N 9. P. 1329. doi 10.1007/s00706-013-0974-y
18. *Kumar V., Singh V., Gupta A.N., Drew M.G.B., Singh N.* // *Dalton Trans.* 2015. Vol. 44. N 4. P. 1716. doi 10.1039/C4DT03032J
19. *Ramalingam K., Rizzoli C., Sivagurunathan G.S.* // *New J. Chem.* 2016. Vol. 40. N 3. P. 2489. doi 10.1039/c5nj02980e
20. *Иванов А.В., Бредюк О.А., Герасименко А.В., Анцуткин О.Н.* // *Докл. АН.* 2008. Т. 420. № 5. С. 637; *Ivanov A.V., Bredyuk O.A., Gerasimenko A.V., Antzutkin O.N.* // *Doklady Phys. Chem.* 2008. Vol. 420. N 2. P. 130. doi 10.1134/S0012501608060043
21. *Иванов А.В., Бредюк О.А., Герасименко А.В., Луценко И.А., Анцуткин О.Н., Форшлинг В.* // *Коорд. хим.* 2006. Т. 32. № 5. С. 354; *Ivanov A.V., Bredyuk O.A., Gerasimenko A.V., Lutsenko I.A., Antzutkin O.N., Forsling W.* // *Russ. J. Coord. Chem.* 2006. Vol. 32. N 5. P. 339. doi 10.1134/S107032840605006X
22. *Бредюк О.А., Лосева О.В., Иванов А.В., Говда В., Анцуткин О.Н.* // *Коорд. хим.* 2017. Т. 43. № 10. С. 602; *Bredyuk O.A., Loseva O.V., Ivanov A.V., Gowda V., Antzutkin O.N.* // *Russ. J. Coord. Chem.* 2017. Vol. 43. N 10. P. 638. doi 10.1134/S1070328417100013
23. *Иванов А.В., Бредюк О.А., Лосева О.В., Родина Т.А.* // *Коорд. хим.* 2015. Т. 41. № 2. С. 107; *Ivanov A.V., Bredyuk O.A., Loseva O.V., Rodina T.A.* // *Russ. J. Coord. Chem.* 2015. Vol. 41. N 2. P. 108. doi 10.1134/S1070328415020025
24. *Иванов А.В., Бредюк О.А., Лосева О.В., Анцуткин О.Н.* // *ЖНХ.* 2016. Т. 61. № 6. С. 792; *Ivanov A.V., Bredyuk O.A., Loseva O.V., Antzutkin O.N.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2016. Vol. 61. N 6. P. 755. doi 10.1134/S0036023616060103
25. *Иванов А.В., Бредюк О.А., Лосева О.В.* // *ЖОХ.* 2018. Т. 88. № 7. С. 1180; *Ivanov A.V., Bredyuk O.A., Loseva O.V.* // *Russ. J. Gen. Chem.* 2018. Vol. 88. N 7. P. 1470. doi 10.1134/S1070363218070198
26. *Казлицына Л.А., Куплетская Н.Б.* *Применение УФ-, ИК-, ЯМР- и масс-спектрологии в органической химии.* М.: Изд. Московск. унив., 1979, 240 с.
27. *Гремлик Г.У.* *Язык спектров. Введение в интерпретацию спектров органических соединений.* М.: ООО «Брукер Оптик», 2002. 93 с.
28. *Шершнева В.А., Соколова Л.В., Яковлева Т.В.* // *Высокомолекулярное соединение (А).* 1980. Т. 22. № 10. С. 2305; *Shershnev V.A., Sokolova L.V., Yakovleva T.V.* // *Polym. Sci. USSR.* 1980. Vol. 22. N 10. P. 2529. doi 10.1016/0032-3950(80)90159-8
29. John Wiley & Sons, Inc. SpectraBase; SpectraBase Compound ID=DiJQuAXLpJE <https://spectrabase.com/compound/DiJQuAXLpJE> (дата обращения 15.05.2023).
30. John Wiley & Sons, Inc. SpectraBase; SpectraBase Compound ID=5Zceg8XzL6u <https://spectrabase.com/compound/5Zceg8XzL6u> (дата обращения 15.05.2023).

31. Yin H.D., Li F., Wang D. // *J. Coord. Chem.* 2007. Vol. 60. N 11. P. 1133. doi 10.1080/00958970601008846
32. Rodina T.A., Loseva O.V., Smolentsev A.I., Antzugin O.N., Ivanov A.V. // *Inorg. Chim. Acta.* 2020. Vol. 508. 119630. doi 10.1016/j.ica.2020.119630
33. Korneeva E.V., Smolentsev A.I., Antzugin O.N., Ivanov A.V. // *Inorg. Chim. Acta.* 2021. Vol. 525. 120383. doi 10.1016/j.ica.2021.120383
34. Loseva O.V., Rodina T.A., Ivanov M.A., Бредюк О.А., Смоленцев А.И., Иванов А.В. // *ЖОХ.* 2022. Т. 92. N 6. С. 963; Loseva O.V., Rodina T.A., Ivanov M.A., Bredyuk O.A., Smolentsev A.I., Ivanov A.V. // *Russ. J. Gen. Chem.* 2022. Vol. 92. N 6. P. 1040. doi 10.1134/S1070363222060159
35. Boeyens J.C.A. // *J. Cryst. Mol. Struct.* 1978. Vol. 8. N 6. P. 317. doi 10.1007/BF01200485
36. Bocian D.F., Pickett H.M., Rounds T.C., Strauss H.L. // *J. Am. Chem. Soc.* 1975. Vol. 97. N 4. P. 687. doi 10.1021/ja00837a001
37. Boessenkool I.K., Boeyens J.C.A. // *J. Cryst. Mol. Struct.* 1980. Vol. 10. N 1–2. P. 11. doi 10.1007/BF01209549
38. Bondi A. // *J. Phys. Chem.* 1964. Vol. 68. N 3. P. 441. doi 10.1021/j100785a001
39. Yang L., Powel D.R., Houser R.P. // *Dalton Trans.* 2007. N 9. P. 955. doi 10.1039/B617136B
40. Alcock N.W. // *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* 1972. Vol. 15. P. 1. doi 10.1016/S0065-2792(08)60016-3
41. Wang W., Ji B., Zhang Y. // *J. Phys. Chem. (A).* 2009. Vol. 113. N 28. P. 8132. doi 10.1021/jp904128b
42. Scilabra P., Terraneo G., Resnati G. // *Acc. Chem. Res.* 2019. Vol. 52. N 5. P. 1313. doi 10.1021/acs.accounts.9b00037
43. Бахтиярова Ю.В., Аксунова А.Ф., Галкина И.В., Галкин В.И., Лодочникова О.А., Катаева О.Н. // *Изв. АН. Сер. хим.* 2016. Т. 65. № 5. С. 1313; Bakhtiyarova Y.V., Aksunova A.F., Galkina I.V., Galkin V.I., Lodochnikova O.A., Kataeva O.N. // *Russ. Chem. Bull.* 2016. Vol. 65. N 5. P. 1313. doi 10.1007/s11172-016-1454-4
44. Rodina T.A., Loseva O.V., Ivanov A.V. // *ЖСХ.* 2021. Т. 62. № 1. С. 126; Rodina T.A., Loseva O.V., Ivanov A.V. // *J. Struct. Chem.* 2021. Vol. 62. N 1. P. 123. doi 10.1134/S0022476621010157
45. Лидин Р.А., Андреева Л.Л., Молочко В.А. *Константы неорганических веществ: справочник.* М.: Дрофа, 2008. С. 180.
46. Bruker, APEX2 (version 1.08), SAINT (version 7.03), SADABS (version 2.11), SHELXTL (version 6.12). Madison (WI, USA): Bruker AXS Inc., 2004.
47. Sheldrick G.M. // *Acta Crystallogr. (C).* 2015. Vol. 71. N 1. P. 3. doi 10.1107/S2053229614024218
48. Быр'юко В.М. *Дитиокарбаматы.* М.: Наука, 1984. 341 с.

Double Pseudo-Polymeric Complexes of $[\text{Au}(\text{S}_2\text{CNR}_2)_2][\text{TiCl}_4]$, $\text{R}_2 = (\text{CH}_2)_5, (\text{CH}_2)_6$: Preparation, Structural Organization, and Thermal Behavior (Low-Temperature Reduction and Crystallization of Gold)

O. A. Bredyuk^a, O. V. Loseva^a, T. A. Rodina^b, S. V. Zinchenko^c, A. I. Smolentsev^d, and A. V. Ivanov^{a,*}

^a Institute of Geology and Nature Management, Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences, Blagoveschensk, 675000 Russia

^b Amur State University, Blagoveschensk, 675027 Russia

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

^d Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, 630090 Russia
*e-mail: alexander.v.ivanov@chemist.com

Received June 21, 2023; revised August 5, 2023; accepted August 5, 2023

The capability of thallium(I) alkylenedithiocarbamates to bind gold(III) from solutions in 2 M HCl was studied. Double complexes of $[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_5\}_2][\text{TiCl}_4]$ and $[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\}_2][\text{TiCl}_4]$ were preparatively isolated as individual forms of gold(III) binding into the solid phase. In the crystalline state, the ionic structural units of the complexes are combined together due to the secondary $\text{Au}\cdots\text{S}$, $\text{Ti}\cdots\text{S}$ and $\text{S}\cdots\text{Cl}$ bonds that results in complicated supramolecular architectures. Thermal behavior of compounds was studied using the simultaneous thermal analysis technique; both reduced elemental gold and thallium(I) chloride were identified as the final thermolysis products.

Keywords: gold(III)–thallium(III) dithiocarbamato-chlorido complexes, self-organization of supramolecular structure, secondary ($\text{Au}\cdots\text{S}$, $\text{Ti}\cdots\text{S}$, $\text{S}\cdots\text{Cl}$) interactions, thermal behavior.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ОКСАЛАТОВ ВИСМУТА(III), ОСАЖДАЕМЫХ ИЗ РАСТВОРОВ МИНЕРАЛЬНЫХ КИСЛОТ

© 2023 г. Е. В. Тимакова^{1,2,*}, Т. Е. Тимакова^{1,2}, Л. И. Афонина^{1,2}, Н. В. Булина¹,
А. И. Титков¹, К. Б. Герасимов¹, В. А. Володин^{3,4}, Ю. М. Юхин¹

¹ Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения Российской академии наук,
ул. Кутателадзе 18, Новосибирск, 630090 Россия

² Новосибирский государственный технический университет, Новосибирск, 630073 Россия

³ Институт физики полупроводников имени А. В. Ржанова Сибирского отделения Российской академии наук,
Новосибирск, 630090 Россия

⁴ Новосибирский государственный университет, Новосибирск, 630090 Россия

*e-mail: timakova@solid.nsc.ru

Поступило в редакцию 21 марта 2023 г.

После доработки 4 августа 2023 г.

Принято к печати 7 августа 2023 г.

Получены оксалаты висмута составов $\text{BiOH}(\text{C}_2\text{O}_4)$, $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ осаждением из растворов висмута в хлорной, азотной и хлороводородной кислотах при добавлении щавелевой кислоты. Состав соединений идентифицирован методами рентгенофазового и химического анализов, ИК и КР спектроскопии, термогравиметрии. Показано, что в составе гидратов оксалата висмута(III) $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ катионы висмута координированы атомами кислорода карбоксильных групп оксалат-ионов и молекул воды похожим образом, и состав соединений, с учетом структурных особенностей, описывается общей формулой $\{[\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot (x-4)\text{H}_2\text{O}\}_n$. Определены условия окислительного термолита $\text{BiOH}(\text{C}_2\text{O}_4)$ и $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ с получением тетрагональной модификации оксида висмута $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$.

Ключевые слова: осаждение, оксалат висмута(III), оксалатные прекурсоры, оксид висмута(III)

DOI: 10.31857/S0044460X23090111, **EDN:** WYOGVM

В настоящее время известны оксалаты висмута(III) следующих составов $\text{BiOH}(\text{C}_2\text{O}_4)$, $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, где $x = 6, 7, 8$ [1–4]. Методом РСА монокристаллов исследованы $\text{BiOH}(\text{C}_2\text{O}_4)$ [1], $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [2, 3] и $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ [2]. Как и другие координационные полимерные соединения висмута(III), оксалаты представляют интерес в качестве прекурсоров для синтеза наноразмерных и мелкодисперсных висмутсодержащих порошков [5, 6].

Преимуществами оксалатных прекурсоров являются простота их синтеза, вследствие малой растворимости практически всех солей щавелевой

кислоты, а также выделение в процессе термолита в качестве газообразных продуктов только оксидов углерода и воды [7, 8]. Соли висмута и щавелевой кислоты используют для синтеза функциональных оксидных материалов [9, 10], в том числе оксидов висмута различных модификаций [11–15]. Оксалаты висмута и синтезированные их оксиды, как и другие соединения висмута [16], имеют высокое значение ширины запрещенной зоны и перспективны для использования в качестве катализаторов фотохимических процессов в видимом световом диапазоне [11–15, 17–20], а также в оптоэлектронных и электрохимических устройствах [15, 20].

Оксалаты висмута в основном получают методами осаждения из висмутсодержащих азотно-кислых растворов добавлением щавелевой кислоты или ее солей щелочных металлов. Составы осаждаемых продуктов чувствительны к условиям синтеза (рН среды, молярному соотношению оксалат-ионов и висмута(III) в водной фазе и температуре), что в ряде случаев приводит к образованию смесей нескольких соединений. Так, при комнатной температуре из водного раствора $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ при добавлении щавелевой кислоты получена смесь кристаллов $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ [2]. Монофазный продукт $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ предлагается получать нагреванием выше 75°C в течение 1 ч смеси, полученной добавлением избытка щавелевой кислоты (0.3 М.) к водному раствору среднего нитрата висмута (0.2 М.), при строгом соблюдении значений рН (< 1.0) [3, 4]. Условия получения $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ в виде индивидуального соединения в современной литературе не представлены.

Соединения $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и $\text{BiOH}(\text{C}_2\text{O}_4)$, часто используемые в качестве прекурсоров для синтеза нанодисперсных и мелкокристаллических оксидов висмута [13, 15, 19, 21], получают также в процессах осаждения из азотнокислых растворов висмута при соблюдении режима рН и необходимого соотношения реагентов. Так, согласно работам [4, 21], при комнатной температуре и рН < 0.5 при избытке в растворе щавелевой кислоты осаждается $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, а при избытке в растворе висмута и $2 < \text{pH} < 3$ образуется $\text{BiOH}(\text{C}_2\text{O}_4)$, который можно получить и в гидротермальных условиях [13, 15, 20].

Отметим, что практически во всех проанализированных литературных источниках в качестве исходного реагента, содержащего висмут, используется средний нитрат состава $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, процесс получения которого сложен и многостадийен. Он включает в себя гидролитическую переработку азотнокислого раствора висмута с получением промежуточного продукта $[\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4](\text{NO}_3)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$, при последующей обработке которого 13 М азотной кислотой кристаллизуется $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ [22]. Комплексных исследований по непосредственному осаждению оксалатов висмута различных составов из висмутсодержащих растворов

минеральных кислот при варьировании условий проведения процесса не проводилось.

В настоящей работе представлены результаты исследования влияния концентрации оксалат-ионов, кислотности среды и температуры процесса на составы продуктов, образующихся при осаждении висмута из растворов минеральных кислот при добавлении к ним щавелевой кислоты, а также данные физико-химических анализов полученных соединений. Выбор хлорнокислых растворов обусловлен возможностью их использования в качестве модельных систем для изучения составов осаждаемых соединений висмута, поскольку при их разбавлении водой не происходит образования основных солей висмута с перхлорат-ионами, загрязняющими продукты осаждения. Актуальность исследований процессов осаждения из азотнокислых растворов определяется их использованием в качестве технологических растворов при производстве соединений висмута, а растворов в хлороводородной кислоте – в гидрометаллургии висмута.

Нами получены оксалаты висмута известных составов $\text{BiOH}(\text{C}_2\text{O}_4)$ (соединение 1), $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, где $x = 6$ (2), 7 (3), 8 (4), для которых точно определены условия количественного осаждения в виде индивидуальных соединений из растворов минеральных кислот (молярные соотношения $n = n(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})/n(\text{Bi}^{3+})$ и температура). Результаты исследований представлены в табл. 1. Фазовый анализ твердых продуктов осаждения выполнен методом РФА.

Отметим, что октагидрат оксалата висмута состава $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ получали ранее только в смеси с $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [2]. В проведенных нами исследованиях установлено, что оксалат состава $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ осаждается из азотнокислых растворов при температуре процесса 80°C и $n = 2$, кислотность раствора 1.2 М. При увеличении n до 3 в этих же условиях продукт осаждения представляет собой смесь $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Однако при $n = 2$ увеличение кислотности раствора путем введения дополнительного количества HNO_3 до 2 М. при 80°C и 3 М. при 60°C стабилизирует фазу $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Таким образом, избыток оксалат-ионов в системе способствует образованию $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, а повышение кислотности раствора – образованию $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Из хлор-

Таблица 1. Условия получения оксалатов висмута(III)

Соединение	HClO ₄		HNO ₃		HCl	
	<i>t</i> , °C	<i>n</i>	<i>t</i> , °C	<i>n</i>	<i>t</i> , °C	<i>n</i>
BiOH(C ₂ O ₄)	25–80	0.25–1.0	30–80	1.0–1.1	–	–
Bi ₂ (C ₂ O ₄) ₃ ·6H ₂ O	80	≥ 7	60; 80	≥ 6.0; ≥ 4.0	80	1.0–5.0
Bi ₂ (C ₂ O ₄) ₃ ·7H ₂ O	25–40; 60	1.5–5.0; ≥ 3.0	25–50	1.5–5.0	25	1.0–5.0
Bi ₂ (C ₂ O ₄) ₃ ·8H ₂ O	–	–	80	2.0	60	1.0–5.0

Таблица 2. Параметры решетки оксалатов висмута(III), полученных осаждением из азотнокислых растворов

Параметр	BiOH(C ₂ O ₄)		Bi ₂ (C ₂ O ₄) ₃ ·6H ₂ O	Bi ₂ (C ₂ O ₄) ₃ ·7H ₂ O	Bi ₂ (C ₂ O ₄) ₃ ·8H ₂ O
	40°C	80°C	60°C	25°C	80°C
	<i>n</i> = 1.0	<i>n</i> = 1.0	<i>n</i> = 6.0	<i>n</i> = 1.5	<i>n</i> = 2.0
Сингония	Орторомбическая		Моноклинная	Гексагональная	Триклинная
Пространственная группа	<i>Pnma</i>		<i>P2₁/c</i>	<i>P6₁</i>	<i>P$\bar{1}$</i>
<i>V</i> , Å ³	415.40(2)	415.06(8)	809.21(1)	1252.91(1)	880.33(1)
<i>a</i> , Å	6.0786(3)	6.0801(9)	9.7764(8)	9.9392(3)	9.1923(6)
<i>b</i> , Å	11.4443(5)	11.4399(15)	8.2103(5)	9.9392(3)	9.4506(6)
<i>c</i> , Å	5.9713(3)	5.9671(8)	10.2260(7)	14.644(8)	11.1788(6)
α , град	90	90	90	90	101.106(4)
β , град	90	90	99.645(6)	90	101.786(4)
γ , град	90	90	90	120	106.168(4)

нокислых растворов осаждение октагидрата оксалата висмута не наблюдается.

Из растворов висмута в хлороводородной кислоте при значениях *n* < 1.0, согласно данным РФА, продуктом осаждения является оксохлорид висмута состава BiOCl (ICDD 010-85-0861). Основной оксалат висмута BiOH(C₂O₄) в этих условиях не осаждается. При *n* > 1.5 в зависимости от температуры процесса осаждаются гидраты оксалата висмута различного состава. Степень извлечения висмута в осадок зависит в этом случае от *n* и изменяется от 50.0 до 99.1%, достигая количественных значений при значительном избытке оксалат-ионов (*n* > 4), в то время как при осаждении из хлорнокислых и азотнокислых растворов степень извлечения висмута 99.9% достигается при стехиометрическом соотношении исходных веществ.

Условиям осаждения BiOH(C₂O₄) из азотнокислых растворов соответствует узкая область стехи-

ометрических соотношений *n* = 1.0–1.1 и широкий температурный интервал 30–80°C. Равновесная кислотность растворов в условиях осаждения составляет 0.75–0.80 М. При добавлении раствора аммиака до значения pH 1 возможно получение основного оксалата висмута также и при 25°C.

Результаты по уточнению параметров решетки монофазных образцов, выполненных методом Ритвельда, представлены в табл. 2. Они хорошо согласуются с литературными данными [1–4].

Данные СЭМ позволяют подтвердить морфологическую и гранулометрическую однородность полученных продуктов, а также их зависимость от условий получения (температура, природа минеральной кислоты). Так, образцы основного оксалата висмута BiOH(C₂O₄), осаждаемые из азотнокислых растворов при температуре 40°C, представляют собой хорошо сформированные ромбические призмы длиной 1–2 мкм и шириной

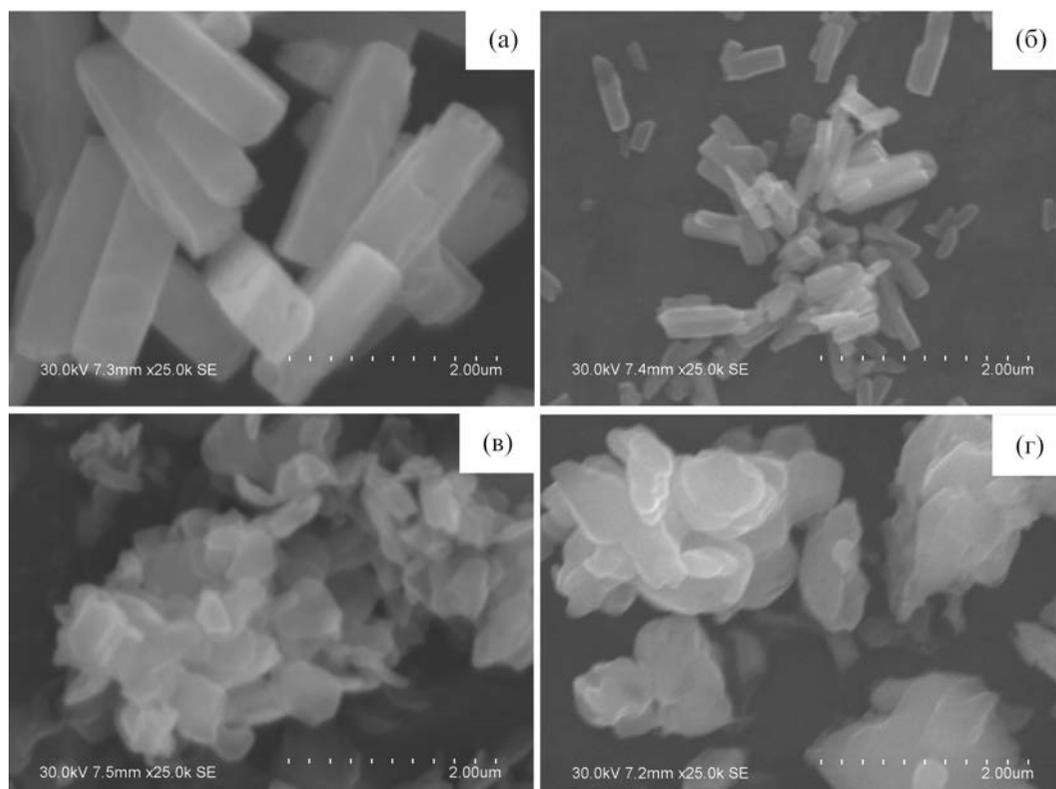


Рис. 1. Электронные микрофотографии образцов $\text{BiOH}(\text{C}_2\text{O}_4)$ (а, б) и $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (в, г), осаждаемых из азотнокислых растворов. Условия получения: $n = 1.0$ (а, б), 1.5 (в, г); температура, °С: 25 (в), 40 (а, г), 80 (б).

порядка 0.5 мкм (рис. 1а). Увеличение температуры синтеза до 80°C приводит к изменению их морфологии (рис. 1б): образцы представляют собой плоские пластины длиной 0.5 – 1 мкм, ширина которых составляет 0.2 – 0.4 мкм и толщина около 0.05 мкм. Гептагидрат оксалата висмута $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, полученный при температуре 25°C , представляет собой тонкие пластинчатые кристаллы гексагональной формы со средним размером 0.5 – 1 мкм и толщиной около 0.05 мкм (рис. 1в), при более высокой температуре размер полученных плоских частиц увеличивается до 2 мкм (рис. 1г).

Влияние природы минеральных кислот на морфологию осаждаемых продуктов хорошо прослеживается на образцах гекса- и октагидратов оксалатов висмута. При осаждении из растворов азотной кислоты образцы $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ представляют собой хорошо огранённые ромбовидные кристаллы со средним размером 20 – 50 мкм (рис. 2а), а в

случае осаждения из растворов хлороводородной кислоты формируются кристаллы больших размеров в виде шестиугольных призм длиной 100 – 400 мкм и шириной 50 – 100 мкм (рис. 2б). Образцы $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ осаждаются из растворов азотной кислоты в виде удлинённых призматических кристаллов длиной 10 – 30 мкм, шириной 5 – 15 мкм и толщиной 2 – 10 мкм (рис. 2в). Из растворов хлороводородной кислоты образуются похожие, но более крупные кристаллы $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, длина которых составляет 50 – 100 мкм, ширина 40 – 80 мкм и толщина 20 – 30 мкм (рис. 2г).

Анализ ИК и КР спектров полученных оксалатов висмута подтверждает особенности кристаллического строения исследуемых соединений. Отнесение характеристических полос в ИК и КР спектрах оксалатов висмута (табл. 3) проводили на основании литературных данных для дигидрата щавелевой кислоты [23] и оксалатов других

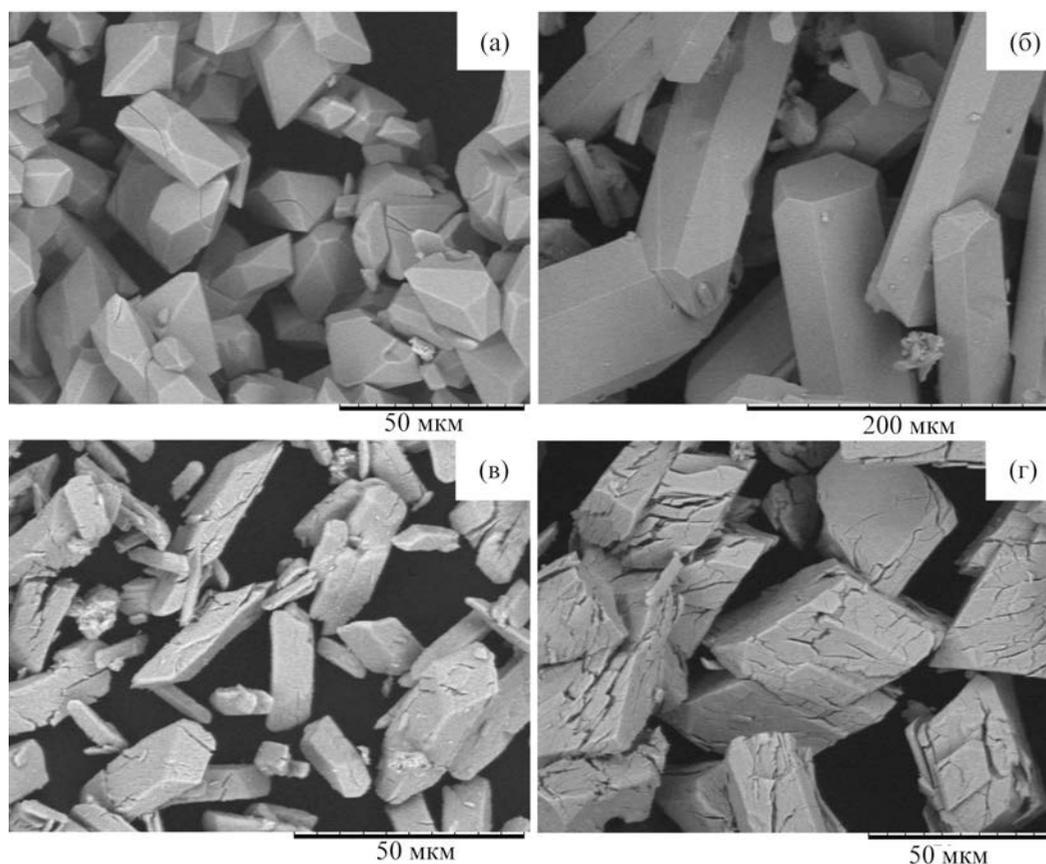


Рис. 2. Электронные микрофотографии образцов $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (а, б) и $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (в, г), полученных осаждением из азотнокислых (а, в) и сернокислых (б, г) растворов. Условия получения: $n = 6.0$ (а, б), 2.0 (в, г); температура, °С: 60 (а, г), 80 (б, в).

металлов [24]. Записанные спектры $\text{BiOH}(\text{C}_2\text{O}_4)$, $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ согласуются с литературными данными [3, 4, 25].

В ИК спектрах всех исследованных гидратов оксалата висмута на присутствие в них молекул кристаллизационной воды указывают широкие диффузные полосы с несколькими максимумами в области $3650\text{--}2800\text{ см}^{-1}$, соответствующие валентным $\nu(\text{OH})$ колебаниям воды, а также полосы плоских деформационных колебаний $\delta(\text{OH})$ воды при $1700\text{--}1640\text{ см}^{-1}$ (табл. 3). Наличие большого числа максимумов у полос валентных колебаний OH -групп молекул воды свидетельствует об их участии в образовании нескольких различных по прочности водородных связей [26]. Так, по данным рентгеноструктурного анализа, гексагидрат оксалата висмута $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ является диги-

дратом тетраакватори-μ-оксалато-дивисмута(III) состава $\{[\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$, а октагидрат оксалата висмута $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ – тетрагидратом тетраакватори-μ-оксалато-дивисмута(III) состава $\{[\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}_n$ [2]. В ИК спектре $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (табл. 3, рис. S1, см. Дополнительные материалы) полосы колебаний при 3583 и 3398 см^{-1} можно отнести к молекулам внешнесферной воды, не связанной с катионом висмута (все расстояния между атомами Bi и O больше 4.3 \AA [2] и превышают сумму ван-дер-ваальсовых радиусов атомов Bi и O [27]). Полосы колебаний с меньшими волновыми числами (3250 и 2920 см^{-1}) в этой области следует отнести к молекулам воды, которые координируют катионы висмута и имеют среднее значение межатомных расстояний $\text{Bi}\text{--}\text{O}$ в пределах $2.4\text{--}2.6\text{ \AA}$ [2]. К плоским деформационным колебаниям OH -групп $\delta(\text{OH})$ молекул воды

Таблица 3. Колебательные частоты (см⁻¹) в спектрах оксалатов висмута(III)

Отнесение полос		Соединение ^a					
		1	2	3	4	5	
$\nu(\text{OH})_{\text{воды}}$	ИК		3550	3550	3583	3460	
				3420	3380	3398	3340
				3240	3250	3250	2920
				2900	2920	2920	
	КР				3600		
				3400			
$\nu(\text{OH})_{\text{Bi-OH}}$	ИК	3379	–	–	–		
$\nu(\text{C=O})$	ИК	1710	–	–	–		
$\delta(\text{OH})_{\text{воды}}$	ИК	–	1681	1682	1700	1675	
						1642	
$\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$	КР	–	1701	1694	1700	1700	
	ИК	1590	1599	1595	1605	1586	
	КР	1603	1610	1604	1606	1603	
$\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$	ИК		1585		1582		
			1462	1458	1456	1460	1460
		1424					
$\nu(\text{C-O})$	КР	1470	1467	1470	1470	1470	
	ИК	1385	1343	1390	1341	1345	
		1352	1303	1340	1300	1300	
		1296		1300			
КР	1397	1404	1416	1405	1405		
				1307			
$\delta(\text{OH})_{\text{Bi-OH}}$	ИК	1097	–	–	–	–	
		1083					
$\nu(\text{C-C})$	ИК	906	898	910	906	900	
					866		
					907	906	
$\delta(\text{COO}^-)$	КР	904	910	906	907	906	
		841		847	851	850	
		793	793	793	789	790	
				763			
$\omega(\text{OH})_{\text{воды}}$	КР		793	791	797	791	
	ИК	–	680–540	675	661		
				591	591		
$\gamma(\text{COO}^-)$	КР	584					
$\nu(\text{Bi-O}\cdots\text{Bi})$	КР	527					
	ИК	515	510	486	510	503	
457		489		488	480		
		440			425		
КР		500	513	514	508	514	
		468	491	503		503	
$\Delta(\nu_{\text{as}} - \nu_{\text{s}})$		441				440	
		166	141	139	145	126	
		128					

^a BiOH(C₂O₄) (1), Bi₂(C₂O₄)₃·6H₂O (2), Bi₂(C₂O₄)₃·7H₂O (3), Bi₂(C₂O₄)₃·8H₂O (4), Bi₂(C₂O₄)₃·4H₂O (5).

Таблица 4. Данные термического анализа оксалатов висмута(III)

Соединение	Стадия процесса, °С			Общая потеря массы, %	
	дегидратация	окисление/разложение		найдено	вычислено
	минимум эндоэффекта	интервал	максимум экзоэффекта		
BiOH(C ₂ O ₄)	–	270–310 260–300	290 280	26.5	25.8
Bi ₂ (C ₂ O ₄) ₃ ·6H ₂ O	130, 140, 190	230–250	235	41.3	41.0
Bi ₂ (C ₂ O ₄) ₃ ·7H ₂ O	110, 180	230–250	240	43.0	42.3
Bi ₂ (C ₂ O ₄) ₃ ·8H ₂ O	60, 90, 130	230–250	240	43.0	43.6
Bi ₂ (C ₂ O ₄) ₃ ·4H ₂ O	180	230–250	235	37.0	38.2

в ИК спектре данного соединения относятся плечо при 1700 см⁻¹ и один из максимумов сложной составной полосы при 1642 см⁻¹, что также свидетельствует о кристаллохимической неэквивалентности молекул воды. В ИК спектре основного оксалата висмута BiOH(C₂O₄) указанные выше полосы не наблюдаются [28], но при этом проявляются полосы валентных ν(OH) и деформационных колебаний гидроксильных групп δ(OH), связанных с катионом висмута (см. табл. 3).

Известно [29], что на основании значений волновых чисел для асимметричных ν_{ас}(COO⁻) и симметричных ν_с(COO⁻) валентных колебаний карбоксильных групп в ИК-спектрах и разницы между ними Δν(COO⁻) = ν_{ас}(COO⁻) – ν_с(COO⁻), в соответствии с соотношением Δ (бидентатная хелатная) < Δ (бидентатная мостиковая) < Δ (ионная) < Δ (монодентатная), можно сделать вывод о способе координации карбоксилат-ионов с катионом металла.

Если в качестве нулевого стандарта ковалентности рассматривать оксалат натрия, в ИК-спектре которого асимметричные валентные колебания ν_{ас}(COO⁻) наблюдаются при 1640 см⁻¹, а симметричные ν_с(COO⁻) при 1340 и 1322 см⁻¹ [30], то разницу между ними Δν(COO⁻) в диапазоне 300–318 см⁻¹ можно взять за точку отсчета комплексов с ионным типом связи. Для исследуемых оксалатов висмута разницы Δν(COO⁻) имеют близкие значения не превышающие 145 см⁻¹ (табл. 3), что в сравнении с величиной для натриевой соли позволяет сделать вывод о бидентатной координации оксалатных групп. Наличие полосы ν_с(COO⁻) в

спектрах оксалатов висмута при ~1460 см⁻¹ указывает на то, что оксалат-ионы соединяют атомы висмута, выступая в качестве тетрадентатного (мостикового) лиганда с образованием пятичленных циклов [31], что согласуется с кристаллической структурой рассматриваемых соединений [1–3].

В ИК спектрах кристаллогидратов оксалата висмута наблюдаются широкие полосы средней интенсивности валентных колебаний ν(Bi–O) (табл. 3, рис. S2б–г, см. Дополнительные материалы), данные колебания активны и в спектрах КР соединений, при этом полосы колебаний регистрируются при близких волновых числах. Общая картина колебательных полос в спектрах одинакова, что позволяет предположить идентичные структурные функции групп C₂O₄²⁻ и подобие кислородного окружения катионов висмута в этих соединениях [25, 32]. В спектрах BiOH(C₂O₄) наблюдается большее число полос (табл. 3, рис. S2а, см. Дополнительные материалы) с отличающимися волновыми числами.

С учетом проведенных спектроскопических исследований и структурных данных для Bi₂(C₂O₄)₃·6H₂O и Bi₂(C₂O₄)₃·8H₂O [2, 3], состав Bi₂(C₂O₄)₃·7H₂O можно представить как {[Bi₂(C₂O₄)₃(H₂O)₄]·3H₂O}_{*n*}. Данное предположение подтверждают данные термического анализа.

Процессы дегидратации гидратов оксалата висмута имеют сложный характер и протекают ступенчато (табл. 4, рис. S3, см. Дополнительные материалы). В соответствии с кристаллической

Таблица 5. Данные химического анализа оксалатов висмута(III)

Соединение	Bi ³⁺ , мас. %		C ₂ O ₄ ²⁻ , мас. %	
	найдено	вычислено	найдено	вычислено
BiOH(C ₂ O ₄)	66.4	66.56	28.5	28.03
Bi ₂ (C ₂ O ₄) ₃ ·6H ₂ O	52.7	52.91	33.3	33.42
Bi ₂ (C ₂ O ₄) ₃ ·7H ₂ O	51.8	51.73	32.6	32.67
Bi ₂ (C ₂ O ₄) ₃ ·8H ₂ O	50.5	50.61	31.8	31.96
Bi ₂ (C ₂ O ₄) ₃ ·4H ₂ O	55.1	55.44	34.5	35.01

структурой Bi₂(C₂O₄)₃·6H₂O и Bi₂(C₂O₄)₃·8H₂O [2, 3], следовало бы ожидать две стадии дегидратации: сначала удаление молекул воды (двух и четырех соответственно), не связанной непосредственно с катионом висмута, а затем оставшихся четырех молекул, координирующих его. Однако, дегидратация гексагидрата оксалата висмута Bi₂(C₂O₄)₃·6H₂O (табл. 4, рис. S3а, см. Дополнительные материалы) протекает ступенчато при трех температурах: эндоэффекты 130, 140 и 190°C; на кривой ДСК Bi₂(C₂O₄)₃·8H₂O (табл. 4, рис. S3в, см. Дополнительные материалы) также наблюдаются три минимума при 60, 90 и 130°C. Согласно данным высокотемпературного *in situ* РФА (рис. S4, см. Дополнительные материалы), на дифрактограммах образцов Bi₂(C₂O₄)₃·6H₂O (ICDD-040-12-4421), выдержанных при температурах 120, 140°C в течение 15 мин, наблюдается уширение рефлексов исходного соединения и уменьшение их интенсивности, сопровождающееся появлением рефлексов BiOH(C₂O₄) (ICDD 010-77-6175). На дифрактограмме образца, выдержанного при 190°C, наблюдается рентгеноаморфное гало и также присутствуют рефлексы BiOH(C₂O₄) (рис. S4, см. Дополнительные материалы). На дифрактограмме образца Bi₂(C₂O₄)₃·8H₂O (ICDD-040-12-4422) (рис. S5, см. Дополнительные материалы), выдержанного при температуре 60°C, присутствуют основные рефлексы Bi₂(C₂O₄)₃·7H₂O [4], Bi₂(C₂O₄)₃·6H₂O и BiOH(C₂O₄). Данные фазы также наблюдаются при 90°C. При повышении температуры до 130 и 200°C на фоне рентгеноаморфного гало наблюдаются рефлексы BiOH(C₂O₄) (рис. S5, см. Дополнительные материалы). Таким образом, процессы дегидратации Bi₂(C₂O₄)₃·6H₂O и Bi₂(C₂O₄)₃·8H₂O имеют сложный характер и сопровождаются как образованием безводной сред-

ней соли [5], так и основного оксалата висмута BiOH(C₂O₄).

Процесс дегидратации гептагидрата оксалата висмута Bi₂(C₂O₄)₃·7H₂O протекает в две четко выраженные стадии (табл. 4, рис. S3б, см. Дополнительные материалы). Первый эндоэффект наблюдается при 110°C, второй, более слабый, при 180°C. При выдерживании образцов Bi₂(C₂O₄)₃·7H₂O при 110°C, согласно данным *in situ* РФА, на дифрактограмме не наблюдаются рефлексы исходного соединения (рис. S6, см. Дополнительные материалы). Аналогичная дифрактограмма соответствует образцам Bi₂(C₂O₄)₃·7H₂O, выдержанным в течение 2–3 ч при 100°C, а данные химического анализа (табл. 5) указывают на образование при данных условиях оксалата висмута состава Bi₂(C₂O₄)₃·4H₂O (соединение **5**), дегидратация которого протекает в одну стадию при температуре 180°C (табл. 4, рис. S3г, см. Дополнительные материалы). В процессе дегидратации Bi₂(C₂O₄)₃·4H₂O при 180°C, согласно данным масс-спектрометрии, в газовой фазе помимо воды (*m/z* 18) регистрируется углекислый газ (*m/z* 44), что также указывает на протекание параллельных процессов: образования Bi₂(C₂O₄)₃ [5] и BiOH(C₂O₄). На дифрактограммах образца Bi₂(C₂O₄)₃·7H₂O, выдержанного при 180 и 200°C, наблюдается дальнейшая аморфизация вещества (рис. S6, см. Дополнительные материалы).

В ИК и КР спектрах Bi₂(C₂O₄)₃·4H₂O, в сравнении с кристаллогидратами известных составов (табл. 3, рис. S2б–д, см. Дополнительные материалы), в области валентных колебаний связей Bi–O наблюдаются идентичные полосы при близких волновых числах. Также аналогичную структурную функцию оксалат-ионов для Bi₂(C₂O₄)₃·4H₂O подтверждает Δν(COO⁻) = 126 см⁻¹ и наличие

$\nu_s(\text{COO}^-)$ при 1460 см^{-1} . Следует отметить, что авторы работы [5] характеризуют процесс дегидратации $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ последовательным удалением сначала пяти, а затем оставшихся двух молекул воды, при этом промежуточное соединение авторы не идентифицируют.

Для всех гидратированных оксалатов висмута дальнейшее разложение (окисление) протекает в интервале температур $230\text{--}250^\circ\text{C}$ и сопровождается экзоэффектом (табл. 4, рис. S3, см. Дополнительные материалы). При последующем нагревании исследуемых образцов до 500°C каких-либо изменений на кривых ТГ и ДСК не наблюдается. Конечным продуктом окислительного термолиза во всех случаях является оксид висмута Bi_2O_3 (рис. S4–6, см. Дополнительные материалы), опытные данные потери массы по кривым ТГ соотносятся с рассчитанными значениями (табл. 4). Процесс окислительного термолиза $\text{BiOH}(\text{C}_2\text{O}_4)$ отличается отсутствием стадии дегидратации, а разложение (окисление) образца протекает при более высокой температуре, существенно зависящей от химической предыстории прекурсора [28]. Так, разложение образцов $\text{BiOH}(\text{C}_2\text{O}_4)$, синтезированных из азотнокислых растворов при температуре 40 и 80°C , протекает при температурах $270\text{--}310^\circ\text{C}$ ($t_{\text{max}} 290^\circ\text{C}$) и $260\text{--}300^\circ\text{C}$ ($t_{\text{max}} 280^\circ\text{C}$) соответственно, а время и температуры выдерживания данных прекурсоров с получением монофазного тетрагонального $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ составляют $4\text{--}6$ ч при 290 и $270\text{--}280^\circ\text{C}$ соответственно.

Данные высокотемпературного *in situ* РФА для образцов $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (рис. S6, см. Дополнительные материалы), синтезированных из азотнокислых растворов при температуре 25°C , свидетельствуют, что на дифрактограммах образцов, выдержанных при температуре 240°C , наблюдаются дифракционные максимумы тетрагонального $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, а при температуре 250°C образуется смесь $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ и моноклинного $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$. Мелкокристаллические порошки монофазного $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ получены выдерживанием образцов $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ в течение $6\text{--}12$ ч при температуре 240°C .

Таким образом, висмут осаждается из растворов минеральных кислот щавелевой кислотой в виде оксалатов следующих составов $\text{BiOH}(\text{C}_2\text{O}_4)$, $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Основываясь на данных ИК и КР спектров

скопии, термического анализа, показано, что в составе гидратов оксалата висмута $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($x = 4, 6, 7, 8$) катион висмута координирован атомами кислорода карбоксильных групп оксалат-ионов и молекул воды похожим образом. С учетом выявленных структурных особенностей, состав кристаллогидратов описывается общей формулой $\{[\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot (x-4)\text{H}_2\text{O}\}_n$, а состав $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ можно представить в виде $\{[\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$. Согласно данным электронной микроскопии, морфологические особенности продуктов осаждения существенно зависят от условий синтеза. Мелкокристаллическими порошками, представляющими интерес в качестве прекурсоров для получения оксидных материалов, являются $\text{BiOH}(\text{C}_2\text{O}_4)$ и $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Получение $\text{BiOH}(\text{C}_2\text{O}_4)$ целесообразно осуществлять добавлением щавелевой кислоты в азотно-кислый раствор висмута в интервале pH $0.1\text{--}1$ при молярном отношении оксалат-ионов к висмуту в растворе $n = 1.0\text{--}1.1$ и температурах $25\text{--}80^\circ\text{C}$, а $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ при $n = 1.5\text{--}1.6$ и температуре 25°C . Монофазные образцы тетрагонального $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ получены в результате окислительного термолиза $\text{BiOH}(\text{C}_2\text{O}_4)$ и $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ в течение 6 ч при $270\text{--}290$ и 240°C соответственно.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные растворы перхлората, нитрата или хлорида висмута ($1100, 450$ и 340 г/л висмута) готовили растворением оксида висмута (varistor grade, НЕК, Германия или ОСЧ, ООО «Завод редких металлов», Россия) в хлорной, азотной или хлороводородной кислотах с концентрацией 7 моль/л (ХЧ или ОСЧ, ЗАО «Союзхимпром», Новосибирск).

Исследования по осаждению висмута из растворов минеральных кислот проводили при температурах $25 \pm 2, 40 \pm 2, 60 \pm 2$ и $80 \pm 2^\circ\text{C}$ и варьировании молярного отношения щавелевой кислоты к висмуту n в системе от 0.25 до 10.0 . Необходимое количество дигидрата щавелевой кислоты $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (ХЧ, ЗАО «Союзхимпром», Новосибирск) растворяли в $80, 90$ или 95 мл дистиллированной воды, после чего добавляли раствор висмута в минеральной кислоте объемом 20 мл (Bi^{3+} в HCl), 10 мл (Bi^{3+} в HNO_3) или 5 мл (Bi^{3+} в HClO_4) соответственно. Смесь перемешивали в течение

1 ч при заданной температуре. Осадок отфильтровывали и сушили на воздухе.

Для определения фазового состава образцов использовали метод рентгеновской дифракции. Съёмку проводили на дифрактометре Bruker D8 Advance (Bruker, Германия) в геометрии Брэгга–Брентано с характеристичным излучением $\text{CuK}\alpha$ в диапазоне углов $4^\circ < 2\theta < 70^\circ$ с шагом 0.02° . Фазовый анализ проводили с помощью базы данных ICDD PDF-4 (2011 г.). Высокотемпературные эксперименты *in situ* проводили в камере НТК 1200 N (Anton Paar, Австрия) с керамическим носителем в атмосфере воздуха. Нагрев проводили ступенчато со скоростью 10 град/мин с выдержкой образцов 15 мин при заданной температуре. Уточнение параметров элементарной ячейки осуществляли методом Ритвельда с использованием программы для профильного и структурного анализа Topas 4.2 (Bruker AXS, Германия).

Инфракрасные спектры поглощения в средней ИК области ($400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$) записывали на ИК Фурье-спектрометре Tensor 27 (Bruker, Германия), образцы готовили в виде таблеток с прокаленным КВг. Спектры КР снимали на спектрометре T64000 (Horiba Jobin Yvon, Япония) с Ar^+ лазером (длина волны 514.5 нм, геометрия Z(XY)-Z). Определение макроколичеств Bi(III) проводили титрованием раствором комплексона III с индикатором ксиленоловым оранжевым, микроколичества определяли фотоколориметрически с иодидом калия [33]. Содержание оксалат-ионов определяли методом перманганатометрического титрования [34]. Данные химического анализа синтезированных оксалатов висмута представлены в табл. 5. Концентрацию свободных ионов водорода в растворах проводили титрованием раствором гидроксида натрия со смешанным индикатором (метилловый оранжевый и бромкрезоловый зелёный) с предварительным маскированием катионов висмута комплексонами III [35].

Термический анализ образцов проводили на синхронном термоаналитическом комплексе STA 449 F1 Jupiter (Netzsch, Германия) в динамическом режиме при нагревании в атмосфере Ar/O_2 (80/20; O_2 10 мл/мин; Ar 40 мл/мин). Навески массой 20–50 мг помещали в тигли из сплава Pt–10% Rh и нагревали со скоростью 10 град/мин до $350\text{--}500^\circ\text{C}$. Масс-спектры газообразных продуктов регистри-

ровали в режиме мультиионного детектирования для m/z 18 и 44 на квадрупольном масс-спектрометре QMS 403D (Netzsch, Германия). Исследование образцов методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) проводили с применением сканирующего электронного микроскопа Hitachi TM 1000 и Hitachi 3400 N (Hitachi Ltd., Япония).

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Тимакова Евгения Владимировна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7015-9231>

Тимакова Татьяна Евгеньевна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0564-8992>

Афониная Любовь Игоревна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5606-3022>

Булина Наталья Васильевна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4751-0705>

Володин Владимир Алексеевич, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1431-8242>

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы выражают благодарность Центру коллективного пользования «Высокие технологии и аналитика наносистем» Новосибирского государственного университета за предоставленное оборудование для регистрации спектров комбинационного рассеяния света и Химическому исследовательскому центру коллективного пользования Института органической химии СО РАН за проведение спектральных (ИК) измерений.

ФИНАНСОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена в соответствии с тематическим планом Новосибирского государственного технического университета (ТП-ХХТ-1_23) и Института химии твердого тела и механохимии СО РАН (121032500064-8).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Дополнительные материалы для этой статьи доступны по doi 10.31857/S0044460X23090111 для авторизованных пользователей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Rivenet M., Roussel P., Abraham F.* // J. Solid State Chem. 2008. Vol. 181. N 10. P. 2586. doi 10.1016/j.jssc.2008.06.031
2. *Kolitsch U.* // Acta Crystallogr. (C). 2003. Vol. 59. N 12. P. m501. doi 10.1107/S0108270103023618
3. *Tortet L., Monnereau O., Roussel P., Conflant P.* // J. Phys. IV. 2004. Vol. 118. N 1. P. 43. doi 10.1051/jp4:2004118005
4. *Tortet L., Monnereau O., Conflant P., Vacquier G.* // Ann. Chim. Sci. Mat. 2007. Vol. 32. N 1. P. 69. doi 10.3166/acsm.32.69-80
5. *Roumanille P., Vaco-Carles V., Bonningue C., Gougeon M., Duployer B., Monfraix P., Trong H.L., Tailhades P.* // Inorg. Chem. 2017. Vol. 56. N 16. P. 9486. doi 10.1021/acs.inorgchem.7b00608
6. *Новикова Е.В., Исаковская К.Л., Анцуткин О.Н., Иванов А.В.* // Коорд. хим. 2021. Т. 47. № 1. С. 48. doi 10.31857/S0132344X21010035; *Novikova E.V., Ivanov A.V., Isakovskaya K.L., Antzutkin O.N.* // Russ. J. Coord. Chem. 2021. Vol. 47. N 1. P. 43. doi 10.1134/S1070328421010036
7. *L'vov B.V.* // Thermochim. Acta. 2000. Vol. 364. P. 99. doi 10.1016/S0040-6031(00)00629-8
8. *Бушувев Н.Н., Зинин Д.С.* // ЖНХ. 2016. Т. 61. № 2. С. 173. doi 10.7868/S0044457X16020033; *Bushuev N.N., Zinin D.S.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2016. Vol. 61. N 2. P. 161. doi 10.1134/S0036023616020030
9. *Popa M., Calderon-Moreno J., Crisan D., Zaharescu M.* // J. Therm. Anal. Calorim. 2000. Vol. 62. N 3. P. 633. doi 10.1023/a:1012009022027
10. *Bahmani A., Sellami M., Bettahar N.* // J. Therm. Anal. Calorim. 2012. Vol. 107. N 3. P. 955. doi 10.1007/s10973-011-1611-9
11. *Liang Z., Cao Y., Li Y., Xie J., Guo N., Jia D.* // Appl. Surf. Sci. 2016. Vol. 390. P. 78. doi 10.1016/j.apsusc.2016.08.085
12. *Chen R., Shen Z.R., Wang H., Zhou H.J., Liu Y.P., Ding D.T., Chen T.H.* // J. Alloys Compd. 2011. Vol. 509. N 5. P. 2588. doi 10.1016/j.jallcom.2010.11.102
13. *Muruganandham M., Amutha R., Lee G.J., Hsieh S.H., Wu J.J., Sillanpää M.* // J. Phys. Chem. (C). 2012. Vol. 116. N 23. P. 12906. doi 10.1021/jp302343f
14. *Oudghiri-Hassani H., Rakass S., Al Wadaani F.T., Al-Ghamdi K.J., Omer A., Messali M., Abboudi M.* // J. Taibah Univ. Sci. 2015. Vol. 9. N 4. P. 508. doi 10.1016/j.jtusci.2015.01.009
15. *Wang H., Yang H., Lu L.* // RSC Adv. 2014. Vol. 4. N 34. P. 17483. doi 10.1039/C4RA00877D
16. *Усольцев А.Н., Шенцева И.А., Шаяпов В.Р., Плюснин П.Е., Корольков И.В., Абрамов П.А., Соколов М.Н., Адонин С.А.* // ЖНХ. 2022. Т. 67. № 12. С. 1765. doi 10.31857/S0044457X2260102X; *Usol'tsev A.N., Shentseva I.A., Shayapov V.R., Plyusnin P.E., Korol'kov I.V., Abramov P.A., Sokolov M.N., Adonin S.A.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. Vol. 67. N 12. P. 1979. doi 10.1134/S0036023622601647
17. *Peng Y., Wang K.K., Yu P.P., Liu T., Xu A.* // RSC Adv. 2016. Vol. 6. N 48. P. 42452. doi 10.1039/C6RA04014D
18. *Liu Z., Wang H., Pan G., Niu J., Feng P.* // J. Colloid Interface Sci. 2017. Vol. 486. P. 8. doi 10.1016/j.jcis.2016.09.052
19. *Xiao K., Tian N., Guo Y., Huang H., Li X., Zhang Y.* // Inorg. Chem. Commun. 2015. Vol. 52. P. 5. doi 10.1016/j.inoche.2014.12.005
20. *Xu J., Teng F., Yao W., Zhu Y.* // RSC Adv. 2016. Vol. 6. N 28. P. 23537. doi 10.1039/C6RA00917D
21. *Monnereau O., Tortet L., Llewellyn P., Rouquerol F., Vacquier G.* // Solid State Ionics. 2003. Vol. 157. N 1-4. P. 163. doi 10.1016/S0167-2738(02)00204-7
22. *Юхин Ю.М., Даминов А.С., Коледова Е.С.* // ЖПХ. 2020. Т. 93. № 6. С. 828. doi 10.31857/S0044461820060080; *Yukhin Y.M., Daminov A.S., Koledova E.S.* // Russ. J. Appl. Chem. 2020. Vol. 93. P. 826. doi 10.1134/S1070427220060087
23. *Mohacek-Grosev V., Grdadolnik J., Stare J., Hadzi D.* // J. Raman Spectrosc. 2009. Vol. 40. P. 1605. doi 10.1002/jrs.2308
24. *Conti C., Casati M., Colombo C., Possenti E., Realin M., Gatta G.D., Merlini M., Brambilla L., Zerbi G.* // Spectrochim. Acta (A). 2015. Vol. 150. P. 721. doi 10.1016/j.saa.2015.06.009
25. *Gonzalez Baro A.C., Barone V.L., Baran E.J.* // An. Asoc. Quim. Argent. 2020. Vol. 107. N 1. P. 24.
26. *Карякин А.В., Кривенцова Г.А.* Состояние воды в органических и неорганических соединениях (по инфракрасным спектрам поглощения). М.: Наука, 1972. 176 с.
27. *Шарутин В.В., Шарутина О.К., Ефремов А.Н.* // Коорд. хим. 2021. Т. 47. № 9. С. 568. doi 10.31857/S0132344X21070057; *Sharutin V.V., Sharutina O.K.,*

- Efremov A.N.* // Russ. J. Coord. Chem. 2021. Vol. 47. N 9. P. 626. doi 10.1134/S1070328421070058
28. *Тимакова Е.В., Афонина Л.И., Булина Н.В., Шацкая С.С., Юхин Ю.М., Володин В.А.* // ЖПХ. 2017. Т. 90. № 7. С. 826; *Timakova E.V., Afonina L.I., Bulina N.V., Shatskaya S.S., Yukhin Y.M., Volodin V.A.* // Russ. J. Appl. Chem. 2017. Vol. 90. N 7. P. 1040. doi 10.1134/S1070427217070035
29. *Deacon G.B., Phillips R.J.* // Coord. Chem. Rev. 1980. Vol. 33. P. 227. doi 10.1016/S0010-8545(00)80455-5
30. *Чумаевский Н.А., Шаронов О.У.* // ЖНХ. 1989. Т. 34. № 3. С. 567.
31. *Никанович М.В., Дик Т.А.* // Коорд. хим. 1989. Т. 15. № 8. С. 1139.
32. *Henry N., Mentré O., Abraham F., MacLean E.J., Roussel P.* // J. Solid State Chem. 2006. Vol. 179. N 10. P. 3087. doi 10.1016/j.jssc.2006.05.043
33. *Коростылев П.П.* Фотометрический и комплексонометрический анализ в металлургии (справочник). М.: Металлургия, 1984. 272 с.
34. *Эшворт М.Р.Ф.* Титриметрические методы анализа органических соединений. Часть II. Методы косвенного титрования. М.: Химия, 1972. С. 497.
35. *Iyer R.K., Bhat T.R.* // Talanta. 1966. Vol. 13. N 4. P. 631. doi 10.1016/0039-9140(66)80274-6

Synthesis and Study of Bismuth(III) Oxalates Precipitated from Mineral Acid Solutions

E. V. Timakova^{a,b,*}, T. E. Timakova^{a,b}, L. I. Afonina^{a,b}, N. V. Bulina^a, A. I. Titkov^a, K. B. Gerasimov^a, V. A. Volodin^{c,d}, Y. M. Yukhin^a

^a *Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, 630090 Russia*

^b *Novosibirsk State Technical University, Novosibirsk, 630073 Russia*

^c *Rzhanov Institute of Semiconductor Physics, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, 630090 Russia*

^d *Novosibirsk State University, Novosibirsk, 630090 Russia*

*e-mail: timakova@solid.nsc.ru

Received March 21, 2023; revised August 4, 2023; accepted August 7, 2023

Bismuth oxalates of the compositions $\text{BiOH}(\text{C}_2\text{O}_4)$, $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, and $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ were obtained by precipitation from bismuth solutions in perchloric, nitric, and hydrochloric acids with addition of oxalic acid. Compound compositions were confirmed by X-ray powder diffraction and chemical analysis, IR and Raman spectroscopy, and thermogravimetry. It has been shown that in the composition of bismuth(III) oxalate hydrates $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ bismuth cation is coordinated by the oxygen atoms of carboxyl groups of oxalate ions and water molecules in the same way, and compositions, taking into account the structural features, are described by the general formula $\{[\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot (x-4)\text{H}_2\text{O}\}_n$. Conditions for the oxidative thermolysis of $\text{BiOH}(\text{C}_2\text{O}_4)$ and $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ to yield the tetragonal modification of bismuth oxide $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ were determined.

Keywords: precipitation, bismuth(III) oxalate, oxalate precursors, bismuth(III) oxide

НАНЕСЕНИЕ ФОСФИДОВ ЖЕЛЕЗА, КОБАЛЬТА И НИКЕЛЯ НА ПОВЕРХНОСТЬ ВЫСОКОПОРИСТОГО КРЕМНЕЗЕМА

© 2023 г. И. А. Тарасюк¹, Д. В. Филиппов¹, А. С. Вашурин^{1,*}

¹ Ивановский государственный химико-технологический университет, пр. Шереметевский 7, Иваново, 153000 Россия
*e-mail: vashurin@isuct.ru

Поступило в редакцию 24 апреля 2023 г.

После доработки 25 июля 2023 г.

Принято к печати 29 июля 2023 г.

Золь-гель методом получены материалы с нанесенными фосфидами кобальта и никеля общей формулы Me_2P и фосфидом железа на высокопористый кремнезем ($S_{уд}$ 811 м²/г). Преимуществом рассмотренных в работе методов получения материалов является отсутствие необходимости использования структурообразующих веществ, таких как ПАВы. Проведено сравнение свойств материалов, полученных разными методами. Установлено, что для всех материалов доля нанесенного металла составляет 4.5–4.7 мас% материала.

Ключевые слова: фосфид, железо, кобальт, никель, нанесение, кремнезем, золь-гель синтез

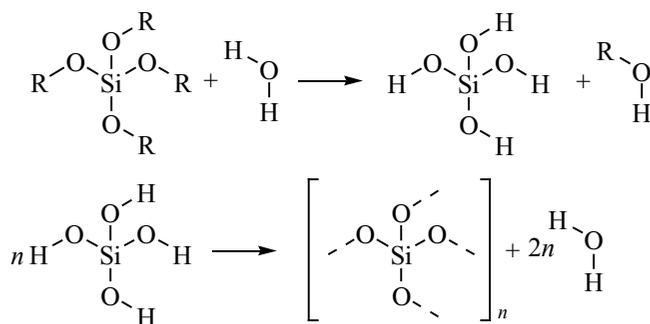
DOI: 10.31857/S0044460X23090123, **EDN:** ХКАQQR

Металлы платиновой группы в виде свободных металлических частиц, нанесенных металлических частиц, а также в составе комплексов с различными стабилизирующими лигандами, проявляют отличные каталитические свойства в широком ряде гетерогенных и гомогенных процессов, например, электрохимических реакций разделения воды на чистый кислород и водород, селективного гидрирования кратных связей, реакций кросс-сочетания с высокими выходами. Это обусловлено их относительной инертностью к внешним воздействиям и химической стабильностью, строением внешней электронной оболочки и способностью к координационным взаимодействиям [1–3]. Вместе с тем высокая стоимость как самих соединений, так и процессов регенерации катализаторов на их основе серьезно ограничивает их применение. Перспективной альтернативой являются металлы $3d$ -ряда и их соединения. Например, фосфиды многих d -элементов, проявляют ряд схожих с металлами платиновой группы физи-

ко-химических свойств [4, 5]. В литературе описаны различные подходы к получению фосфидов металлов из солей соответствующих металлов и различных источников фосфора. Например, фосфиды можно получить из фосфористой [6] или фосфорноватистой [7] кислот или их солей, триоктилфосфина [8] или фосфина [9], при этом использование таких реагентов не всегда является оптимальным. Более удобным источником фосфора для получения фосфидов являются соли ортофосфорной кислоты [10].

В зависимости от практических задач сами фосфиды различной стехиометрии могут быть получены как в чистом виде (в виде кристаллов, слюев или массивных материалов) [11–13], нанесенные, например, на электропроводящие материалы [14, 15] или же другие носители. Так, при применении фосфидов в качестве катализаторов реакций гидрирования [10, 16, 17], гидродеоксигенации [18] или других [19, 20] их рекомендуется закреплять на носителе, к которому так же предъявля-

Схема 1.



ются свои требования. В частности, он должен быть стабилен в условиях проводимой реакции, обладать высокой удельной поверхностью, а также быть инертным по отношению ко всем реагентам каталитической системы. В качестве такого носителя может выступать кремнезем, полученный по методу золь-гель синтеза [21–23]. В данной работе была поставлена цель получения фосфидов никеля, кобальта и железа, нанесенных на поверхность кремнезема, а также выявление состава фосфида для получаемых материалов.

Получение кремнезема проводили золь-гель методом путем гидролиза тетраэтоксисиликата в водной среде и последующим процессом поликонденсации (схема 1).

Проведение гидролиза в основной среде при диапазоне значений pH среды от 9 до 10 (основываясь на методе получения кремнезема по Штоберу [24, 25]), создавая среду при помощи аммиака или гидроксида натрия, не позволило получить высокопористый кремнезем за приемлемо короткий промежуток времени. В результате такого

синтеза выход целевого продукта не превышал 30%, а удельная поверхность после старения геля в течение 30 ч не превышала значения 100 м²/г. В ходе работы было установлено, что минеральные (например, HCl) и органические кислоты (кроме уксусной) затрудняют процесс получения кремнезема, а также препятствуют порообразованию.

В случае использования соляной кислоты выход кремнезема был близок к 100%, однако удельная площадь поверхности после оптимизации процедуры не превышала 300 м²/г. В результате проведенных экспериментов (табл. 1) установлено, что данную реакцию целесообразнее проводить в среде уксусной кислоты при значении pH 5. В результате эксперимента синтезирован высокопористый и стабильный при температуре до 800°C аморфный кремнезем, который в дальнейшем был использован в качестве носителя.

Результаты экспресс-анализа удельной поверхности показали, что полученный по оптимизированному методу кремнезем обладает удельной поверхностью 644 м²/г. При получении полной

Таблица 1. Соотношение реагентов при получении кремнезема

№ опыта	V _{вода} , мл	V _{EtOH} , мл	V _{TЭОС} , мл	V _В , мл	V _{AcOH} , мл	S _{уд} , м ² /г
1	–	200	20	10 (0.5 M. NaOH)	–	6
2	12.5	24.8	10	1.5 (1 M. NH ₃)	–	70
3	–	62	24	14 (0.37 M. NH ₄ OH)	–	48
4	10	150	40	–	0.1	384
5	19	20	30	–	0.1	383
6	19	20	30	–	0.15	360
7	38	40	60	–	0.05	644

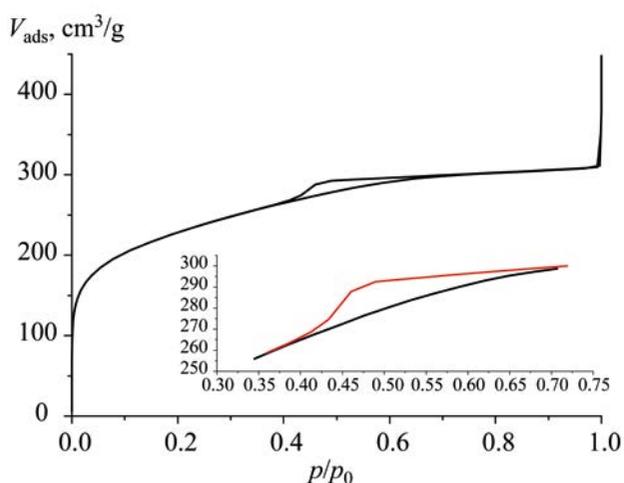


Рис. 1. Изотерма адсорбции для синтезированного кремнезема.

изотермы адсорбции, обработанной методом Брунауэра–Эммета–Теллера (рис. 1) выявлено истинное значение удельной поверхности – $811 \text{ м}^2/\text{г}$. Наблюдаемая разница величин удельной поверхности может быть объяснена тем, что полное насыщение поверхности носителя происходит при значении относительного парциального давления (p/p_0), близкого к 1. Мезопоры составляют более 90% поверхности полученных образцов. Средний объем пор для полученного кремнезема составляет $0.475 \text{ см}^3/\text{г}$, средний радиус мезопор – 1.89 нм , а средний радиус микропор – 0.79 нм .

В ИК спектре отмечено широкое плечо при 1200 см^{-1} , которое относится к колебаниям свободных силанольных групп (Si–O–H). Принимая во внимание величины удельной поверхности данных образцов, можно сделать вывод о том, что поры в основном покрыты этими функциональными группами, что создает предпосылки для дальнейшей ковалентной иммобилизации на поверхности материала различных соединений.

Нанесение фосфидов железа кобальта и никеля на кремнезем проводили по двум методикам в две стадии для каждой из нитратов соответствующих металлов и дигидрофосфата аммония. Двухстадийный процесс необходим для того, чтобы избежать формирования нерастворимых осадков фосфатов вне поверхности носителя. Соответствующие массы нитратов металлов и дигидрофосфата аммония представлены в табл. 2.

При анализе остаточной величины удельной поверхности полученных материалов с нанесенными металлами было установлено, что для всех образцов она составляет порядка $300 \text{ м}^2/\text{г}$. Это объясняется тем, что образцы несколько раз подвергались термической обработке и часть пор поверхности занимают получившиеся в итоге фосфиды металлов.

По результатам рентгеновской порошковой дифрактометрии (рис. 2) выявлено наличие интенсивного широкого сигнала от 13 до $\sim 38^\circ$ на рентгенограмме каждого образца, который принадлежит аморфному кремнезему. Остальные рефлексы частично накладываются на данный сигнал, но в целом дифракционная картина соответствует кристаллической структуре фосфидов металлов с общей формулой Me_2P .

Для материалов с фосфидом железа вне зависимости от метода нанесения кристаллической фазы не обнаружено. Результаты измерений методом ИСР показали, что количество закрепившихся фосфидов на поверхности кремнезема составляет 8–9% для каждого образца. В пересчете на массу чистого металла для Co – 4.56%, для Ni – 4.73%, для Fe – 4.89%, что соответствует соотношению масс нанесенных металлов и фосфора порядка 1:1. Такое соотношение дает основание полагать наличие в образце фосфора, не участвующего в образовании кристаллической фазы. Этот результат хорошо соотносится с данными РФА. Однако, согласно данным РФА, кристаллическая фаза соответствует

Таблица 2. Массы реагентов при получении фосфидов металлов

Образец	Нитрат металла (m , г)	$m(\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4)$, г
$\text{Fe}_x\text{P}_y@\text{SiO}_2$	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (1.9 г)	0.47
$\text{Co}_2\text{P}@\text{SiO}_2$	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1.3 г)	0.46
$\text{Ni}_2\text{P}@\text{SiO}_2$	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1.3 г)	0.45

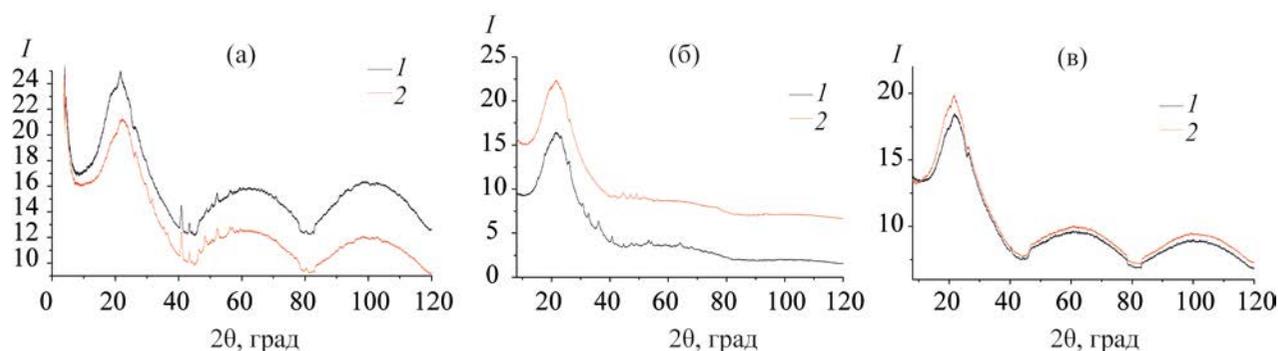


Рис. 2. РФА кремнезема с нанесенными фосфидами кобальта (а), никеля (б), железа (в), полученного методом избытка влагоемкости (1) и методом пропитки из раствора (2).

стехиометрии Me_2P : для метода пропитки из раствора все рефлексы принадлежат этой структуре, в то время как для метода нанесения по избытку влагоемкости наблюдаются дополнительные пики, что говорит о наличии в системе второй кристаллической фазы. Так, например, рентгенограмма образца $Ni_2P@SiO_2$, полученного пропиткой по избытку влагоемкости, демонстрирует присутствие фазы $Ni_{12}P_5$.

Таким образом, получены материалы с нанесенными на кремнезем фосфидами кобальта и никеля общей формулы Me_2P и фосфидом железа и исследованы их свойства.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез $(SiO_2)_n$. Смесь 39 мл воды и 0.05 мл ледяной уксусной кислоты добавляли к раствору 60 мл тетраэтоксисиликата в 40 мл этанола. Полученную смесь перемешивали при $45^\circ C$ в течение 3 ч в открытом сосуде для контролируемого испарения растворителя. Через 3 ч температуру повышали до $80^\circ C$ при перемешивании смеси в течение 1 ч. Этанол практически полностью испаряется, что приводит к формированию вязкого геля. Температуру повышали до $100^\circ C$, через 30 мин перемешивание останавливали и выдерживали реакционную смесь 12 ч при стандартных условиях. Далее полученный образец сушили при $200^\circ C$ в течение 2 ч.

Общая методика нанесения фосфидов на поверхность $(SiO_2)_n$. На первой стадии проводили пропитку нитратом металла двумя методами. Пер-

вый метод – пропитка из раствора, которую проводили в ротационном испарителе из 100 мл водного раствора при температуре термостата $60^\circ C$ пошаговым снижением давления от 1000 до 80 мбар. После полного испарения жидкости сухое вещество помещали в печь в токе воздуха при $400^\circ C$ на 4 ч для термического разложения нитратов до соответствующих оксидов. Соответствующие массы нитратов металлов и дигидрофосфата аммония представлены в табл. 2. Вторым методом заключался в пропитке по избытку влагоемкости. Кремнезем и нитрат металла помещали в ступку и добавляли избыток воды по объему пор – более 2 мл, после этого медленно растирали полученную суспензию в ступке до полного испарения влаги. Массы нитратов металлов и дигидрофосфата аммония были взяты такие же, как и для метода пропитки из раствора. Впоследствии смесь обжигали при $400^\circ C$ для термического разложения нитрата.

Второй шаг – пропитка полученных материалов дигидрофосфатом аммония (можно использовать гидрофосфат аммония). Данную процедуру также проводили двумя методами, как и в случае с нитратом металла, после чего также выполняли термическую обработку при $500^\circ C$ сначала в токе воздуха, затем в токе водорода при $500^\circ C$ для никеля или при $600^\circ C$ для железа и кобальта для восстановления фосфатов до фосфидов.

Для выявления истинного соотношения металла к фосфору (Me/P) в каждом образце был выполнен анализ полученных образцов методом ICP-OES (PerkinElmer). Поскольку данный метод предполагает исследование образцов в истинных

растворах, первой задачей являлось полное растворение полученных образцов. Для этого навеску каждого образца (25 мг) по два раза, для более точного результата помещали в тефлоновые цилиндры, специально предназначенные для жестких условий, и добавляли 3 мл азотной кислоты (69%) и 2 мл концентрированной соляной кислоты. После 30-минутного выдерживания к образцам добавляли 1 мл концентрированной плавиковой кислоты и выдерживали все образцы в микроволновой печи при 250°C в течение 15 мин. После остывания к каждому образцу добавляли 10 мл борной кислоты и вновь выдерживали в микроволновой печи при тех же условиях. Далее все образцы разбавляли бидистиллированной деионизированной водой до 100 мл, из которых приготавливали по два образца для измерения содержания металлов и по два образца для измерения содержания фосфора. Содержание металлов определяли по калибровочной кривой из известных стандартов, для большей точности использовали один холостой образец с кислотами, приготовленный тем же методом, что и остальные образцы. Содержание фосфора в образцах определяли методом добавок, суть которого заключается в приготовлении 3 образцов из каждого (в итоге по 6 измерений для каждого образца на выявление содержания фосфора). Первый образец оставляли без добавок, во второй и третий образцы добавляли стандарт с известным содержанием фосфора. В итоге, после измерения для каждой группы строили зависимость, в которой содержание фосфора в каждом образце находили по модулю точки пересечения линии с осью абсцисс.

Измерение удельной поверхности экспресс-методом проводили на приборе Horiba Surface area analyzer. Подготовку образцов проводили при 200°C в течение 2 ч, процесс адсорбции азота проводили из смеси 15% азота в гелии при температуре жидкого азота. Подробное измерение удельной поверхности кремнезема и других характеристик поверхности проводили на аппарате Surfer Thermo Scientific, подготовку образцов проводили при 250°C в течение 8 ч. Анализ проводили при температуре жидкого азота в диапазоне относительных парциальных давлений (p/p^0) от 2.6×10^{-6} до 1. Анализ полной изотермы адсорбции для кремнезема

проводили при помощи программного обеспечения Surfer. Средний объем пор определяли по правилу Гурвича, мезопоры анализировали методом Баррета–Джойнера–Халенды, микропоры – методом Саито и Фоли. ИК спектр синтезированного кремнезема получали на приборе Bruker VERTEX 70/RAM II в диапазоне волновых чисел от 250 до 4000 cm^{-1} . Снятие спектра проводили, используя образец, высушенный при 200°C в течение 4 ч, на приставке НПВО. РФА выполняли на приборе SuperNova (Rigaku Oxford Diffraction) с медным источником излучения.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Тарасюк Илья Александрович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4331-6657>

Филиппов Дмитрий Вячеславович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5296-2883>

Вашурин Артур Сергеевич, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2239-8753>

ФИНАНСОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект 22-73-10158).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Alanazi H.E., Emran K.M. // *Int. J. Electrochem. Sci.* 2023. doi 10.1016/j.ijoes.2023.100112
2. Yu P.-W., Elmas S., Roman T., Pan X., Yin Y., Gibson C.T., Andersson G.G., Andersson M.R. // *Appl. Surface Sci.* 2022. Vol. 595. doi 10.1016/j.apsusc.2022.153480
3. Kusumawati E.N., Horyo D., Taniguchi K., Nanao H., Sasaki T., Sato O., Yamaguchi A., Shirai M. // *Catalysis Today.* 2023. Vol. 411–412. Article 113832. doi 10.1016/j.cattod.2022.06.047
4. Pan Y., Lin Y., Chen Y., Liu Y., Liu C. // *J. Mater. Chem. (A).* 2016. Vol. 13. P. 4745. doi 10.1039/c6ta00575f
5. Tian L., Yan X., Chen X. // *ACS Catal.* 2016. Vol. 6. P. 5441. doi 10.1021/acscatal.6b01515
6. Infantes-Molina A., Cecilia J.A., Pawelec B., Fierro J.L.G., Rodríguez-Castellón E., Jiménez-López A. // *Appl. Catal. (A).* 2010. Vol. 390. P. 253. doi 10.1016/j.apcata.2010.10.019

7. Zhang J., Cao X., Guo M., Wang H., Saunders M., Xiang Y., Jiang S.P., Lu S. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2019. Vol. 11. P. 19048. doi 10.1021/acsami.9b00878
8. Senevirathne K., Burns A.W., Bussell M.E., Brock S.L. // Adv. Funct. Mater. 2007. Vol. 17. P. 3933. doi 10.1002/adfm.200700758
9. Delley M.F., Wu Z., Mundy M.E., Ung D., Cossairt B.M., Wang H., Mayer J. // J. Am. Chem. Soc. 2019. Vol. 141. P. 15390. doi 10.1021/jacs.9b07986
10. Song X., Ding Y., Chen W., Dong W., Pei Y., Zang J., Yan L., Lu Y. // Energy and Fuels. 2012. Vol. 26. P. 6559. doi 10.1021/ef301391f
11. Pan Y., Liu Y., Zhao J., Yang K., Liang J., Liu D., Hu W., Liu D., Liu Y., Liu C. // J. Mater. Chem. (A). 2015. Vol. 4. P. 1656. doi 10.1039/c4ta04867a
12. Liu M., Li J. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2016. Vol. 8. P. 2158. doi 10.1021/acsami.5b10727
13. Popczun E.J., Roske C.W., Read C.G., Crompton J.C., McEnaney J.M., Callejas J.F., Lewis N.S., Schaak R.E. // J. Mater. Chem. (A). 2015. Vol. 3. P. 5420. doi 10.1039/c4ta06642a
14. Yi S.S., Yan J.M., Wulan B.R., Li S.-J., Liu K.-H., Jiang Q. // Appl. Catal. (B). 2017. Vol. 200. P. 477. doi 10.1016/j.apcatb.2016.07.046
15. Wang P., Song F., Amal R., Ng Y.H., Hu X. // ChemSusChem. 2016. Vol. 9. P. 472. doi 10.1002/cssc.201501599
16. Yang S., Peng L., Oveisi E., Bulut S., Sun D.T., Asgari M., Trukhina O., Queen W.L. // Chem. Eur. J. 2018. Vol. 24. P. 4234. doi 10.1002/chem.201705400
17. Jiménez-Gómez C.P., Cecilia J.A., Moreno-Tost R., Maireles-Torres P. // Chem. Cat. Chem. 2017. Vol. 9. P. 2881. doi 10.1002/cctc.201700312
18. Liu X., Li Z., Zhang B., Hu M. // Fuel. 2017. Vol. 204. P. 144. doi 10.1016/j.fuel.2017.05.054
19. Xue Y., Guan Q., Li W. // RSC Adv. 2015. Vol. 5. P. 53623. doi 10.1039/c5ra09020b
20. Guan Q., Cheng X., Li R., Li W. // J. Cat. 2013. Vol. 299. P. 1. doi 10.1016/j.jcat.2012.11.008
21. Tarasyuk I.A., Kuzmin I.A., Marfin Y.S., Vashurin A.S., Voronina A.A. // Synth. Met. 2016. Vol. 217. P. 189. doi 10.1016/j.synthmet.2016.03.037
22. Vashurin A., Marfin Yu., Tarasyuk I., Kuzmin I., Znoyko S., Goncharenko A., Rumyantsev E. // Appl. Organomet. Chem. 2018. Vol. 32. P. e4482. doi 10.1002/aoc.4482
23. Vashurin A., Kuzmin I., Razumov M., Golubchikov O., Koifman O. // Macrocyclics. 2018. Vol. 11. N 1. P. 11. doi 10.6060/mhc180168v
24. Stöber W., Fink A., Bohn E. // J. Colloid Interface Sci. 1968. Vol. 26. P. 62.
25. Sharaf M.A., Zikry A.A.F. // J. Am. Sci. 2010. Vol. 6. N 11. P. 985. doi 10.7537/marsjas061110.133

Deposition of Iron, Cobalt, and Nickel Phosphides on the Surface of Highly Porous Silica

I. A. Tarasyuk^a, D. V. Filippov^a, and A. S. Vashurin^{a,*}

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

*e-mail: vashurin@isuct.ru

Received April 24, 2023; revised July 25, 2023; accepted July 29, 2023

The sol-gel method was used to obtain materials with deposited cobalt and nickel phosphides of the general formula Me_2P and iron phosphide on highly porous silica (S_{sp} 811 m^2/g). The advantage of the methods for obtaining materials considered in the work is the absence of the need to use structure-forming substances, such as surfactants. The properties of materials obtained by different methods were compared. For all materials, it was found that the proportion of metal is 4.5–4.7 wt.% of the material.

Keywords: phosphide, iron, cobalt, nickel, deposition, silica, sol-gel synthesis

ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ МОНОМЕРНЫХ ОКТАЭДРИЧЕСКИХ ДИОКСОКОМПЛЕКСОВ d^2 -РЕНИЯ С МОНО- И БИДЕНТАТНЫМИ ЛИГАНДАМИ $\text{ReO}_2(\text{L}_{\text{би}})(\text{L}_{\text{моно}})_2$, $[\text{ReO}_2(\text{L}_{\text{би}})_2]$ (ОБЗОР)

© 2023 г. В. С. Сергиенко^{1,*}, А. В. Чураков¹

¹ Институт общей и неорганической химии имени Н. С. Курнакова Российской академии наук,
Ленинский пр. 31, Москва, 119991 Россия
*e-mail: sergienko@igic.ras.ru

Поступило в редакцию 5 июня 2023 г.
После доработки 24 июля 2023 г.
Принято к печати 26 июля 2023 г.

Рассмотрены особенности строения мооядерных октаэдрических диоксокомплексов d^2 - Re^{5+} , $[\text{ReO}_2(\text{L}_{\text{би}})(\text{L}_{\text{моно}})_2]$, $[\text{ReO}_2(\text{L}_{\text{би}})_2]$ с моно- и бидентатными лигандами. Кратносвязанные лиганды $\text{O}_{\text{оксо}}$ расположены преимущественно в *транс*-позициях друг к другу, за двумя исключениями – с *цис*-строением фрагмента ReO_2 . Атомы рения в большинстве комплексов имеют *транс*-октаэдрическую координацию $\text{ReO}_{\text{оксо}2}\text{X}_4$ ($\text{X} = \text{N}, \text{P}, \text{As}, \text{O}$), в двух случаях – *цис*-октаэдрическое строение $\text{ReO}_{\text{оксо}2}\text{N}_4$. Связи $\text{Re}=\text{O}_{\text{оксо}}$ в мономерных октаэдрических диоксо соединениях d^2 - $\text{Re}(\text{V})$ ($d_{\text{ср}} 1.772 \text{ \AA}$) существенно длиннее, чем в монооксокомплексах d^2 - $\text{Re}(\text{V})$ ($d_{\text{ср}} 1.676\text{--}1.699 \text{ \AA}$).

Ключевые слова: октаэдрические комплексы диоксорения(V), кристаллическая структура, рентгено-структурный анализ

DOI: 10.31857/S0044460X23090135, EDN: WXPNRC

1. Введение	1445
2. Строение комплексов $[\text{ReO}_2(\text{L}_{\text{би}})(\text{L}_{\text{моно}})_2]$ с одним бидентатным и двумя одинаковыми монодентатными лигандами	1446
3. Строение комплексов $[\text{ReO}_2(\text{L}_{\text{би}})_2]$ с двумя бидентатно-хелатными лигандами	1449
4. Особенности строения мономерных октаэдрических диоксокомплексов рения(V) с монодентатными лигандами	1456
5. Заключение	1457

1. ВВЕДЕНИЕ

Особенности кристаллической структуры мономерных октаэдрических комплексов d^0 -, d^2 -металлов V–VII групп (Nb, V, Mo, W, Re, Tc) с кратносвязанными оксолигандами детально обсуждаются в работах [1–7]. Для монооксоком-

плексов d^2 - ReO^{3+} методом монокристалльного рентгеноструктурного анализа (РСА) определено строение более 500 соединений, для диоксокомплексов d^2 - ReO_2^+ – порядка 100 соединений (Кембриджский банк структурных данных, версия 5.43, сентябрь 2022 г. [8]). Ранее мы опубликовали ряд обзорных статей по мономерным октаэдриче-

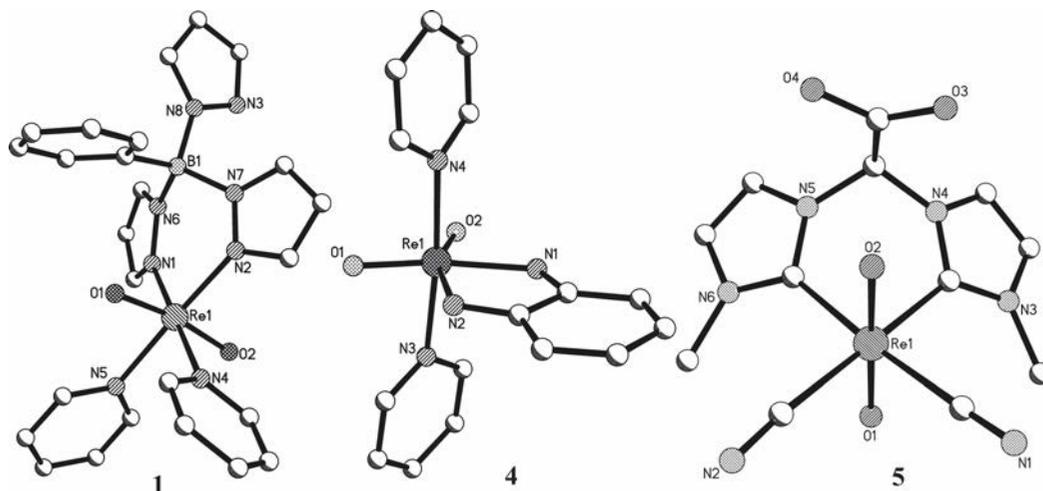


Рис. 1. Структура комплексов $[\text{ReO}_2(\text{PhBPz}_3)(\text{Py})_2]$ (1), $[\text{ReO}_2(\text{HDab})(\text{Py})_2]$ (4), $[\text{ReO}_2(\text{BMImAc})(\text{CN})_2]^{2+}$ (5).

ским монооксокомплексами $d^2\text{-Re(V)}$ с полидентатными лигандами – бидентатно-хелатными (O, O) [9], (O, S) и (O, C) [10], (O, P) [11], (O, N) [12, 13], тридентатно-хелатными (O, N, O) [14], (O, S, O) [15], (O, P, O) и (O, P, N) [16], (O, N, S) [17], тетрадентатно-хелатными [18] и пентадентатно-хелатными [19].

Взаимное расположение кратносвязанных лигандов $\text{O}_{\text{оксо}}$ в октаэдрических диоксокомплексах переходных d^m -металлов ($m = 0-2$) V–VII групп (Nb, V, Mo, W, Re, Tc) определяется электронной конфигурацией металла: для d^0 реализуется *цис*-, а в случае d^2 – *транс*-строение [7] (за двумя исключениями – см. далее). Комплексы d^1 -металлов по преимуществу имеют димерное строение с *цис*-размещением концевых и мостиковых лигандов $\text{O}_{\text{оксо}}$.

В настоящей работе рассмотрены особенности строения мономерных октаэдрических нейтральных, монокатионных или моноанионных диоксокомплексов $[\text{ReO}_2(\text{L}_{\text{би}})(\text{L}_{\text{моно}})_2]$, $[\text{ReO}_2(\text{L}_{\text{би}})_2]$, содержащих моно- и бидентатные или только бидентатные лиганды с донорными атомами азота, фосфора, мышьяка, углерода и кислорода. Ранее мы рассмотрели особенности строения мономерных октаэдрических диоксокомплексов d^2 -ренийя(V) $[\text{ReO}_2(\text{L}_{\text{моно}})_4]$ с монодентатными лигандами [20]. В табл. 1 приведены основные геометриче-

ские параметры рассматриваемых комплексов $[\text{ReO}_2(\text{L}_{\text{би}})(\text{L}_{\text{моно}})_2]$, $[\text{ReO}_2(\text{L}_{\text{би}})_2]$.

2. СТРОЕНИЕ КОМПЛЕКСОВ $[\text{ReO}_2(\text{L}_{\text{би}})(\text{L}_{\text{моно}})_2]$ С ОДНИМ БИДЕНТАТНЫМ И ДВУМЯ ОДИНАКОВЫМИ МОНОДЕНТАТНЫМИ ЛИГАНДАМИ

В данном разделе рассмотрена кристаллическая структура пяти соединений состава $[\text{ReO}_2(\text{L}_{\text{би}})(\text{L}_{\text{моно}})_2]$, каждый с четырьмя одинаковыми донорными атомами азота в четырех комплексах и углерода в пятом соединении. При этом два комплекса имеют не традиционное для $d^2\text{-Re}^{5+}$ *транс*-расположение двух оксолигандов, а нестандартное *цис*-строение фрагмента ReO_2 .

Строение соединений *транс*- $[\text{ReO}_2(\text{L}_{\text{би}})(\text{L}_{\text{моно}})_2]$, содержащих четыре донорных атома азота. Описана структура двух соединений с комплексными молекулами близкого состава: $[\text{ReO}_2(\text{PhBPz}_3)(\text{Py})_2]$ **1** [21] (рис. 1) и $[\text{ReO}_2(\text{BPz}_4)(\text{PyNMe}_2)_2] \cdot 3\text{CH}_2\text{Cl}_2$ **2** [22]. Оба комплекса имеют *транс,цис,цис*-конфигурацию с *транс*-расположением диоксогруппы, *цис*-расположением двух мондентатных пиридиновых лигандов и *цис*-положением двух донорных атомов азота бидентатно-хелатного поли(пиразолил)боратного лиганда. В обеих структурах при координации атома рения с поли(пиразолил)боратым лигандом замыкается шестичленный метал-

Таблица 1. Основные геометрические параметры мономерных октаэдрических диоксокомплексных катионов $[\text{ReO}_2(\text{L}_{\text{би}})(\text{L}_{\text{моно}})_2]^+$, $[\text{ReO}_2(\text{L}_{\text{би}})_2]^+$ ^a

Соединение	Re=O _{оксо} , Å	Re-L, Å	O _{оксо} ReO _{оксо} , град	Ссылка
$[\text{ReO}_2\{\text{PhB}(\text{Pz})_3\}(\text{Py})_2]$ (1)	1.757(7)±0.007	2.172(8)±0.012 N(Py) 2.109(8)±0.009 N(Pz)	170.1(3)	[21]
$[\text{ReO}_2(\text{BPz}_4)(\text{PyNMe}_2)_2] \cdot 3\text{CH}_2\text{Cl}$ (2)	1.759(3)±0.003	2.174(4)±0.001 N(Py) 2.111(4)±0.007 N(Pz)	176.3(2)	[22]
$[\text{ReO}_2(\text{Bipy})(\text{Py})_2]\text{ClO}_4 \cdot 0.33(\text{HPy})\text{ClO}_4 \cdot 0.33\text{Me}_2\text{CO}$ (3)	1.759(3)±0.002	2.140(4)±0.001 N(Py) (<i>цис</i> к O _{оксо}) 2.205(4)±0.003 N(Bipy) (<i>транс</i> к O _{оксо})	121.4(4)	[23]
$[\text{ReO}_2(\text{HDab})(\text{Py})_2]$ (4)	1.720(7)±0.004	2.159(9)±0.004 N(Py) (<i>цис</i> к O _{оксо}) 2.048(9)±0.006 N(HDab) (<i>транс</i> к O _{оксо})	118.2(3)	[24, 25]
$\text{K}_2[\text{ReO}_2(\text{BMImAc})(\text{CN})_2]$ (5)	1.786(2)±0.003	2.155(3)±0.003 C(BMImAc)] 2.155(3)±0.003 C(CN)	178.65(9)	[30]
$[\text{ReO}_2(\text{En})_2]\text{Cl}$ (6a)	1.73(4)±0.04	2.18(5)±0.07 N(En)	178(2)	[31]
$[\text{ReO}_2(\text{En})_2]\text{Cl}$ (6b)	1.765(7)± 0.004	2.162(8)±0.029 N(En)	179.3(3)	[32]
$[\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_3)][\text{ReO}_2(\text{EnEt})_2]\text{CF}_3\text{SO}_3$ (7)	1.765(3)± 0.001	2.176(4)±0.020 N(En)	180	[33]
$[\text{ReO}_2(\text{EnEt}_2)_2]\text{Cl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (8)	1.769(2)	2.207(3)±0.035 N(En)	180	[34]
$[\text{ReO}_2(\text{EnEt}_2)_2]\text{I} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (9)	1.766(3)	2.190(7)±0.003 N(En)	180	[35]
$[\text{ReO}_2(\text{Dfed})_2](\text{BPh}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$ (10)	1.774(8)	2.20(1)±0.01 N(En)	179.8(1)	[36]
$[\text{ReO}_2(\text{DACH})_2](\text{BPh}_4) \cdot \text{MeOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (11)	1.761(3)±0.001	2.165(4)±0.008 N(DACH)	180	[37]
$[\text{ReO}_2(\text{Dpa})_2]\text{Cl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (12)	1.762(3)±0.002	2.141(4)±0.009 N(Dpa)	179.2(1)	[38, 39]
$[\text{ReO}_2(\text{Bdmpzm})_2]\text{Br} \cdot \text{HBr} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (13)	1.779(2)	2.122(2) N(Bdmpzm)	180	[41]
$[\text{ReO}_2(\text{Py})_4][\text{ReO}_2\{\text{H}_2\text{B}(\text{Pz})_2\}_2]$ (14)	1.763(5)	2.145(5)±0.008 N(Pz) 2.146(6)±0.002 N(Py)	180	[42]
$[\text{ReO}_2\{\text{HB}(\text{Pz})_3\}(\text{Dmpe})] \cdot \text{HPz}$ (15)	1.763(5)±0.011	2.191(4) N(Pz) 2.401(1) P(Dmpe)	176.3(2)	[22]
$[\text{ReO}_2\{\text{HB}(\text{Pz})_3\}(\text{Dmpe})] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ (16)	1.748±0.007	2.184±0.003 N(Pz) 2.400 ±0.003 P(Dmpe)	174.5	[22]
$[\text{ReO}_2(\text{H}_2\text{Apm dp})_2]\text{Cl} \cdot 0.75\text{MeOH}$ (17)	1.761(5)±0.019	2.249(6)±0.010 N(H ₂ Apm dp) 2.413(3)±0.011 P(H ₂ Apm dp)	175.3(2)±0.1	[43]
$[\text{ReO}_2(\text{H}_2\text{Apm dp})_2][\text{ReO}_2(\text{H}_2\text{Apm dp}) \cdot (\text{H}_2\text{Apm dp})]\text{Cl}_2 \cdot 2.5\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (18)	1.769(6)±0.007	2.204(6) N(H ₂ Apm dp) 2.245(6) N(Apm dp) 2.420(2) P(Apm dp) 2.454(2) P(Apm dp)	176.3(3)	[43]
$[\text{ReO}_2(\text{Dmpe})_2]\text{PF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (19)	1.789(5)±0.001	2.462(2)±0.006 P(Dmpe)	178.8(2)	[44]
$[\text{ReO}_2(\text{Dhmpe})_2]\text{Cl}$ (20)	1.774(5)	2.477(2)±0.003 P(Dhmpe)	180	[45]
$[\text{ReO}_2(\text{Dhmpp})_2]\text{I}$ (21)	1.779(2)	2.459(1)±0.001 P(Dhmpp)	180	[45]
$[\text{ReO}_2(\text{Dppe})_2]\text{I}$ (22)	1.772(4)	2.485(3)±0.002 P(Dppe)	180	[46]
$[\text{ReO}_2(\text{Dppe})_2]\text{ReO}_4$ (23)	1.781(6)	2.491(3)±0.006 P(Dppe)	180	[47]
$[\text{ReO}_2(\text{Dppe})_2]\text{PF}_6 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ (24)	1.780(4)	2.500(2)±0.013 P(Dppe)	180	[46]
$[\text{ReO}_2(\text{Dppe})_2]\text{Cl} \cdot 3\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (25)	1.777	2.481±0.007 P(Dppe)	180	[48]
$[\text{ReO}_2(\text{Dmppe})_2]\text{PF}_6$ (26)	1.790(4)	2.509(2)±0.001 P(Dmppe)	180	[50]
$[\text{ReO}_2(\text{Dppp})_2]\text{I} \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ (27)	1.778(8)±0.030	2.531(3)±0.020 P(Dppp)	178.0(3)	[51]
$[\text{ReO}_2(\text{Dppp})_2]$	1.770(6)±0.011	2.547(3)±0.082 P(Dppp)	177.0(3)	[51]
$\text{I}_{0.17}(\text{ReO}_4)_{0.83} \cdot 0.17\text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ (28)				
$[\text{ReO}_2(\text{Dppp})_2]\text{I}_{0.36}(\text{ReO}_4)_{0.64} \cdot 0.36\text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ (29)	1.775(6)±0.019	2.531(3)±0.032 P(Dppp)	177.3(3)	[51]

Таблица 1. (Продолжение)

Соединение	Re=O _{оксо} , Å	Re–L, Å	O _{оксо} ReO _{оксо} , град	Ссылка
[ReO ₂ (Dppmap) ₂]I·4.5(CH ₂ Et) ₂ (30)	1.785±0.019	2.503±0.006 P(Dppmap)	180	[52]
[ReO ₂ (Dppmap) ₂]I·1.75CH ₂ Cl ₂ (31)	1.779	2.515±0.009 P(Dppmap)	180	[52]
[ReO ₂ (Dppmap) ₂]Cl·2CH ₂ Et ₂ (32)	1.780±0.001	2.512±0.014 P(Dppmap)	180	[52]
[ReO ₂ (Dadpe) ₂]ClO ₄ (33)	1.776(8)±0.010	2.520(3)±0.057 P(Dadpe) 2.549(2)±0.008 As(Dadpe)	176.0(4)	[53]
(AsPh ₄) [ReO ₂ (Opdpp) ₂]·0.5Me ₂ CO·0.5EtOH (34)	1.74(1)±0.01	2.402(6)±0.008 P(Opdpp) 2.125(10)±0.005 O(Opdpp)	175.3(6)	[54]

^a В круглых скобках приведена погрешности в определении геометрических параметров, после знака «±» дан разброс одноименных величин. Условные обозначения лигандов: Pz – пиразол, H₂Dab – 1,2-диаминобензол, BMImAc – 2,2-бис(3-метил-1*H*-имидазол-1-илацетат), Dfed – бис(N,N'-ферроценилметил)этилендиамин, DACH – 1,2-диаминоциклогексан, Дра – 2,2'-дипиридиламин, Vdmpzm – бис(2,5-диметилпиразол-1-ил)метан, Dmpe – бис(диметилфосфино)этан, Армдр – (аминофенилметил)дифенилфосфин, Ардр – (аминофенил)дифенилфосфин, Dhmpе – бис(дигидроксиметилфосфино)этан, Dppe – бис(дифенилфосфино)этан, Dmppe – бис(диметилфенилфосфино)этан, Dppp – бис(дифенилфосфино)пропан, Dppmap – бис(дифенилфосфинометил)аминофенол, Dppmapa – бис(дифенилфосфинометил)аминоуксусная кислота, Dppmapo – бис(дифенилфосфинометил)аминофосфоновая кислота, Dadpe – 1-дифениларсино-2-дифенилфосфиноэтан, Opdpp – окифенилдифенилфосфин.

лоцикл ReN₂BN₂. Связи Re–N(Pz) в комплексах **1**, **2** ($d_{\text{ср}}$ 2.109, 2.111 Å) заметно короче, в среднем в обеих структурах на 0.063 Å, чем связи Re–N(Py) (2.172, 2.174 Å). Углы O_{оксо}ReO_{оксо} (170.1°, 176.3°) в большей или меньшей степени близки к 180°. В структуре **2** двугранные углы между координированными и некоординированными пиразольными циклами существенно различны: 36.8° и 79.3° соответственно.

Строение комплексов *цис*-[ReO₂(L_{би})(L_{моно})₂] с четырьмя донорными атомами азота. Две кристаллические структуры соединений [ReO₂(Bipy)(Py)₂]ClO₄·0.33(HPy)ClO₄·0.33Me₂CO **3** [23] и [ReO₂(HDab)(Py)₂] **4** [24, 25] (рис. 1) содержат однозарядный комплексный катион [ReO₂(Bipy)(Py)₂]⁺ и комплексную молекулу [ReO₂(HDab)(Py)₂] соответственно. Эти два комплекса имеют *цис*-строение группы ReO₂ и представляют исключения из общего правила о *транс*-расположении диоксогруппы *d*²-металлов V–VII групп (Nb, V, Mo, W, Re, Tc) [7]. Комплексы **3**, **4** имеют отличную от соединений **1**, **2** *цис,цис,транс*-конфигурацию с вынужденным (в соответствии с попарным *цис*-размещением диоксилигандов и атомов азота бидентатных ли-

гандов Bipy и HDab[–], где H₂Dab = 1,2-диаминобензол) *транс*-расположением атомов N монодентатных пиридиновых лигандов. Комплекс **3** получен на основе [Re^VO₂(Py)₄]⁺. При этом происходит замещение 2Py на bipy, сопровождающееся *транс,цис*-изомерией. Комплекс **4** получен реакцией [Re^{IV}O₂(Py)₄] с H₂Dab в этаноле, сопровождаемой замещением 2Py на HDab[–] и, так же как и в случае комплекса **3**, *транс,цис*-изомерией. Моно- и дианионные лиганды HDab[–], Dab^{2–} при координации с *d*²-переходными металлами принимают разную форму: например, имидную в [Re(Dab)Cl₃(PPh₃)₂] [26] и диимидную в [Re(Dab)₂Cl(PPh₃)] [27]. Следует отметить существенную разницу в некоторых геометрических параметрах комплексов **3** в то время как связи Re–N(Py) в *цис*-позициях к кратным связям Re=O_{оксо} сопоставимы по длине (в среднем 2.140 и 2.159 Å соответственно), расстояния Re–N(L_{би}) в *транс*-положении к Re=O_{оксо} в двух комплексах принципиально различны. Если в структуре **3** связи Re–N(Bipy)_{транс} как обычно, заметно удлинены по сравнению с Re–N(Py)_{цис} (в среднем на 0.065–2.205 Å) вследствие структурного проявления *транс*-влияния кратносвязанных оксолигандов,

то в структуре **4** связи $\text{Re-N}(\text{HDab})_{\text{транс}}$ не удлинены, как обычно, по сравнению с $\text{Re-N}(\text{Py})_{\text{цис}}$, а наоборот, заметно укорочены (в среднем на 0.111–2.048 Å). Причину этой явной аномалии авторы [24, 25] не обсуждают. В ИК спектре комплекса **3** есть два сильных пика 905 и 876 см^{-1} – симметричная и асимметричная полосы группы цис-ReO_2 . Углы $\text{O}_{\text{оксо}}\text{ReO}_{\text{оксо}}$ в октаэдрических соединениях **3**, **4** (121.4°, 118.2°) существенно больше, чем в шестикоординационных цис -диооксокомплексах семивалентного рения $d^0\text{-Re(VII)}$ (100.2–108.3°) [28]. Еще больше угол $\text{O}_{\text{оксо}}\text{ReO}_{\text{оксо}}$ с двумя экваториальными оксолигандами (138.7°) в тригонально-бипирамидальном комплексе $[\text{Re}^{5+}\text{O}_2\text{I}(\text{PPh}_3)_2]$ [29]. Связи $\text{Re}^{\text{V}}=\text{O}_{\text{оксо}}$ в комплексах **3**, **4** (в среднем 1.735, 1.729 Å) заметно длиннее, чем $\text{Re}^{\text{VII}}=\text{O}_{\text{оксо}}$ (1.655–1.716 Å [26]). При координации с атомами рения в обеих структурах **3**, **4** замыкаются неплоские пятичленные металлоциклы ReNC_2N . В структуре **4** плоский лиганд HDab^- лежит в экваториальной плоскости $\text{ReN}(1,2)\text{O}(1,2)$ и ортогонален двум Py -лигандам. Двугранный угол между плоскостями двух пиридиновых циклов равен 12.5°.

Строение соединения $\text{транс-[ReO}_2(\text{L}_{\text{би}})(\text{L}_{\text{моно}})_2]$, содержащего четыре донорных атома углерода. В соединении $\text{K}_2[\text{ReO}_2(\text{BMImAc})(\text{CN})_2]$ **5** [30] в двухзарядном комплексном анионе $\text{транс-[ReO}_2(\text{BMImAc})(\text{CN})_2]^{2-}$ (рис. 1) атом рения координирован четырьмя атомами углерода бидентатно-хелатного скорпионатного лиганда 2,2-бис(3-метил-1*H*-имидазол-2-илиден-1-илацетата) (BMImAc) и двух монодентатных цианолигандов. Связь $\text{O}_{\text{оксо}}=\text{Re}=\text{O}_{\text{оксо}}$ практически линейная (угол OReO 178.65°). Средние значения длины связей $\text{Re-C}(\text{CN})$ и $\text{Re-C}(\text{BMImAc})$ в точности идентичны: $2.155(3)\pm 0.003$ Å. Лиганд BMImAc трициклический, включающий центральный шестичленный металлоцикл ReCNCNC и сочлененные с ним с двух сторон по связям N-C два пятичленных имидазольных (Im) кольца NC_2NC . В ИК спектре соединения **5** отмечены частоты 837 ($\text{O}=\text{Re}=\text{O}$), 1633 ($\text{C}=\text{O}$), 2099 см^{-1} (CN).

3. СТРОЕНИЕ КОМПЛЕКСОВ $[\text{ReO}_2(\text{L}_{\text{би}})_2]$ С ДВУМЯ БИДЕНТАТНО-ХЕЛАТНЫМИ ЛИГАНДАМИ

В данном разделе рассмотрено строение комплексов $[\text{ReO}_2(\text{L}_{\text{би}})_2]$, в которых $\text{L}_{\text{би}}$ – два одинако-

вых (или разных) бидентатно-хелатных лиганда с одинаковыми (или разными) донорными атомами (N , P , As , O).

Строение соединений $[\text{ReO}_2(\text{L}_{\text{би}})_2]$, $\text{L}_{\text{би}}$ – бидентатно-хелатный лиганд с двумя координирующими атом рения атомами азота. В литературе описана кристаллическая структура девяти комплексов $[\text{ReO}_2(\text{L}_{\text{би}})_2]$ с двумя бидентатно-хелатными лигандами $\text{L}_{\text{би}}$, каждый из которых включает два координирующих атом рения атома азота.

Строение соединений $[\text{ReO}_2(\text{L}_{\text{би}})_2]$, $\text{L}_{\text{би}}$ – незамещенный и замещенные этилендиаминовые лиганды. В данном разделе обсуждаются комплексные молекулы и катионы, содержащие пятичленные металлоциклы ReN_2C_2 этилендиаминовых лигандов, незамещенных либо замещенных по атомам азота или углерода.

Кристаллическая структура $[\text{ReO}_2(\text{En})_2]\text{Cl}$ с незамещенными этилендиаминовыми лигандами представлена двумя примерами: **6a** [31] и **6b** [32]. Структурные единицы кристалла объединены межмолекулярными водородными связями $\text{N-H}\cdots\text{O}_{\text{оксо}}$, $\text{N-H}\cdots\text{Cl}$ (по данным работы [32], $\text{N}\cdots\text{O}$ 2.86–3.02 Å, $\text{N}\cdots\text{Cl}$ 3.25–3.41 Å). Изучена кристаллическая структура трех соединений, содержащих однозарядные комплексные катионы с одним или двумя этильными заместителями в этилендиаминовых лигандах: $[\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_3)]([\text{ReO}_2(\text{EnEt})_2]\cdot(\text{CF}_3\text{SO}_3)$ (**7**) [33], $[\text{ReO}_2(\text{EnEt})_2]\text{X}\cdot m\text{H}_2\text{O}$ $\{\text{X} = \text{Cl}$, $m = 3$ (**8**) [34]; $\text{X} = \text{I}$, $m = 2$ (**9**) [35]}. В структуре **8** две этильные группы замещают два атома водорода при одном атоме азота, в структуре **9** – при двух разных атомах N . В комплексах **7**, **8** связи $\text{Re-N}(\text{Et}_n)$ ($n = 1, 2$) (2.191, 2.242 Å соответственно) на 0.030, 0.070 Å длиннее связей $\text{Re-N}(\text{H})$ (2.161, 2.172 Å). Средняя длина связей $\text{Re-N}(\text{Et}_2)$ в структуре **9** составляет 2.190 Å. Во всех трех соединениях комплексные катионы (в комплексе **7** – два независимых) центросимметричны.

В структуре **7** атом лития имеет тетраэдрическую координацию двумя атомами кислорода анионов CF_3SO_3^- (Li-O 1.965, 2.006 Å) и двумя оксолигандами двух комплексных катионов (Li-O 1.887, 1.940 Å). Комплексные катионы $[\text{ReO}_2(\text{EnEt})_2]^+$ и молекулы $[\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_3)]$ объединяются в 1D-цепочки с альтернирующими атомами Re и Li . В комплексах **7**, **8** замещенные (как и незамещенные)

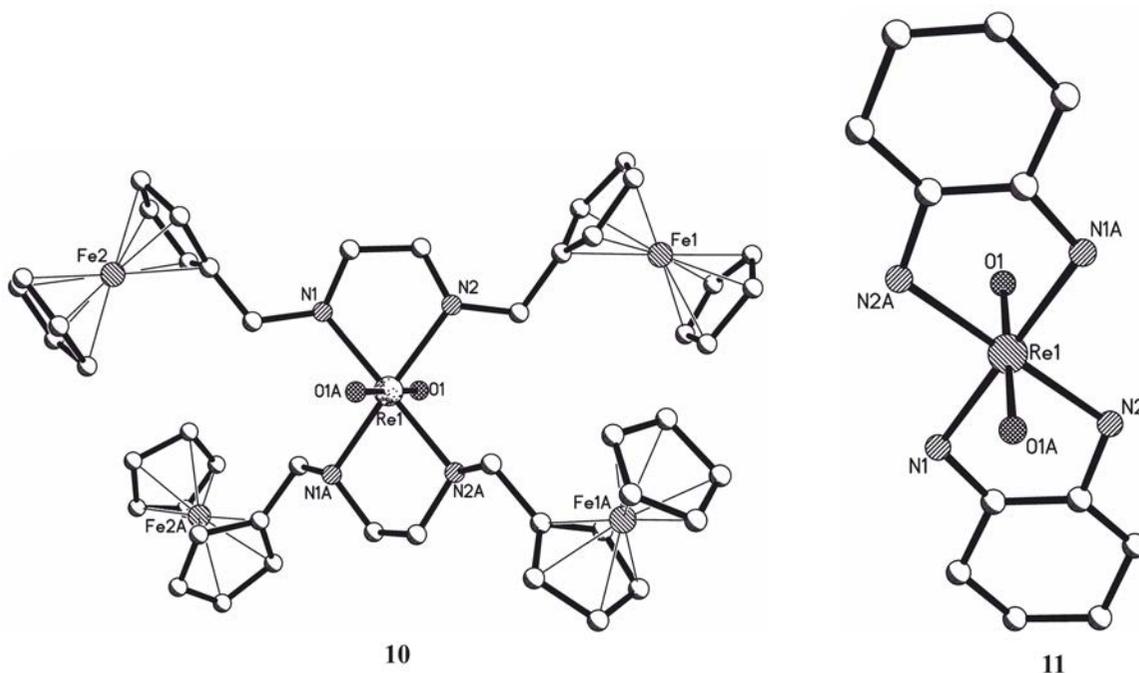


Рис. 2. Строение комплексов $[\text{ReO}_2(\text{Dfed})_2]^+$ (**10**), $[\text{ReO}_2(1,2\text{-DACH})_2]^+$ (**11**).

два атома азота двух лигандах EnEt_n имеют *транс*-расположение, хотя в работе [34] отмечается необычность *транс*-конфигурации замещенных атомов азота в структуре **8**. По данным ЯМР ^1H , в растворе соединение **8** имеет *цис*-расположение незамещенных и замещенных атомов азота. Три атома кислорода всех трех кристаллизационных молекул воды и анион хлора расположены статистически равновероятно с факторами заселенности 0.5.

Реакцией $[\text{ReO}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_3]$ с бис(N,N' -ферроценнил)этилендиамином (*Dfed*) получен комплексный катион $[\text{ReO}_2(\text{Dfed})_2]^+$ (*Kat*) (рис. 2), строение которого в соединении $\text{Kat}^+(\text{BPh}_4)^-\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**10**) [36] определено методом РСА. В смешанно-валентном комплексе $\text{Re}^{5+}\text{-Fe}^{2+}$, лежащем на кристаллографической плоскости *m*, ферроценильные лиганды замещают оба атома азота в каждом из двух лигандов. Экваториальный фрагмент ReN_4 плоский. Средняя длина связи $\text{Re-N}(\text{Dfed})$ (2.204 Å) сопоставима с расстояниями $\text{Re-N}(\text{Et})$ (2.190–2.242 Å) в комплексных катионах соединений **7–9**. В заместителе $\text{Fe}(\text{Cp})_2$ (*Cp* – циклопентадиенил) ком-

плекса **10**, имеющем заслоненную конфигурацию, интервал расстояний $\text{Fe-C}(\text{Cp})$ составляет 2.02–2.04 Å.

Взаимодействием рацемической смеси (+)-*транс*-1,2-DACH (*DACH* – диаминоциклогексан) с $\text{ReIO}_2(\text{PPh}_3)_2$ после конверсии с BPh_4^- получен $[\text{ReO}_2(\text{транс-1,2-DACH})_2]\text{BF}_4\cdot\text{MeOH}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**11**) [37]. В комплексном катионе в лиганде *DACH* (рис. 2) в результате замещения атомов водорода оба атома углерода этилендиаминового фрагмента по связи C-C соединены с циклогексановым циклом. В двух независимых centrosимметричных комплексах лиганды *DACH* (в конформации *кресло*) имеют разную конфигурацию – *R,R* и *S,S*. Торсионные углы в двух циклогексильных циклах несколько различны: 21–26° и 38–51°. Средняя длина связи $\text{Re-N}(\text{H})$ с незамещенными атомами азота в комплексе **11** (2.163 Å) сопоставима с аналогичными длинами связей в соединениях **7** (2.161 Å) и **8** (2.172 Å).

Строение соединений $[\text{ReO}_2(L_{\text{би}})_2]$, $L_{\text{би}}$ – лиганд, содержащий шестичленный N,N' -металлоцикл. Соединение $\text{ReO}_2(\text{Dpa})_2\text{Cl}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**12**) [38, 39] по-

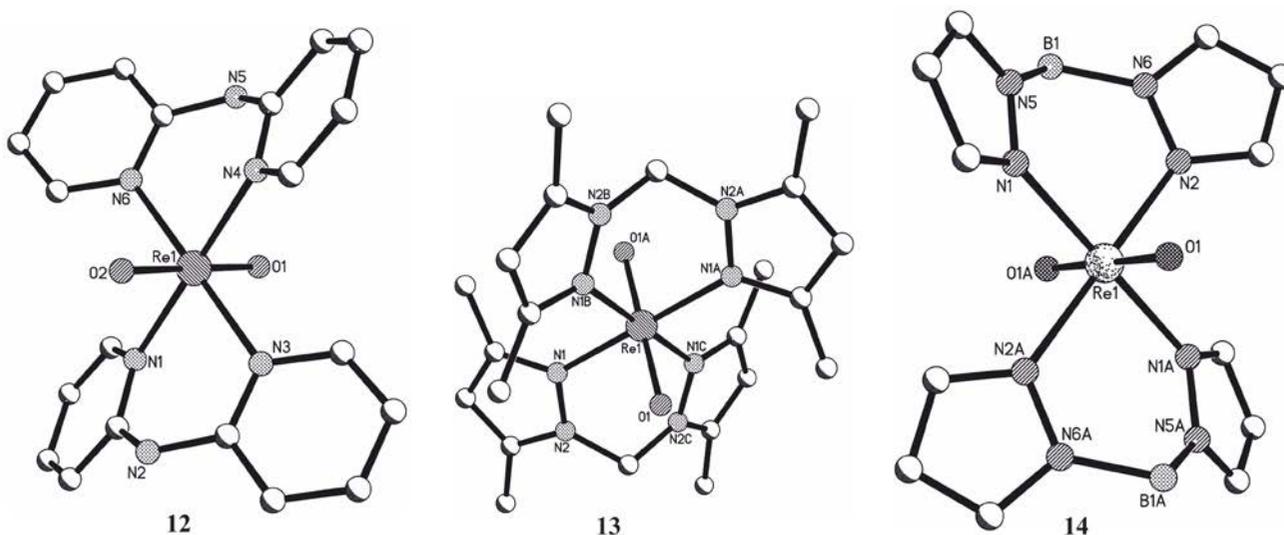


Рис. 3. Строение комплексов $[\text{ReO}_2(\text{Dpa})_2]^+$ (**12**), $[\text{ReO}_2(\text{Bdmpzm})_2]^+$ (**13**), $[\text{ReO}_2\{\text{H}_2\text{B}(\text{Pz})_2\}]^-$ (**14**).

лучено реакцией $[\text{ReOCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ с 10-кратным молярным избытком 2,2'-дипиридиламина (Dpa). В комплексном катионе в октаэдре ReO_2N_4 оксолиганды, как обычно, занимают аксиальные позиции, а в копланарной ($\pm 0.009 \text{ \AA}$) экваториальной плоскости ReN_4 находятся четыре атома азота каждого из двух шестичленных металлоциклов ReNCNCN трициклических систем с двумя периферийными пятичленными пиридиновыми кольцами, сочлененными с центральным триаминовым циклом по связи N–C (рис. 3). Ru-Циклы образуют двугранные углы $35.16\text{--}36.15^\circ$ с плоскостью ReN_4 . Плоские Ru-циклы каждого из двух лигандов Dpa практически копланарны, двугранные углы между их плоскостями составляют 1.13° и 1.60° . Сольватные молекулы воды участвуют в образовании водородных связей $\text{O}\cdots\text{N}$, $\text{O}\cdots\text{O}(\text{H}_2\text{O})$, $\text{O}\cdots\text{O}_{\text{оксо}}$: $\text{N}\cdots\text{O}$ 2.818 \AA , $\text{O}\cdots\text{O}$ $2.776\text{--}2.788 \text{ \AA}$. В ИК спектре комплекса **12** полоса при 814 см^{-1} , относящаяся к диоксогруппе ReO_2 , попадает в интервал $810\text{--}820 \text{ см}^{-1}$ для *транс*-диооксикомплексов с ароматичными лигандами, содержащими донорные атомы азота [40]. Следует отметить, что данные о кристаллической структуре **12**, как и о строении кристалла **4**, изложены в работах [38, 39] и [24, 25] соответственно. В каждой паре статей содержатся абсолютно идентичные кристаллографические данные и геометрические параметры.

При этом ссылки в более поздних статьях на более ранние публикации не приводятся.

Два соединения содержат в ReO_2 -комплексах трициклические лиганды, включающие по два периферийных пятичленных пиразольных кольца N_2C_3 , сочлененных с центральными посредством шестичленных металлоциклов разного состава по связям N–N. Первое из них, $[\text{ReO}_2(\text{Bdmpzm})_2]\text{Br}\cdot\text{HBr}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**13**) [41], содержащее катионный комплекс $[\text{ReO}_2(\text{Bdmpzm})_2]^+$ (рис. 3), получено реакцией $[\text{ReOBr}_3(\text{PPh}_3)_2]$ с бис(3,5-диметилпиразол-1-ил)метанолом (Bdmpzm). Атом рения координирован бидентатно-хелатным способом (N,N) с лигандом Bdmpzm, образуя шестичленный металлоцикл ReN_2CN_2 в конформации ванна с отклонением атомов Re, C в одну сторону от плоского фрагмента N_4 на 0.809 и 0.632 \AA соответственно. Октаэдр ReO_2N_4 имеет кристаллографическую симметрию $2/m$. Двугранные углы ReN_2/N_4 , CN_2/N_4 , $\text{N}_4/\text{N}_2\text{C}_3$ равны соответственно 30.9° , 49.9° , 63.1° . Структура стабилизирована межионными и межмолекулярными водородными связями $\text{O}\cdots\text{H}\cdots\text{Br}$ ($\text{O}\cdots\text{Br}$ 3.276 \AA), $\text{C}\cdots\text{H}\cdots\text{Br}$ ($\text{C}\cdots\text{Br}$ 3.785 \AA), образующими двойные 2D-цепочки, а также слабыми внутримолекулярными водородными связями $\text{C}\cdots\text{H}\cdots\text{O}_{\text{оксо}}$ ($\text{C}\cdots\text{O}$ 2.956 \AA , угол CHO 124°). Полоса поглощения при 845 см^{-1} в структуре **13** типична для

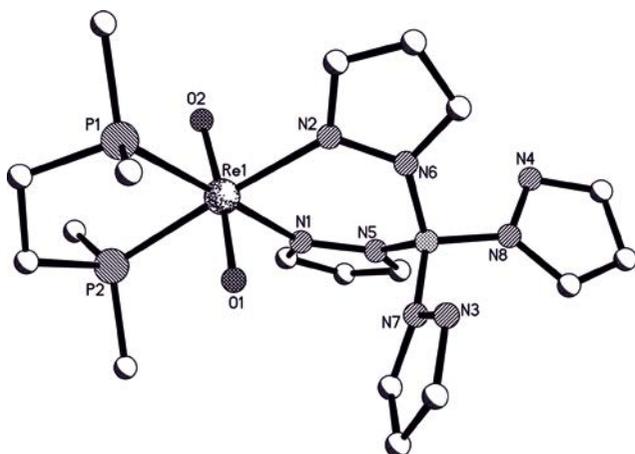


Рис. 4. Строение комплекса $[\text{ReO}_2\{\text{HB}(\text{Pz})_3\}(\text{Dmpe})]$ (15).

аналогичных фрагментов ReO_2 в соединениях с лигандами типа пиридила.

Соединение $[\text{ReO}_2(\text{Py})_4][\text{ReO}_2\{\text{H}_2\text{B}(\text{Pz})_2\}_2]\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (14) [42] содержит два однозарядных комплекса: катионный $[\text{ReO}_2(\text{Py})_4]^+$ и анионный $[\text{ReO}_2\{\text{H}_2\text{B}(\text{Pz})_2\}_2]^-$ (рис. 3). В последнем атом металла координирован бидентатно-хелатным способом дигидробис(пиразолил)боратными лигандами. Оба октаэдрических комплекса ReO_2N_4 центросимметричны. Связи $\text{Re}-\text{N}(\text{Py})$ и $\text{Re}-\text{N}(\text{Pz})$ практически одинаковые по длине: средние значения равны 2.146 и 2.145 Å соответственно. В ИК спектре соединения 13 есть типичные частоты 819 и 799 cm^{-1} для групп ReO_2 соответственно в катионном и анионном комплексах, а также полосы с частотами 2289 и 2416 cm^{-1} , относящиеся к группе НВ.

Строение соединений $[\text{ReO}_2(\text{L}^1_{\text{би}})(\text{L}^2_{\text{би}})]$, $\text{L}^1_{\text{би}}$ и $\text{L}^2_{\text{би}}$ – бидентатно-хелатные лиганды с двумя парами донорных атомов азота и фосфора соответственно. Известна кристаллическая структура двух соединений, содержащих комплексную молекулу $[\text{ReO}_2\{\text{HB}(\text{Pz})_3\}(\text{Dmpe})]\cdot\text{Solv}$ [22] (рис. 4) с разными сольватными молекулами: $\text{Solv} = \text{HPz}$ (15) и CH_2Cl_2 (16). Лиганды $\text{HB}(\text{Pz})_3$ [три(пиразолил)борат] и Dmpe (диметилфосфинотан) координируют атом рения бидентатно-хелатным способом двумя парами донорных атомов – азота и фосфора соответственно, замыкая два металлоцикла: шестичленный ReN_2BN_2 и пя-

тичленный RePC_2P . В структуре 15 комплексная молекула лежит на кристаллографической плоскости *m*. Две связи $\text{Re}-\text{O}_{\text{оксо}}$ в структуре 15 неравны по длине: связь $\text{Re}-\text{O}(2)$ до участвующего в образовании водородной связи $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}^2$ ($\text{N}\cdots\text{O}$ 2.846 Å) оксолиганда несколько длиннее другой связи $\text{Re}-\text{O}^1$ (соответственно 1.773 и 1.752 Å). Длины координационных связей в комплексах 15 и 16 соответственно (средние значения): $\text{Re}-\text{N}$ 2.191 и 2.184 Å, $\text{Re}-\text{P}$ 2.401 и 2.400 Å. Углы $\text{O}_{\text{оксо}}\text{ReO}_{\text{оксо}}$ в обеих структурах не строго линейны: 176.3° (15) и 174.5° (16).

Строение соединений $[\text{ReO}_2(\text{L}_{\text{би}})_2]$, $\text{L}_{\text{би}}$ – бидентатно-хелатный лиганд с координирующими атом рения атомами азота и фосфора. В кристаллической структуре двух соединений комплексные катионы содержат бидентатно-хелатные лиганды с координирующими рений донорными атомами азота и фосфора [43]. В одном из них, $[\text{ReO}_2(\text{H}_2\text{Armdp})_2]\text{Cl}\cdot 0.75\text{MeOH}$ (17), атом металла координирован двумя одинаковыми (аминофенил)дифенилфосфинотетильными нейтральными лигандами (H_2Armdp). В структуре есть две кристаллографически независимые молекулы сходного состава и строения. Средние длины связей: $\text{Re}=\text{O}_{\text{оксо}}$ 1.761 Å, $\text{Re}-\text{N}$ 2.249 Å, $\text{Re}-\text{P}$ 2.413 Å, угол $\text{O}_{\text{оксо}}\text{ReO}_{\text{оксо}}$ 175.3°. Структура стабилизирована межмолекулярными водородными связями $\text{N}-\text{H}\cdots\text{Cl}$ ($\text{H}\cdots\text{Cl}$ 2.34–2.46 Å, $\text{N}\cdots\text{Cl}$ 3.227–3.358 Å, углы NHCl 154–177°) и $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}_{\text{оксо}}$ ($\text{H}\cdots\text{O}$ 1.94 и 1.95 Å, $\text{N}\cdots\text{O}$ 2.818 и 2.826 Å, углы NHO 164° и 166°).

В кристаллической структуре соединения $\{[\text{ReO}_2(\text{H}_2\text{Armdp})_2][\text{ReO}_2(\text{H}_2\text{Armdp})(\text{H}_2\text{Arpdp})]\}\text{Cl}_2\cdot 2.5\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (18) два комплексных катиона имеют неодинаковый состав, различаясь бидентатно-хелатными лигандами. В одном из них есть два одинаковых лиганда H_2Armdp , в другом – разные лиганды H_2Armdp и (аминофенил)дифенилфосфин (H_2Arpdp). Первый лиганд замыкает шестичленный металлоцикл RePC_3N , второй формирует пятичленное хелатное кольцо RePC_2N . В этом лиганде, в отличие от первого, отсутствует связанная с фосфором метильная группа. В двух бидентатно-хелатных лигандах координационные связи несколько различаются по длине. В шестичленном хелатном кольце лиганда H_2Armdp эти связи несколько короче, чем в пятичленном металлоцикле, построенном лигандом H_2Arpdp ($\text{Re}-\text{N}$ 2.204

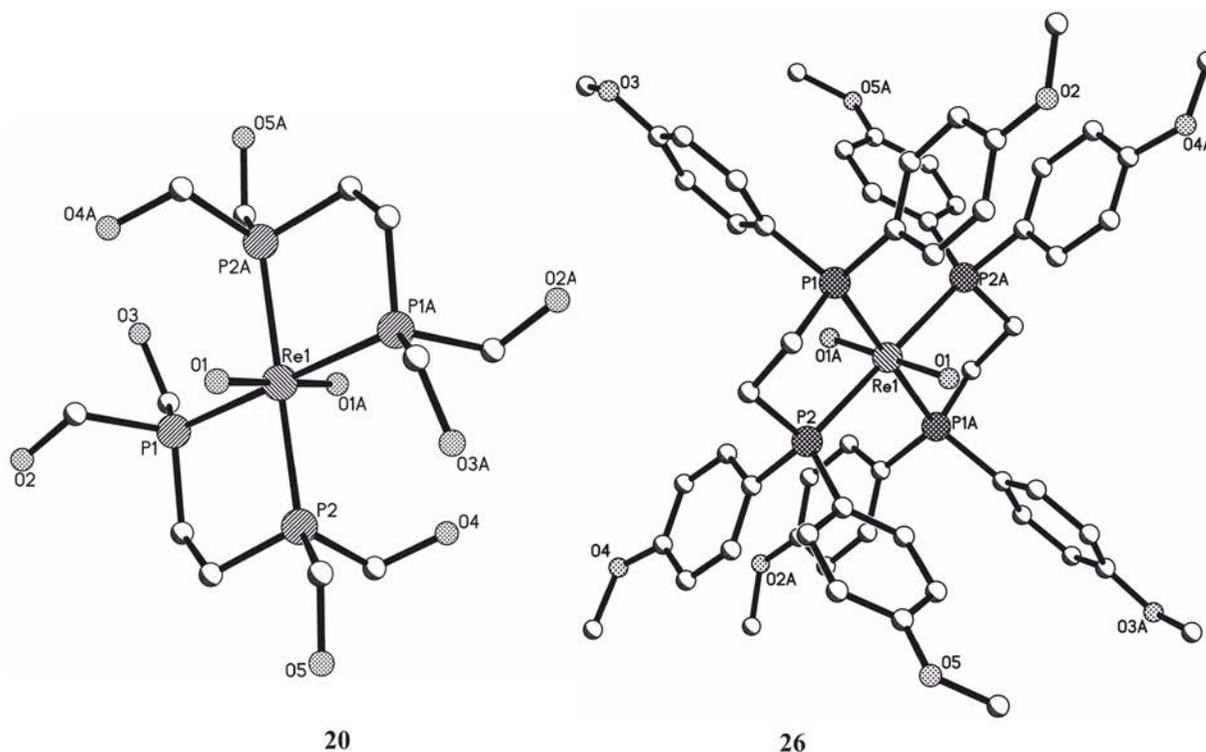


Рис. 5. Строение комплексов $[\text{ReO}_2(\text{Dhmpre})_2]^+$ (**20**) и $[\text{ReO}_2(\text{Dmpre})_2]^+$ (**26**).

и 2.245 Å, Re–P 2.420 и 2.454 Å соответственно). Структура **18**, как и комплекс **17**, стабилизирована межмолекулярными водородными связями N–H···Cl (H···Cl 2.37 и 2.46 Å, N···Cl 3.268 и 3.282 Å, углы NHCl 162° и 175°) и N–H···O_{оксо} (H···O 1.87 и 2.03 Å, N···O 2.763 и 3.376 Å, углы NHO 173° и 141°).

Строение соединений $[\text{ReO}_2(\text{L}_{\text{би}})_2]$, $\text{L}_{\text{би}}$ – бидентатно-хелатный лиганд с двумя координирующими атом рения атомами фосфора. Известна кристаллическая структура ряда соединений, содержащих комплексы $[\text{ReO}_2(\text{L}_{\text{би}})_2]$, в которых каждый атом рения координирован четырьмя донорными атомами фосфора двух бидентатно-хелатных лигандов $\text{L}_{\text{би}}$. Эти комплексы содержат девять разных лигандов с общей формулой $(\text{X}_2\text{P})_2\text{Y}$ (X – четыре одинаковых заместителя, по два у каждого атома фосфора; Y – центральный фрагмент металлоцикла лиганда $\text{L}_{\text{би}}$): Y = CH₂CH₂, X = Me (Dmpre), Ph (Dpre), CH₂OH (Dhmpre), C₆H₄OMe (Dmpre); Y = Ph, X = CH₂OH (Dhmp); Y = CH₂CH₂CH₂, X = Ph (Dppp); Y = (CH₂)₂NC₆H₄OH, X = Ph (Dppmar); Y = (CH₂)₂NC₆H₄CH₂COOH, X = Ph (Dppmara); Y = (CH₂)₂NC₆H(OH)₃, X = Ph (Dppmaro).

В комплексном катионе $[\text{ReO}_2(\text{Dmpre})_2]^+$ соединения $[\text{ReO}_2(\text{Dmpre})_2]\text{PF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**19**) [44], содержащем два пятичленных металлоцикла RePC_2P , два бис(дифетилфосфино)этановых лиганда, как и в соединениях $[\text{Re}^{5+}\text{O}(\text{OH})(\text{Dmpre})_2](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**19a**) [43], $[\text{Re}^{5+}\text{N}(\text{Cl})(\text{Dmpre})_2]\text{CF}_3\text{SO}_3$ (**19b**) [43], $[\text{Re}^{3+}(\text{Cl})_2(\text{Dmpre})_2]\text{CF}_3\text{SO}_3$ (**19в**) [43], имеют заклоненную конформацию. Средняя длина связей Re–P в четырех соединениях уменьшается в ряду **19a** (2.475 Å) > **19** (2.462 Å) > **19b** (2.445 Å) > **19в** (2.430 Å) с возрастанием электронной плотности на атоме металла. Структура **19** стабилизирована водородными связями H···F между атомом фтора аниона и атомами водорода комплексного катиона и кристаллизационной молекулы воды.

Комплексный катион $[\text{ReO}_2(\text{Dhmpre})_2]^+$ (рис. 5) структуры $[\text{ReO}_2(\text{Dhmpre})_2]\text{Cl}$ (**20**) [45] отличается от катиона $[\text{ReO}_2(\text{Dmpre})_2]^+$ комплекса **19** заменой в каждом из четырех метильных заместителей при двух атомах фосфора лиганда Dmpre одного атома водорода на гидроксигруппу. Комплексный катион centrosymmetric.

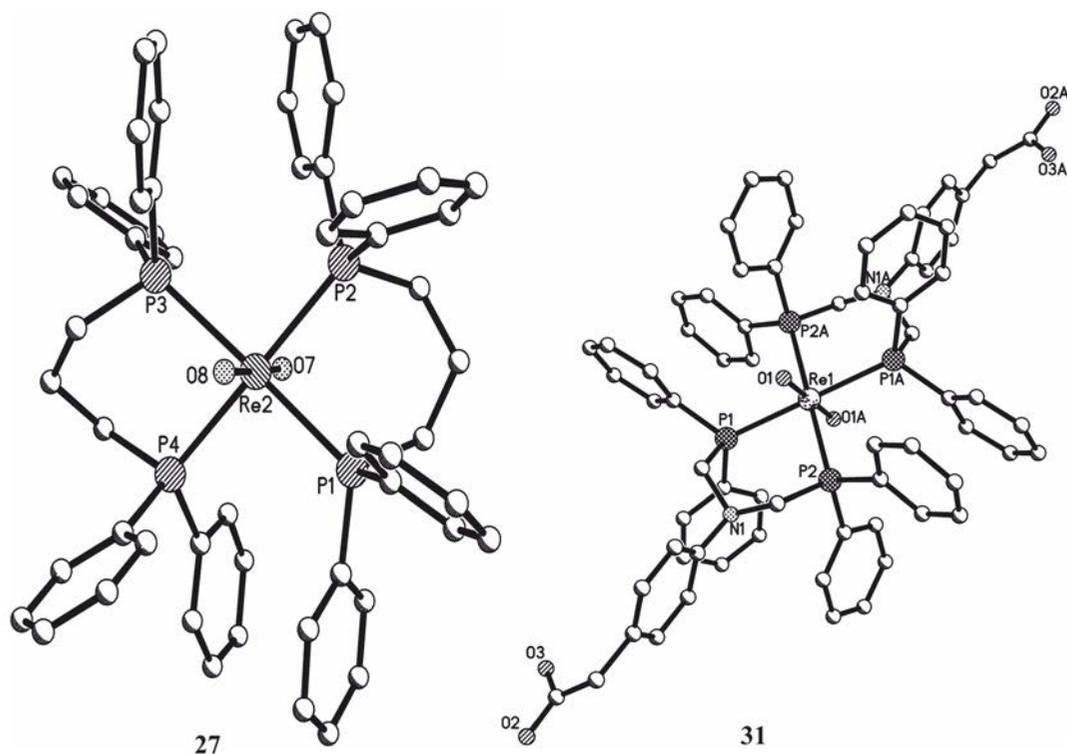


Рис. 6. Строение комплексов $[\text{ReO}_2(\text{Dppp})_2]^+$ (27), $[\text{ReO}_2(\text{Dppmapa})_2]^+$ (31).

В центросимметричном комплексном катионе $[\text{ReO}_2(\text{Dhmp})_2]^+$ структуры $[\text{ReO}_2(\text{Dhmp})_2]\text{I}$ (21) [45] по сравнению с комплексом $[\text{ReO}_2(\text{Dhmpe})_2]^+$ соединения 20 центральный этановый фрагмент бидентатно-хелатного (P,P)-лиганда заменен на фенильную группу.

Строение трех вышеописанных комплексных катионов сходно, средние значения межатомных расстояний в соединениях 19–21 близки: $\text{Re}=\text{O}_{\text{оксо}}$ 1.789, 1.774 и 1.779 Å, $\text{Re}-\text{P}$ 2.462, 2.477 и 2.459 Å соответственно.

Известна кристаллическая структура четырех соединений, содержащих комплексные катионы $[\text{ReO}_2(\text{Dppe})_2]^+$ [Dppe – бис(дифенилфосфино)-этан] и различающиеся противоионами (X), а также сольватными молекулами (Solv) или отсутствием последних: $[\text{ReO}_2(\text{Dppe})_2]\text{X}$, X = I (22 [46]) и ReO_4 (23 [47]); $[\text{ReO}_2(\text{Dppe})_2]\text{X} \cdot n\text{Solv}$, X = PF_6 , Solv = CH_3OH , $n = 2$ (24 [46]) и X = Cl, Solv = CH_2Cl_2 , $n = 3$ (25 [48]). Все четыре комплексных катиона в структурах 22–25 центросимметричные.

В комплексе 25 есть два статистически равновероятно неупорядоченных в двух позициях каждый независимых комплексных катиона. Два пятичленных металлоцикла RePC_2P в структуре 22 имеют энергетически предпочтительную заслоненную конформацию. В структуре 23 противоион ReO_4^- частично неупорядочен. Структура 24 стабилизирована посредством водородной связи $(\text{MeOH})\text{O}-\text{H} \cdots \text{O}_{\text{оксо}}$ ($\text{O} \cdots \text{O}$ 2.77 Å). В ИК спектре комплекса 22 полоса валентных колебаний 786.3 см^{-1} попадает в интервал значений 775–835 см^{-1} [49], характерный для асимметричных колебаний линейных связей $\text{O}=\text{Re}=\text{O}^+$.

В кристаллической структуре $[\text{ReO}_2(\text{Dmppe})_2] \cdot \text{PF}_6$ (26 [50]) бидентатно-хелатный лиганд бис[ди(метоксофенил)фосфино]этан (Dmppe) центросимметричного комплексного катиона $[\text{ReO}_2(\text{Dmppe})_2]^+$ (рис. 5) отличается от лиганда Dppe комплекса $[\text{ReO}_2(\text{Dppe})_2]^+$ в комплексах 22–25 заменой атома водорода в положении 4 каждого фенильного заместителя лиганда на метоксигруппу. Строение пяти соединений 22–26 сходно, как

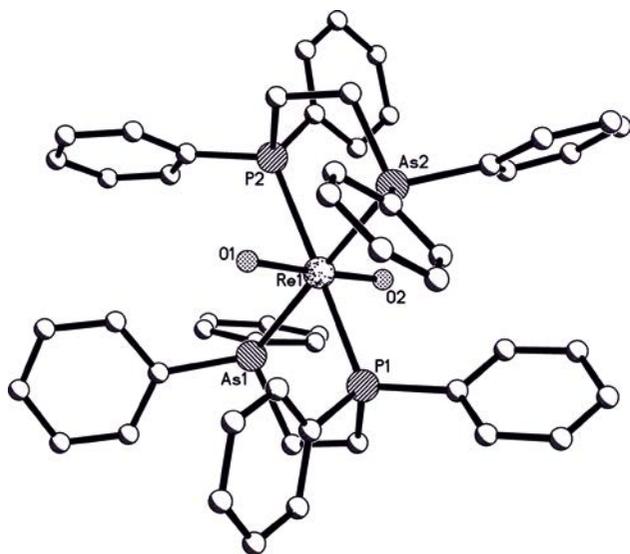


Рис. 7. Строение комплекса $[\text{ReO}_2(\text{Dadpe})_2]^+$ (33).

и одноименные межатомные расстояния: $\text{Re}=\text{O}_{\text{оксо}}$ 1.772–1.790 Å, $\text{Re}-\text{P}$ 2.481–2.509 Å.

Известна кристаллическая структура трех соединений, содержащих два комплексных катиона бис(дифенилфосфин)пропана (Dppp) (рис. 6) и различающихся составом противоионов, а также числом кристаллизационных молекул воды: $[\text{ReO}_2(\text{Dppp})_2]\text{I}_x(\text{ReO}_4)_{1-x} \cdot x\text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ [51], $x = 1$ (27), 0.17 (28), 0.36 (29). Кристаллы комплексов 27–29 изоструктурны. С уменьшением количества анионов иода и молекул кристаллизационной воды (и с увеличением числа перренат-ионов) увеличивается объем кристаллической решетки: V 5095, 5173 и 5217 Å³ соответственно в соединениях 27–29. Анионы I^- , ReO_4^- и молекулы H_2O статистически неупорядочены. Экваториальные атомы ReP_4 примерно копланарны (в пределах 0.127–0.129 Å), атомы рения отклоняются от плоскости P_4 всего на 0.018–0.021 Å. В каждой из трех структур два шестичленных металлоцикла RePC_3P имеют разную конформацию: *кресло* и *твист*. Двугранные углы между плоскостями фенильных циклов при одном атоме фосфора больше 60°, двугранные углы между Ph-кольцами двух соседних атомов P лежат в широком интервале 7.9–74.1°. Межмолекулярные расстояния $\text{I} \cdots \text{O}(\text{H}_2\text{O})$ в структуре 27 (3.64 Å) существенно больше, чем $\text{I} \cdots \text{O}(\text{ReO}_4)$ в комплексах 28 (3.34 Å) и 29 (3.28 Å). Интервалы основных средних расстояний и валентных углов

в трех структурах: $\text{Re}=\text{O}_{\text{оксо}}$ 1.770–1.778 Å, $\text{Re}-\text{P}$ 2.531–2.547 Å, $\text{O}_{\text{оксо}}\text{ReO}_{\text{оксо}}$ 177.0–178.0°.

В работе [52] определена кристаллическая структура трех соединений: $[\text{ReO}_2(\text{Dppmap})_2]\text{I} \cdot 4.5(\text{CH}_2\text{Et})_2$ (30), $[\text{ReO}_2(\text{Dppmapa})_2]\text{I} \cdot 1.75\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (31), $[\text{ReO}_2(\text{Dppmapo})_2]\text{Cl} \cdot 2(\text{CH}_2\text{Et})_2$ (32). Молекулы близкого состава содержат комплексные катионы с бидентатно-хелатными лигандами бис(дифенилфосфинометил)амино-R, различающимися заместителями при атомах азота: $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$ (Dppmap), $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{COOH}$ (Dppmapa), $\text{CH}_2\text{P}(\text{OH})_2\text{O}$ (Dppmapo). Три соединения также различаются сольватными молекулами и соотношением противоионов иода и перрената (отсутствием последнего в структуре 30). Строение комплексного катиона $[\text{ReO}_2(\text{Dppmapa})_2]^+$ структуры 31 показано на рис. 6. Во всех трех однозарядных комплексных катионах при координации дифосфорных лигандов с атомами рения замыкаются шестичленные металлоциклы RePCNCP . Все три молекулы 30–32 (и комплексные катионы в них) центросимметричны; в структуре 32 есть две независимые молекулы сходного строения. Интервалы основных средних межатомных расстояний в трех структурах: $\text{Re}=\text{O}_{\text{оксо}}$ 1.779–1.785 Å, $\text{Re}-\text{P}$ 2.503–2.515 Å.

Строение соединения $[\text{ReO}_2(\text{Dadpe})_2]\text{ClO}_4$, Dadpe – бидентатно-хелатный лиганд с координирующими атом рения атомами фосфора и мышьяка. В кристаллической структуре комплексного катиона $[\text{ReO}_2(\text{Dadpe})_2]^+$ (рис. 7) соединения $[\text{ReO}_2(\text{Dadpe})_2]\text{ClO}_4$ (33) [53] бидентатно-хелатный (As,P)-1-дифениларсино-2-дифенилфосфиноэтановый лиганд Dadpe замыкает пятичленный металлоцикл ReAsC_2P . Две пары одноименных атомов As, P в двух лигандах занимают *транс*-позиции. Связи $\text{Re}-\text{As}$ близки по длине (2.541 и 2.557 Å), тогда как длина двух связей $\text{Re}-\text{P}$ существенно различна (2.463 и 2.576 Å). Разницу в 0.113 Å длины связей $\text{Re}-\text{P}$ авторы не объясняют [53]. Значение валентного угла составляет $\text{O}_{\text{оксо}}\text{ReO}_{\text{оксо}}$ 176.0°.

Строение соединения $(\text{AsPh}_4)[\text{ReO}_2(\text{Opdpp})_2] \cdot 0.5\text{Me}_2\text{CO} \cdot 0.5\text{EtOH}$, Opdpp – бидентатно-хелатный лиганд с координирующими атом рения атомами фосфора и кислорода. В кристаллической структуре соединения $(\text{AsPh}_4)[\text{ReO}_2(\text{Opdpp})_2] \cdot 0.5\text{Me}_2\text{CO} \cdot 0.5\text{EtOH}$ (34)

Таблица 2. Основные усредненные геометрические параметры мономерных октаэдрических диоксокомплексов $[\text{ReO}_2(\text{L}_{\text{би}})(\text{L}_{\text{моно}})_2]$, $[\text{ReO}_2(\text{L}_{\text{би}})_2]^{\text{a}}$

Параметр	Значение ^б
Re–O _{оксо}	1.720–1.790 Å {34} (1.772±0.052 Å)
Угол OReO(<i>транс</i>)	170.1–179.8° {16} (177.6±7.5°), 180° {16}
Угол OReO(<i>цис</i>)	118.2°, 121.4° {2} (119.8±1.6°)
Re–N(L) <i>транс</i> -OReO	2.109–2.249 Å {15} (2.171±0.078 Å)
Re–N(L), <i>цис</i> -OReO	2.048 Å (HDab), 2.205 Å (Bipy) {2} (2.127±0.079 Å)
Re–P	2.459–2.547 Å {15} (2.501±0.046 Å) (<i>транс</i> к Re–P) 2.400–2.437 Å {4} (2.413±0.024 Å) (<i>транс</i> к Re–N) 2.402 Å {1} (<i>транс</i> к Re–O)
Re–C	2.155, 2.155 Å {2} (2.155±0.000 Å)
Re–As	2.549 Å {1}
Re–O(Opdpp)	2.125 Å {1}

^a L = Py, Pz, En, Dra, DACH, Vdmpz, Armpz, Apdm. ^б В фигурных скобках приведено число примеров, в круглых скобках – средние значения с их разбросом.

[54] имеет место нечастый случай наличия не катионного или нейтрального, а анионного комплекса $[\text{ReO}_2(\text{Opdpp})_2]^-$. Два пятичленных металлоцикла ReOC_2P , образованных бидентатно-хелатными (O,P) однозарядными оксифенилдифенилфосфиновыми лигандами Opdpp^- , имеют конформацию *конверт* с отклонениями атома рения от плоскостей OC_2P двух лигандов на 0.26 и 0.40 Å. Атомы кислорода, как и атомы фосфора, попарно располагаются в *цис*-положениях. Сольватные молекулы этанола и ацетона неупорядочены. Экваториальные атомы O_2P_2 копланарны с точностью 0.02 Å. Двугранные углы между плоскостями металлоциклов и экваториальной плоскости $\text{PC}_2\text{O}/\text{P}_2\text{O}_2$ равны 5.5° и 7.2°. Связи $\text{Re}=\text{O}_{\text{оксо}}$ в диоксокомплексе **34** (1.73, 1.75 Å), как обычно, существенно длиннее аналогичных связей в монооксокомплексах пятивалентного рения (Hbu₄)[$\text{ReOCl}_3(\text{Opdpp})$] [54], [$\text{ReOCl}(\text{Opdpp})_2$] [54], [$\text{ReOCl}(\text{Opdpp})(\text{L})$] [54], HL – аминифенилдифенилфосфин ($\text{Re}=\text{O}_{\text{оксо}}$ 1.669, 1.69, 1.70 Å соответственно). Средние длины связей в структуре **34**: Re–O(Opdpp) 2.125 Å, Re–P 2.402 Å.

4. ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ МОНОМЕРНЫХ ОКТАЭДРИЧЕСКИХ ДИОКСОКОМПЛЕКСОВ РЕНИЯ(V) С МОНОДЕНТАТНЫМИ ЛИГАНДАМИ

В табл. 2 приведены средние значения основных геометрических параметров в структуре со-

единений **1–34**. Интервал длин связей Re–O_{оксо} составляет 1.730–1.790 Å (среднее значение 1.772 Å) в 32 *транс*-диоксокомплексах $d^2\text{-Re(V)}$. Эти связи заметно короче аналогичных связей в мономерных октаэдрических монооксокомплексах $d^2\text{-Re(V)}$ с полидентатными лигандами – би-, три-, тетра- и пентадентатно-хелатными лигандами [9–19] (средние значения 1.689–1.699 Å). Как видно, среднее расстояние Re–O_{оксо} в диоксокомплексах $d^2\text{-Re(V)}\text{O}_2$ на 0.07–0.08 Å больше аналогичных средних величин в монооксо соединениях $d^2\text{-Re(V)}$ O. Этот факт вполне закономерен, учитывая более высокую кратность связей Re–O_{оксо} во втором случае.

Длина связей Re–O_{оксо} в двух случаях – комплексах $[\text{ReO}_2(\text{Bipy})(\text{Py})_2]^+$ (**3**) и $[\text{ReO}_2(\text{HDab})(\text{Py})_2]$ (**4**) – с нетипичным для d^2 -соединений пятивалентного рения *цис*-расположением оксолигандов лишь немногим короче (1.735, 1.720 Å) связей в комплексах с *транс*-размещением двух оксолигандов (см. выше)

Длина связей Re–N с атомами азота моно(Py) и бидентатными лигандами (Pz, En, Dra), DACH, Vdmpz, Armpz, Apdm) в 15 комплексах с *транс*-диоксогруппой лежит в широком интервале значений 2.109–2.249 Å и не зависит от индивидуальности *транс*-партнера данного атома азота. Отдельно остановимся на двух комплексах **3**, **4** с *цис*-расположением оксолигандов. В этих двух соединениях расстояния Re–N(Py) в *цис*-по-

зициях к кратным связям $\text{Re}=\text{O}_{\text{оксо}}$ сопоставимы по величине (в среднем 2.140 и 2.159 Å соответственно), а длины связей $\text{Re}-\text{N}(\text{L}_{\text{би}})$ в *транс*-положении к $\text{Re}=\text{O}_{\text{оксо}}$ существенно (и принципиально) различаются. Если в структуре **3** расстояния $\text{Re}-\text{N}(\text{Виру})_{\text{транс}}$, как обычно, существенно увеличены по сравнению с $\text{Re}-\text{N}(\text{Пу})_{\text{цис}}$ (в среднем на 0.065–2.205 Å) вследствие структурного проявления *транс*-влияния кратносвязанных оксолигандов, то в структуре **4** связи $\text{Re}-\text{N}(\text{HDab})_{\text{транс}}$ не удлинены, как обычно, по сравнению с $\text{Re}-\text{N}(\text{Пу})_{\text{цис}}$, а наоборот, заметно укорочены (в среднем на 0.111–2.048 Å). Причину этой явной аномалии авторы [24, 25] оставляют без объяснений.

В отличие от связей $\text{Re}-\text{N}$, расстояния $\text{Re}-\text{P}$ непосредственно зависят от природы противоположащего донорного атома. Связи $\text{Re}-\text{P}$ в *транс*-позициях к $\text{Re}-\text{P}$ в 15 соединениях **19–33** (2.459–2.547 Å, в среднем 2.502 Å) в среднем на 0.088 Å длиннее связей $\text{Re}-\text{P}$, *транс*-расположенных к $\text{Re}-\text{N}$ в четырех структурах **15–18** (2.400–2.437 Å, в среднем 2.413 Å) и на 0.099 Å больше расстояния $\text{Re}-\text{P}$ в *транс*-положении к связи $\text{Re}-\text{O}$ в соединении **34** (2.402 Å) (табл. 1).

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотрены особенности кристаллической структуры тридцати четырех моноядерных октаэдрических диоксокомплексов $d^2\text{-Re(V)}$ [$\text{ReO}_2(\text{L}_{\text{моно}})_2(\text{L}_{\text{би}})$] и [$\text{ReO}_2(\text{L}_{\text{би}})_2$] с одинаковыми или разными моно- и бидентатными лигандами L, координирующими атомы металла одним или двумя вариантами донорных атомов (N, C, P, As, O, S). Лиганды $\text{O}_{\text{оксо}}$ находятся в 32 структурах в типичных для соединений $d^2\text{-Re(V)}$ *транс*-положениях друг к другу, за исключением двух нетипичных случаев: в комплексах [$\text{ReO}_2(\text{Виру})(\text{Пу})_2$]⁺ и [$\text{ReO}_2(\text{HDab})(\text{Пу})_2$] оксолиганды расположены в *цис*-позициях друг к другу. Атомы рения во всех соединениях имеют *транс*-октаэдрическую координацию $\text{ReO}_{\text{оксо}2}\text{X}_4$ (X = N, C, P, As, O, S). Связи $\text{Re}=\text{O}_{\text{оксо}}$ в мономерных октаэдрических диоксокомплексах $d^2\text{-Re(V)}$ (в среднем 1.772 Å) существенно длиннее, чем в монооксокомплексах $d^2\text{-Re(V)}$ (в среднем 1.689–1.699 Å) вследствие повышенной кратности данных связей во втором случае.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ФИНАНСОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена в рамках государственного задания Института общей и неорганической химии РАН в области фундаментальных научных исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Порай-Кошиц М.А., Гилинская Э.А.* // Кристаллохимия. М.: ВИНТИ. Итоги науки и техники. 1966. С. 126.
2. *Порай-Кошиц М.А., Атовмян Л.О.* // Коорд. хим. 1975. Т. 1. № 8. С. 1271.
3. *Griffith F., Wicing C.* // J. Chem. Soc. (A). 1968. N 3. P. 379.
4. *Порай-Кошиц М.А.* // Изв. Югосл. кристаллогр. центра. 1974. Т. 9. С. 19.
5. *Порай-Кошиц М.А., Атовмян Л.О.* Кристаллохимия координационных соединений молибдена. М.: Наука, 1974. 231 с.
6. *Shustorovich E.M., Porai-Koshits M.A., Buslaev Yu.A.* // Coord. Chem. Rev. 1975. Vol. 17. N 1. P. 1. doi 10.1016/S0010-8545(00)80300-8
7. *Порай-Кошиц М.А., Сергиенко В.С.* // Усп. хим. 1990. Т. 59. № 1. С. 86.
8. *Allen F.H.* // Acta Crystallogr. (B). 2002. Vol. 58. N 2. P. 380.
9. *Sergienko V.S., Churakov A.V.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2016. Vol. 61. N 14. P. 1708. doi 10.1134/S0036023616140047
10. *Сергиенко В.С.* // ЖНХ. 2017. Т. 62. № 6. С. 766. doi 10.7868/S0044457X27060198; *Sergienko V.S.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2017. Vol. 62. N 6. P. 751. doi 10.1134/S0036023617060195
11. *Сергиенко В.С. Чураков. А.В.* // ЖНХ. 2017. Т. 62. № 10. С. 1337. doi 10.7868/S0044457X17070212; *Sergienko V.S., Churakov A.V.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2017. Vol. 62. N 10. P. 1326. doi 10.1134/S0036023617100151
12. *Сергиенко В.С. Чураков. А.В.* // ЖНХ. 2018. Т. 63. № 5. С. 601. doi 10.7868/S0044457X18050112; *Sergienko V.S., Churakov A.V.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. Vol. 63. N 5. P. 631. doi 10.1134/S0036023618050121
13. *Сергиенко В.С. Чураков. А.В.* // ЖНХ. 2018. Т. 63. № 6. С. 718. doi 10.7868/S0044457X19030313; *Sergienko V.S., Churakov A.V.* // Russ. J. Inorg.

- Chem. 2018. Vol. 63. N 6. P. 753. doi 10.1134/S0036023618060219
14. *Sergienko V.S.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. Vol. 63. N 14. P. 1757814. doi 10.1134/S0036023618140048
15. *Сергиенко В.С.* // ЖНХ. 2019. Т. 64. № 5. С. 473. doi 10.1134/S0044457X1905167; *Sergienko V.S.* // Russ. J. Coord. Chem. 2019. Vol. 64. N 5. P. 583. doi 10.1134/S1070328419030072
16. *Сергиенко В.С.* // ЖНХ. 2019. Т. 64. № 6. С. 376. doi 10.1134/S0132344X19060070; *Sergienko V.S.* // Russ. J. Coord. Chem. 2019. Vol. 45. N 6. P. 439. doi 10.1134/S1070328419060071
17. *Сергиенко В.С. Чураков. А.В.* // ЖНХ. 2019. Т. 64. № 9. С. 553. doi 10.1134/S0132344X19080073; *Sergienko V.S., Churakov A.V.* // Russ. J. Coord. Chem. 2019. Vol. 64. N 9. P. 651. doi 10.1134/S1071328419080074
18. *Сергиенко В.С. Чураков. А.В.* // ЖНХ. 2021. Т. 66. № 1. С. 49. doi 10.31857/S044457X21010062; *Sergienko V.S., Churakov A.V.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. Vol. 66. N 1. P. 42. doi 10.1134/S003602362101006X
19. *Сергиенко В.С., Чураков А.В.* // ЖНХ. 2021. Т. 66. № 7. С. 869. doi 10.31857/S0044457X21070114; *Sergienko V.S., Churakov A.V.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. Vol. 66. N 7. P. 975. doi 10.1134/S0036023621070111
20. *Sergienko V.S., Churakov A.V.* // Crystallogr. Rep. 2022. Vol. 67. N 7. P. 1160 doi 10/1134.S1063774522070276
21. *Garcia R., Xing Y.H., Domingos A., Paulo A., Santos I.* // Inorg. Chim. Acta. 2003. Vol. 343. P. 27. doi 10.1016/S0020-1693(02)01184-2
22. *Paulo A., Reddy K.R., Domingos A., Santos I.* // Inorg. Chem. 1998. Vol. 37. N 26. P. 6807. doi 10.1021/ic980422y
23. *Blackborn R.L., Jones L.M., Ram M.S., Sabat M., Hupp J.T.* // Inorg. Chem. 1990. Vol. 29. N 10. P. 1791. doi 10.1021/ic00335a005
24. *Bandoli G., Dolmella A., Gerber T.I.A., Luzipo D., du Preez J.G.H.* // Inorg. Chim. Acta. 2001. Vol. 325. P. 215. doi 10.1016/S0020-1693(01)00655-7
25. *Gerber T.I.A., Mayer P.* // J. Nucl. Radiochem. Sci. 2005. Vol. 6. N 3. P. 165. doi 10.14494/jnrs2000.6.3_165
26. *Bandoli G., Gerber T.I.A., Perils J., du Preez J.G.H.* // Inorg. Chim. Acta. 1998. Vol. 278. P. 96. doi 10.1016/S0020-1693(97)06164-1
27. *Bandoli G., Dolmella A., Gerber T.I.A., Perils J.* // Inorg. Chim. Acta. 2000. Vol. 303. P. 24. doi 10.1016/S0020-1693(99)00497-1
28. *Сергиенко В.С., Чураков А.В.* // Кристаллография. 2014. Т. 59. № 3. С. 341. doi 10.7868/S0023476114030199; *Sergienko V.S., Churakov A.V.* // Crystallogr. Rep. 2014. Vol. 59. N 3. P. 300. doi 10.1134/S1063774514030171
29. *Ciani G.F., dV'Alfonso G., Romiti P., Sironi A., Freni N.* // Inorg. Chim. Acta. 1983. Vol. 72. P. 29. doi 10.1016/S0020-1693(00)81690-4
30. *Bornemann D., Schlemper L., Trapp N., Togni A.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2020. P. 1004. doi 10.1002/ejic.201901077
31. *Сергиенко В.С. Порай-Кошиц М.А., Ходашова Т.С.* // ЖСХ. 1974. Т. 15. № 2. С. 275.
32. *Lock C.I.L., Turner G.* // Acta Crystallogr. (B). 1978. Vol. 34. P. 923. doi 10.1107/S0567740878004367
33. *Engelbrecht H.P., den Drijver L., Steyl G., Roodt A.* // C. R. Chimie. 2005. Vol. 8. P. 1660. doi 10.1016/j.crci.2005.04.001
34. *Engelbrecht H.P., Otto S., Roodt A.* // Acta Crystallogr. (C). 1999. Vol. 55. P. 1648. doi 10.1107/S0108270199007507
35. *Gancheff J.S., Kremer C., Ventura O.N., Dominguez S., Bazzicalupi C., Bianchi A., Suescun L., Mombri A.W.* // New J. Chem. 2006. Vol. 30. P. 1650. doi 10.1039/B606797B
36. *Knoesen O., Görls H., Lotz S.* // Inorg. Organomet. Chem. 2000. Vol. 598. P. 108. doi 10.1016/S0022-328X(99)00688-9
37. *Marzilli L., Hansen L., Taylor A., Lachicotte R.* // Metal Based Drugs. 2000. Vol. 7. N 3. P. 141.
38. *Gerber T.I.A., Abrahams A., Mayer P., Hosten E.* // J. Coord. Chem. 2003. Vol. 56. N 16. P. 1397. doi 10.1080/00958970510001641691
39. *Gerber T.I.A., Abrahams A., Mayer P.* // J. Nucl. Radiochem. Sci. 2003. Vol. 6. N 3. P. 169. doi 10.14494/jnrs2000.6.3_169
40. *Iengo E., Zangrando E., Mestroni S., Fronzoni G., Stenera M., Alessio E.* // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 2001. P. 1338. doi 10.1039/B009295I
41. *Machura B., Kruszynski R., Penczek R., Mroziński J., Kusz J.* // Polyhedron. 2008. Vol. 27. P. 797. doi 10.1016/j.poly.2007.11.013
42. *Reddy K.R., Domingos A., Paulo A., Santos I.* // Inorg. Chem. 1999. Vol. 38. P. 278. doi 10.1021/ic990229j
43. *Schroer J., Wagner S., Abram U.* // Inorg. Chem. 2010. Vol. 49. N 22. P. 10694. doi 10.1021/ic101792j
44. *Engelbrecht H.P., Jurisson S.S., Cutler C.S., den Drijver I., Roodt A.* // Synth. React. Inorg. Metal-Org. Nano-

- Met. Chem. 2005. Vol. 35. P. 83. doi 10.1081/SIM-200047553
45. Reddy V.S., Berning D.E., Katti K.V., Barnes C.L., Volkert W.A., Ketring A.R. // Inorg. Chem. 1996. Vol. 35. P. 1753. doi 10.1021/ic9510167
46. Kremer K., Rivero M., Kremer E., Siescun L., Mombro A.W., Mariezcurrena R., Dominguez S., Mederos A., Midolini S., Castineiras A. // Inorg. Chim. Acta. 1999. Vol. 294. P. 47. doi 10.1016/S0020-1693(99)00272-8
47. Meyer K.E., Root D.E., Fanwick P.E., Walton R.A. // Inorg. Chem. 1992. Vol. 31. P. 3067. doi 10.1021/ic00040a016
48. Bera J.K., Lau S.S., Fanwick P.E., Walton R.A. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 2000. P. 4277. doi 10.1039/b005975g
49. Jezowska-Tzebiatowska B., Hantuza J., Baluka M. // Acta Phys. Pol. (A). 1970. Vol. 38. P. 563.
50. Yam V.W.-W., Pui Y.-L., Wong K.M.-C., Cheung K.-K. // Inorg. Chim. Acta. 2000. Vol. 300–302. P. 721. doi 10.1016/S0020-1693(00)00018-9
51. Suescun L., Mombro A.W., Mariezcurrena P.A., Kremer C., Rivero M., Kremer E., Domingue S., Mederos A. // Acta Crystallogr. (C). 1999. Vol. 55. P. 1785. doi 10.1107/S0108270199008628
52. Cooper S.M., Siakalli C., White A.J., Frei A., Miller P.W., Long N.J. // Dalton Trans. 2022. Vol. 51. P. 12791. doi 10.1039/D2DT02157A
53. Yam V.W.-W., Tam K.-K., Chang M.-C., Pang S.-M., Wang Y. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1992. P. 1717. doi 10.1039/DT9920001717
54. Bolzati C., Tisato F., Refosco F., Bandolli G., Dolmella A. // Inorg. Chem. 1996. Vol. 35. P. 6221. doi 10.1021/ic9604041

Structural Features of Monomeric Octahedral d^2 -Rhenium Dioxo Complexes with Mono- and Bidentate Ligands $[\text{ReO}_2(\text{L}_{\text{bi}})(\text{L}_{\text{mono}})_2]$, $[\text{ReO}_2(\text{L}_{\text{bi}})_2]$ (A Review)

V. S. Sergienko^{a,*} and A. V. Churakov^a

^a N.S. Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, 119991 Russia
*e-mail: sergienko@igic.ras.ru

Received June 5, 2023; revised July 24, 2023; accepted July 26, 2023

Structural features of mononuclear octahedral dioxo complexes $d^2\text{-Re}^{5+}$, $[\text{ReO}_2(\text{L}_{\text{bi}})(\text{L}_{\text{mono}})_2]$, $[\text{ReO}_2(\text{L}_{\text{bi}})_2]$ with mono- and bidentate ligands were considered. The multiply bound O_{oxo} ligands are located predominantly in *trans*-positions to each other, with two exceptions, with the *cis*-orientation of the ReO_2 fragment. Rhenium atoms in most complexes have the *trans*-octahedral $\text{ReO}_{\text{oxo}2}\text{X}_4$ ($\text{X} = \text{N}, \text{P}, \text{As}, \text{O}$) coordination, in two cases they have the *cis*-octahedral $\text{ReO}_{\text{oxo}2}\text{N}_4$ structure. $\text{Re}=\text{O}_{\text{oxo}}$ bonds in $d^2\text{-Re(V)}$ monomeric octahedral dioxo compounds ($d_{\text{average}} 1.772 \text{ \AA}$) are much longer than in $d^2\text{-Re(V)}$ monooxo complexes ($d_{\text{average}} 1.676\text{--}1.699 \text{ \AA}$).

Keywords: crystal structure, X-ray diffraction, octahedral complexes of dioxorhenium

КЛАСТЕРИЗАЦИЯ И КЛАССИФИКАЦИЯ КРАСНЫХ ВИН ПО ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИМ СВОЙСТВАМ МЕТОДАМИ DATA MINING

© 2023 г. Н. В. Бондарев^{1,*}

¹ Харьковский национальный университет имени В. Н. Каразина, пл. Свободы 4, Харьков, 61022 Украина

*e-mail: n_bondarev@ukr.net

Поступило в редакцию 20 июля 2023 г.

После доработки 20 июля 2023 г.

Принято к печати 1 августа 2023 г.

Исследовано 178 образцов красных вин итальянских производителей, взятых из общедоступного репозитория машинного обучения UCI. Методами Data Mining выполнен компьютерный анализ влияния 13 физико-химических свойств образцов на распределение вин по трем группам. Построены классификационные модели: факторная, дискриминантная, каноническая, нейросетевые (многослойный перцептрон MLP, нейронная сеть Кохонена SOFM), прогнозные (метод опорных векторов, байесовский классификатор, метод ближайшего соседа) и деревья решений. Обучены нейросетевые кластеризатор SOFM 13-3 и классификаторы MLP 13-5-3 и SOFM 16-3. Выявлено, что пролин, флавоноиды, интенсивность цвета, белки и алкоголь определяют дискриминирующую мощность моделей.

Ключевые слова: красные вина, кластеризация, классификация, Data Mining, STATISTICA

DOI: 10.31857/S0044460X23090147, **EDN:** WUHWPB

Вино является одним из наиболее часто употребляемых в пищу алкогольных напитков со сложным многокомпонентным химическим составом. Поэтому большое социально-экономическое значение виноделия определяет актуальность подготовки специалистов, владеющих современными статистическими и кибернетическими методами компьютерного анализа физико-химических свойств вин [1–5]. Научно-обоснованные заключения таких специалистов, подтвержденные органолептической оценкой энологов и сомелье, будут способствовать выявлению фальсификации и преднамеренного искажения информации о качестве винодельческой продукции [6].

В данной статье приводятся результаты компьютерного анализа свойств образцов итальянских красных вин методами Data Mining для выявления степени их влияния на разделяющую способность классификационных моделей. С помощью классификации выявлялись сходные (близкие) свойства

вина, характеризующие группу, к которой принадлежит образец вина. Кластеризация отличается от классификации тем, что число групп заранее не задано.

Экспериментальные данные о физико-химических свойствах вин взяты из общедоступного репозитория машинного обучения UCI [7]. Файл данных включает 178 образцов трех красных итальянских вин: Бароло (Barolo – 59 образцов, Гриньолино (Grignolino – 71 образец), Барбера (Barbera – 48 образцов), приготовленных из трех разных сортов винограда: Неббиоло (Nebbiolo), Гриньолино и Барбера, собранного в 1970–1979 годах в регионе Пьемонт. Для каждого образца вина приведены значения 13 физико-химических свойств.

Авторы работы [8] выделили 8 переменных – спирт, сумма фенолов, флавоноиды, интенсивность окраски, оттенок, OD280/OD315 разбав-

Таблица 1. Описательная статистика физико-химических свойств 178 образцов итальянских вин

Свойство (v)	Среднее	Минимальное значение	Максимальное значение	Стандартное отклонение	Стандартная ошибка
Алкоголь, об% (v1)	13.0	11.0	14.8	0.8	0.06
Яблочная кислота, г/л (v2)	2.3	0.7	5.8	1.1	0.08
Зола, г/л (v3)	2.4	1.4	3.2	0.3	0.02
Щелочность золы, мг-экв NaOH/л (v4)	19.5	10.6	30.0	3.3	0.25
Магний, мг/л (v5)	99.7	70.0	162.0	14.3	1.07
Всего фенолов, г/л (v6)	2.3	1.0	3.9	0.6	0.05
Флавоноиды, г/л (v7)	2.0	0.3	5.1	1.0	0.07
Фенолы нефлавоноидные, г/л (v8)	0.4	0.1	0.7	0.1	0.01
Проантоцианидины, г/л (v9)	1.6	0.4	3.6	0.6	0.04
Интенсивность цвета, баллы (v10)	5.1	1.3	13.0	2.3	0.17
Оттенок, баллы (v11)	1.0	0.5	1.7	0.2	0.02
OD280/OD315 разбавленных вин (v12)	2.6	1.3	4.0	0.7	0.05
Пролин, мг/л (v13)	746.9	278.0	1680.0	314.9	23.60

ленных вин, OD280/OD315 флавоноидов, пролин из 28 химических и физико-химических свойств 178 образцов вин. К 8-мерному набору данных были применены методы классификации [9]: ближайшего соседа KNN, линейный дискриминантный анализ LDA, анализ главных компонент PCA и методы моделирования [9]: байесовский анализ (Bayesian analysis), формальное независимое моделирование аналогий классов SIMCA (Soft Independent Modeling of Class Analogy). Классификационная способность моделей составила 97.75% (четыре образца вина классифицированы ошибочно).

В репозитории [7] приведена дополнительная информация об использовании 13-мерного набора свойств вин (алкоголь, яблочная кислота, зола, щелочность золы, магний, всего фенолов, флавоноиды, фенолы нефлавоноидные, проантоцианидины, интенсивность цвета, оттенок, OD280/OD315 разбавленных вин, пролин) для классификации вин. Для сравнения приведена точность разделения 178 образцов вин на три класса четырьмя различными классификаторами: анализ избыточности RDA (Redundancy analysis) – 100%, квадратичный дис-

криминантный анализ QDA (Quadratic discriminant analysis) – 99.4% (один образец классифицирован неверно), линейный дискриминантный анализ LDA (Linear discriminant analysis) – 98.9%, (две ошибочные классификации образцов) метод ближайшего соседа 1NN (Nearest neighbors algorithm) – 96.1% (класс семи образцов предсказан ошибочно).

Целью данной работы является построение математических моделей кластеризации и классификации образцов итальянских вин по их физико-химическим свойствам современными методами Data Mining. Для достижения цели использованы статистические методы: дескриптивный анализ (DDA) и описание исходных данных; анализ связей (корреляционный анализ – CA, факторный анализ – FA), многомерный статистический анализ (иерархическая кластеризация – HCA hierarchical cluster analysis, алгоритм *k*-средних (k-means clustering), дискриминантный анализ – LDA, канонический корреляционный анализ – CCA, метод опорных векторов – SVM, метод ближайшего соседа – 1NN) и кибернетические методы: деревья решений (Decision Trees Algorithm – DTA), наи-

Таблица 2. Расчетные и табличные значения критериев нормальности распределения свойств вин^a

Переменная ($n = 178$)	Критерий Колмогорова–Смирнова ($D_{\text{табл}} = 0.102D_{\text{расч}}$)	Критерий Хи-квадрат, $\chi^2_{\text{расч}}$ ($\chi^2_{\text{табл}}$)
v1	0.068	13.521 (11.070)
v2	0.191	83.920 (12.592)
v3	0.058	10.064 (7.815)
v4	0.063	4.003 (9.488)
v5	0.090	14.384 (7.815)
v6	0.072	32.976 (18.307)
v7	0.085	35.900 (11.070)
v8	0.115	24.846 (5.991)
v9	0.057	9.518 (16.919)
v10	0.091	40.089 (14.067)
v11	0.062	10.245 (12.592)
v12	0.117	43.526 (19.675)
v13	0.129	48.429 (18.307)

^a n – объем выборки. Если табличное значение $D_{\text{табл}}$ больше расчетного значения $D_{\text{расч}}$, а $\chi^2_{\text{расч}} < \chi^2_{\text{табл}}$, то распределение считается соответствующим нормальному на уровне значимости $p = 0.05$.

вный баесовский классификатор (naive Bayesian classifier – NBA), искусственные нейронные сети (многослойные перцептроны – MLP, самоорганизующаяся карта признаков Кóхонена (Self-Organizing Feature Map – SOFM). Компьютерный анализ физико-химических свойств вин проведен на статистических платформах STATISTICA и SPSS в среде Windows 10.

Первичный анализ данных. В табл. 1 приведены количественные параметры описательной статистики физико-химических свойств образцов вин. Распределение можно считать симметричным, если среднее квадратическое отклонение (стандартное отклонение) данных меньше половины среднего арифметического. Проверка гипотезы нормального распределения анализируемых данных (табл. 2) выполнена по критериям Колмогорова–Смирнова и Хи квадрат ($n > 50$).

Описание свойств вин [10, 11]. По содержанию сахара и этилового спирта вина делятся на сухие (8.5–15%), полусухие (8.5–15%, сахар 4–18 г/л), полусладкие (сахар 18–45 г/л), сладкие (сахар не менее 45 г/л). Роль этилового спирта заключается в значительном усилении сладости сахаров. Кроме того, этиловый спирт может увеличивать воспринимаемую интенсивность фенольных соединений, придающих вину горький вкус, подавляя ощущение терпкости, обусловленной танина-

ми [12]. Яблочная кислота (v2) влияет на формирование вкуса вина. Повышенное содержание этой кислоты в винах вызывает резкое вкусовое ощущение, так называемую зеленую кислотность [13]. Содержание золы (v3) в винах Италии составляет 1.1–4.8 г/л. Зола и зольные элементы играют определенную роль в формировании качества и диетических свойств вин. Контролируемые показатели щелочности золы (v4), как и золы, используются для оценки подлинности и качества вин.

Магний (v5) имеет большое значение для сохранения здоровья людей: помогает росту клеток; регулирует сердечный ритм; регулирует содержание сахара в крови; является профилактическим средством против мигрени; улучшает функцию мозга; укрепляет зубную эмаль. Массовая концентрация магния в вине составляет 0.03–0.24 г/л. Фенольные вещества вина (v6) – это группа соединений, в состав которой входят красящие вещества (антоцианы) и дубильные (танины и таниды), обуславливающие полноту вкуса и оказывающие влияние на аромат, цвет, а также прозрачность вина. Флавоноиды (v7) – природные красители, пищевые антиоксиданты, дубильные вещества. Флавоноидные фенольные соединения оказывают существенное влияние на вкус и ощущения во рту как вместе, так и по отдельности. Они составляют значительную группу полимеров (танинов). В вине они вызывают ощущение горечи и терпкости, влия-

Таблица 3. Корреляционная матрица переменных^a

Свойство	v1	v2	v3	v4	v5	v6	v7	v8	v9	v10	v11	v12	v13
v1	1.00	0.09	0.21	-0.31	0.27	0.29	0.24	-0.16	0.14	0.55	-0.07	0.07	0.64
v2	0.09	1.00	0.16	0.29	-0.05	-0.34	-0.41	0.29	-0.22	0.25	-0.56	-0.37	-0.19
v3	0.21	0.16	1.00	0.44	0.29	0.13	0.12	0.19	0.01	0.26	-0.07	0.00	0.22
v4	-0.31	0.29	0.44	1.00	-0.08	-0.32	-0.35	0.36	-0.20	0.02	-0.27	-0.28	-0.44
v5	0.27	-0.05	0.29	-0.08	1.00	0.21	0.20	-0.26	0.24	0.20	0.06	0.07	0.39
v6	0.29	-0.34	0.13	-0.32	0.21	1.00	0.86	-0.45	0.61	-0.06	0.43	0.70	0.50
v7	0.24	-0.41	0.12	-0.35	0.20	0.86	1.00	-0.54	0.65	-0.17	0.54	0.79	0.49
v8	-0.16	0.29	0.19	0.36	-0.26	-0.45	-0.54	1.00	-0.37	0.14	-0.26	-0.50	-0.31
v9	0.14	-0.22	0.01	-0.20	0.24	0.61	0.65	-0.37	1.00	-0.03	0.30	0.52	0.33
v10	0.55	0.25	0.26	0.02	0.20	-0.06	-0.17	0.14	-0.03	1.00	-0.52	-0.43	0.32
v11	-0.07	-0.56	-0.07	-0.27	0.06	0.43	0.54	-0.26	0.30	-0.52	1.00	0.57	0.24
v12	0.07	-0.37	0.00	-0.28	0.07	0.70	0.79	-0.50	0.52	-0.43	0.57	1.00	0.31
v13	0.64	-0.19	0.22	-0.44	0.39	0.50	0.49	-0.31	0.33	0.32	0.24	0.31	1.00

^a Полу жирным шрифтом выделены коэффициенты парных корреляций, описывающие умеренную, заметную и высокую взаимосвязь физико-химических свойств вин.

ют на цвет, тело и букет. Флавоноидные танины – основные фенольные соединения красных вин. Фенолы нефлавоноидные (v8) являются основным фактором, влияющим на цвет белого вина. Проантоцианидины (v9) – сильнейшие антиоксиданты, которые защищают организм от окислительного стресса и опасных заболеваний.

Цвет вина (v10) говорит о его плотности, которая определяется концентрацией сахара и спирта. Чем интенсивнее цвет, тем больше в нем танинов. В обзоре [14] обобщены существующие методические подходы к оценке цвета и оттенков (v11) для различных типов вин. OD280/OD315 (OD – optical density) разбавленных вин (v12) – УФ спектроскопия для количественного определения белка и фенольных соединений [15]. Большинство фенольных соединений имеют интенсивные полосы поглощения в областях 280 и 320 нм. Белки поглощают свет с различной длиной волны за счет аминокислотных остатков с ароматическими кольцами. Пролин (v13), аргинин и треонин – основные гетероциклические аминокислоты вин, которые принимают непосредственное участие в формировании полноты вкуса, сложении аромата и биологической ценности вина.

В основу компьютерного анализа данных положены математические приемы, статистические методы и практические рекомендации, приведенные

в работах [16–19]. В работах [20–22] показаны возможности методов Data Mining для классификации и прогнозирования степени связывания (константа комплексообразования) катионов металлов краун-эфирами [20], криптандом ([222]) [21] в разных чистых растворителях, а также для прогнозирования энергии адсорбции фуллеренов лекарствами [22].

Факторный анализ. Основное назначение факторного анализа – анализ корреляций множества переменных (физико-химических свойств образцов вин) табл. 3. Для оценки силы связи в теории корреляции применяется шкала английского статистика Чеддока: слабая – от 0.1 до 0.3; умеренная – от 0.3 до 0.5; заметная – от 0.5 до 0.7; высокая – от 0.7 до 0.9; весьма высокая (сильная) – от 0.9 до 1.0.

Надежность вычислений элементов корреляционной матрицы табл. 3 и целесообразность ее описания с помощью факторного анализа подтверждены мерой адекватности выборки Кайзера–Мейера–Олкина (КМО = 0.779) и критерием сферичности Бартлетта (примерная Хи-квадрат = 1317.181 для 78 степеней свободы и уровня значимости $p = 0.000$), что свидетельствует о наличии достаточной коррелированности переменных [19]. Матрица интеркорреляций исходных данных (табл. 3) обработана с использованием анализа главных компонент. Основной принцип итераци-

Таблица 4. Объясненная совокупная дисперсия (изменчивость)

Фактор	Начальные собственные значения факторов до вращения			Извлеченные собственные значения главных факторов до вращения			Собственные значения главных факторов после варимакс вращения		
	собственное значение, λ	% объясненной дисперсии (изменчивости)	% совокупного собственного значения	собственное значение, λ	% объясненной дисперсии (изменчивости)	% совокупного собственного значения	собственное значение, λ	% объясненной дисперсии (изменчивости)	% совокупного собственного значения
1	4.71	36.20	36.20	4.71	36.20	36.20	3.56	27.37	27.37
2	2.50	19.21	55.41	2.50	19.21	55.41	2.22	17.10	44.47
3	1.45	11.12	66.53	1.45	11.12	66.53	1.59	12.25	56.72
4	0.92	7.07	73.60	0.92	7.07	73.60	1.84	14.18	70.90
5	0.85	6.56	80.16	0.85	6.56	80.16	1.20	9.26	80.16
6	0.64	4.94	85.10						
7	0.55	4.24	89.34						
8	0.35	2.68	92.02						
9	0.29	2.22	94.24						
10	0.25	1.93	96.17						
11	0.23	1.74	97.91						
12	0.17	1.30	99.20						
13	0.10	0.80	100.00						

онного выделения латентных факторов методом главных компонент – представление двух или более свойств вина одним фактором. В основе анализа главных компонент лежит математический метод нахождения собственных значений и собственных векторов корреляционной матрицы. Собственные значения λ – дисперсии (изменчивости), выделяемые факторами.

Итерационная процедура начинается с матрицы, в которой дисперсия (изменчивость) каждой переменной равна 1. Поэтому общая дисперсия равна числу переменных – 13, т. е. наибольшей изменчивости, которая может быть выделена. Изменчивость, объясненная последовательно выделяемыми факторами до и после вращения, представлена в табл. 4. Наличие информации о том, сколько дисперсии (изменчивости) выделил каждый фактор (табл. 4) позволило оставить 5 факторов (пять главных компонент) с собственными значениями $\lambda \geq 0.85$ на основе графического метода Р. Кэттелла [23] – критерия каменистой осыпи.

Качество факторного анализа тем выше, чем выше полнота факторизации. Построенная факторная модель сохраняет 80.16% (табл. 4) исходной информации, при этом число факторов сокращается с 13 до 5. Фактор 1 сохраняет 27.37% исходной информации о винах, Фактор 2 – 17.10%, Фактор 3 – 12.25%, Фактор 4 – 14.18% и Фактор 5 – 9.26% (табл. 4 и 5).

Результат варимакс-вращения главных факторов представлен в табл. 5. Строки таблицы i содержат факторные нагрузки a_{ik} переменных (13 физико-химических свойств образцов вин) по пяти факторам (столбцам k). Факторные нагрузки в этом случае, являющиеся аналогом коэффициента корреляции, изменяются от -1 до $+1$ и показывают степень взаимосвязи соответствующих переменных и факторов – чем больше абсолютная величина факторной нагрузки, тем сильнее связь переменной с фактором, тем больше данная переменная обусловлена действием соответствующего фактора [16, 17].

Таблица 5. Факторные нагрузки после варимакс-вращения^a

Переменная (свойство вина)	Факторные нагрузки (a_{ik}). Варимакс-вращение. Извлечение факторов методом главных компонент				
	Фактор 1	Фактор 2	Фактор 3	Фактор 4	Фактор 5
v1	0.150	0.873	0.004	-0.116	0.080
v2	-0.183	0.009	0.187	-0.777	-0.121
v3	0.086	0.224	0.888	-0.025	0.171
v4	-0.197	-0.434	0.719	-0.273	-0.017
v5	0.083	0.205	0.142	0.042	0.915
v6	0.849	0.257	0.027	0.196	0.053
v7	0.885	0.178	-0.011	0.292	0.078
v8	-0.556	0.012	0.452	-0.034	-0.448
v9	0.789	0.044	-0.046	-0.070	0.173
v10	-0.217	0.693	0.137	-0.459	0.129
v11	0.394	-0.091	-0.038	0.805	-0.007
v12	0.834	-0.066	-0.058	0.330	-0.026
v13	0.340	0.766	-0.002	0.227	0.244
Собственное значение, λ	3.559	2.223	1.592	1.843	1.204
Доля дисперсии	0.2737	0.1710	0.1225	0.1418	0.0926

^a Полужирным шрифтом выделены нагрузки физико-химических свойств вин на факторы, > 0.693 - высокие.

Поскольку по Фактору 1 максимальные нагрузки имеют переменные всего фенолов (v6), флавоноиды (v7), проантоцианидины (v9), OD280/OD315 разбавленных вин (v12), то Фактору 1 (новой переменной) может быть присвоено название «белки, антиоксиданты». Фактору 2 можно присвоить название «органолептический» [алкоголь (v1), интенсивность цвета (v10), пролин (v13)]. Фактор 3 можно назвать «кислотность вина» [зола (v3), щелочность золы (v4)]. Фактор 4 – «оттенок вина» [яблочная кислота (v2), оттенок (v11)]. Фактор 5 – «содержание магния».

Нетрудно заметить, что переменные, определяющие фактор, сильнее связаны друг с другом, чем с другими переменными (табл. 3). Таким образом, факторным анализом выявлено действие пяти новых латентных переменных (факторов) на качество вина, объединяющих переменные (свойства вин) в группы по степени их влияния на факторы (главные компоненты).

В табл. 6 приведены коэффициенты A_i линейных уравнений регрессии (Фактор _{k}) для расчета значения факторов для каждого образца вина по его физико-химическим свойствам. Положительное значение фактора соответствует позитивному вкладу данного образца в группирование (разделе-

ние) вин по степени сходства, а отрицательное – негативному. Анализ рассчитанных факторов (Фактор _{k}) позволяет выяснить, какие свойства вина преобладают как в положительном, так и отрицательном значении фактора каждого из 178 образцов вина.

Кластерный анализ. На дендрограмме (рис. 1) показано объединение образцов вин методом Варда [18] в три группы по степени сходства свойств вин в зависимости от расстояния объединения (выбрана евклидова метрика объединения; для свойств вин использована z-стандартизация данных [21]).

Метод k -средних. На основе решения, полученного иерархической кластеризацией методом Варда, для реализации алгоритма k -средних выбрано 3 кластера (рис. 1). В статистическом пакете STATISTICA предлагается три варианта выбора начальных центров кластеров. В работе после анализа и сопоставления результатов кластеризации предпочтение было отдано варианту – выбрать первые N (число кластеров) наблюдений (образцов вин).

Результаты дисперсионного анализа свидетельствуют (табл. 7) о том, что распределение

Таблица 6. Коэффициенты факторных моделей $\text{Фактор}_k = A_1v1 + A_2v2 + A_3v3 + \dots + A_{13}v13$, $k = 1-5$

Переменная (свойство вина)	Варимакс-вращение нестандартизированных свойств вина. Выделение факторов методом главных компонент				
	Фактор 1	Фактор 2	Фактор 3	Фактор 4	Фактор 5
$A_1, v1$	-0.007	0.434	-0.008	-0.019	-0.148
$A_2, v2$	0.188	-0.054	0.010	-0.550	-0.111
$A_3, v3$	0.033	0.078	0.601	0.122	0.042
$A_4, v4$	0.079	-0.248	0.443	-0.112	0.061
$A_5, v5$	-0.135	-0.105	0.039	0.056	0.879
$A_6, v6$	0.289	0.062	0.083	-0.066	-0.141
$A_7, v7$	0.278	0.021	0.071	-0.016	-0.099
$A_8, v8$	-0.155	0.175	0.318	0.221	-0.417
$A_9, v9$	0.347	-0.117	-0.022	-0.308	0.050
$A_{10}, v10$	-0.047	0.317	0.009	-0.190	-0.005
$A_{11}, v11$	-0.065	0.020	0.116	0.519	-0.047
$A_{12}, v12$	0.285	-0.079	0.048	-0.010	-0.138
$A_{13}, v13$	-0.042	0.363	0.036	0.187	0.018

образцов вин по трем кластерам на основе физико-химических свойств вин проведено удовлетворительно. Уровень значимости p критерия Фишера значительно меньше 0.05 для всех переменных, а наблюдаемый критерий Фишера больше критического $F_{\text{набл}} > F_{\text{кр}}$.

Табличное значение критерия Фишера $F_{\text{кр}}(2, 175, p 0.05) = 3.05$. SS_W – сумма квадратов отклонений значений каждого из предикторов (свойства образцов вин) от группового среднего значения предикторов внутри группы (кластера) – мера внутригрупповой изменчивости. SS_B – межгруп-

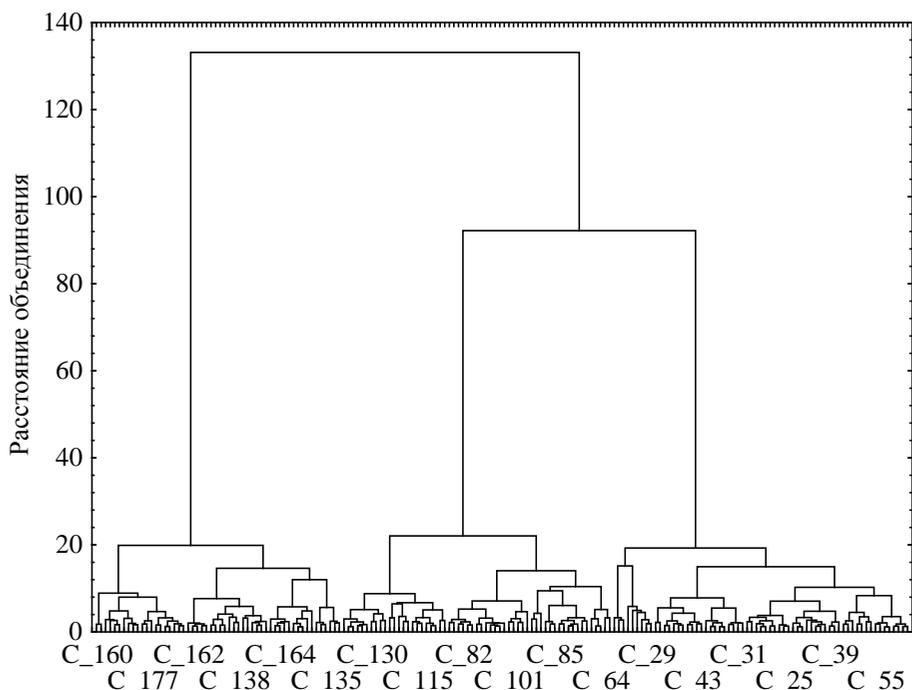
**Рис. 1.** Иерархическое дерево объединения образцов вина по степени их сходства (показана каждая десятая метка).

Таблица 7. Результаты дисперсионного анализа стандартизированных свойств вин методом k -средних

Свойство	SS_B	df_B	SS_W	df_W	$F(2, 175)$	p
v1	99.82	2	77.18	175	113.17	0.000
v2	54.25	2	122.75	175	38.67	0.000
v3	25.78	2	151.22	175	14.92	0.000
v4	38.78	2	138.22	175	24.55	0.000
v5	36.48	2	140.52	175	22.72	0.000
v6	97.32	2	79.68	175	106.88	0.000
v7	133.87	2	43.13	175	271.59	0.000
v8	46.29	2	130.71	175	30.98	0.000
v9	51.81	2	125.19	175	36.21	0.000
v10	99.34	2	77.66	175	111.92	0.000
v11	96.44	2	80.56	175	104.75	0.000
v12	126.88	2	50.12	175	221.53	0.000
v13	123.19	2	53.81	175	200.31	0.000

повая сумма квадратов отклонений средних значений предикторов в каждой из групп от суммарного среднего значения предикторов по всем группам – мера межгрупповой изменчивости [21]. df_B и df_W – межгрупповые и внутригрупповые степени свободы. Чем меньше SS_W и больше значение SS_B , тем лучше переменная характеризует принадлежность объектов к кластеру (группе) и тем «качественнее» проведена кластеризация [19].

Кластеризация вин методом k -средних выявила распределение 178 образцов вин по трем кластерам с таким набором образцов: 1 кластер – 62; 2 кластер – 65 и 3 кластер – 51.

Следует обратить внимание на то, что алгоритм k -средних минимизирует суммарное квадратичное отклонение точек (свойства вин) кластеров от центров этих кластеров:

$$V = \sum_{i=1}^k \sum_{x \in S_i} (x - \mu_i)^2, \quad (1)$$

где k – число кластеров, S_i – полученные кластеры, $i = 1, 2, \dots, k$ а μ_i – центры масс всех векторов x из кластера S_i .

При этом: (а) не гарантируется достижение глобального минимума суммарного квадратичного отклонения V , (б) результат кластеризации зависит от выбора исходных центров кластеров, (в) оптимальный выбор кластеров неизвестен, (г) число кластеров надо знать заранее. Последний

недостаток, как показано в работе, устраняется с помощью агломеративной кластеризации. Что же касается остальных трех, то результаты кластеризации, полученные алгоритмом k -средних, нуждаются в подтверждении другими методами.

Множественный дискриминантный анализ.

Для разделения образцов красных вин на группы по физико-химическим свойствам вин выполнен линейный дискриминантный анализ Фишера (LDA) на статистической платформе STATISTICA [18, 19]. Результаты, полученные при одновременном введении всех переменных для дискриминантного анализа, показаны в табл. 8. Λ -Уилкса для каждого предиктора – это отношение внутригрупповой суммы квадратов отклонений предиктора от выборочного среднего к общей сумме квадратов отклонений, иначе говоря – это отношение меры внутригрупповой изменчивости SS_W к мере общей изменчивости $SS_{Total} = SS_W + SS_B$.

Значение стандартной статистики Λ -Уилкса (0.0193) свидетельствует о высокой дискриминирующей мощности модели (1.0 – дискриминация отсутствует, 0.0 – полная дискриминация). Этот вывод также подтверждается наблюдаемым значением $F_{набл}$ -статистики, $F_{набл}(26, 326) = 77.065$, $p < 0.000$ и $F_{набл}(26, 326) > F_{кр}(26, 326)$.

Из анализа результатов табл. 8 следует, что за исключением трех свойств вин – всего фенолов (v6), фенолы нефлавоноидные (v8), проантоцианидины (v9), остальные десять демонстрируют спо-

Таблица 8. Итоги анализа дискриминантных функций. Достоверность различения трех групп образцов вин по каждому физико-химическому свойству^a

Свойство	Переменных в модели: 13; группирующая переменная: 3 группы (кластера) образцов вин; Λ-Уилкса = 0.0193; приближенное значение $F_{\text{набл}}(26, 326) = 77.065$, $p < 0.000$; $F_{\text{кр}}(26, 326) = 1.5$, $F_{\text{кр}}(2, 163) = 3.05$					
	Λ-Уилкса	Частная Λ-Уилкса	$F_{\text{исключить}}(2, 163)$	p-Уровень	Толерантность, 1- R^2	R^2
v1	0.023	0.869	12.303	0.000	0.810	0.190
v2	0.021	0.926	6.489	0.002	0.806	0.194
v3	0.021	0.952	4.116	0.018	0.510	0.490
v4	0.021	0.951	4.169	0.017	0.544	0.456
v5	0.021	0.911	7.932	0.001	0.810	0.190
v6	0.020	0.970	2.478	0.087	0.497	0.503
v7	0.027	0.730	30.083	0.000	0.426	0.574
v8	0.020	0.990	0.811	0.446	0.746	0.254
v9	0.020	0.972	2.346	0.099	0.696	0.304
v10	0.025	0.798	20.642	0.000	0.601	0.399
v11	0.021	0.940	5.232	0.006	0.809	0.191
v12	0.024	0.804	19.848	0.000	0.750	0.250
v13	0.030	0.661	41.813	0.000	0.770	0.230

^a Курсивом выделены свойства вин, для которых p-Уровень > 0.05.

способность к дискриминации, чем больше значение Λ-Уилкса, тем более предпочтительным является это свойство в процедуре разделения образцов вин по группам. Таковыми в ряду убывания предпочтительности являются: пролин (v13) > флавоноиды (v7) > интенсивность цвета (v10) > OD280/OD315 разбавленных вин (v12) > алкоголь (v1). Частная Λ-Уилкса, характеризующая единичный вклад соответствующей переменной (свойство вина) в разделительную силу модели, подтверждает этот вывод. Она равна отношению Λ-Уилкса после добавления переменной в модель к Λ-Уилкса до добавления этой переменной. Чем меньше значение частной Λ-Уилкса, тем больший вклад этого свойства в общую дискриминацию. Наряду с этим, чем меньше значение критерия Фишера $F_{\text{искл}}$ (табл. 8), тем менее желательны свойства в модели дискриминации вин. Переменные, у которых уровень значимости $p > 0.05$, исключаются из дискриминантной модели. Толерантность (табл. 8) является мерой избыточности переменной в модели. Чем меньше ее значение, тем избыточнее переменная в модели, тем меньшую дополнительную информацию несет эта переменная [24], иначе говоря, чем ниже толерантность, тем сильнее данное свойство

связано (коррелирует) со всеми остальными (наличие мультиколлинеарности).

В табл. 9 приведены коэффициенты b_i математической модели дискриминации (линейных классификационных функций, f_k) образцов вин по их физико-химическим свойствам (2).

$$f_k = b_0 + b_1v1 + b_2v2 + b_3v3 + \dots + b_{13}v13, k = 1, 2, 3. \quad (2)$$

Подставив в эти уравнения значения физико-химических свойств образцов вин, класс которых неизвестен, можно предсказать кластер (класс), к которому вина будут отнесены по наибольшему рассчитанному для каждого образца значению линейной классификационной функции.

Канонический анализ. Предсказательные модели классификации вин можно построить не только на основе линейных дискриминантных функций (LDF), но и на базе канонических дискриминантных функций (CDF), полученных с использованием алгоритмов канонического корреляционного анализа (CCA). Каноническая дискриминантная функция – это линейная комбинация дискриминантных переменных (свойств вина). Она имеет следующее математическое представление [16, 17]:

Таблица 9. Коэффициенты классифицирующих функций на основе дискриминантных нестандартизированных переменных (свойств вин)^a

Коэффициент, свойство	G_1 ($p = 0.348$)	G_2 ($p = 0.365$)	G_3 ($p = 0.287$)
b ₁ , v1	55.526	51.475	53.058
b ₂ , v2	-0.144	-0.585	1.404
b ₃ , v3	25.894	19.552	22.622
b ₄ , v4	0.979	1.550	1.693
b ₅ , v5	1.039	0.889	0.883
b ₆ , v6	-6.504	-3.680	-1.673
b ₇ , v7	16.518	10.014	2.626
b ₈ , v8	65.651	60.003	57.134
b ₉ , v9	0.242	2.149	0.586
b ₁₀ , v10	-5.339	-4.916	-2.568
b ₁₁ , v11	31.808	34.261	23.444
b ₁₂ , v12	27.752	22.911	16.132
b ₁₃ , v13	0.032	0.010	0.005
b ₀	-566.269	-458.563	-467.798

^a p – апостериорная (послеопытная) вероятность, пропорциональная количеству образцов вин в каждой группе – G_1, G_2, G_3.

Таблица 10. Статистические показатели извлекаемых (ортогональных) дискриминантных функций (корней)^a

Извлеченокорней	Критерий Хи-квадрат с последовательно извлеченными корнями					
	λ	R	Λ	χ^2	ν	p
0	11.011	0.957	0.020	664.708	26	0.000
1	3.252	0.875	0.235	244.605	12	0.000

^a λ – собственное значение дискриминантной функции D_{km} , R – коэффициент канонической корреляции, Λ – значение статистики Λ Уилкса, χ^2 – значение статистики Хи-квадрат, ν – число степеней свободы, p – уровень значимости соответствующего канонического корня.

$$D_{km} = u_0 + u_1 X_{1km} + u_2 X_{2km} + \dots + u_p X_{pkm}, \quad (3)$$

где D_{km} – значение канонической дискриминантной функции для m -го свойства вина в группе k ; X_{ikm} – значение дискриминантной переменной (свойства вина) X_i для m -го объекта (свойства вина) в группе k ; u_i – коэффициенты дискриминантных функций.

В табл. 10 представлены результаты канонического анализа с пошаговым критерием χ^2 для канонических корней (Root) – канонических линейных дискриминантных функций D_{km} . Первая строка содержит критерий значимости χ^2 для всех дискриминантных функций (корней). Во второй строке представлена значимость дискриминантных функций, оставшихся после удаления первой функции

и т. д. Как следует из табл. 10, статистически значимыми являются две дискриминантные функции.

В табл. 11 приведены коэффициенты u_i канонических линейных дискриминантных функций для исходных (нестандартизированных) свойств образцов вин. Первая дискриминантная функция Root 1 наиболее значимая, так как отвечает за 77.2% объясненной дисперсии свойств вин. Вторая Root 2 отвечает за 22.8% объясненной дисперсии. Подставив в дискриминантные уравнения значения свойств вин, класс которых неизвестен, можно рассчитать значения дискриминантных функций – D_{km} для каждого образца вина. Вина, для которых рассчитаны Root 1 и Root 2, будут отнесена к одной из трех групп по минимальному расстоянию до соответствующего центра группы (класте-

Таблица 11. Коэффициенты канонических линейных классификационных функций D_{km} (Root)

Коэффициент, свойство	$D_{km} = u_0 + u_1 X_{1km} + u_2 X_{2km} + \dots + u_p X_{pkm}$	
	Root 1	Root 2
$u_1, v1$	0.300	0.788
$u_2, v2$	-0.186	0.309
$u_3, v3$	0.398	1.306
$u_4, v4$	-0.086	-0.066
$u_5, v5$	0.019	0.021
$u_6, v6$	-0.583	-0.167
$u_7, v7$	1.674	0.046
$u_8, v8$	1.028	0.475
$u_9, v9$	-0.043	-0.471
u_{10}, v_{10}	-0.333	0.226
u_{11}, v_{11}	1.003	-1.687
u_{12}, v_{12}	1.400	-0.123
u_{13}, v_{13}	0.003	0.002
u_0	-12.330	-15.076
Собственное значение, λ	11.011	3.252
% объясненной дисперсии	77.2	1.0

Таблица 12. Координаты центроидов трех групп образцов итальянских вин

Группа	Средние канонических переменных	
	Root 1	Root 2
G_1	3.759	1.345
G_2	-0.025	-2.358
G_3	-4.539	1.370

ра). Координаты центроидов кластеров (средних значений канонических переменных) приведены в табл. 12.

На рис. 2 приведена диаграмма рассеяния канонических значений образцов вин дискриминантными функциями – Root (Корень). Первая дискриминантная функция, определяющая 77.2% дискриминирующей мощности, в координатах Root 1–Root 2 четко дискриминирует образцы вин между группами G_1 и G_3. Дискриминирующей мощности (22.8%) второй дискриминантной функции недостаточно для полного разделения образцов вина между группами G_1, G_3 и группой G_2.

В табл. 13 приведены стандартизированные коэффициенты для канонических переменных. Стандартизированные коэффициенты применяются

для выявления тех переменных (свойств), которые вносят наибольший вклад в значение дискриминантной функции. Чем больше абсолютная величина коэффициента, тем больше вклад этой переменной в значение дискриминантной функции.

Для первой дискриминантной функции вклад свойства вина флавоноиды (v7) в разделяющую мощность максимален (0.830), затем разделяющая способность снижается в ряду: (0.569) пролин (v13) > (0.532) OD280/OD315 разбавленных вин (v12) > (-0.515) интенсивность цвета (v10). Причем вклад интенсивность цвета (v10) отрицательный (-0.515). Остальные девять свойств вина второстепенны. Для второй функции только два свойства вина – (0.425) алкоголь (v1) и (0.433) пролин (v13) вносят относительно заметный вклад в

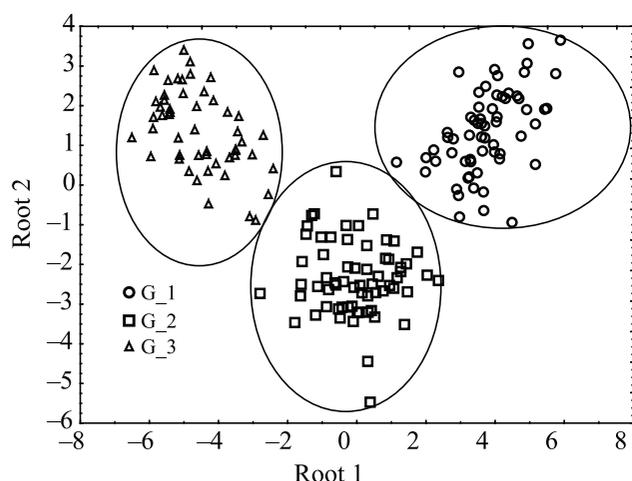


Рис. 2. Диаграмма рассеяния канонических значений свойств вин для пар значений дискриминантных функций Root 1 – Root 2.

разделяющую мощность второй дискриминантной функции.

В табл. 14 приведена классификационная матрица, которая позволяет говорить о точности дис-

криминантной процедуры, количестве правильно классифицированных образцов вин и тем самым косвенно подтвердить степень разделения классов. Тринадцать переменных (свойств вин) правильно предсказывают распределение по группам всех образцов вин. Точность предсказания в этом случае – 100%.

Таким образом, дискриминантная и каноническая модели классификации образцов итальянских красных вин на основе физико-химических свойств вин на 100% подтвердили результаты кластеризации вин методом *k*-средних.

Деревья классификации. Вся выборка свойств 178 образцов вин использовалась как обучающая. Для ветвления дерева выбрано дискриминантное ветвление по линейным комбинациям порядковых предикторов (физико-химические свойства вин). Остановка ветвления осуществлялась по ошибке классификации [21] (табл. 15).

В табл. 16 приведена матрица ошибок классификации глобальной кросс-проверки [24]. Из данной таблицы следует, что при глобальной кросс-проверке два образца вина Класса 2 неверно классифицированы как Класс 3, один образец вина

Таблица 13. Стандартизированные коэффициенты канонических линейных классификационных функций D_{km} (Root)^a

Коэффициент, свойство	$D_{km} = X_{1km} + u_2 X_{2km} + \dots + u_p X_{pkm}$	
	Root 1	Root 2
$u_1, v1$	0.162	0.425
$u_2, v2$	-0.174	0.289
$u_3, v3$	0.102	0.333
$u_4, v4$	-0.256	-0.196
$u_5, v5$	0.241	0.272
$u_6, v6$	-0.246	-0.071
$u_7, v7$	0.830	0.023
$u_8, v8$	0.111	0.051
$u_9, v9$	-0.021	-0.228
$u_{10}, v10$	-0.515	0.350
$u_{11}, v11$	0.156	-0.262
$u_{12}, v12$	0.532	-0.047
$u_{13}, v13$	0.569	0.433
Собственное значение, λ	11.011	3.252
% объясненной дисперсии	77.2	1.0

^a Полужирным шрифтом выделены свойства вин, определяющие разделяющую мощность дискриминантных функций.

Таблица 14. Классификационная матрица дискриминантного анализа^a

Группы	Точность предсказания, %	G_1 ($p = 0.331$)	G_2 ($p = 0.399$)	G_3 ($p = 0.270$)
G_1	100	62	0	0
G_2	100	0	65	0
G_3	100	0	0	51
Всего	100	62	65	51

^a Строки – наблюдаемая классификация, колонки – предсказанная классификация.

Таблица 15. Структура дерева классификации

Вершина	Дочерние вершины, наблюдаемые, предсказанные классы, условия ветвления						Значение постоянной ветвления
	Левая ветвь	Правая ветвь	Класс 1	Класс 2	Класс 3	Предсказанный класс	
1	2	3	62	65	51	2	0.2133
2	4	5	62	64	1	2	0.6829
3			0	1	50	3	
4			62	0	0	1	
5			0	64	1	2	

Таблица 16. Матрица ошибок классификации глобальной кросс-проверки

Класс	Класс 1	Класс 2	Класс 3
1		0	0
2	0		2
3	0	1	

Класса 3 ошибочно классифицирован как Класс 2, все остальные образцы вин классифицированы верно. При этом цена глобальной кросс-проверки (Global CV cost) составила 0.01685, стандартное отклонение (s.d. Global CV cost) цены – 0.00965.

Классификации образцов вин по физико-химическим свойствам методом Деревя решений на 98.3% (175/178) подтвердили результаты кластерного, дискриминантного и канонического анализов.

Нейросетевой анализ. Нейронные сети обучались по физико-химическим свойствам вина на выборке (train) из 70% наблюдений (образцов вин), процесс обучения контролировался (control) на контрольной выборке (15% образцов), обученная сеть независимо тестировалась на проверочной (validation) выборке (15% наблюдений), которая в процесс обучения не вовлекалась.

Многослойный перцептрон. Обучение проведено итерационным методом численной оптимизации BFGS N (где N – количество итераций) – алгоритм Бройдена–Флетчера–Гольдфарба–Шанно [25, 26]. В табл. 17 приведены основные характеристики двух лучших (из 1000 обученных) нейросетевых классификаторов – многослойного перцептрона MLP 13-5-3, в табл. 18 – итоги классификации. Архитектура MLP 13-5-3 означает: многослойный перцептрон с 13 входными (физико-химические свойства вин) и 3 выходными (три группы вин) переменными. Перцептрон состоит из трех слоев: входной – 13 нейронов, промежуточный – 5 нейронов и выходной – 3 нейрона. Обучение проведено итерационным методом численной оптимизации BFGS.

Точность кластеризации составила 100% в сравнении с результатами алгоритма k -средних.

Таблица 17. Итоги обучения нейросетевого классификатора MLP 13-5-3^a

Архитектура	Производительность обучения	Контрольная производительность	Тестовая производительность	Алгоритм обучения	Функция ошибки	Функция активации скрытых нейронов	Функция активации выходных нейронов
MLP 13-5-3	100	100	100	BFGS 23	SOS	Logistic	Exponent
MLP 13-5-3	100	100	100	BFGS 25	SOS	Logistic	Identity

^a SOS – сумма квадратов; Identity (тождественная) – $\varphi(x) = x$; Logistic (логистическая) – $\varphi(x) = 1/[1 + \exp(-tx)]$; Exponent (экспоненциальная) – $\varphi(x) = e^x$.

Таблица 18. Результаты классификации образцов вин персептроном MLP 13-5-3

		G_1	G_2	G_3	G
MLP 13-5-3	Все	62	65	51	178
	Правильно	62	65	51	178
	Правильно, %	100	100	100	100
MLP 13-5-3	Все	62	65	51	178
	Правильно	62	65	51	178
	Правильно, %	100	100	100	100

Таблица 19. Итоги кластеризации образцов вин по физико-химическим свойствам вин самоорганизующейся сетью Кохонена SOFM 13-3 (1)

Сеть	Ошибка			Алгоритм обучения	Количественный состав кластеров		
	обучающая выборка 70%	контрольная выборка 15 %	тестовая выборка 15%		Класс 1	Класс 2	Класс 3
SOFM 13-3 (1)	0.308	0.260	0.284	Kohonen 1000	61	66	51

По степени влияния на классификацию (группирование) образцов вин свойства вин располагаются в следующий ряд: $v_{12}(2.2) > v_{13}(2.0) > v_7(1.9) > v_1(1.4) > v_{10}(1.3)$, $v_{11}(1.3) > v_5(1.2)$, $v_6(1.2)$, $v_2(1.2)$, $v_9(1.2) > v_4(1.1)$, $v_8(1.1)$, $v_3(1.1)$. Техника проведения анализа чувствительности нейронной сети состоит в изменении выбранного параметра (свойства вина) в определенных пределах, при условии, что остальные параметры остаются неизменными. Таким образом, такие свойства вин:

OD280/OD315 разбавленных вин (v_{12}), пролин (v_{13}), флавоноиды (v_7), оттенок (v_{11}) – это наиболее критические переменные, которые в наибольшей степени влияют на эффективность разделения образцов вин на три класса нейронной сетью MLP 13-5-3.

Самоорганизующаяся нейронная сеть Кохонена (SOFM). В табл. 19 и 20 приведены результаты кластеризации и классификации образцов вин нейронной сетью SOFM. Один образец вина Класса 1

Таблица 20. Итоги кластеризации образцов вин по физико-химическим свойствам и трем группам самоорганизующейся сети Кохонена SOFM 16-3 (2)

Сеть	Ошибка			Алгоритм обучения	Количественный состав кластеров		
	обучающая выборка 70%	контрольная выборка 15 %	тестовая выборка 15%		Класс 1	Класс 2	Класс 3
SOFM 16-3	0.308	0.259	0.290	Kohonen 1000	62	65	51

Таблица 21. Сопоставление точности кластеризации и классификации вин методами Data Mining

Метод	<i>k</i> -means clustering	LDA	CCA	SVM	1NN	DTA	NBA	MLP	SOFM (1)/(2)
G ₁ – 62, G ₂ – 65, G ₃ – 51									
Точность, %	100	100	100	99.4	100	98.3	98.3	100	99.4/100
G ₁ – 59, G ₂ – 71, G ₃ – 48									
Точность, %	100	100	100	99.4	100	96.1	97.2	99.2	94.4/100

ошибочно отнесен к Классу 2. Точность кластеризации сетью SOFM 13-3 (1) составляет 99.4%. Сеть SOFM 16-3 (2) на 100% подтвердила результаты кластеризации методом *k*-средних.

Прогнозирующие методы Data Mining – метод опорных векторов (SVM), наивный байесовский классификатор (NBA), метод ближайших соседей (1NN) подтвердили классификацию алгоритмом *k*-средних на 99.4%, 98.3% и 100% соответственно.

По аналогии с вышеизложенным в работе проведен компьютерный анализ влияния физико-химических свойств вин на распределение вин по трем классам (G₁ – 59, G₂ – 71, G₃ – 48), приведенное в репозитории [2]. В табл. 21 показана точность разделения 178 образцов итальянских красных вин на три класса методами Data Mining в сравнении с кластеризацией алгоритмом *k*-means (верхние строки) и приведенной в репозитории [2] (нижние две строки).

Таким образом, выполненный анализ демонстрирует высокие прогнозные возможности методов Data Mining при кластеризации и классификации красных итальянских вин по физико-химическим свойствам образцов. Сочетание органолептических методов контроля качества

вина с современными методами физико-химического анализа, математического моделирования и математической статистики [20] будет способствовать выявлению грубо сфальсифицированных вин, а также надежному подтверждению качества и подлинности продуктов виноделия.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Бондарев Николай Васильевич, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2443-1633>

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ye Ch., Li K., Jia G.* // J. Phys. Conf. Ser. 2020. Vol. 1684. N 1. 012067. doi 10.1088/1742-6596/1684/1/012067
2. *Kumar S., Agrawal K., Mandan N.* // 2020 Int. Conf. on Computer Communication and Informatics (ICCCI). Coimbatore, India. 2020. P. 1. doi 10.1109/ICCCI48352.2020.9104095
3. *Gupta Y.* // Procedia Comput. Sci. 2018. Vol. 125. P. 305. doi 10.1016/j.procs.2017.12.041

4. *Er Y., Atasoy A.* // Int. J. Intelligent Syst. Appl. Eng. 2016. Vol. 4. P. 23. doi 10.18201/ijisae.265954
5. *Baykal H., Yildirim H.K.* // Crit. Rev. Food. Sci. Nutr. 2013. Vol. 53. N 5. P. 415. doi 10.1080/10408398.2010.540359
6. *Левин А.Д., Нагаев А.И., Садагов А.Ю., Карахотин С.Н.* // Аналитика и контроль. 2018. Т. 22. № 2. С. 147. i 10.15826/analitika.2018.22.2.001
7. Wine – UCI Machine Learning Repository files. <https://archive.ics.uci.edu/ml/machine-learning-databases/wine/wine.data>
8. *Forina M., Armanino C., Casting M., Ubigli M.* // 1986. Vitis. Vol. 25. P. 189.
9. *Forina M., Leardi R., Armanino C., Lanteri S.* // J. Chemometrics. 1990. Vol. 4. N 2. P. 191. doi 10.1002/cem.1180040210
10. *Bai X., Wang L., Li H.* // 5th Int. Conf. on Education Technology, Management and Humanities Science (ETMHS 2019). Xi'an, China, 2019. P. 1443. doi 10.25236/etmhs.2019.309
11. *Mor N.S., Asras T., Gal E., Demasia T., Tarab E., Ezekiel N., Nikapros O., Semimufar O., Gladky E., Karpenko M., Sason D., Maslov D., Mor O.* // AgriRxiv. 2022. doi 10.31220/agriRxiv.2022.00126
12. *Amerine M.A., Roessler E.B.* Wines: Their Sensory Evaluation. San Francisco: W.H. Freeman & Co, 1983. 432 p.
13. *Кишковский З.Н., Скурихин И.М.* Химия вина. М.: 1996. 462 с.
14. *Аникина Н.С., Червяк С.Н., Гниломедова Н.В.* // Аналитика и контроль. 2019. Т. 23. № 2. С. 158. doi 10.15826/analitika.2019.23.2.003
15. *Alexandre-Tudo J.L., Du Toit W.* In: Frontiers and New Trends in the Science of Fermented Food and Beverages. London: IntechOpen, 2018. P. 1. doi 10.5772/intechopen.79550
16. *Ким Дж.-О., Мьюллер Ч.У., Клекка У.Р.* Факторный, дискриминантный и кластерный анализ. М.: Финансы и статистика. 1989. 216 с.
17. *Малхорта Н.К.* Маркетинговые исследования. Практическое руководство. М.: Издательский дом «Вильямс», 2002. 960 с.
18. *Боровиков В.П.* STATISTICA. Искусство анализа данных на компьютере. СПб: Питер, 2003. 686 с.
19. *Наследов А.* IBM SPSS Statistics 20 и AMOS: профессиональный статистический анализ данных. СПб: Питер, 2013. 416 с.
20. *Бондарев Н.В.* // ЖОХ. 2020. Т. 90. Вып. 10. С. 1583. doi 10.31857/S0044460X20100145; *Bondarev N.V.* // Russ. J. Gen. Chem. 2020. Vol. 90. N 10. P. 1906. doi 10.1134/S107036322010014X
21. *Бондарев Н.В.* // ЖОХ. 2021. Т. 91. Вып. 3. С. 449. doi 10.31857/S0044460X21030112; *Bondarev N.V.* // Russ. J. Gen. Chem. 2021. Vol. 91. N 3. P. 409. doi 10.1134/S1070363221030117
22. *Kalika E., Bondarev N., Katin K., Kochaev A., Grekova A., Kaya S., Bauetdinov Y., Maslov M.* // J. Mol. Liq. 2023. Vol. 377. 121559. doi 10.1016/j.molliq.2023.121559
23. *Cattell R.B.* // Multivariate Behav. Res. 1966. Vol. 1. N 2. P. 245. doi 10.1207/s15327906mbr0102_10
24. *Халафян А.А.* Современные статистические методы медицинских исследований. М.: ЛКИ, 2008. 320 с.
25. *Nocedal J., Wright S.J.* Numerical Optimization. Springer, 2006. 683 p.
26. *Al-Baali M., Spedicato E., Maggioni F.* // Optimization Methods and Software. 2013. Vol. 29. N 5. P.937. doi 10.1080/10556788.2013.856909
27. *Халафян А.А., Темердашев З.А., Т.И. Гугучкина Т.И., Якуба Ю.Ф.* // Аналитика и контроль. 2017. Т. 21. N 2. С. 161. doi 10.15826/analitika.2017.21.2.010

Clustering and Classification of Red Wines by Physical-Chemical Properties Using Data Mining Methods

N. V. Bondarev^{a,*}

^a *V.N. Karazin Kharkiv National University, Kharkiv, 61022 Ukraine*
e-mail: n_bondarev@ukr.net

Received July 20, 2023; revised July 20, 2023; accepted August 1, 2023

A study was performed of 178 samples of red wines of Italian manufacturers, taken from the public repository for machine learning UCI. The methods of Data Mining made a computer analysis of the influence of 13 physico-chemical properties of the samples on the distribution of wines in three groups. The next classification models were built: factor, discriminant, canonical, MLP multilayer perceptron, Kohonen neural network SOFM, predictive (support vector method, Bayesian classifier, nearest neighbor method) and decision trees. The neural network classifiers SOFM 13-3, MLP 13-5-3 and clusterer SOFM 16-3 were trained. It was shown that proline, flavonoids, color intensity, proteins and alcohol determine the discriminatory power of the models.

Keywords: red wines, clustering, classification, Data Mining, STATISTICA