

Институт нефтехимии и катализа
Уфимского федерального исследовательского центра
Российской академии наук

Российское химическое общество им. Д. И. Менделеева

НАУЧНЫЕ ТРУДЫ

Института нефтехимии и катализа УФИЦ РАН

Том 2

Уфа
2024

УДК 547+544+544.47
ББК 24.2+24.5+24.544
Н34

Редакционная коллегия:

доктор химических наук, доцент **Д. Ш. Сабиров** (*ответственный редактор*)
кандидат химических наук, доцент **И. С. Шепелевич** (*ответственный за выпуск*)
доктор химических наук, профессор **Б. И. Кутепов**
доктор химических наук, профессор **В. Р. Ахметова**
доктор химических наук, доцент **Л. В. Парфенова**
доктор химических наук, профессор **Г. Л. Шарипов**
доктор химических наук, профессор **Л. М. Халилов**

Научные труды Института нефтехимии и катализа УФИЦ РАН.

Н34 Том 2 / отв. ред. Д. Ш. Сабиров. – Санкт-Петербург : Издательство «Социально-гуманитарное знание», 2024. – 150 с.

ISBN 978-5-9909004-8-6

Во втором выпуске сборника научных трудов представлены достижения ученых Института нефтехимии и катализа Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук за 2024 год. Рассмотрены металлокомплексный и гетерогенный катализ, новые синтетические методы в органической и биорганической химии, вопросы химии высоких энергий, физической химии и компьютерного моделирования.

Для научных работников, преподавателей, аспирантов и студентов, специализирующихся в области химии.

УДК 547+544+544.47
ББК 24.2+24.5+24.544

ISBN 978-5-9909004-8-6

© Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН, 2024
© Издательство «Социально-гуманитарное знание», 2024

DOI: 10.15643/swipc-2024-1

Синтез эпокси-гексациклотетрадеканов из димеров НБД под действием термического и микроволнового облучения

Р. И. Аминов*

Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН

Россия, Республика Башкортостан, 450075 г. Уфа, проспект Октября, 141

*Email: rishaminov@gmail.com

В настоящей работе под действием термического и микроволнового облучения осуществлены синтезы ранее не описанных 12,13-эпоксигексациклотетрадеканов взаимодействием гексациклических димеров норборнадиена – *ЭКЗО-ЭКЗО*-, *ЭКЗО-ЭНДО*-, *ЭНДО-ЭКЗО*-, *ЭНДО-ЭНДО*-гексацикло[9.2.1.0^{2,10}.0^{3,8}.0^{4,6}.0^{5,9}]тетрадец-12-енов с органическими окислителями (4-метокси-, 4-этокси-, пентафтор-, 3-хлорнадбензойными кислотами) под действием металлокомплексных катализаторов. Установлено, что максимальные выходы (64–78 %) эпоксидов при термическом облучении наблюдаются при проведении реакций в условиях: 100 °С, 8–12 ч, в запаянной ампуле, помещенной в автоклав из нержавеющей стали, а в условиях микроволнового облучения (1 кВт, 40 °С, 30 мин) максимальные выходы продуктов реакции составили 92–96 %.

Ключевые слова: эпоксидирование, надкислоты, металлокомплексный катализ, микроволновое облучение, димеры норборнадиена

Эпоксидирование алкенов является важным процессом как в промышленности, так и в академической среде, поскольку эпоксиды - это универсальные промежуточные продукты в органическом синтезе, которые широко используются в качестве мономеров для получения функциональных полимеров [1]. Наличие напряженных, объемных фрагментов в структуре исходных мономеров позволяет получать полимеры с повышенной прочностью, термостойкостью и устойчивостью к нагреванию [2, 3]. Например, к таким соединениям относятся норборнадиен (НБД) и его производные, которые занимают важное место в органическом и нефтехимическом синтезе [4]. За короткую историю производные НБД нашли применение в парфюмерной промышленности [5, 6], медицине [7, 8], сельском хозяйстве [9, 10], микроэлектронике и фотонике [11, 12], а также в качестве преобразователей солнечной энергии [13-16], в производстве полимерных материалов с уникальными свойствами [17-20]

и т. д. Поэтому синтез новых соединений, содержащих насыщенные трехчленные кислородсодержащие гетероциклы, является важной и актуальной задачей современной органической химии.

В настоящей работе впервые получены эпоксидные производные гексациклических димеров НБД взаимодействием *ЭКЗО-ЭКЗО*-, *ЭКЗО-ЭНДО*-, *ЭНДО-ЭКЗО*-, *ЭНДО-ЭНДО*-гексацикло[9.2.1.0^{2,10}.0^{3,8}.0^{4,6}.0^{5,9}]тетрадеценов-12 (ГТ) **1-4** с окислителем под действием металлокомплексных катализаторов. В качестве катализаторов были испытаны различные соли молибдена (VI), ванадия (V) и вольфрама (VI), среди которых, согласно экспериментам, наилучшим оказался Mo(CO)₆, а в качестве окислителей использовались: метил-4-формил-, 4-метокси-, 4-этокси-, пентафтор- и 3-хлорнадбензойные кислоты, причем, как показали исследования, наиболее эффективна в эпоксидировании ГТ **1-4** является пентафторнадбензойная кислота (ПФНБК). Реакции проводили в среде хлороформа при мольном соотношении реагентов и катализатора: [ГТ]:[О]:[кат.] = [100]:[100]:[10] с образованием ранее не описанных 12,13-эпоксигексацикло[9.2.1.0^{2,10}.0^{3,8}.0^{4,6}.0^{5,9}]тетрадеканов **5-8** (схема 1).

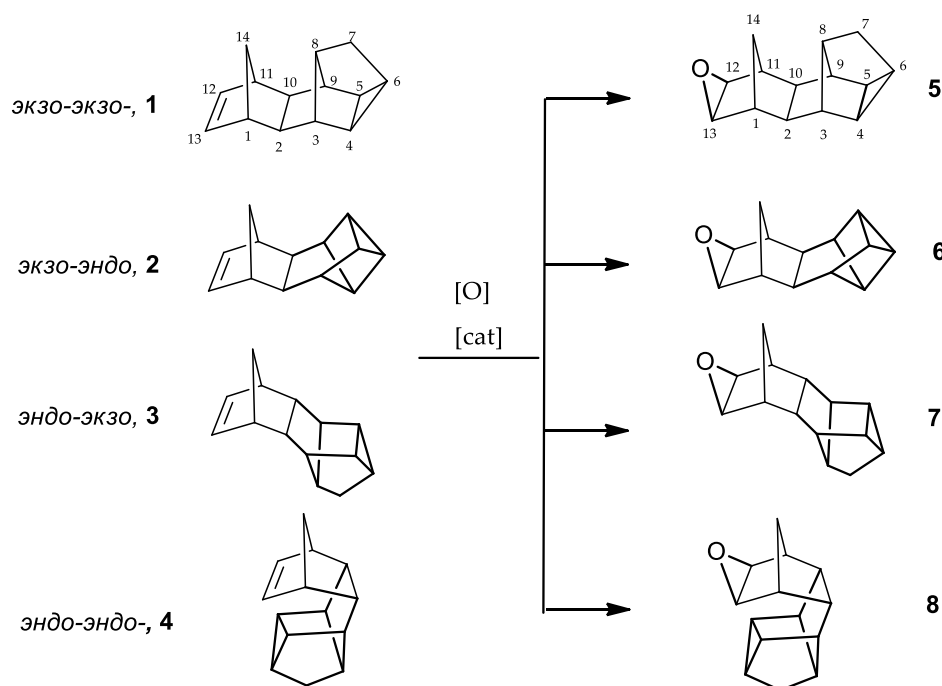


Схема 1. Реакции гексацикло[9.2.1.0^{2,10}.0^{3,8}.0^{4,6}.0^{5,9}]тетрадеканов 1-4 с ПФНБК под действием Mo(CO)₆.

Основные закономерности реакции изучены на примере взаимодействия *ЭКЗО-ЭКЗО*-димера НБД **1** с ПФНБК, в условиях 18-120 °С, 8-48 ч. В результате серии экспериментов установлено, что при проведении опытов при комнатной температуре в течение 8-48 ч конверсия углеводорода **1** не превышает 15 %, повышение температуры (40-60 °С) способствует увеличению конверсии исходных соединений, при этом выход эпоксидного производного **5** не превышает 44 % (таблица 1, № 9).

Таблица 1. Эпоксидирование *экзо-экзо*-димера НБД 1 ПФНБК под действием $\text{Mo}(\text{CO})_6$ ^a

№№	Темп., °С	Время, ч	Выход 5, (%)	№№	Темп., °С	Время, ч	Выход 5, (%)
1	18-23	8	≤1	8	60	16	38
2	18-23	16	6	9	60	24	44
3	18-23	24	10	10 ^a	80	8	67
4	18-23	48	15	11 ^a	80	12	79
5	40	16	29	12 ^a	100	8	64
6	40	24	33	13 ^a	100	12	78
7	40	48	36	14 ^a	100	16	65

^a Реакция в запаянной ампуле

Максимальные выходы (64–78 %) соединения 5 наблюдаются при проведении реакций в следующих условиях: 100 °С, 8–12 ч в запаянной ампуле, помещенной в автоклав из нержавеющей стали (таблица 1, №№ 12, 13). Кроме того, установлено, что увеличение продолжительности реакции до 16 ч способствует снижению выхода эпоксидного производного 5, что, возможно, связано с образованием смолы (таблица 1, № 14).

Интересные результаты были получены при проведении экспериментов в условиях микроволнового облучения (MW). Эпоксидирование ГТ 1 с ПФНБК проводили при следующих условиях: 0,5–1 кВт, 25–60 °С, 15–60 мин под действием $\text{Mo}(\text{CO})_6$ в среде хлороформа. Эксперименты показали, что при мощности 0,5–0,8 кВт, температуре 25–60 °С и времени реакции от 15 до 60 мин максимальные выходы соединения 5 не превышают 68 % (0,8 кВт, 40 °С, 60 мин), а дальнейшее повышение температуры и/или времени реакции не влияет на выход соединений 5. С целью увеличения выходов целевых продуктов было принято решение проводить эксперименты при максимальной мощности (1 кВт) MW. По результатам экспериментов, представленным в таблице 2, установлено, что при проведении реакций при температурах от 25 до 40 °С в течение 15–60 мин наблюдается постепенное увеличение конверсии ГТ 1. Кроме того, экспериментально установлено, что при эпоксидировании в условиях MW: 40 °С, 30 мин наблюдается максимальный выход 96 % *экзо-экзо*-12,13-эпоксигексацикло[9.2.1.0^{2,10}.0^{3,8}.0^{4,6}.0^{5,9}]тетрадекана 5 (таблица 2, № 6), а увеличение продолжительности эксперимента до 60 мин приводит к снижению выхода 5, возможно, за счет образования побочных продуктов реакции. Вероятно, эта же причина и в опытах при температуре 60 °С, согласно данным таблицы 2, только при продолжительности реакции 15 мин выход соединения 5 выше, чем при проведении реакции при 40 °С.

Таблица 2. Синтез *экзо-экзо*-12,13-эпоксигексацикло[9.2.1.0^{2,10}.0^{3,8}.0^{4,6}.0^{5,9}]тетрадекана 5 под действием MW (1кВт) ^a

№№	Темп., °С	Время, ч	Выход 5, (%)	№№	Темп., °С	Время, ч	Выход 5, (%)
1	25	15	19	8	40	60	88
2	25	30	37	9	60	15	77
3	25	45	54	10	60	30	86
4	25	60	72	11	60	45	80
5	40	15	66	12	60	60	71
6	40	30	96				
7	40	45	91				

^a Реагенты: ПФНБК, $\text{Mo}(\text{CO})_6$, CHCl_3

Затем в разработанных условиях (1 кВт, 40 °С, 30 мин) были проведены реакции эпексидирования *ЭКЗО-ЭНДО-*, *ЭНДО-ЭКЗО-*, *ЭНДО-ЭНДО-* гексацикло[9.2.1.0^{2,10}.0^{3,8}.0^{4,6}.0^{5,9}]тетрадецен-12 **2-4** с ПФНБК под действием Mo(CO)₆ в среде хлороформа с образованием *ЭКЗО-ЭНДО-*, *ЭНДО-ЭКЗО-*, *ЭНДО-ЭНДО-*12,13-эпоксигексацикло[9.2.1.0^{2,10}.0^{3,8}.0^{4,6}.0^{5,9}]тетрадеканов **6-8** с высокими выходами.

Таким образом, реакцией эпексидирования пентафторнадбензойной кислотой четырех димеров норборнадиена различных конфигураций под действием Mo(CO)₆ впервые осуществлены синтезы *ЭКЗО-ЭКЗО-*, *ЭКЗО-ЭНДО-*, *ЭНДО-ЭКЗО-*, *ЭНДО-ЭНДО-*12,13-эпоксигексацикло[9.2.1.0^{2,10}.0^{3,8}.0^{4,6}.0^{5,9}]тетрадеканов **5-8** с выходами 92–96 % и разработаны условия их получения. Установлено, что максимальные выходы соединений **5-8** наблюдаются при проведении опытов в запаянной ампуле в условиях: 100 °С, 8 ч и под микроволновым облучением (1 kW) при 40 °С за 30 мин.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ (FRMS-2022-0076).

Результаты получены на уникальном оборудовании в Центре коллективного пользования «Агидель» (Уфимский федеральный исследовательский центр РАН).

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР ¹H и ¹³C регистрировали на приборе Bruker Avance-II 400 Ascend (400 МГц для ¹H и 100 МГц для ¹³C в CDCl₃). Масс-спектры сняты на масс-спектрометре Shimadzu GCMS-QP2010Plus (капиллярная колонка СПб-5, 30м×0,25 мм, газ-носитель гелий, программирование температуры от 40 до 300 °С со скоростью 8 °С/мин, температура испарения 280 °С, источник ионов температура 200 °С, энергия ионизации 70 эВ). Элементный состав образцов определяли на элементном анализаторе Carlo Erba 1106. Ход реакции и чистоту продуктов контролировали методом газожидкостной хроматографии на приборе Shimadzu GC-9A, GC-2014 [колонка 2м×3мм, силикон SE-30 (5 %) на Chromaton N-AW-HMDS как стационарная фаза, программирование температуры от 50 до 270 °С со скоростью 8 °С/мин, газ-носитель гелий (47 мл/мин)].

Димеры норборнадиена, *ЭКЗО-ЭКЗО-* [21], *ЭКЗО-ЭНДО-* [22], *ЭНДО-ЭКЗО-* [23] и *ЭНДО-ЭНДО-* гексацикло[9.2.1.0^{2,10}.0^{3,8}.0^{4,6}.0^{5,9}]тетрадец-12-ены [24] были получены как описано в работах.

Общая методика озонолиза. Смесь O₂/O₃ (производительность озонатора 30 ммоль O₃/ч) пропускали через раствор альдегидов в 5 мл CCl₄ при комнатной температуре с перемешиванием в течение 3 ч.

Общая методика эпексидирования димеров норборнадиена. В стеклянном реакторе в 5-10 мл хлороформа растворяли 0,1 ммоль катализатора, 1 ммоль димера НБД и 1 ммоль окислителя. Реакционную смесь перемешивали при 18-60 °С в течение 8-48 ч. После завершения реакции смесь фильтровали через слой оксида алюминия, высушивали над прокаленным MgSO₄ и концентрировали в вакууме. Реакции при 80-100 °С в течение 8-16 ч проводили в запаянной ампуле (V = 10 мл), помещенной в микроавтоклав из нержавеющей стали (V = 17 мл). В случае экспериментов с микроволновым облучением стеклянный реактор помещали в микроволновую установку и задавали необходимые параметры реакции (0,5–1 кВт, 25–60 °С, 15–60 мин).

12,13-Эпокси-*экзо-экзо*-гексацикло[9.2.1.0^{2,10}.0^{3,8}.0^{4,6}.0^{5,9}]тетрадекан 5. Белый порошок, выход 96 %; ¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃) δ 0.86 (д, 1H, J = 8 Гц), 1.02-1.09 (м, 2H), 1.32-1.35 (м, 4H), 1.52 (с, 2H), 1.86 (с, 2H), 1.97 (с, 2H), 2.16 (с, 1H), 2.27 (с, 2H), 3.02 (с, 2H). ¹³C ЯМР (100 МГц, CDCl₃) δ 12.70, 17.29, 22.21, 33.60, 39.94, 40.45, 45.15, 49.00, 52.04. EIMS (70 eV, m/z): 202 (100) [M]⁺. Вычислено, C₁₄H₁₈O: С 83.12; Н 8.97; найдено: С 82.05; Н 9.77.

12,13-Эпокси-*экзо-эндо*-гексацикло[9.2.1.0^{2,10}.0^{3,8}.0^{4,6}.0^{5,9}]тетрадекан 6. Белый порошок, выход 94 %; ¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃) δ 0.85 (д, 1H, J = 8 Гц), 1.11 (с, 2H), 1.33 (д, 4H, J = 8 Гц), 1.77 (с, 2H), 1.88 (с, 2H), 1.95 (с, 2H), 2.01 (д, 1H), 2.41 (с, 2H), 3.01 (д, 2H). ¹³C ЯМР (100 МГц, CDCl₃) δ 13.12, 18.18, 21.07, 28.08, 38.49, 45.26, 45.62, 45.80, 53.44. EIMS (70 eV, m/z): 202 (100) [M]⁺. Вычислено, C₁₄H₁₈O: С 83.12; Н 8.97; найдено: С 83.94; Н 7.96.

12,13-Эпокси-*эндо-экзо*-гексацикло[9.2.1.0^{2,10}.0^{3,8}.0^{4,6}.0^{5,9}]тетрадекан 7. Белый порошок, выход 95 %; ¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃) δ 0.68 (д, 1H, J = 8 Гц), 0.82 (с, 1H), 1.08 (с, 1H), 1.35 (д, 4H, J = 8 Гц), 1.52 (с, 1H), 1.97 (с, 2H), 2.08 (с, 2H), 2.31 (с, 2H), 2.48 (с, 2H), 3.11 (с, 2H). ¹³C ЯМР (100 МГц, CDCl₃) δ 14.22, 18.13, 28.44, 33.71, 40.40, 40.44, 42.70, 48.87, 51.76 EIMS (70 eV, m/z): 202 (100) [M]⁺. Вычислено, C₁₄H₁₈O: С 83.12; Н 8.97; найдено: С 82.88; Н 8.88;

12,13-Эпокси-*эндо-эндо*-гексацикло[9.2.1.0^{2,10}.0^{3,8}.0^{4,6}.0^{5,9}]тетрадекан 8. Белый порошок, выход 92 %; ¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃) δ 0.82 (д, 1H, J = 8 Гц), 1.14 (д, 2H), 1.38 (д, 4H, J = 8 Гц), 1.81 (с, 2H), 1.91 (с, 2H), 1.99 (с, 2H), 2.09 (д, 1H), 2.48 (с, 2H), 3.11 (с, 2H). ¹³C ЯМР (100 МГц, CDCl₃) δ 12.15, 19.11, 21.47, 28.27, 38.64, 46.01, 45.71, 45.96, 55.84. EIMS (70 eV, m/z): 202 (100) [M]⁺. Вычислено, C₁₄H₁₈O: С 83.12; Н 8.97; найдено: С 83.66; Н 7.99.

Литература

1. He J., Ling J., Chiu P. Vinyl Epoxides in Organic Synthesis // Chem. Rev. 2014. V. 114. P. 8037-8128.
2. Longo J. M., Sanford M. J., Coates G. W. Ring-Opening Copolymerization of Epoxides and Cyclic Anhydrides with Discrete Metal Complexes: Structure–Property Relationships // Chem. Rev. 2016. V. 116. P. 15167-15197.
3. Herzberger J., Niederer K., Pohlit H., Seiwert J., Worm M., Wurm F. R., Frey H. Polymerization of Ethylene Oxide, Propylene Oxide, and Other Alkylene Oxides: Synthesis, Novel Polymer Architectures, and Bioconjugation // Chem. Rev. 2016. V. 116. P. 2170-2243.
4. Флид В. Р., Грингольц М. Л., Шамсиев Р.С., Финкельштейн Э.Ш. Норборнен, норборнадиен и их производные: перспективные полупродукты для органического синтеза и получения полимерных материалов // Успехи химии. 2018. Т. 87. С. 1169-1205.
5. Gusevskaya E.V., Jiménez-Pinto J., Börner A. Hydroformylation in the Realm of Scents // Chem. Cat. Chem. 2014. V. 6. P. 382-411.
6. Buchbauer G., Stappen I., Pretterklieber C., Wolschann P. Structure–activity relationships of sandalwood odorants: synthesis and odor of tricyclo β-santalol // Eur. J. Med. Chem. 2004. V. 39. P. 1039–1046.
7. Monti H., Corriol C., Bertrand M. Syntheses stereoselective DU (±)-β-santalol // Tetrahedron Lett. 1982. V. 23. P. 5539–5540.

8. Lee M., Ikeda I., Kawabe T., Mori S., Kanematsu K. Enantioselective Total Synthesis of cis-Triketrin B // *J. Org. Chem.* 1996. V. 61. P. 3406-3416.
9. Songstad D. D., Duncan D. R., Widholm J. M. Effect of l-aminocyclopropane-l-carboxylic acid, silver nitrate, and norborna-diene on plant regeneration from maize callus cultures // *Plant Cell Reports.* 1988. V. 7. P. 262-265.
10. Brooks G. T., *Chlorinated Insecticides: Technology and Application* // CRC Press 2017. 249 p.
11. Wang Z., Chan C. L. C., Zhao T. H., Parker R. M., Vignolini S. Recent Advances in Block Copolymer Self-Assembly for the Fabrication of Photonic Films and Pigments // *Adv. Optical Mater.* 2021. V. 9. P. 2100519.
12. Kato Y., Muta H., Takahashi S., Horie K., Nagai T. Large Photoinduced Refractive Index Change of Polymer Films Con-taining and Bearing Norbornadiene Groups and Its Application to Submicron-Scale Refractive-Index Patterning // *Polym. J.* 2001. V. 33. P. 868-873.
13. Брен В. А., Дубоносов А. Д., Минкин В. И., Черноиванов В. А. Норборнадиен –квадрициклан – эффективная молекулярная система для хранения солнечной энергии // *Успехи химии.* 1991. Т. 60. С. 451-469.
14. Дубоносов А. Д., Брен В. А., Черноиванов В. А. Норборнадиен –квадрициклан как абиотическая система для хранения солнечной энергии // *Успехи химии.* 2002. Т. 71. С. 917-927.
15. Jevric M., Petersen A. U., Manso M., Singh S. K., Wang Z., Dreos A. Norbornadiene-Based Photoswitches with Exceptional Combination of Solar Spectrum Match and Long-Term Energy Storage // *Chem. Eur. J.* 2018. V. 24. P. 12767-12772.
16. Wang Z., Roffey A., Losantos R., Lennartson A., Jevric M., Petersen A. U. Macroscopic heat release in a molecular solar thermal energy storage system // *Energy Environ. Sci.* 2019. V. 12. P. 187-193.
17. Tanaka R., Kamei I., Cai Z., Nakayama Y., Shiono T. Ethylene-Propylene Copolymerization Behavior of an-sa-Dimethylsilylene(fluorenyl)(amido)dimethyltitanium Complex: Application to Ethylene-Propylene-Diene or Eth-ylene-Propylene-Norbornene Terpolymers // *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 2015. V. 53. P. 685-691.
18. Финкельштейн Э. Ш., Бермешев М. В., Грингольц М. Л., Старанникова Л. Е., Ямпольский Ю. П. Замещенные полинорборнены как перспективные материалы для газоразделительных мембран // *Успехи химии.* 2011. V. 80. P. 341-361.
19. Fonseca L. R., Silva J. L., Carvalho V. P., Lima-Neto B. S. Cross-link in norbornadiene-based polymers from ring-opening metathesis polymerization with pyrrolidinebased Ru complex // *Polym. Bull.* 2018. V. 75. P. 3705-3721.
20. Yalcinkaya E. E., Balcan M., Güler C. Synthesis, characterization and dielectric properties of polynorbornadiene-clay nanocomposites by ROMP using intercalated Ruthenium catalyst // *Mater. Chem. Phys.* 2013. V. 143. P. 380-386.
21. Myers H. K. Schneider A., Suld G. Dimerization of norbornadiene to an exo-exo hexacyclic dimer // USA Patent US4207080, 93.204160g, 1980.

22. Гольдшлегер Н. Ф., Азбель Б. Н., Григорьев А. А., Сиротина И. Г., Хидекель М. Л. Димеризация бицикло[2.2.1]гепта-2,5-диена в присутствии комплексов карбоксилата родия // Журнал органической химии. 1982. Т. 3. С. 561-566.
23. Katz T. J., Carnahan J. C., Boecke R. The preparation of tetracyclo[4.3.0.0^{2,3}.0^{3,7}]non-8-ene and the dimerization of it and of benzonorbornadiene by rhodium on carbon // J. Org. Chem. 1967. V. 32. P. 1301-1304.
24. Патент РА 2640204С2. Способ получения эндо-эндо-гексацикло[9.2.1.0^{2,10}.0^{3,8}.0^{4,6}.0^{5,9}]тетрадек-12-ена / Джемилев У. М., Хуснутдинов Р. И., Аминов Р.И., Томилов Ю. В., Нефедов О. М., Курбатов В. Е., Виноградова М. Е., Тупахина Е. А. Опубликовано 27.12.2017.

Synthesis of epoxy-hexacyclotetradecanes from NBD dimers under thermal and microwave irradiation

R. I. Aminov*

Institute of Petrochemistry and Catalysis, Russian Academy of Sciences
141 Prospekt Oktyabrya, 450075 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia

*Email: rishaminov@gmail.com

In the present work, under the action of thermal and microwave irradiation, the syntheses of previously undescribed 12,13-epoxyhexacyclotetradecanes were carried out by the interaction of hexacyclic dimers of norbornadiene - *exo-exo*-, *exo-endo*-, *endo-exo*-, *endo-endo*-hexacyclo[9.2.1.0^{2,10}.0^{3,8}.0^{4,6}.0^{5,9}]tetradec-12-enes with organic oxidants (4-methoxy-, 4-ethoxy-, pentafluoro-, 3-chloroperbenzoic acids) under the action of metal complex catalysts. It was established that the maximum yields (64–78 %) of epoxides under thermal irradiation are observed when reactions are carried out under the following conditions: 100 °C, 8–12 h, in a sealed ampoule placed in a stainless-steel autoclave, and under microwave irradiation conditions (1 kW, 40 °C, 30 min) the maximum yields of reaction products were 92–96 %.

Keywords: epoxidation; peracids; metal complex catalysis; microwave irradiation; norbornadiene dimers

DOI: 10.15643/swipc-2024-2

Предикторный (*in silico*) анализ серии новых бис(арилсульфанилдикетонов)

Н. С. Ахмадиев

Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН

Россия, Республика Башкортостан, 450075 г. Уфа, проспект Октября, 141

*Email: lmd-ink@anrb.ru

Для ряда новых бис(арилсульфанилдикетонов) проведен *in silico* анализ в программах OSIRIS Property Explorer и SwissADME на сходство с лекарственными препаратами с определением основных физико-химических дескрипторов. С помощью программы GUSAR найдены критерии токсичности и показано соответствие полученных соединений правилу пяти Липинского (RO5).

Ключевые слова: сульфанилдикетоны, драг-дизайн, предикторный анализ

На сегодняшний день методология виртуального скрининга является неотъемлемым инструментом для химиков, которые проводят исследования в области разработки инновационных лекарственных средств [1]. Использование компьютерных методов в области драг-дизайна (*drug* – лекарственный препарат, *design* – проектирование, конструирование) способствует ускорению и удешевлению исследований, предшествующих клиническим испытаниям. Концепция драг-дизайна основана на конструировании молекул, которые способны связываться с биологическими рецепторами или мишенями [2]. В качестве “мишеней” могут выступать рецепторы и ферменты биорегуляторных систем.

Новаторским подходом при разработке препаратов является использование искусственного интеллекта (ИИ), возможности которого начинаются на этапе выбора путей синтеза целевого соединения-хита, взаимодействия лекарственного средства с “мишенями” и его QSAR анализ, исследования эффективности молекулы в клинических испытаниях и, в завершении - расчета возможной стоимости на фармацевтическом рынке посредством комплексного анализа [3]. С учетом этого, пилотные исследования по использованию ИИ при разработке инновационных препаратов получили масштабное применение, прежде всего, в крупных фармкомпаниях [4]. Более распространённый подход драг-дизайна новых молекул с заданной биологической активностью базируется на методологии молекулярного докинга,

которая позволяет на начальном этапе количественно предсказать наиболее энергетически выгодный комплекс в сайте связывания лиганда (исследуемое соединение) с рецептором (протеином) [5]. Также формальным “фильтром” перспективности соединения в качестве лекарственного агента может служить условие подобия лекарству (*drug-likeness*), заключающееся в соблюдении правила пяти Липинского (RO5) [2]. В результате исследований в рамках концепции дизайна лекарств появляется возможность разработки новых эффективных лекарственных препаратов для лечения социально значимых заболеваний на основе малых молекул (до 500 Да), синтез которых осуществляется методологией *one-pot* или в несколько минимальных стадий.

В данной работе проведен предикторный анализ и расчет *in silico* параметров ADMET (физико-химические дескрипторы) и соответствие критериям биодоступности для серии бис(арилсульфанилдикетонов) **la-k** (рис. 1). *One-pot* синтез и фунгицидные свойства представленных соединений **la-k** описаны ранее в работе [6]. Анализ структур молекул на соответствие правилу пяти Липински (табл. 1) проведен с использованием программ открытого доступа OSIRIS Property Explorer и SwissADME [7,8]. Суммарными показателями являются *druglikeness* (параметр сходства с известными лекарственными средствами) и *drug score* (фармакологический потенциал соединения).

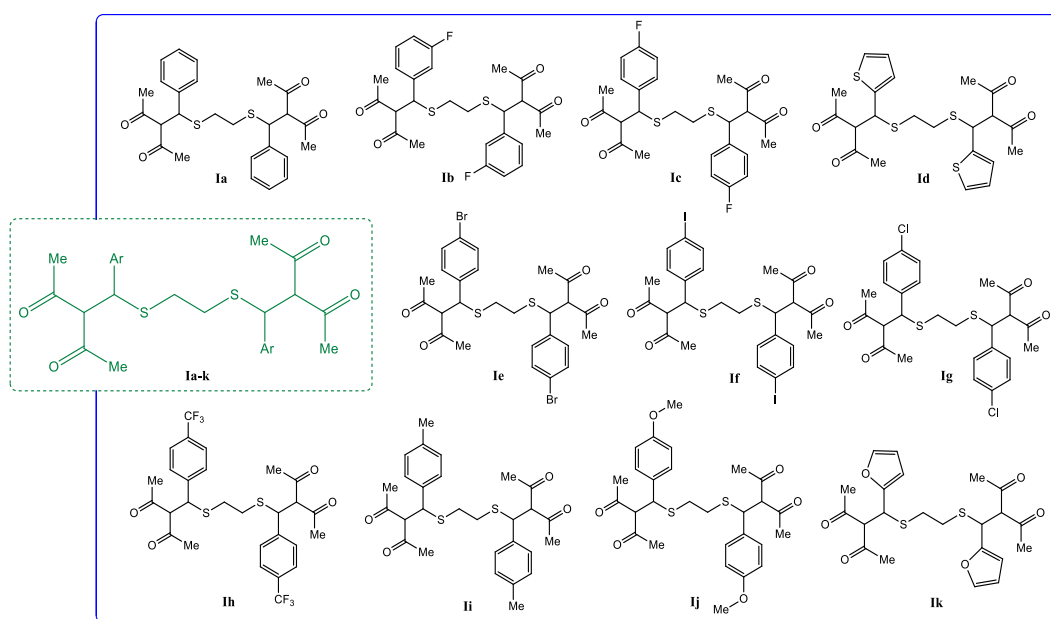


Рис. 1. Молекулярные структуры соединений **la-k**

Расчетные значения гидрофобности ($c\text{Log}P$) новых соединений находились в диапазоне 3.21–6.64. Высокий коэффициент липофильности обеспечивает образование устойчивых π - π стекинг-взаимодействий с остатками белков [8]. Анализ данных таблицы 1 показал, что по ряду показателей идет незначительное превышение установленных параметров правилом пяти Липинского (молекулярная масса (MW) ≤ 500 (соединения **le**, **lf**, **lh**), $c\text{Log}P \leq 5.0$ (соединения **le**, **lg**, **lh**), $\text{TPSA} \leq 140 \text{ \AA}^2$ (соединения **ld** и **lk**)). На примере соединений

le и **lh** (рис. 2) показано отклонение от идеальной молекулы лекарственного средства в виде правильного шестиугольника при пероральном приеме [9]. Для большинства тестируемых соединений параметр *топологической полярной площади поверхности* (TPSA) имеет пограничную величину (TPSA 118.88). Следует отметить, что для всех соединений характерен отрицательный показатель сходства с лекарством. Прогноз фармакологического потенциала сульфанилдикетон **la-k** показал достаточно высокие значения, очевидно, за счет низкой токсичности, и варьировался в пределах 0.10 – 0.23 [10]. Соединения **la-k** относятся к 4 - 5 классу опасности (табл. 2), за исключением **ld** – 3 класс ($LD_{50} = 35.9$ мг/кг) при внутривенном пути введения.

Таблица 1. Анализ структур **la-k** на соответствие правилу пяти Липинского

№ соединения	MW (≤ 500)	ДВС, ≤ 5	ABC, ≤ 10	cLog(P), ≤ 5	TPSA, $\leq 140\text{\AA}^2$	Druglikeness (> 0)	Drug-score
la	470.65	0	4	4.94	118.88	-6.48	0.18
lb	506.63	0	4	5.14	118.88	-9.26	0.16
lc	506.63	0	4	5.14	118.88	-6.50	0.16
ld	482.71	0	4	4.67	175.36	-6.41	0.19
le	628.44	0	4	6.39	118.88	-7.85	0.11
lf	722.44	0	4	5.81	118.88	-5.93	0.10
lg	539.54	0	4	6.15	118.88	-4.73	0.13
lh	606.65	0	4	6.64	118.88	-6.55	0.11
li	498.71	0	4	5.63	118.88	-7.53	0.15
lj	530.70	0	6	4.80	137.34	-6.00	0.16
lk	450.57	0	6	3.21	145.16	-6.72	0.23

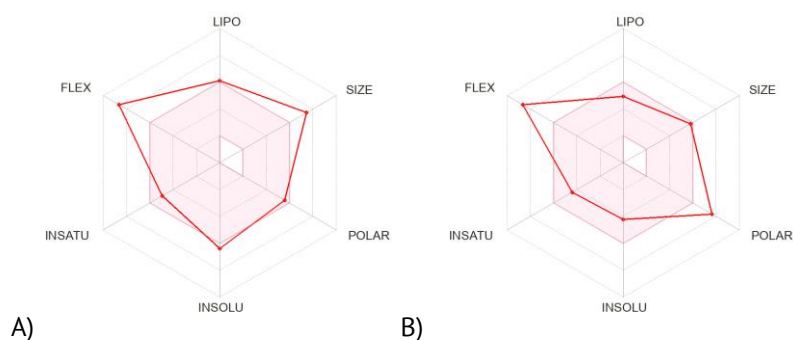


Рис. 2. Диаграммы шести параметров сходства с лекарством для *бис*(арилсульфанилдикетон) **le** (A) и **lh** (B). Красным цветом выделены границы отклонения соединений **le** и **lh** от идеальной молекулы в виде правильного шестиугольника по данным программы SwissADME [8]

Таблица 2. Оценка токсичности для соединений **la-k'**

№ соединения	LD ₅₀ , мг/кг (класс токсичности)**			
	IP	IV	Oral	SC
la	481.9 (4)	92.910 (4)	3388.0 (5)	862.0 (4)
lb	728.8 (5)	106.3 (4)	651.6 (4)	1082.0 (5)
lc	460.1 (4)	122.6 (4)	1516.0 (4)	654.0 (4)
ld	689.8 (5)	35.9 (3)	1286.0 (4)	532.3 (4)
le	1127.0 (5)	113.2 (4)	1967.0 (4)	1285.0 (5)
lf	1031.0 (5)	175.7 (4)	2106.0 (5)	473.8 (4)
lg	789.5 (5)	99.280 (4)	2191.0 (5)	1005.0 (5)
lh	505.2 (5)	158.1 (4)	1413.0 (4)	593.4 (4)
li	597.3 (5)	87.62 (4)	3410.0 (5)	1380.0 (5)
lj	442.9 (4)	106.3 (4)	3042.0 (5)	1337.0 (5)
lk	835.6 (5)	131.8 (4)	1311.0 (4)	422.0 (4)

*прогнозирование значений LD₅₀ для крыс *in silico* с четырьмя типами введения: внутрибрюшинно (IP), внутривенно (IV), перорально (oral), подкожно (SC);

**в соответствии с системой классификации, предложенной международной организацией экономического сотрудничества и развития (OECD)

Результаты предикторного анализа показывают, что библиотека новых *бис*(арилсульфанилдикетонов) соответствует граничным условиям правила Липинского, что делает их пригодными в качестве универсальных “*building blocks*” для последующей оптимизации структуры. Наибольшее отклонение от правила характерно для соединений **le** и **lh** (MW и *cLogP*), для остальных молекул параметры RO5 (≤ 1) не нарушаются более чем по одному показателю, и соответственно вероятность отклонения не окажет существенного влияния на поведение отобранных соединений. Низкие значения параметров токсичности (4–5 класс) целевых молекул демонстрируют их потенциал в качестве базовых структур для разработки лекарственных агентов, наиболее подходящими из которых, согласно прогнозу, являются сульфанилдикетоны со структурами **la** и **lk**.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ (FMRS-2022-0074 (2022–2024))

Литература

1. Зефирова О.Н., Балакин К.В., Красавин М.Ю., Палюлин В.А., Поройков В.В., Радченко Е.В., Салахутдинов Н.Ф., Спасов А.А., Фисенко В.П., Бачурин С.О. Глоссарий русскоязычных терминов в медицинской химии // Изв. АН. Сер. хим. 2019. №12. С. 2381–2395.
2. Чугунов А. Драг-дизайн: как в современном мире создаются новые лекарства. Биомолекула. URL: <https://biomolecula.ru>
3. Paul D., Sanap G., Shenoy S., Kalyane D., Kalia K., Tekade R.K. Artificial intelligence in drug discovery and development // Drug Discovery Today. 2021. V.26. N1. P. 80–93.

4. Фармацевтическая индустрия в эпоху искусственного интеллекта: сценарии будущего. URL: <https://cofactor.ru/>
5. Фильц О.А., Поройков В.В. Конструирование молекул с заданными свойствами с использованием библиотек структурных фрагментов // Успехи химии. 2012. Т.81. №2. С. 158–174.
6. Akhmadiev N.S., Galimzyanova N.F., Akhmetova V.R. Synthesis of novel bis(arylsulfanyl diketones) as promising building blocks with fungicidal activity // Russ. J. Appl. Chem. 2023. V.96. No5. P. 528–536.
7. Sander T. OSIRIS Property Explorer. URL: <http://www.organicchemistry.org/prog/peo/>
8. Michielin O., Zoete V. Determination of pharmacokinetics and drug similarity in the SwissADME program. URL: <http://www.swissadme.ch/index.php>
9. Mokrov G.V., Pantileev A.S., Yarkova M.A., Rybina I.V., Gudasheva T.A., Vakhitova Yu.V., Seredenin S.B. Design, Synthesis, and Study of Anxiolytic Activity of New Pyrrolo[1,2-*a*]Pyrazine-Containing TSPO Ligands // Russ. J. Bioorg. Chem. 2023. V.49. P. 324–341.
10. Dotsenko V.V., Bupalov A.V., Russkikh A.A. Kindop V. K., Aksenov N.A., Aksenova I. V., Shcherbakov S.V., Ovcharov S.N. Reactions of Malononitrile Dimer with Isothiocyanates // Russ. J. Gen. Chem. 2021. V.91. P. 951–965.

Prediction (in silico) analysis of a series of novel *bis*(arylsulphanyldiketones)

N. S. Akhmadiev

Institute of Petrochemistry and Catalysis, Russian Academy of Sciences
141 Prospekt Oktyabrya, 450075 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia

Email: lmd-ink@anrb.ru

For a number of new *bis*(arylsulfanyldiketones), in silico analysis was performed in the OSIRIS Property Explorer and SwissADME programs for similarity to drugs with the determination of the main physicochemical descriptors. Using the GUSAR program, toxicity criteria were found and compliance of the obtained compounds with the Lipinsky rule of five (RO5) was shown.

Keywords: sulfanyldiketones, drug design, prediction analysis

DOI: 10.15643/swipc-2024-3

Каталитическое $C(sp^2)$ -тиометилирование фенолов и нафтолов

В. Р. Ахметова*, Э. М. Галимова

Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН

Россия, Республика Башкортостан, 450075 г. Уфа, проспект Октября, 141

*Email: vnirara@mail.ru

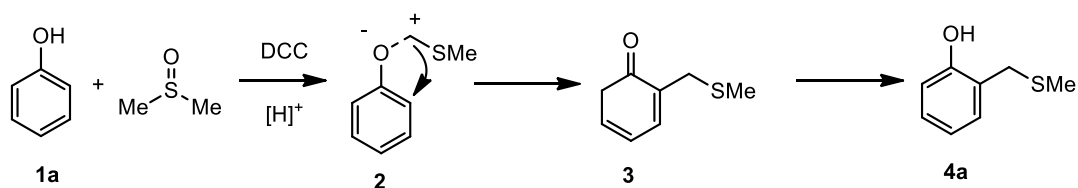
Изучено $C(sp^2)$ -тиометилирование фенолов и нафтола-2 мультикомпонентными реакциями с формальдегидом и тиолами, а также изучены другие подходы: функционализация фенолов с помощью тиометилирующего реагента бис-(диметиламинометилсульфанил)этана и тиометилирование аминотилпроизводного нафтола каталитическим кросс-замещением 1,2-этандитиолом.

Ключевые слова: антиоксиданты, фенол, нафтол, тиометилирование, формальдегид, меркаптаны

Природные и синтетические серосодержащие производные фенола зарекомендовали себя как эффективные антиоксиданты с низкой токсичностью для человека и животных, что повышает возможность их использования как средств защиты растений, термостабилизаторов полимерных композиций, антиоксидантов для жировых лекарственных препаратов [1,2].

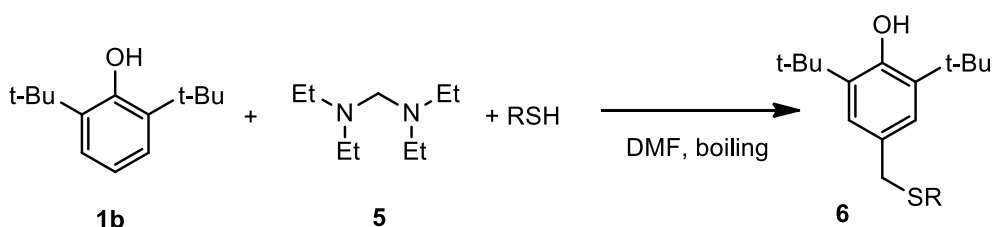
Синтез сульфанилзамещенных фенолов эффективен каталитической $C(sp^2)$ -функционализацией под действием электрофилов в *орто*- и *пара*-положения субстратов при катализе кислотами, например, реакцией тиометилирования. Оригинальный подход для реализации тиометилирования фенола **1a** осуществлен в прошлом с помощью ДМСО в присутствии каталитических количеств карбодиимида и кислоты [3] с каскадным образованием сначала иллада серы **2**, который в кислых условиях подвергается 2,3-сигматропной перегруппировке [3] и далее, через нестабильный интермедиат в кето-форме **3** трансформируется в целевой 2-метилтиометил фенол **4a** (схема 1).

Схема 1



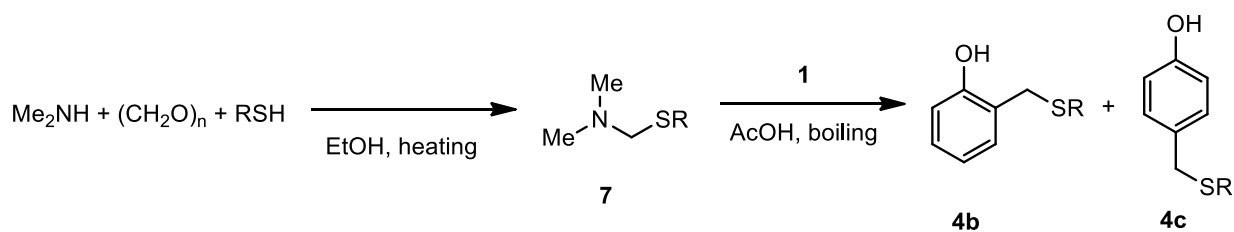
Однако мультикомпонентное тиометилирование системой « CH_2O-RSH » в кислых и основных средах не проходит. Замена формальдегида CH_2O на бис-диэтиламинометан **5** как электрофильный источник C1 в реакции 2,6-дитретбутилфенола **1b** с меркаптанами ($C_{12}H_{25}SH$, $PhSH$, $HO(CH_2)_2SH$) приводит к продуктам *пара*-тиометилирования в условиях кипящего диметилформамида (схема 2) [4].

Схема 2



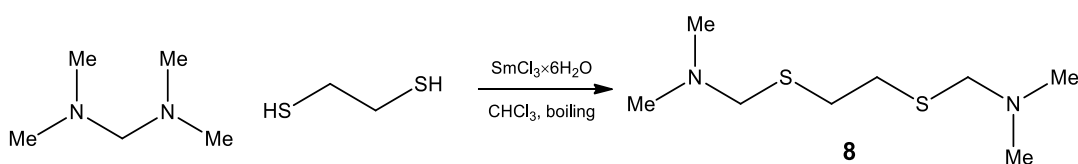
Хорошо проходит тиометилирование с использованием тиометилирующего реагента **7**, полученного конденсацией параформа, диметиламина и тиола при $60\text{ }^\circ\text{C}$ в этаноле [5] с последующим кипячением с фенолом **1** в уксусной кислоте с образованием смеси *орто*- и *пара*-производных **4b,c** (схема 3).

Схема 3



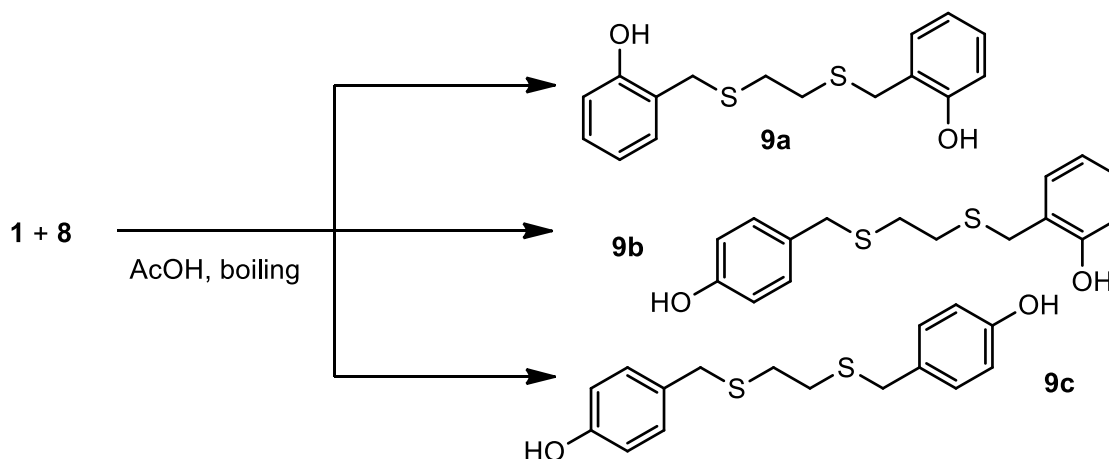
В настоящей работе изучена реакционная способность бифункционального тиометилирующего реагента бис-(диметиламинометилсульфанил)этана **8**, который получали реакцией 1,2-эандитиола с бис(диметиоамино)метаном при катализе солями самария (схема 4).

Схема 4



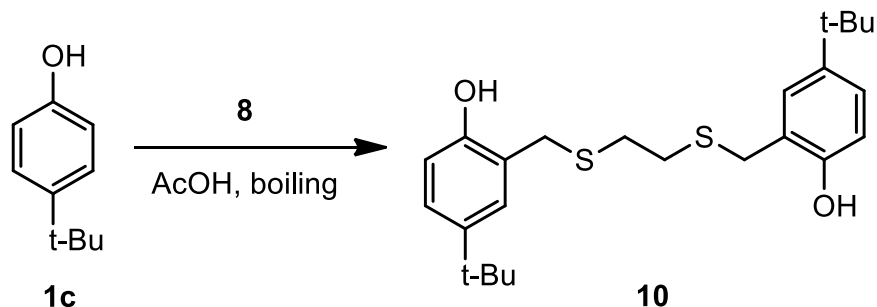
Реагент **8** активно реагирует с фенолом **1** при кипячении в уксусной кислоте с образованием смеси *орто-орто*, *орто-пара* и *пара-пара*-бис-аддуктов **9a-c** (схема 5).

Схема 5



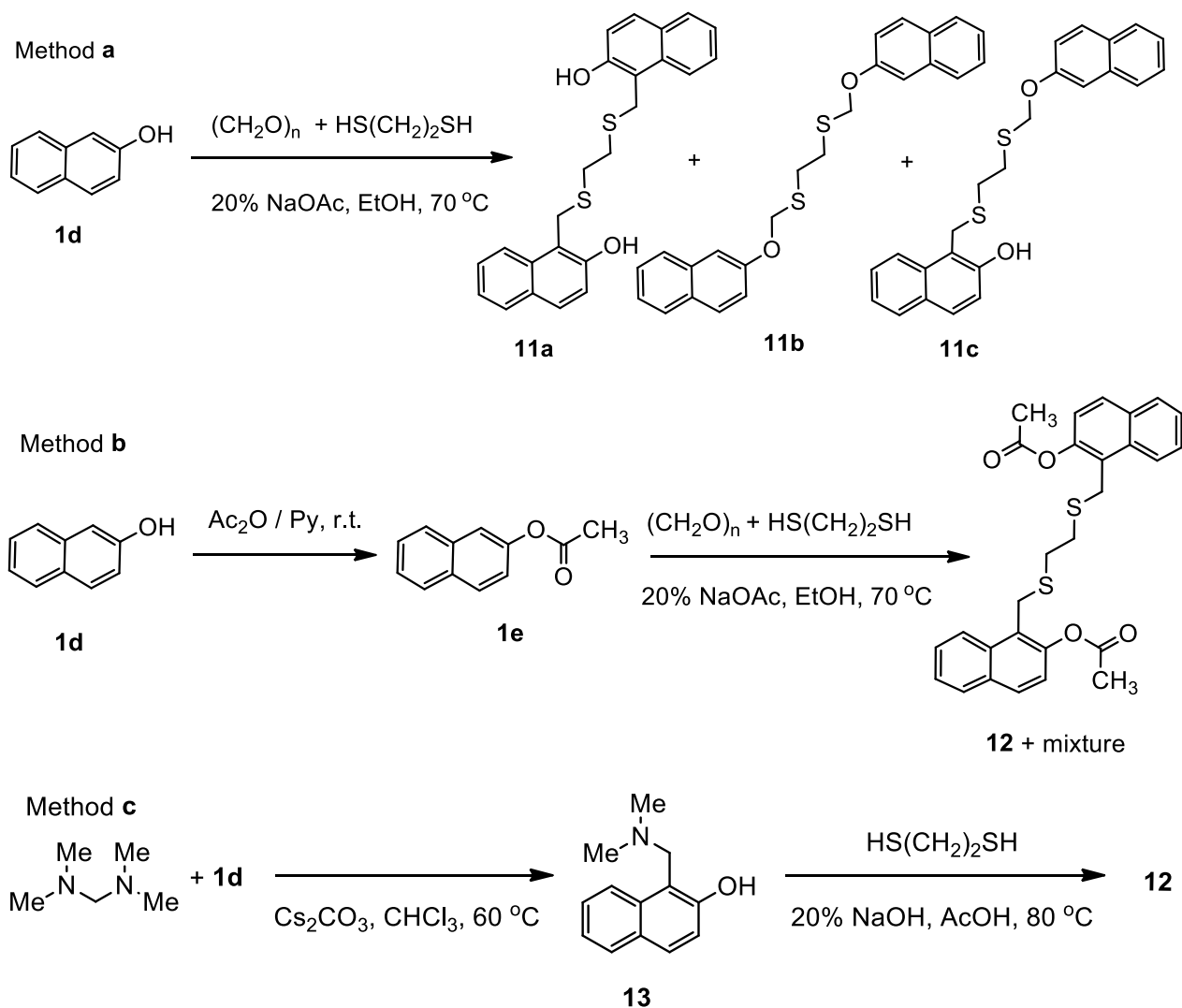
В случае *пара*-трет-бутилфенола **1c** при взаимодействии с реагентом **8** селективно образуется тиометилированный *орто-орто*-бис-аддукт **10** (схема 6).

Схема 6



Мультикомпонентное тиометилирование нафтола-2 **1d** со смесью параформа и 1,2-этандитиола проходит под действием катализатора – ацетата натрия в этаноле при 70 °С с образованием смеси *C,C(sp²)*-; *O,O*- и *O,C(sp²)*-тиометилированных бис-аддуктов **11a-c** (схема 6, метод **a**) [6]. Чтобы исключить процесс тиометилирования по ОН-группе нафтола, осуществили ацетатную защиту. Мультикомпонентное тиометилирование нафтилацетата **1e** проходило с образованием *C,C*- бис-аддукта **12** с выходом менее 50 % (схема 6, метод **b**). Селективный синтез продукта **12** реализуется в две стадии через аминотетилпроизводное **13** с последующим кросс-замещением *N* на *S* 1,2-дителиолом в присутствии катализатора NaOH в уксусной кислоте при 80°С (схема 7, метод **c**).

Схема 7



Таким образом, для *C*-(*sp*²)-тиометилирования фенолов и нафтолов более эффективно применение тиометилирующих реагентов - диметиламинометилсульфидов, которые в условиях реакции генерируют активный электрофил RSCH_2^+ . Эффективен также двухстадийный способ через аминотилпроизводные с последующим каталитическим кросс-замещением атомов *N* на *S* под действием тиолов.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ (FMRS-2022-0079).

Литература

1. Yanchao Xu, Wen Liu, Dan Wu, Wenwen He, Mingxing Zuo, Dongyang Wang, Peng Fu, Liping Wang, Weiming Zhu. Sulfur-Containing Phenolic Compounds from the Cave Soil-Derived *Aspergillus fumigatus* GZWMJZ-152 // Journal of Natural Products. 2022. Vol 85, Issue 2. P. 433-440. <https://doi.org/10.1021/acs.jnatprod.1c01158>

2. Мамедов П.Ш., Бабаев Э.Р., Беляева А.С., Сафиуллина И.И., Азизова, С.М., Эйвазова И.М., Рольник Л.З. Антиокислительные и антимикробные свойства серосодержащих производных фенолов // БХЖ. 2016. Т. 23, №4. С. 84-89.
3. Бартон Д., Оллис Д. Общая органическая химия. М.: Химия, 1982. Т. 2. С. 242.
4. Yagunova S. E., Prosenko O. I. Synthesis of thiomethyl-substituted 2,6-di-tert-butylphenols via the domino reaction between thiols, N,N,N',N'-tetraethylmethylenediamine, and 2,6-di-tert-butylphenol // Russian Chemical Bulletin. 2022. Vol. 71, № 12. P. 2751.
5. Бугаев И.М., Просенко А.Е. Новый метод алкилтиометилирования фенолов // Изв. АН. Серия хим. 2010. № 4. С. 843.
6. Akhmetova V.R., Bikbulatova E.M., Mescheryakova E.S., Akhmadiev N.S., Abdullin M.F., Ibragimov A.G. Synthesis of novel N- and S-derivatives of 2-naphthol – promising ligands for the binuclear copper complexes // Polyhedron. 2020. 187. 114678.

Catalytic C(sp²)-thiomethylation of phenols and naphthols

V. R. Akhmetova*, E. M. Galimova

Institute of Petrochemistry and Catalysis, Russian Academy of Sciences
141 Prospekt Oktyabrya, 450075 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia
*Email: vnirara@mail.ru

The C(sp²)-thiomethylation of phenols and naphthol-2 by multicomponent reactions with formaldehyde and thiols was studied, and other approaches were also studied: functionalization of phenols using the thiomethylating reagent bis-(dimethylaminomethylsulfanyl)ethane and thiomethylation of the aminomethyl derivative of naphthol by catalytic cross-substitution with 1,2-ethanedithiol.

Keywords: antioxidants, phenol, naphthol, thiomethylation, formaldehyde, mercaptans

DOI: 10.15643/swipc-2024-4

Электрофильная S-функционализация N-гетероциклов

В. Р. Ахметова*, Д. В. Леонтьев, Е. А. Парамонов

Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН

Россия, Республика Башкортостан, 450075 г. Уфа, проспект Октября, 141

*Email: vnirara@mail.ru

Электрофильные реакции 2-меркаптоэтанола с N-гетероциклами, содержащих один атом азота: пиррол, индол, индол-3-ил-уксусная кислота, пиридин.

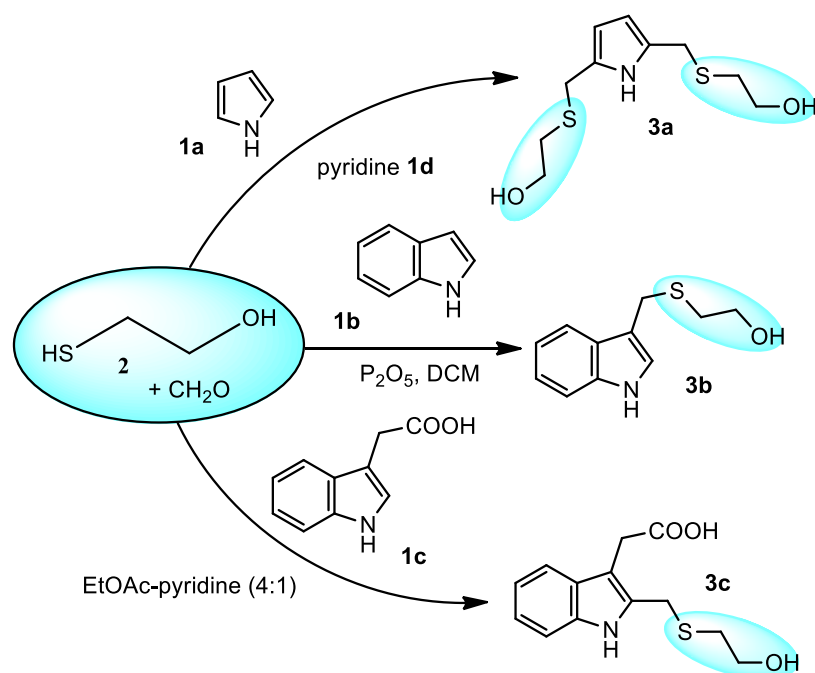
Ключевые слова: 2-меркаптоэтанол, N-гетероциклы, тиометилирование, одnoreакторный синтез, кватернизация по атому азота

Серосодержащие N-гетероциклические соединения, как природные, так и синтетические, являются широко распространёнными соединениями [1] и проявляют ряд полезных свойств, например, противомикробные [2], фунгицидные [3], противовирусные, жаропонижающие [4], противоопухолевые, противовоспалительные [5] и т.д. К тому же, как показывает практика, [1,2,5], биологическая активность более выражена у молекул, содержащих несколько фармакофорных групп.

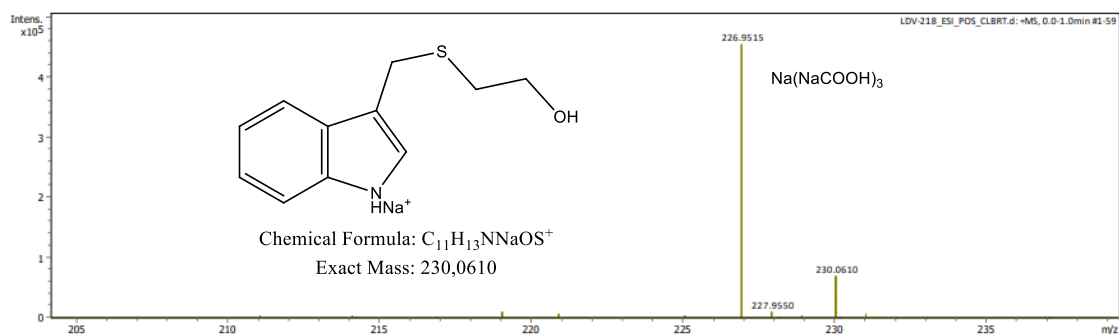
В настоящей работе обсуждается S-функционализация различных N-гетероциклических соединений с одним атомом азота (пиррол **1a**, индол **1b**, индол-3-ил-уксусная кислота **1c**, пиридин **1d**) с помощью 2-меркаптоэтанола **2**, который является фармакофором с антиоксидантными свойствами. В результате синтезированные соединения могут одновременно обладать антиоксидантной и противовоспалительной активностью.

Пятичленный пиррол **1a** является наиболее реакционноспособным соединением. Электрофильная реакция тиометилирования с 2-меркаптоэтанолом и CH_2O сопровождается осмолением субстрата, однако в среде пиридина образуется тиометилированный продукт **3a** с выходом до 60 % [6]. Тиометилирование индола **1b** смесью «формальдегид – меркаптоэтанол» дает 3-сульфанилметильное производное **3b** в среде дихлорметана в присутствии фосфорного ангидрида (выход до 56%) [7]. Наиболее селективно проходит реакция с индол-3-ил-уксусной кислотой **1c**, выход целевого продукта **3c** в среде этилацетат-пиридин (4:1) составляет до 98% [6]. Общая реакция 2-меркаптоэтанола с N-гетероциклами **1** представлена на схеме 1:

Схема 1

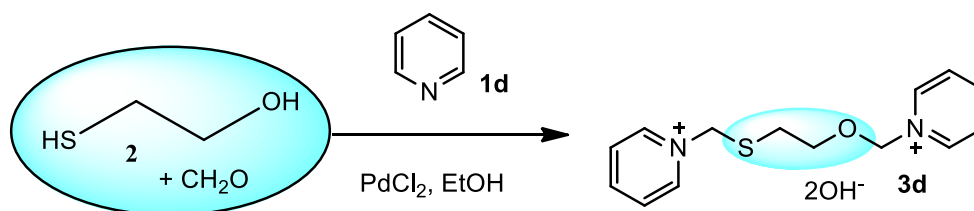


На рисунке 1 представлен масс-спектр высокого разрешения для соединения **3b**, в котором с помощью внутренней калибровки формиатом натрия удалось зарегистрировать пик квазимолекулярного иона $[M+Na]^+$ (m/z 230.0610) с ошибкой 0.0 ppm.


 Рис. 1. Масс-спектр высокого разрешения соединения **3b**

С целью S-функционализации шестичленного азгетероцикла пиридина изучена каталитическая реакция тиометилирования. Установлено, что пиридин **1d** под действием смеси «формальдегид – 2-меркаптоэтанол» тиометилируется по атому азота с образованием кватернизованного двух-заряженного катиона **3d** (схема 2). Реакция проходит в среде кипящего этанола в присутствии хлорида палладия с выходом продукта **3d** до 45 %.

Схема 2



Подобные соединения могут представлять интерес в качестве митохондриально-направленных антиоксидантов, так как известно, что наличие положительного заряда в молекуле способствует ее переносу внутрь митохондрий [8].

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ (FMRS-2022-0079 и FMRS-2022-0081).

Литература

1. Zhang M.-Z., Cnen Q., Yang G.-F. A review on recent developments of indole-containing antiviral agents // *Eur. J. Med. Chem.* 2015. Vol. 89. P. 421. DOI: 10.1016/j.ejmech.2014.10.065.
2. Cebeci Yi. U. Synthesis and antimicrobial activity evaluation of indole-azole-fluoroquinolone hybrids with highly functionalized functional groups // *Journal of the Iranian Chemical Society.* 2023. Vol. 20. P. 1085–1094. DOI: 10.1007/s13738-022-02734-1.
3. Zvarych V., Stasevysh M., Lunin V., Deniz N. G., Sayil C., Ozyurek M., Guclu K., Vovk M., Novikov V. Synthesis and investigation of antioxidant activity of the dithiocarbamate derivatives of 9,10-anthracenedione // *Monatsh. Chem.* 2016. Vol. 147. P. 2093. DOI: 10.1007/s00706-016-1839-y.
4. Balakin K. V., Filosa R., Lavrenov S. N., Mkrtchyan A. S., Nawrozkiy M. B., Novakov I. A. Arbidol: a quarter-century after. Past, present and future of the original Russian antiviral // *Russ. Chem. Rev.* 2018. Vol. 87. P. 509. DOI: 10.1070/RCR4791.
5. Amin N. H., El-Saadi M. T., Hefny A. A., Abdelazeem A. H., Elshemy H. A., Abdellatif K. R. Anti-inflammatory indomethacin analogs endowed with preferential COX-2 inhibitory activity // *Future Med Chem.* 2018. Vol. 10(21). P. 2521–2535.
6. Akhmetova V.R., Leont'ev D.V., Galimova E.M., Mescheryakova E.S. A one-pot thiomethylation of pyrrole and indoles // *Chemistry of Heterocyclic Compounds.* 2023. 59(11/12). P. 826–832. DOI 10.1007/s10593-024-03278-3
7. Ахметова В. Р., Леонтьев Д. В., Ахмадиев Н. С., Парамонов Е. А. Каталитическое тиометилирование индолов // *Известия Академии наук. Серия химическая.* 2024. Т. 73, № 7. С.1962-1967. DOI: 10.1007/s11172-024-4315-6
8. Lukyanova L.D., Kirova Y.I. Mitochondria-controlled signaling mechanisms of brain protection in hypoxia // *Front. Neurosci.* 2015. Vol. 9. P. 320.

Electrophilic S-functionalization of N-heterocycles

V. R. Akhmetova*, D. V. Leont'ev, E. A. Paramonov

Institute of Petrochemistry and Catalysis, Russian Academy of Sciences
141 Prospekt Oktyabrya, 450075 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia

*Email: vnirara@mail.ru

Electrophilic reactions of 2-mercaptoethanol with N-heterocycles containing one nitrogen atom: pyrrole, indole, indol-3-yl-acetic acid, pyridine.

Keywords: 2-mercaptoethanol, N-heterocycles, thiomethylation, one-pot synthesis, quaternization at the nitrogen atom

DOI: 10.15643/swipc-2024-5

Модификация хитозана с помощью двухкомпонентной системы $\text{CH}_2\text{O}-\text{H}_2\text{S}$

В. Р. Ахметова*, Е. Б. Рахимова

Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН

Россия, Республика Башкортостан, 450075, г. Уфа, проспект Октября, 141

*E-mail: vnirara@mail.ru

Реакцией мультикомпонентной циклоконденсации хитозана с формальдегидом и сероводородом разработан способ получения S-содержащего биополимера, обладающего комплексообразующей активностью к ионам благородных металлов.

Ключевые слова: хитозан, формальдегид, сероводород, циклотиметилирование, *O,S,N*-гетероциклы, комплексообразующая активность, палладий, платина

Производные хитозана являются перспективными полисахаридными материалами для создания ионообменных мембран, применяемых при ультрафильтрации и диализе, а их комплексообразующая способность может использоваться для селективного извлечения металлов [1, 2]. Производные хитозана обладают антибактериальной [3] и фунгицидной активностью [4, 5], используются в качестве биосовместимых материалов [6], хиральных матриц для создания металлокомплексных катализаторов [7].

Химическая модификация хитозана может осуществляться как по первичной аминогруппе полисахарида с получением исключительно *M*-производных хитозана [8–10], так и по гидроксильным группам полимера [11].

Следует отметить, что в зависимости от степени разбавления полимера реакция может протекать по двум направлениям: по пути внутримолекулярной циклизации и межмолекулярной сшивки. Так, ранее [4] нами было показано, что тиометилирование хитозана (**1**) с формальдегидом и сероводородом в условиях сильного разбавления (1 % полимера в растворе) приводит к продукту (**2**), содержащему 1-окса-6-тиа-4,8-диазациклоундекановый фрагмент вследствие внутримолекулярной циклизации по двум соседним первичным аминогруппам полимера (схема 1).

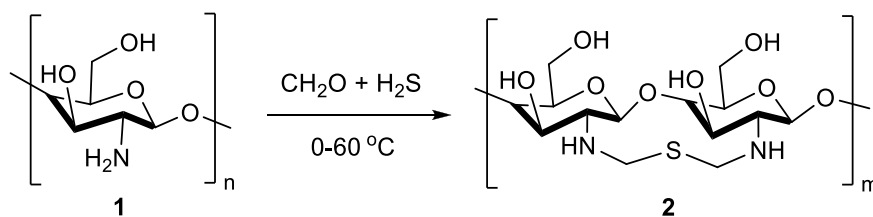


Схема 1. Тиометилирование хитозана по пути внутримолекулярной циклизации

Отметим, что модифицированный хитозан (**2**) хорошо растворяется в воде и обладает ростостимулирующей и фунгицидной активностью в отношении пшеницы при обработке растительного объекта водным раствором в концентрации 0.01 % [5].

В данной работе мы осуществили химическую модификацию хитозана при 10 %-ной концентрации полимера в растворе с использованием тиометилирующего реагента «CH₂O-H₂S» с целью создания новых материалов, перспективных в качестве нерастворимых в воде сорбентов ионов благородных металлов. В работе был использован хитозан фирмы «Ascros» с молекулярно-массовым распределением 100000-300000. Тиометилирование 1 г хитозана (**1**) с формальдегидом и сероводородом в соотношении исходных реагентов 1:6:4 в интервале температур 0–60 °С приводит к малорастворимому продукту (**3**). Очевидно, происходит сшивка макромолекул полимера метилсульфидными звеньями, и реакция протекает как по аминогруппе, так и по гидроксильным группам полисахарида (схема 2). Присоединение меркаптометиленовой группы идет по гидроксильной группе при С-6 атоме углерода глюкопиранозного фрагмента. Доказательством служит полоса поглощения при 2166 см⁻¹ в ИК-спектре продукта, которая характерна для валентных колебаний связи S-H. Структура продукта (**3**) хорошо согласуется с данными элементного анализа. Модифицированный хитозан (**3**) был осажден из реакционной массы обработкой этанолом с добавлением концентрированного раствора NaCl для коагуляции полимера. Осажденный биополимер центрифугировали и трехкратно промывали спиртом. В зависимости от температуры реакции получили 1.26–1.38 г серосодержащего производного хитозана (**3**).

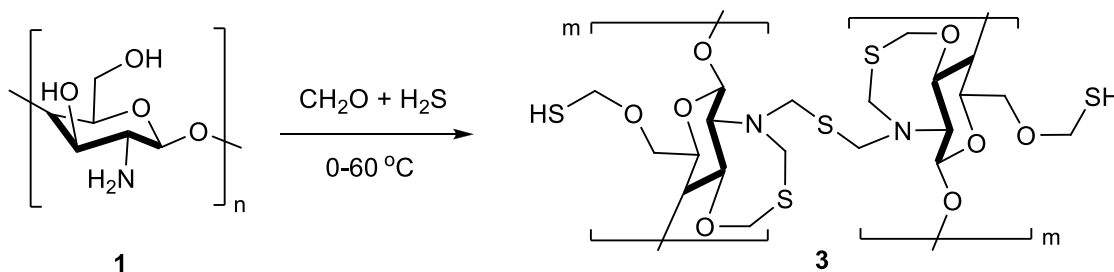


Схема 2. Тиометилирование хитозана по пути межмолекулярной сшивки

Для серосодержащего производного хитозана (3) были изучены¹ сорбционные свойства [12] по извлечению ионов Pd(II) и Pt(IV) из солянокислых растворов. В таблице 1 представлена зависимость коэффициентов распределения (K_d) и степени извлечения (R) ионов Pd(II) и Pt(IV) образцом (3) от кислотности исходного раствора при концентрации $[K_2PdCl_4]_0=0.0237$ М, $[H_2PtCl_6]_0=0.0185$ М и соотношении твердое : жидкость=1:300, $\tau=24$ ч. Установлено, что наиболее эффективно сорбент извлекает Pt(IV) из слабокислых растворов. С увеличением кислотности водной фазы до 5 М HCl емкость сорбента по Pt(IV) и коэффициенты распределения ионов металла монотонно уменьшаются. В области <2М HCl Pt(IV) извлекается хуже Pd(II), а при более высокой кислотности водной фазы – лучше Pd(II). Максимальная величина $E_{Pt}=4.60$ ммоль/г, полученная в эксперименте при кислотности раствора 0.024 М HCl, превышает предельную сорбционную емкость сшитых хитозанов по Pt(IV) в 2.6-3 раза. В области концентраций ≤ 3 М HCl емкость сорбента по Pt(IV) выше предельной емкости сшитых хитозанов. Следовательно, серосодержащий производный хитозана (3) может быть рекомендован для эффективного извлечения Pt(IV) из растворов ≤ 3 М HCl.

Таблица 1. Зависимость коэффициентов распределения и степени извлечения Pd(II) и Pt(IV) образцом (3).

C_{HCl} , М	Pd(II)		Pt(IV)	
	K_d , мл/г	R, %	K_d , мл/г	R, %
pH~4	334	52.7		
0.024			1555	83.8
0.1	2675	89.9	735	71.0
0.5	2218	88.1	502	62.6
1.0	1436	82.7	361	54.6
2.0	158	34.5	241	44.5
3.0	39	11.5	221	42.5
4.0	32	9.6	82	21.5
5.0	21	6.4	106	26.0

Таким образом, тиометилирование хитозана с формальдегидом и сероводородом позволяет получить серосодержащий биополимер, представляющий интерес как эффективный комплексообразователь по отношению к ионам платины и палладия.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ (FMRS-2022-0079).

¹ Авторы выражают благодарность Анпиловой Г.Р. за изучение сорбционных свойств производного хитозана (3).

Литература

1. Zelenetskii A.N., Prut E.V. Chemical modification and blending of polymers in an extruder reactor // *Russian Chemical Reviews*. 2001. V. 70, Is. 1. P. 65–79.
2. Sakaguchi T., Hirokoshi T., Nakajima A. Adsorption of Uranium by Chitin Phosphate and Chitosan Phosphate // *Agricultural and Biological Chemistry*. 1981. V. 45, Is. 10. P. 2191–2195.
3. Kim C.H., Choi J.W., Chun H.J., Choi K.S. Synthesis of chitosan derivatives with quaternary ammonium salt and their antibacterial activity // *Polymer Bulletin*. 1997. V. 38, Is. 4. P. 387–393.
4. Akhmetova V.R., Minnebaev A.B., Rakhimova E.B., Yamaleeva A.A. Synthesis and biological properties of a sulfur-containing cyclic chitosan derivative // *Chemistry of Natural Compounds*. 2014. Vol. 49, No. 6. P. 1114–1116.
5. Джемилев У.М., Рахимова Е.Б., Миннебаев А.Б., Ахметова В.Р., Кунакова Р.В. Способ получения N,S-содержащего полимера на основе хитозана // Патент РФ № 2478651, опубликовано 10.04.2013, Бюл. № 10.
6. Wang X., Ma J., Wang Y., He B. Structural characterization of phosphorylated chitosan and their applications as effective additives of calcium phosphate cements // *Biomaterials*. 2001, V. 22, Is. 16. P. 2247–2255.
7. Guibal E. Heterogeneous catalysis on chitosan-based materials: a review // *Progress in Polymer Science*. 2005. V. 30, Is. 1. P. 71–109.
8. Kurita K., Mori S., Nishiyama Y., Harata M. N-Alkylation of chitin and some characteristics of the novel derivatives // *Polymer Bulletin*. 2002. V. 48. P. 159–166.
9. Pestov A.V., Bratskaya S.Yu., Slobodyuk A.B., Avramenko V.A., Yatluka Yu.G. Thiocarbamoyl chitosan as a novel sorbent with high sorption capacity and selectivity for the ions of gold(III), platinum(IV), and palladium(II) // *Russian Chemical Bulletin*. 2010. V. 59, Is. 7. P. 1303–1306.
10. Macquarrie D.J., Hardy J.J.E. // *Applications of Functionalized Chitosan in Catalysis* // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2005. V. 44, Is. 23. P. 8499–8520.
11. Zhao X., Lv Z., Xu J., Yu G. Preparation of carboxymethyl sulfochitosans with differentially substituted regions // *Journal of Ocean University of Qingdao*. 2003. V. 2, No. 1. P.69–74.
12. Ахметова В.Р., Миннебаев А.Б., Рахимова Е.Б., Анпилогова Г.Р., Абдуллин М.И. Способ получения нерастворимого в воде серосодержащего биополимера на основе хитозана // Патент РФ № 2520493, опубликовано 27.06.2014, Бюл. № 18.

Modification of chitosan using a two-component CH₂O-H₂S system

V. R. Akhmetova*, E. B. Rakhimova

Institute of Petrochemistry and Catalysis, Russian Academy of Sciences
141 Prospekt Oktyabrya, 450075 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia.

*E-mail: vnirara@mail.ru

A method for producing S-containing biopolymer with complexing activity to noble metal ions has been developed by the reaction of multicomponent cyclocondensation of chitosan with formaldehyde and hydrogen sulfide.

Keywords: chitosan, formaldehyde, hydrogen sulfide, cyclothiomethylation, *O,S,N*-heterocycles, complexing activity, palladium, platinum

DOI: 10.15643/swipc-2024-6

Химическая генерация электронно-возбуждённых состояний ионов лантанидов и других металлов переменной валентности при их восстановлении

К. С. Василюк*, Д. И. Галимов

Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН
Россия, Республика Башкортостан, 450075 г. Уфа, проспект Октября, 141

*Email: kristina.vasiluk@inbox.ru

В настоящем обзоре проанализированы и лаконично изложены известные примеры химической генерации электронно-возбуждённых состояний металлов переходной валентности Me^{n+} ($Me = Ru, Mn, Cu$ и др.; $n = 2-4$), в том числе ионов лантанидов ($Me = Ce, Tb, Eu, Sm$; $n = 3-4$), в реакциях восстановления $Me^{n+} + e^- \rightarrow *Me^{(n-1)+}$. Рассматриваемые хемилюминесцентные реакции легли в основу многих хроматографических и химических методов анализа, в частности для определения лекарственных препаратов, большого ряда биологически активных соединений в различных матрицах, фенольных соединений в воде и т.д. Несмотря на широкую востребованность, механизмы многих хемилюминесцентных реакций, как оказалось, до сих пор не выявлены, а природа излучающих центров до конца не установлена.

Ключевые слова: металлы переменной валентности, ионы лантанидов, реакции восстановления, хемилюминесценция, электронно-возбуждённые состояния

Все химические реакции сопровождаются изменением энергии, причем для экзотермических реакций любой её избыток, как правило, рассеивается в виде тепла. Однако для некоторых реакций избыток химической энергии не диссипирует, а преобразуется в световую в результате генерации и излучения одного или нескольких возбуждённых продуктов реакции. Такой вид излучения света называется хемилюминесценцией (ХЛ). Первыми известными примерами светоносных реакций стали реакции окисления – окисление белого фосфора, люминола, люцигенина и т.д. [1, 2]. Поэтому долгое время считалось, что для наблюдения хемилюминесцентного свечения необходим сильный

окислитель – кислород или пероксид водорода. Однако дальнейшие исследования показали, что ХЛ может возникать и в реакциях с переносом электрона от восстановителя на ион металла Me^{n+} с генерацией $Me^{(n-1)+}$ в электронно-возбужденном состоянии. В настоящем обзоре обобщены и проанализированы известные данные по хемилюминесценции ионов металлов и их комплексных соединений, возникающей в элементарном акте восстановления, а также возможности применения этой ХЛ для разработки люминесцентно-аналитических приложений.

Окисление 5-амино-2,3-дигидро-1,4-фталазиндиона («люминол») пероксидом водорода, сопровождающееся ярким голубым свечением, пожалуй, является самой известной и изученной на сегодняшний день хемилюминесцентной реакцией. Хеми- и электрохемилюминесцентные системы на основе люминола находят широкое практическое применение во многих областях аналитической химии: в судебной экспертизе для обнаружения следов крови, в медицине для выявления специфических антител, в пищевой промышленности и т.д. [2]. Среди неорганических соединений наиболее яркими и востребованными на практике представителями хемилюминесцентных реагентов являются соединения рутения, марганца и церия, электронно-возбужденные состояния которых генерируются при восстановлении $Ru(bpy)_3^{3+}$ [2-14], $Mn(VII)$ [15-26] и $Ce(IV)$ [27-30]. Так, например, электронно-возбужденный комплекс $*Ru(bpy)_3^{2+}$ может быть получен при восстановлении $Ru(bpy)_3^{3+}$ гидразином или гидроксид-ионом [5], $Ru(bpy)_3^+$ [8], борогидридом натрия [9], а также из электрогенерированных частиц в ацетонитрильных растворах $Ru(bpy)_3Cl_2$ [6] и т.д.

Несмотря на то, что хемилюминесцентные реакции с участием комплексов рутения активно изучались во многих научных центрах мира, первое сообщение об обнаружении ХЛ в прямом акте восстановления $Ru^{3+} \rightarrow Ru^{2+}$ датируется 1972 годом. Авторами [7] показано, что при радиоллизе водного раствора $Ru(bpy)_3^{3+}$ (pH ~ 4,5) наблюдается восстановление рутения гидратированным в воде электроном с генерацией комплекса $*Ru(bpy)_3^{2+}$ в электронно-возбужденном состоянии (рис. 1).

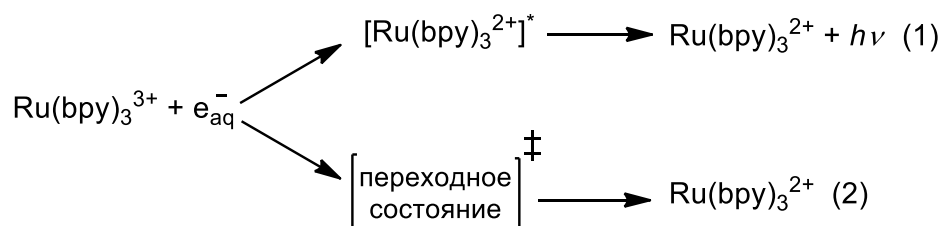


Рис. 1. Механизм генерации хемилюминесценции при радиоллизе водного раствора $Ru(bpy)_3^{3+}$ [7]

Немалый вклад в эти исследования внесла исследовательская группа под руководством проф. Г.Л. Шарипова [11, 12]. Ей удалось зарегистрировать яркую сонохемилюминесценцию (СХЛ) при сонолизе водных растворов $Ru(bpy)_3^{3+}$ и $Ru(bpy)_3^{2+}$, обусловленную генерацией комплекса $*Ru(bpy)_3^{2+}$, а также предложить схему окислительно-

восстановительных реакций с участием радикальных продуктов сонолиза воды и ионов рутения, где ключевыми стадиями однопузырьковой СХЛ являются элементарные акты восстановления иона $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$ гидратированным электроном или при переносе электрона на него от иона $\text{Ru}(\text{bpy})_3^+$.

В настоящее время сложно переоценить значение комплекса рутения $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$ как хемилюминесцентного реагента, ведь число научных работ, демонстрирующих его применение в аналитической химии, исчисляется сотнями. Реакция восстановления $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$ органическими и неорганическими субстратами активно используется для определения оксалатов, органических кислот, аминов, аминокислот и белков и т.д. [2, 13, 14].

Хемилюминесцентные реакции с участием ионов марганца также изучали многие видные отечественные [15-21] и зарубежные ученые [22-26]. Наиболее известными среди них являются реакции с участием соединений $\text{Mn}(\text{VII})$ за счет потенциального применения для определения широкого спектра соединений, включая антиоксиданты, пестициды, наркотические и загрязняющие вещества и т.д. [22, 23]. Несмотря на широкое аналитическое применение, механизм «перманганатной» ХЛ и природа её излучающих центров до сих пор остаются малоизученными. Лишь в немногих работах приводятся веские доказательства того, что красное свечение, наблюдаемое в хемилюминесцентных реакциях с участием кислого перманганата калия, обусловлено излучением $^*\text{Mn}^{2+}$. Тут важно отметить, что максимумы в спектрах ХЛ с участием $\text{Mn}(\text{VII})$ совпадают по положению с максимумами спектров ХЛ с участием $\text{Mn}(\text{III})$ [18-20, 24-26] и $\text{Mn}(\text{IV})$ [21, 24-26]. Наиболее детальное и систематическое исследование в этой области проведено группой австралийских ученых под руководством проф. Барнетта (N. W. Barnett) [24-26]. Авторы постулировали образование эмиттера яркой ХЛ – двухвалентного иона марганца $^*\text{Mn}^{2+}$ – в результате восстановления Mn^{3+} тетрагидроборатом, дитионитом, сульфитом натрия и сульфатом гидразина в кисло-водном растворе. Представленные в работах химические и спектроскопические данные убедительно подтверждают, что исследуемая ХЛ является примером химически индуцированной фосфоресценции $^*\text{Mn}^{2+}$ в растворе. Кроме того, с применением методов УФ-, ЭПР-, ИК-спектроскопии и ХЛ, Барнетт с коллегами установил, что добавка фосфатных олигомеров в реакцию окисления субстрата (А) ионом $\text{Mn}(\text{VII})$ приводит к 50-кратному увеличению интенсивности ХЛ, обусловленной образованием вокруг эмиттера $^*\text{Mn}^{2+}$ защитных «клеточных» структур, препятствующих протеканию реакции диспропорционирования с ионом Mn^{3+} с последующей безызлучательной релаксацией (рис. 2).

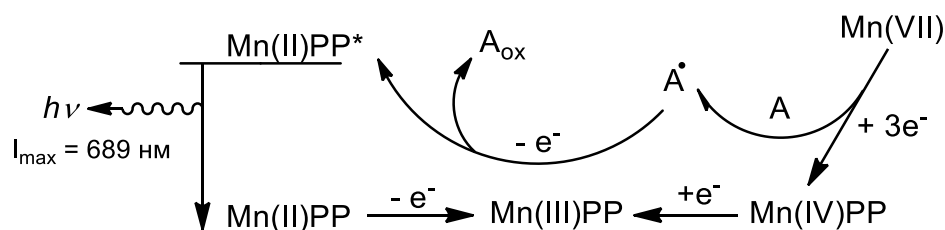


Рис. 2. Предполагаемый механизм «перманганатной» хемилюминесценции в присутствии полифосфатов [26]

Хемилюминесцентная реакция восстановления Ce^{4+} до Ce^{3+} является хорошо известной как среди специалистов по люминесцентной спектроскопии, так и аналитической химии в связи с широким применением данной реакции при хемилюминесцентном анализе различных веществ, например, лекарственных препаратов или фенольных соединений (ФС) [2, 27, 28]. В случае последней аналитической реакции в качестве восстанавливающих ион церия реагентов использовались родамин 6Ж (R6G) и ФС, а сенсibilизатором свечения служил R6G. При этом предполагается, что первичным эмиттером ХЛ является возбужденный ион трехвалентного церия, который образуется в процессе восстановления $Ce^{4+} \rightarrow *Ce^{3+}$. Вторичным эмиттером, свечение которого регистрируется, является $*R6G$, образующийся в результате переноса энергии возбуждения от $*Ce^{3+}$. Между тем, возбуждение Ce^{3+} в описанной реакции представляется сомнительным, так как восстановительный потенциал родамина 6Ж (около $-0,8$ В [31]), наряду с окислительным потенциалом Ce^{4+} ($+1,44$ В [32]), недостаточен для создания запаса энергии, позволяющего заселить возбужденное состояние Ce^{3+} . В другой аналогичной работе [29], постулирующей протекание реакции $Ce^{4+} \rightarrow *Ce^{3+}$, также отсутствует прямая спектральная идентификация образования $*Ce^{3+}$.

В то же время в литературе имеется работа [30], в которой измеренный спектр излучения ХЛ подтверждает образование $*Ce^{3+}$ при восстановлении четырехвалентного церия (рис. 3, а). Ион Ce^{3+} образуется в гетерогенной системе $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6-H_2O-C_6H_6$ при каталитическом разложении воды, индуцируемом активной поверхностью кристаллов $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$, что подтверждается по спектрам поглощения и ФЛ реакционного раствора (рис. 3, б). В то же время теоретическая оценка энергии Гиббса ΔG для реакции восстановления иона церия по известным потенциалам пар Ce^{4+}/Ce^{3+} ($+1.44$ В [27]) и H_2O/O_2 (-1.23 В [33]) не позволяет постулировать возникновение ХЛ в данной хемилюминесцентной системе, поэтому механизм генерации $*Ce^{3+}$ в работе [30] также остается неясным.

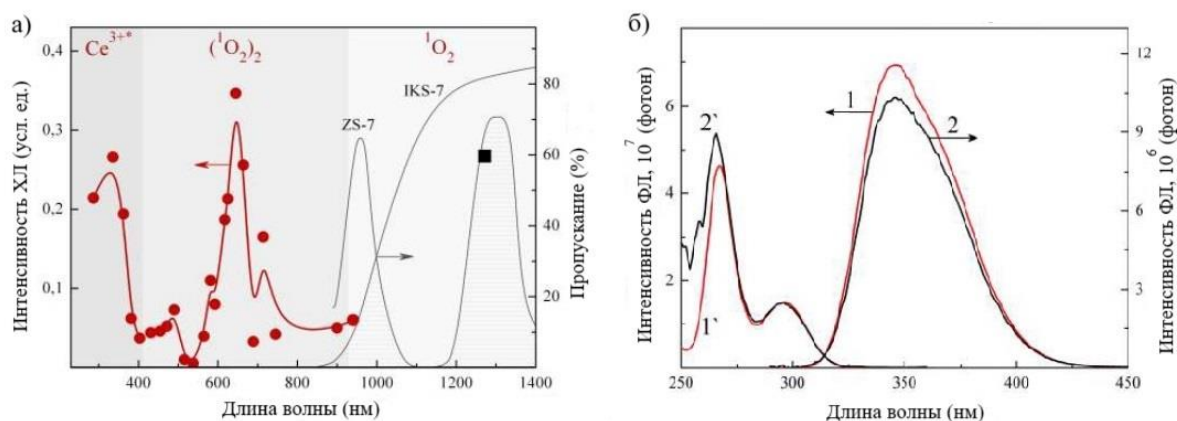


Рис. 3. а) Спектр ХЛ, возникающей в системе $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6-C_6H_6-H_2O$ при 347 К; б) спектры ФЛ (1, 2), возбуждения ФЛ (1', 2') водных растворов $CeCl_3 \cdot 6H_2O$ (1) и осадка, выделенного из реакционного раствора $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6-C_6H_6-H_2O$ по истечению 90 мин [30]

Кроме вышеперечисленных работ, примеры образования возбужденных ионов металлов в элементарной стадии восстановления $\text{Me}^{(n+1)+} + e^- \rightarrow {}^*\text{Me}^{n+}$ неоднократно предлагались для многих других ионов металлов: Ca^+ , Sr^+ , Ba^+ [34], $\text{Ir}(\text{ppy})_3^{3+}$ [35], Cu^+ [36, 37], Fe^{2+} [37], Cm^{3+} и Am^{3+} [38].

Например, в работе [34] изучена многопузырьковая сонолюминесценция (СЛ) растворов солей щелочноземельных металлов – сульфата кальция, стронция и бария в концентрированной серной кислоте. Обнаружено, что в спектрах СЛ, кроме континуума свечения пузырьковой плазмы, наблюдаются линии и полосы излучения возбужденных нейтральных атомов Me , молекул гидроксида металла MeOH , а также возбужденных одновалентных катионов Me^+ (рис. 4). При этом излучение возбужденного двухвалентного катиона Me^{2+} в пузырьках исследуемых растворов не наблюдается. Учитывая, что энергии ионизации Ca , Sr и Ba составляют порядка 6.1 эВ (71000 К), 5.7 эВ (66000 К) и 5.2 эВ (60000 К), тепловая ионизация нейтральных атомов представляется затруднительной. В этой связи авторы пришли к выводу, что элементарной стадией генерации ${}^*\text{Me}^+$ является реакция $\text{Me}^{2+} + e^- \rightarrow {}^*\text{Me}^+$ при восстановлении Me^{2+} электронным ударом.

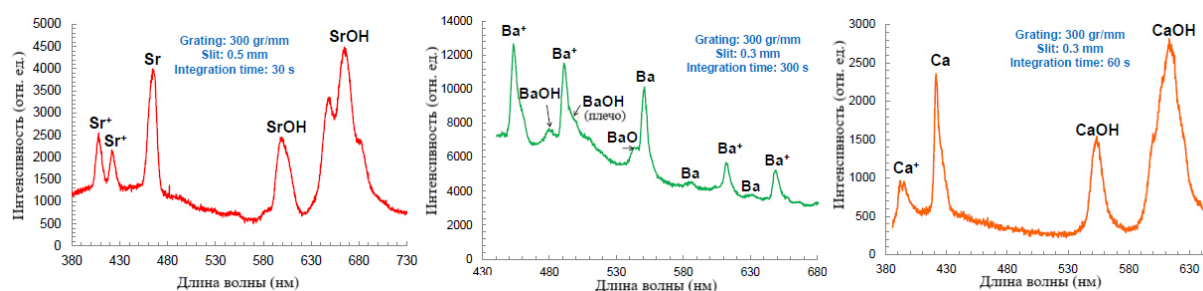


Рис. 4. Спектры многопузырьковой СЛ растворов MeSO_4 ($\text{Me} = \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Ca}$) в H_2SO_4 при облучении ультразвуком с частотой 20 кГц. $[\text{Me}^{2+}] = 0,3 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$, атмосфера – аргон [34]

В работе [35] изучена хемилюминесцентная реакция окисления $(\text{pq})_2\text{Ir}(\text{psa})$ (где $\text{pq} = 2$ -фенилхиолин, $\text{psa} = 4,6$ -диоксо-6-фенилгексановая кислота) с использованием твердого диоксида свинца в качестве окислителя и 0,1 М NaOH в качестве восстановителя. По мнению авторов, эмиттер данной ХЛ – возбужденный комплекс $(\text{pq})_2\text{Ir}^*(\text{psa})$ – генерируется при восстановлении $(\text{pq})_2\text{Ir}^+(\text{psa})$ гидроксильным радикалом OH^\cdot . Последний, в свою очередь, образуется при восстановлении аниона OH^- комплексом $(\text{pq})_2\text{Ir}^+(\text{psa})$, полученным в реакции $(\text{pq})_2\text{Ir}(\text{psa})$ с PbO_2 .

Большой вклад в исследования хемилюминесценции, возникающей в реакциях восстановления ионов металлов, внесли отечественные ученые из Института биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН (г. Москва) и Института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН (г. Москва). Например, Цаплев Ю.Б. [36, 37] обнаружена ХЛ при восстановлении двухвалентного иона меди до одновалентного состояния гидразином в

присутствии I^- , Br^- , SCN^- . Предполагаемый эмиттер ХЛ образуется в ходе окислительно-восстановительной реакции $Cu^{2+} + e^- \rightarrow *Cu^+$.

В работе [38] Юсовым А.Б. с коллегами представлены результаты исследований окислительно-восстановительных хемилюминесцентных реакций с участием некоторых актинидов. Довольно яркая ХЛ обнаружена при восстановлении растворов поливольфраматов кюрия(IV) ($\lambda_{max} \approx 600$ нм) и америция(IV) ($\lambda_{max} \approx 680-760$ нм и $800-880$ нм) – $CmW_{10}O_{36}^{8-}$, $Cm(SiW_{11}O_{39})_2^{12-}$, $Cm(PW_{11}O_{39})_2^{10-}$ и $AmW_{10}O_{36}^{8-}$ – гидразином N_2H_4 и его производными, комплексами (ЭДТА, ДТПА, НТА) и водой (только для кюрия). Аналогичная ХЛ обнаружена и для комплексов тербия(IV) ($\lambda_{max} \approx 540$ нм), хотя эффективность ХЛ для него была заметно ниже. Установлено, что эмиттерами данных хемилюминесцентных реакций являются ионы Cm^{3+} , Am^{3+} и Tb^{3+} в электронно-возбужденном состоянии.

В 2013 году научной группой под руководством проф. Булгакова Р.Г. зарегистрирована и изучена яркая хемилюминесценция, возникающая при окислении алюминийорганических соединений примесным кислородом в присутствии кристаллогидрата трихлорида европия $EuCl_3 \cdot 6H_2O$ [39]. Авторы установили, что эмиттер данной ХЛ – возбужденный ион двухвалентного европия $*Eu^{2+}$ – образуется в результате протекания последовательно-параллельных реакций: (а) – восстановления $Eu^{3+} \rightarrow Eu^{2+}$ под действием алюминийалкилов, (б) – окисления алюминийалкилов кислородом с образованием первичных эмиттеров ХЛ – карбонильных соединений в триплетно-возбужденном состоянии, (в) – молекулярно-ионного безызлучательного переноса энергии от триплетно-возбужденного альдегида на ион Eu^{2+} [39-41]. В 2015 году было обнаружено, что двухвалентный ион самария, образующийся в результате восстановления $Sm^{3+} \rightarrow Sm^{2+}$ под действием диизобутилалюминий гидрида, также может выступать в качестве усилителя и излучателя хемилюминесцентного свечения [42, 43]. Тут важно отметить, что возбужденные ионы лантанидов $*Ln^{2+}$ образуются в указанных системах не в результате прямого переноса электрона от восстановителя, а в результате межмолекулярного переноса энергии от первичного эмиттера на ион двухвалентного лантанида.

Несмотря на широкое изучение окислительно-восстановительных превращений неорганических, органических и металлоорганических соединений лантанидов при фото-, хеми-, радио-, электро- и соновозбуждении, хемилюминесценция ионов лантанидов (кроме церия), эмиттер которой предположительно генерируется в прямом акте восстановления, является довольно редким явлением. До недавнего времени в литературе было известно лишь несколько примеров, в которых излучающая частица возбуждается непосредственно в акте химического превращения. Один из таких примеров продемонстрирован финскими учеными при обнаружении рентгенохемилюминесценции при радиолизе водных растворов трихлорида тербия [44, 45]. Химические превращения, предшествующие стадии возбуждения, авторы описали следующей вероятной схемой:

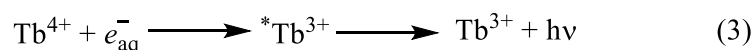
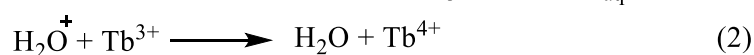
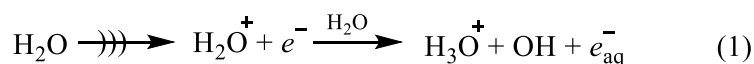


Рис. 5. Вероятный механизм генерации иона ${}^*\text{Tb}^{3+}$ в электронно-возбужденном состоянии при радиолизе водного раствора TbCl_3 [44]

Позднее, в 2020 году, был продемонстрирован ещё один пример генерации возбуждённого состояния иона лантанида в прямом акте восстановления. Сонохемилюминесценция обнаружена при сонолизе растворов церия в воде и этиленгликоле, где ключевой стадией СХЛ является восстановление четырехвалентного иона церия сольватированным (или гидратированным в воде) электроном [46]. Сольватированные электроны образуются в растворе путем инжекции электронов из низкотемпературной плазмы, периодически генерируемой в деформируемом движущемся пузырьре при акустических колебаниях. Реакции гетеролитической диссоциации растворителей являются источником электронов в плазме. На основании полученных результатов была предложена следующая вероятная схема генерации ${}^*\text{Ce}^{3+}$ при восстановлении Ce^{4+} сольватированным электроном:

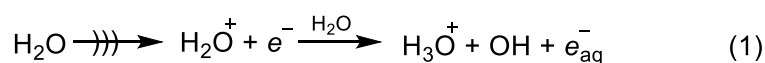


Рис. 6. Вероятная схема генерации иона ${}^*\text{Ce}^{3+}$ при сонолизе раствора $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ в воде или этиленгликоле [46]

Вслед за церием, способность к хемилюминесценции в облучаемых ультразвуком растворах была обнаружена и для ионов европия и самария. Как и в случае с ионом церия, СХЛ возникает вследствие химической генерации электронно-возбужденных состояний ${}^*\text{Eu}^{2+}$ и ${}^*\text{Sm}^{2+}$ при восстановлении Eu^{3+} и Sm^{3+} сольватированным в этиленгликоле электроном [47, 48].

Кроме того, совсем недавно (2022 г.) учеными из Уфимского института химии УФИЦ РАН было выявлено, что термическое разложение твердого дигидроксиазида европия(III) при температурах выше 160 °С приводит к генерации ХЛ [49] с максимумом в спектре при 458 нм. Эмиттером обнаруженной ХЛ является интермедиат реакции – ион европия ${}^*\text{Eu}^{2+}$, координированный с двумя гидроксильными группами. Образование двухвалентного европия в ходе реакции подтверждено комплексом экспериментальных методов, включая люминесцентный и термогравиметрический анализы, спектроскопию диффузного отражения.

Предполагается, что образование возбужденного интермедиата $^*Eu^{2+}$, наряду с азидным радикалом N_3^* , происходит в результате термической активации азид-аниона вследствие внутримолекулярного переноса электрона от аниона к иону Eu^{3+} .

Таким образом, на основании проведенного анализа литературных данных можно сделать вывод, что химическая генерация возбужденных ионов металлов Me^{n+} в элементарной стадии восстановления $Me^{(n+1)+} + e^- \rightarrow ^*Me^{n+}$ является довольно распространенным явлением и известна для рутения, марганца, церия, кальция, бария и других металлов переменной валентности. Однако подавляющая часть этих исследований посвящена различным аспектам аналитического применения явления ХЛ и сравнительно мало усилий направлено на идентификацию центров свечения. В этой связи, механизмы многих хемилюминесцентных реакций восстановления ионов металлов до сих пор не выявлены, а природа излучающих эмиттеров до конца не установлена.

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

Литература

1. Васильев Р.Ф. Хемилюминесценция в растворах // Успехи физических наук. 1966. Т. 89, № 3. С. 409–436.
2. Roda A. Chemiluminescence and bioluminescence. Past, present and future. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2011. P. 590.
3. Hercules D. M., Lytle F. E. Chemiluminescence from Reduction Reactions // Journal of the American Chemical Society. 1966. Vol. 88. P. 4745-4746.
4. Hercules D. M. Chemiluminescence from Electron-Transfer Reactions // Accounts of Chemical Research. 1969. Vol. 2. P. 301-307.
5. Lytle F. E., Hercules D. M. Chemiluminescence from the reduction of aromatic amine cations and ruthenium(III) chelates // Photochemistry und Photobiology. 1971. Vol. 13. P. 123-133.
6. Tokel N. E., Bard A. J. Electrogenerated chemiluminescence. IX. Electrochemistry and emission from systems containing tris(2,2'-bipyridine)ruthenium(II) dichloride // Journal of the American Chemical Society. 1972. Vol. 94. P. 2862–2863.
7. Martin J. E., Hart E. J., Adamson A. W., Gafney H., Halpern J. Chemiluminescence from the reaction of the hydrated electron with tris(bipyridyl)ruthenium(III) // Journal of the American Chemical Society. 1972. V. 94. P. 9238-9240.
8. Tokel-Takvoryan N. E., Hemingway R. E., Bard A. J. Electrogenerated chemiluminescence. XIII. Electrochemical and electrogenerated chemiluminescence studies of ruthenium chelates // Journal of the American Chemical Society. 1973. Vol. 95. P. 6582–6589.
9. Gafney H. D., Adamson A. W. Chemiluminescence. An illuminating experiment // Journal of Chemical Education. 1975. Vol. 52. P. 480-481.

10. Jonah C. D., Matheson M. S., Meisel D. Reaction of e_{aq}^- into excited states of $Ru(bpy)_3^{2+}$ // *Journal of the American Chemical Society*. 1978. Vol. 100. P. 1449-1456.
11. Gareev B. M., Yakshembetova L. R., Abdrahmanov A. M., Sharipov G. L. Mechanism of the $Ru(bpy)_3^{2+}$ single-bubble sonochemiluminescence in neutral and alkaline aqueous solutions // *Journal of Luminescence*. 2019. Vol. 208. P. 99-103.
12. Sharipov G. L., Yakshembetova L. R., Abdrahmanov A. M., Gareev B. M. Sonochemiluminescence of $Ru(bpy)_3^{3+}$ in aqueous solutions. Evidence of the formation of hydrated electrons during the single-bubble sonolysis in a neutral aqueous medium // *Ultrasonics Sonochemistry*. 2019. Vol. 58. P. 104674.
13. Gerardi R. D, Barnett N. W., Lewis S. W. Analytical applications of tris(2,2'-bipyridyl)ruthenium(III) as a chemiluminescent reagent // *Analytica Chimica Acta*. 1999. Vol. 378. P. 1-41.
14. Gorman B. A., Francisa P. S., Barnett N. W. Tris(2,2'-bipyridyl)ruthenium(II) chemiluminescence // *Analyst*. 2006. Vol. 131. P. 616-639.
15. Karavaev A. D., Voloshin A. I., Kazakov V. P. Chemiluminescence of Mn(II) complexes in oscillatory redox processes // *Theoretical and Experimental Chemistry*. 1989. Vol. 25. P. 174–179.
16. Tsaplev Yu. B., Vasil'ev R. F., Trofimov A. V. Role of chemiexcited particles in permanganate reduction by citric acid: investigation with spectrophotometric and chemiluminescence methods // *High Energy Chemistry*. 2014. Vol. 48. P. 371-375.
17. Tsaplev Yu. B., Vasil'ev R. F., Trofimov A. V. Chemiluminescence quantum yield in permanganate reduction reactions in acid medium // *High Energy Chemistry*. 2014. Vol. 48. P. 191-196.
18. Tsaplev Yu. B., Vasil'ev R. F., Trofimov A. V. Chemiluminescence in reactions of manganese(III) reduction by lactic acid: two-electron mechanism of chemiexcitation // *High Energy Chemistry*. 2015. Vol. 49. P. 316-321.
19. Tsaplev Yu. B., Vasil'ev R. F., Trofimov A. V. Phenomenological features of chemiluminescence in manganese(III) reduction reactions // *High Energy Chemistry*. 2015. Vol. 49. P. 216-220.
20. Tsaplev Yu. B., Vasil'ev R. F., Trofimov A. V. Quenchers and inhibitors of chemiluminescence in the reduction reactions of Mn^{3+} // *Russian Journal of Physical Chemistry A*. 2015. Vol. 89. P. 1103-1107.
21. Tsaplev Yu. B. Efficient generation of chemiluminescence during the reduction manganese(IV) ions with lactic acid // *Russian Journal of Physical Chemistry A*. 2016. Vol. 90. P. 2481-2487.
22. Hindson B. J., Barnett N. W. Analytical applications of acidic potassium permanganate as a chemiluminescence reagent // *Analytica Chimica Acta*. 2001. Vol. 445. P. 1-19.
23. Adcock J. L., Francis P. S., Barnett N. W. Acidic potassium permanganate as a chemiluminescence reagent—A review // *Analytica Chimica Acta*. 2007. Vol. 601. P. 36-67.
24. Barnett N. W., Hindson B. J., Jones P., Smith T. A. Chemically induced phosphorescence from manganese(II) during the oxidation of various compounds by manganese(III), (IV) and (VII) in acidic aqueous solutions // *Analytica Chimica Acta*. 2002. Vol. 451. P. 181-188.
25. Adcock J. L., Francis P. S., Smith T. A., Barnett N. W. The characteristic red chemiluminescence from reactions with acidic potassium permanganate: further spectroscopic evidence for a manganese(II) emitter // *Analyst*. 2008. Vol. 133. P. 49-51.

26. Hindson C. M., Francis P. S., Hanson G. R., Adcock J. L., Barnett N. W. Mechanism of Permanganate Chemiluminescence // *Analytical Chemistry*. 2010. Vol. 82. P. 4174-4180.
27. Zhang Q., Cui H., Myint A., Lian M., Liu L. Sensitive determination of phenolic compounds using high-performance liquid chromatography with cerium(IV)-rhodamine 6G-phenolic compound chemiluminescence detection // *Journal of Chromatography A*. 2005. Vol. 1095. P. 94-101.
28. Kaczmarek M. Energy Transfer Processes of Chemiluminescence Reaction Systems with Cerium(IV) Ions and Their Analytical Application: A Review // *Journal of Fluorescence*. 2015. Vol. 25. P. 419-431.
29. Jimenez A. M., Navas M. J. Chemiluminescence Methods (Present and Future) // *Grasas y Aceites*. 2002. Vol. 53. P. 64-75.
30. Bulgakov R. G., Gazeeva D. R., Galimov D. I. Chemiluminescence of the Ce^{3+} ions, and the 1O_2 and $(^1O_2)_2$ molecular species of oxygen induced by active surface of the $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$ crystals at reduction of Ce^{4+} to Ce^{3+} by water in heterogeneous system « $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$ - C_6H_6 - H_2O » // *Journal of Luminescence*. 2017. Vol. 193. P. 159-165.
31. Yu J.-Sh., Zhou T.-Y. The electrochemistry and thin-layer luminescence spectroelectrochemistry of rhodamine 6G at a 4,4'-bipyridine-modified gold electrode // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2001. Vol. 504. P. 89-95.
32. Пикаев А. К., Шилов В. П., Спицын В. И. Радиолиз водных растворов лантанидов и актинидов. М.: Наука, 1983. С. 239.
33. Herron J. A., Kim J., Upadhye A. A., Huber G. W., Maravelias C. T. A general framework for the assessment of solar fuel technologies // *Energy Environ. Sci.* 2015. Vol. 8. P. 126-157.
34. Hatanaka S., Suslick K. S. Sonoluminescence from alkali-earth metal salts in sulfuric acid solutions // *Proceedings of Meetings on Acoustics*. 2019. Vol. 38. P. 45029.
35. Xia S., Han D., Gao H., Zhao Y., Qi H., Zhang C. Electrogenerated chemiluminescence of cyclometalated iridium(III) complexes with derived β -acetylacetonate as ancillary ligand // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2016. Vol. 777. P. 101-107.
36. Tsaplev Yu. B. Chemiluminescence of Copper Ions during Their Reduction // *Russian Journal of Physical Chemistry*. 2004. Vol. 78. P. 2019-2022.
37. Tsaplev Yu. B. Chemiluminescence of first transition series metal ions in solution // *Russian Journal of Physical Chemistry A*. 2004. Vol. 78. P. 201-204.
38. Yusov A. B., Fedoseev A. M. Curium and Americium chemiluminescence in redox reactions // *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. 1991. Vol. 14. P. 201-206.
39. Bulgakov R. G., Eliseeva S. M., Galimov D. I. The first observation of emission of electronically-excited states of divalent Eu^{2+} ion in the new chemiluminescent system of $EuCl_3 \cdot 6H_2O$ - Bu'_2AlH - O_2 and the energy transfer from Eu^{2+} ion to the trivalent ion, Tb^{3+} // *Journal of Luminescence*. 2013. Vol. 136. P. 95-99.
40. Bulgakov R. G., Eliseeva S. M., Galimov D. I. Peculiarities of bright blue liquid-phase chemiluminescence of the Eu^{2+} ion generated at interactions in the systems of $EuX_3 \cdot 6H_2O$ - THF - R_3-nAlH_n - O_2 ($X = Cl, NO_3$; $R = Bu^i, Et$ and Me ; $n = 0, 1$) // *Journal of Luminescence*. 2016. Vol. 172. P. 71-82.

41. Bulgakov R. G., Eliseeva S. M., Galimov D. I. The first registration of a green liquid-phase chemiluminescence of the divalent Eu^{2+} ion in interaction of β -diketonate complexes $\text{Eu}(\text{acac})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Eu}(\text{dpm})_3$, $\text{Eu}(\text{fod})_3$ and $\text{Eu}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ with Bu^i_2AlH in THF with the participation of oxygen // *RSC Advances*. 2015. Vol. 5. P. 52132-52140.
42. Bulgakov R. G., Eliseeva S. M., Galimov D. I. The first example of generation and emission of divalent Sm^{2+} ion in a liquid-phase chemiluminescence in the system $\text{SmCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - \text{THF} - \text{Bu}^i_2\text{AlH} - \text{O}_2$ // *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2015. Vol. 300. P. 1-5.
43. Galimov D. I., Yakupova S. M., Bulgakov R. G. Acceleration of $\text{Sm}(\text{III}) \rightarrow \text{Sm}(\text{II})$ reduction under the combined action of the chemical reductant diisobutylaluminum hydride and UV irradiation // *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2022. Vol. 425. P. 113711.
44. Kulmala S., Hakanen A., Laine E., Haapakka K. X-ray irradiation-induced optical luminescence of terbium(III) chelates in aqueous solutions // *Journal of Alloys and Compounds*. 1995. Vol. 225. P. 279-283.
45. Kulmala S., Ala-Kleme T., Latva M., Haapakka K., Hakanen A. Sonoluminescence of chelated terbium(III) in aqueous solution // *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 1996. Vol. 92. P. 2529-2533.
46. Sharipov G. L., Gareev B. M., Vasilyuk K. S., Galimov D. I., Abdrakhmanov A. M. New sonochemiluminescence involving solvated electron in $\text{Ce}(\text{III})/\text{Ce}(\text{IV})$ solutions // *Ultrasonics Sonochemistry*. 2021. Vol. 70. P. 105313.
47. Gareev B. M., Vasilyuk K. S., Galimov D. I., Sharipov G. L., Dzhemilev U. M. Chemiluminescence of lanthanide ions $\text{Ln}^{(n-1)+}$ during reduction of Ln^{n+} with a solvated electron // *Dokl. Phys. Chem.* 2020. Vol. 494. P. 147-150.
48. Sharipov G. L., Gareev B. M., Vasilyuk K. S., Galimov D. I., Abdrakhmanov A. M. Generation of excited Sm^{2+} ion and luminescence during sonochemical reduction of Sm^{3+} by solvated electron // *Journal of Luminescence*. 2022. Vol. 246. P. 118859.
49. Mamykin A. V., Masyagutova G. A., Ostakhov S. S., Khursan S. L. Generation of $\text{Eu}(\text{II})$ excited state during thermolysis of $\text{Eu}(\text{III})$ dihydroxyazide // *Journal of Luminescence*. 2022. Vol. 244. P. 118743.

Chemical generation of electronically excited states of lanthanide ions and other variable valence metals during their reduction

K. S. Vasilyuk*, D. I. Galimov

Institute of Petrochemistry and Catalysis, Russian Academy of Sciences
141 Prospekt Oktyabrya, 450075 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia

*Email: kristina.vasiluk@inbox.ru

This review systematizes and briefly describes the known cases of generation of electronically excited states of transition metals Me^{n+} ($Me = Ru, Mn, Cu$ и др.; $n = 2-4$), including lanthanide ions ($Me = Ce, Tb, Eu, Sm$; $n = 3-4$), in the reduction reactions $Me^{n+} + e^- \rightarrow {}^*Me^{(n-1)+}$. These chemiluminescence reactions have formed the basis of many chromatographic and chemical methods of analysis, in particular for the determination of drugs, a large number of bioactive compounds in various matrices, phenolic compounds in water, etc. Despite their wide demand, the mechanisms of many chemiluminescent reactions, as it turns out, have not yet been identified, and the nature of the emitting centers has not been fully established.

Keywords: chemiluminescence, electronically excited states, reduction reactions, transition metals, lanthanides

DOI: 10.15643/swipc-2024-7

Изучение влияния природы растворителя на Ti-Mg-катализируемую гетероциклизацию *N*-бензил-*N*-(бут-3-ен-1-ил)гепт-2-ин-1-амина с помощью Et₂Zn

А. М. Габдуллин*, Р. Н. Кадикова, И. Р. Рамазанов

Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН

Россия, Республика Башкортостан, 450075 г. Уфа, проспект Октября, 141

*Email: saogabdullinsao@gmail.com

Обнаружено, что гетероциклизация *N*-бензил-*N*-(бут-3-ен-1-ил)гепт-2-ин-1-амина в условиях Ti-Mg-катализируемого цинкорганического синтеза полностью ингибируется в таких растворителях как тетрагидрофуран, 1,4-диоксан, 1,2-диметоксиэтан, триэтиламин, 1,2-дихлорэтан и хлороформ. Предложен вероятный механизм реакции карбоцинкарования *N*-гомоаллилзамещенного пропаргиламина.

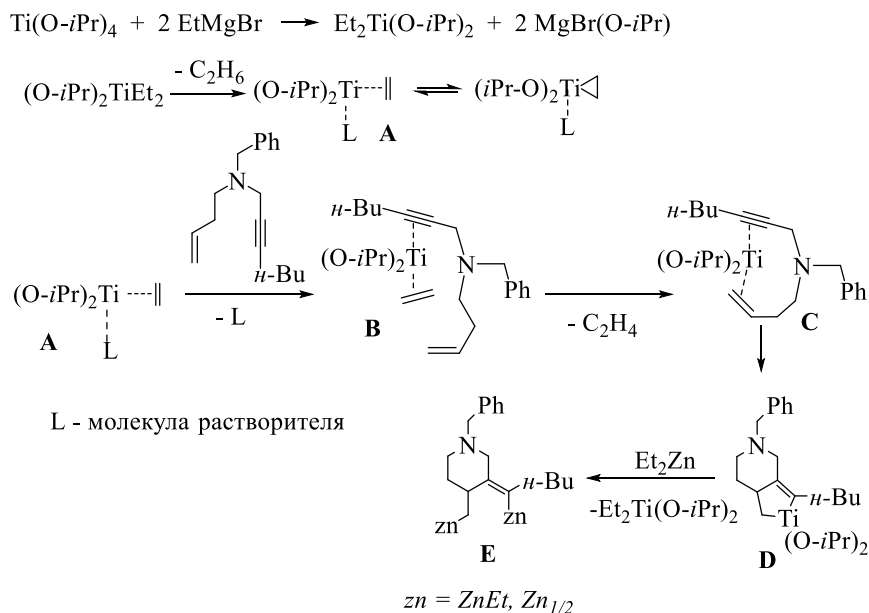
Ключевые слова: *N*-гомоаллилзамещенные 2-алкиниламины, карбоцинкарование, диэтилцинк, гетероциклизация, этилмагнийбромид, тетраизопропокситан

Карбоцинкарование ацетиленовых соединений является эффективным инструментом конструирования функционально замещенных алкенов различного строения [1–15]. Ранее нами было показано, что Ti-Mg- и Ti-Zr-катализируемые реакции карбоцинкарования ацетиленов позволяют осуществить высокоселективное одnoreакторное получение замещенных (1 \bar{Z})-алкенилфосфороксидов [16], (1 \bar{Z})-алкенилфосфорсульфидов [17] и (2 \bar{Z})-алкениламинов [18]. Реакция 2-цинкоэтилцинкования ацетиленов с помощью Et₂Zn в отличие от других видов карбоцинкарования является источником построения дицинкорганических интермедиатов с двумя - C(sp³)-Zn- и C(sp²)-Zn-связями [16–18]. Получение подобного рода промежуточных металлоорганических соединений с двумя высокоактивными цинк-углеродными связями представляет большой интерес для разработки одnoreакторных методов получения широкого спектра различных классов органических соединений, на основе реакций образующихся *in situ* цинкорганических интермедиатов с электрофильными реагентами [14,15]. Особое внимание заслуживает реакция карбоцинкарования ениновых субстратов, так как позволяет осуществить селективное получение гетероциклов. В настоящей работе нами изучено влияние природы растворителя

на Ti-Mg-катализируемую гетероциклизацию *N*-бензил-*N*-(бут-3-ен-1-ил)гепт-2-ин-1-амина с помощью Et₂Zn.

Изучение влияния природы растворителя на карбоцинирование *N*-бензил-*N*-(бут-3-ен-1-ил)гепт-2-ин-1-амина показало, что регио- и стереоселективное образование продукта гетероциклизации наблюдается и в случае использования бензола, толуола или анизола. Использование в качестве растворителей тетрагидрофурана, 1,4-диоксана, 1,2-диметоксиэтана, триэтиламина, 1,2-дихлорэтана и хлороформа полностью ингибировало превращение исходного ацетиленового субстрата. Мы предположили, что в случае тетрагидрофурана, 1,4-диоксана, 1,2-диметоксиэтана и триэтиламина молекула ацетиленового субстрата не может вытеснить молекулу растворителя из координационной сферы низковалентного атома титана в интермедиате **A** (схема 1), вследствие чего образование интермедиата **B** не происходит и каталитический цикл прерывается. В случае использования в качестве растворителя анизола на атоме кислорода молекулы ароматического эфирного растворителя сконцентрирована меньшая электронная плотность по сравнению с атомом кислорода диэтилового эфира, тетрагидрофурана, 1,4-диоксана и 1,2-диметоксиэтана. По-видимому, наличие менее электронно-насыщенного нуклеофильного центра в молекуле анизола приводит к снижению степени координационного взаимодействия молекулы анизола с атомом титана в комплексе **A**, что, в свою очередь, благоприятствует координации диизопропоксититан-этиленового интермедиата с кратными связями енинового субстрата.

Схема 1

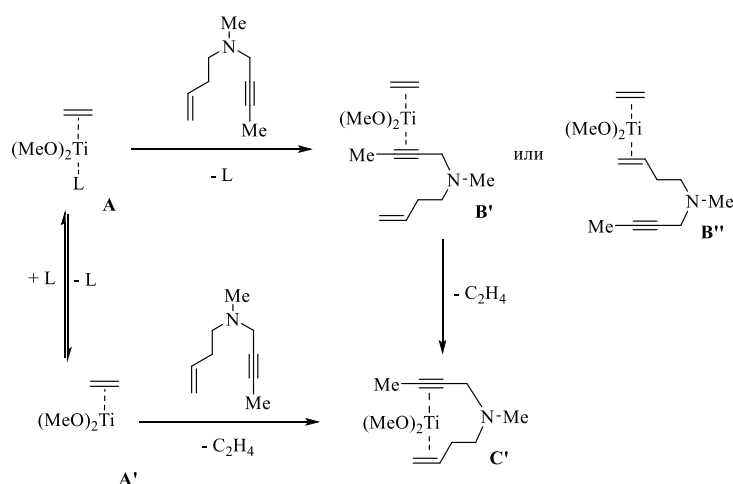


Таким образом, Ti-Mg-катализируемая реакция *N*-гомоаллилзамещенного пропаргиламина проходит одинаково эффективно как в хлорсодержащем растворителе, так

и неполярном, эфирном и ароматических растворителях. При использовании данных растворителей образуются идентичные по строению дидейтерированные производные метилениперида. Из проведенного исследования следует, что Ti-Mg-катализируемая реакция *N*-гомоаллилзамещенного пропаргиламина с Et₂Zn проходит по единому маршруту в различных по природе растворителях. Таким образом, реакция карбоцинка азотсодержащих ениновых субстратов обладает не только толерантностью к присутствию дополнительных хлор-, серо-, кислород-, азот- и кремнийсодержащих заместителей в структуре *N*-аллилзамещенных пропаргиламинов [18], но и позволяет осуществить карбоцинкацию *N*-гомоаллилзамещенного пропаргиламина в различных растворителях. Данный универсальный характер изучаемой реакции позволит разработать одnoreакторные методы синтеза полифункционально замещенных гетероциклов на основе комбинации реакции карбоцинка гетероатомзамещенных *N*-аллил- и *N*-гомоаллилзамещенных 2-алкиниламинов в среде различных растворителей и реакции полученных *in situ* промежуточных дицинкорганических соединений с различными по природе электрофильными реагентами.

Квантово-химическое моделирование методом B3LYP/6-31G(d,p) стадии вытеснения молекулы растворителя из комплекса **A** с помощью *N*-(бут-2-ин-1-ил)-*N*-метилбут-3-ен-1-амина с образованием комплекса **B'** показывает, что легкость вытеснения растворителя возрастает в ряду: Et₃N (-3.1 ккал/моль) < ТГФ (-5.2 ккал/моль) < Me₂O (-6.4 ккал/моль) < анизол (-8.5 ккал/моль) < CH₂Cl₂ (-18.0 ккал/моль) (схема 2). При этом в координации с атомом титана участвует ацетиленовый фрагмент енина. Образование комплекса **B''** с участием этиленового фрагмента енина менее выгодно на 11,0 ккал/моль. Согласно квантово-химическим вычислениям, при использовании в качестве растворителя дихлорметана, гексана или ароматических углеводородов (бензол, толуол), равновесие между интермедиатами **A** и **A'** смещено в сторону образования несольватированного титанацклопропана **A'**, что обуславливает легкость образования интермедиата **C'**.

Схема 2



Несмотря на близкую природу дихлорметана, 1,2-дихлорэтана и хлороформа, изучаемое превращение хорошо проходит в дихлорметане и совсем не проходит в 1,2-дихлорэтана и хлороформе. Возможно, это различие может быть связано с неустойчивостью хлороформа и 1,2-дихлорэтана в условиях реакции с EtMgBr и Ti(O-*i*Pr)₄. Использование этих растворителей весьма ограничено в магнийорганической химии. К примеру, известно, что фенилмагнибромид и этилмагниийодид легко взаимодействуют с хлороформом и тетрахлорметаном с образованием дигалокарбенов [19]. С другой стороны, известно множество примеров реакций кросс-сочетания реактивов Гриньяра с полихлорированными растворителями, активированными под действием катализаторов переходных металлов [20,21].

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования (FMRS-2022-0076).

Структурные исследования проведены в Региональном Центре коллективного пользования «Агидель» УФИЦ РАН.

Литература

1. Fallis A. G., Forgione, P. Metal mediated carbometallation of alkynes and alkenes containing adjacent heteroatoms // *Tetrahedron*. 2001. V. 28. P. 5899–5913.
2. Negishi E., Okukado N., King A. O., Van Horn D. E., Spiegel B. I. Double Metal Catalysis in the Cross-Coupling Reaction and Its Application to the Stereo- and Regioselective Synthesis of Trisubstituted Olefins // *J. Am. Chem. Soc.* 1978. V. 100. P. 2254–2256.
3. Stüdemann T., Knochel P. New Nickel-Catalyzed Carbozincation of Alkynes: A Short Synthesis of (Z)-Tamoxifen // *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 1997. V. 36. P. 93-95.
4. Xie M., Wang J., Zhang W., Wang S. Regio- and stereospecific synthesis of vinyl halides via carbozincation of acetylenic sulfones followed by halogenation // *Journal of Organometallic Chemistry*. 2009. V. 694. P. 258–2262.
5. Stüdemann T., Ibrahim-Ouali M., Knochel P. A nickel-catalyzed carbozincation of aryl-substituted alkynes // *Tetrahedron*. 1998. V. 54. P. 1299–1316.
6. Nishikawa T., Yorimitsu H., Oshima K. Cobalt-catalyzed regio- and stereoselective allylzincation of 1-phenyl-1-alkynes // *Synlett*. 2004 (9). P. 1573–1574.
7. Dilman A. D., Levin V. V. Advances in the chemistry of organozinc reagents // *Tetrahedron Letters*. 2016. V. 57. P. 3986–3992.
8. Rezaei H., Marek I., Normant J. F. Diastereoselective carbozincation of propargylic amines // *Tetrahedron*. 2001. V. 57. P. 2477–2483.
9. Montchamp J.-L., Negishi E. Carbozincation of enynes catalyzed by titanium (IV) alkoxides and alkylmagnesium derivatives // *J. Am. Chem. Soc.* 1998. V. 120. P. 5345–5346.
10. Sklute G., Bolm G., Marek I. Regio- and stereoselective copper-catalyzed carbozincation reactions of alkynyl sulfoximines and sulfones // *Organic Letters*. 2007. V. 9. P. 1259–1261.

11. Xie M., Huang, X. Carbomagnesiation of acetylenic sulfones catalyzed by CuCN and its application in the stereoselective synthesis of polysubstituted vinyl sulfones // *Synlett*. 2003. V. 4. P. 477–480.
12. Xie M., Wang J., Gu X., Sun Y., Wang S. Highly regio- and stereoselective synthesis of tetrasubstituted olefins by the three-component tandem reaction of allylzinc bromide, acetylenic sulfone, and halohydrocarbon // *Organic Letters*. 2006. V. 8. P. 431–434.
13. Xie M., Lin G., Zhang J., Li M., Feng C. Regio- and stereoselective synthesis of tetrasubstituted allylic alcohols by three-component reaction of acetylenic sulfone, dialkylzinc, and aldehyde // *Journal of Organometallic Chemistry*. 2010. V. 695. P. 882–886.
14. Kinoshita S. Kinoshita H., Iwamura T., Watanabe S., Kataoka T. Chalcogenide-Lewis Acid Mediated Reactions of Electron-Deficient Alkynes with Aldehydes // *Chemistry – A European Journal*. 2003. V. 9. P. 1496–1502.
15. Gourdet B., Lam H. W. Stereoselective synthesis of multisubstituted enamides via rhodium-catalyzed carbozincation of ynamides // *J. Am. Chem. Soc.* 2009. V. 131. P. 3802–3803.
16. Kadikova R. N., Ramazanov I. R., Mozgovoï O. S., Gabdullin A. M., Dzhemilev U. M. 2-Zincoethylzincation of 2-alkynylamines and 1-alkynylphosphines catalyzed by titanium (IV) isopropoxide and ethylmagnesium bromide // *Synlett*. 2019. V. 30. P. 311–314.
17. Kadikova R. N., Ramazanov I. R., Gabdullin A. M., Mozgovoï O. S., Dzhemilev U. M. Carbozincation of Substituted 2-Alkynylamines, 1-Alkynylphosphines, 1-Alkynylphosphine Sulfides with Et₂Zn in the Presence of Catalytic System of Ti (O-*i* Pr)₄ and EtMgBr // *Catalysts*. 2019. V. 9. P. 1022-1033.
18. Kadikova R. N., Ramazanov I. R., Gabdullin A. M., Mozgovoï O. S., Dzhemilev U. M. Synthesis of heteroatom-containing pyrrolidine derivatives based on Ti (O-*i* Pr)₄ and EtMgBr-catalyzed carbocyclization of allylpropargyl amines with Et₂Zn // *RSC advances*. 2020. V. 10. P. 17881–17891.
19. Davis M., Deady L. W., Finch A. J., Smith J. F. Some reaction of Grignard reagents with chloroform and carbon tetrachloride in the presence of cyclohexene // *Tetrahedron*. 1973. V. 29. P. 349–352. DOI: 10.1016/S0040-4020(01)93300-9.
20. Gartia Y., Biswas A., Stadler M., Nasini U. B., Ghosh A. Cross coupling reactions of multiple CCl bonds of polychlorinated solvents with Grignard reagent using a pincer nickel complex // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2012, 363–364, 322–327. DOI: 10.1016/j.molcata.2012.07.007.
21. Berding J., Lutz M., Anthony L. S., Bouwman E. Synthesis of Novel Chelating Benzimidazole-Based Carbenes and Their Nickel(II) Complexes: Activity in the Kumada Coupling Reaction // *Organometallics*. 2009. V.28, Is. 6. P. 1845–1854.

Study of the Effect of Solvent Nature on Ti-Mg-Catalyzed Heterocyclization of *N*-Benzyl-*N*-(but-3-en-1-yl)hept-2-yn-1-amine with Et₂Zn

A. M. Gabdullin*, R. N. Kadikova, I. R. Ramazanov

Institute of Petrochemistry and Catalysis, Russian Academy of Sciences
141 Prospekt Oktyabrya, 450075 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia

*Email: saogabdullinsao@gmail.com

It was found that heterocyclization of *N*-benzyl-*N*-(but-3-en-1-yl)hept-2-yn-1-amine under conditions of Ti-Mg-catalyzed organozinc synthesis is completely inhibited in solvents such as tetrahydrofuran, 1,4-dioxane, 1,2-dimethoxyethane, triethylamine, 1,2-dichloroethane and chloroform. A probable mechanism of the carbozincation reaction of *N*-homoallyl-substituted propargylamine is proposed.

Keywords: *N*-homoallyl-substituted 2-alkynylamines, carbozincation, diethylzinc, heterocyclization, ethylmagnesium bromide, tetraisopropoxytitanium

DOI: 10.15643/swipc-2024-8

Ti-Mg-Катализируемая гетероциклизация *N*-бензил-*N*-(бут-3-ен-1-ил)гепт-2-ин-1-амина под действием Et₂Zn

А. М. Габдуллин*, Р. Н. Кадикова, И. Р. Рамазанов

Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН

Россия, Республика Башкортостан, 450075 г. Уфа, проспект Октября, 141

*Email: saogabdullinsao@gmail.com

Обнаружено, что Ti-Mg-катализируемая реакция *N*-бензил-*N*-(бут-3-ен-1-ил)гепт-2-ин-1-амина с Et₂Zn сопровождается регио- и стереоселективным образованием (2*Z*)-1-бензил-4-метил-3-пентилиденпиперидина.

Ключевые слова: *N*-гомоаллилзамещенные 2-алкиниламины, карбоцинкарование, диэтилцинк, гетероциклизация, метиленипиперидин, этилмагнийбромид, тетраизопропокситан

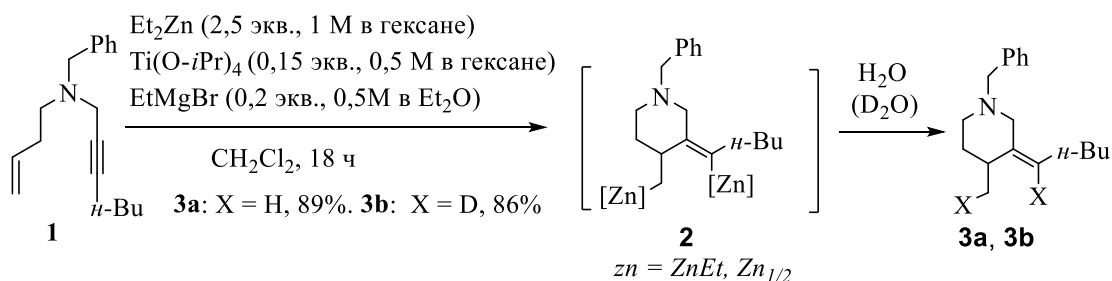
Реакция карбоцинкарования алкинов является эффективным инструментом создания углерод-углеродной связи, позволяющим осуществлять высокоселективное получение ди-, три- и тетразамещенных олефинов [1–9]. Возможность карбометаллирования широкого спектра функционально замещенных ацетиленов является одной из отличительных характеристик реакции карбоцинкарования ацетиленов [10–14]. Толерантность цинкорганических реагентов к присутствию различных по природе гетерофункциональных заместителей в структуре ацетиленовых молекул демонстрируется множеством примеров получения функционализированных олефинов на основе реакций карбоцинкарования ацетиленов в присутствии соединений переходных металлов [7,15]. На сегодняшний день нами также продемонстрирована высокая эффективность Ti-Mg- и Ti-Zr-катализируемых реакций карбоцинкарования алкинов для получения замещенных (1*Z*)-алкенилфосфороксидов [16], (1*Z*)-алкенилфосфорсульфидов [17], и (2*Z*)-алкениламинов [18,19] линейного и циклического строения. Таким образом, реакция карбоцинкарования ацетиленов является привлекательным инструментом для конструирования различных по природе олефиновых соединений. Особое внимание заслуживает реакция карбоцинкарования ениновых молекул, так как позволяет осуществить селективное

получение гетероциклических соединений. Ранее нами было показано, что Ti-Mg-катализируемая реакция *N*-аллилзамещенных 2-алкиниламинов с Et₂Zn приводит к регио- и стереоселективному образованию *Z*-метиленипирролидинов [18].

В настоящей работе представлены первые результаты изучения гетероциклизации *N*-гомоаллилзамещенных 2-алкиниламинов с образованием (*Z*)-метиленипиперидинов на примере модельной Ti-Mg-катализируемой реакции карбоцинкарирования *N*-бензил-*N*-(бут-3-ен-1-ил)гепт-2-ин-1-амина с Et₂Zn. Пяти- и шестичленные азотсодержащие гетероциклы являются широко распространенными структурными элементами множества природных и биологически активных соединений, таких как пирролизидиновые алкалоиды [20], карбапенемы [21]. В связи с этим, разработка новых эффективных методов получения азотсодержащих гетероциклов является важной задачей.

Установлено, что реакция *N*-бензил-*N*-(бут-3-ен-1-ил)гепт-2-ин-1-амина **1** с 2,5 экв. Et₂Zn (1 М раствор в гексане) в присутствии 15 мол. % Ti(O-*i*Pr)₄ (0,5 М в гексане) и 20 мол. % EtMgBr (0,5 М в Et₂O) в растворе хлористого метилена приводит к регио- и стереоселективному образованию (*Z*)-1-бензил-4-метил-3-пентилиденпиперидина **3a** с выходом 89% (схема 1). Структура образующегося замещенного пиперидина также установлена с помощью 1D- и 2D-ЯМР спектроскопии продукта дейтеролиза **3b**.

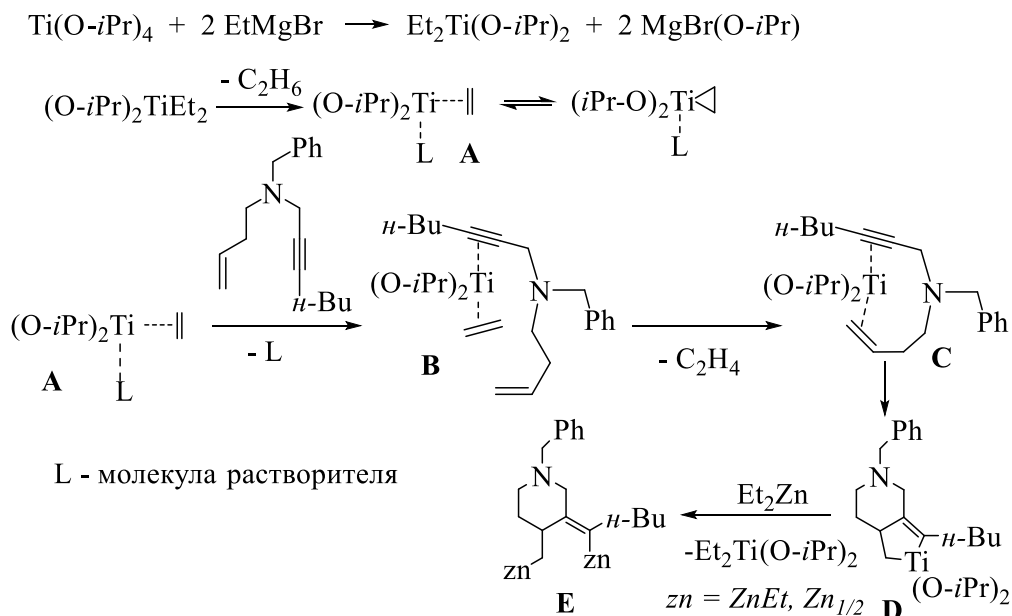
Схема 1



Из полученных данных дейтеролиза следует, что образующееся в ходе реакции промежуточное металлоорганическое соединение **2** содержит дицинкорганический структурный фрагмент с двумя высокоактивными металл-углеродными связями. Согласно предложенной нами схеме реакции (схема 2), реакция лигандного обмена между Ti(O-*i*Pr)₄ и EtMgBr дает (O-*i*Pr)₂TiEt₂, который превращается в титан(II)-этиленовый комплекс **A** (или титанацетилпропановый интермедиат). Последовательное вытеснение енином **1** молекул растворителя и этилена из координационной сферы атома титана приводит к образованию интермедиатных комплексов **B** и **C**. Последующее сочетание ацетиленового и этиленового фрагментов молекулы енина **1** дает титанациклопентеновый комплекс **D**, который после переметаллирования с помощью Et₂Zn превращается в цинкорганический комплекс **E**. Дейтеролиз (или гидролиз) последнего приводит к образованию пиперидинового производного **3**. Таким образом, нами впервые осуществлена Ti-Mg-катализируемая

гетероциклизация *N*-бензил-*N*-(бут-3-ен-1-ил)гепт-2-ин-1-амина с помощью Et₂Zn с регио- и стереоселективным образованием (*Z*)-1-бензил-4-метил-3-пентилиденпиперидина.

Схема 2



Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ (FMRS-2022-0076).

Структурные исследования проведены в Региональном Центре коллективного пользования «Агидель» УФИЦ РАН.

Литература

1. Fallis A. G., Forgione, P. Metal mediated carbometallation of alkynes and alkenes containing adjacent heteroatoms // *Tetrahedron*. 2001. V. 28. P. 5899–5913.
2. Negishi E., Okukado N., King A. O., Van Horn D. E., Spiegel B. I. Double Metal Catalysis in the Cross-Coupling Reaction and Its Application to the Stereo- and Regioselective Synthesis of Trisubstituted Olefins // *J. Am. Chem. Soc.* 1978. V. 100. P. 2254–2256.
3. Stüdemann T., Knochel P. New Nickel-Catalyzed Carbozincation of Alkynes: A Short Synthesis of (*Z*)-Tamoxifen // *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 1997. V. 36. P. 93-95.
4. Xie M., Wang J., Zhang W., Wang S. Regio- and stereospecific synthesis of vinyl halides via carbozincation of acetylenic sulfones followed by halogenation // *Journal of Organometallic Chemistry*. 2009. V. 694. P. 258–2262.
5. Stüdemann T., Ibrahim-Ouali M., Knochel P. A nickel-catalyzed carbozincation of aryl-substituted alkynes // *Tetrahedron*. 1998. V. 54. P. 1299–1316.
6. Nishikawa T., Yorimitsu H., Oshima K. Cobalt-catalyzed regio- and stereoselective allylzincation of 1-phenyl-1-alkynes // *Synlett*. 2004 (9). P. 1573–1574.

7. Dilman A. D., Levin V. V. Advances in the chemistry of organozinc reagents // *Tetrahedron Letters*. 2016. V. 57. P. 3986–3992.
8. Rezaei H., Marek I., Normant J. F. Diastereoselective carbozincation of propargylic amines // *Tetrahedron*. 2001. V. 57. P. 2477–2483.
9. Montchamp J.-L., Negishi E. Carbozincation of enynes catalyzed by titanium (IV) alkoxides and alkylmagnesium derivatives // *J. Am. Chem. Soc.* 1998. V. 120. P. 5345–5346.
10. Sklute G., Bolm G., Marek I. Regio- and stereoselective copper-catalyzed carbozincation reactions of alkynyl sulfoximines and sulfones // *Organic Letters*. 2007. V. 9. P. 1259–1261.
11. Xie M., Huang, X. Carbomagnesiation of acetylenic sulfones catalyzed by CuCN and its application in the stereoselective synthesis of polysubstituted vinyl sulfones // *Synlett*. 2003. V. 4. P. 477–480.
12. Xie M., Wang J., Gu X., Sun Y., Wang S. Highly regio- and stereoselective synthesis of tetrasubstituted olefins by the three-component tandem reaction of allylzinc bromide, acetylenic sulfone, and halohydrocarbon // *Organic Letters*. 2006. V. 8. P. 431–434.
13. Xie M., Lin G., Zhang J., Li M., Feng C. Regio- and stereoselective synthesis of tetrasubstituted allylic alcohols by three-component reaction of acetylenic sulfone, dialkylzinc, and aldehyde // *Journal of Organometallic Chemistry*. 2010. V. 695. P. 882–886.
14. Kinoshita S. Kinoshita H., Iwamura T., Watanabe S., Kataoka T. Chalcogenide-Lewis Acid Mediated Reactions of Electron-Deficient Alkynes with Aldehydes // *Chemistry – A European Journal*. 2003. V. 9. P. 1496–1502.
15. Gourdet B., Lam H. W. Stereoselective synthesis of multisubstituted enamides via rhodium-catalyzed carbozincation of ynamides // *J. Am. Chem. Soc.* 2009. V. 131. P. 3802–3803.
16. Kadikova R. N., Ramazanov I. R., Mozgovoï O. S., Gabdullin A. M., Dzhemilev U. M. 2-Zincoethylzincation of 2-alkynylamines and 1-alkynylphosphines catalyzed by titanium (IV) isopropoxide and ethylmagnesium bromide // *Synlett*. 2019. V. 30. P. 311–314.
17. Kadikova R. N., Ramazanov I. R., Gabdullin A. M., Mozgovoï O. S., Dzhemilev U. M. Carbozincation of Substituted 2-Alkynylamines, 1-Alkynylphosphines, 1-Alkynylphosphine Sulfides with Et₂Zn in the Presence of Catalytic System of Ti (O-*i* Pr)₄ and EtMgBr // *Catalysts*. 2019. V. 9. P. 1022–1033.
18. Kadikova R. N., Ramazanov I. R., Gabdullin A. M., Mozgovoï O. S., Dzhemilev U. M. Synthesis of heteroatom-containing pyrrolidine derivatives based on Ti (O-*i* Pr)₄ and EtMgBr-catalyzed carbocyclization of allylpropargyl amines with Et₂Zn // *RSC advances* // 2020. V. 10. P. 17881–17891.
19. Kadikova R. N., Ramazanov I. R., Gabdullin A. M., Mozgovoï O. S., Dzhemilev U. M. Niobium- and zirconium-catalyzed reactions of substituted 2 alkynylamines with Et₂Zn // *RSC advances*. 2021. V. 11. P. 4631–4638.
20. Warren F. L. Fortschritte der Chemie Organischer Naturstoffe/Progress in the Chemistry of Organic Natural Products/Progres dans la Chimie des Substances Organiques Naturell• es 2012. V. 12. P. 198.
21. Albers-Schoenberg G., Arison B. H., Hensens O. D., Hirshfield J., Hoogsteen K., Kaczka E. A., Rhodes R. E., Kahan J. S., Kahan F. M. Structure and absolute configuration of thienamycin // *Journal of the American Chemical Society*. 1978. V. 100. P. 6491–6499.

Ti-Mg-Catalyzed Heterocyclization of *N*-Benzyl-*N*-(but-3-en-1-yl)hept-2-yn-1-amine by Et₂Zn

A. M. Gabdullin*, R. N. Kadikova, I. R. Ramazanov

Institute of Petrochemistry and Catalysis, Russian Academy of Sciences
141 Prospekt Oktyabrya, 450075 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia

*Email: saogabdullinsao@gmail.com

It was found that Ti-Mg-catalyzed reaction of *N*-benzyl-*N*-(but-3-en-1-yl)hept-2-yn-1-amine with Et₂Zn is accompanied by regio- and stereoselective formation of (*Z*)-1-benzyl-4-methyl-3-pentylidenepiperidine.

Keywords: *N*-homoallyl-substituted 2-alkynylamines, carbozincation, diethylzinc, heterocyclization, methylene piperidine, ethylmagnesium bromide, tetraisopropoxytitanium

DOI: 10.15643/swipc-2024-9

Фотолюминесценция 1-диметиламинометил-2-нафтола и его комплекса с ацетатом меди(II)

Д. И. Галимов*, Э. М. Галимова, Д. Р. Газеева,
В. Р. Ахметова, Г. Л. Шарипов

Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН
Россия, Республика Башкортостан, 450075 г. Уфа, проспект Октября, 141

*Email: galimovdi@mail.ru

Впервые изучены фотофизические свойства растворов 1-[(диметиламино)метил]-2-нафтола и биядерного комплекса меди(II) – ди{1-[(диметиламино)метил]-2-нафтол}диацетата меди(II) в бензоле. Измерены спектры поглощения, фотолюминесценции, возбуждения фотолюминесценции, времена жизни возбужденных состояний, а также квантовые выходы фотолюминесценции исследуемых соединений. На основании полученных данных установлено, что фотолюминесценция 2-нафтола и комплекса меди(II) обусловлена электронным переходом $S_1 \rightarrow S_0$ внутри молекулы органического лиганда, а образование комплекса меди(II) приводит к росту вероятности безызлучательной релаксации этого перехода.

Ключевые слова: 2-нафтол, комплекс меди(II), фотолюминесценция, тушение люминесценции

Комплексные соединения меди с азотсодержащими лигандами привлекают большое внимание в связи с потенциальной возможностью применения в медицине в качестве антимикробных и противоопухолевых препаратов [1-3], для изготовления сенсорных и электролюминесцентных устройств [4-6]. Одним из представителей таких органических лигандов, обладающих превосходными хелатообразующими свойствами, являются аминокислоты производные 2-нафтола. Ранее результаты исследований по синтезу комплексов меди с аминонафтолами и их цитотоксической активности были представлены в работах [7,8]. Люминесцентные свойства данных соединений прежде не исследовались. В настоящей работе с целью выявления закономерностей влияния структуры на формирование эмиттеров излучения изучены спектрофотометрические и люминесцентные свойства 1-[(диметиламино)метил]-2-нафтола (1) и {1-[(диметиламино)метил]-2-нафтол}диацетата меди(II) (2) в бензоле.

Синтез аминафтаола **1** осуществлён с применением описанного в литературе метода [7]. Комплекс **2** получен в реакции ацетата меди(II) с **1** в этаноле (рис. 1). Соединения **1** и **2** охарактеризованы с применением ЯМР (^1H и ^{13}C) спектроскопии, масс-спектрометрии высокого разрешения. Структура комплекса **2** также установлена с помощью рентгеноструктурного анализа. Следует отметить, что молекулы **2** объединяются в сложные макромолекулы через водородные связи $\text{C-H}\cdots\text{O}$ (рис. 1), а также опосредованно через молекулы воды со связями $\text{O-H}\cdots\text{O}$, образуя одномерные цепочки.

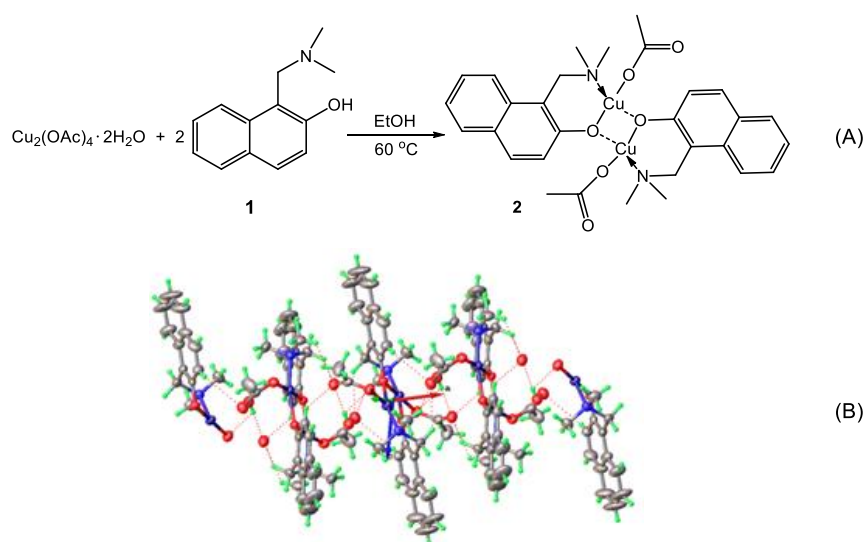


Рис. 1. Схема синтеза и молекулярная структура макромолекулярной цепи комплекса **2**

Спектр поглощения **1** в бензоле (рис. 2) представляет собой типичный спектр ароматического соединения семейства нафталинов и содержит характерные полосы $\pi\rightarrow\pi^*$ переходов при 280, 292 нм (α -полосы), 326-338 нм (ρ -полосы).

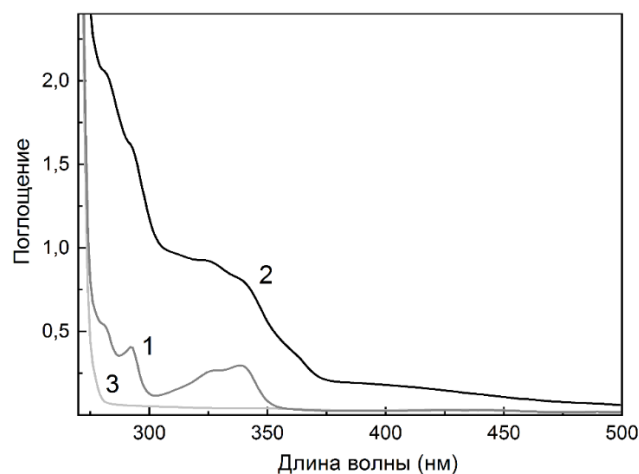


Рис. 2. Спектры поглощения аминафтаола **1** (1) и комплекса **2** (2) в бензоле. Раствор сравнения – бензол (3). $[\mathbf{1}] = [\mathbf{2}] = 1 \text{ ммоль}\cdot\text{л}^{-1}$, $l = 0.1 \text{ см}$, $T = 293\text{K}$. Спектрофотометр Agilent Cary-60

Указанные полосы смещены относительно спектра поглощения нафталина в длинноволновую область, что обусловлено введением в ароматическую структуру двух полярных групп с неподелённой парой электронов ($-\text{OH}$ и $-\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$). Коротковолновые β -полосы сопряженной нафталиновой системы экранированы поглощением бензола. Положение полос в спектре поглощения медного комплекса **2** в бензоле при 280, 291, 324, 338 нм (рис. 2), расположенных на континууме, практически совпадает с положением полос в спектре поглощения аминафтаола. На континууме спектра поглощения **2** также наблюдается малоинтенсивная полоса при 362 нм, которая отсутствует в спектре поглощения **1**, поэтому эта полоса, по-видимому, обусловлена переходом с переносом заряда с иона металла на лиганд (MLCT).

Хорошо известно, что одной из характерных особенностей сопряжённых систем, имеющих в своей структуре делокализованные электроны, является способность к интенсивной люминесценции. Поэтому неудивительно, что аминафтаол **1** продемонстрировал яркую фотолюминесценцию (ФЛ) с одним диффузным максимумом в синей области видимого спектра при 410 нм (рис. 3). Положение максимума в спектре ФЛ при возбуждении светом разной длины волны (от 280 до 380 нм) не меняется. Спектры возбуждения ФЛ (287, 294, 326, 341 нм) и поглощения **1** также идентичны (рис. 3). Кинетика затухания ФЛ, измеренная в максимуме ФЛ, носит моноэкспоненциальный характер с $\tau = 2.8$ нс (100 %). Эти экспериментальные факты указывают на то, что наблюдаемая люминесценция аминафтаола **1** обусловлена излучательным переходом из синглетного возбужденного состояния S_1 в основное состояние S_0 . Квантовый выход ФЛ ($\phi_{\text{ФЛ}}$) **1**, измеренный относительно раствора антрацена сцинтилляционной чистоты в этаноле с известным квантовым выходом $\phi_{\text{ФЛ}} = 28\%$ [9] по методике, подробно описанной в работах [10,11], составил 49 %. Столь высокий квантовый выход можно объяснить фотоиндуцированным переносом протона и образованием кето-формы **1**, что нивелирует эффект тушения, обусловленный высокочастотными валентными колебаниями гидроксильной группы нафтаола, приводящих, как правило, к увеличению вероятности безызлучательной дезактивации возбужденных состояний.

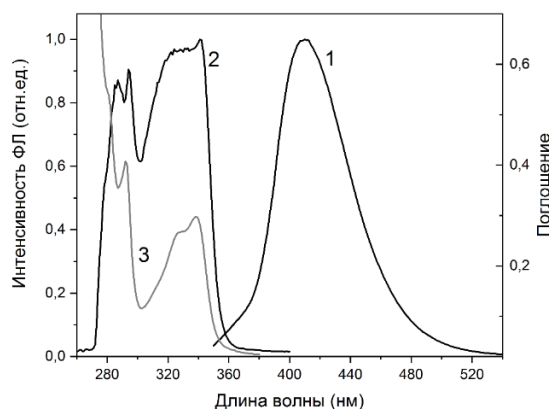


Рис. 3. Спектры ФЛ (1), возбуждения ФЛ (2) и поглощения (3) аминафтаола **1** в бензоле, измеренные на спектрофлуориметре Horiba Fluorolog-3 (1, 2) и спектрофотометре Agilent Cary-60 (3). $[\mathbf{1}] = 1$ ммоль·л⁻¹, $l = 1.0$ (1, 2) и 0.1 (3) см, $T = 293\text{K}$, $\lambda_{\text{возб}} = 294$ нм (1)

Спектр ФЛ органического комплекса меди(II), содержащий максимум при 413 нм (рис. 4), практически полностью идентичен спектру ФЛ аминафтаола **1**. Положения максимумов в спектрах возбуждения ФЛ **2** (291 и 340 нм, на рис. не приведены) и **1** (294 и 341 нм, рис. 3) также очень близки. Как видно из сравнения спектров ФЛ соединений **1** и **2**, координация аминафтаола к иону меди привела к сильному тушению люминесценции комплекса (рис. 4). Об этом также свидетельствует измеренный квантовый выход ФЛ комплекса **2**, равный 0,8 %. При этом время жизни возбужденного состояния **2** (рис. 4, вставка) осталось практически неизменным ($\tau = 2.7$ нс, 100%). Этот факт указывает на статическое тушение ФЛ за счет образования стабильного комплекса между флуорофорной группой аминафтаола **1** и тушителем – ионом двухвалентной меди, а излучение комплекса **2** обусловлено внутримолекулярными $\pi^* \rightarrow \pi$ переходами в органическом фрагменте молекулы.

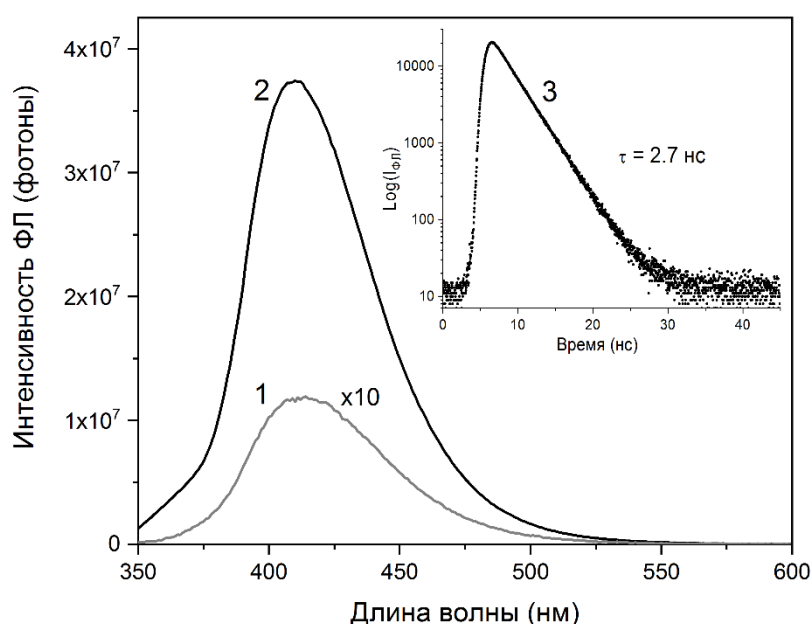


Рис. 4. Спектры ФЛ комплекса меди **2** (1), аминафтаола **1** (2) и кинетика затухания ФЛ комплекса **2** (3), измеренные на спектрофлуориметре Horiba Fluorolog-3. $[1] = [2] = 1$ ммоль·л⁻¹, $T = 293$ К. $\lambda_{\text{возб}} = 340$ нм (1, 2). Для большей наглядности интенсивность кривой 1 увеличена по оси ординат в 10 раз

Таким образом, в данной работе впервые показано, что аминафтаол **1** демонстрирует ярко-синюю люминесценцию с высоким квантовым выходом ФЛ ($\phi_{\text{ФЛ}} = 49\%$). Столь высокая эффективность излучения, по-видимому, обусловлена способностью **1** к внутримолекулярному переносу протона при фотовозбуждении молекулы и образованию кето-формы (механизм ESIPТ [12]). Комплексообразование аминафтаола с ионом меди приводит к связыванию аминной и гидроксильной групп и фототаутомерия становится невозможной, поэтому наблюдается значительное тушение люминесценции комплекса. В будущем наши усилия будут направлены на исследование спектрально-люминесцентных свойств аминафтаола в полярных растворителях в присутствии других ионов металлов

переходной валентности с целью выявления хемосенсорной активности аминафтаола по отношению к ионам металлов.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ (FMRS-2022-0077, FMRS-2022-0079).

Литература

1. Pahontu E., Ilies D.-C., Shova S., Paraschivescu C., Badea M., Gulea A., Rosu T. Synthesis, Characterization, Crystal Structure and Antimicrobial Activity of Copper(II) Complexes with the Schiff Base Derived from 2-Hydroxy-4-Methoxybenzaldehyde // *Molecules*. 2015. Vol. 20. P. 5771-5792.
2. Creaven B.S., Duff B., Egan D.A., Kavanagh K., Rosair G., Thangella V.R., Walsh M. Anticancer and antifungal activity of copper(II) complexes of quinolin-2(1H)-one-derived Schiff bases // *Inorganica Chimica Acta*. 2010. Vol. 363. P. 4048-4058.
3. Ashraf J., Riaz M.A. Biological potential of copper complexes: a review // *Turkish Journal of Chemistry*. 2022. Vol. 46. 595–623.
4. Bhattacharyya A., Bauzá A., Sproules S., Natrajan L.S., Frontera A., Chattopadhyay S. A polynuclear and two dinuclear copper(II) Schiff base complexes: Synthesis, characterization, self-assembly, magnetic property and DFT study // *Polyhedron*. 2017. Vol. 137. P. 332-346.
5. Olaru M., Rychagova E., Ketkov S., Shynkarenko Y., Yakunin S., Kovalenko M.V., Yablonskiy A., Andreev B., Kleemiss F., Beckmann J., Vogt M. A Small Cationic Organo–Copper Cluster as Thermally Robust Highly Photo- and Electroluminescent Material // *Journal of the American Chemical Society*. 2020. Vol. 142. P. 373–381.
6. Ravaro L.P., Zanoni K.P.S., de Camargo A.S.S., Luminescent Copper(I) complexes as promising materials for the next generation of energy-saving OLED devices // *Energy Reports*. 2020. Vol. 6. P. 37-45.
7. Akhmetova V.R., Bikbulatova E.M., Mescheryakova E.S., Akhmadiev N.S., Abdullin M.F., Ibragimov A.G. Synthesis of novel N- and S-derivatives of 2-naphthol – Promising ligands for the binuclear copper complexes // *Polyhedron*. 2020. Vol. 187. P. 114678.
8. Akhmetova V.R., Galimova E.M., Mescheryakova E.S., Dzhemileva L.U., Dzhemilev U.M., D'yakonov V.A. Mono- and binuclear complexes of copper(II) with dimethylaminomethyl derivatives of 2-naphthol and 6-quinolinol: synthesis and in vitro study of antitumor properties // *Metallomics*. 2023. Vol. 15. mfad037.
9. Suzuki K., Kobayashi A., Kaneko S., Takehira K., Yoshihara T., Ishida H., Shiina Y., Oishic S., Tobita S. Reevaluation of absolute luminescence quantum yields of standard solutions using a spectrometer with an integrating sphere and a backthinned CCD detector // *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2009. Vol. 11. P. 9850–9860.
10. Galimov D.I., Tuktarov A.R., Sabirov D.Sh., Khuzin A.A., Dzhemilev U.M. Reversible luminescence switching of a photo-chromic fullerene[60]-containing spiropyran // *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2019. Vol. 375. P 64-70.
11. Galimov D.I., Yakupova S.M., Vasilyuk K.S., Sabirov D.Sh., Bulgakov R.G. Effect of coordination environment of Eu²⁺ ion on the 5d-4f luminescence of molecular compounds EuL₂(THF)_x (L = Cl, Br, I,

- NO₃, Ac, fod, tmhd, and acac; x = 0, 2) // Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. 2020. Vol. 403. P. 112839.
12. Shahbaz M., Sharif S., Saeed M., Ashraf A., Afzal T.T.R. A facile and highly selective fluorimetric chemosensor 1,2,4-Aminonaphthol sulfonic acid for detection of copper ions in aqueous medium // Journal of Luminescence. 2023. Vol. 263. P. 120149.

Photoluminescence of 1-dimethylaminomethyl-2-naphthol and its complex with copper(II) acetate

D. I. Galimov*, E. M. Galimova, D. R. Gazeeva,
V. R. Akhmetova, G. L. Sharipov

Institute of Petrochemistry and Catalysis, Russian Academy of Sciences
141 Prospekt Oktyabrya, 450075 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia

*Email: galimovdi@mail.ru

For the first time, the photophysical properties of solutions of 1-[(dimethylamino)methyl]-2-naphthol and the binuclear copper(II) complex – di{1-[(dimethylamino)methyl]-2-naphthol}copper(II) diacetate in benzene were studied. The spectra of absorption, photoluminescence, excitation of photoluminescence, lifetimes and quantum yields of photoluminescence of studied compounds were measured.

Keywords: 2-naphthol, copper(II) complex, photoluminescence, luminescence quenching

DOI: 10.15643/swipc-2024-10

Применение однопузырьковой сонолюминесценции для определения содержания металлов в морской воде и товарных образцах морской соли

Б. М. Гареев*, А. М. Абдрахманов,
Л. Р. Якшембетова, Г. Л. Шарипов

Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН
Россия, Республика Башкортостан, 450075 г. Уфа, проспект Октября, 141

*Email: gareev-bulat@yandex.ru

Рассмотрено применение сонолюминесцентной спектроскопии для определения содержания металлов в морской воде и товарных образцах морской соли. С этой целью описана методика подготовки образцов морской воды для спектрального анализа и регистрации аналитических спектров люминесценции этих образцов. В качестве таких спектров впервые получены со спектральным разрешением $\Delta\lambda = 1,5$ нм спектры однопузырьковой сонолюминесценции в режиме движения пузырька для коллоидных суспензий в додекане наночастиц SiO_2 размерами 15-25 нм, насыщенных ионами металлов путем адсорбции из вод Черного, Средиземного и Красного морей. В этих спектрах идентифицированы атомарные и ионные линии металлов, входящих в состав солей в морской воде: Na, K, Mg, Mg^+ , Ca, Ca^+ . Для моделирующей морскую воду раствора построены концентрационные зависимости интенсивностей аналитических линий данных металлов в спектре сонолюминесценции на длинах волн их максимального свечения: Na = 589 нм, K = 766 нм, Mg = 518 нм, Ca^+ = 393 нм. По полученным данным оценено содержание металлов в воде Черного моря. Проведено сравнение экспериментально полученных спектров сонолюминесценции солей из морской воды и товарных образцов морской соли.

Ключевые слова: однопузырьковая сонолюминесценция, коллоидная суспензия наночастиц, морская вода, морская соль, диоксид кремния

Однопузырьковая сонолюминесценция (ОПСЛ) – это свечение, возникающее в результате периодического схлопывания одиночного пузырька, левитирующего в жидкости, в центре колбы-резонатора под действием акустических колебаний в стоячей ультразвуковой

волне большой мощности [1-3]. Изменения акустического давления в центре резонатора позволяют наблюдать и свечение пузырька, движущегося по ломаной траектории возле этого центра, которое получило название ОПСЛ в режиме движения (ОПСЛ-РД) пузырька [4,5]. В неподвижный пульсирующий пузырек из окружающей жидкости могут испаряться молекулы растворителя, растворенных в ней газов и некоторых летучих веществ. Все эти компоненты парогазовой смеси в конце цикла сжатия пузырька разогреваются до 10^4 К и более, разлагаются и ионизируются при столкновениях, образуя неравновесную плазму [6,7]. Испускание света пузырьковой плазмой, спектрально наблюдаемое в виде характеристических полос или линий молекулярных, радикальных, атомарных и ионных компонентов этой плазмы на фоне широкополосного бесструктурного континуума, и есть ОПСЛ, которую можно использовать для спектральной идентификации летучих компонент растворов. При ОПСЛ-РД, наряду с плазменными спектральными линиями, обусловленными, как и при ОПСЛ, испарением в пузырек легколетучих веществ, наблюдают и линии, обусловленные попаданием в пузырек нелетучих веществ, таких как неорганические соли металлов [8,9]. Их проникновение в пузырек возникает вследствие сильной деформации сферической поверхности интенсивно движущегося пузырька, приводящей к инжекции микро- и наночастиц раствора в его горячий газовый объем [9]. Таким образом, ОПСЛ-РД расширяет круг веществ, спектрально регистрируемых при сонолизе и сонолюминесценции. Недавно показано, что при ОПСЛ-РД возможна регистрация спектральных линий не только нелетучих растворимых веществ, но и веществ, образующих нерастворимые наночастицы коллоидных суспензий, или входящих в состав таких наночастиц [10,11]. Наночастицы до 50 нм могут проникать в движущийся пузырек совместно с наночастицами и обуславливать появление плазменных линий компонент этих наночастиц в спектре ОПСЛ-РД коллоидных суспензий. На основании этих работ предложена новая методика спектрального сонолюминесцентного анализа металлов в коллоидных суспензиях [12].

Данная работа посвящена изучению возможности применения этой методики регистрации атомарных и ионных линий металлов для определения содержания металлов в морской воде или твердых образцах солей по интенсивностям линий в спектрах ОПСЛ-РД коллоидных суспензий наночастиц SiO_2 , насыщенных данными металлами адсорбцией из водных растворов. В качестве объектов исследования были выбраны воды Черного, Средиземного и Красного морей. С целью экспериментальной проверки соответствия продаваемых в торговых сетях морских солей их подлинным образцам, рассмотрены также образцы морской и пищевой соли, растворяемые перед исследованием в бидистиллированной воде.

В работе диспергирующей фазой коллоидной суспензии служил додекан фирмы Acros. Пробы морской воды были взяты из поверхностного слоя соответственно Черного, Средиземного и Красного моря. Твердые образцы морской и пищевой соли приобретены в сетевых магазинах. Для приготовления исходного водного раствора, содержащего ионы металлов, использовали данные воды и соли. Морские воды упаривали в 2 раза. Далее по методике, описанной в работе [11], микромезопористый порошок SiO_2 (0,1 г) насыщали

ионами металлов, содержащимися в упаренной морской воде путем адсорбции, высушивали вакуумированием и диспергировали в течение одного часа в 20 мл додекана при многопузырьковом сонолизе на диспергаторе УЗДН-Т ($f = 22$ кГц), с последующим фильтрованием для выделения конечной фракции коллоидной суспензии с наночастицами размером менее 50 нм и разбавлением до 100 мл. Частицы большего размера быстро разрушают пузырек и не позволяют наблюдать ОПСЛ-РД. Размер и распределение наночастиц по размерам определяли методом спектроскопии кросс-корреляции фотонов на приборе Nanophox Symphatec GmbH. Методика регистрации однопузырьковой сонолюминесценции в сферическом резонаторе описана в работе [11]. Акустическое давление p_a в центре колбы-резонатора, необходимое для поддержания режима ОПСЛ-РД, измерялось при помощи гидрофона 8103 Bruel&Kjaer. Все спектры, полученные с использованием сканирующего монохроматора МДР-206 и счетчика фотонов РСU-100, исправлены на спектральную чувствительность регистрирующей аппаратуры.

На рисунке 1а приведено распределение по размерам полученных ультразвуковым диспергированием в додекане наночастиц SiO_2 , с солями металлов, адсорбированными из морской воды Черного моря. Средний размер наночастиц в конечной коллоидной фракции суспензии составил около 15-25 нм (для солей других морей полученные аналогичным методом наночастицы не отличаются по размерам).

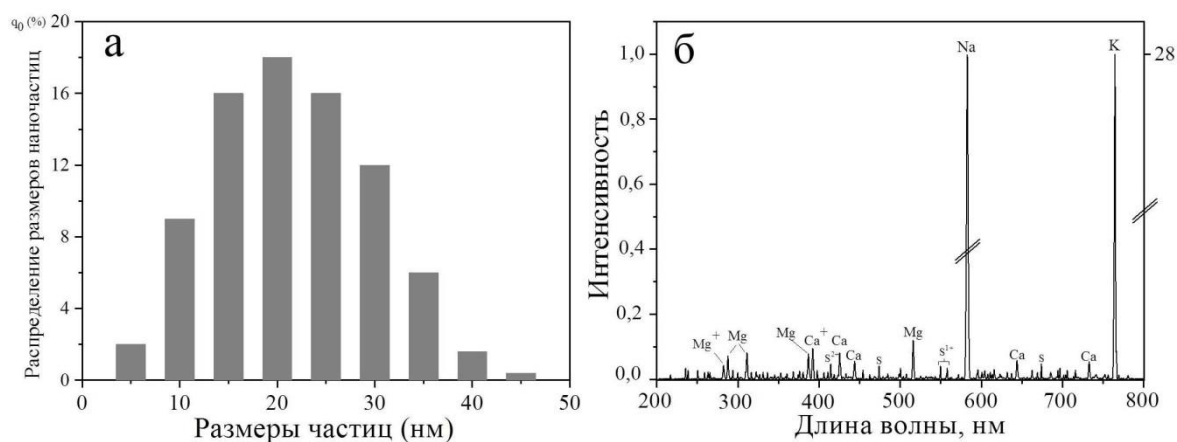


Рис. 1. Коллоидная суспензия наночастиц, насыщенных солями из морской воды Черного моря, в додекане: а – распределение наночастиц по размерам; б – спектр ОПСЛ-РД ($p_a = 1,28$ бар, $\Delta\lambda = 1,5$ нм)

На рисунке 1б представлен усредненный по результатам 5-ти съемок спектр ОПСЛ-РД синтезированной коллоидной суспензии при спектральном разрешении $\Delta\lambda = 1,5$ нм. При этом разрешении в спектре четко идентифицированы по [13,14] линии Na при 589 нм, K при 766 нм, Mg, (Mg^+) (280), 285, 310, 384, 518 нм, Ca, (Ca^+) (393), 422, 445, 646, 733 нм.

На фоне интенсивной линии натрия линии других металлов малоинтенсивны. Для успешной регистрации и отображения на спектрах линий остальных металлов за точку отчета

принята интенсивность линии К. Она оказалась в 28 раз ниже интенсивности атомарной линии натрия, хотя у обоих металлов условная интенсивность линий равна 9000 [13]. Данные отличия связаны с разной концентрацией ионов металлов в морской воде [15]. Наглядно данную картину иллюстрирует экспериментально полученная гистограмма интенсивностей атомарных линий основных металлов, входящих в состав воды Черного моря (рис. 2).

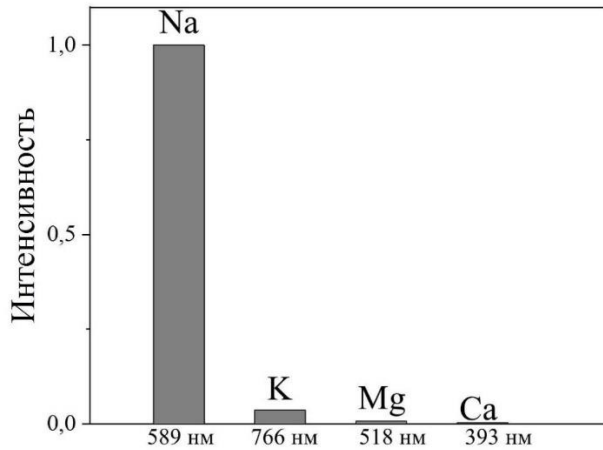


Рис. 2. Сравнительная гистограмма интенсивностей атомарных линий металлов в воде Черного моря при ОПСЛ-РД

Кроме атомарных линий металлов, в данном спектре присутствуют малоинтенсивные атомарные и ионные линии серы при 416 (S^{2+}), 470 (S), 605 (S) и 675 (S) нм. Полученные данные свидетельствуют о наличии в Черном море соединений серы. Действительно, одной из отличительных особенностей черноморской воды является присутствие в ней больших количеств гидросульфидов [16]. Для неподвижного пузырька при данных условиях съемки в спектре ОПСЛ ($p_a = 1,07$ бар) атомарные эмиттеры, обусловленные наличием в водном растворе нелетучих компонент, не регистрируются.

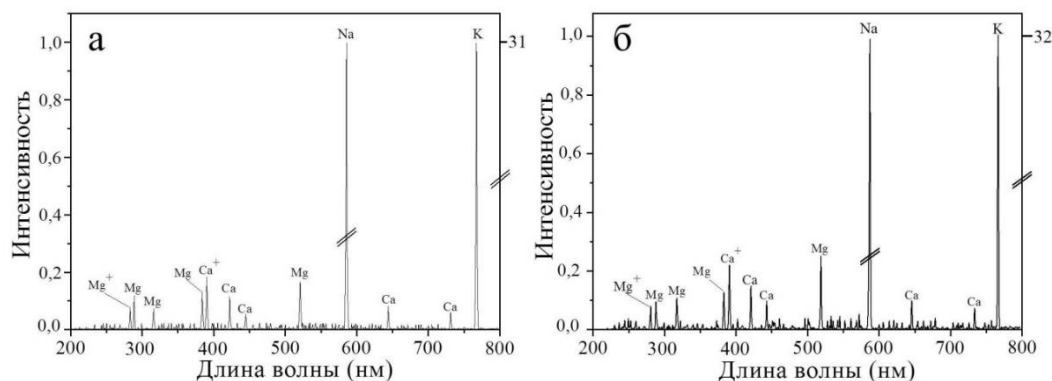


Рис. 3. Спектры ОПСЛ-РД суспензий в додекане ($p_a = 1,28$ бар, $\Delta\lambda = 1,5$ нм), приготовленные на основе воды: а – Средиземного моря; б – Красного моря

Аналогичным методом были получены спектры однопузырьковой сонолюминесценции для суспензий наночастиц, содержащих соли из воды Средиземного и Красного морей. Для каждого из них зарегистрированы атомарные и ионные линии Na, K, Ca и Mg (рис. 3). Из полученных спектров видно, что для каждой суспензии интенсивность атомарных линий металлов разная, данные отличия свидетельствуют о разных концентрациях солей металлов в исходных растворах морских вод.

С целью количественной оценки содержания металлов в морской воде были приготовлены модельные растворы, которые содержали от $2 \cdot 10^{-2}$ до 0,18 моль/л (в исходном объеме 2 мл) ионов Na, K, Mg и Ca. Спектр ОПСЛ-РД коллоидной суспензии наночастиц SiO_2 , приготовленной на основе такого модельного раствора, представлен на рисунке 4а. С использованием подобных спектров для каждого соединения металла была построена концентрационная зависимость интенсивности сонолюминесценции на длине волны максимального свечения металла: Na = 589 нм, K = 766 нм, Mg = 518 нм, Ca^+ = 393 нм (рис. 4б). Используя полученные линейные зависимости, можно оценить содержание солей металлов в различных морских водах. Так, для морской воды Черного моря данным методом были определены концентрации основных металлов: Na \approx 0,18 моль/л, K \approx $6,4 \cdot 10^{-3}$ моль/л, Ca \approx $1,2 \cdot 10^{-3}$ моль/л, Mg \approx $4,7 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

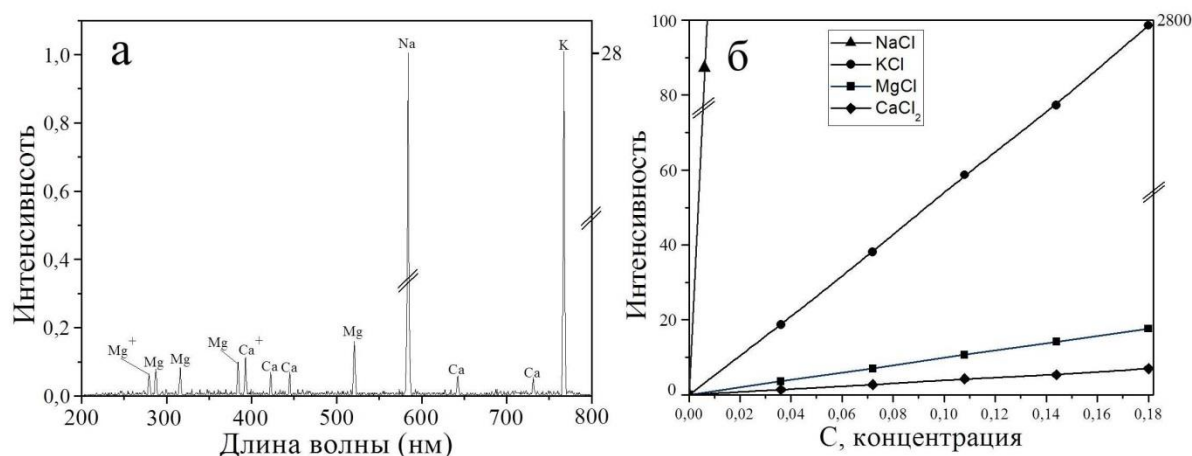


Рис. 4. а – спектр ОПСЛ-РД модельной суспензии наночастиц, содержащих соли Na, K, Mg и Ca; б – концентрационные зависимости интенсивностей атомарных линий металлов на длине волны их максимального свечения

Данным методом также были исследованы образцы морских солей, представленных в торговых сетях. Так, на рисунке 5 приведены спектры данных солей при ОПСЛ-РД суспензий, приготовленных на их основе (а-в). Концентрацию всех исходных растворов для насыщения порошков диоксида кремния подбирали 0,18 моль/л, данная концентрация соответствует концентрации соли в морской воде Черного моря. В спектрах а и б образцов № 1 и № 2 состав металлов и их концентрации совпадают со значениями для спектра суспензии на основе воды Черного моря. Это может свидетельствовать о том, что данные соли получены методом

упаривания морской воды. В образце № 3 содержание металлов, кроме Na, оказалось в 3,5 раза ниже, чем в предыдущих образцах и морской воде. Поэтому, несмотря даже на повышение чувствительности регистрирующей аппаратуры в два раза, не удалось идентифицировать все атомарные и ионные линии для Mg и Ca. Возможно, данный образец морской соли разбавлен пищевой солью. Как известно, пищевую соль при производстве получают из каменной соли – галита, которая затем подвергается очистке от примесей и содержание других металлов, кроме натрия, становится незначительным ($\leq 0,05\%$) [17]. Так, на рисунке 4г представлен спектр ОПСЛ-РД суспензии на основе пищевой соли сорта «Экстра». В данном спектре отсутствуют линии металлов, характерные для морской воды, регистрируется лишь одна интенсивная атомарная линия натрия при 589 нм.

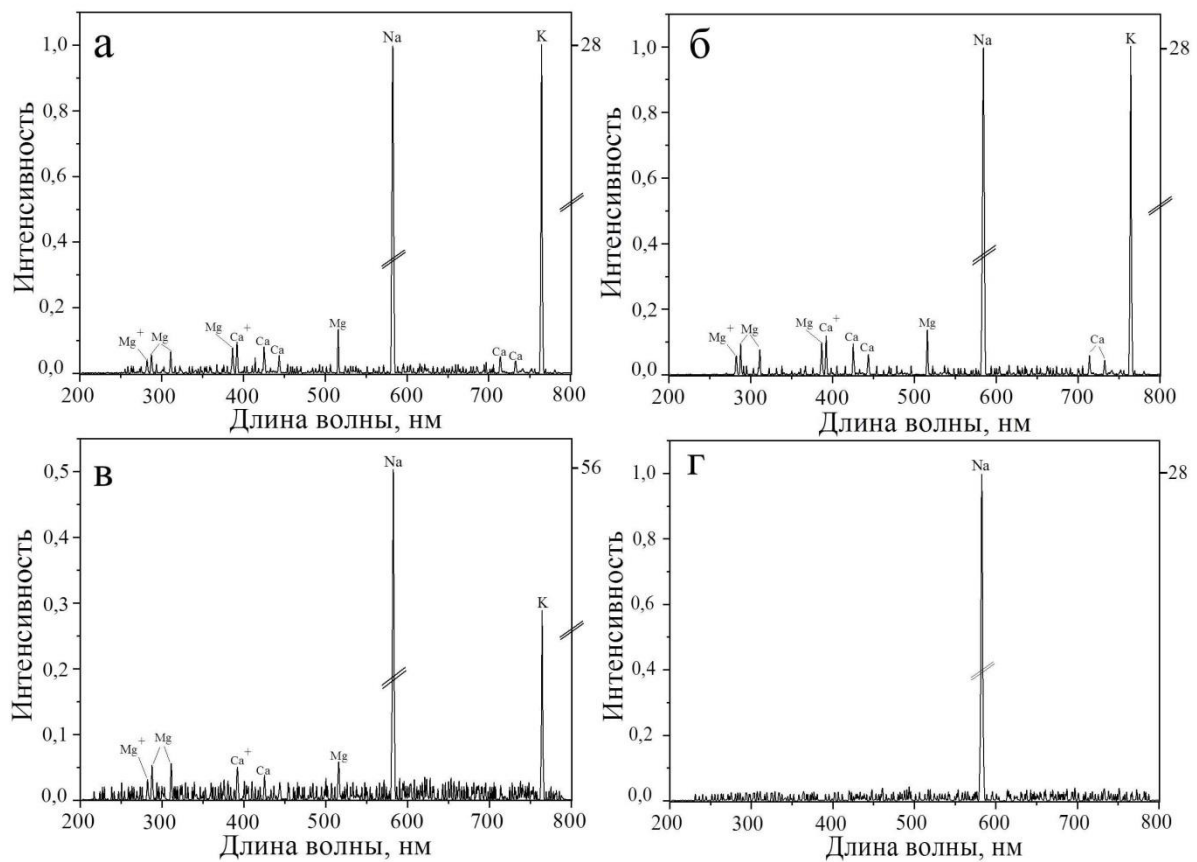


Рис. 5. Спектры ОПСЛ-РД ($C = 0,18$ моль/л): а – морская соль № 1; б – морская соль № 2; в – морская соль № 3; г – пищевая соль «Экстра»

Таким образом, с применением техники ОПСЛ-РД коллоидных суспензий зарегистрированы характеристические атомарные и ионные линии металлов в спектрах коллоидных суспензий от осажденных морских вод и товарных образцов морской соли, пригодные для целей сонолюминесцентного спектроскопического анализа. Определены концентрации основных металлов, входящих в состав морской воды Черного моря: Na $\approx 0,18$ моль/л, K $\approx 6,4 \cdot 10^{-3}$ моль/л, Ca $\approx 1,2 \cdot 10^{-3}$ моль/л, Mg $\approx 4,7 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Выявлен факт

несоответствия спектра товарного образца морской соли характеристическим спектрам сонолюминесценции для морских вод.

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

Литература

1. Gaitan D.F., Crum C.C., Churh C.C., Roy R.A. Sonoluminescence and bubble dynamics for a single, stable, cavitation bubble // J. Acoust. Soc. Am. 1992. 78. P. 3166–3183.
2. Brenner M., Hilgenfeldt S., Lohse D. Single-Bubble Sonoluminescence // Rev. Mod. Phys. 2002. 74, №2. P. 425–484.
3. Маргулис М.А. Сонолюминесценция // Успехи физических наук. 2000. 170, №3. С. 263–287.
4. Didenko Y., McNamara III W.B., Suslick K.S. Molecular emission from single-bubble sonoluminescence // Nature. 2000. 407. P. 877–879.
5. Шарипов Г.Л., Абдрахманов А.М., Гареев Б.М. Люминесценция ионов Tb^{3+} и Gd^{3+} при сонолизе в режиме движущегося одиночного пузырька в водных растворах $TbCl_3$ и $GdCl_3$ // Журнал технической физики. 2013. Т. 83, №2. С. 107–110.
6. Flannigan D.J., Suslick K.S. Plasma formation and temperature measurement during single-bubble cavitation // Nature. 2005. 434. P. 52–55.
7. Nikitenko S.I. Plasma formation during acoustic cavitation: toward a new paradigm for sonochemistry // Adv. Phys. Chem. 2014. Is.1. P. 1–8.
8. Flannigan D.J., Suslick K.S. Emission from electronically excited metal atoms during single-bubble sonoluminescence // Phys. Rev. Lett. 2007. 99. P. 134301.
9. Xu H., Eddingsaas N.C., Suslick K.S. Spatial separation of cavitating bubble populations: the nanodroplet injection model // J. Am. Chem. Soc. 2009. 131. P. 6060–6061.
10. Sharipov G.L., Gareev B.M., Abdrakhmanov A.M. Mechanism of multibubble sonochemiluminescence of $Ru(bpy)_3^{2+}$ in neutral aqueous solutions // Ultrasonics Sonochemistry. 2019. 51. P.178–181.
11. Sharipov G.L., Abdrakhmanov A.M., Gareev B.M., Tukhbatullin A.A. Porous SiO_2 nanoparticles containing ruthenium or sulfur compounds: Sonochemical producing and sonoluminescence in aqueous suspensions // Ultrasonics Sonochemistry. 2020. 61. 104842.
12. Gareev B.M., Abdrakhmanov A.M., Sharipov G.L. Single-bubble sonoluminescence of colloidal suspensions as a new technique for sonoluminescent spectroscopic analysis // Applied Spectroscopy. 2022. 76. № 11. P. 1375-1380.
13. Зайдель А.Н., Прокофьев В.К., Райский С.М. Славный. В.А., Шрейдер Е.Я. Таблицы спектральных линий. М.: Наука, 1969. С. 439.
14. Kramida A., Ralchenko Yu., Reader J., and NIST ASD Team (2022). NIST Atomic Spectra Database (version 5.10), [Online]. Available: <https://physics.nist.gov/asd> [Tue Jul 18 2023]. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD.

15. Бирюк В.В., Анисимов М.Ю., Горшкалев П.А., Теплых С.Ю., Шершакова А. А. Получение воды питьевого качества для населенных пунктов Черноморского побережья // Вестник Международной академии холода. 2019. № 4. С. 26–31.
16. Sigora G. A., Nichkova L. A., Khomenko T. Y., Anisimov M. Y. Preparing the distillate for drinking: chemical and ecological aspects // IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. April 2019. Vol. 264. Issue 1. Article number 012027.
17. Капитонец Е.Ю., Басалай И.А. Технологические и экологические особенности производства поваренной пищевой соли // Горная механика и машиностроение. 2018. № 3. С. 17–26.

Application of single-bubble sonoluminescence to the determination of metal content in seawater and commercial sea salt samples

B. M. Gareev*, A. M. Abdrakhmanov,
L. R. Yakshembetova, G. L. Sharipov

Institute of Petrochemistry and Catalysis, Russian Academy of Sciences
141 Prospekt Oktyabrya, 450075 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia

*Email: gareev-bulat@yandex.ru

The application of sonoluminescence spectroscopy for determination of metal content in seawater and commercial sea salt samples is considered. For this purpose, the method of preparation of seawater samples for spectral analysis and recording of analytical luminescence spectra of these samples is described. As such spectra, single-bubble sonoluminescence spectra in the bubble motion mode for colloidal suspensions of SiO₂ nanoparticles of 15-25 nm in size in dodecane, saturated with metal ions by adsorption from seawater of the Black, Mediterranean and Red Seas, were obtained for the first time with a spectral resolution of $\Delta\lambda = 1,5$ nm. In these spectra, atomic and ionic lines of metals included in the salts in seawater were identified: Na, K, Mg, Mg⁺, Ca, Ca⁺. For a solution simulating seawater, concentration dependences of the intensities of analytical lines of these metals in the sonoluminescence spectrum at wavelengths of their maximum luminescence were constructed: Na = 589 nm, K = 766 nm, Mg = 518 nm, Ca⁺ = 393 nm. The content of metals in the Black Sea water was estimated based on the data obtained. A comparison was made between the experimentally obtained sonoluminescence spectra of salts from seawater and commercial samples of sea salt.

Keywords: single-bubble sonoluminescence, colloidal suspension of nanoparticles, sea water, sea salt, silicon dioxide

DOI: 10.15643/swipc-2024-11

Каталитическое карбоцинкирование малеинимидов Et_2Zn

Л. К. Дильмухаметова*, М. Г. Шайбакова,
И. Р. Рамазанов

Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН
Россия, Республика Башкортостан, 450075 г. Уфа, проспект Октября, 141

*Email: leisandil@inbox.ru

Реакции карбометаллирования ненасыщенных соединений являются широко известным и эффективным инструментом селективного органического синтеза. Среди большого ряда известных металлоорганических реагентов, используемых для карбометаллирования ненасыщенных соединений, особое место занимают цинкорганические реагенты, отличающиеся высокой толерантностью к наличию гетероатома или гетерофункциональных заместителей в структуре ненасыщенного соединения. Впервые установлено, что система $\text{Et}_2\text{Zn} - \text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$ является эффективным реагентом каталитического карбоцинкирования ненасыщенных гетероциклических имидов. Данная реакция вызывает как фундаментальный, так и практический интерес, поскольку позволяет получать новые классы гетероциклических цинкорганических соединений, которые могут являться синтонами для синтеза органических соединений заданной структуры.

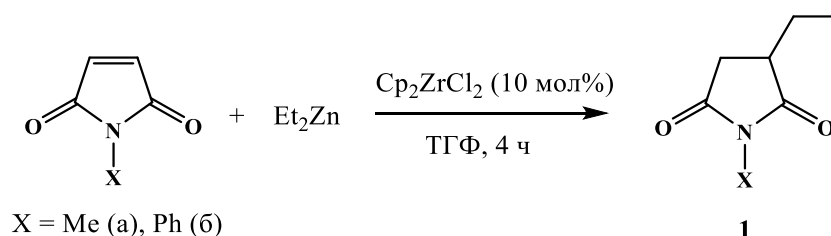
Ключевые слова: карбоцинкирование, диэтилцинк, *N*-метилмалеинимид, *N*-фенилмалеинимид, цирконоцендихлорид

Реакции карбометаллирования ненасыщенных соединений являются широко известным и эффективным инструментом селективного органического синтеза [1-5]. На основе широкого спектра трансформаций образующихся *in situ* высокоактивных металлоорганических интермедиатов удается получать различные соединения заданной структуры. Кроме того, благодаря использованию металлоорганических реагентов значительно сокращается синтетический путь получения сложных органических соединений, исключая стадии защиты функциональных групп.

Среди большого ряда известных металлоорганических реагентов, используемых для карбометаллирования ненасыщенных соединений, особое место занимают цинкорганические реагенты, отличающиеся высокой толерантностью к присутствию гетероатома или гетерофункциональных заместителей в структуре ненасыщенного соединения [6-8]. Однако, несмотря на наличие в литературе сведений о методах карбоцинкирования алкенов, алкинов, алкиниламинов и алкинилфосфинов алкил-, аллил- и арилцинкорганическими реагентами [9-13], отсутствуют примеры карбоцинкирования малеинимидов. Данная реакция вызывает как фундаментальный, так и практический интерес, поскольку позволяет получать новые классы гетероциклических цинкорганических соединений, которые могут являться синтонами для синтеза органических соединений заданной структуры. В данной работе мы изучили каталитическую реакцию карбоцинкирования *N*-алкил- и *N*-фенилзамещенных малеинимидов в присутствии системы $\text{Et}_2\text{Zn} - \text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$.

Предварительными экспериментами установлено, что в результате реакции 3 ммоль диэтилцинка Et_2Zn с 1 ммоль *N*-метилмалеинида в присутствии 10 мол. % цирконоцевого катализатора Cp_2ZrCl_2 в тетрагидрофуране в течение 4 ч при комнатной температуре со 100 % конверсией исходного имида, селективно образуется единственный продукт - целевой 3-этил-*N*-метилмалеинимид **1a** с высоким выходом (87 %) (схема 1).

Схема 1



Аналогично протекает в вышеуказанных условиях карбоцинкирование *N*-фенилмалеинида с селективным образованием 3-этил-*N*-фенилмалеинида **1b** с выходом 85 %. Следует отметить, что каталитическое взаимодействие *N*-метил- и *N*-фенилмалеинида с диэтилцинком проходит хемоселективно, не затрагивая кетогруппы исходных имидов. В диэтиловом эфире и гексане реакция проходит хуже (табл. 1, пункты 2, 3) вследствие малой растворимости исходного малеинида в этих растворителях. Выход продукта реакции составляет 23-37 %. При использовании хлороформа или хлористого метилена в качестве растворителей превращение проходит неселективно с 11-12 % выходом продукта реакции (табл. 1, пункты 4, 5). Таким образом, хорошие результаты достигаются только при проведении реакций в тетрагидрофуране.

Таблица 1. Cp_2ZrCl_2 -катализируемое карбоцинкарование *N*-метилмалеинида с помощью Et_2Zn с использованием различных растворителей

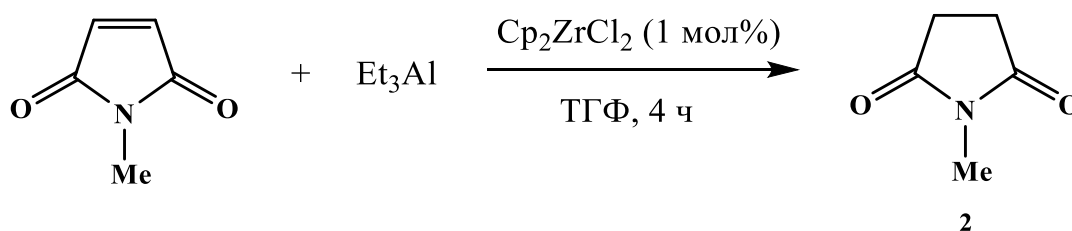
№	Мольное соотношение [имид]: $[\text{Et}_2\text{Zn}]$: $[\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2]$	Растворитель	Температура, °C	Выход 1а,* %
1	1 : 3 : 0.1	ТГФ	21	87
2	1 : 3 : 0.1	Et_2O	21	37
3	1 : 3 : 0.1	C_6H_{14}	21	23
4	1 : 3 : 0.1	CH_2Cl_2	21	11
5	1 : 3 : 0.1	CHCl_3	21	12

* По данным газовой хроматографии.

Без катализатора Cp_2ZrCl_2 реакция не проходит. При его замене на Cp_2TiCl_2 селективность реакции уменьшается и выход продукта **1а** составляет 71 %. Другие испытанные катализаторы (ZrCl_4 , $\text{Zr}(\text{асас})_2$, TiCl_4 , $\text{Ni}(\text{асас})_2$) в изучаемой реакции проявили низкую каталитическую активность. Выход продукта реакции в случае их использования составлял 31, 27, 14 и 17 % соответственно.

Интересно отметить, что проведение реакции 1 ммоль *N*-метилмалеинида с 5 ммоль диэтилалюминийхлорида Et_2AlCl в присутствии 10 мол.% Cp_2ZrCl_2 в хлористом метиле приводило к образованию 3-этил-*N*-метилмалеинида **1а** с выходом 42 %. При использовании же триэтилалюминия Et_3Al в катализируемой 10 мол. % Cp_2ZrCl_2 реакции в хлористом метиле продукт карбоалюминирования не образуется. Однако при проведении этой реакции в среде тетрагидрофурана происходит восстановление двойной связи с селективным образованием 1-метилпирролидин-2,5-диона **2** (80 %) (схема 2).

Схема 2



Предположительная схема прохождения реакции карбоцинкарования включает стадии генерации 1-алкилцинкорганического интермедиата. Однако наши попытки получить дейтерозамещенные продукты или продукты окисления не увенчались успехом.

Таким образом, нами впервые установлено, что система $\text{Et}_2\text{Zn} - \text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$ является эффективным реагентом каталитического карбоцинкирования ненасыщенных гетероциклических имидов.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ (FMRS-2022-0076).

Структурные исследования проведены в Региональном Центре коллективного пользования «Агидель» УФИЦ РАН.

Литература

1. Negishi E. Bimetallic catalytic systems containing Ti, Zr, Ni and Pd. Their applications to selective organic synthesis // Pure Appl. Chem. 1981. Vol. 53. P. 2333 - 2356.
2. Ибрагимов А. Г., Джемилев У. М. Новая реакция циклоалюминирования олефинов и ацетиленов с участием металлокомплексных катализаторов // Изв. АН СССР. Сер.хим. 1998. Т. 5. С. 816–824.
3. Шарипова А. З., Джемилев У. М., Ибрагимов А. Г., Рамазанов И. Р., Лукьянова М. П. Каталитическое циклоалюминирование несимметричных дизамещенных ацетиленов с участием Zr-содержащих катализаторов // Изв. АН. Сер.хим. 2001. № 3. С. 465–468.
4. Suginome M., Shirakura, M., Yamamoto A. Nickel-Catalyzed Addition of Alkynylboranes to Alkynes // J. Am. Chem. Soc. 2006. Vol. 128. P. 14438-14439.
5. Shirakawa E., Yamagami T., Kimura T., Yamaguchi S., Hayashi T. Arylmagnesiumation of alkynes catalyzed cooperatively by iron and copper complexes // J. Am. Chem. Soc. 2005. Vol. 127. P. 17164 -17165.
6. Zvi Rappoport I. M. The Chemistry of Organozinc Compounds in Book Series: PATAI'S Chemistry of Functional Groups, 2006. P. 1152.
7. Negishi E., Montchamp Jean-Luc. Carbozincation of Enynes Catalyzed by Titanium(IV) Alkoxides and Alkylmagnesium Derivatives // J. Am. Chem. Soc. 1998. Vol. 120. P. 5345–5346,
8. Kei Murakami H. Y. Recent advances in transition-metal-catalyzed intermolecular carbomagnesiumation and carbozincation // Beilstein J. Org. Chem. 2013. Vol. 9. P. 278–302.
9. Gabdullin A. M., Kadikova R. N., Mozgovej O. S., Ramazanov I. R. Reactions of substituted 1-alkynylphosphines with Et_2Zn catalyzed by the $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2 - \text{EtMgBr}$ system // Russian Chemical Bulletin. 2024. Vol. 73 (7). P. 1900-1906.
10. Gabdullin A. M., Kadikova R. N., Ramazanov I. R. $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2/\text{EtMgBr}$ -Catalyzed Addition of Diethylzinc to Alk-2-yn-1-amines // Russian Journal of Organic Chemistry. 2024. Vol. 59 (12). P. 2132-2137.
11. Kadikova R. N., Ramazanov I. R., Gabdullin A. M., Mozgovej O. S., Dzhemilev U. M. Niobium- and zirconium-catalyzed reactions of substituted 2-alkynylamines with Et_2Zn // RSC advances. 2021. Vol. 11 (8). P. 4631-4638.
12. Kadikova R. N., Ramazanov I. R., Gabdullin A. M., Mozgovej O. S., Dzhemilev U. M. Synthesis of heteroatom-containing pyrrolidine derivatives based on $\text{Ti}(\text{O}-i\text{Pr})_4$ and EtMgBr -catalyzed carbocyclization of allylpropargyl amines with Et_2Zn // RSC advances. 2020. Vol. 10 (30). P. 17881-17891.

13. Kadikova R. N., Ramazanov I. R., Gabdullin A. M., Mozgovoj O. S., Dzhemilev U. M. Carbozincation of substituted 2-alkynylamines, 1-alkynylphosphines, 1-alkynylphosphine sulfides with Et_2Zn in the presence of catalytic system of $\text{Ti}(\text{O}-i\text{Pr})_4$ and EtMgBr // *Catalysts*. 2019. Vol. 9 (12).1022. P. 1-11.

Catalytic carbozincation maleimides by Et_2Zn

L. K. Dilmukhametova*, M. G. Shaibakova,

I. R. Ramazanov

Institute of Petrochemistry and Catalysis, Russian Academy of Sciences
141 Prospekt Oktyabrya, 450075 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia

*Email: leisandil@inbox.ru

Carbometalation of unsaturated compounds is a well-known and effective tool for organic synthesis. Among a large number of known organometallic reagents used for carbometalation of unsaturated compounds, organozinc reagents occupy a special place, distinguished by high tolerance to the presence of a heteroatom or heterofunctional substituents in the structure of an unsaturated compound. It was established for the first time that the $\text{Et}_2\text{Zn} - \text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$ reagent system is effective for the catalytic carbozincation of unsaturated heterocyclic imides. This reaction is of both fundamental and practical interest, since it allows one to obtain new classes of heterocyclic organozinc compounds, which can be synthons for the synthesis of organic compounds of a given structure.

Keywords: carbozincation, diethylzinc, *N*-methylmaleimid, *N*-phenylmaleimid, zirconocen dichloride

DOI: 10.15643/swipc-2024-12

Информационная энтропия как дескриптор кинетики изменений молекулярной сложности в простейших мономолекулярных процессах

А. Д. Зими́на, Д. Ш. Сабиров*

Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН

Россия, Республика Башкортостан, 450075 г. Уфа, проспект Октября, 141

*Email: diozno@mail.ru

Представлена кинетическая модель изменений молекулярной сложности в мономолекулярных химических реакциях двух типов (реакция изомеризации $A \rightarrow B$ и реакция разложения $A \rightarrow B + C$). В качестве функции сложности использована информационная энтропия молекулярного ансамбля химической системы и соответствующая кооперативная энтропия.

Ключевые слова: информационная энтропия, кооперативная энтропия, молекулярный ансамбль, кинетика химической реакции, мономолекулярная реакция

Информационная энтропия применяется для описания сложности различных химических объектов – молекул, кристаллов, молекулярных ансамблей, а также процессов с их участием [1, 2, 3]. Так, ранее было показано, что информационно-энтропийные индексы коррелируют с термодинамическими параметрами реакций [4] и могут быть использованы для построения алгоритмов машинной классификации простых [5, 6] и сложных [7, 8] химических реакций в зависимости от типа образующихся продуктов, отношений между стадиями (последовательные или параллельные), наличия катализатора и др.

В настоящей работе мы применили информационно-энтропийный подход для анализа изменений сложности мономолекулярных химических реакций во времени.

Рассмотрим элементарную необратимую мономолекулярную реакцию $A \rightarrow B$, для которой ключевым параметром является константа скорости k , определяющая быстроту расхода A и накопления B :

$$n_A = f(t)$$

$$n_B = f(t)$$

где n_A и n_B – число молекул A и B в реакционной системе. Число молекул реагента A мономолекулярной реакции убывает в соответствии с выражением:

$$n_A = n_{A,0} e^{-kt} ,$$

где $n_{A,0}$ – исходное число молекул **A** в момент времени $t = 0$. В соответствии с этим:

$$n_B = n_{A,0} - n_A = n_{A,0} - n_{A,0} e^{-kt}$$

По определению доли молекул в общем числе молекул реакционной системы равны:

$$w_A = \frac{n_A}{n_{A,0}} = e^{-kt}$$

$$w_B = 1 - w_A = 1 - e^{-kt}$$

Ранее для описания сложности молекулярного ансамбля нами был предложен теоретический подход, согласно которому информационная энтропия ансамбля определяется по формуле [9]:

$$h_{ME} = H_{\Omega} + \sum_{i=1}^n \omega_i h_i$$

где ω_i – доля атомов ансамбля, приходящихся на i -ую молекулу:

$$\omega_i = \frac{N_i}{N}$$

и H_{Ω} – кооперативная информационная энтропия, отражающая факт смешивания молекул (объединения молекул в ансамбль):

$$H_{\Omega} = - \sum_{i=1}^n \omega_i \log_2 \omega_i$$

Введем время (t) в используемые выражения для информационной энтропии и для удобства заменим натуральным логарифмом логарифм по основанию два:

$$H_{\Omega}(t) = - \sum_{i=1}^n \omega_i(t) \ln \omega_i(t)$$

$$h_{ME}(t) = H_{\Omega}(t) + \sum_{i=1}^n \omega_i(t) h_i$$

Отметим, что в общем случае следует различать величины ω_i и w_i . В случае ω_i мы имеем дело с долей атомов, приходящейся на молекулы i -го сорта в общем числе атомов, составляющих молекулярный ансамбль. В случае w_i речь идет о доле молекул в общем числе молекул ансамбля. Эти величины связаны соотношением:

$$\omega_{A(B)} = w_{A(B)} N_{A(B)}$$

Для реакции изомеризации **A** → **B** по определению $N_A = N_B$, что приводит к $w_{A(B)} = \omega_{A(B)} = \frac{n_{A(B)}}{n_A + n_B}$. Характерный вид функций $h_{ME}(t)$ и $H_{\Omega}(t)$ для реакций этого типа представлен на рис. 1.

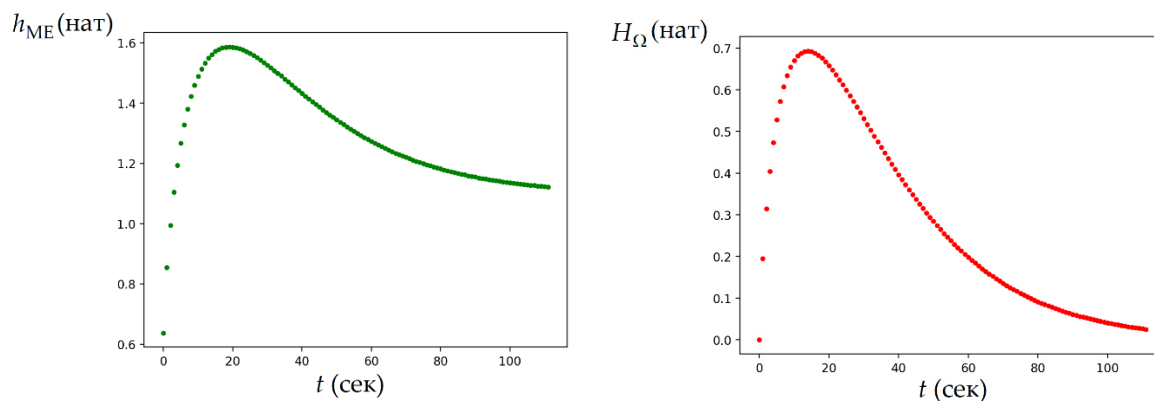


Рис. 1. Кинетика изменений информационно-энтропийных параметров в реакции $A \rightarrow B$. Параметры функций: $h_A = 0.6365$ нат, $h_B = 1.0986$ нат, $k = 0.05$ сек⁻¹, $n_{A,0} = 100$

Общий вид функций не меняется в случае, если в мономолекулярной образуется несколько продуктов, хотя этот случай отличается от рассмотренного выше математическими отношениями, связанными с числом молекул в системе и уравнением материального баланса (см. табл. 1).

Таблица 1. Сравнение характеристических отношений для мономолекулярных реакций типа $A \rightarrow B$ и $A \rightarrow B + C$

Реакция $A \rightarrow B$	Реакция $A \rightarrow B + C$
$n = n_{A,0}$ (общее число молекул постоянно)	$n = n_A + n_B + n_C$ (общее число молекул возрастает)
$N_A = N_B$ (материальный баланс)	$N_A = N_B + N_C$ (материальный баланс)
$N_A n_{A,0} = \text{const}$	$N_A n_{A,0} = N_A n_A + N_B n_B + N_C n_C$

Например, для реакции $A \rightarrow B + C$ вид функций $h_{ME}(t)$ и $H_{\Omega}(t)$ аналогичен простейшему случаю (рис. 2). В обоих случаях $h_{ME} \rightarrow h_A$ при $t \rightarrow 0$. При этом функции $h_{ME}(t)$ ведут себя по-разному при $t \rightarrow \infty$: $h_{ME} \rightarrow h_B$ для реакции $A \rightarrow B$ и $h_{ME} \rightarrow h_{ME(B+C)}$ для $A \rightarrow B + C$. Отметим, что рассматриваемые реакции также отличаются максимальным значением кооперативной энтропии, которое достигается в реакционной системе. Кооперативная энтропия зависит от размера и числа молекул, составляющих молекулярный ансамбль [4, 5, 9]. Поэтому максимальное значение H_{Ω} для реакции изомеризации, протекающей с сохранением числа молекул, меньше, чем в случае реакции разложения, в которой из одной молекулы реагента образуются две молекулы продукта.

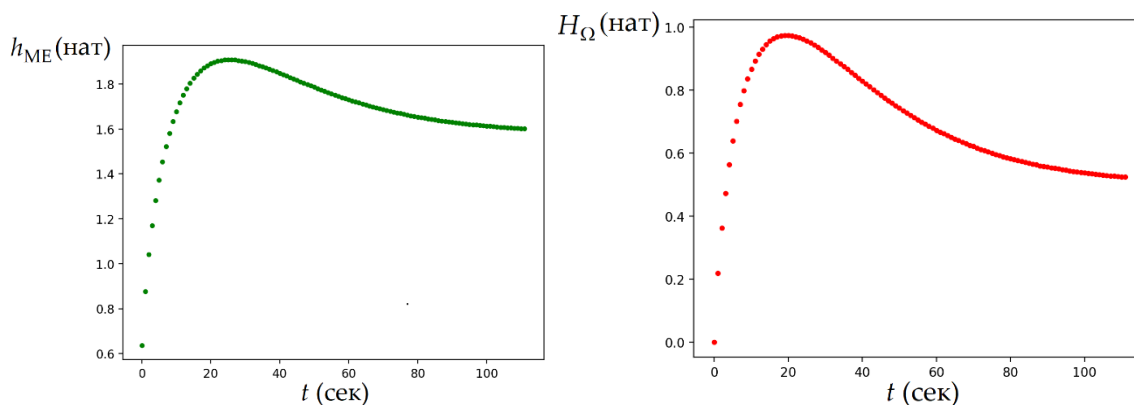


Рис. 2. Кинетика изменений информационно-энтропийных параметров в реакции $\mathbf{A} \rightarrow \mathbf{B} + \mathbf{C}$. Параметры функций: $h_A = 0.6365$ нат, $h_B = 1.0986$ нат, $h_C = 1.0000$ нат, $N_A = 10$, $N_B = 8$, $N_C = 2$, $k = 0.05$ сек $^{-1}$, $n_{A,0} = 100$

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 22-13-20095).

Литература

1. Sabirov D.Sh., Shepelevich I.S. Information entropy in chemistry: An overview // Entropy. – 2021. – V. 23. – Article number 1240.
2. Krivovichev S.V. Structural complexity of minerals: Information storage and processing in the mineral world // Mineral. Mag. – 2013. – V. 77. – P. 275–326.
3. Банару Д.А., Аксенов С.М. Комбинаторная и алгоритмическая сложность кристаллических структур // Литосфера. – 2024. – Т. 24. – № 2. – С. 240–253.
4. Sabirov D.Sh. Information entropy changes in chemical reactions // Comput. Theor. Chem. – 2018. – V. 1123. – P. 169–179.
5. Sabirov D.Sh., Tukhbatullina A.A., Shepelevich I.S. Molecular size and molecular structure: Discriminating their changes upon chemical reactions in terms of information entropy // J. Mol. Graph. Model. – 2022. – V. 110. – Article number 108052.
6. Sabirov D.Sh., Tukhbatullina A.A., Shepelevich I.S. Digitalizing structure–symmetry relations at the formation of endofullerenes in terms of information entropy formalism // Symmetry. – 2022. – V. 14. – Article number 1800.
7. Sabirov D.Sh., Zimina A.D., Tukhbatullina A.A. Hess' law requires modified mathematical rules for information entropy of interdependent chemical reactions // J. Math. Chem. – 2024. – V. 62. – P. 819–835.
8. Сабиров Д.Ш., Тухбатуллина А.А., Зимина А.Д., Шепелевич И.С. Информатика химических реакций: информационная энтропия в качестве дескриптора изменений молекулярной сложности // Изв. АН. Сер. хим. – 2024. – Т. 73. – №8. – С. 2123–2143.
9. Sabirov D.Sh. Information entropy of mixing molecules and its application to molecular ensembles and chemical reactions // Comput. Theor. Chem. – 2020. – V. 1187 – Article number 112933.

Information entropy as a descriptor for the kinetics of the changes in molecular complexity in simplest monomolecular processes

A. D. Zimina, D. Sh. Sabirov*

Institute of Petrochemistry and Catalysis, Russian Academy of Sciences
141 Prospekt Oktyabrya, 450075 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia

*Email: diozno@mail.ru

We present a kinetic model for the changes in molecular complexity in monomolecular chemical reactions (isomerization $A \rightarrow B$ and decomposition $A \rightarrow B + C$). We use information entropy and corresponding cooperative entropy as the complexity functions.

Keywords: information entropy, cooperative entropy, molecular ensemble, kinetics of chemical reaction, monomolecular reaction

DOI: 10.15643/swipc-2024-13

Cr₂ZrCl₂-катализируемое 2-алюминийэтилалюминирование азотсодержащих алленов с помощью триэтилалюминия

Т. П. Зосим*, Р. Н. Кадикова, И. Р. Рамазанов

Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН

Россия, Республика Башкортостан, 450075 г. Уфа, проспект Октября, 141

*Email: tania-ygnty@ya.ru

Впервые осуществлено Cr₂ZrCl₂-катализируемое 2-алюминийэтилалюминирование азотсодержащих алленов с помощью Et₃Al с регио- и стереоселективным образованием пропилзамещенных (*Z*)-2-алкениламинов.

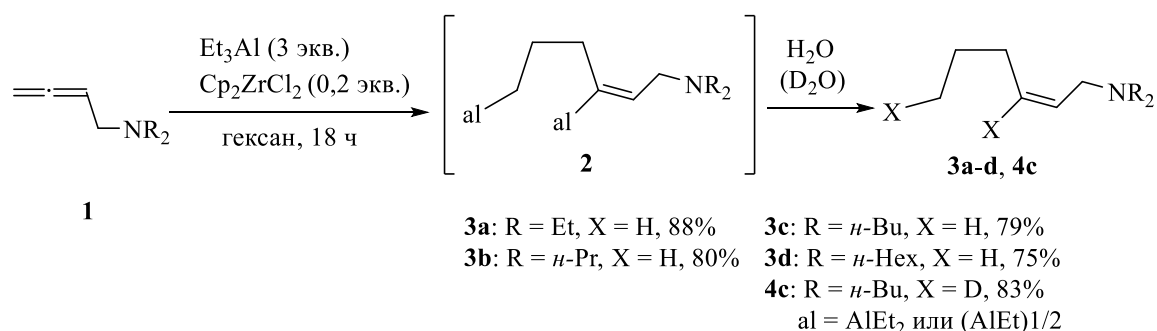
Ключевые слова: 2-алюминийэтилалюминирование, *N,N*-диалкилзамещенные азотсодержащие аллены, триэтилалюминий, цирконоцандихлорид

Zr-катализируемое метилалюминирование алкинов с помощью Me₃Al является одним из универсальных методов построения три- и тетразамещенных алкенов, представляющих собой широкий спектр природных и синтетических соединений, имеющих биологическое и медицинское значение [1–6]. Множество известных синтетических превращений 1-алкенилаленов под действием различных электрофилов является одним из главных преимуществ реакции метилалюминирования алкинов по Негиши [7–12]. У.М. Джемилевым впервые продемонстрировано, что Cr₂ZrCl₂-реакция дизамещенных ацетиленов с Et₃Al сопровождается высокоселективным образованием циклических алюминийорганических соединений - 1-этил-2,3-диалкил(арил)алюминациклопент-2-енов [13,14]. В целом, реакция циклоалюминирования по Джемилеву позволяет синтезировать алюминий- и магнийорганические металлациклопентаны и металлациклопентены из алкенов и алкинов с помощью триалкил- и алкилгалогенидных производных Mg и Al [15,16]. Ранее нами было осуществлено регио- и стереоселективное Zr-катализируемое циклоалюминирование функционально замещенных ацетиленов – ацетиленовых спиртов [17], 1-алкинилфосфинов [18], фосфорсульфидов [19], сульфидов [20], селенидов [21] и 2-алкиниламинов [17].

Циклоалюминирование функционально замещенных олефинов (аллиламинов, аллилсульфидов и гомоаллиловых спиртов) также является эффективным подходом для селективного построения новой углерод-углеродной связи [22]. Таким образом, реакция циклоалюминирования позволяет осуществить эффективное одnoreакторное превращение ацетиленовых и олефиновых соединений в функционально замещенные алкены и алканы. Что касается циклоалюминирования 1,2-диеновых производных [23,24], то реакция *N*-, *P*-, *O*- и *S*-содержащих алленов с алюминийорганическими соединениями требует фундаментального и синтетического изучения. В настоящей работе представлены первые результаты изучения Zr-катализируемой реакции азотсодержащих алленов с Et₃Al.

Установлено, что реакция бута-2,3-диен-1-аминов **1** с 3 экв. Et₃Al в присутствии 0,2 экв. Cr₂ZrCl₂ в растворе гексана приводит к регио- и стереоселективному образованию (*Z*)-*N,N*-диалкилгекс-2-ен-1-аминов **3,4** с выходом 75-88% (схема 1). Структура образующихся пропилзамещенных аллиламинов установлена с помощью 1D- и 2D-ЯМР спектроскопии продукта гидролиза **3a-d** и дейтеролиза **4c**.

Схема 1

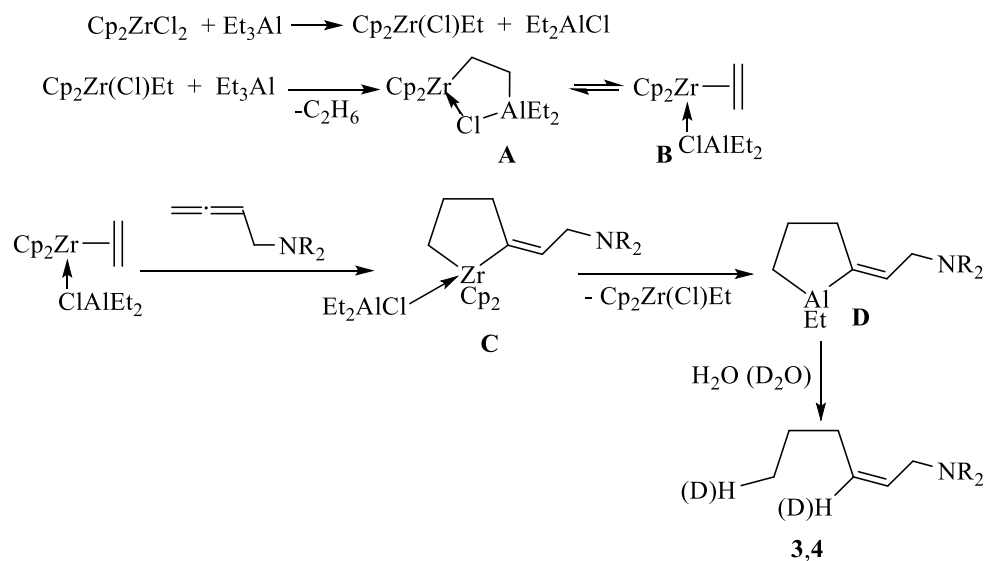


Из полученных данных по дейтеролизу реакционной смеси следует, что образующееся в ходе реакции промежуточное металлоорганическое соединение **2** содержит алюминийорганический структурный фрагмент с двумя высокоактивными металл-углеродными связями. Для установления точной структуры образующегося в ходе реакции алюминийорганического соединения **2** необходимо дальнейшее ЯМР-спектроскопическое исследование.

Согласно предложенной схеме реакции (схема 2), карбоалюминирование алленов инициируется алкилированием Cr₂ZrCl₂ под действием Et₃Al с образованием пятичленного биметаллического комплекса **A**. Впервые возможность генерации цирконийалюминийорганического комплекса **A** в ходе реакции циклоалюминирования алкинов была высказана Негиши [25]. Дальнейшая перегруппировка комплекса **A** дает цирконоцен-этиленовый комплекс **B**. Последующее сочетание терминальной двойной связи алленового фрагмента с этиленом с участием низковалентного комплекса циркония сопровождается образованием цирконациклопентана **C**. Переметаллирование атома

циркония в комплексе **C** на атом алюминия под действием молекулы Et_2AlCl дает алуминациклопентан **D**, дейтеролиз или гидролиз которого приводит к образованию целевого замещенного аллиламина **3(4)**. Таким образом, 2-алюминийэтилалюминирование *N,N*-диалкилзамещенных бута-2,3-диен-1-аминов с помощью Et_3Al в присутствии катализатора Cp_2ZrCl_2 сопровождается регио- и стереоселективным образованием пропилзамещенных (*Z*)-2-алкениламинов.

Схема 2



Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ (FMRS-2022-0076).

Структурные исследования проведены в Региональном Центре коллективного пользования «Агидель» УФИЦ РАН.

Литература

1. Van Horn D.E., Negishi E. Selective carbon-carbon bond formation via transition metal catalysts. 8. Controlled carbometalation. Reaction of acetylenes with organoalane-zirconocene dichloride complexes as a route to stereo- and regio-defined trisubstituted olefins // Journal of the American Chemical Society. 1978. V. 100. P. 2252–2254.
2. Rand C.L., Van Horn D.E., Moore M.W., Negishi E. A versatile and selective route to difunctional trisubstituted (E)-alkene synthons via zirconium-catalyzed carboalumination of alkynes // Journal of Organic Chemistry. 1981. V. 46. P. 4093–4096.
3. Ma S., Negishi E. Anti-carbometalation of homopropargyl alcohols and their higher homologues via non-chelation-controlled syn-carbometalation and chelation-controlled isomerization // Journal of Organic Chemistry. 1997. V. 62. P. 784–785.

4. Wang G., Zhu G., Negishi E. Zirconium-catalyzed methylalumination of heterosubstituted arylethyne: Factors affecting the regio-, stereo-, and chemoselectivities // *Journal of Organometallic Chemistry*. 2007. V. 692. P. 4731–4736.
5. Huo S. Carboalumination reactions, *PATAI'S Chemistry of Functional Groups*. 2009. P. 1–64.
6. Negishi E. Transition metal-catalyzed organometallic reactions that have revolutionized organic synthesis // *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. 2007. V. 80. P. 233–257.
7. Fillion E., Carson R.J., Trépanier V.E., Goll J.M., Remorova A.A. Palladium-Catalyzed Carbon–Carbon Bond-Forming 1,2-Ligand Migration of Organoalanes // *Journal of the American Chemical Society*. 2004. V. 126. P. 15354–15355.
8. Fillion E., Trépanier V.É., Heikkinen J.J., Remorova A.A., Carson R.J., Goll J.M., Seed A, Palladium-Catalyzed Intramolecular Reactions of (E)-2,2-Disubstituted 1-Alkenyldimethylalanes with Aryl Triflates // *Organometallics*. 2009. V. 28. P. 3518–3531.
9. Normant J.F., Alexakis A. Carbometallation (C-metallation) of alkynes: Stereospecific synthesis of alkenyl derivatives // *Synthesis*. 1981. V. 1981. P. 841–870.
10. Zweifel G., Miller J.A. Syntheses Using Alkyne-Derived Alkenyl-and Alkynylaluminum Compounds // *Organic Reactions*. 2004. V. 32. P. 375–517.
11. Negishi E. Controlled carbometallation as a new tool for carbon-carbon bond formation and its application to cyclization // *Accounts of Chemical Research*. 1987. V. 20. P. 65–72.
12. Negishi E., Takahashi T. Organozirconium compounds in organic synthesis // *Synthesis*. 1988. V. 1988. P. 1–19.
13. Dzhemilev U.M., Ibragimov A.G., Zolotarev A.P. Synthesis of 1-Ethyl-cis-2,3-dialkyl(aryl)aluminacyclopent-2-enes. A Novel Class of Five-membered Organoaluminium Compounds // *Mendeleev Commun.* 1992. V. 2. P. 135–136.
14. Ибрагимов А.Г. Реакции Джемилева в химии Al-и Mg-органических соединений // *Химия в интересах устойчивого развития*. 2008. Т. 16. С. 715–719.
15. Dzhemilev U.M. New achievements in the use of zirconium complexes in the chemistry of organoaluminium and magnesium compounds // *Tetrahedron*. 1995. V. 51. P. 4333–4346.
16. Dzhemilev U.M., Ibragimov A.G. A novel reaction of cycloalumination of olefins and acetylenes mediated by metallocomplex catalysts // *Russian Chemical Bulletin*. 1998. V. 47. P. 786–794.
17. Ramazanov I.R., Kadikova R.N., Dzhemilev U.M. Cp₂ZrCl₂-Catalyzed cycloalumination of acetylenic alcohols and propargylamines by Et₃Al // *Russian Chemical Bulletin*. 2011. V. 60. P. 99–106.
18. Ramazanov I.R., Kadikova R.N., Saitova Z.R., Dzhemilev U.M. A Route to 1-alkenylphosphine derivatives via the Zr-catalyzed reaction of 1-alkynylphosphines with triethylaluminum // *Asian Journal of Organic Chemistry*. 2015. V. 4. P. 1301–1307.
19. Ramazanov I.R., Kadikova R.N., Saitova Z.R., Nadrshina Z.I., Dzhemilev U.M. Zirconium-Catalyzed Reactions of 1-Alkynyl Phosphine Oxides and Sulfides with Et₃Al // *Synlett*. 2016. V. 27. P. A–D.
20. Kadikova R.N., Ramazanov I.R., Vyatkin A.V., Dzhemilev U.M. Dzhemilev. Zirconium-catalyzed reaction of 1-alkynyl sulfides with Et₃Al: A Novel Route to Trisubstituted 1-Alkenyl Sulfides // *Synlett*. 2018. V. 29. P. 1773–1775.

21. Kadikova R.N., Ramazanov I.R., Vyatkin A.V, Dzhemilev U.M. Zirconium-catalyzed alkyne carbo- and cycloaluminum reactions in stereoselective preparation of 1-alkenyl selenides // *Synthesis*. 2017. V. 49. P. 4523–4534.
22. Ramazanov I.R., Kadikova R.N., Dzhemilev U.M. The Cp₂ZrCl₂-catalyzed cycloaluminum of functionally substituted olefins with triethylaluminum // *Russian Chemical Bulletin*. 2011. V. 60. P. 1628–1632.
23. D'yakonov V. A., Timerkhanov R. K., Ibragimov A. G., Dzhemilev U. M. Synthesis and transformations of metallacycles 33. The first example of cycloaluminum of cyclonona-1, 2-diene with Et₃Al and EtAlCl₂ in the presence of Cp₂ZrCl₂ // *Russian Chemical Bulletin*. 2007. V. 56. 2232–2235.
24. Khafizova L. O., Ibragimov A. G., Gilfanova G. N., Khalilov L. M., Dzhemilev U. M., Synthesis and transformations of metallacycles. 26. Cp₂ZrCl₂-Catalyzed cycloaluminum of substituted allenes with Et₃Al // *Russian Chemical Bulletin*. 2001. V. 50. P. 2188–2192.
25. Negishi E., Kondakov D. Y., Danie`le Choueiry K. K., Takahashi T. Multiple Mechanistic Pathways for Zirconium-Catalyzed Carboaluminum of Alkynes. Requirements for Cyclic Carbometalation Processes Involving C–H Activation // *J. Am. Chem. Soc.* 1996. V. 118. P. 9577–9588.

Cp₂ZrCl₂-Catalyzed 2-Aluminiumethylaluminum of Nitrogen-Containing Allenes with Triethylaluminum

T. P. Zosim*, R. N. Kadikova, I. R. Ramazanov

Institute of Petrochemistry and Catalysis, Russian Academy of Sciences
141 Prospekt Oktyabrya, 450075 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia

*Email: tania-ygnty@ya.ru

Cp₂ZrCl₂-catalyzed 2-aluminiumethylaluminum of nitrogen-containing allenes with Et₃Al was carried out for the first time with regio- and stereoselective formation of propyl-substituted (*Z*)-2-alkenylamines.

Keywords: 2-aluminumethylaluminum, *N,N*-dialkyl-substituted nitrogen-containing allenes, triethylaluminum, zirconocene dichloride

DOI: 10.15643/swipc-2024-14

Синтез N-замещенных спиросочлененных тетраоксазоканов терпенового ряда

И. Р. Ишмухаметова¹, Л. А. Гарипова²,
А. А. Хайруллина², Н. Н. Махмудиярова^{1*}

¹Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН

Россия, Республика Башкортостан, 450075 г. Уфа, проспект Октября, 141

²Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Уфимский университет науки и технологий»

Россия, Республика Башкортостан, 450076 г. Уфа, улица Заки Валиди, 32

*Email: natali-mnn@mail.ru

Разработан эффективный метод синтеза α,ω -ди((изопропил-4-метил-7,8,12,13-тетраокса-10-азаспиро[5.7]тридекан-10-ил))алканов реакцией рециклизации 1-изопропил-4-метил-7,8,10,12,13-пентаоксаспиро[5.7]тридекана с α,ω -алкандиаминами с участием в качестве катализатора $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Для оценки вероятности протекания реакций радикального и 1,3-диполярного присоединения к фуллеренам предложены индексы реакционной способности – локальная кривизна углеродной поверхности и индекс поляризуемости.

Ключевые слова: азадипероксиды, α,ω -диаминоалканы, катализ, рециклизация, терпен-замещенный пентаоксаспироалкан

Гетероатомсодержащие пероксиды наиболее широко представлены азапероксидами [1]. Сведения о способах синтеза циклических N-пероксидных соединений долгое время были ограничены, что обусловлено легким разрывом O-O связи при взаимодействии пероксидов с аминами [2]. В литературе имеются данные по синтезу циклических трех- [3], четырех- [4], пяти- [5], шести- [6] и восьмичленных аминпероксидов [7], содержащих наряду с атомом азота моно- и дипероксидные группы. Азапероксиды находят применение в качестве инициаторов радикальной полимеризации [8], добавок в топливо для повышения цетанового числа [9], взрывчатых веществ [10], а также препаратов с антималярийной активностью [11]. Наличие азотсодержащего пероксидного фрагмента -N-CH₂-O-O- в противомаларийных препаратах («RKA182» и «OZ439», природных соединениях (verruculogen или dioxetanone) [12, 13] и обнаруженная у тетраоксазоканов цитотоксическая активность [14] делают

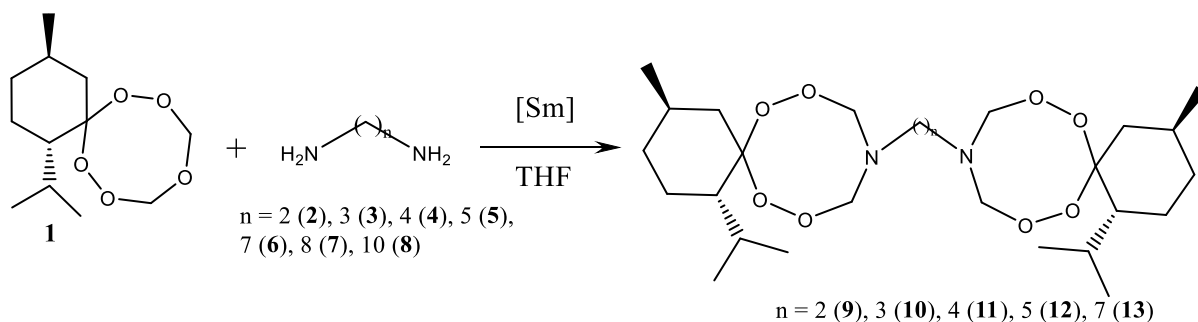
актуальными исследования в области синтеза новых азапероксидных соединений, перспективных в качестве уникальных предшественников препаратов.

В литературе имеются многочисленные примеры выделения устойчивых перекисных метаболитов из природных источников в нативном виде, среди которых обнаружены соединения, проявившие критически важные для человека виды фармакологической активности (противовирусная, противомикробная, противопаразитарная и др.) [15]. Относительно синтеза полусинтетических пероксидов на основе природных соединений имеются лишь разрозненные сведения [16]. Исключением являются только производные артемизинина и 1,2,4,5-тетраоксаны хелевых кислот, достаточно подробно описанные в [17].

Ранее нами был осуществлен синтез Ad- и терпензамещенных азапероксидов, проявляющих цитотоксичную активность [14, 18].

В продолжение проводимых [14, 19] исследований в области каталитического конструирования новых типов N-содержащих гетероциклов пероксидного ряда, а также с целью разработки способа получения ранее не описанных N-замещенных спиросочлененных тетраоксазоканов позволили вовлечь в данную реакцию α,ω -алкандиамины. В условиях (5 мол. % $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 20°C, 6ч, ТГФ) на примере реакции 1-изопропил-4-метил-7,8,10,12,13-пентаоксаспиро[5.7]тридекана **1** с этан-1,2-диамином **2** установили, что с участием в качестве катализатора $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.5 мол. %) при температуре ~ 20 °C за 6 ч в THF образуется 1,2-ди((изопропил-4-метил-7,8,12,13-тетраокса-10-азаспиро[5.7]тридекан-10-ил))этан **9** с выходом 95 % (схема 2). В найденных условиях (5 мол. % $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 20 °C, 6ч, ТГФ) α,ω -диаминоалканы (пропан, бутан, пентан, гептан, октан, декан) **3-8** вступают в реакцию рециклизации с 1-изопропил-4-метил-7,8,10,12,13-пентаоксаспиро[5.7]тридекана **1** с образованием α,ω -ди((изопропил-4-метил-7,8,12,13-тетраокса-10-азаспиро[5.7]тридекан-10-ил))алканов **10-13** с выходами 80–99 %.

Схема 1



Структуры синтезированных соединений были надежно установлены методами ЯМР ^1H и ^{13}C , Maldi tof tof спектрометрией. В растворе хлороформа диоксазокановый цикл в соединениях **9-13** находится преимущественно в конформации кресло-кресло, о чем свидетельствуют спектры ЯМР ^1H и ^{13}C . Конформационные исследования, проведенные нами для терпензамещенных ариламинодипероксидов [18] показали, что при комнатной температуре отдельно наблюдается конформер *кресло-кресло* А, ^1H и ^{13}C , ЯМР сигналы

которого проявляются в относительно более слабом поле по сравнению с сигналами остальных конформеров (*твист-кресло Б* и *ванна-кресло В*), находящихся в равновесной смеси [18]. Аналогично в спектрах ^1H наряду с сигналами большой интенсивности в области 5.0-5.6 м.д (д $J = 15.0$), соответствующей метиленовой группе фрагмента $-\text{N}-\text{CH}_2-\text{O}$ -тетраоксазоканового цикла, например, для 1,2-ди((изопропил-4-метил-7,8,12,13-тетраокса-10-азаспиро[5.7]тридекан-10-ил))этана **9**, существуют также мультиплеты со значительно меньшей интегральной интенсивностью (~10:1). Последним в спектре HSQC соответствуют сигналы атомов углерода при $\delta_c = 84.9$ м.д. и $\delta_c = 85.8$ м.д., которые являются более сильнополюсными относительно основного сигнала ($\delta_c = 89.5$ м.д.) в этой области. Таким образом, преимущественная конформация *кресло-кресло* в растворе хлороформа реализуется для всего спиро-ментонового ряда соединений **10-13** поскольку химические сдвиги $-\text{NCH}_2\text{O}-$ фрагмента находятся в узкой области 84-89 м.д. Следует отметить, что два одинаковых $-\text{NCH}_2\text{O}-$ фрагмента в составе гетероцикла в спектрах ^1H ЯМР проявляются как две пары дублетов, это свидетельствует о том, что метиленовые протоны являются диастереотопными вследствие устойчивости определенной конформации, а также магнитно неэквивалентными из-за близости асимметрических центров в составе оптически активного спиро-фрагмента. Из-за наличия двух циклических фрагментов в молекуле сигналы в спектрах ^1H ЯМР уширяются и интерпретированы как мультиплеты.

Таким образом, разработан эффективный метод синтеза α,ω -ди((изопропил-4-метил-7,8,12,13-тетраокса-10-азаспиро[5.7]тридекан-10-ил))алканов реакцией рециклизации 1-изопропил-4-метил-7,8,10,12,13-пентаоксаспиро[5.7]тридекана с α,ω -алкандиаминами под действием катализатора $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Установлено, что α,ω -ди((изопропил-4-метил-7,8,12,13-тетраокса-10-азаспиро[5.7]тридекан-10-ил))алканы в растворе дейтерированного хлороформа находятся в конформации *кресло-кресло*.

Экспериментальная часть

Одномерные спектры ЯМР ^1H и ^{13}C , а также двумерные гомо- (COSY) и гетероядерные (HSQC, HMBC) спектры зарегистрированы на спектрометре Bruker Avance 500 (500.17 МГц для ядер ^1H , 125.78 МГц для ядер ^{13}C) в CDCl_3 по стандартным методикам фирмы Bruker, внутренний стандарт TMC. Масс-спектры MALDI TOF/TOF положительных ионов (матрица – синапиновая кислота) записаны на масс-спектрометре Bruker AutoflexTM III Smartbeam. Подготовка проб для регистрации масс-спектров проведена по методике «сухая капля»: в отдельной пробирке смешивают растворы матричного и анализируемого веществ (50:1 – 100:1), после этого каплю раствора наносят на мишень и высушивают потоком тёплого воздуха. Пробу с мишени переводят в газовую фазу с помощью лазерных импульсов (200 импульсов с частотой 100 Гц). В качестве источника лазерного излучения применяют твёрдотельный УФ лазер с длиной волны излучения 355 нм. Элементный анализ проводили на анализаторе фирмы Carlo Erba 1106. Ход реакций контролировали методом ТСХ на пластинах Sorbfil (ПТСХ-АФ-В), элюент – $\text{C}_6\text{H}_{12}-\text{EtOAc}$, 10:1, проявление парами I_2 . Для колоночной хроматографии использовали силикагель КСК (100–200 мкм).

Реакция 1-изопропил-4-метил-7,8,10,12,13-пентаоксаспиро[5.7]тридекана с α,ω -алкандиаминами в присутствии катализатора $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. В сосуд Шленка, установленный на магнитной мешалке, загружали при ~ 20 °С тетрагидрофуран (10 мл), $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.05 ммоль), 1-

изопропил-4-метил-7,8,10,12,13-пентаокса Spiro[5.7]тридекан (20 ммоль) и соответствующий α,ω -алкандиамин (10.00 ммоль). Реакционную смесь перемешивали 6 ч при ~ 20 °C и выпаривали тетрагидрофуран. Добавляли CH_2Cl_2 (10 мл), смесь промывали водой (4 \times 5 мл). органический слой сушили (MgSO_4) и очищали колоночной хроматографией на SiO_2 , элюент ПЭ : $\text{Et}_2\text{O} = 10 : 1$, выделяя азопероксиды **9-15**, стабильные при хранении при комнатной температуре. Ход реакций контролировали с помощью ТСХ, элюент – гексан– EtOAc , 5 : 1, проявляли парами I_2 .

Синтез 1-изопропил-4-метил-7,8,10,12,13-пентаокса Spiro[5.7]тридекана 1 осуществляли согласно описанной методике [18].

1,2-ди((изопропил-4-метил-7,8,12,13-тетраокса-10-азаспиرو[5.7]тридекан-10-ил)этан (9).
Выход 0.49 г (95 %), б/ц масло. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 0.84-0.85 (м, 3H), 0.88-0.93 (м, 6H), 1.40-1.45 и 1.56-1.59 (м, 2H), 1.65-1.67 (м, 1H), 1.74-1.75 и 0.79-0.85 (м, 2H), 1.52-1.57 (м, 1H), 2.14-2.19 (м, 1H), 2.64-2.67 и 1.00-1.06 (м, 2H), 2.06–2.09 (м, 4H, H_2C), 5.65 и 5.57 (д, CH_a , $J = 15.0$ Hz, 2H), 5.41 и 5.40 (д, CH_b , $J = 15.0$ Hz, 2H). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м.д.: 19.4, 21.9, 23.1, 23.4, 24.7, 28.4, 34.5, 39.3, 46.9, 51.8, 88.4, 113.3. MALDI TOF/TOF, m/z : 517 $[\text{M}-\text{H}]^+$.

1,3-ди((изопропил-4-метил-7,8,12,13-тетраокса-10-азаспиро[5.7]тридекан-10-ил)пропан (10).
Выход 0.42 г (80 %), б/ц масло. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 0.84-0.85 (м, 3H), 0.88-0.92 (м, 6H), 1.37-1.46 и 1.56-1.60 (м, 4H), 1.62-1.65 (м, 1H), 1.74-1.75 и 0.79-0.85 (м, 2H), 1.51-1.54 (м, 1H), 2.14-2.19 (м, 1H), 2.64-2.67 и 1.00-1.06 (м, 4H), 5.62 и 5.58 (д, CH_a , $J = 15.0$ Hz, 2H), 5.41 и 5.40 (д, CH_b , $J = 15.0$ Hz, 2H). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м.д.: 19.4, 21.9, 23.1, 23.4, 24.7, 28.4, 34.5, 39.2, 39.9, 46.8, 51.8, 88.8, 110.8. MALDI TOF/TOF, m/z : 531 $[\text{M}-\text{H}]^+$.

1,4-ди((изопропил-4-метил-7,8,12,13-тетраокса-10-азаспиро[5.7]тридекан-10-ил)бутан (11).
Выход 0.53 г (80 %), б/ц кристаллы, $T_{\text{пл}} = 82-83^\circ\text{C}$. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 0.82-0.83 (м, 3H), 0.87-0.92 (м, 6H), 1.40-1.46 и 1.55-1.63 (м, 2H), 1.64-1.68 (м, 1H), 1.74-1.76 и 0.82-0.92 (м, 2H), 1.52-1.54 (м, 1H), 2.08–2.11 (м, 4H, H_2C), 2.16-2.18 (м, 1H), 2.63-2.66 и 1.00-1.10 (м, 2H), 2.97–3.24 (м, 4H, H_2C), 5.67 и 5.62 (д, CH_a , $J = 15.0$ Hz, 2H), 5.41 (д, CH_b , $J = 15.0$ Hz, 2H). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м.д.: 19.4, 21.9, 23.1, 23.4, 24.7, 25.8, 28.4, 33.8, 39.2, 46.9, 51.8, 88.4, 106.0, 88.3, 110.4. MALDI TOF/TOF, m/z : 545 $[\text{M}-\text{H}]^+$.

1,5-ди((изопропил-4-метил-7,8,12,13-тетраокса-10-азаспиро[5.7]тридекан-10-ил)пентан (12).
Выход 0.47 г (86 %), б/ц масло. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 0.86-0.87 (м, 3H), 0.89-0.92 (м, 6H), 1.27–1.30 (м, 2H), 1.41-1.46 и 1.57-1.60 (м, 4H), 1.65-1.66 (м, 1H), 1.75-1.77 и 0.86-0.87 (м, 2H), 1.52-1.54 (м, 1H), 2.17-2.20 (м, 1H), 2.72-2.74 и 1.02-1.07 (м, 4H), 5.58 и 5.54 (д, CH_a , $J = 12.0$ Hz, 2H), 5.42 (д, CH_b , $J = 12.0$ Hz, 2H). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м.д.: 19.4, 21.9, 23.1, 23.4, 24.7, 25.1, 28.4, 28.9, 34.5, 39.3, 49.3, 51.8, 89.5, 113.9. MALDI TOF/TOF, m/z : 559 $[\text{M}-\text{H}]^+$.

1,7-ди((изопропил-4-метил-7,8,12,13-тетраокса-10-азаспиро[5.7]тридекан-10-ил)гептан (13).
Выход 0.52 г (91 %), б/ц масло. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 0.83-0.84 (м, 3H), 0.86-0.94 (м, 6H), 1.55-1.59 и 1.39-1.45 (м, 10H), 1.62-1.64 (м, 1H), 1.73-1.76 и 0.83-0.86 (м, 2H), 1.51-1.53 (м, 3H), 2.15-2.18 (м, 3H), 2.63-2.66 и 1.00-1.05 (м, 2H), 5.62 и 5.57 (д, CH_a , $J = 15.0$ Hz, 2H), 5.40 и 5.39 (д, CH_b , $J = 15.0$ Hz, 2H). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м.д.: 19.4, 21.9, 23.1, 23.4, 24.7, 26.9, 27.1, 27.2, 27.4, 28.3, 28.4, 29.3, 34.5, 39.2, 39.3, 51.8, 88.6, 114.0. MALDI TOF/TOF, m/z : 587 $[\text{M}-\text{H}]^+$.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ (FMRS-2022-0074 и FMRS-2022-0079).

Литература

1. Baeyer A., Villiger V. Über die Nomenclatur der Superoxyde und die Superoxyde der Aldehyde // *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 1900. Vol. 33. P. 2479–2487.
2. Oliveira R., Guedes R. C., Meireles P., Albuquerque I. S., Goncalves L. M., Pires E., Bronze M. R., Gut J., Rosenthal P. J., Prudencio M., Moreira R., O'Neill P. M., Lopes F. Tetraoxane–Pyrimidine Nitrile Hybrids as Dual Stage Antimalarials // *J. Med. Chem.* 2014. Vol. 57. P. 4916–4923.
3. Ishikawa S., Nojima T., Sawaki Y. Reactivity of nitroso oxides: effect of polar substituents and reaction mechanism // *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2.* 1996. Vol.1. P. 127–132.
4. Wamser C. C., Herring J. W. Photooxidation of benzophenone oxime and derivatives // *J. Org. Chem.* 1976. Vol. 41. P. 1476–1477.
5. McCullough K. J., Mori M., Tabuchi T., Yamakoshi H., Kusabayashi S., Nojima M. [3 + 2] Cycloadditions of carbonyl oxides to imines: an alternative approach to the synthesis of 1,2,4-dioxazolidines // *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1.* 1995. Vol. 1. P. 41–48.
6. Schmitz E. Cyclische Peroxyde aus Hydrazinverbindungen // *Liebigs Ann.* 1960. Vol. 635. P. 73–82.
7. Satake S., Ushigoe Y., Nojima M., McCullough K. J. The synthesis of novel 3,4-dihydro-1,2,5,7,4-tetroxazocine derivatives via extended [3 + 3 + 2] cycloaddition reactions between a carbonyl oxide, a nitron and an aldehyde // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1995. Vol. 14. P. 1469–1470.
8. Ellis G. L., Amewu R., Sabbani S., Stocks P. A., Shone A., Stanford D., Gibbons P., Davies J., Vivas L., Charnand S., Bongard E., Hall C., Rimmer K., Lozanom S., Jesus M., Gargallo D., Ward S. A., O'Neill P. M. Two-Step Synthesis of Achiral Dispiro-1,2,4,5-tetraoxanes with Outstanding Antimalarial Activity, Low Toxicity, and High-Stability Profiles // *J. Med. Chem.* 2008. Vol. 51. P. 2170–2177.
9. Rode A. B., Chung K., Kim Y. W., Hong I. S. Synthesis and Cetane-Improving Performance of 1,2,4,5-Tetraoxane and 1,2,4,5,7,8-Hexaoxonane Derivatives // *Energy Fuels.* 2010. Vol. 24, № 3. P. 1636–1639.
10. Coghi P., Yaremenko I. A., Prommana P., Radulov P. S., Syroeshkin M. A., Wu Y. J., Gao J. Y., Gordillo-Martinez F. M., Mok S., Kam-Wai Wong V., Uthaipibull C., Terent'ev A. O. Novel Peroxides as Promising Anticancer Agents with Unexpected Depressed Antimalarial Activity // *Chem. Med. Chem.* Vol. 13, № 9. P. 902–908.
11. Opsenica I., Opsenica D., Lanteri C. A., Anova L., Mithous W. K., Smith K. S., Šolaja B. A. New Chimeric Antimalarials with 4-Aminoquinoline Moiety Linked to a Tetraoxane Skeleton // *J. Med. Chem.* 2008. Vol. 51. P. 6216–6219.
12. Zheng W., Wojtas L., Antilla J. C. Chiral Phosphoric Acid Catalyzed Peroxidation of Imines // *Angew. Chem., Int. Ed.* 2010. Vol. 49. P. 6589–6591.
13. Chung L. W., Hayashi S., Lundberg M., Nakatsu T., Kato H., Morokuma K. Mechanism of Efficient Firefly Bioluminescence via Adiabatic Transition State and Seam of Sloped Conical Intersection // *J. Am. Chem. Soc.* 2008. Vol. 130. P. 12880–12881.
14. Tyumkina T. V., Makhmudiyarova N. N., Kiyamutdinova G. M., Meshcheryakova E. S., Bikmukhametov K. Sh., Abdullin M. F., Khalilov L. M., Ibragimov A. G., Dzhemilev U. M. Synthesis, molecular structure,

- conformation and biological activity of Ad-substituted N-aryl-tetraoxaspiroalkanes // *Tetrahedron*. 2018. Vol. 74. P. 1749–1758.
15. Dong-Ze L., Ji-Kai L. Peroxy natural products // *Nat. Prod. Bioprospect.* 2013. Vol. 3, № 5. P. 161–206.
 16. Singh C., Singh A. S., Naikade N. K., Verma V. P., Hassam M., Gupta N., Pandey S. Hydrazinium Carbazate- H_2O_2 : An Ideal Combination for Diimide Reduction of Base-Sensitive Unsaturated Peroxides // *Synthesis*. 2010. Vol. 6. P. 1014–1022.
 17. Salvador J. A. R., Carvalho J. F. S., Neves M. A. C., Silvestre S. M., Leitao A. J., Silva M. M. C., Melo M. L. S. Anticancer steroids: linking natural and semi-synthetic compounds // *Nat. Prod. Rep.* 2013. Vol. 30, №2. P. 324–374.
 18. Махмудиярова Н. Н., Шангараев К. Р., Мещерякова Е. С., Тюмкина Т. В., Ибрагимов А. Г., Джемилев У. М. Новый метод синтеза N-замещенных спиросочлененных терпеновых аза-дипероксидов // *Химия гетероциклических соединений*. 2019. Т. 55, № 11. С. 1111–1119.
 19. Makhmudiyarova N. N., Ishmukhametova I. R., Tyumkina T. V., Ibragimov A. G., Dzhemilev U. M. Synthesis of N-aryl-hexaoxazadispiroalkanes using lanthanide catalysts // *Tetrahedron Lett.* 2018. Vol. 59. P. 3161–3164.

Synthesis of N-substituted spirocompounded tetraoxazocanes of the terpene series

I. R. Ishmukhametova¹, L. A. Garipova²,
A. A. Khairullina², N. N. Makhmudiyarova^{1*}

¹Institute of Petrochemistry and Catalysis, Russian Academy of Sciences
141 Prospekt Oktyabrya, 450075 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia

²Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education
"Ufa University of Science and Technology"
32 Zaki Validi Street, 450076 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia

*Email: natali-mnn@mail.ru

An effective method for the synthesis of α,ω -di((isopropyl-4-methyl-7,8,12,13-tetraoxa-10-azaspiro[5.7]tridecane-10-yl)) has been developed alkanes by the recycling reaction of 1-isopropyl-4-methyl-7,8,10,12,13-pentaoxaspiro[5.7]tridecane with α,ω -alkanediamines with $Sm(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ as a catalyst.

Keywords: azadiperoxides; α,ω -diaminoalkanes; catalysis; recyclization; terpene-substituted pentaoxaspiroalkane

DOI: 10.15643/swipс-2024-15

Синтез новых 9-азабицикло[4.2.1]нона-2,4-диенов на основе циклоприсоединения алленов к метил 1*H*-азепин-1-карбоксилату

Г. Н. Кадикова

Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН

Россия, Республика Башкортостан, 450075 г. Уфа, проспект Октября, 141

Email: Kad.Gulnara@gmail.com

Впервые осуществлена циклосодимеризация нона-1,2-диена, гепта-5,6-диен-1-ола и бута-2,3-диен-2-илбензола с метил 1*H*-азепин-1-карбоксилатом под действием каталитической системы на основе комплексов кобальта (II) $\text{CoX}_2(\text{dppe})/\text{Zn}/\text{ZnI}_2$ ($\text{X} = \text{асас}, \text{ОАс}, \text{Br}, \text{I}, \text{Cl}$), приводящая к образованию ранее неизвестных 9-азабицикло[4.2.1]нона-2,4-диенов с высокими выходами. Проведены исследования противоопухолевых свойств синтезированных азабициклов с использованием опухолевых клеточных линий (U937, K562, Jurkat, HL60) и нормальных фибробластов.

Ключевые слова: металлокомплексный катализ, циклоприсоединение, метил 1*H*-азепин-1-карбоксилат, аллены, 9-азабицикло[4.2.1]нона-2,4-диены

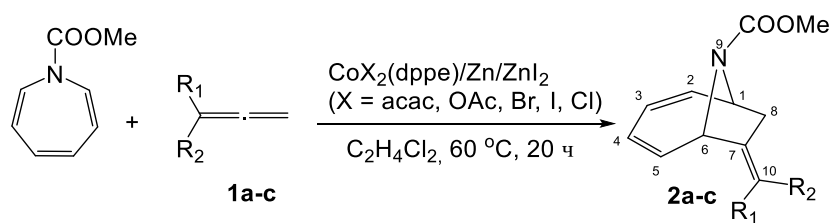
Исследования в области химических превращений азепинов характеризуются высокой практической значимостью. На основе азепинов и их производных разработан ряд важных лекарственных препаратов, используемых в мировой медицине в качестве эффективных антипсихотических, анальгезирующих, противоэпилептических, противосудорожных и антигистаминных средств [1]. Например, это такие лекарственные препараты, как нитразепам, феназепам, диазепам, элениум, оксазепам, азапин, азеластин, карбамазепин, кломипрамин.

В настоящее время одним из перспективных направлений исследований в области химии азепинов являются реакции каталитического циклоприсоединения [2-5], приводящие к образованию мостиковых 9-азабицикло[4.2.1]нонанов. 9-Азабицикло[4.2.1]нонановый остов является ключевым структурным элементом биологически активных алкалоидов (анатоксин-а [6], пиннамин [7], бис-гомозепабатидин [8], UB-165 [9]), активно используемых в

фармакологических исследованиях по созданию лекарственных препаратов для лечения психических заболеваний, связанных с нарушением выработки нейротрансмиттеров.

Ранее [3-5] нами впервые был предложен эффективный метод синтеза 9-азабицикло[4.2.1]нонади(три)енов на основе реакций кобальт(I)-катализируемого [6π+2π] циклоприсоединения с участием *N*-замещенных азепинов. В предлагаемой работе мы впервые осуществили циклосодимеризацию алленов с метил 1*H*-азепин-1-карбоксилатом с использованием каталитической системы на основе комплексов кобальта.

В качестве исходных соединений были использованы нона-1,2-диен **1a**, гепта-5,6-диен-1-ол **1b** и бута-2,3-диен-2-илбензол **1c**. Установлено, что реакция алленов **1a-c** с метил 1*H*-азепин-1-карбоксилатом под действием каталитической системы $\text{CoX}_2(\text{dppe})/\text{Zn}/\text{ZnI}_2$ ($\text{X} = \text{acac}, \text{OAc}, \text{Br}, \text{I}, \text{Cl}$) проходит по пути [6+2] циклоприсоединения с образованием (*E*)-9-азабицикло[4.2.1]нона-2,4-диенов **2a-c** с выходами 63-93 %. Во всех случаях азабициклы формируются в виде двух *N*-(CO)OMe ротамеров в соотношении 1:1, которые возникают из-за ограниченного вращения заместителя вокруг C-N связи (схема 1).



$\text{CoX}_2(\text{dppe})/\text{Zn}/\text{ZnI}_2$	R_1	R_2	Выход 2a-c (%)
$\text{Co}(\text{acac})_2(\text{dppe})/\text{Zn}/\text{ZnI}_2$	H	Hex	a: 93
	H	$(\text{CH}_2)_4\text{OH}$	b: 80
	CH_3	Ph	c: 75
$\text{Co}(\text{OAc})_2(\text{dppe})/\text{Zn}/\text{ZnI}_2$	H	Hex	a: 90
	H	$(\text{CH}_2)_4\text{OH}$	b: 77
	CH_3	Ph	c: 73
$\text{CoBr}_2(\text{dppe})/\text{Zn}/\text{ZnI}_2$	H	Hex	a: 84
	H	$(\text{CH}_2)_4\text{OH}$	b: 72
	CH_3	Ph	c: 66
$\text{CoI}_2(\text{dppe})/\text{Zn}/\text{ZnI}_2$	H	Hex	a: 91
	H	$(\text{CH}_2)_4\text{OH}$	b: 81
	CH_3	Ph	c: 76
$\text{CoCl}_2(\text{dppe})/\text{Zn}/\text{ZnI}_2$	H	Hex	a: 80
	H	$(\text{CH}_2)_4\text{OH}$	b: 70
	CH_3	Ph	c: 63

Схема 1. Циклоприсоединение 1,2-диенов к метил 1*H*-азепин-1-карбоксилату

Согласно анализу двумерного спектра NOESY оба ротамера циклоаддуктов **2a-c** имеют *E*-конфигурацию *экзо*-двойной связи C(7)-C(10). Например, в спектре NOESY (*E*)-9-азабицикло[4.2.1]нона-2,4-диенов **2a,b** присутствуют кросс-пики между *СИН*-

ориентированным протоном HC(10) и сигналом узлового протона HC(6), что свидетельствует об *E*-конфигурации *экзо*-двойной связи (схема 1).

Согласно проведенным исследованиям, наилучшие результаты в реакции алленов **1a-c** с метил 1*H*-азепин-1-карбоксилатом получены с использованием в качестве катализаторов Co(асас)₂ (**2a-c** 75-93 %), CoI₂ (**2a-c** 76-91 %), Co(OAc)₂ (**2a-c** 73-90 %). При использовании других катализаторов наблюдается снижение выхода циклоаддуктов: CoBr₂ (**2a-c** 66-84 %), CoCl₂ (**2a-c** 63-80 %) (схема 1).

Ранее нами обнаружено, что замещенные 9-азабицикло[4.2.1]нонади(три)ены проявляют противоопухолевые свойства [3-5]. В развитие данных исследований, а также с целью поиска веществ-кандидатов, перспективных для создания эффективных противоопухолевых препаратов, мы изучили цитотоксическую активность синтезированных в работе (E)-9-азабицикло[4.2.1]нона-2,4-диенов **2a-c** *in vitro*. В исследовании использованы опухолевые клеточные линии U937, K562, Jurkat, HL60, а также нормальные фибробласты (табл. 1). Согласно анализу полученных результатов, наибольшую цитотоксическую активность на всех исследованных клеточных линиях проявил 9-азабицикло[4.2.1]нона-2,4-диен **2a**, содержащий гексильный заместитель (IC₅₀ = 0.008 ± 0.001 - 0.051 ± 0.003 μM). Напротив, наличие в структуре азабицикла **2b** гидроксильной группы приводит к снижению противоопухолевой активности (IC₅₀ = 0.039 ± 0.003 - 0.135 ± 0.012). Обнаружено, что противоопухолевый эффект 9-азабицикло[4.2.1]нона-2,4-диенов **2a-c** по отношению к клеткам линий Jurkat, U937 и HL60 выше, чем к клеткам K562.

Таблица 1. Цитотоксическая активность 9-азабицикло[4.2.1]нона-2,4-диенов **2a-c** в отношении опухолевых клеточных линий Jurkat, K562, U937, HL60 и нормальных фибробластов (μM)

Соединение	IC ₅₀ (μM)				
	Jurkat	K562	U937	HL60	Фибробласты
2a	0.011 ± 0.001	0.051 ± 0.003	0.020 ± 0.002	0.008 ± 0.001	0.105 ± 0.009
2b	0.066 ± 0.007	0.135 ± 0.012	0.039 ± 0.003	0.057 ± 0.005	0.376 ± 0.033
2c	0.046 ± 0.003	0.097 ± 0.008	0.074 ± 0.006	0.036 ± 0.002	0.302 ± 0.021

Таким образом, впервые изучена циклодимеризация нона-1,2-диена, гепта-5,6-диен-1-ола и бута-2,3-диен-2-илбензола с метил 1*H*-азепин-1-карбоксилатом под действием трехкомпонентной каталитической системы на основе комплексов кобальта (II), приводящая к образованию ранее неизвестных (E)-9-азабицикло[4.2.1]нона-2,4-диенов с высокими выходами (63-93 %).

Экспериментальная часть

Хроматографический анализ проводили на приборе Shimadzu GC-9A, колонка 2000 x 2 мм, неподвижная фаза – силикон SE-30 (5 %) на Chromaton N-AW-HMDS (0.125-0.160 мм), газ-носитель – гелий (30 мл/мин), при программировании температуры от 50 до 300 °С со скоростью 8 °С/мин. Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C записаны в CDCl_3 на спектрометрах “Bruker Avance-500” (125 МГц для ^{13}C и 500 МГц для ^1H), химические сдвиги даны относительно тетраметилсилана. Масс-спектры высокого разрешения (HRMS) измерены на приборе Bruker maXis (с ионизацией электроспреем (ESI)). Для растворов в $\text{MeCN}-\text{H}_2\text{O}$ использовали инъекцию шприцом (скорость потока 5 мл/мин). Азот подавали в виде сухого газа; температура интерфейса была установлена на 180 °С. Дихлорэтан осушали над P_2O_5 . Все реакции проводились в токе аргона. Синтез соединений **2a-c** осуществлен аналогично известной в литературе методике [3-5].

Метил 7-[(ϵ -гептилиден]-9-азабицикло[4.2.1]нона-2,4-диен-9-карбоксилат (2a). Выход 93 %, желтоватая маслянистая жидкость, существует в виде двух ротамеров. ^1H ЯМР (500 МГц, CDCl_3) δ , м.д.: 6.00-6.22 (м, 4H), 5.59-5.73 (м, 4H), 5.17 (д, $J = 7.0$ Гц, 2H), 5.03 (д, $J = 5.4$ Гц, 1H), 4.97 (д, $J = 5.4$ Гц, 1H), 4.60 (т, $J = 7.0$ Гц, 1H), 4.55 (д, $J = 7.0$ Гц, 1H), 3.65 (с, 6H), 2.65-2.83 (м, 4H), 1.93 (дд, $J = 13.4$ Гц, $J = 7.0$ Гц, 2H), 1.20-1.33 (м, 18H), 0.86 (т, $J = 6.7$ Гц, 6H). ^{13}C ЯМР (125 МГц, CDCl_3) δ , м.д.: 154.5 (2C), 146.3, 145.2, 138.1, 137.9, 137.6 (2C), 123.7, 123.6, 123.5 (2C), 122.0, 121.8, 60.5 (2C), 56.7 (2C), 52.5 (2C), 42.4, 41.6, 31.7 (2C), 29.3 (2C), 29.2 (2C), 28.8 (2C), 22.6 (2C), 14.0 (2C). HRMS (ESI-TOF): вычислено для $\text{C}_{17}\text{H}_{25}\text{NO}_2$ [$\text{M} + \text{H}$] $^+$ 276.1963, найдено 276.1961.

Метил 7-[(ϵ -5-гидроксипентилиден]-9-азабицикло[4.2.1]нона-2,4-диен-9-карбоксилат (2b). Выход 80 %, желтоватая маслянистая жидкость, существует в виде двух ротамеров. ^1H ЯМР (500 МГц, CDCl_3) δ , м.д.: 6.02-6.22 (м, 4H), 5.62-5.73 (м, 4H), 5.16-5.24 (м, 2H), 5.05 (д, $J = 6.0$ Гц, 1H), 4.99 (д, $J = 6.0$ Гц, 1H), 4.62 (т, $J = 7.0$ Гц, 1H), 4.57 (т, $J = 7.0$ Гц, 1H), 3.65 (с, 6H), 3.62 (т, $J = 6.5$ Гц, 4H), 2.67-2.85 (м, 4H), 1.98 (дд, $J = 14.3$ Гц, $J = 7.0$ Гц, 4H), 1.52-1.60 (м, 4H), 1.42 (дт, $J = 15.0$ Гц, $J = 7.0$ Гц, 4H). ^{13}C ЯМР (125 МГц, CDCl_3) δ , м.д.: 154.5 (2C), 146.7, 145.9, 138.0, 137.9, 137.6, 137.5, 123.8, 123.7, 123.6, 123.57, 121.5, 121.4, 62.7 (2C), 60.6 (2C), 56.7 (2C), 52.4 (2C), 42.5, 41.6, 32.2 (2C), 29.0 (2C), 25.3 (2C). HRMS (ESI-TOF): вычислено для $\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{NO}_3$ [$\text{M} + \text{H}$] $^+$ 264.1599, найдено 264.1596.

Метил 7-[(ϵ -1-фенилэтилиден]-9-азабицикло[4.2.1]нона-2,4-диен-9-карбоксилат (2c). Выход 75 %, желтоватая маслянистая жидкость, существует в виде двух ротамеров. ^1H ЯМР (500 МГц, CDCl_3) δ , м.д.: 7.32 (т, $J = 7.7$ Гц, 4H), 7.13-7.28 (м, 6H), 6.38 (дд, $J = 10.5$ Гц, $J = 6.0$ Гц, 1H), 6.30 (дд, $J = 10.0$ Гц, $J = 6.0$ Гц, 1H), 5.95-6.04 (м, 2H), 5.75 (тд, $J = 17.7$ Гц, $J = 7.8$ Гц, 4H), 5.32 (д, $J = 6.0$ Гц, 1H), 5.23 (д, $J = 6.0$ Гц, 1H), 4.60 (т, $J = 7.0$ Гц, 1H), 4.53 (т, $J = 7.0$ Гц, 1H), 3.68 (с, 6H), 2.79-2.92 (м, 2H), 2.64 (дд, $J = 15.2$ Гц, $J = 6.0$ Гц, 2H), 2.02 (с, 6H). ^{13}C ЯМР (125 МГц, CDCl_3) δ , м.д.: 154.5 (2C), 143.0, 142.8, 142.0 (2C), 141.0 (2C), 137.1 (2C), 135.9, 135.7, 128.2 (4C), 127.5 (4C), 126.6, 126.5, 124.2 (2C), 123.7, 123.5, 52.4 (2C), 59.6 (2C), 57.4 (2C), 45.3, 44.6, 23.0 (2C). HRMS (ESI-TOF): вычислено для $\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{NO}_2$ [$\text{M} + \text{H}$] $^+$ 282.1493, найдено 282.1491.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ (FMRS-2022-0075).

Структурные исследования проведены в региональном Центре коллективного пользования «Агидель» УФИЦ РАН.

Литература

1. Dorababu A. Update of Recently (2016–2020) Designed Azepine Analogs and Related Heterocyclic Compounds with Potent Pharmacological Activities // Polycyclic Aromatic Compounds. 2023. V. 43(3). P. 2250-2268.
2. Дьяконов В. А., Кадикова Г. Н., Джемилев У. М. Химия 1,3,5-циклогептатриенов с участием комплексов переходных металлов // Успехи химии. 2018. Т. 87, № 8. С. 797-820.
3. D'yakonov V. A., Kadikova G. N., Nasretdinov R. N., Dzhemileva L. U., Dzhemilev U. M. Targeted Synthesis of 9-Azabicyclo[4.2.1]nona-2,4,7-trienes by Cobalt(I)-Catalyzed $[6\pi+2\pi]$ -Cycloaddition of Alkynes to *N*-Substituted Azepines and Their Antitumor Activity // Eur. J. Org. Chem. 2020. V. 5. P. 623–626.
4. Kadikova G. N., D'yakonov V. A., Nasretdinov R. N., Dzhemileva L. U., Dzhemilev U. M. Cobalt(I)-catalyzed $[6\pi+2\pi]$ -cycloaddition of allenes to *N*-carbethoxy(phenoxy)azepines for the synthesis of 9-azabicyclo[4.2.1]nona-2,4-dienes // Tetrahedron. 2020. V. 76. P. 130996.
5. Kadikova G. N., D'yakonov V. A., Nasretdinov R. N., Dzhemileva L. U., Dzhemilev U. M. Synthesis of new alkynyl containing 9-azabicyclo[4.2.1]nonatrienes from diynes and azepines // Mendeleev Commun. 2020. V. 30. P. 318-319.
6. Brenneman J. B., Martin S. F. Application of Intramolecular Enyne Metathesis to the Synthesis of Aza[4.2.1]bicyclics: Enantiospecific Total Synthesis of (+)-Anatoxin-a // Org. Lett. 2004. V. 6. P. 1329-1331.
7. Takada N., Iwatsuki M., Suenaga K., Uemura D. Pinnamine, an alkaloidal marine toxin, isolated from *Pinna muricata* // Tetrahedron Lett. 2000. V. 41. P. 6425–6428.
8. Malpass J. R., Hemmings D. A., Wallis A. L., Fletcher S. R., Patel S. Synthesis and nicotinic acetylcholine-binding properties of epibatidine homologues: Homoepibatidine and dihomoepipatidine // J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2001. V. 1. P. 1044-1050.
9. Karig G., Large J. M., Sharples C. G. V., Sutherland A., Gallagher T., Wonnacott S. Synthesis and nicotinic binding of novel phenyl derivatives of UB-165. Identifying factors associated with $\alpha 7$ selectivity // Bioorg. Med. Chem. Lett. 2003. V. 13. P. 2825-2828.

Synthesis of new 9-azabicyclo[4.2.1]nona-2,4-dienes via the cycloaddition of allenes and methyl 1*H*-azepine-1-carboxylate

G. N. Kadikova

Institute of Petrochemistry and Catalysis, Russian Academy of Sciences
141 Prospekt Oktyabrya, 450075 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia

Email: Kad.Gulnara@gmail.com

Cyclocodimerization of nona-1,2-diene, hepta-5,6-dien-1-ol and buta-2,3-dien-2-ylbenzene with methyl 1*H*-azepine-1-carboxylate was carried out for the first time under the action of a catalytic system based on cobalt(II) complexes $\text{CoX}_2(\text{dppe})/\text{Zn}/\text{ZnI}_2$ ($X = \text{acac}, \text{OAc}, \text{Br}, \text{I}, \text{Cl}$), leading to the formation of previously unknown 9-azabicyclo[4.2.1]nona-2,4-dienes in high yields. Antitumor properties of the synthesized azabicycles were studied using tumor cell lines (U937, K562, Jurkat, HL60) and normal fibroblasts.

Keywords: metal complex catalysis, cycloaddition, methyl 1*H*-azepine-1-carboxylate, allenes, 9-azabicyclo[4.2.1]nona-2,4-dienes

DOI: 10.15643/swipc-2024-16

Каталитический синтез и сонохимическая изомеризация полиаддуктов на основе фуллерена C₆₀ и камфоры

З. С. Кинзябаева*, А. Р. Ахметов, Р. А. Байкова

Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН

Россия, Республика Башкортостан, 450075 г. Уфа, проспект Октября, 141

*Email: zefa5@rambler.ru

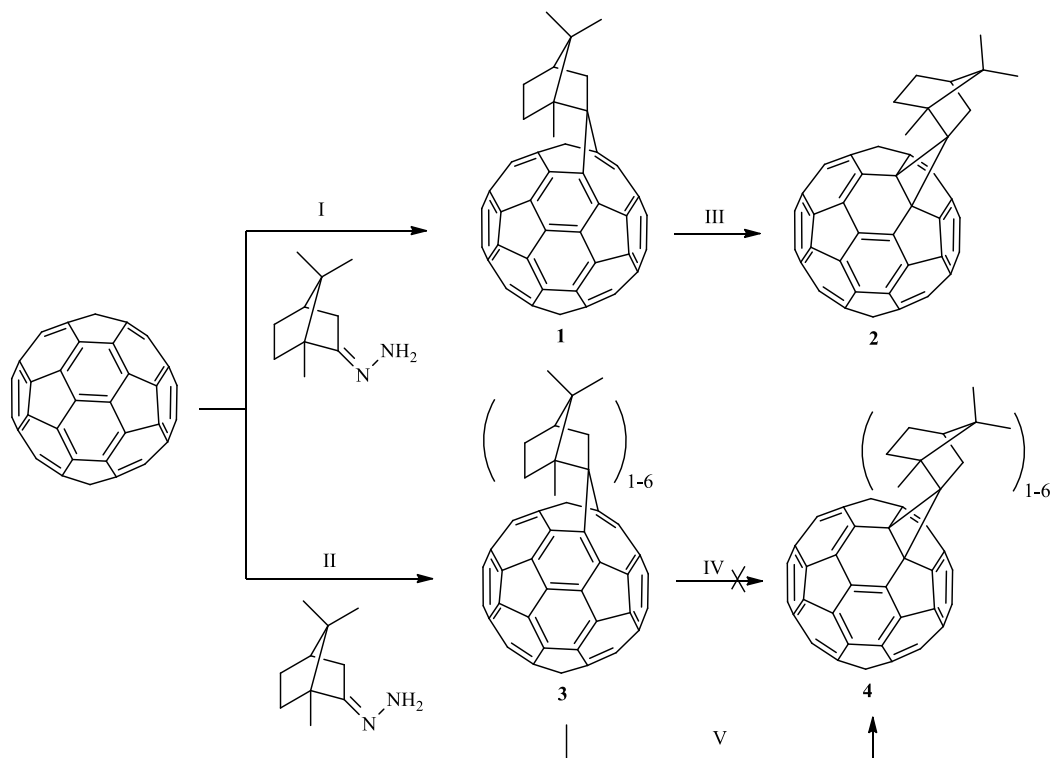
Получены полиаддукты фуллерена C₆₀, содержащие спироциклические фрагменты камфоры в реакции металлокомплексного катализа системой Pd(acac)₂-2PPh₃-4Et₃Al с участием фуллерена и диазосоединения камфоры. Впервые разработан метод структурной перегруппировки [5,6]-открытого полиаддукта фуллерена C₆₀, содержащего спироциклический фрагмент камфоры в [6,6]-закрытый изомер. Реакция изомеризации проходит с количественным выходом в мягких условиях: при комнатной температуре в течение 1 часа.

Ключевые слова: фуллерен C₆₀, металлокомплексный катализ, ультразвук, [5,6]-открытый изомер, [6,6]-закрытый изомер, изомеризация

Реакции циклоприсоединения к каркасу фуллерена C₆₀ являются наиболее распространенной трансформацией, которая позволяет получить широкий ряд циклоаддуктов. Реакции [n+2]-циклоприсоединения (n=1–4) по связям [6,6] энергетически более выгодны, нежели присоединение к связи [5,6] [1]. [5,6]-аддукты - это продукты кинетического контроля реакции, которые в соответствующих условиях переходят в термодинамически более стабильные [6,6]-закрытые изомеры [2]. При взаимодействии фуллерена C₆₀ с диазосоединениями в термических условиях образуется смесь метанофуллеренов (6,6-закрытый изомер) и гомофуллеренов (5,6-открытый изомер). В условиях металлокомплексного катализа удаётся селективно получить либо 5,6-открытые, либо 6,6-закрытые изомеры фуллерена C₆₀ [3-5]. Процесс изомеризации [5,6]-открытого изомера в [6,6]-закрытый является одной из самых распространённых трансформаций углеродного каркаса фуллерена C₆₀ [6,7].

В данной работе мы предлагаем новый сонохимический метод структурной перегруппировки [5,6]-открытых изомеров в [6,6]-закрытые смеси полиаддуктов фуллерена

C_{60} , содержащих спироциклические фрагменты камфоры ($n=1-6$), которые синтезированы впервые. Синтез смеси полициклоаддуктов фуллерена C_{60} , содержащих спироциклические фрагменты камфоры **3** (схема 1) основан на разработанной ранее методике селективного металлокомплексного катализа трехкомпонентной системой $Pd(acac)_2-2PPh_3-4Et_3Al$ с участием фуллерена и диазосоединений [3-5].



Реагенты и условия:

I) соотношение 1:1, MnO_2 , $20^{\circ}C$, 1.5 ч, $Pd(acac)_2:2PPh_3:4Et_3Al$;

II) соотношение 1:10;

III) 15 ч, $110^{\circ}C$, толуол;

IV) 100 ч, $180^{\circ}C$, о-дихлорбензол;

V) ультразвук, 1ч, $20^{\circ}C$.

Схема 1. Взаимодействие гидразона камфоры с фуллереном C_{60}

Бициклический диазоалкан был получен *in situ* в реакциях окисления гидразона камфоры, который был получен из кетона [3]. Ранее при взаимодействии гидразона D-(+)-камфоры с фуллереном C_{60} был получен моно-спиро-гомофуллерен **1** (схема 1) [3].

Термическая изомеризация соединения **1** протекала при кипячении в толуоле в течение 15 часов с образованием соответствующего 6,6-закрытого аддукта **2** [3]. В данной работе полученная смесь полиаддуктов **3**, в отличие от моноаддукта **1**, не подвергается термической изомеризации даже при кипячении в о-дихлорбензоле ($180^{\circ}C$) в течение 100 часов. Однако, применение ультразвука (22 КГц, 20 Вт) в течение 1 часа при $20^{\circ}C$ позволило с количественным выходом получить 6,6-закрытый изомер **4** (схема 1).

Выделенные и хроматографически очищенные аддукты **3** и **4** являются твердыми веществами темно-коричневого цвета. Структуры полученных соединений **3** и **4** установлены совокупным использованием методов одномерной и двухмерной методик ЯМР ^1H и ^{13}C . Так, в спектре ЯМР ^{13}C закрытого аддукта **4** присутствует sp^3 -гибридизованный сигнал атома фуллеренового каркаса при ~ 81 м.д., который отсутствует в открытом изомере **3**. Для аддуктов **3** и **4** в области δ 135 \div 160 м.д. зарегистрированы сигналы sp^2 -гибридизованных атомов фуллереновой сферы в виде широкой полосы с максимумом при 145-150 м.д., а также сигналы фрагментов камфоры в области 25 \div 70 м.д. (δ (м.д.) = 59.96, 58.06, 49.74, 47.94, 37.92, 37.80, 30.73, 30.18, 27.01, 25.01 для аддукта **3**; δ (м.д.) = 68.02, 65.98, 52.86, 41.07, 39.06, 38.48, 29.51, 28.77, 26.15, 25.87 для аддукта **4**). Составы соединений **3** и **4** установлены на основании масс-спектров высокого разрешения, полученных методом фотоионизации при атмосферном давлении.

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

Литература

1. Hirsch A. Addition Reactions of Buckminsterfullerene (C₆₀) // Synthesis. 1995. Vol. 8. P. 895–913.
2. Prato M., Lucchini V., Maggini M., Stimfl E., Scorrano G., Eiermann M., Suzuki T., Wudl F., Energetic Preference in 5,6 and 6,6 Ring Junction Adducts of C₆₀: Fulleroids and Methanofullerenes // J. Am. Chem. Soc. 1993. Vol. 115. P. 8479–8480.
3. Tuktarov A. R., Khuzin A. A., Korolev V. V., Dzhemilev U. M. Catalytic cycloaddition of diazoalkanes with heterocyclic substituents to fullerene C₆₀ // Russ. J. Org. Chem. 2012. Vol. 48. P. 99–103.
4. Tuktarov A. R., Korolev V. V., Tulyabaev A. R., Yanybin V. M., Khalilov L. M., Dzhemilev U. M. Cycloaddition of diazocycloalkanes to [60]fullerene in the presence of Pd-containing complex catalys // Russ. Chem. Bull. 2010. Vol. 59. P. 977–983.
5. Dzhemilev U. M., Tuktarov A. R., Korolev V. V., Khalilov L. M. Cycloaddition of cage and polycyclic diazo compounds to C₆₀ fullerene catalyzed by Pd(acac)₂-2PPh₃-4Et₃Al. // Pet. Chem. 2011. Vol. 51. P. 123–127.
6. Yamada M., Akasaka T., Nagase S. Carbene Additions to Fullerenes // Chem. Rev. 2013. Vol. 113. P. 7209–7264.
7. Reinov M. V., Yurovskaya M. A. The formation of [5,6]- and [6,6]-open fulleroid structures // Russ. Chem. Rev. 2007. Vol. 76. P. 715–730.

Catalytic synthesis and sonochemical isomerization of polyadducts based on C₆₀ fullerene and camphor

Z. S. Kinzyabaeva*, A. R. Akhmetov, R. A. Baykova

Institute of Petrochemistry and Catalysis, Russian Academy of Sciences
141 Prospekt Oktyabrya, 450075 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia

*Email: zefa5@rambler.ru

Polyadducts of C₆₀ fullerene containing spirocyclic fragments of camphor were obtained in the reaction of metal complex catalysis by the Pd(acac)₂-2PPh₃-4Et₃Al system involving fullerene and a diazo compound of camphor. A method for structural rearrangement of the [5,6]-open polyadduct of C₆₀ fullerene containing a spirocyclic fragment of camphor into a [6,6]-closed isomer was developed for the first time. The isomerization reaction occurs with a quantitative yield under mild conditions: at room temperature for 1 hour.

Keywords: C₆₀ fullerene, metal complex catalysis, ultrasound, [5,6]-open isomer, [6,6]-closed isomer, isomerization

DOI: 10.15643/swipc-2024-17

Каталитический синтез 2,7-диарилзамещенных гексазапергидропиренов

В. Ю. Кирсанов, Е. Б. Рахимова*

Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН

Россия, Республика Башкортостан, 450075, г. Уфа, проспект Октября, 141.

*E-mail: rakhimovaelena@mail.ru

Однореакторной каталитической циклоконденсацией 1,4,5,8-тетразадекалина с формальдегидом и первичными арилами синтезированы новые представители *N,N'*-дизамещенных 2,3а,5а,7,8а,10а-гексазапергидропиренов.

Ключевые слова: гетероциклизация, тетразадекалин, формальдегид, первичные амины, полициклические соединения

Полициклические соединения, в том числе производные пирена и их аналоги, представляют интерес в качестве соединений-кандидатов для разработки препаратов с противомикробными [1], анальгетическими [2] и цитостатическими [3, 4] свойствами, обладают способностью к интеркаляции [5, 6], находят применение в координационной химии [7–9].

Ранее нами было показано, что межмолекулярная гетероциклизация 1,4,5,8-тетразадекалина с *N,N*-бис(метоксиметил)-*N*-алкиламинами в присутствии $\text{SmCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [10] и рециклизация 1,3,5-трициклоалкил-1,3,5-триазинов с 1,4,5,8-тетразадекалином под действием $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [11] является эффективным методом синтеза 2,7-ди(цикло)алкил-2,3а,5а,7,8а,10а-гексазапергидропиренов (схема 1).

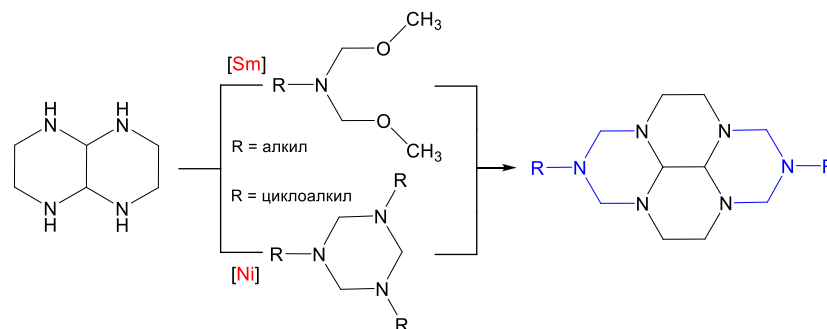


Схема 1. Каталитическая гетероциклизация 1,4,5,8-тетразадекалина с *N,N*-бис(метоксиметил)-*N*-алкиламинами и 1,3,5-трициклоалкил-1,3,5-триазинами

В развитие проводимых нами исследований в области синтеза гексаазапергидропириенов со свободными OH- и COOH-группами, а также с целью разработки способа получения ранее не описанных и перспективных для дальнейшей функционализации арилзамещенных гексаазапергидропириенов, мы изучили реакцию циклоконденсации бифункциональных ариламинов с формальдегидом и 1,4,5,8-тетраазадекалином. Предварительными экспериментами установили, что некаталитическое взаимодействие *l*-аминофенола с формальдегидом и 1,4,5,8-тетраазадекалином (**1**), взятых в мольном соотношении 2:4:1, соответственно, в условиях (MeOH-H₂O, 20 °C, 3 ч) приводит к селективному образованию индивидуального 2,7-бис(4-гидроксифенил)-2,3а,5а,7,8а,10а-гексаазапергидропириена (**2**) с выходом не более 35 %. Для увеличения выхода целевого гексаазапергидропириена (**2**) реакцию циклоконденсации провели под действием гомогенных катализаторов на основе солей переходных металлов (Cu, Co, Ni) и редкоземельных элементов (Yb, La, Sm). Наибольшую активность в данной реакции проявили катализаторы на основе солей редкоземельных элементов, при этом выход 2,7-бис(4-гидроксифенил)-2,3а,5а,7,8а,10а-гексаазапергидропириена (**2**) увеличивался в следующем ряду катализаторов (5 моль. %): SmF₃ (46 %), Sm(NO₃)₃·6H₂O (52 %), SmCl₃·6H₂O (55 %), LaCl₃·6H₂O (60 %), YbF₃ (62 %), Yb(NO₃)₃·6H₂O (63 %), YbCl₃·6H₂O (68 %). Природа противоиона (фторид, нитрат или хлорид) металла в составе лантанидной соли, как и повышение концентрации катализатора до 10 мол. % не оказывало существенного влияния на выход целевого продукта. Выбор смеси растворителей MeOH-H₂O обусловлен хорошей растворимостью исходных реагентов.

В оптимальных условиях (5 мол. % YbCl₃·6H₂O, 20 °C, 3 ч, растворитель MeOH-H₂O) ароматические амины (*l*-аминофенол, *l*-аминобензойная кислота, *l*-аминосалициловая кислота) взаимодействуют с формальдегидом и 1,4,5,8-тетраазадекалином (**1**) с селективным образованием 2,7-диарилзамещенных 2,3а,5а,7,8а,10а-гексаазапергидропириенов (**2-4**) с выходами 60–75% (схема 2).

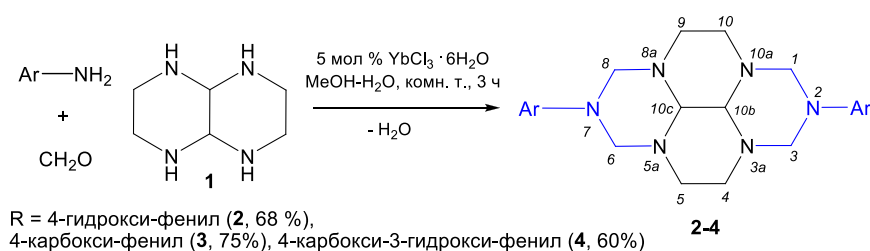


Схема 2. Каталитическая циклоконденсация 1,4,5,8-тетраазадекалина с формальдегидом и ариламинами

В спектрах ЯМР ¹H соединений (**2-4**) характеристическими являются две пары дублетных сигналов с геминальной КССВ, равной 10 Гц, относящихся к метиленовым протонам углеродных атомов, расположенных между двумя атомами азота в положениях Н-1,3,6,8. Протоны углеродных атомов в положениях Н-4,5,9,10 резонируют в виде двух дублетов с вицинальной КССВ, равной 7 Гц. В спектрах ЯМР ¹³C для гексаазапергидропириенового каркаса

соединений **2–4** характерно наличие трех сигналов с интегральной интенсивностью 2:2:1. Отнесение сигналов проведено на основании двумерных гомо- (COSY) и гетероядерных (HSQC, HMBC) экспериментов ЯМР. Предложенные структуры подтверждаются регистрацией молекулярных пиков в масс-спектрах положительных ионов, полученных ионизацией с помощью лазерной десорбции из матрицы с регистрацией их времени пролёта в отражательном режиме (MALDI TOF/TOF, разрешение 0.001 ae).

Известно [12], что конденсация ариламинов с формальдегидом приводит к иминам, образующимся *in situ* в условиях реакции. Возможный маршрут циклоконденсации с участием тетраазадекалина включает первоначально координацию атома азота имина с ионом центрального атома катализатора, нуклеофильное присоединение вторичного атома азота тетраазадекалина к образуемому карбокатиону и последующую гетероциклизацию, приводящую к гексаазапергидропиренам (схема 3). Следует отметить, что присутствие в реакционной смеси гидроксиметилпроизводного тетраазадекалина было установлено ранее [13].

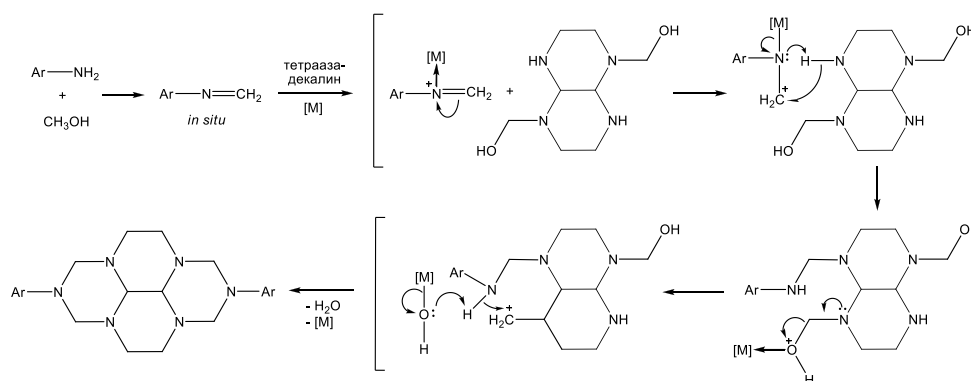


Схема 3. Возможный маршрут циклоконденсации тетраазадекалина

Таким образом, катализируемая $\text{YbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ мультикомпонентная конденсация 1,4,5,8-тетраазадекалина с формальдегидом и бифункциональными ариламинами позволяет синтезировать ранее не описанные 2,7-диарилзамещенные 2,3a,5a,7,8a,10a-гексаазапергидропирены – перспективные прекурсоры в синтезе противомикробных и цитотоксических агентов.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ (FMRS-2022-0079, FMRS-2022-0074).

Литература

1. Rakhimova E.B., Kirsanov V.Yu., Meshcheryakova E.S., Khalilov L.M., Kutepov B.I., Ibragimov A.G., Dzhemilev U.M. One-pot catalytic synthesis of 2,7-bis-substituted 4,9(10)-dimethyl-2,3a,5a,7,8a,10a-hexaazaperhydropyrenes // *Tetrahedron*. 2017. V. 73, Is. 49. P. 6880–6886.

2. Andricopolo A.D., Muller L.A., Filho V.C., Cani G.-N.R.J., Yunes R.A. Analgesic activity of cyclic imides: 1,8-naphthalimide and 1,4,5,8-naphthalenediimide derivatives // *Farmaco*. 2000. V. 55, Is. 4. P. 319–321.
3. Roknic S., Glavas-Obrovac Lj., Karner I., Piantanida I., Zinic M., Pavelic K. In vitro cytotoxicity of three 4,9-diazapyrenium hydrogensulfate derivatives on different human tumor cell lines // *Chemotherapy*. 2000. V. 46, Is. 2. P. 143–149.
4. Steiner-Biocic I., Glavas-Obrovac L., Karner I., Piantanida I., Zinic M., Pavelic K., Pavelic J. 4,9-Diazapyrenium dications induce apoptosis in human tumor cells // *Anticancer Research*. 1996. V. 16, Is. 6B. P. 3705–3708.
5. Brun A.M., Harriman A. Photochemistry of intercalated quaternary diazaaromatic salts // *Journal of the American Chemical Society*. 1991. V. 113, Is. 21. P. 8153–8159.
6. Piantanida I., Tomisic V., Zinic M. 4,9-Diazapyrenium cations. Synthesis, physico-chemical properties and binding of nucleotides in water // *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2*. 2000. Is. 2. P. 375–383.
7. Stang P.J., Olenyuk B., Fan J., Arif A.M. Combining ferrocenes and molecular squares: self-assembly of heterobimetallic macrocyclic squares incorporating mixed transition metal systems and a main group element. Single-crystal X-ray structure of $[\text{Pt}(\text{dppf})(\text{H}_2\text{O})_2][\text{OTf}]_2$ // *Organometallics*. 1996. V. 15, Is. 3. P. 904–908.
8. Stang P.J., Cao D.H., Saito S., Arif A.M. Self-assembly of cationic, tetranuclear, Pt(II) and Pd(II) macrocyclic squares. X-ray crystal structure of $[\text{Pt}_2+(\text{dppp})(4,4'\text{-bipyridyl})\text{.cntdot.2-OSO}_2\text{CF}_3]_4$. *Journal of the American Chemical Society*. 1995. V. 117, Is. 23. P. 6273–6283.
9. Balzani V., Credi A., Langford S.J., Raymo F.M., Stoddart J.F., Venturi M. Constructing Molecular Machinery: A Chemically-Switchable [2] Catenane // *Journal of the American Chemical Society*. 2000. V. 122, Is. 14. P. 3542–3543.
10. Rakhimova E.B., Ismagilov R.A., Meshcheryakova E.S., Khalilov L.M., Ibragimov A.G., Dzhemilev U.M. An efficient catalytic method for the synthesis of 2,7-dialkyl-2,3a,5a,7,8a,10a-hexaazaperhydropyrenes // *TetrahedronLett*. 2014. V. 55, Is. 46. P. 6367–6369.
11. Rakhimova E.B., Kirsanov V.Yu., Zainullin R.A., Ibragimov A.G., Dzhemilev U.M. New catalytic method for the synthesis of 2,7-dicycloalkyl-hexaazaperhydropyrenes // *Journal of Chemistry*. 2016. V. 2016. Article ID 8406172.
12. Akhmetova V.R., Khabibullina G.R., Rakhimova E.B., Vagapov R.A., Khairullina R.R., Niatshina Z.T., Murzakova N.N. Multicomponent reactions of amines with aldehydes and H₂S as efficient route to heterocycles and thioaza macrocycles // *Molecular diversity*. 2010. V. 14. P. 463–471.
13. Rakhimova E.B., Kirsanov V.Yu., Ibragimov A.G., Dzhemilev U.M. Efficient catalytic synthesis of 2,7-diaryl(hetaryl)-4,9-dimethylperhydro-2,3a,5a,7,8a,10a-hexaazapyrenes // *Russian Journal of Organic Chemistry*. 2018. V. 54, № 7. P. 1085–1089.

Catalytic synthesis of 2,7-diaryl substituted hexaazaperhydropyrenes

V. Yu. Kirsanov, E. B. Rakhimova

Institute of Petrochemistry and Catalysis, Russian Academy of Sciences
141 Prospekt Oktyabrya, 450075 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia

*E-mail: rakhimovaelena@mail.ru

New representatives of *N,N*-disubstituted 2,3a,5a,7,8a,10a-hexaazaperhydropyrenes were synthesized by single-reactor catalytic cyclocondensation of 1,4,5,8-tetraazadecaline with formaldehyde and primary arylamines.

Keywords: heterocyclization, tetraazadecaline, formaldehyde, primary amines, polycyclic compounds

DOI: 10.15643/swipc-2024-18

Оценка энергетических параметров фото-, трибо- и сонотриболюминесценции кристаллов и суспензий ацетилацетоната тербия(III)

Н. А. Панова*, А. А. Тухбатуллин, Г. Л. Шарипов

Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН

Россия, Республика Башкортостан, 450075 г. Уфа, проспект Октября, 141

*Email: naduasha.panova99@mail.ru

Проведены сравнительные эксперименты и оценены энергетические параметры по спектрам свечения кристаллов и суспензий ацетилацетоната тербия(III). Получены важные энергетические параметры люминесценции трёхвалентного тербия при фото-, трибо-, и сонотрибовозбуждении соответственно: 1) общая интенсивность излучения света $\sim 170 \cdot 10^{11}$, $\sim 1 \cdot 10^{11}$, $\sim 16 \cdot 10^{11}$ квант·с⁻¹; 2) мощность излучения $\sim 6 \cdot 10^{-6}$, $\sim 4 \cdot 10^{-8}$, $\sim 6 \cdot 10^{-8}$ Вт; 3) к.п.д. преобразования свет/(поглощенная энергия) $\sim 2 \cdot 10^{-3}$, $3 \cdot 10^{-9}$, $3 \cdot 10^{-9}$.

Ключевые слова: фотолюминесценция, триболюминесценция, сонотриболюминесценция, ультразвук, тербий(III)

Ранее в литературе были приведены результаты по оценке энергетических выходов многопузырьковой сонолюминесценции водного раствора глицерина и TbCl₃·6H₂O [1, 2]. На основе этих результатов, для расчета выходов возбужденных ионов и других параметров при свечении Tb(III) проведена серия сравнительных экспериментов по регистрации фотолюминесценции (ФЛ), триболюминесценции (ТЛ, свечение, возникающее при деструкции кристаллов) и сонотриболюминесценции (СТЛ, свечение, возникающее при ультразвуковом воздействии на суспензии) кристаллов и суспензий Tb(acac)₃·xH₂O. Все спектры регистрировались на спектрометре МДР-206. В качестве детектора света использовался фотоэлектронный умножитель Hamamatsu R3896. Принцип оценки энергетических параметров основан на сравнении интенсивности свечения при разных способах возбуждения ацетилацетоната тербия(III) с интенсивностью свечения эталонного источника, который помещался перед входным окном монохроматора. Использовался радиолюминесцентный источник света (РИС) с радионуклидом C¹⁴ в качестве возбудителя, интенсивностью $N_{РИС} \sim 4.85 \cdot 10^8$ квант с⁻¹ максимум свечения 520 нм [3]. Сонотриболюминесценция суспензии в воде возбуждалась в реакторе с помощью

ультразвукового диспергатора (частота 22 кГц) с погруженным титановым волноводом при мощности ~20 Вт [4, 5]. Триболоминесценция микрокристаллов (200 мг) Tb(асас)₃·xH₂O [6] возбуждалась с помощью 8-лопастной фторопластовой мешалки в цилиндрической кювете с кварцевым окном на дне (d = 20 мм) [7, 8]. При исследовании фотолюминесценции микрокристаллы помещались в держатель твердотельных образцов. Микрокристаллы возбуждались с помощью азотного лазера NL100, средняя мощность 3 мВт (при 20 Гц). Все спектры свечения были получены при комнатной температуре (22 °С).

Спектры ФЛ, ТЛ, СТЛ микрокристаллов и суспензий ацетилацетоната и эталонного РИС приведены на рисунке 1. По отношениям площадей интегральной интенсивности люминесценции Tb(III) и источника получаем количество фотонов, излучаемых по направлению к монохроматору в единицу времени.

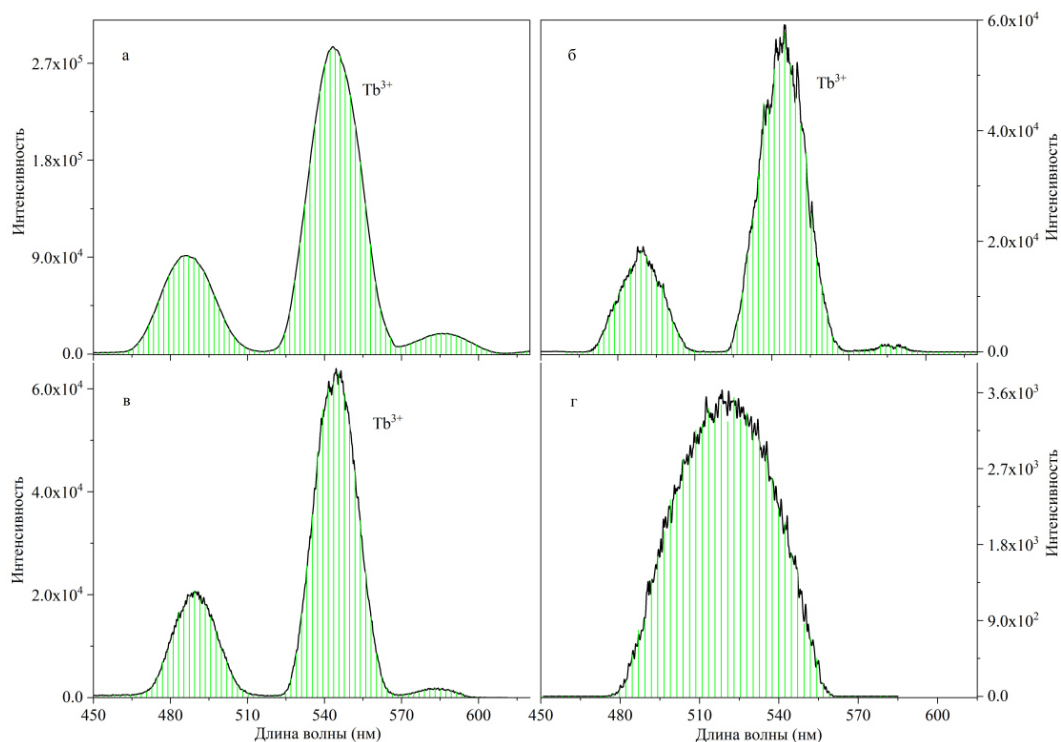


Рис. 1. Спектры: а) фотолюминесценции Tb(асас)₃·xH₂O; б) триболоминесценции Tb(асас)₃·xH₂O; в) сонотриболоминесценции суспензий Tb(асас)₃·xH₂O в воде; г) радиоломинесцентного источника света. Δλ = 10 нм, T = 22 °С

Для единичного максимума в спектрах люминесценции можно использовать формулу нормального распределения (функция Гаусса):

$$I(\lambda) = I_{\min} + I_{\max} \exp\left(-\frac{(\lambda - \lambda_{l_{\max}})^2}{2\sigma^2}\right) \quad (1)$$

где I_{\min} – средняя интенсивность при отсутствии свечения в точке минимума спектра (фон), I_{\max} – интенсивность на пике максимума спектра, $\lambda_{l_{\max}}$ – длина волны на максимуме свечения, σ определяется по следующей формуле:

$$\sigma = \frac{1}{2} \left(\frac{\Delta\lambda_{i_{\max}}}{\sqrt{\ln 4}} \right) \quad (2)$$

где $\Delta\lambda_{i_{\max}}$ – ширина на полувысоте.

Спектр люминесценции, состоящий из нескольких пиков, представляется как суперпозиция всех максимумов [7]:

$$I(\lambda) = I_{\min} + \sum_{i=1}^n I_{\max i} \exp\left(-\frac{(\lambda - \lambda_{i_{\max}})^2}{2\sigma_i^2}\right) \quad (3)$$

Тогда площади под максимумами численно равны интегралу

$$S = \int I(\lambda) d\lambda \quad (4)$$

Общее число фотонов, излучаемых Tb(III) за 1 секунду, можно оценить по формуле:

$$N_{Tb(III)} = \frac{S_{Tb(III)} \cdot N_{\text{РИС}}}{S_{\text{РИС}}} \times \frac{4\pi}{\omega} \quad (5)$$

где $S_{Tb(III)}$, $S_{\text{РИС}}$ – интегральные площади излучения, ω – телесный угол, отнесенный к плоскости щели монохроматора, на который фиксируется световой поток в условиях эксперимента. Полученные значения приведены в таблице 1.

Таблица 1. Число фотонов, излучаемых при ФЛ, ТЛ и СТЛ

Люминесценция	ФЛ	ТЛ	СТЛ
$N_{Tb(III)}, \times 10^{11}$ квант·с ⁻¹	170	1	16

Мощность излучения люминесценции определяется следующей формулой

$$W_{\text{люм}} = \frac{N_{Tb(III)} \cdot hc}{\bar{\lambda}} \quad (6)$$

где $\bar{\lambda}$ – средняя длина волны, $h = 6.63 \cdot 10^{-34}$ Дж·с, $c = 3 \cdot 10^8$ м·с⁻¹. В наших экспериментальных условиях мощности люминесценции, вычисленные по формуле (6), составили: ФЛ $\sim 6 \cdot 10^{-6}$ Вт, ТЛ $\sim 4 \cdot 10^{-8}$ Вт, СТЛ $\sim 6 \cdot 10^{-8}$ Вт.

Следовательно, при мощностях возбуждающего действия ($W_{\text{возб}}$) в условиях эксперимента (3 мВт при ФЛ, 12 Вт при ТЛ, 20 Вт при СТЛ) к.п.д. ($\eta_{\text{люм}} = \frac{W_{\text{люм}}}{W_{\text{возб}}}$) $\eta_{\text{ФЛ}} = 2 \cdot 10^{-3}$, $\eta_{\text{ТЛ}} = 3 \cdot 10^{-9}$, $\eta_{\text{СТЛ}} = 3 \cdot 10^{-9}$.

Таким образом, в работе получены следующие важные энергетические параметры ФЛ, ТЛ, и СТЛ трёхвалентного тербия соответственно: 1) общее число излучаемых тербием фотонов $N_{Tb(III)}$ ФЛ $\sim 170 \cdot 10^{11}$, ТЛ $\sim 1 \cdot 10^{11}$, СТЛ $\sim 16 \cdot 10^{11}$ квант·с⁻¹; 2) мощность излучения ФЛ \sim

$6 \cdot 10^{-6}$, ТЛ $\sim 4 \cdot 10^{-8}$, СТЛ $\sim 6 \cdot 10^{-8}$ Вт; 3) к.п.д. преобразования свет/(поглощенная энергия) ФЛ $\sim 2 \cdot 10^{-3}$, ТЛ $\sim 3 \cdot 10^{-9}$, СТЛ $\sim 3 \cdot 10^{-9}$.

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

Литература

1. Курочкин А.К., Смородов Е.А., Валитов Р.Б., Маргулис М.А. Исследование механизма сонолюминесценции. III. Оценка энергетического выхода сонолюминесценции в водном растворе глицерина // Журнал физической химии. 1986. Т. 60, № 5. С. 1239–1242.
2. Sharipov G., Abdrakhmanov A., Gareev B., Yakshembetova L. Estimation of the energy parameters of the multibubble sonoluminescence of the Tb^{3+} ion during sonolysis of aqueous solutions // Sciences of Europe. 2021. Т. 83-2. С. 34–37.
3. Михальченко А.Г. Свойства радиолуминесцентных источников для фотометрии // Оптический журнал. 2011. Т. 78, № 7. С. 44–47.
4. Tukhbatullin A.A., Sharipov G.L., Burangulova N.F., Mustafin A.G. Luminescence of aromatic hydrocarbon molecules in the sonication of terbium sulfate suspensions // Ultrasonics Sonochemistry. 2019. V. 50. P. 251–254.
5. Tukhbatullin A.A., Sharipov G.L., Burangulova N.F. Scintillation activation of luminescence of terbium sulfate suspensions in aromatic hydrocarbons under sonication // Journal of Molecular Liquids. 2019. V. 289. P. 110973
6. Булгаков Р.Г., Кулешов С.П., Зузлов А.Н., Вафин Р.Р. Триболюминесценция ацетилацетонатов лантанидов // Известия Академии наук. Серия химическая. 2004. № 12. С. 2602–2604.
7. Sharipov G.L., Tukhbatullin A.A., Mescheryakova E.S. The H_2O/D_2O isotope effect in crystalline lanthanide sulfates at photo-, radio-, and triboluminescence // Optical Materials. 2016. V. 52. P. 44–48.
8. Tukhbatullin A.A., Sharipov G.L. Mechanoluminescence of samarium(III) sulfate crystals activated by ultrasound // Optical Materials. 2023. V. 143. P. 114253.

Evaluation of energy parameters of photo-, tribo- and sonotriboluminescence of crystals and suspensions of terbium(III) acetylacetonate

N. A. Panova*, A. A. Tukhbatullin, G. L. Sharipov

Institute of Petrochemistry and Catalysis, Russian Academy of Sciences
141 Prospekt Oktyabrya, 450075 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia

*Email: naduasha.panova99@mail.ru

Comparative experiments were carried out and energy parameters were estimated based on the luminescence spectra of crystals and suspensions of terbium(III) acetylacetonate. Important energy parameters of luminescence of trivalent terbium were obtained under photo-, tribo-, and sonotribostimulation, respectively: 1) total intensity of light radiation $N_{\text{Tb(III)}}$ $\sim 170 \cdot 10^{11}$, $\sim 1 \cdot 10^{11}$, $\sim 16 \cdot 10^{11}$ quant s^{-1} ; 2) radiation power $\sim 6 \cdot 10^{-6}$, $\sim 4 \cdot 10^{-8}$, $\sim 6 \cdot 10^{-8}$ W; 3) efficiency conversion light/(absorbed energy) $2 \cdot 10^{-3}$, $3 \cdot 10^{-9}$, $3 \cdot 10^{-9}$.

Keywords: photoluminescence, triboluminescence, sonotriboluminescence, ultrasound, terbium(III)

DOI: 10.15643/swipc-2024-19

Медь-катализируемая конденсация адамantan-2-она с 1,2-диолами как эффективный подход к получению практически важных адамантансодержащих кеталей

И. Р. Рамазанов*, Л. И. Галлямова, А. Р. Байгузина

Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН

Россия, Республика Башкортостан, 450075 г. Уфа, проспект Октября, 141.

*Email: ilfir.ramazanov@gmail.com

Адамантилсодержащие кетали широко используются в органической химии. Имеется значительная потребность в разработке эффективных процессов конденсации кетонов. Установили, что CuBr_2 в качестве катализатора проявляет высокую активность в конденсации адамантилсодержащих кетонов. Перспективность разработанного нами метода конденсации продемонстрирована на примере синтеза этилен- и пропиленкетала адамантан-2-она, которые широко используются при производстве различной косметики (для ароматизации зубной пасты, ополаскивателя для полости рта, шампуней, гелей, мыла).

Ключевые слова: конденсация кетонов, Cu-содержащие катализаторы, кислородсодержащие соединения

Циклические кетали адамантан-2-она имеют хорошие ароматы и используются при производстве различной косметики, шампуней, гелей, мыла, ароматизации зубной пасты, ополаскивателя для полости рта [1].

Множество различных лекарственных препаратов имеют в своем составе гетероциклический фрагмент. Они довольно часто обладают интересными биологическими свойствами за счет содержания в своем цикле кислорода, азота или серы, что является важным аспектом в продвижении медицинской химии. Нам известно из литературы, что *O*-, *N*- и *S*-содержащие гетероциклические соединения обладают широким спектром биологической активности [2-4].

Известно, что содержащие адамантильный фрагмент циклические кетали получают конденсацией адамантан-2-она с 1,2-диолами в присутствии различных катализаторов.

Известны различные способы получения кеталей конденсацией адамантан-2-она с 1,2-диолами в присутствии 12-вольфрамокремниевой кислоты ($H_4[SiW_{12}O_{40}](H-SiW_{12})$) (схема 1), *п*-толуолсульфоновой кислоты (схема 2), *N*-гидроксibenзолсульфонамида (кислота Пилоти) и триэтиламина (схема 3) [1, 5-6].

Схема 1

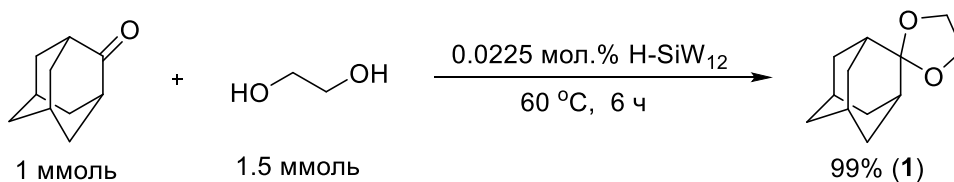


Схема 2

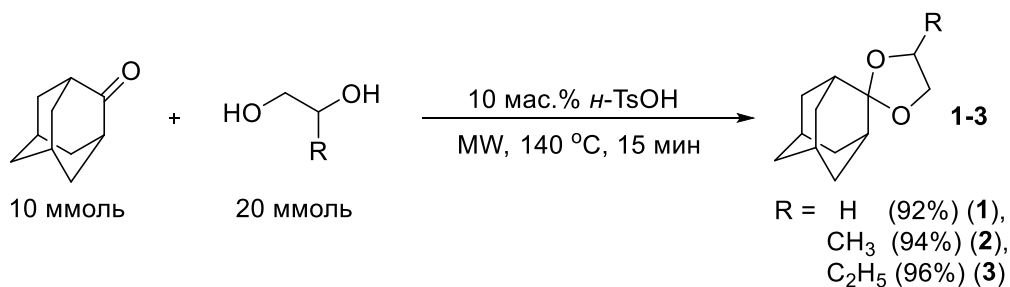
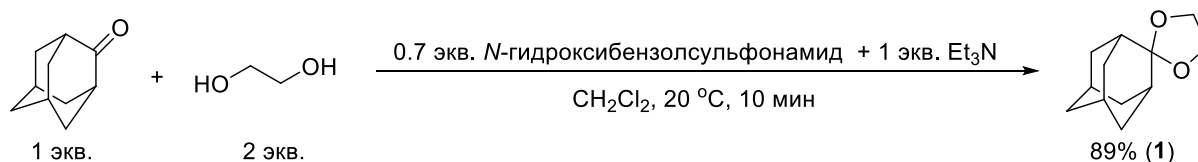


Схема 3



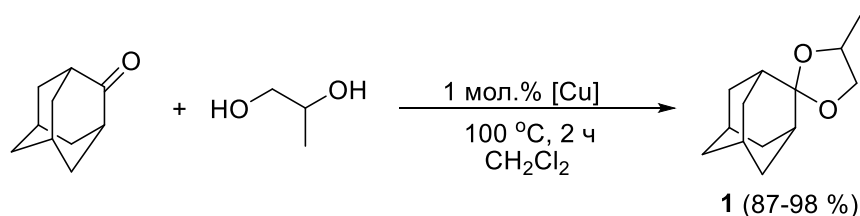
Однако, эти методы получения циклических соединений путём конденсации, требуют использования в качестве катализатора агрессивных и коррозионно-активных кислот (*п*-толуолсульфонокислоты, 12-вольфрамокремниевой кислоты и бензолсульфогидроксамовой кислоты) в условиях высокой температуры и большой продолжительности реакции.

В связи с этим существует потребность в разработке более эффективных и экологически безопасных методов конденсации кетонов.

Мы предлагаем новый экологически чистый и эффективный способ получения циклических кеталей с использованием Cu-содержащих катализаторов путем снижения температуры и упрощение технологии синтеза циклических кеталей, а также уменьшения количества выбросов.

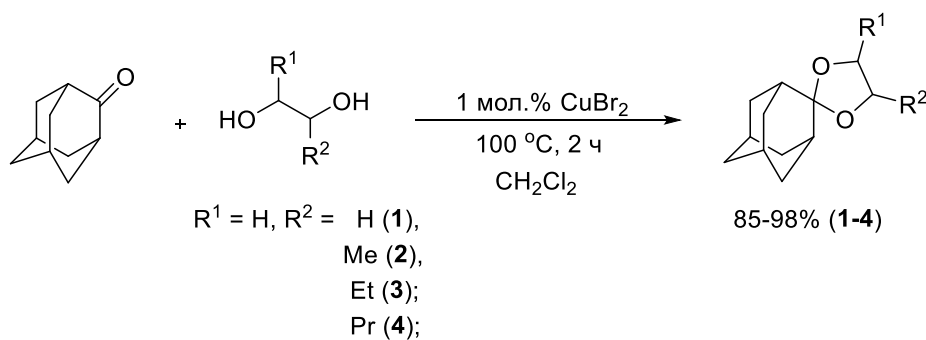
В данной работе на примере взаимодействия адамантан-2-она с 1,2-пропандиолом мы определили, что синтез адамантилсодержащих кеталей конденсацией кетонов (адамантан-2-он) с 1,2-диолами можно осуществить в присутствии Cu-содержащих катализаторов (схема 4). Наилучшие результаты нами были получены в присутствии CuBr_2 (98 %), $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Cu}\cdot 1/2\text{C}_6\text{H}_6$ (96 %), $\text{CuCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (87 %).

Схема 4



Адамантилсодержащие кетали нами получены на примере взаимодействия адамантан-2-она с 1,2-этандиолом, 1,2-пропандиолом, 1,2-бутандиолом, 1,2-пентандиолом в присутствии катализатора CuBr_2 (схема 5). Синтез проходит при 100 °C в среде CH_2Cl_2 в течение 2 ч (мольные соотношения $[\text{CuBr}_2]: [\text{кетон}]: [\text{диол}] = 1:100:100-200$). Продуктами конденсации адамантан-2-она с 1,2-диолами являются адамантилсодержащие циклические кетали **1-4**, выход которых составляет 85-98%.

Схема 5



Строение полученных адамантилсодержащих циклических кеталей **1-4** доказано методами ЯМР-спектроскопии, масс-спектрометрии, HRMS, а также сравнением с известными образцами и литературными данными [1, 7].

Таким образом, нами было установлено, что CuBr_2 является хорошим катализатором конденсации адамантилсодержащих кетонов в среде CH_2Cl_2 .

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ (FMRS-2022-0076).

Структурные исследования проведены в Региональном Центре коллективного пользования «Агидель» УФИЦ РАН.

Литература

1. Genta M. T., Villa C., Mariani E., Longobardi M., Loupy A. Green chemistry procedure for the synthesis of cyclic ketals from 2-adamantanone as potential cosmetic odourants // *Inter. J. Cosmet. Sci.* 2002. Vol. 24, № 5. P. 257-262.
2. Chassaing S., Bénétteau V., Pale P. Green catalysts based on zeolites for heterocycle synthesis // *Curr. Opin. Green Sustain. Chem.* 2018. Vol. 10. P. 35-39.
3. Sarmah B., Srivastava R. Sustainable catalytic process with a high eco-scale score for the synthesis of five-, six-, and seven-membered heterocyclic compounds using nanocrystalline zeolites // *Asian J. Org. Chem.* 2017. Vol. 6, № 7. P. 873-889.
4. Goswami M., Dutta A., Paul P., Nongkhlaw R. Recent developments on catalyst-free, visible-light-triggered synthesis of heterocyclic scaffolds and their mechanistic study // *Chem. Select.* 2021. Vol. 6, № 36. P. 9684-9700.
5. Zhao S., Jia Y., Song Y. F. Acetalization of aldehydes and ketones over $H_4[SiW_{12}O_{40}]$ and $H_4[SiW_{12}O_{40}]/SiO_2$ // *Catal. Sci. Technol.* 2014. Vol. 4, № 8. P. 2618-2625.
6. Hassner A., Bandi C. R., Panchgalle S. A Mild, Room-Temperature Protection of Ketones and Aldehydes as 1,3-Dioxolanes under Basic Conditions // *Synlett.* 2013. Vol. 24, № 09. P. 1164-1164.
7. Vinković V., Mlinarić-Majerski K., Marinić, Ž. Evidence for remote hyperconjugation through the long range deuterium isotope effects on carbon-13 chemical shifts // *Tetrahedron Lett.* 1992. Vol. 33. P. 7441-7444.

Copper-catalyzed condensation of adamantan-2-one with 1,2-diols as an efficient approach to the preparation of practically important adamantane-containing ketals

I. R. Ramazanov*, L. I. Gallyamova, A. R. Bayguzina

Institute of Petrochemistry and Catalysis, Russian Academy of Sciences
141 Prospekt Oktyabrya, 450075 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia

*Email: ilfir.ramazanov@gmail.com

Adamantane ketals are widely used in organic chemistry. There is a significant need to develop effective ketone condensation processes. It was established that CuBr_2 as a catalyst exhibits high activity in the condensation of adamantyl-containing ketones. The prospects of the condensation method developed by us are demonstrated by the example of the synthesis of adamantanone ethylene ketal and adamantanone propylene ketal, which are widely used in the production of various cosmetics (for flavoring toothpaste, mouthwash, shampoos, gels, soaps).

Keywords: ketone condensation, copper-containing catalysts, oxygen-containing compounds

DOI: 10.15643/swipc-2024-20

Медь-катализируемый синтез тетразамещенных пропаргиламинов реакцией ацетиленов с аминами и кетонами в присутствии триизобутилалюминия

И. Р. Рамазанов*, А. В. Ярославова, Ф. Т. Садыкова,
К. С. Фролова, Т. П. Зосим

Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН
Россия, Республика Башкортостан, 450075 г. Уфа, проспект Октября, 141

*Email: iramazan@inbox.ru

Впервые была осуществлена KA2 реакция при комнатной температуре в условиях медного катализа. Алкил- и арилзамещенные терминальные алкины, вторичные амины и кетоны реагировали в мягких условиях в присутствии 0,6 эквивалентов триизобутилалюминия и 30 мольных % CuI в дихлорметане, давая тетразамещенные пропаргиламины с хорошим выходом.

Ключевые слова: амины, ацетилены, KA2 реакция, кетоны, медный катализ, тетразамещенные пропаргиламины

Трехкомпонентная конденсация кетонов, алкинов и аминов (реакция KA2) представляет собой наиболее прямой подход к получению тетразамещенных пропаргиламинов, которые являются важными строительными блоками для фармакологически значимых соединений [1]. В отличие от альдегидов, реакция с кетонами требует более жестких условий [2-4]. Обычно конденсация проводится при температурах выше 100 °C (или в условиях микроволнового облучения) в присутствии катализаторов на основе меди, цинка и марганца в толуоле или без растворителя [5-8]. Использование AuBr₃ вместо солей меди позволяет снизить температуру реакции до 60 °C для конденсации вторичных аминов, кетонов и фенилацетилена при условии избытка кетона и алкина [9]. Таким образом, KA2 реакции остаются синтетической проблемой. В то же время, недавно нами было обнаружено активирующее действие триалкилалюминия на каталитическую активность солей меди [10]. Мы полагаем, что одним из основных факторов такой активации

является способность металлоорганического соединения способствовать ионизации галогенида переходного металла, образуя активный ионный комплекс. В этой связи нами была изучена реакция катализируемой медью трехкомпонентной конденсации кетонов, алкинов и аминов в присутствии $i\text{-Bu}_3\text{Al}$ (ТИБА).

Мы обнаружили, что реакция 1-октина с 1 эквивалентом циклогексанона и 1 эквивалентом пиперидина в присутствии 0,3 эквивалента CuI и 0,6 эквивалента ТИБА в дихлорметане при комнатной температуре в течение 6 часов приводит к образованию 1-(1-(окт-1-инил)циклогексил)пиперидина **1a** с выходом 78 % (таблица 1). Через 18 часов содержание тетразамещенного пропаргиламина существенно не изменялось. Реакционная смесь не содержит продукта димеризации терминального алкина. Реакция с CuCl в качестве катализатора проходила аналогичным образом. Хорошие результаты были получены при использовании дихлорэтана вместо дихлорметана в качестве растворителя. Очевидно, что металлоорганическое соединение (ТИБА) способствует ионизации иодида меди, образуя активный ионный комплекс. В этой связи выбор дихлорметана в качестве растворителя вполне обоснован. Дихлорметан облегчает ионизацию полученного комплекса, не сильно снижая активность ионов меди. При использовании гексана, толуола или ДМФА вместо дихлорметана, тетразамещенный пропаргиламин образовывался в следовых количествах через 18 часов. В эфирных растворителях (диэтиловый эфир, ТГФ, 1,4-диоксан) или ДМСО реакция также не проходит. При замене $i\text{-Bu}_3\text{Al}$ на Et_3Al выход пропаргиламина падал до 55 %. В этом случае мы наблюдали образование побочных продуктов, связанных, по-видимому, с алкилированием циклогексанона и промежуточных соединений типа кетимина. При использовании галогенидов алюминия (EtAlCl_2 , Et_2AlCl , $i\text{-Bu}_2\text{AlCl}$) вместо $i\text{-Bu}_3\text{Al}$ аминотетразамещение 1-октина не проходит. Добавление 0,6 эквивалентов AlCl_3 или InCl_3 к 0,6 эквивалентам ТИБА также не приводит к образованию замещенного пропаргиламина даже при 40 °С в течение 12 часов. По-видимому, использование более сильных кислот Льюиса в изучаемой реакции приводит к связыванию аминов и/или интермедиатов типа кетимина. Кроме того, известно, что сам циклогексанон легко превращается в продукты конденсации в присутствии сильных кислот Льюиса. Использование более одного эквивалента ТИБА также приводит к снижению выхода тетразамещенного пропаргиламина из-за образования побочных продуктов.

Таблица 1. Синтез тетразамещенных пропаргиламинов

$$\text{R}^1\text{-}\equiv + \text{R}^2\text{-C(=O)-R}^3 + \text{R}^4\text{-N(H)-R}^5 \xrightarrow[\text{CH}_2\text{Cl}_2, 21\text{ }^\circ\text{C}, 6\text{ ч}]{\text{CuI (0.3 экв.)}, i\text{-Bu}_3\text{Al (0.6 экв.)}} \text{R}^1\text{-}\equiv\text{-C(R}^2\text{)(R}^3\text{)-N(R}^4\text{)(R}^5\text{)} \quad \mathbf{1a-3}$$

Соединение	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	Выход продукта, %
1a	<i>n</i> -C ₆ H ₁₃	-(CH ₂) ₅ -		-(CH ₂) ₄ -		78
1б	Ph	-(CH ₂) ₅ -		-(CH ₂) ₄ -		71
1в	Ph	-(CH ₂) ₅ -		-(CH ₂) ₅ -		70
1г	Ph	-(CH ₂) ₄ -		-(CH ₂) ₅ -		68
1д	<i>n</i> -C ₈ H ₁₇	-(CH ₂) ₅ -		-(CH ₂) ₅ -		82
1е	<i>n</i> -C ₅ H ₁₁	-(CH ₂) ₄ -		-(CH ₂) ₄ -		88
1ж	<i>n</i> -C ₆ H ₁₃	Me	<i>n</i> -C ₇ H ₁₅	-(CH ₂) ₄ -		62
1з	<i>n</i> -C ₇ H ₁₅	Me	Me	-(CH ₂) ₄ -		69

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ (FMRS-2022-0076).

Структурные исследования проведены в Региональном Центре коллективного пользования «Агидель» УФИЦ РАН.

Литература

- Zorba L. P., Vougioukalakis G. C. The Ketone-Amine-Alkyne (KA2) coupling reaction: Transition metal-catalyzed synthesis of quaternary propargylamines // *Coordination Chemistry Reviews*. 2021. Vol. 429. P. 213603.
- Pereshivko O. P., Peshkov V. A., Van der Eycken E. V. Unprecedented Cu (I)-catalyzed microwave-assisted three-component coupling of a ketone, an alkyne, and a primary amine // *Org. Lett.* 2010. Vol. 12, № 11. P. 2638-2641.
- Neofotistos S. P., Tzouras N. V., Pauze M., Gómez-Bengoia E., Vougioukalakis G. C. Manganese-Catalyzed Multicomponent Synthesis of Tetrasubstituted Propargylamines: System Development and Theoretical Study // *Advanced Synthesis & Catalysis*. 2020. Vol. 362, № 13. P. 3872-85.
- Schlimpen F., Plaçais C., Starck E., Bénétteau V., Pale P., Chassaing S. α -Tertiary Propargylamine Synthesis via KA2-Type Coupling Reactions under Solvent-Free CuI-Zeolite Catalysis // *J. Org. Chem.* 2021. Vol. 86, № 23. P. 16593–16613.
- Pierce C. J., Larsen C. H. Copper (II) catalysis provides cyclohexanone-derived propargylamines free of solvent or excess starting materials: sole by-product is water // *Green Chemistry*. 2012. Vol. 14, № 10. P. 2672-2676.

6. Palchak Z. L., Lussier D. J., Pierce C. J., Larsen C. H. Synthesis of tetrasubstituted propargylamines from cyclohexanone by solvent-free copper (II) catalysis // *Green Chemistry*. 2015. Vol. 17, № 3. P. 1802-1810.
7. Meyet C. E., Pierce C. J., Larsen C. H. // A single Cu (II) catalyst for the three-component coupling of diverse nitrogen sources with aldehydes and alkynes // *Org. Lett.* 2012. Vol. 14, № 4. P. 964-967.
8. Tzouras N. V., Neofotistos S. P., Vougioukalakis G. C. Zn-Catalyzed Multicomponent KA2 Coupling: One-Pot Assembly of Propargylamines Bearing Tetrasubstituted Carbon Centers // *ACS Omega*. 2019. Vol. 4, № 6. P. 10279–10292.
9. Cheng M., Zhang Q., Hu X. Y., Li B. G., Ji J. X., Chan A. S. C. Gold-Catalyzed Direct Intermolecular Coupling of Ketones, Secondary Amines, and Alkynes: A Facile and Versatile Access to Propargylic Amines Containing a Quaternary Carbon Center // *Adv. Synth. Catal.* 2011. Vol. 353, № 8. P. 1274-1278.
10. Sadykova F. T., Zosim T. P., Ramazanov I. R., Dzhemilev U. M. Transition metal halide promoted hydride transfer in *N,N*-diisoalkyl-*N*-propargylamine // *Mendeleev Communications*. 2021. Vol. 31, № 1. P. 46-47.
11. Crabbe P., Fillion H., Andre D., Luche J.-L. Efficient homologation of acetylenes to allenes // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1979. № 19. P. 859–860.
12. Shaibakova M. G., Titova I. G., Ibragimov A. G., Dzhemilev U. M. *N,N,N,N*-tetramethylmethanediamine— A new reagent for aminomethylation of acetylenes // *Russian Journal of Organic Chemistry*. 2008. Vol. 44, № 8. P. 1126-1129.

Copper-catalyzed synthesis of tetrasubstituted propargylamines by the reaction of acetylenes with amines and ketones in the presence of triisobutylaluminum

I. R. Ramazanov,* A. V. Yaroslavova,
F. T. Sadykova, K. S. Frolova, T. P. Zosim

Institute of Petrochemistry and Catalysis, Russian Academy of Sciences
141 Prospekt Oktyabrya, 450075 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia

*Email: iramazan@inbox.ru

The KA2 reaction was carried out at room temperature under copper catalysis. Alkyl and aryl substituted terminal alkynes, secondary amines and ketones were reacted under mild conditions in the presence of 0.6 equivalents of triisobutylaluminum and 30 mol% CuI in dichloromethane to afford tetrasubstituted propargylamines in good yield.

Keywords: acetylenes, amines, copper catalysis, KA2 reaction, ketones, tetrasubstituted propargylamines

DOI: 10.15643/swipc-2024-21

Микроволновая активация в $[\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - \text{TsOH} \cdot \text{H}_2\text{O}]$ -катализируемой реакции норборнена с органическими нитрилами

К. С. Фролова¹, И. Р. Рамазанов^{1,2*}

¹ Институт Нефтехимии и Катализа УФИЦ РАН

Россия, Республика Башкортостан, 450075 г. Уфа, проспект Октября, 141

² ФГБОУ ВПО «Уфимский государственный нефтяной технический университет»

Россия, Республика Башкортостан, 450062, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1

* E-mail: ilfir.ramazanov@gmail.com

Предложена эффективная каталитическая система, состоящая из 20 мол. % $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и 20 мол. % *p*-толуолсульфоновой кислоты, для амидирования норборнена в растворе толуола с помощью органических нитрилов в условиях микроволнового синтеза. Реакция проходит при температуре 95 °С за 1 час.

Ключевые слова: амидирование, железосодержащий катализатор, катализ, норборнен, Риттера реакция

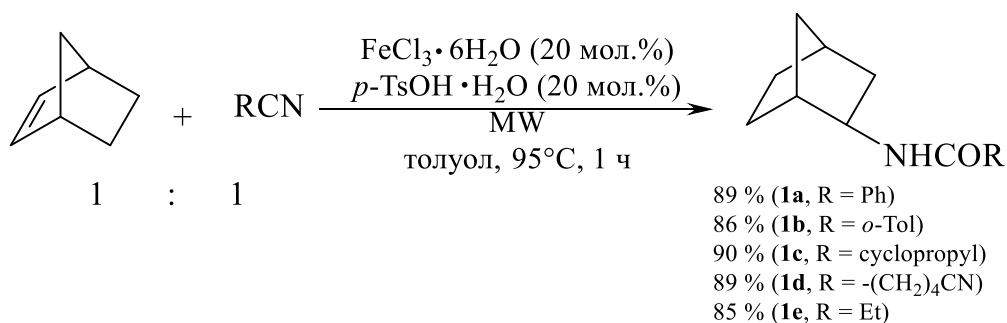
Включение каркасного углеводородного фрагмента в молекулы различных биологически активных соединений значительно влияет на их фармакологическое действие [1]. Амины и амиды, содержащие каркасные фрагменты, обладают различной биологической активностью. Так, азотсодержащие производные адамантана обладают противопаркинсонической, противовирусной и противомикробной активностью и используются для лечения и профилактики тяжелых заболеваний (гриппа, герпеса, воспаления легких и т.д.). Например, римантадин и мидантан используют в качестве лекарственных препаратов [2-4]. Гетерофункциональные производные адамантана нашли применение в качестве агонистов и антагонистов серотониновых рецепторов. Структура амидов лежит в основе новых ВИЧ-ингибирующих средств. Биологическая активность сульфонамидов с каркасными фрагментами норборнена, норборнана, адамантана во многом определяется их углеродным остовом, близким по структуре к природным бициклическим терпеноидам [5]. На основе каркасных аминов получены сульфонамиды – антагонисты тромбксана, обладающие сосудорасширяющим действием [6-8], способные ингибировать

синтез ТХА₂ или блокировать воздействие тромбоксанов на рецепторы живых организмов. В работах [9,10] показана связь активности соединений с их конформационными свойствами, определяющимися большим объемом и жесткостью норборнанового каркаса. В связи с вышесказанным очевидна актуальность разработки удобных методов амидирования норборнена и получения амидопроизводных каркасных соединений, полезных в синтезе фармакологически важных соединений.

Взаимодействие нитрилов с олефинами (реакция Риттера) широко используется для синтеза *N*-замещенных амидов [11]. Амидирование олефинов ацетонитрилом катализируется минеральными кислотами, такими как H₂SO₄, PhSO₃H, HF и олеумом, а также гетерополикислотами [12-15]. Катализаторами данной реакции могут быть комплексы и соли переходных металлов: Co [16], Cu [17], Nb [18] или Fe [19]. Амидирование норборнена различными нитрилами под действием каталитических количеств FeCl₃·6H₂O позволило получить *N*-(экто-2-норборнил)ациламиды с высоким выходом [20]. Типично реакции проходят при температуре 140-145 °С за 6 часов, что требует использование автоклава. Ранее нами была разработана эффективная бинарная каталитическая система, состоящая из 20 мол. % FeCl₃·6H₂O и 20 мол. % трифторметансульфоновой кислоты, для амидирования бинора-S в растворе толуола с помощью органических нитрилов в условиях микроволнового синтеза [21]. Использование бинарной каталитической системы позволило уменьшить температуру проведения реакции до 100 °С, а время – до 15 минут по сравнению с аналогичной реакцией без применения *p*-толуолсульфоновой кислоты и микроволнового облучения [22]. Мы надеемся, что использование аналогичной бинарной системы в случае реакции амидирования норборнена также позволит уменьшить температуру и время проведения реакции. В данной статье нами сообщается об амидировании норборнена органическими нитрилами в присутствии каталитической системы, состоящей из FeCl₃·6H₂O и *p*-толуолсульфоновой кислоты в условиях микроволновой активации.

Опираясь на результаты предыдущих исследований реакции бинора-S с нитрилами [21], в качестве растворителя использовали толуол. Реакция норборнена с бензонитрилом в условиях микроволновой активации при эквимольном соотношении реагентов в присутствии 20 мол. % FeCl₃·6H₂O и 20 мол. % моногидрата *p*-толуолсульфоновой кислоты при 95 °С в течение 1 часа давала *N*-(экто-2-норборнил)бензамид **1a** с выходом 89 % (схема 1). В качестве побочных продуктов по результатам масс-спектрометрии был зафиксирован хлорнорборнан **2** в количестве 7 %, представляющий собой, вероятно, *экто*-2-хлорнорборнан, который мог образоваться при взаимодействии норборнана с HCl, образующимся при частичном гидролизе хлорида железа. Снижение температуры проведения реакции до 50 °С приводило к резкому уменьшению выхода продукта амидирования **1a** до 30 %. В отсутствие микроволнового облучения высокого выхода соединения **1a** (89 %) удалось достичь лишь при проведении реакции в течение 6 часов. При снижении количества используемого FeCl₃·6H₂O и моногидрата *p*-толуолсульфоновой кислоты до 10 мол. % наблюдалось уменьшение выхода продукта амидирования **1a** до 45 %.

Схема 1.



При проведении реакции в среде кипящего дихлорэтана или гексана выход продукта амидирования **1a** резко падает вследствие, как полагаем, более низкой температуры кипения этих растворителей по сравнению с толуолом. В случае дихлорэтана он составлял 65 %, а гексана – 55 %.

Реакция норборнена с толунитрилом проходила за 1 ч в тех же условиях как и с бензонитрилом, давая *N*-(экзо-2-норборнил)метилбензамид **1b** с выходом 86 %. Аналогично с хорошим выходом продукта амидирования **1c,d** проходят реакции норборнена с циклопропилнитрилом и дицианобутаном в условиях микроволновой активации. Увеличение количества норборнена, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и моногидрата *p*-толуолсульфоновой кислоты в два раза не способствовало вовлечению в реакцию второй циано-группы дицианобутана. Мы связываем это с дезактивирующим электроноакцепторным влиянием формирующейся амидной группы, которая снижает нуклеофильность циано-группы в соединении **1d**.

В качестве катализаторов процесса амидирования были также испытаны соли других металлов: $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, NiCl_2 , CuCl_2 в количестве 20 мол. % с одновременной добавкой 1 эквивалента воды в присутствии 20 мол. % моногидрата *p*-толуолсульфоновой кислоты. Замена соли железа на соли упомянутых металлов в аналогичных условиях (толуол, MW, 95 °C) в случае реакции с бензонитрилом привела к снижению конверсии норборнена до 25, 40 и 30 % соответственно.

Таким образом, показано, что ранее разработанная для амидирования бинора-5 бинарная система катализаторов [21], состоящая из 20 мол. % $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и 20 мол. % *p*-толуолсульфоновой кислоты, может быть успешно применена для амидирования норборнена в условиях микроволновой активации.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ (FMRS-2022-0076).

Структурные исследования проведены в Региональном Центре коллективного пользования «Агидель» УФИЦ РАН.

Литература

1. Морозов И.С., Петров В.И., Сергеева С.А. Фармакология адамантанов // Волгоград: Волгоградская мед. Академия, 2001. - 320 с.
2. Зайцева А.А., Синопальников А.И. Рациональная фармакотерапия острых респираторных вирусных инфекций // *Consilium Medicum*. 2008. 10. С. 80-86.
3. Лазарева С.И., Жданова О.И., Овсянников Д.Ю., Дегтярева Е.А. Клиническая эффективность новой формы римантадина у детей "групп риска" тяжелого течения гриппа и острых респираторных заболеваний // *Лечащий врач*. 2010. Т. 2. С. 83-87.
4. Федякина И.Т., Шелканов М.Ю., Дерябин П.Г. Изучение чувствительности пандемических вирусов гриппа А 2009 H1N1 и высоковирулентных вирусов гриппа птиц А (H5N1) к противогриппозным химиопрепаратам // *Антибиотики и химиотерапия*. 2011. Т. 56. С. 3-4.
5. Krieger H. Arzneimitelforschung an Norbornan-Derivaten. 3. Mitteilung // *Arzneim. – Forsch.* 1968. Bd. 18. P. 487-493.
6. Masakazu M., Shigekazu I. Asymmetric synthesis of a chiral norbornene derivative by lipase-catalyzed transesterification of cis-endo-5-norbornene-2,3-dimethanol and its application to the synthesis of an optically active TXA2 antagonist // *Chem. Pharm. Bull.* 1990. 8. 2329-2331.
7. Narisada M., Ohtani M., Watanabe F. Synthesis and in vitro activity of various derivatives of a novel thromboxane receptor antagonist, (+-)-(5Z)-7-[3-endo[(phenylsulfonyl)amino]bicyclo[2.2.1]hept-2-exo-yl]heptenoic acid // *J. Med. Chem.* 1988. V. 9. P. 1847-1854.
8. Nagasaki T., Watanabe F., Katsuyama Y. Synthesis of [14C]- and [3H]-labelled (+)-[1R-[1 α ,2 α (Z),3 β ,4 α]-7-[3-[(Phenylsulfonyl)amino]bicyclo[2.2.1]hept-2-yl]-5-heptenoic acid, ((+)-S-145) and its calcium salt (S-1452) // *J. Labell. Comp. Radiopharm.* 1992. V. 1. 23-38.
9. Ohtani M., Narisada M. (+-)-(5Z)-7-[3-endo-[(phenylsulfonyl)amino]bicyclo[2.2.1]hept-2-exo-yl]heptenoic acid // *J. Med. Chem.* 1990. V. 9. P. 1027-1031.
10. Hamanaka N., Seko T., Miyazaki I., Nura M. The synthesis of potent thromboxane A2/ prostaglandin endoperoxide receptor antagonist // *Tetrahedron Lett.* 1989. V. 18. P. 2399-2402.
11. Зильберман Е.Н. Некоторые реакции нитрилов, приводящие к образованию новой азот-углеродной связи // *Усп. хим.* 1960. Т. 6. С. 709-735.
12. Baum J.C., Milne J.E., Murry J.A., Thiel O.R. An Efficient and Scalable Ritter Reaction for the Synthesis of tert-Butyl Amides // *J. Org. Chem.* 2009. V. 74. P. 2207-2209.
13. Sasaki T., Eguchi S., Ishii T. Reactions of isoprenoids. IX. Ritter reaction of 5,5-dimethyl-1-vinylbicyclo[2.1.1]hexane // *J. Org. Chem.* 1970. V. 35. P. 2257-2263.
14. Norell J.R. Organic reactions in liquid hydrogen fluoride. I. Synthetic aspects of the Ritter reaction in hydrogen fluoride // *J. Org. Chem.* 1970. V. 35. P. 1611-1618.
15. Reddy K.L. An efficient method for the conversion of aromatic and aliphatic nitriles to the corresponding N-tert-butyl amides: a modified Ritter reaction // *Tetrahedron Lett.* 2003. V. 44. P. 1453-1455.
16. Mukhopadhyay M., Reddy M.M., Maikap G.C., Iqbal J. Cobalt(II)-Catalyzed Conversion of Allylic Alcohols/Acetates to Allylic Amides in the Presence of Nitriles // *J. Org. Chem.* 1995. V. 60. P. 2670-2676.
17. Zhu N., Wang T., Ge L., Li Y. γ -Amino Butyric Acid (GABA) Synthesis Enabled by Copper-Catalyzed Carboamination of Alkenes // *Org. Lett.* 2017. V. 19. P. 4718-4721.

18. Yasuda K., Obora Y. NbCl₅-mediated amidation of olefins with nitriles to secondary amides // J. Organomet. Chem. 2015. V. 775. P. 33–38.
19. Feng C., Yan G., Yin J. Fe(ClO₄)₃·H₂O-Catalyzed Ritter Reaction: A Convenient Synthesis of Amides from Esters and Nitriles // Synlett. 2018. V. 29. P. 2257–2264.
20. Khusnutdinov R.I., Oshnyakova T.M. Amidation of norbornene with organic nitriles in the presence of water catalyzed by iron compounds // Tetrahedron Lett. 2015. V. 56. P. 6368–6369.
21. Фролова К.С., Зосим Т.П., Ахмерова А.В., Рамазанов И.Р. Микроволновая активация реакции бинора-*S* с нитрилами под действием каталитической системы [FeCl₃ – TfOH] // Башкирский химический журнал. 2023. Т. 2. С. 21-25.
22. Khusnutdinov R.I., Egorova T.M., Khalilov L.M., Meshcheriakova E.S., Dzhemilev U.M. Direct and Stereoselective Iron-Catalyzed Amidation of Binor-*S* with Alkyl and Aryl Cyanides in Water // Synthesis. 2018. V. 50. P. 1555–1559.

Microwave activation in [FeCl₃·6H₂O -TsOH·H₂O]-catalyzed reaction of norbornene with organic nitriles

K. S. Frolova¹, I. R. Ramazanov^{1,2*}

¹Institute of Petrochemistry and Catalysis, Russian Academy of Sciences
141 Prospekt Oktyabrya, 450075 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia.

²Ufa State Petroleum Technological University
1, Kosmonavtov Str., 450062, Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia

* E-mail: ilfir.ramazanov@gmail.com

An efficient catalytic system, consisting of 20 mol. % of FeCl₃·6H₂O and 20 mol. % of *p*-trifluoromethanesulfonic acid, for amidation of norbornene in a solution of toluene using organic nitriles under microwave synthesis was developed. Typically the reaction proceeds at 95 °C in 1 hour.

Keywords: amidation, catalysis, iron-containing catalyst, norbornene, Ritter reaction

DOI: 10.15643/swipc-2024-22

Каталитическое аминометилирование гидразидов арилкарбоновых кислот с помощью бис(диметиламино)метана и аллил(тио)мочевины

Р. Р. Хайруллина

Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН

Россия, Республика Башкортостан, 450075 г. Уфа, проспект Октября, 141

*Email: reginessa@mail.ru

Разработан подход синтеза ациклических (тио)карбамоилсодержащих производных гидразидов арилкарбоновых кислот мультикомпонентной реакцией гидразидов кислот с бис(диметиламино)метаном и (тио)карбамидом $\text{SmCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в качестве катализатора.

Ключевые слова: мультикомпонентные реакции, гидразиды арилкарбоновых кислот, ациклические азотсодержащие соединения, аллил(тио)карбамид, бис(диметиламино)метан, катализ

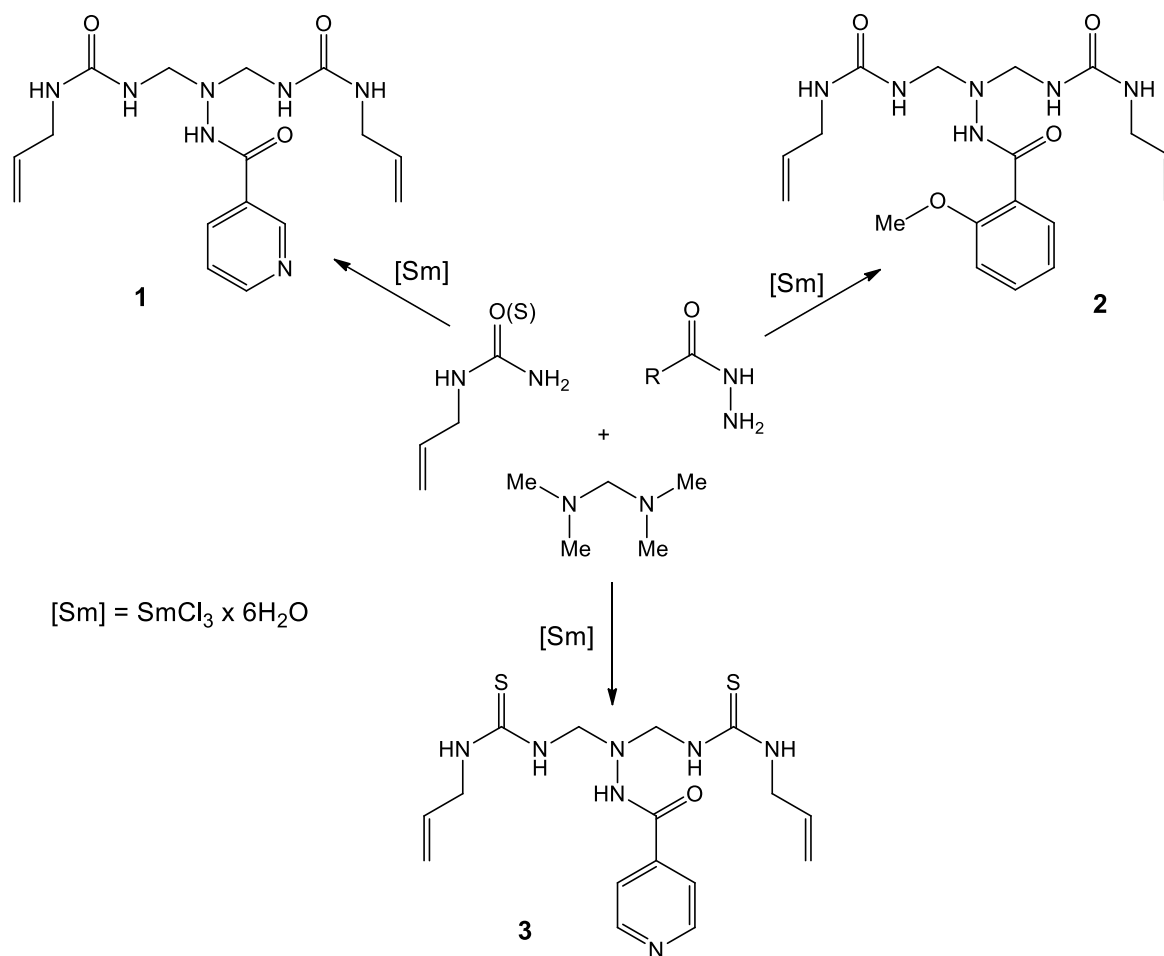
Ациклические и циклические производные гидразидов и амидов кислот проявляют противотуберкулезную, диуретическую [1], фунгицидную в отношении *Candida spp.* [2] активность, также являются экстрагентами, сорбентами, флото- и аналитическими реагентами [3]. Соединения с карбамидным фрагментом обладают антимикробной, противоопухолевой, антиоксидантной и антибактериальной активностью [4–8], а также перспективны в качестве сорбентов ионов тяжелых и драгоценных металлов [9, 10].

При построении связей углерод – азот или углерод – сера рациональным является амино- и тиометилирование по подвижным атомам водорода (CH, NH, OH), позволяющее конструировать перспективные биологически активные амино- и тиометилированные производные хинопимаровой кислоты [11], природных и синтетических фенолов [12, 13], индолов [14], а также строительных блоков для синтеза труднодоступных N,S-функционализированных пиразолов и оксазолов [15].

Ранее нами было показано катализируемое солями меди, никеля и самария аминотилирование первичных аминов и гидразидов кислот с помощью N,N'-бис[(диметиламино)метил](тио)карбамидов [16–18].

С целью продолжения развития каталитического аминотилирования соединений с подвижными атомами водорода, а также получения N-карбамоилзамещенных гидразидов арилкарбоновых кислот, в настоящей работе проведена трехкомпонентная реакция аллил(тио)карбамида с бис(диметиламино)метаном или формальдегидом и гидразидами арилкарбоновых кислот с участием солей d- и f-элементов в качестве катализаторов.

На примере последовательной реакции аллилмочевины с бис(диметиламино)метаном и гидразидом никотиновой кислоты найдены условия (гидразид : бис(диметиламино)метан : аллилмочевина : [кат] = 1:2:2:0.05, 80 °С, 8 ч, EtOH) и катализаторы, проявившие наилучшую активность в реакциях аминотилирования. Наибольшие выходы целевого N',N'-бис[[N-аллил(карбамоил)метил]]-никотингидразида (1) – 52 % и 47 % были достигнуты при использовании $\text{SmCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, соответственно. В отсутствие катализатора реакция не проходит. Аллилтиомочевина в разработанных условиях в реакцию с гидразидом никотиновой кислоты не вступила.



Проведение трехкомпонентной реакции аллилмочевины и аллиллиомочевины с гидразидами 2-метоксибензойной и изоникотиновой кислот в разработанных условиях в присутствии 5 мол% $\text{SmCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ привело к целевым N',N' -бис[[N-аллил(карбамоил)метил]]-орто-метоксибензгидразиду (2) и N',N' -бис[[N-аллил(тиокарбамоил)метил]]-изоникотингидразиду (3) с выходами 55 % и 48 % соответственно.

При изучении трехкомпонентной конденсацией гидразидов арилкарбоновых кислот с аллил(тио)мочевинной и параформальдегидом реакция проходила аналогично, выход целевых соединений **1–3** составил 50–62 %.

Структура соединений **1–3** установлена на основании данных ЯМР 1D (^1H и ^{13}C) и 2D (COSY, HSQC, HMBC) спектроскопии, масс-спектрометрии.

Таким образом, аминометилирование гидразидов арилкарбоновых кислот с бис(диметиламино)метаном или формальдегидом и аллил(тио)мочевинной эффективно проходит в присутствии солей самария и позволяет конструировать симметричные N-бис-карбамоилзамещенные гидразиды арилкарбоновых кислот с хорошими выходами.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ (FMRS-2022-0079 (2022–2024)).

Литература

1. Машковский М. Д. Лекарственные средства. М.: Новая волна, 2008. С. 1206.
2. Matysiak J., Malinski M. [2-(2,4-Dihydroxyphenyl)-1,3,4-thiadiazole analogues: antifungal activity in vitro against candida species // *Biorg. Khim.* 2007. Vol. 33(6). P. 640–647.
3. Буслаева М. Т., Громов С. П., Сидоренко Н. И. Комплексообразование палладия (II) с макрогетероциклическими лигандами // *Росс. Хим. журнал.* 2006. Т. L. № 4. С. 26–35.
4. Popovic-Djordjevic J. B., Jevtic I. I., Grozdanic N. Dj, Segan S. B., Zlatovic M. V., Ivanovic M. D., Stanojkovic T. P. α -Glucosidase inhibitory activity and cytotoxic effects of some cyclic urea and carbamate derivatives // *J. of Enzyme Inhibition and Med. Chem.* 2017. Vol. 32, № 1. P. 298–303.
5. Deeb O., Jawabreh M. Exploring QSARs for Inhibitory Activity of Cyclic Urea and Nonpeptide-Cyclic Cyanoguanidine Derivatives HIV-1 Protease Inhibitors by Artificial Neural Network // *Advances in Chemical Engineering and Science.* 2012. № 2. P. 82–100.
6. Gruninger S. E., Goldman M. Evidence for urea cycle activity in *Sporosarcina ureae* // *Arch Microbiol.* 1988. Vol. 150. P. 394–399.
7. Nikolaev A. E., Semenov V. E., Voloshina A. D., Kulik N. V., Resnik V. S. Synthesis and antimicrobial activity of pyrimidinophanes containing a uracil moiety and a bridging sulfur atom // *Pharm. Chem. J.* 2010. Vol. 44, № 3. P. 130–133.
8. Proskuryakov S. Ya., Konoplyannikov A. G., Skvortzov V. G., Mandrugina A. A., Fedoseev V. M. Nitric oxide synthase inhibitors containing the carboxamidine group or its isosteres // *Russian Chemical Reviews.* 2005. Vol. 74, № 9. P. 859–870.

9. Baeva L. A., Anpilogova G. R., Parfenova M. A., Nugumanov R. M., Fatykhov A. A., Lyapina N. K. Synthesis and Properties of Alkylthiomethylated Urea Derivatives // Russ. J. Appl. Chem. 2014. Vol. 87, № 2. P. 194–199.
10. Mel'nik I. V., Stolyarchuk N. V., Kozhara L. I., Goncharik V. P., Zub Yu. L. Synthesis of Bridged Polysilsesquioxane Xerogels with Thiourea Groups // Russ. J. Gen. Chem. 2013. Vol. 83, № 8. P. 1613–1620.
11. Smirnova A. A., Tret'yakova E. V. Chemoselective aminomethylation of quinopimaric acid // Russ. Chem. Bull. 2023. Vol. 72, № 10. P. 2404–2410.
12. Akhmetova V. R., Galimova E. M., Zainullin R. A., Khairullina V. R., Kunakova R. V. α -Amylase inhibitor based on the copper(II) complex with 2-[(dimethylamino)methyl]arbutin ligand: synthesis, molecular docking, and *in vitro* assay of the inhibition type // Russ. Chem. Bull. 2023. Vol. 72, № 7. P. 1661–1672.
13. Shevchenko O. G., Buravlev E. V. Antioxidant activity of Mannich bases derived from natural and synthetic phenols // Russ. Chem. Bull. 2023. Vol. 72, № 9. P. 1972–1990.
14. Akhmetova V. R., Leont'ev D. V., Akhmadiev N. S., Paramonov E. A. Catalytic thiomethylation of indoles // Russ. Chem. Bull. 2024. Vol. 73, № 7. P. 1962–1967.
15. Akhmadiev N., Mescheryakova E., Khayrullina V., Khalilov L., Akhmetova V. DOS strategy, crystal structure, and *in silico* evaluation of the anti-inflammatory activity of hydroxysulfanylazole derivatives // JCCS. 2022. 69(11). P. 1954–1967.
16. Hairullina R. R., Geniyatova A. R., Ibragimov A. G., Dzhemilev U. M. Synthesis of n-(4-oxo(thio)-1,3,5-triazinan-1-yl)arylamides using samarium-containing catalysts // Chem. Heterocyclic Comp. 2014. Vol. 50, № 5. P. 715–719.
17. Khairullina R. R., Tyumkina T. V., Geniyatova A. R., Mullagil'dina F. K., Ibragimov A. G. Catalytic Aminomethylation of Aminobenzamides with Bis(N,N-dimethylamino)methane and Carbamides // Russ. J. Gen. Chem. 2019. Vol. 89, № 2. P. 204–211.
18. Khairullina R. R., Tyumkina T. V., Geniyatova A. R., Abdullin M. F., Ibragimov A. G. Catalytic Cycloaminomethylation of Aminobenzamides with 1,3-Bis[dimethylamino(methoxy)methyl]thiourea // Russ. J. Gen. Chem. 2019. Vol. 89, № 3. P. 378–384.

Catalytic aminomethylation of arylcarboxylic acid hydrazides using bis(dimethylamino)methane and allyl(thio)urea

R. R. Khairullina

Institute of Petrochemistry and Catalysis, Russian Academy of Sciences
141 Prospekt Oktyabrya, 450075 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia

*Email: reginessa@mail.ru

An approach has been developed for the synthesis of acyclic (thio)carbamoyl-containing derivatives of arylcarboxylic acid hydrazides by a multicomponent reaction of acid hydrazides with bis(dimethylamino)methane and (thio)urea $\text{SmCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ as a catalyst.

Keywords: multicomponent reactions, hydrazides of arylcarboxylic acids, acyclic nitrogen-containing compounds, allyl(thio)urea, bis(dimethylamino)methane, catalysis

DOI: 10.15643/swipc-2024-23

Взаимодействие фуллерена C_{60} с органическими карбонатами в присутствии $EtMgBr$ и $Ti(Oi-Pr)_4$

Л. Л. Хузина*, А. А. Хузин

Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН

Россия, Республика Башкортостан, 450075 г. Уфа, проспект Октября, 141

*Email: khuzinall@mail.ru

С целью получения новых материалов и расширения области применения C_{60} -фуллерена, мы начали изучение взаимодействия последнего с органическими карбонатами в сочетании с реагентом Гриньяра в присутствии Ti -содержащих комплексных катализаторов.

Ключевые слова: фуллерен C_{60} , реагент Гриньяра, органические карбонаты

Фуллерен C_{60} является наиболее изученной из всех аллотропных модификаций углерода. В настоящее время его производные нашли применение в медицине, супрамолекулярной химии и в фотоэлектронике. Основным методом функционализации фуллерена C_{60} , позволяющим получать его производные в препаративном объеме, является реакция Бингеля-Хирша. Но данный метод имеет свои недостатки, так как позволяет получать фуллероциклопропаны, содержащие только карбоксильные заместители при мостиковом углеродном атоме.

Органические карбонаты играют важную роль в современном органическом синтезе [1,2]. Они используются в химической промышленности в качестве пластификаторов, эмульгаторов, растворителей природных и синтетических смол. Кроме того, карбонаты являются частью биологически активных соединений в фармацевтических препаратах и агрохимикатах [3,4].

Исходя из вышеизложенного, с целью получения новых и перспективных материалов для химической, фармацевтической, аграрной промышленности и фотоэлектроники, мы решили изучить взаимодействие фуллерена C_{60} с органическими карбонатами в сочетании с реагентами Гриньяра в присутствии Ti -содержащих комплексных катализаторов.

В классическом варианте реакция Кулиновича – гидроксциклопропанирование олефинов с помощью эфиров карбоновых кислот осуществляется с помощью EtMgBr и Ti(O*i*-Pr)₄[5]. Мы предположили, что замена олефина на фуллерен, эфира карбоновой кислоты на органический карбонат приведет нас к совершенно новым производным фуллерена.

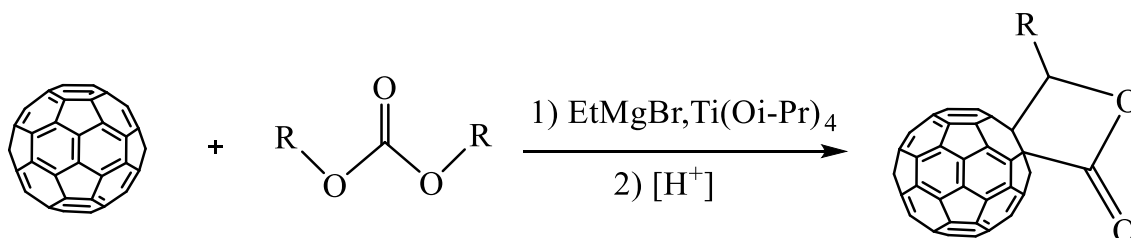


Схема 1. Основная идея нашего исследования

Чтобы проверить эту идею, а также подобрать наиболее оптимальные условия, необходимо было получить простейшие органические карбонаты. Последние мы получали взаимодействием спиртов с этилхлорформиатом в присутствии триэтиламина в соотношении 1:1:1. К сожалению, данный метод не приводил к чистому целевому продукту. Согласно [6], замена триэтиламина на N,N-Диметиланилин (1,5 моль) приводит к требуемым карбонатам, которые имеют приятный цветочно-фруктовый аромат.

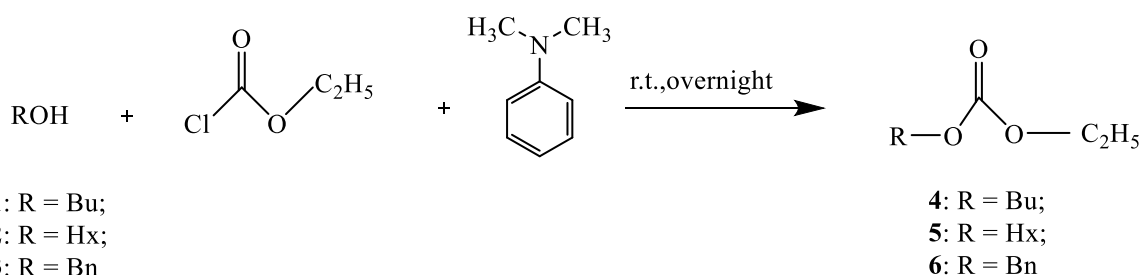


Схема 2. Синтез карбонатов

Предварительными экспериментами установили, что взаимодействие C₆₀-фуллерена удается осуществить только с арилсодержащим карбонатом. Так, этилфенилкарбонат взаимодействует с фуллереном C₆₀ в присутствии Ti(O*i*-Pr)₄ и EtMgBr при 80 °C при соотношении реагентов 5:1:15:15 в течении 1 часа.

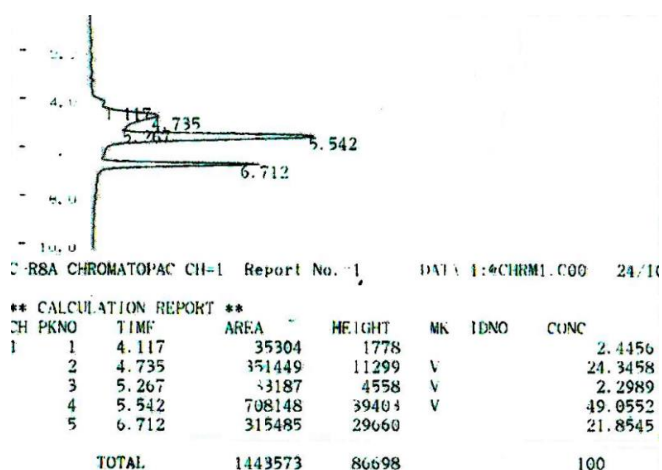


Рисунок 1. Хроматограмма ВЭЖХ реакционной смеси

Контроль за ходом реакции осуществляли посредством аналитической ВЭЖХ. Пик на 5.277 минуте принадлежит производному фуллерена, а пик на 6.854 – не вступившему в реакцию свободному фуллерену. Увеличение температуры, продолжительности реакции и изменение соотношения реагентов приводят к увеличению интенсивности пиков на 4-ой минуте, что соответствует продуктам полиприсоединения.

С помощью полупрепаративной ВЭЖХ из полученной реакционной массы был выделен индивидуальный аддукт. На данный момент проводятся одномерные (^1H и ^{13}C) и двумерные (HNCOSY, HSQC, HMBC) ЯМР эксперименты с целью достоверного установления структуры синтезированного производного фуллерена.

С целью развития нашей идеи планируется изучить влияние природы алкильного и галогенового заместителей реагента Гриньяра RMgX на выход целевых аддуктов, влияние условий гидролиза (RCOH , D_2O) на качество целевого продукта и применение более широкого круга карбонатов с различными заместителями.

Таким образом, предварительными экспериментами установлено, что взаимодействие фуллерена C_{60} в условиях реакции Кулинковича осуществимо только арилсодержащими органическими карбонатами.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ (FMRS-2022-0075).

Структурные исследования выполнены с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Агидель» при Институте нефтехимии и катализа РАН.

Литература

1. Parrish J.P., Salvatore R., Jung K.W. Perspectives on Alkyl Carbonates in Organic Synthesis // Tetrahedron. 2000. V. 56(42). P. 8207-8237.
2. Shaikh A.-A. G., Sivaram S. Organic Carbonates // Chem. Rev. 1996. V. 96. P. 951-976.

3. Mohamed N., Paull K.D., Narayanan V. L. Computer-Assisted Structure–Anticancer Activity Correlations of Carbamates and Thiocarbamates // *J. Pharm. Sci.* 1985. V. 74. P. 831-836.
4. Kole H.K., Akamatsu M., Ye B., Yan X.J., Barford D., Roller P.P., Burke T.R. Protein-Tyrosine Phosphatase Inhibition by a Peptide Containing the Phosphotyrosyl Mimetic, L-O-Malonyltyrosine (L-OMT) // *Biochem. Biophys. Res. Commun.* 1995. V. 209. P. 817-822.
5. Kulinkovich O. G., Meijere A. n-Dicarbonyl Titanium Intermediates from Monocarbonyl Organometallics and Their Application in Organic Synthesis // *Chem.Rev.* 2000. V. 100. P. 2789-2834.
6. Holden D. A. Synthesis and spreading behavior of some reactive derivatives of long-chain alcohols and carboxylic acids // *Can. J. Chem.* 1983. V. 62. P. 574-579.

Interaction of fullerene C₆₀ with organic carbonates in the presence of EtMgBr and Ti(Oi-Pr)₄

L. L. Khuzina*, A. A. Khuzin

Institute of Petrochemistry and Catalysis, Russian Academy of Sciences
141 Prospekt Oktyabrya, 450075 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia

*Email: khuzinall@mail.ru

In order to obtain new materials and expand the scope of application of C₆₀ fullerene, we began studying the interaction of the latter with organic carbonates in combination with a Grignard reagent in the presence of Ti-containing complex catalysts.

Keywords: fullerene C₆₀, Grignard reagent, organic carbonates

DOI: 10.15643/swipc-2024-24

Новый тантал-катализируемый метод синтеза ароматических кетонов из бензонитрила под действием реагентов Гриньяра

М. Г. Шайбакова, Л. К. Дильмухаметова, И. Р. Рамазанов*

Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН

Россия, Республика Башкортостан, 450075 г. Уфа, проспект Октября, 141

*Email: ilfir.ramazanov@gmail.com

Предложен новый каталитический способ синтеза ароматических кетонов реакцией ароматических нитрилов в присутствии катализатора $TaCl_5$. Данная реакция вызывает как фундаментальный, так и практический интерес, поскольку позволяет получать ароматические кетоны в мягких условиях, с высокими выходами и селективностью.

Ключевые слова: Реагент Гриньяра, бензонитрил, хлорид тантала(V), тетрагидрофуран, $EtMgBr$, $BuMgBr$.

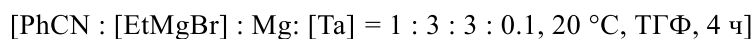
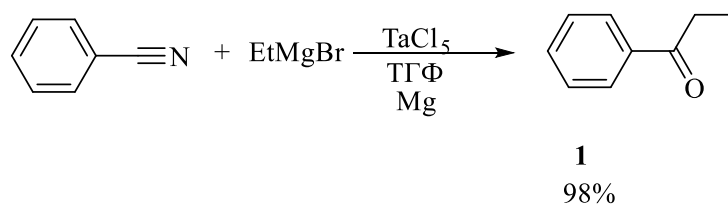
Ароматические нитрилы - это универсальные соединения, являющиеся прекурсорами для синтеза широкого спектра труднодоступных соединений. Они легко могут быть превращены в амины, имидины, иминоэфиры, триазины, амиды, карбоксильные кислоты, кетоны и альдегиды [1]. Из-за своей низкой реакционной способности, традиционно для реакций с нитрилами используются такие активные и доступные металлоорганические реагенты как $BuLi$ и $EtMgBr$ [2,3]. Однако синтезы с участием $BuLi$ требуют специального аппаратного оформления, так как реакции проходят при низкой температуре, а использование реагентов Гриньяра требует длительного нагревания, что в свою очередь приводит к образованию побочных продуктов. Были опробованы различные каталитические подходы к функционализации нитрилов. Высокую активность в реакции алкилирования нитрилов проявили катализаторы на основе меди(I) [4,5], однако реакции проходят в жестких условиях и требуют нагрева. Было обнаружено, что магнийорганические реагенты в присутствии каталитических количеств $ZnCl_2$ реагируют с нитрилами в мягких условиях, но для достижения высокого выхода продуктов реакции необходимо использование субкаталитических количеств катализатора [6-9]. Нами предлагается новый каталитический способ синтеза ароматических кетонов реакцией ароматических нитрилов в присутствии

катализатора TaCl_5 , позволяющий селективно получать соответствующие кетоны с выходом до 98 % в мягких условиях. Данная реакция представляет как фундаментальный, так и практический интерес, поскольку носит общий характер и позволяет получать ароматические кетоны в мягких условиях с высоким выходом и селективностью.

Известно, что хлорид тантала(V) в присутствии восстановителей, например, цинка, восстанавливается до хлорида тантала(III) [10]. Мы предположили, что в условиях реакции хлорид тантала(V) под действием магния также претерпевает восстановление до хлорида тантала(III), который далее реагирует с EtMgBr , давая этильное производное тантала(III) EtTaCl_2 . Мы полагаем, что генерируемый этилтанталдихлорид является ключевым интермедиатом реакции, который вследствие высокой электрофильности атома тантала легко координирует молекулу нитрила. Последующее алкилирование нитрила и гидролиз образовавшегося интермедиата приводит к получению фенилзамещенного кетона.

Предварительные эксперименты показали, что при комнатной температуре $\sim 20\text{ }^\circ\text{C}$ реакция между бензонитрилом и EtMgBr в присутствии магния и 10 мол. % TaCl_5 в тетрагидрофуране в течение 4 часов приводит к образованию пропиофенона **1** с выходом 98 % (согласно данным газовой хроматографии).

Схема 1



Максимальный выход пропиофенона достигается при проведении реакции при комнатной температуре $\sim 20\text{ }^\circ\text{C}$. При повышении температуры реакции до $40\text{ }^\circ\text{C}$ происходит снижение выхода продукта реакции на 10 %. При дальнейшем повышении температуры до $60\text{ }^\circ\text{C}$ выход пропиофенона **1** уменьшается до 69 % (табл. 1, пункт 3) за счет образования побочных продуктов.

Таблица 1. Влияние температуры на выход пропиофенона (1)

№	Температура, $^\circ\text{C}$	Растворитель	Мольное соотношение [PhCN] : [EtMgBr] : [Mg] : [Ta]	Выход 1 , %
1	20	ТГФ	1 : 3 : 3 : 0.1	98
2	40	ТГФ	1 : 3 : 3 : 0.1	88
3	60	ТГФ	1 : 3 : 3 : 0.1	69
4	0	ТГФ	1 : 3 : 3 : 0.1	55

* По данным газовой хроматографии

В хлористом метиле реакция почти не проходит (табл. 2, пункт 5). При использовании диэтилового эфира выход падает на 32 %, а при замене эфирных растворителей на углеводородные, такие как толуол и гексан, происходит значительное снижение выхода пропиофенона до 31 и 25 % соответственно.

Таблица 2. Влияние природы растворителя на выход пропиофенона (1)

№	Температура, °С	Растворитель	Мольное соотношение [PhCN] : [EtMgBr] : [Mg] : [Ta]	Выход 1,* %
1	20	ТГФ	1 : 3 : 3 : 0.1	98
2	20	Et ₂ O	1 : 3 : 3 : 0.1	66
3	20	Толуол	1 : 3 : 3 : 0.1	31
4	20	Гексан	1 : 3 : 3 : 0.1	25
5	20	CH ₂ Cl ₂	1 : 3 : 3 : 0.1	5

* По данным газовой хроматографии

Было установлено, что максимальный выход продукта достигается при использовании в качестве катализатора TaCl₅ и составляет 98 % (табл. 3, пункт 1). Незначительное снижение выхода (на 8 %) наблюдается при замене TaCl₅ на VCl₅. В присутствии же таких галогенидов металлов как SnCl₄, TiCl₄, InCl₃, ZrCl₄, выход пропиофенона падает до 15-33 %.

Таблица 3. Влияние катализатора на выход пропиофенона (1)

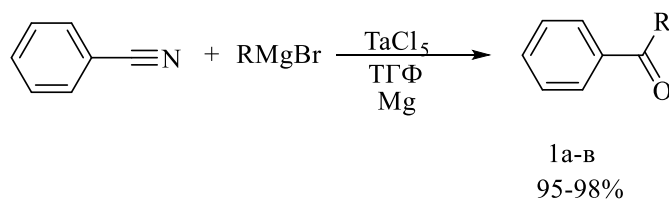
№	Температура, °С	Растворитель	Катализатор	Мольное соотношение [PhCN] : [EtMgBr] : [Mg] : [Kat]	Выход 1,* %
1	20	ТГФ	TaCl ₅	1 : 3 : 3 : 0.1	98
2	20	ТГФ	VCl ₅	1 : 3 : 3 : 0.1	90
3	20	ТГФ	SnCl ₄	1 : 3 : 3 : 0.1	33
4	20	ТГФ	TiCl ₄	1 : 3 : 3 : 0.1	27
5	20	ТГФ	InCl ₃	1 : 3 : 3 : 0.1	15
6	20	ТГФ	ZrCl ₄	1 : 3 : 3 : 0.1	22

* По данным газовой хроматографии

Таким образом, наилучшие результаты достигаются при использовании тетрагидрофурана в качестве растворителя, а TaCl₅ или VCl₅ - в качестве катализатора. Реакцию следует проводить при мольном соотношении исходных реагентов [PhCN] : [EtMgBr] : [Mg] : [Ta] = 1 : 3 : 3 : 0.1 при комнатной температуре ~20 °С в течение 4 часов.

Реакция носит общий характер, так как наряду с EtMgBr в реакцию с бензонитрилом вступают BuMgBr и PhMgBr.

Схема 2



[PhCN : [EtMgBr] : Mg : [Ta] = 1 : 3 : 3 : 0.1, 20 °C, ТГФ, 4 h]

где R=Et,Bu,Ph

Таким образом, нами разработан новый подход к синтезу ароматических кетонов с выходом до 98 % реакцией ароматических нитрилов с реагентами Гриньяра в присутствии магния и катализатора TaCl₅. Данная реакция вызывает как фундаментальный, так и практический интерес, поскольку позволяет получать ароматические кетоны в мягких условиях, с высокими выходами и селективностью.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ (FMRS-2022-0076).

Структурные исследования проведены в Региональном Центре коллективного пользования «Агидель» УФИЦ РАН.

Литература

1. Fatiadi A. J. Preparation and Synthetic Applications of Cyano Compounds / ed. S. Patai and Z. Rappoport, Wiley-VCH, New York, 1983.
2. Rappoport Z. The chemistry of the cyano group. John Wiley & Sons, London, 1970.
3. Larock R. C. Comprehensive Organic Transformations: A Guide to Functional Group Preparations. Wiley-VCH, Weinheim, 1999. P. 1621–1927.
4. Lai Y.-H. Grignard Reagents from Chemically Activated Magnesium // Synthesis. 1981(9). P. 585–604.
5. Ortiz-Marciales, M., Tirado L. M., Col'on R., Ufret M. L., Figueroa R., Lebr'on M., DeJes'us M., Mart'inez J., Malav'e T. N-tert-butyldimethylsilyl imines as Intermediates for the synthesis of amines and ketonesynth // Commun. 1998. № 28. P. 4067.
6. Hatano M., Suzuki S., Ishihara K. Highly efficient alkylation to ketones and aldimines with grignard reagents catalyzed by zinc(II) chloride // J. Am. Chem. Soc. 2006. № 128. P. 9998–9999
7. Hatano M., Yamashita K., Ishihara K. C- and N-selective Grignard addition reactions of α-aldimino esters in the presence or absence of zinc(II) chloride: synthetic applications to optically active azacycles // Org. Lett. 2015. № 17. P. 2412–2415.
8. Hatano M., Ito O., Suzuki S., Ishihara K. J. Zinc(II)-catalyzed addition of Grignard reagents to ketones // Org. Chem. 2010. № 75. P. 5008–5016.

9. Murakami K., Yorimitsu H. A $ZnCl_2$ (tmeda)-catalyzed nucleophilic substitution reaction of chlorosilanes with MgX has been reported by Oshima and coworkers // J. Org. Chem. 2009. № 74. P. 1415–1417.
10. Takai Kazuhiko, Kataoka Y., Utimoto K. Tantalum-alkyne complexes as synthetic intermediates. Stereoselective preparation of trisubstituted allylic alcohols from acetylenes and aldehydes // J. Org. Chem. Vol. 55, Is. 6. P. 1707-1708

Tantalum-catalyzed synthesis of aromatic ketones from benzonitrile under the action of Grignard reagents

M. G. Shaybakova, L. K. Dilmukhametova, I. R. Ramazanov*

Institute of Petrochemistry and Catalysis, Russian Academy of Sciences
141 Prospekt Oktyabrya, 450075 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia

*Email: ilfir.ramazanov@gmail.com

A new catalytic method for the synthesis of aromatic ketones by the reaction of aromatic nitriles in the presence of $TaCl_5$ catalyst is proposed. This reaction is of both fundamental and practical interest, since it allows obtaining aromatic ketones under mild conditions, with high yields and selectivity. Keywords: Grignard reagent, benzonitrile, tantalum(V) chloride, tetrahydrofuran, $EtMgBr$, $BuMgBr$.

Keywords: Grignard reagent, benzonitrile, tantalum(V) chloride, tetrahydrofuran, $EtMgBr$, $BuMgBr$

DOI: 10.15643/swipc-2024-25

Активация радиolumинесценции ионов Tb³⁺ в этиленгликоле акцепторами электрона

Г. Л. Шарипов, А. М. Абдрахманов*, Л. Р. Якшембетова

Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН

Россия, Республика Башкортостан, 450075 г. Уфа, проспект Октября, 141

*Email: abdr-73@ya.ru

Обнаружена активация радиolumинесценции иона Tb³⁺ в этиленгликоле акцепторами сольватированного электрона (e_{sol}⁻): ионами H⁺, Cd²⁺. Механизм данной активации заключается в подавлении акцепторами реакций тушения (восстановления) возбужденных ионизирующим излучением ионов Tb³⁺ сольватированными электронами: *Tb³⁺ + e_{sol}⁻ → Tb²⁺. Примененные акцепторы электронов не влияют на квантовый выход фотолюминесценции иона Tb³⁺. Ранее подобный эффект был обнаружен при исследовании радиolumинесценции водных растворов некоторых солей лантанидов.

Ключевые слова: ион тербия(III), радиolumинесценция, сольватированный электрон, тушение и активация люминесценции

1. ВВЕДЕНИЕ

Радиolumинесценция (РЛ) – свечение, возникающее под действием ионизирующих излучений, привлекает исследователей как в связи с актуальностью выявления детальных механизмов преобразования в свет энергии радиации, так и с возможностью применения РЛ для детектирования ионизирующих излучений [1], создания автономных источников света и даже лазеров с накачкой ионизирующими излучениями [2, 3]. Особый интерес представляет РЛ ионов лантанидов Ln³⁺ (Ln = Ce, ..., La), которая возникает при радиационном облучении растворов соединений этих ионов [4, 5]. Хорошая растворимость, легкость идентификации спектров испускания, достаточно высокие значения квантового выхода фотолюминесценции позволяют успешно использовать эти ионы для изучения процессов образования и дезактивации возбужденных состояний при радиолизе водных растворов [4-6].

Важное значение для указанных выше применений РЛ имеют выходы РЛ (количество фотонов, излучаемых на 100 эВ поглощаемой в среде энергии ионизирующего излучения). Эти выходы могут значительно снижаться вследствие специфического тушения РЛ, отсутствующего при фотолюминесценции (ФЛ) [4]. Для случая РЛ водных растворов ионов

лантанидов наличие подобного тушения впервые было показано на примере тушения РЛ Tb^{3+} гидратированным электроном (e_{aq}^-) [7]. В данной работе это тушение было обосновано наличием эффекта активирования (увеличения выхода) РЛ иона тербия при добавлении в эти растворы акцепторов e_{aq}^- . Механизм этой активации заключается в следующем. При радиационном воздействии на водный раствор, в отличие от процесса фотовозбуждения Tb^{3+} , совместно с образованием ионов $*Tb^{3+}$ при прямом действии на Tb^{3+} заряженных частиц (столкновениях с массой создаваемых при поглощении рентгеновских квантов фотоэлектронов и вторичных электронов при рентгеновском облучении) [7], генерируются также гидратированные электроны [1]. Они тушат возбужденные ионы тербия, реагируя с ними в треках заряженных частиц и околотрековых пространствах, где достаточна велика концентрация как $*Tb^{3+}$, так и e_{aq}^- . Акцепторы электрона подавляют этот процесс, активируя тем самым частично потушенную радиолюминесценцию (РЛ) иона лантанида. Таким образом, добавляя в раствор акцепторы e_{aq}^- , можно добиться двухкратного увеличения выхода РЛ Tb^{3+} в водных растворах [4]. Недавно существование специфического тушения и возможности повышения выхода РЛ добавлением акцепторов гидратированных электронов былм показаны также и для водных растворов Gd^{3+} и Dy^{3+} [8]. Такая же активация люминесценции иона Tb^{3+} в присутствии акцепторов электрона была найдена и для случая однопузырькового сонолиза движущимся пузырьком водных растворов хлорида тербия [9]. Это явилось дополнительным подтверждением обнаруженной в работе [10] генерации e_{aq}^- при данном виде сонолиза водных растворов.

Наличие эффекта специфического тушения РЛ в растворах соединений лантанидов в неводных (органических) растворителях ранее не было установлено. В связи с этим в настоящей работе рассмотрено влияние акцепторов сольватированного электрона на РЛ хлорида тербия в этиленгликоле. Выбор данного растворителя обусловлен тем, что при его облучении ионизирующими излучениями, как известно, выход сольватированных электронов достаточно высок и достигает $G(e_{sol}^-) = 1.2$ (для сравнения в воде $G(e_{aq}^-) = 2.7$) [11].

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для приготовления растворов использовали этиленгликоль «высший сорт», HCl и соли $TbCl_3 \cdot 6H_2O$ (99,9 %, Lanhit LTD), $CdCl_2 \cdot 2.5H_2O$ марки «хч». Этиленгликоль насыщали HCl методом изотермической перегонки [12]. На дно колбы наливали небольшое количество соляной кислоты, помещали в колбу открытую пробирку с этиленгликолем. Колбу закрывали пробкой и выдерживали 3–4 суток. Концентрацию соляной кислоты в этиленгликоле определяли титрованием раствором NaOH известной концентрации. Радиолюминесценцию возбуждали в заполненной исследуемым раствором тонкостенной полиэтиленовой кювете объемом 2 мл с помощью коллимированного пучка излучения от микрофокусной рентгеновской трубки БСМ-1 с медным зеркалом анода под напряжением 45 кВ. Свет РЛ для регистрации его спектра поступал на входную щель сканирующего монохроматора МДР-23, детектором свечения служил счетчик фотонов PCU-100. Спектры фотолюминесценции (ФЛ) растворов регистрировали также на спектрофлуориметре Fluorolog-3 ($\lambda^* = 369$ нм), спектры поглощения – на спектрофотометре Shimadzu 1800.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рассмотрено влияние добавок акцепторов e_{sol}^- на спектры и интенсивность РЛ и ФЛ иона Tb^{3+} в растворах $TbCl_3$ в этиленгликоле. Спектры ФЛ растворов $TbCl_3$ с исследуемыми добавками регистрировались на спектрофлуориметре Fluorolog-3, и было установлено, что акцепторы: Cd^{2+} , H^+ , а также Cl^- , не являющийся акцептором e_{sol}^- , не оказывают влияния на форму спектров и интегральную интенсивность ФЛ при использованных в работе концентрациях добавок (рис. 1).

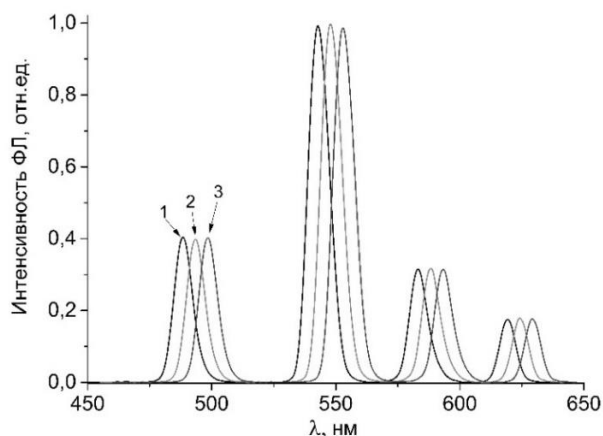


Рис. 1. Спектры ФЛ раствора хлорида тербия в этиленгликоле: без добавок – 1, в присутствии 0.75 М $CdCl_2$ – 2 и 0.4 М HCl – 3. $[TbCl_3] = 0.005$ М, $\lambda^* = 365$ нм, спектры нормированы по максимальной интенсивности при 543 нм. Для наглядности спектры 2 и 3 сдвинуты на 5 и 10 нм соответственно относительно спектра 1

На рис. 2 приведены спектры РЛ 0.005 М раствора хлорида тербия в этиленгликоле, а также РЛ этого раствора в присутствии добавок $CdCl_2$ и HCl . Все эти спектры зарегистрированы в одинаковых условиях с помощью монохроматора МДР-23 и, как видно из рисунка, совпадают по спектральному распределению.

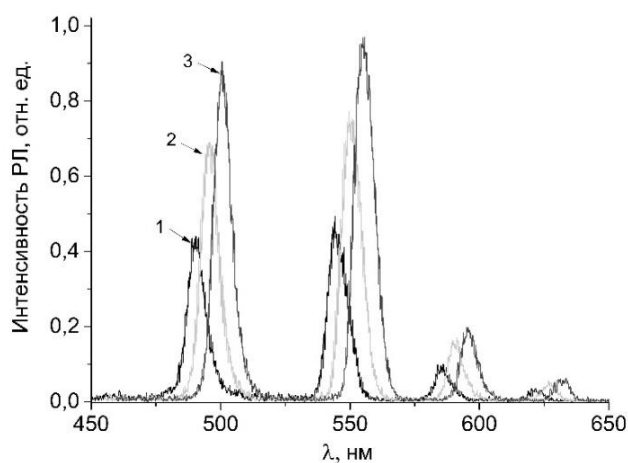
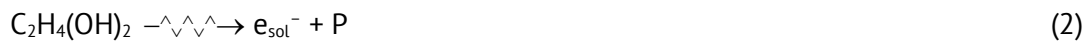


Рис. 2. Спектры РЛ раствора хлорида тербия в этиленгликоле: без добавок – 1, в присутствии 0.75 М $CdCl_2$ – 2 и 0.4 М HCl – 3. $[TbCl_3] = 0.005$ М, спектры нормированы по максимальной интенсивности при 543 нм. Для наглядности спектры 2 и 3 сдвинуты на 5 и 10 нм соответственно относительно спектра 1

Отсутствие влияния акцепторов на выход ФЛ позволяет полагать, что их активирующее действие на выход РЛ (увеличение интенсивности в максимумах полос и интегральной интенсивности свечения в присутствии акцепторов, см. рис. 1, 2) связано с подавлением акцепторами реакций специфического тушения возбужденного иона тербия радикальными продуктами радиолиза растворителя.

Таким образом, при радиолизе растворов хлорида тербия в этиленгликоле в присутствии акцепторов происходят следующие основные реакции. Образуются возбужденные ионы Tb³⁺ и продукты радиолиза этиленгликоля (P):



Акцепторы Cd²⁺ или H⁺ захватывают сольватированный электрон:



и ингибируют реакцию специфического тушения:



тем самым увеличивая выход РЛ по реакции излучательной дезактивации возбужденных ионов:



Как видно из рисунков, такое действие характерно для всех изученных акцепторов. Согласно представлениям о подавлении реакций тушения в треках ионизирующих частиц, зависимости величины эффекта активирования от концентрации акцепторов представляют собой характерные кривые (рис. 3) с достижением насыщения при больших концентрациях (более 0.2–0,3 М) эффективных акцепторов, что согласуется с известным эффектом полного захвата доступных радикалов при таких концентрациях акцепторов [10].

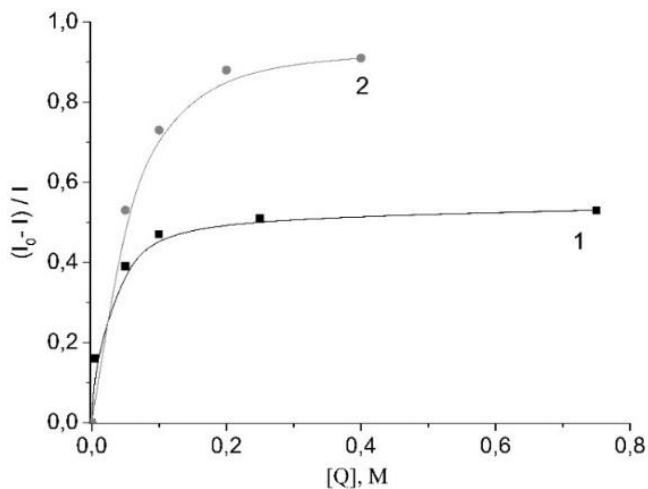


Рис. 3. Зависимость интегральной интенсивности РЛ 0.005 М растворов хлорида тербия в этиленгликоле от концентрации акцепторов (Q): Cd²⁺ – 1, H⁺ – 2

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выявлен эффект активирования (увеличения интенсивности) радиолуминесценции иона тербия(III) в растворах в этиленгликоле при добавлении акцепторов сольватированного электрона, свидетельствующий о наличии реакции специфического тушения возбужденного иона Tb^{3+} этим первичным продуктом радиолиза этиленгликоля, ингибируемой акцепторами e_{sol}^- . Для получения максимальной величины светового выхода радиолуминесценции иона тербия необходимо присутствие в растворе акцепторов сольватированного электрона в высокой концентрации (до 0.3 моль/л).

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

Спектрофотометрические исследования проводились на оборудовании Центра коллективного пользования «Агидель» Института нефтехимии и катализа (Уфимский федеральный научный центр РАН).

Литература

1. Пикаев А. К. Современная радиационная химия. Радиолиз газов и жидкостей. М.: Наука, 1986. - 440 с.
2. Серёгина Е. А., Серёгин А. А., Тихонов Г. В. Радиолуминесцентные свойства трехвалентных лантанидов в уранилсодержащих растворах оксихлорида фосфора // Химия высоких энергий. 2014. Т. 48, № 6. С. 440–446.
3. Seregina E. A., Dyachenko P. P., Tikhonov G. V. Application of an Accelerator for Subthreshold Diagnostics of Active Liquid Media for Direct Nuclear Pumped Lasers / Proc. of 14 Int. Conf. on Ion Beam Analysis/VI Europ. Conf. on Accelerators in Applied Research and Technology (IBA-14 / ECAART-6). Dresden, Germany, July 26-30, 1999 // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research (NIM) B. 2000. Vol. 161–163. P. 1022–1026.
4. Казаков В. П., Шарипов Г. Л. Радиолуминесценция водных растворов. М.: Наука, 1986. – 136 с.
5. Kukinov A. A., Balashova T. V., Ilichev V. A., et al. X-Ray excited luminescence of organo-lanthanide complexes // Phys. Chem. Chem. Phys. 2019. Vol. 21. 16288.
6. Полуэктов Н. С., Кононенко Л. И., Ефрюшина Н. П., Бельтюкова С. В. Спектрофотометрические и люминесцентные методы определения лантанидов. Киев: Наукова Думка, 1989. – 256 с.
7. Шарипов Г. Л., Казаков В. П. О дезактивации гидратированными электронами ионов Tb^{3+} , возбуждаемых при радиолизе // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1979. № 1. С. 254.
8. Шарипов Г. Л., Гареев Б. М., Абдрахманов А. М., Якшембетова Л. Р. Активация однопузырьковой сонолюминесценции и радиолуминесценции ионов Gd^{3+} и Dy^{3+} акцепторами электрона в водных растворах как следствие генерации гидратированного электрона при сонолизе и радиолизе воды // Известия УНЦ РАН. 2021. № 4. С. 23–30.
9. Sharipov G. L., Gareev B. M., Abdрахmanov A. M. Confirmation of hydrated electrons formation during the moving single-bubble sonolysis: Activation of Tb^{3+} ion sonoluminescence by e_{aq}^- acceptors in an

- aqueous solution // Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. 2020. Vol. 402. P. 112800.
10. Шарипов Г. Л., Абдрахманов А. М., Гареев Б. М., Якшембетова Л. Р. Стимулированная электроном люминесценция $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ при сонолизе растворов $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ и $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$ // Известия РАН. Серия физическая. 2020. Т.84, № 5. С. 685–687.
 11. Пикаев А. К. Сольватированный электрон в радиационной химии. М.: Наука, 1969.
 12. Карякин Ю. В., Ангелов И. И. Чистые химические вещества / изд. 4-е, доп. и пер. М.: Химия, 1974. - 408 с.
 13. Пикаев А. К., Шилов В. П., Спицын В. И. Радиолиз водных растворов лантанидов и актинидов. М.: Наука, 1983. - 240 с.

Activation of Tb^{3+} ions radioluminescence in ethylene glycol by electron acceptors

G. L. Sharipov, A. M. Abdrakhmanov*, L. R. Yakshembetova

Institute of Petrochemistry and Catalysis, Russian Academy of Sciences
141 Prospekt Oktyabrya, 450075 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia

*Email: abdr-73@ya.ru

Activation of Tb^{3+} ion radioluminescence in ethylene glycol by acceptors of solvated electron (e_{sol}^-): H^+ , Cd^{2+} ions has been detected. The mechanism of this activation consists in suppression of quenching (reduction) reactions of Tb^{3+} ions excited by ionizing radiation by acceptors of solvated electron: $^*\text{Tb}^{3+} + e_{\text{sol}}^- \rightarrow \text{Tb}^{2+}$. The applied electron acceptors do not affect the quantum yield of Tb^{3+} ion photoluminescence. Previously, a similar effect was detected in the study of some lanthanide salts aqueous solutions radioluminescence.

Keywords: terbium(III) ion, radioluminescence, solvated electron, luminescence quenching and activation

DOI: 10.15643/swipc-2024-26

Информационно-вычислительная аналитическая система для расчета оптимального состава бензина с учетом минимальных выбросов CO₂

М. М. Якупов^{1*}, И. М. Губайдуллин^{1,2}, М. Н. Рахимов²

¹ Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН

Россия, Республика Башкортостан, 450075 г. Уфа, проспект Октября, 141

² Уфимский государственный нефтяной технический университет

Россия, Республика Башкортостан, 450064 г. Уфа, улица Космонавтов, д. 1

*Email: ymm87@mail.ru

Повышение содержания парниковых газов в атмосфере считается глобальной проблемой современности. Транспорт является основным источником выбросов CO₂, поэтому снижение «углеродного» следа от транспорта следует относить к одним из приоритетных направлений технологической декарбонизации. Выбросы автомобильных бензинов существенно зависят от компонентного состава бензина. Анализ существующих программ показал ряд недостатков. Была поставлена задача разработки информационно-вычислительной аналитической системы, которая позволит рассчитать состав бензина с учетом наименьшего выброса CO₂.

Ключевые слова: Оптимизация, программа, математическая модель, бензин, компаундирование

На глобальное потепление климата существенное влияние оказывают выбросы парниковых газов. CO₂ - основной парниковый газ, который выделяется при сжигании ископаемых видов топлива. Глобальное сотрудничество становится неотъемлемой частью борьбы за будущее нашей планеты. Логическим доказательством тому является Парижское соглашение, которое было принято в 2015 г. Присоединение РФ в 2019 г. к соглашению играет большую роль в развитии научных исследований и практических действий в области охраны окружающей среды [1].

В соответствии со статистикой удельных выбросов углекислого газа в мире с 1990 г. по 2020 г. к главным источникам выбросов углекислого газа в атмосферу относятся такие сектора как электричество и тепло, транспорт, производство, строительство, здания,

землепользование, лесное хозяйство и прочие. Транспортный сектор относится к числу одних из самых крупных на планете источников CO₂, который в 2020 г. составил 7,1 млрд. тонн (20,4 % от всех выбросов). Соответственно, в данном секторе требуется разработать мероприятия по снижению выбросов CO₂.

Исследование мирового опыта перехода к низкоуглеродной модели развития транспортного сектора позволяет сделать вывод о том, что большинство инновационных методов снижения выбросов CO₂ в автомобильном транспорте имеют существенный недостаток - высокую стоимость инфраструктуры для реализации данных проектов [2].

Выполнен анализ удельных выбросов основных компонентов автомобильных бензинов, таких как бензин каталитического крекинга, риформат, алкилат и изомеризат. Показано, что среди данных компонентов максимальные удельные выбросы у риформата, далее следуют бензин каталитического крекинга, алкилат и изомеризат [3,4].

Количество выбросов углекислого газа, как продуктов сгорания топлива, зависит в первую очередь от его химического состава. Следовательно, оптимизацию состава моторных топлив следует считать одним из возможных и экономичных вариантов снижения углеродного следа от автотранспорта, который не требует изменения конструкции двигателей внутреннего сгорания или внедрения новой инфраструктуры, как в случае, например, применения двигателей, работающих на чистом водороде.

На нефтеперерабатывающих заводах компаундирование бензина представляет собой важный заключительный этап полной технологической цепи процесса, его подготовка и проведение обуславливают качество товарной продукции и соответствие требованиям стандартов [5].

На сегодняшний день в области планирования, производства продукции и управления процессов компаундирования бензинов выполняется с использованием разработок различных компаний: Aspen Tech, ABB, Honeywell, Emerson, Yokogawa, МЦЭ-Инжиниринг, Центр Цифровых Технологий и др. [6,7,8]

Исследователями проведен анализ отечественных специализированных программных комплексов, применяемых в процессе приготовления товарных автомобильных бензинов и определяющих оптимальную рецептуру смешения компонентов для получения продукта требуемого качества.

Головина Е.С. создала модель оптимальной работы цеха смешения автомобильных бензинов с учетом совокупного показателя качества и автоматизированного подбора рецептуры на каждом шаге компаундирования. В работе автор обращает особое внимание на снижение максимальной загрузки насосов, которая влияет на себестоимость конечного продукта. Имитационная модель реализована на языке программирования VBA, встроенного в MS Excel [9].

Смышляева Ю.А., Кравцов А.В., Иванчина Э.Д. создали программное обеспечение NewCompaund, которое позволяет вычислить октановое число автомобильных бензинов.

Авторами был проведен расчет октанового числа отдельных компонентов бензина (прямогонный бензин, катализат, боковой погон К-202, пентан-гексановая фракция) по данным установок нефтеперерабатывающих заводов [10].

Соколов А.Г, Пильцов С.С. начали применять новый способ измерения значений диэлектрической проницаемости и электропроводность бензина при заданной температуре и давлении. На основании этих данных осуществляется планирование значений октанового числа и плотности бензина, который находится в резервуаре [11].

Казаров А.В. создал автоматизированную систему смешения бензинов в программной системе Microsoft Excel. Расчет позволяет в короткое время обрабатывать информацию о качественных характеристиках, участвующих в смешении компонентов бензина [12].

С точки зрения глобальной проблемы современности данные программные продукты моделируют оптимальный состав бензина без учета минимальных выбросов CO_2 . Таким образом, создание информационно-вычислительной аналитической системы моделирования (ИВАС), направленной на решение данной проблемы, на сегодняшний день приобретает особую актуальность.

Для решения данной проблемы осуществляется разработка новой ИВАС, которая способна рассчитать оптимальный состав бензина с учётом минимальных выбросов CO_2 в соответствии со стандартом качества. Система состоит из 3 основных этапов разработки: определение целевой функции, основанной на возможности объемов производства; реализация кода на языке программирования Python с применением библиотеки PuLP; создание пользовательского интерфейса на платформе Qt Designer и PyQt5 с возможностью регулирования входными и выходными параметрами по качеству.

В настоящий момент в результате проведенной работы при разработке ИВАС был составлен алгоритм решения данной задачи. Оптимизированная аналитическая система находит процентные соотношения компонентов с учетом ограничений по качественным и количественным характеристикам. Данное приложение демонстрирует подробную визуализацию графических и численных данных. Она удобна в использовании, особенно при обработке некорректных данных, и выдает предупреждение с указанием на ошибку в конкретном месте.

В дальнейшем исследовании следует рассмотреть другие компоненты высокооктанового бензина, расширить базу данных, усовершенствовать аналитическую систему, провести апробацию работы и опубликовать полученные данные.

Литература

1. Декарбонизация нефтегазовой отрасли: международный опыт и приоритеты России. URL: https://energy.skolkovo.ru/downloads/documents/SEneC/Research/SKOLKOVO_EneC_Decarbonization_of_oil_and_gas_RU_22032021.pdf.

2. Куданова А. И., Яковлева Е. Ю. Экологизация автомобильного транспорта // Вестник Московского университета. Серия 6: Экономика. 2021. № 2. С. 176-198.
3. Рахимов М. Н., Вильданов Ф. Ш., Фаррахов С. В., Якупов М. М. Анализ теплотворной способности высокооктановых компонентов бензинов // Башкирский химический журнал. 2023. Т.30, № 3. С. 91-96.
4. Якупов М. М., Азнабаев Р. Р., Симонова Е. В., Вильданов Ф. Ш., Губайдуллин И. М., Рахимов М. Н. Удельные выбросы диоксида углерода индивидуальных углеводородов в составе моторных топлив // Электронный научный журнал Нефтегазовое дело. 2024. № 3. С. 191-205.
5. Singh A. et al. Model-based real-time optimization of automotive gasoline blending operations // Journal of process control. 2000. Т. 10. № 1. С. 43-58.
6. Кувыкин В. И. Согласование баланса при смешении бензинов // Инновации в науке. 2016. № 8(57). С. 22-27.
7. Хохлов А. С. Реализация систем класса APS для НПЗ // Управление развитием крупномасштабных систем: Москва, 26–28 сентября 2023 года. – Москва, 2023. С. 94-103.
8. Развернутое описание программного комплекса. URL: <https://mcee.ru/programmnyij-kompleks-planirovaniya-i-optimizaczii-reczeptur-benzinov>.
9. Головина Е. С. Разработка моделей и методики оптимизационной работы цеха компаундирования бензинов с использованием комплексного показателя качества: дисс. ... канд. техн. наук. Самара, 2023.
10. Кравцов А. В., Иванчина Э. Д., Смышляева Ю. А. Математическое моделирование процесса компаундирования товарных бензинов с учетом реакционной способности компонентов смеси // Известия Томского политехнического университета [Известия ТПУ]. 2009. Т. 314, № 3: Химия. С. 81-85.
11. Пильцов С. С., Соколов А. Г. Способ и система управления компаундированием товарных бензинов // Российский патент 2013 года по МПК G01N27/22 G05D11/02.
12. Казаров А. В. Управление процессом компаундирования при получении товарных топлив: автореф. дисс. ... академической степени магистра. Комсомольск-на-Амуре, 23 июня 2016 г. URL: https://student.knastu.ru/upload/works/kazarov_av_avtoreferat_BkHhZh.pdf

Information and computational analytical system for calculating the optimal composition of gasoline, taking into account minimum CO₂ emissions

M. M. Yakupov^{1*}, I. M. Gubaydullin^{1,2}, M. N. Rakhimov²

¹Institute of Petrochemistry and Catalysis, Russian Academy of Sciences
141 Prospekt Oktyabrya, 450075 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia

²Ufa State Petroleum Technological University
1 Kosmonavtov Street, 450064 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia

*Email: ymm87@mail.ru

The increase in greenhouse gases in the atmosphere is considered a global problem of our time. Transport is the main source of CO₂ emissions, therefore, reducing the "carbon footprint" of transport should be considered one of the priorities of technological decarbonization. The emissions of motor gasoline depend significantly on the component composition of gasoline. An analysis of existing programs has shown a number of shortcomings. The authors were faced with the task of developing an information and analytical system that will allow calculating the composition of gasoline taking into account the lowest CO₂ emissions.

Keywords: Optimization, program, mathematical model, gasoline, compounding

Содержание

Аминов Р.И.

Синтез эпокси-гексациклотетрадеканов из димеров НБД под действием термического и микроволнового облучения 3

Ахмадиев Н.С.

Предикторный (*in silico*) анализ серии новых бис(арилсульфанилдикетонов)..... 10

Ахметова В.Р., Галимова Э.М.

Каталитическое $C(sp^2)$ -тиометилирование фенолов и нафтолов..... 15

Ахметова В.Р., Леонтьев Д.В., Парамонов Е.А.

Электрофильная S-функционализация N-гетероциклов 20

Ахметова В.Н., Рахимова Е.Б.

Модификация хитозана с помощью двухкомпонентной системы CH_2O-H_2S 24

Василюк К.С., Галимов Д.И.

Химическая генерация электронно-возбуждённых состояний ионов лантанидов и других металлов переменной валентности при их восстановлении..... 29

Габдуллин А.М., Кадикова Р.Н., Рамазанов И.Р.

Изучение влияния природы растворителя на Ti-Mg-катализируемую гетероциклизацию N-бензил-N-(бут-3-ен-1-ил)гепт-2-ин-1-амина с помощью Et_2Zn 41

Габдуллин А.М., Кадикова Р.Н., Рамазанов И.Р.

Ti-Mg-Катализируемая гетероциклизация N-бензил-N-(бут-3-ен-1-ил)гепт-2-ин-1-амина под действием Et_2Zn 47

Галимов Д.И., Галимова Э.М., Газеева Д.Р., Ахметова В.Р., Шарипов Г.Л.

Фотолюминесценция 1-диметиламинометил-2-нафтола и его комплекса с ацетатом меди(II) 52

Гареев Б.М., Абдрахманов А.М., Якшембетова Л.Р., Шарипов Г.Л.

Применение однопузырьковой сонолюминесценции для определения содержания металлов в морской воде и товарных образцах морской соли 58

Дильмухаметова Л.К., Шайбакова М.Г., Рамазанов И.Р.

Каталитическое карбоцинирование малеинимидов Et_2Zn 66

Зими́на А.Д., Сабиров Д.Ш.

Информационная энтропия как дескриптор кинетики изменений молекулярной сложности в простейших мономолекулярных процессах 71

Зосим Т.П., Кадикова Р.Н., Рамазанов И.Р.

Sr_2ZrCl_2 -катализируемое 2-алюминийэтилалюминирование азотсодержащих алленов с помощью триэтилалюминия 76

Ишмухаметова И.Р., Гарипова Л.А., Хайруллина А.А., Махмудиярова Н.Н.

Синтез N-замещенных спиросочлененных тетраоксазоканов терпенового ряда 81

Кадикова Г.Н.

Синтез новых 9-азабицикло[4.2.1]нона-2,4-диенов на основе циклоприсоединения алленов к метил 1*H*-азепин-1-карбоксилату 87

Кинзябаева З.С., Ахметов А.Р., Байкова Р.А. Каталитический синтез и сонохимическая изомеризация полиаддуктов на основе фуллерена C ₆₀ и камфоры.....	93
Кирсанов В.Ю., Рахимова Е.Б. Каталитический синтез 2,7-диарилзамещенных гексаазапергидропиренов	97
Панова Н.А., Тухбатуллин А.А., Шарипов Г.Л. Оценка энергетических параметров фото-, трибо- и сонотрибололюминесценции кристаллов и суспензий ацетилацетоната тербия(III).....	102
Рамазанов И.Р., Галлямова Л.И., Байгузина А.Р. Медь-катализируемая конденсация адамантан-2-она с 1,2-диолами как эффективный подход к получению практически важных адамантансодержащих кеталей.....	107
Рамазанов И.Р., Ярославова А.В., Садыкова Ф.Т., Фролова К.С., Зосим Т.П. Медь-катализируемый синтез тетразамещенных пропаргиламинов реакцией ацетиленов с аминами и кетонами в присутствии триизобутилалюминия	112
Фролова К.С., Рамазанов И.Р. Микроволновая активация в [FeCl ₃ ·6H ₂ O - TsOH·H ₂ O]-катализируемой реакции норборнена с органическими нитрилами	117
Хайруллина Р.Р. Каталитическое аминометилирование гидразидов арилкарбоновых кислот с помощью бис(диметиламино)метана и аллил(тио)мочевины	122
Хузина Л.Л., Хузин А.А. Взаимодействие фуллерена C ₆₀ с органическими карбонатами в присутствии EtMgBr и Ti(Oi-Pr) ₄	127
Шайбакова М.Г., Дильмухаметова Л.К., Рамазанов И.Р. Новый тантал-катализируемый метод синтеза ароматических кетонов из бензонитрила под действием реагентов Гриньяра	131
Шарипов Г.Л., Абдрахманов А. М., Якшембетова Л. Р. Активация радиолуминесценции ионов Tb ³⁺ в этиленгликоле акцепторами электрона.....	136
Якупов М.М., Губайдуллин И.М., Рахимов М.Н. Информационно-вычислительная аналитическая система для расчета оптимального состава бензина с учетом минимальных выбросов CO ₂	142

Научное издание

Научные труды
Института нефтехимии и катализа УФИЦ РАН

Том 2

Ответственный редактор: Д. Ш. Сабиров
Ответственный за выпуск: И. С. Шепелевич

ООО «Издательство «Социально-гуманитарное знание»
191024, Санкт-Петербург, проспект Бакунина, д. 7, литер А

Подписано в печать 27.11.2024 г. Формат 60x84/8. Усл.печл. 17,44.
Печать цифровая. Бумага мелованная глянцевая. Шрифт PT Sans.
Тираж 50 экз. Заказ №

Отпечатано с готовых файлов в типографии ООО «Информреклама»
450037, Уфа, улица Комсомольская, 96/1.