

Том, 94 Номер 4

ISSN 0044-460X

Апрель 2024



ЖУРНАЛ ОБЩЕЙ ХИМИИ



НАУКА

— 1727 —

СОДЕРЖАНИЕ

Том 94, номер 4, 2024

Синтез диэтил-6-амино-1-арил-2-оксо-1,2-дигидропиридин-3,5-карбоксилатов <i>А. Х. Хачатрян, К. А. Авагян, А. Э. Бадасян</i>	462
1,3-Диполярное циклоприсоединение как метод синтеза дипирролидинил- и дипирролилкетонов <i>С. Г. Кострюков, В. А. Калязин, П. С. Петров, Е. В. Безрукова, Н. В. Сомов</i>	469
Взаимные превращения продуктов 1,3-диполярного циклоприсоединения азометинилидов и илиденмалонитрилов <i>С. В. Борисова, А. А. Мещерякова, В. В. Сорокин</i>	489
Окислительное гетеросочетание α -карбаниона 2-метилпропаноата лития и вторичных α -карбанионов ацилатов лития <i>А. В. Зорин, А. Т. Зайнашев, В. В. Зорин</i>	503
Экстракционное и сорбционное извлечение рения(VII) с использованием олигодентатных β -аминофосфорильных соединений <i>А. Н. Туранов, В. К. Карандашев, О. И. Артюшин, Е. В. Смирнова</i>	511
Синтез и спектральные свойства комплексов магния и цинка с тетра-3-(4-бромфенокси)фталоцианином <i>Т. В. Тихомирова, С. С. Тонкова, А. С. Ващурин</i>	519
Соединения с кислородом в полидиметилсиланах и метилкарбосиланах <i>А. М. Филиппов, А. В. Городецкая, В. В. Прохорцев, Д. В. Жигалов, Д. А. Жук, П. А. Стороженко</i>	528

СИНТЕЗ ДИЭТИЛ-6-АМИНО-1-АРИЛ-2-ОКСО-1,2-ДИГИДРОПИРИДИН-3,5-КАРБОКСИЛАТОВ

© 2024 г. А. Х. Хачатрян^{1,2}, К. А. Авагян^{1,*}, А. Э. Бадасян¹

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

² Государственная академия кризисного управления Министерства внутренних дел Республики Армения,
Ереван, 0040 Армения

*e-mail: avagyan9248@gmail.com

Поступило в редакцию 11 июня 2024 г.

После доработки 24 июля 2024 г.

Принято к печати 25 июля 2024 г.

Установлено, что взаимодействие N-ариламидоэфиров малоновой кислоты с этил-2-циано-3-этоксикакрилатом в этаноле в присутствии эквимольных количеств триэтиламина как при комнатной температуре, так и при кипячении приводит к образованию ранее неизвестных диэтил-6-амино-1-арил-2-оксо-1,2-дигидропиридин-3,5-карбоксилатов с выходами 40–70%. Строение полученных соединений подтверждено данными ЯМР, ИК спектроскопии. Изучена антибактериальная активность некоторых полученных соединений.

Ключевые слова: N-ариламидоэфир малоновой кислоты, этил-2-циано-3-этоксикакрилат, аддукты Михаэля, внутримолекулярная гетероциклизация, 1,2-дигидропиридин

DOI: 10.31857/S00444460X24040011, **EDN:** ECIZJX

ВВЕДЕНИЕ

В последние десятилетия синтез производных азотсодержащих гетероциклов, в частности функционально-замещенных пиридинов, привлекают исследователей своим разнообразием биологической активности [1–4]. Производные пиридина являются удобными синтетическими предшественниками хиральных дигидро- и тетрагидропиридинов [5–8]. В частности, 1,2-дигидропиридины являются ценными, реакционноспособными синтонами и особенно полезными для синтеза распространенных структурных компонентов фармацевтических препаратов [9, 10]. Кроме того, производные дигидропиридина проявляют многообразие фармакологических эффектов в качестве лекарственных средств, в основном как антигипертензивные и антиаритмические препараты [11], противомикробные и противовирусные агенты [12, 13], противораковые средства [14, 15].

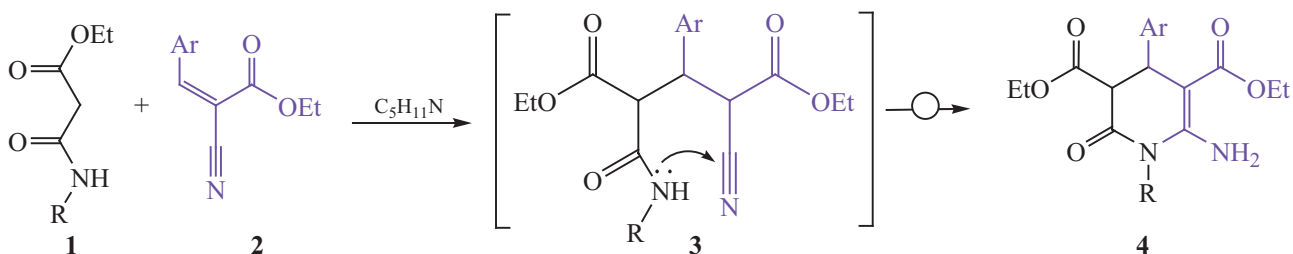
Исходя из вышеизложенного, синтез функционально-замещенных 1,2-дигидропиридинов является весьма актуальной задачей современной органической химии.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Один из методов синтеза замещенных пиридинов, в частности 1,2-дигидропиридинов, основан на взаимодействии активных метиленовых соединений (СН-нуклеофилы) с активированными алкенами, несущими электроноакцепторные группы (реакция Михаэля). В качестве потенциального нуклеофила наименее изучены амидоэфиры малоновой кислоты [16–18].

Ранее нами было показано, что при взаимодействии N-ариламидоэфиров малоновой кислоты **1** с арилметиленциануксусным эфиром **2** в присутствии каталитических количеств пиперидина

Схема 1.



образующийся промежуточный аддукт Михаэля **3** подвергается гетероциклизации только по нитрильной группе, образуя диэтил-6-амино-1,4-диарил-2-оксо-1,2,3,4-тетрагидропиридин-3,5-дикарбоксилаты **4** с выходами 15–83% (схема 1) [19].

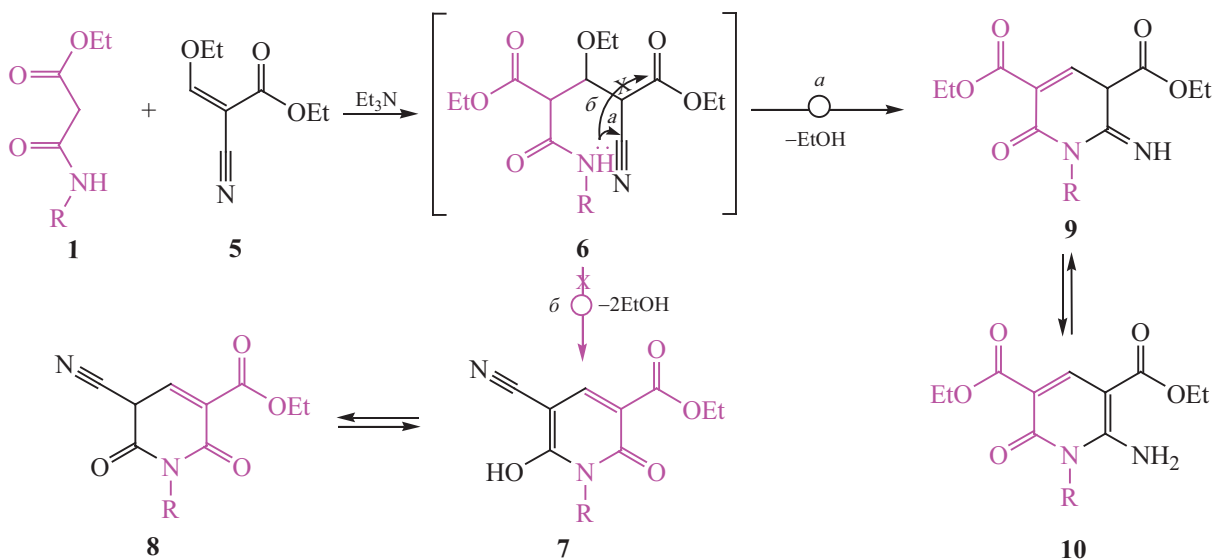
Эти исследования интересны тем, что дают возможность изучить влияние природы реакционного центра на региоселективность внутримолекулярной гетероциклизации. Известны работы, в которых промежуточные аддукты Михаэля, содержащие разные реакционные центры [20, 21], в частности циано- и этоксикарбонильную группы, подвергаются гетероциклизации с участием как сложноэфирной

группировки [22], так и цианогруппы [23], а также обеих групп одновременно [24].

С целью создания нового способа получения функционально-замещенных 1,2-дигидропиридинов и установления региоселективности внутримолекулярной гетероциклизации промежуточного аддукта Михаэля в представленной работе исследовано взаимодействие N-ариламиноэфиров малоновой кислоты **1** с этил-2-циано-3-этоксикарилатом **5** (схема 2).

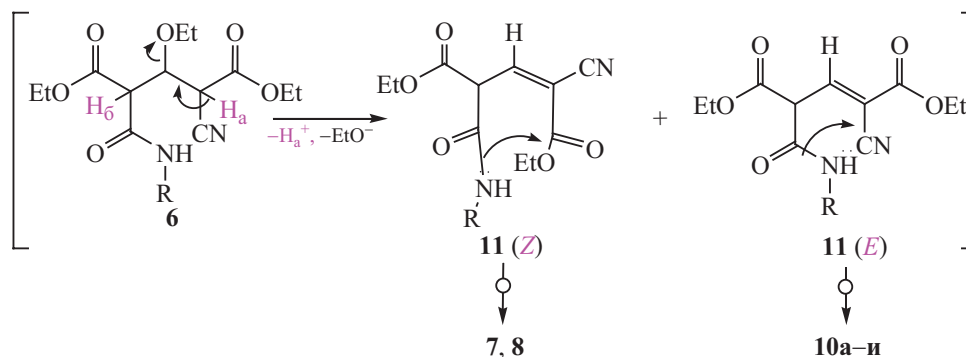
Проведенные опыты показали, что указанное взаимодействие протекает в абсолютном этаноле в присутствии триэтиламина при комнатной температуре, а также при кипячении. Как видно из схемы 2,

Схема 2.



R = 4-NO₂C₆H₄ (**10a**), 2-CH₃-4-NO₂C₆H₃ (**10б**), 2-CH₃OC₆H₄ (**10в**), 2,4-CH₃C₆H₃ (**10г**), 4-BrC₆H₄ (**10д**), C₆H₁₁ (**10е**), CH₂C₆H₅ (**10ж**), 3,4-ClC₆H₃ (**10з**), 4-Cl-2-NO₂C₆H₃ (**10и**).

Схема 3.



в промежуточном ациклическом аддукте Михаэля **8**, образующемся в результате взаимодействия N-арил-амидоэфиров малоновой кислоты **1** с этил-2-циано-3-этоксикарилатом **5**, одновременно присутствуют циано- и этоксикарбонильные группы, т. е. указанный аддукт может подвергаться гетероциклизации как по циано- (путь *a*), так и по этоксикарбонильной группе (путь *b*). Согласно данным ИК, ЯМР ^1H , ^{13}C спектроскопии, единственным продуктом

реакции являются диэтил-6-амино-1-арил-2-оксо-1,2-дигидропиридин-3,5-дикарбоксилаты **10a–и**, образующиеся с выходами 40–70%. Соединения **7–9** выделить или обнаружить в реакционной смеси нам не удалось. По всей вероятности, это свидетельствует о региоселективности гетероциклизации по нитрильной группе и последующей изомеризации иминопроизводного **9** в соответствующий таутомер – енамин **10**.

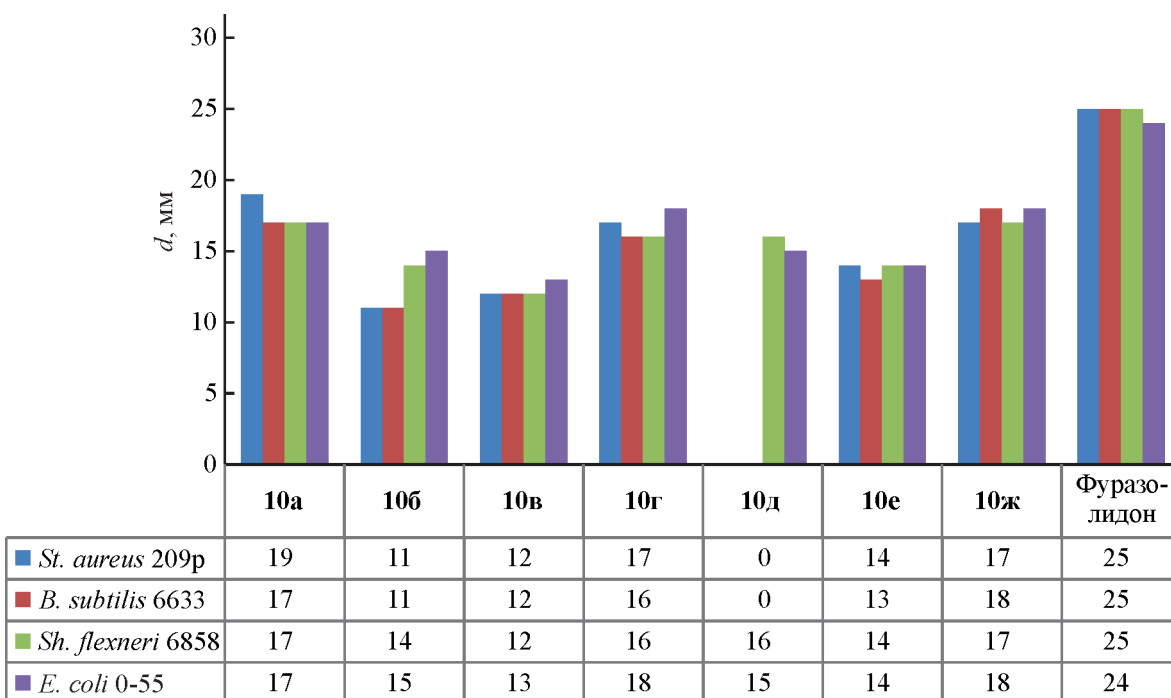


Рис. 1. Антибактериальная активность соединений **10a–ж** в отношении штаммов *E. coli* 0-55, *Sh. flexneri* 6858, *B. subtilis* 6633, *St. aureus* 209p.

Образование соединений **10а–и** можно объяснить тем, что промежуточный ациклический аддукт Михаэля **6** до циклизации, в отличие от аддукта Михаэля **3**, по-видимому, подвергается элиминированию с отщеплением этилат-аниона и протона H_a^+ с образованием замещенных олефинов **11** (*Z,E*)-конфигурации. На наш взгляд, из-за пространственных затруднений в изомере (*Z*)-**11**, дальнейшей циклизации подвергается изомер (*E*)-конфигурации с образованием соединений **10а–и** (схема 3).

Исследования антибактериальной активности показали, что изученные соединения обладают антибактериальными свойствами. Однако по активности они несколько отличаются между собой. Так, соединения **10б, в, е** проявляют слабую активность, подавляя рост всех использованных микроорганизмов в зоне диаметром 11–15 мм (рис. 1). Соединения **10а, г, ж** оказались более эффективными (подавление роста микроорганизмов составляет $d = 16–19$ мм), а соединение **10д** проявляет умеренную активность только в отношении грамотрицательных штаммов ($d = 15–16$ мм). Следует отметить, что изученные соединения по активности значительно уступают контрольному препарату – фуразолидону ($d = 24–25$ мм).

ВЫВОДЫ

Таким образом, разработан новый доступный метод синтеза ранее неизвестных функционально-замещенных дигидропиридинов – диэтил-6-амино-1-арил-2-оксо-1,2-дигидропиридин-3,5-дикарбоксилатов **10а–и** – с выходами 40–70% на основе взаимодействия *N*-ариламидоэфиров малоновой кислоты с этил-2-циано-3-этоксикарилатом. Установлено, что образующийся по последовательному тандемному АЕ (присоединение/отщепление) механизму промежуточный ациклический аддукт Михаэля подвергается нуклеофильной гетероциклизации только с участием нитрильной группы. Ряд полученных соединений проявляет антибактериальную активность, однако значительно уступают контрольному препарату – фуразолидону.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реактивы получены из коммерческих источников и использованы без дополнительной очистки. Растворители перед использованием очищены пе-

регонкой, кристаллические исходные соединения предварительно перекристаллизовывали из подходящего растворителя.

ИК спектры сняты на спектрофотометре Nicolet Avatar 330 FT-IR (США) в вазелиновом масле в тонком слое. Спектры ЯМР 1H и ^{13}C записаны на спектрометре Varian Mercury 300VX (США) с рабочей частотой 300 и 75 МГц соответственно в растворе $DMCO-d_6-CCl_4$ (1:3), внутренний стандарт – ТМС. Элементный анализ выполнен на приборе Коршун–Климовой для С и Н и методом Дюма–Прегля для N. Температуры плавления определены на микронагревательном столике Voetius (Германия).

Общая методика получения диэтил-6-амино-1-арил-2-оксо-1,2-дигидропиридин-3,5-дикарбоксилатов 10а–и. Смесь эквимольных количеств (1.5 ммоль) соединений **1а–в, 5** и триэтиламина в абсолютном этаноле перемешивали при комнатной температуре в течение 3 сут (**10а–в**) либо при кипячении в течение 10 ч (**10г–и**). После отгонки основной части этанола к остатку добавляли воду и подкисляли соляной кислотой до $pH = 1–2$. Выделившиеся кристаллы отфильтровывали, промывали водой, диэтиловым эфиром и перекристаллизовывали из изопропилового спирта.

Диэтил-6-амино-1-(4-нитрофенил)-2-оксо-1,2-дигидропиридин-3,5-дикарбоксилат (10а). Выход 0.28 г (50%), желтые кристаллы, т. пл. 332°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3401 (NH_2), 1732 (COOC), 1681 (CO), 1652 (CON). Спектр ЯМР 1H , δ , м. д.: 1.30 т (3H, CH_3 , J 7.1 Гц), 1.39 т (3H, CH_3 , J 7.1 Гц), 4.19 к (2H, CH_2 , J 7.1 Гц), 4.30 к (2H, CH_2 , J 7.1 Гц), 7.22 уш. с (1H, NH_2), 7.56 д. д (2H, $C_6H_4NO_2$, J 8.8, 4.8 Гц), 8.43 д. д (2H, $C_6H_4NO_2$, J 8.8, 4.8 Гц), 8.64 с (1H, CH), 8.87 уш. с (1H, NH_2). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_C , м. д.: 13.8 (CH_3), 14.0 (CH_3), 59.0 (CH_2), 59.8 (CH_2), 88.3, 103.8, 125.0 (2CH), 130.5 (2CH), 140.5, 146.4, 147.9, 156.6, 157.6, 163.3, 165.5. Найдено, %: С 53.87; Н 4.53; N 11.09. $C_{17}H_{17}N_3O_7$. Вычислено, %: С 54.40; Н 4.57; N 11.20.

Диэтил-6-амино-1-(2-метил-4-нитрофенил)-2-оксо-1,2-дигидропиридин-3,5-дикарбоксилат (10б). Выход 0.34 г (60%), бежевые кристаллы, т. пл. 280°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3273 (NH_2), 1717 (COOC), 1690 (CO), 1636 (CON). Спектр ЯМР 1H , δ , м. д.: 1.31 т (3H, CH_3 , J 7.1 Гц), 1.40 т (3H, CH_3 , J 7.1 Гц), 2.21 с (3H, CH_3 -Ar), 4.20 к (2H, CH_2 , J 7.1 Гц), 4.31 к (2H, CH_2 , J 7.1 Гц), 7.18 уш. с (1H, NH_2), 7.43 д (1H,

C_6H_3 , J 7.1 Гц), 8.19–8.31 м (2H, $C_6H_4NO_2$), 8.64 с (1H, CH), 8.83 уш. с (1H, NH_2). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_C , м. д.: 13.9 (CH_3), 14.0 (CH_3), 16.6 (CH_3), 59.1 (CH_2), 59.7 (CH_2), 88.2, 103.9, 122.4, 125.9, 130.2, 138.4, 139.5, 146.6, 148.0, 156.1, 156.9, 163.2, 165.5. Найдено, %: С 54.97; Н 4.95; N 10.68. $C_{18}H_{19}N_3O_7$. Вычислено, %: С 55.53; Н 4.92; N 10.79.

Диэтил-6-амино-1-(2-метоксифенил)-2-оксо-1,2-дигидропиридин-3,5-дикарбоксилат (10в). Выход 0.27 г (50%), белые кристаллы, т. пл. 165°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3358 (NH_2), 1773 (COOC), 1677 (CO), 1623 (CON). Спектр ЯМР 1H , δ , м. д.: 1.36 т (3H, CH_3 , J 7.1 Гц), 1.43 т (3H, CH_3 , J 7.1 Гц), 3.99 с (3H, OCH_3 -Ar), 4.26 к (2H, CH_2 , J 7.1 Гц), 4.38 к (2H, CH_2 , J 7.1 Гц), 7.02–7.26 м (3H, C_6H_4), 7.93–8.01 м (1H, C_6H_4), 8.53 уш. с (1H, NH_2), 8.64 с (1H, CH), 11.63 уш. с (1H, NH_2). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_C , м. д.: 13.9 (CH_3), 14.0 (CH_3), 53.6 (CH_3), 55.5 (CH_2), 59.6 (CH_2), 68.1, 88.1, 110.7, 120.5, 120.8, 123.8, 126.1, 149.3, 150.7, 152.5, 162.2, 162.4, 164.6. Найдено, %: С 59.39; Н 5.53; N 7.69. $C_{18}H_{20}N_2O_6$. Вычислено, %: С 59.99; Н 5.59; N 7.77.

Диэтил-6-амино-1-(2,4-диметилфенил)-2-оксо-1,2-дигидропиридин-3,5-дикарбоксилат (10г). Выход 0.21 г (40%), белые кристаллы, т. пл. 205°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3435 (NH_2), 1731 (COOC), 1696 (CO), 1651 (CON). Спектр ЯМР 1H , δ , м. д.: 1.33 т (3H, CH_3 , J 7.1 Гц), 1.40 т (3H, CH_3 , J 7.1 Гц), 2.04 с (3H, CH_3 -Ar), 2.43 с (3H, CH_3 -Ar), 4.20 к (2H, CH_2 , J 7.1 Гц), 4.31 к (2H, CH_2 , J 7.1 Гц), 6.48 уш. с (1H, NH_2), 6.98 д (1H, C_6H_3), 7.17–7.26 м (2H, C_6H_3), 8.64 с (1H, CH), 8.81 уш. с (1H, NH_2). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_C , м. д.: 14.0 (CH_3), 14.1 (CH_3), 16.4 (CH_3), 20.6 (CH_3), 58.9 (CH_2), 59.5 (CH_2), 87.9 (CH), 104.1 (CH), 127.9 (2CH), 130.6 (CH), 131.8, 135.3, 138.6, 146.1, 156.4, 157.1, 163.4, 165.5. Найдено, %: С 63.81; Н 6.12; N 7.74. $C_{19}H_{22}N_2O_5$. Вычислено, %: С 63.67; Н 6.19; N 7.82.

Диэтил-6-амино-1-(4-бромфенил)-2-оксо-1,2-дигидропиридин-3,5-дикарбоксилат (10д). Выход 0.36 г (59%), бежевые кристаллы, т. пл. 320°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3266 (NH_2), 1713 (COOC), 1678 (CO), 1629 (CON). Спектр ЯМР 1H , δ , м. д.: 1.31 т (3H, CH_3 , J 7.1 Гц), 1.39 т (3H, CH_3 , J 7.1 Гц), 4.19 к (2H, CH_2 , J 7.1 Гц), 4.30 к (2H, CH_2 , J 7.1 Гц), 6.97 уш. с (1H, NH_2), 7.15–7.20 м (2H, C_6H_4Br), 7.71–7.76 м (2H, C_6H_4Br), 8.61 с (1H, CH), 8.85 уш. с (1H, NH_2).

Спектр ЯМР ^{13}C , δ_C , м. д.: 14.0 (CH_3), 14.1 (CH_3), 58.9 (CH_2), 59.6 (CH_2), 88.1, 104.0, 122.6, 130.6 (2CH), 132.8 (2CH), 133.7, 146.1 (CH), 156.7, 157.6, 163.4, 165.5. Найдено, %: С 49.39; Н 4.14; Br 19.33; N 6.78. $C_{17}H_{17}BrN_2O_5$. Вычислено, %: С 49.89; Н 4.19; Br 19.53, N 6.85.

Диэтил-6-амино-1-циклогексил-2-оксо-1,2-дигидропиридин-3,5-дикарбоксилат (10е). Выход 0.35 г (70%), белые кристаллы, т. пл. 225°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3129 (NH_2), 1723 (COOC), 1694 (CO), 1664 (CON). Спектр ЯМР 1H , δ , м. д.: 1.24 т (3H, CH_3 , J 7.1 Гц), 1.26 т (3H, CH_3 , J 7.1 Гц), 1.38–1.45 м (2H, CH_2), 1.46–1.50 м (2H, CH_2), 1.51–1.53 м (2H, CH_2), 1.55–1.58 м (2H, CH_2), 1.59–1.61 м (2H, CH_2), 3.09–3.13 м (1H, CH), 4.08 к (2H, CH_2 , J 7.1 Гц), 4.37 к (2H, CH_2 , J 7.1 Гц), 7.93 уш. с (1H, NH_2), 8.56 с (1H, CH), 9.84 уш. с (1H, NH_2). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_C , м. д.: 14.0 (2 CH_3), 25.1 (CH_2), 25.3 (2 CH_2), 31.5 (2 CH_2), 61.0 (CH_2), 61.1 (CH_2), 61.8 (CH), 88.4, 124.4, 152.3, 154.9, 156.3, 165.1, 165.5. Найдено, %: С 60.09; Н 7.11; N 8.24. $C_{17}H_{24}N_2O_5$. Вычислено, %: С 60.70; Н 7.19; N 8.33.

Диэтил-6-амино-1-бензил-2-оксо-1,2-дигидропиридин-3,5-дикарбоксилат (10ж). Выход 0.33 г (64%), белые кристаллы, т. пл. 240°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3366 (NH_2), 1722 (COOC), 1676 (CO), 1644 (CON). Спектр ЯМР 1H , δ , м. д.: 1.33 т (3H, CH_3 , J 7.1 Гц), 1.38 т (3H, CH_3 , J 7.1 Гц), 4.21 к (2H, CH_2 , J 7.1 Гц), 4.28 к (2H, CH_2 , J 7.1 Гц), 5.29 с (2H, CH_2), 7.19 уш. с (1H, NH_2), 7.20–7.32 м (5H, C_6H_5), 8.02 с (1H, CH), 8.60 уш. с (1H, NH_2). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_C , м. д.: 14.0 (CH_3), 14.1 (CH_3), 59.0 (CH_2), 59.6 (CH_2), 88.2, 103.4, 126.4 (2CH), 126.6 (2CH), 127.9 (2CH), 135.0, 145.5, 156.6, 157.7, 163.6, 165.8. Найдено, %: С 62.15; Н 5.79; N 8.04. $C_{18}H_{20}N_2O_5$. Вычислено, %: С 62.78; Н 5.85; N 8.13.

Диэтил-6-амино-1-(3,4-дихлорфенил)-2-оксо-1,2-дигидропиридин-3,5-дикарбоксилат (10з). Выход 0.36 г (59%), бежевые кристаллы, т. пл. 320°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3375 (NH_2), 1736 (COOC), 1689 (CO), 1651 (CON). Спектр ЯМР 1H , δ , м. д.: 1.31 т (3H, CH_3 , J 7.1 Гц), 1.40 т (3H, CH_3 , J 7.1 Гц), 4.20 к (2H, CH_2 , J 7.1 Гц), 4.30 к (2H, CH_2 , J 7.1 Гц), 7.10 уш. с (1H, NH_2), 7.19 д (1H, C_6H_3 , J 2.4 Гц), 7.22 д (1H, C_6H_3 , J 2.4 Гц), 7.47 д (1H, C_6H_3 , J 2.4 Гц), 8.61 с (1H, CH), 8.90 уш. с (1H, NH_2). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_C , м. д.: 14.0 (CH_3), 14.2 (CH_3), 61.0 (CH_2), 61.8 (CH_2),

84.2, 124.4, 128.5, 129.0 (2·CH), 131.1, 131.2, 133.4, 154.9, 157.5, 160.7, 165.0, 165.5 Найдено, %: С 50.62; Н 3.99; Cl 17.58; N 6.94. C₁₇H₁₆Cl₂N₂O₅. Вычислено, %: С 51.14; Н 4.04; Cl 17.76; N 7.02.

Диэтил-6-амино-1-(4-хлор-2-нитрофенил)-2-оксо-1,2-дигидропиридин-3,5-дикарбоксилат (10и). Выход 0.25 г (41%), желтые кристаллы, т. пл. 240°C. ИК спектр, ν, см⁻¹: 3265 (NH₂), 1728 (COOC), 1705 (CO), 1681 (CON). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д.: 1.30 т (3H, CH₃, J 7.1 Гц), 1.41 т (3H, CH₃, J 7.1 Гц), 4.18 к (2H, CH₂, J 7.1 Гц), 4.32 к (2H, CH₂, J 7.1 Гц), 7.46 уш. с (1H, NH₂), 7.48–7.54 м (1H, C₆H₃), 7.90–7.99 м (2H, C₆H₃), 8.67 с (1H, CH), 8.97 уш. с (1H, NH₂). Спектр ЯМР ¹³C, δ_C, м. д.: 14.2 (2CH₃), 61.1 (CH₂), 61.7 (CH₂), 84.4, 123.9, 124.4, 125.8, 129.2, 131.4, 135.1, 143.8, 154.9, 157.5, 160.7, 165.0, 165.5. Найдено, %: С 49.33; Н 3.97; Cl 8.56; N 10.14. C₁₇H₁₆ClN₃O₇. Вычислено, %: С 49.83; Н 3.94; Cl 8.65; N 10.25.

Антибактериальная активность соединений 10а–ж изучена методом «диффузии в агаре» при бактериальной нагрузке 20 млн микробных тел на 1 мл среды [25]. В опытах использованы четыре штамма микроорганизмов: грамположительные стафилококки (*St. aureus* 209p, *B. subtilis* 6633) и грамотрицательные палочки (*Sh. flexneri* 6858, *E. coli* 0-55), в качестве положительного контроля выступал лекарственный препарат фуразолидон [26].

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

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

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

Бадасян Алик Эдуардович, ORCID: <https://orcid.org/0009-0003-6123-9867>

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы выражают благодарность Центру исследования строения молекул Научно-технологического центра органической и фармацевтической химии за полученные физико-химические данные, а также биологическому отделению Научно-технологического центра органической и фармацевтической химии за исследования антибактериальной активности полученных соединений.

ФИНАНСОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при поддержке Государственного комитета по науке Республики Армения (исследовательский проект № 23AA-1D001).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Joy M., Anabha E.R., Gopi S., Mathew B., Kumar A.S., Mathews A. // *Acta Crystallogr.* 2018. Vol. 74. P. 807. doi:10.1107/S2053229618007490
2. Saleem F., Khan K.M., Ullah N., Özil M., Baltaş N., Ha-meed Sh., Salar U., Wadood A., Rehman A.Ur., Kumar M., Taha M., Haider S.M. // *Arch. Pharm.* 2022. Vol. 356. N 1. doi 10.1002/ardp.202200400
3. Patel N.B., Sharma R.D. // *Synth. Commun.* 2013. Vol. 43. N 9. P. 1250. doi 10.1080/00397911.2011.630771
4. Sangwan S., Yadav N., Kumar R., Chauhan S., Dhanda V., Walia P., Duhan A. // *Eur. J. Med. Chem.* 2022. Vol. 232. P. 114199. doi 10.1016/j.ejmech.2022.114199
5. Dutwyler S., Chen S., Lu C., Mercado B.Q., Bergman R.G., Ellman J.A. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2014. Vol. 53. N 15. P. 3877. doi 10.1002/anie.201310517
6. Bull J.A., Mousseau J.J., Pelletier G., Charette A.B. // *Chem. Rev.* 2012. Vol. 112. N 5. P. 2642. doi.org/10.1021/cr200251d
7. Mu B.Sh., Cui X.Y., Zeng X.P., Yu J.Sh., Zhou J. // *Nat. Commun.* 2021. Vol. 12. N 1. P. 2219. doi 10.1038/s41467-021-22374-y
8. Tejedor D., Cotos L., Méndez A.G., García-Tellado F. // *J. Org. Chem.* 2014. Vol. 79. N 21. P. 10655. doi 10.1021/jo501991s
9. Silva E.M.P., Varandas P.A.M.M., Silva A.M.S. // *Synthesis.* 2013. Vol. 45. N 22. P. 3053. doi 10.1055/s-0033-1338537
10. Pathak Sh., Jain S., Pratap A. // *Lett. Drug Design Discov.* 2024. Vol. 21. N 1. P. 15. doi 10.2174/1570180820666230508100955
11. Altalbawy F.M.A. // *Int. J. Mol. Sci.* 2013. Vol. 14. P. 2967. doi 10.3390/ijms14022967
12. Karci F., Karci F., Demirçali A., Yamaç M. // *J. Mol. Liq.* 2013. Vol. 187. P. 302. doi 10.1016/j.molliq.2013.08.005
13. Chen W., Zhan P., Rai D., De Clercq E., Pannecouque C., Balzarini J., Zhou Z., Liu H., Liu X. // *Bioorg. Med. Chem.* 2014. Vol. 22. N 6. P. 1863. doi 10.1016/j.bmc.2014.01.054
14. Al-Said M.S., Bashandy M.S., Al-Qasoumi S.I., Ghorab M.M. // *Eur. J. Med. Chem.* 2011. Vol. 46. N 1. P. 137. doi 10.1016/j.ejmech.2010.10.024

15. *Abdel-Fattah M.O.A., El-Naggar M.A.M., Rashied R.M.H., Gary B.D., Piazza G.A., Abadi A.H.* // *Med. Chem.* 2012. Vol. 8. N 3. P. 392. doi 10.2174/1573406411208030392
16. *Мохареб Р.М., Эл-Омран Ф.А., Но Ж.З.* // *Heteroatom Chem.* 2001. Vol. 12. N 3. P. 168. doi 10.1002/hc.1027
17. *Саргсян М.С., Авагян К.А., Саргсян А.А., Бадасян А.Э., Хачатрян А.Х., Айвазян А.Г., Балян А.А., Конькова С.Г., Айоцян С.С.* // *Хим. ж. Армении.* 2019. Т. 72. № 3. С. 304.
18. *Айоцян С.С., Конькова С.Г., Асратян А.Г., Хачатрян А.Х., Бадасян А.Э., Саргсян А.А., Паносян Г.А., Саргсян М.С.* // *ЖОХ.* 2016. Т. 86. № 10. С. 1685; *Hayotsyan S.S., Kon'kova S.G., Nasratyan A.G., Khachatryan A.Kh., Badasyan A.E., Sargsyan A.A., Panosyan G.A., Sargsyan M.S.* // *Russ. J. Gen. Chem.* 2016. Vol. 86. N 10. P. 2332. doi 10.1134/S1070363216100145
19. *Авагян К.А., Саргсян М.С., Бадасян А.Э., Саргсян А.А., Манукян А.Г., Паносян Г.А., Айвазян А.Г., Хачатрян А.Х.* // *ЖОХ.* 2023. Т. 93. № 4. С. 516. doi 10.31857/S0044460X23040030; *Avagyan K.A., Sargsyan M.S., Badasyan A.E., Sargsyan A.A., Manukyan A.G., Panosyan H.A., Avazuayan A.G., Khachatryan A.Kh.* // *Russ. J. Gen. Chem.* 2023. Vol. 93. N 4. P. 787. doi 10.1134/S1070363223040035
20. *Дяченко В.Д., Ткачев Р.П.* // *ЖОрХ.* 2003. Т. 39. № 6. С. 807; *Dyachenko V.D., Tkachev R.P.* // *Russ. J. Org. Chem.* 2003. Vol. 39. N 6. P. 757. doi 10.1023/B:RUJO.0000003153.20325.22
21. *Krauze A., Duburs G.* // *Chem. Heterocycl. Compd.* 1999. Vol. 35. N 4. P. 446. doi 10.1007/bf02319332
22. *Дяченко А.Д., Десенко С.М., Дяченко В.Д., Литвинов В.П.* // *ХГС.* 2000. Т. 36. № 4. С. 554; *Dyachenko A.D., Desenko S.M., Dyachenko V.D., Litvinov V.P.* // *Chem. Heterocycl. Compd.* 2000. Vol. 36. N 4. P. 480. doi 10.1007/BF02269551
23. *Фефелова С.Р., Красников Д.А., Дяченко В.Д., Дяченко А.Д.* // *ХГС.* 2014. Т. 50. № 8. С. 1228; *Fefelova S.R., Krasnikov D.A., Dyachenko V.D., Dyachenko A.D.* // *Chem. Heterocycl. Compd.* 2014. Vol. 50. N 8. P. 1133. doi 10.1007/s10593-014-1573-5
24. *Айоцян С.С., Саргсян А.А., Конькова С.Г., Хачатрян А.Х., Бадасян А.Э., Авагян К.А., Саргсян М.С.* // *ЖОрХ.* 2019. Т. 55. № 2. С. 321; *Hayotsyan S.S., Sargsyan A.A., Kon'kova S.G., Khachatryan A.Kh., Badasyan A.E., Avagyan K.A., Sargsyan M.S.* // *Russ. J. Org. Chem.* 2019. Vol. 55. N 2. P. 282. doi 10.1134/S051474921902023X
25. *Руководство по проведению доклинических исследований лекарственных средств / Под ред. А. Н. Миронова. М.: Гриф и К, 2012. С. 509.*
26. *Машиковский М.Д.* *Лекарственные средства.* М.: Новая волна, 2010. С. 851.

Synthesis of Diethyl 6-Amino-1-aryl-2-oxo-1,2-dihydropyridine-3,5-carboxylate

A. Kh. Khachatryan^{a,b}, K. A. Avagyan^{a,*}, and A. E. Badasyan^a

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

^b *Crisis Management State Academy of the Ministry of Internal Affairs, Yerevan, 0040 Armenia*

**e-mail: avagyan9248@gmail.com*

Received June 11, 2024; revised July 24, 2024; accepted July 25, 2024

It was found that the reaction of malonic acid *N*-arylamidoesters with ethyl 2-cyano-3-ethoxyacrylate in ethanol in the presence of equimolar amounts of triethylamine both at room temperature and under reflux leads to the formation of previously unknown diethyl 6-amino-1-aryl-2-oxo-1,2-dihydropyridine-3,5-carboxylates with yields of 40–70%. Structure of the obtained compounds was confirmed by NMR and IR spectroscopy data. Antibacterial activity of some of the obtained compounds was studied.

Keywords: malonic acid *N*-arylamidoester, ethyl 2-cyano-3-ethoxyacrylate, Michael adduct, intramolecular heterocyclization, 1,2-dihydropyridine

1,3-ДИПОЛЯРНОЕ ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЕ КАК МЕТОД СИНТЕЗА ДИПИРРОЛИДИНИЛ- И ДИПИРРОЛИЛКЕТОНОВ

© 2024 г. С. Г. Кострюков^{1,*}, В. А. Калязин¹, П. С. Петров¹, Е. В. Безрукова¹,
Н. В. Сомов²

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

² Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет имени Н. И. Лобачевского,
Нижний Новгород, 603950 Россия
*e-mail: kostryukov_sg@mail.ru

Поступило в редакцию 18 июня 2024 г.

После доработки 29 июля 2024 г.

Принято к печати 2 августа 2024 г.

В реакциях 1,3-диполярного циклоприсоединения двукратного избытка ариалальдиминового этилового эфира глицина к диарилиденацетонам и диарилиденциклогексанонам в присутствии ацетата серебра синтезированы соответствующие дипирролидинилкетоны. Полученные из диарилиденацетонов диэтил-4,4'-карбонилбис(3,5-диарилпирролидин-2-карбоксилаты) при действии N-бромсукцинимидом подвергаются ароматизации с образованием диэтил-4,4'-карбонилбис(3,5-диарил-1*H*-пиррол-2-карбоксилатов). Селективность реакций и строение продуктов определены при помощи корреляционной спектроскопии ЯМР и рентгеноструктурного анализа.

Ключевые слова: 1,3-диполярное циклоприсоединение, ароматизация, диарилиденацетон, диарилиденциклогексанон, дипирролидинилкетон, дипирролилкетон

DOI: 10.31857/S0044460X24040028, **EDN:** ECIXTJ

ВВЕДЕНИЕ

Синтетические и природные дипирролидинил- и дипирролилкетоны являются обширной группой активно изучаемых соединений. Они представляют интерес, как с точки зрения теоретической химии, так и практического применения.

Кетоны с двумя пирролидиновыми или пирролидоновыми заместителями использовались в синтезе соединений с соседними хиральными четвертичными углеродами [1, 2], природных алкалоидов [3] и их аналогов [4], а также спироциклических соединений [5]. Для ряда синтетических дипирролидинилкетонов были обнаружены противомикробные свойства [6]. В основе структуры ряда алкалоидов морских губок

лежит трициклическая биспирролхиноновая система, структурно близкая фрагменту дипирролилкетона [7–9]. Кроме того, олигомеры, имеющие в своем составе пиррольные фрагменты, связанные между собой карбонильными группами, явились предметом теоретических исследований, как потенциальная основа для электропроводящих полимеров [10]. Ди(пиррол-2-ил)кетон использовался в синтезе модельных соединений билирубина [11].

В большинстве случаев стратегия создания подобных соединений заключается в модификации готового гетероцикла, однако есть ряд примеров синтеза, основанных на реакции циклоприсоединения различных диполей к субстратам с двумя кратными связями. Так, например, исследовано взаимодействие

бисхалконов [12], дибензилиденциклогексанона и дибензилиденциклопентанона [13] с тозилметил-изоцианидом и рядом других источников 1,3-диполей с образованием дигетероарилкетонов. Соединения с фрагментом дипирролидинилкетона получены в реакции 1,4-бензохинона [14] и генерируемого *in situ* циклопентадиенена [15] с арилальдимидами эфиров аминокислот.

Описано довольно много примеров каталитического 1,3-диполярного присоединения иминов эфиров аминокислот по одной двойной связи диарилиденкетонов [16–19]. В то же время, примеры реакции, где был использован избыток имиона, и присоединение диполярофила протекало по обеим двойным связям, встречаются редко. Это может быть обусловлено стерическими препятствиями, которые возникают при использовании диполя и диполярофила с арильными заместителями в комбинации с объемными хиральными катализаторами [18, 19]. Однако в случае использования гидроксида натрия с тетрабутиламмоний бромидом [6] и при использовании комплекса ацетата серебра с трифенилфосфином [5] наблюдалось образование соответствующих диаддуктов.

В данной работе изучена регио- и стереоселективность 1,3-диполярного циклоприсоединения к α,β -непредельным кетонам – производным дибензилиденацетона и дибензилиденциклогексанона – двукратного избытка арилальдимида этилового эфира глицина. Также для дипирролидинилкетонов, полученных из диарилиденацетонов и не имеющих в цикле четвертичных атомов углерода, проведена ароматизация до соответствующих дипирролилкетонов.

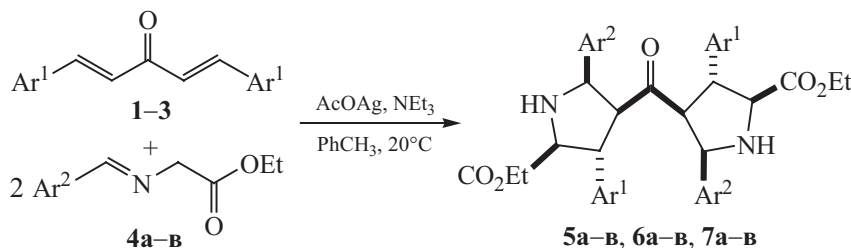
РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Взаимодействие диарилиденацетонов **1–3** с двукратным избытком арилальдимида этилового эфира глицина **4а–в** проводили в толуоле в присутствии ацетата серебра и полуторакратного (по имину) избытка триэтиламина без доступа света [20]. Ход реакции контролировали методом ТСХ. Во всех случаях, в качестве основного продукта (96–97%), по данным спектроскопии ЯМР ^1H , получались рацемические смеси соответствующих диаддуктов – (\pm)-диэтил-4,4'-карбонилбис(3,5-диарилпирролидин-2-карбоксилатов) **5а–в**, **6а–в**, **7а–в** (схема 1). Полученные соединения выделяли методом кристаллизации из смеси петролейного эфира и CH_2Cl_2 (4:1).

Следует отметить, что циклоприсоединение двух молекул азометинида с образованием диаддуктов протекает постадийно, через образование соответствующих монопирролидинов [21]. Реакции с участием арилальдиминов **4б** и **4в**, полученных из *para*-галогензамещенных бензальдегидов, протекали в течение 48 ч, и моноаддукт в этих реакционных смесях присутствовал на уровне примеси (менее 0.7%, по данным ЯМР ^1H). В случае **4а** присоединение второй молекулы имиона протекало заметно медленнее, и спустя 48 ч оставалось заметное количество моноаддукта (до 50%, по данным спектроскопии ЯМР ^1H для алкена **1**). При увеличении времени реакции до 96 ч процесс завершался полностью.

Минорные компоненты реакционных смесей в чистом виде выделены не были. Поскольку на первой стадии циклоприсоединения образуется некоторое количество региоизомера [21], однозначный вывод об их строении на основании ЯМР спектров смесей

Схема 1.



$\text{Ar}^1 = \text{Ph}$ (**1**, **5**), 4-Cl- C_6H_4 (**2**, **6**), 4-Br- C_6H_4 (**3**, **7**); $\text{Ar}^2 = \text{Ph}$ (**а**), 4-Cl- C_6H_4 (**б**), 4-Br- C_6H_4 (**в**).

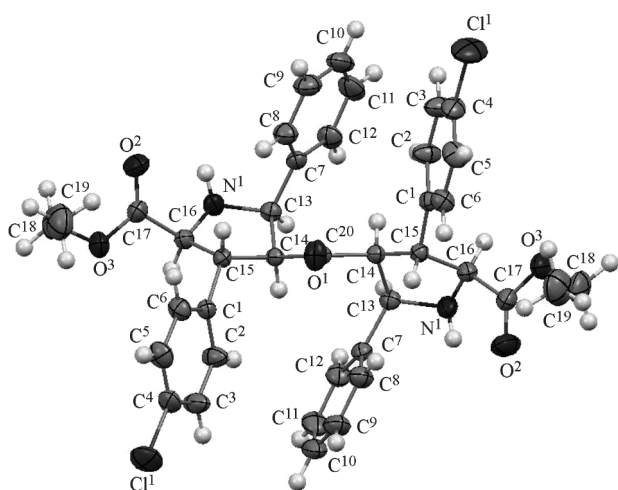


Рис. 1. Пространственное строение (2*S**,2'*S**,3*R**,3'*R**,4*S**,4'*S**,5*R**,5'*R**)-диэтил-4,4'-карбонилбис(5-фенил-3-(4-хлорфенил)пирролидин-2-карбоксилата) **6a** по данным РСА.

сделать затруднительно. Это могут быть как диастереомеры дипирролидинилкетонев **5a–в**, **6a–в**, **7a–в**, так и продукты с иным порядком расположения заместителей у одного из пирролидиновых колец.

Строение полученных циклоаддуктов **5a–в**, **6a–в**, **7a–в** установлено методами ИК, ЯМР ^1H и ^{13}C спектроскопии. Пространственное строение соединения **6a** однозначно установлено методом РСА (рис. 1, табл. 1).

В спектрах ЯМР ^1H и ^{13}C , а также двумерных корреляциях данных соединений наблюдается картина сигналов и кросс-пиков, близкая к таковой для описанных ранее моноаддуктов [21], что указывает на идентичное пространственное строение пирролидиновых циклов А и А' (схема 2, на примере одного из энантиомеров соединения **6b**). Атомы углерода и водорода в узловых положениях цикла А оказываются химически эквивалентны таковым в составе цикла А'. Эти пары эквивалентных атомов имеют одинаковые химические сдвиги. Это касается и заместителей – сложноэфирной группы и ароматических фрагментов. В итоге наблюдается значительное упрощение корреляционных спектров, и в дальнейшем рассматриваются взаимодействия на примере одного из циклов, за исключением тех взаимодействий, где участвуют атомы двух разных циклов.

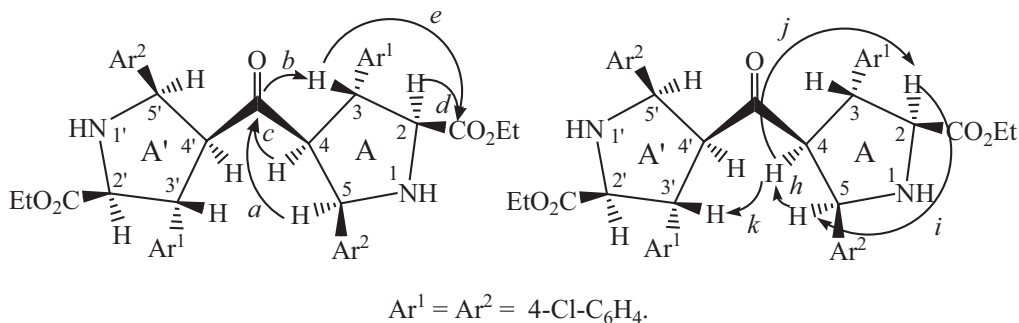
Таблица 1. Кристаллографические данные, характеристики дифракционного эксперимента и параметры уточнения структуры соединения **6a**.

Параметр	Значение
Формула	$\text{C}_{39}\text{H}_{38}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_5$
CCDC	2238114
<i>M</i>	685.61
Сингония	Моноклинная
<i>Z</i>	2
Пространственная группа	<i>P2/c</i>
<i>T</i> , К	293(2)
<i>a</i> , Å	14.1390(4)
<i>b</i> , Å	6.1094(2)
<i>c</i> , Å	20.2253(5)
β , град	102.228(2)
<i>V</i> , Å ³	1707.44(9)
d_{calc} , г/см ³	1.334
μ , мм ⁻¹	0.238
Поглощение $T_{\text{min}}/T_{\text{max}}$	0.952/0.975
<i>F</i> (000)	720
Размер кристалла, мм	0.420×0.250×0.200
Диапазон θ , град	3.490–28.281
Диапазон индексов	$-18 \leq h \leq 18$, $-8 \leq k \leq 8$, $-26 \leq l \leq 26$
Измерено рефлексов, всего/ независимых/ <i>c I</i> > 2σ(<i>I</i>)/ <i>R</i> _{int}	27657/4237/3749/0.0240
Число уточняемых параметров	275
GOOF	1.062
<i>R</i> -Факторы для $F^2 > 2\sigma(F^2)$	$R_1 = 0.0427$, $wR_2 = 0.1084$
<i>R</i> -Факторы для всех рефлексов	$R_1 = 0.0485$, $wR_2 = 0.1126$
$\Delta\rho(\text{min}/\text{max})$, e/Å ³	-0.188/0.262

Четыре протона СН-фрагментов пирролидинового цикла представлены в виде спиновой системы AMNX: два дублета дублетов Н⁴ и Н³, и два дублета Н² и Н⁵ (в порядке увеличения химического сдвига).

Региоселективность процесса 1,3-диполярного циклоприсоединения и положение заместителей определяли на основании НМВС-спектра (рис. 2). Наличие кето-группы в положении 4 устанавливали по взаимодействию третьего порядка между углеродом С=О и протонами Н⁵ и Н³ (кросс-пики *a* и *b*

Схема 2.



соответственно) и взаимодействию второго порядка с протоном H^4 (кросс-пик c). Положение сложноэфирной группы определяли по взаимодействию второго и третьего порядков d и e соответственно (схема 2). Для каждого из протонов H^3 и H^5 наблюдаются пары кросс-пиков f и g , которые отвечают взаимодействию с *inco*- и *ortho*-углеродами соответствующих ароматических фрагментов. Это позволяет однозначно определить положение данных заместителей.

Стереоселективность реакции определяли посредством NOESY-эксперимента (рис. 3). Кросс-пики h , i и j отражают взаимодействие пространственно сближенных пар протонов H^5-H^4 , H^5-H^2 и H^4-H^2 соответственно, что возможно лишь в случае *цис*-расположения протонов в этих парах (схема 2). Отдельно следует отметить наличие кросс-пика k , который отвечает взаимодействию протонов соседних пирролидиновых циклов (пары $H^{3'}-H^4$ и $H^3-H^{4'}$). Это возможно благодаря конформационному вращению циклов относительно связей $C^{4'}-C^{\text{кетон}}$ и $C^{\text{кетон}}-C^4$, в ходе которого указанные пары протонов оказываются в сближенном положении.

Указанная конфигурация подтверждается и совокупностью кросс-пиков для *ortho*-протонов арильных заместителей. Так, для *ortho*-протонов заместителя в положении 3 наблюдаются корреляции с четырьмя протонами пирролидинового цикла А, что возможно при относительном расположении протонов H^2 , H^4 , H^5 и данного арильного фрагмента по одну сторону гетероцикла. Подобные взаимодействия невозможны между арильной группой в положении 3 цикла А и протонами цикла А'. В то же время арильный заместитель в положении 5 цикла А сближен с циклом А'. Это приводит к возможности взаимодействия

ortho-протонов данного заместителя с протонами $H^{3'}$ и $H^{4'}$, что отображается в спектре NOESY в виде соответствующих кросс-пиков.

На основании наблюдаемой селективности присоединения второй молекулы ариллальдимина можно предположить, что так же как и в случае эквимольного отношения реагентов, процесс протекает по пути согласованного 1,3-дипольного циклоприсоединения. Важной особенностью моноаддукта, как диполярофила, является то, что арильный заместитель в положении 5 и еноновый фрагмент в положении 4 расположены по одну сторону пирролидинового цикла, а сам еноновый фрагмент находится в более энергетически выгодной *s-цис*-конформации [21]. Это приводит к тому, что 1-*si*,3-*re*-сторона металл-диполя взаимодействует с *re*-стороной двойной связи (схема 3), а альтернативный вариант (подход с *si*-стороны кратной связи) стерически затруднен наличием объемного арильного заместителя. Поэтому хиральные атомы углерода второго пирролидинового цикла будут иметь ту же конфигурацию, что и в исходном моноаддукте. Образование продукта, в котором циклы будут в разной конфигурации (асимметричны) в этом случае маловероятно. Подобное влияние субстрата на энантиоселективность присоединения описано в работе [22], где изучалось взаимодействие ариллальдимина с ментилакрилатом в присутствии ацетата серебра.

Далее в качестве диполярофилов в аналогичных условиях нами были исследованы диарилиденциклогексаноны **8–10**. Продуктами циклоприсоединения в данном случае являются спироциклические производные пирролидина, что приводит к увеличению жесткости соединения, а также ограничивает его конформационную подвижность.

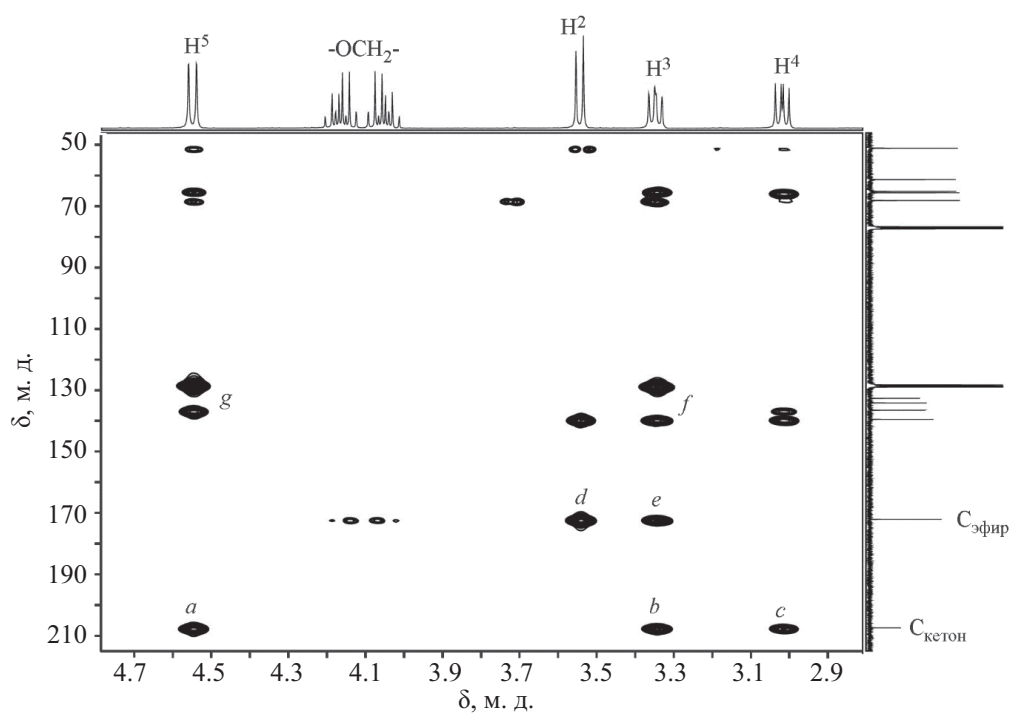


Рис. 2. Фрагмент спектра $^1\text{H}-^{13}\text{C}$ HMBC ($2S^*,2'S^*,3R^*,3'R^*,4S^*,4'S^*,5R^*,5'R^*$)-диэтил-4,4'-карбонилбис[3,5-бис(4-хлорфенил)-пирролидин-2-карбоксилата] **66**.

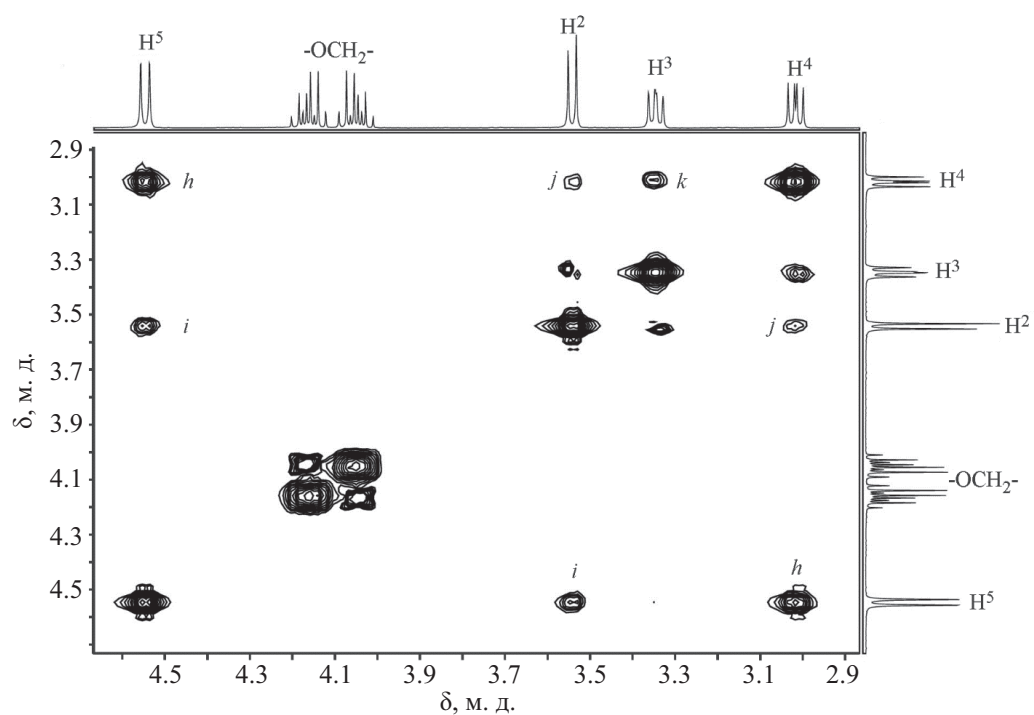
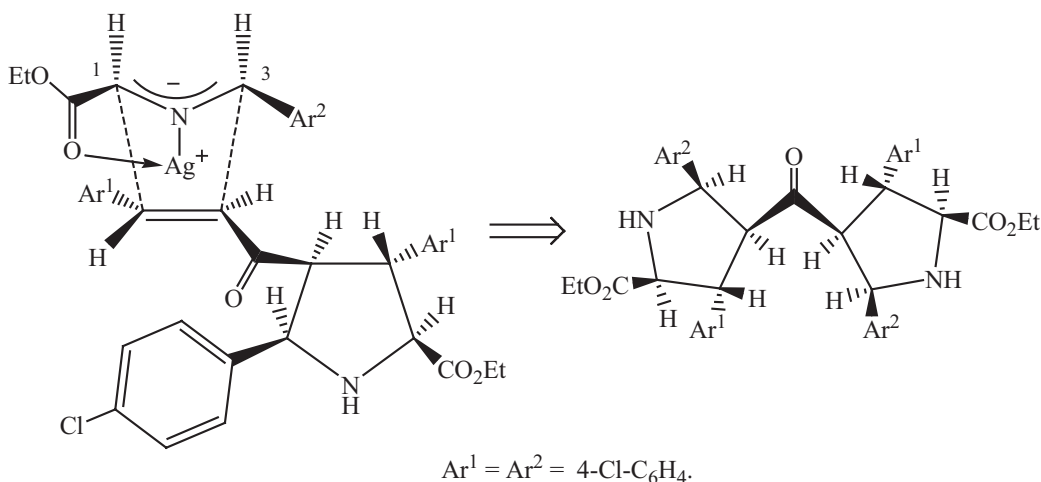


Рис. 3. Фрагмент спектра $^1\text{H}-^1\text{H}$ NOESY ($2S^*,2'S^*,3R^*,3'R^*,4S^*,4'S^*,5R^*,5'R^*$)-диэтил-4,4'-карбонилбис[3,5-бис(4-хлорфенил)-пирролидин-2-карбоксилата] **66**.

Схема 3.



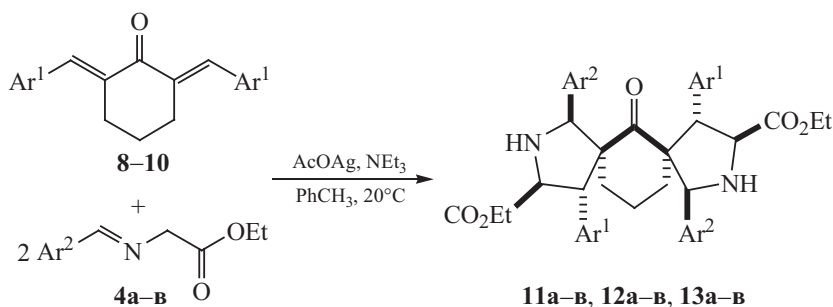
Реакцию алкенов **8–10** с двукратным количеством арилальдиминов **4а–в** проводили в толуоле в присутствии ацетата серебра и полутораэквивалента триэтиламина без доступа света [20]. Ход реакции контролировали методом ТСХ. В качестве основного продукта (87–95%), по данным спектроскопии ЯМР ^1H , получались рацемические смеси соответствующих диаддуктов – производных 6-оксо-2,9-диазадиспиро[4.1.4⁷.3⁵]тетрадекана **11а–в**, **12а–в**, **13а–в** (схема 4). Полученные соединения выделяли методом кристаллизации из смеси петролейного эфира и CH_2Cl_2 (6:1).

Как и в случае субстратов **1–3**, производные циклогексанона реагируют с арилальдиминами постадийно с образованием моноаддуктов, при-

сутствие которых наблюдается в спектрах ЯМР ^1H . Присоединение второй молекулы имина протекает медленнее, чем в случае соответствующих дибензилденацетонов, и завершается в среднем за 90–96 ч. Это может быть связано с наличием объемного триметиленового мостика около двойной связи, а также с малой конформационной подвижностью спироциклического моноаддукта.

Определение пространственного строения полученных спироциклических соединений проводили на основании гомо- и гетероядерных ЯМР-корреляций. Как и в предыдущем случае, пирролидиновые циклы имеют идентичную конфигурацию, что выражается в заметном упрощении спектров ЯМР.

Схема 4.



$\text{Ar}^1 = \text{Ph}$ (**8**, **11**), $4\text{-Cl-C}_6\text{H}_4$ (**9**, **12**), $4\text{-Br-C}_6\text{H}_4$ (**10**, **13**); $\text{Ar}^2 = \text{Ph}$ (**а**), $4\text{-Cl-C}_6\text{H}_4$ (**б**), $4\text{-Br-C}_6\text{H}_4$ (**в**).

Схема 5.

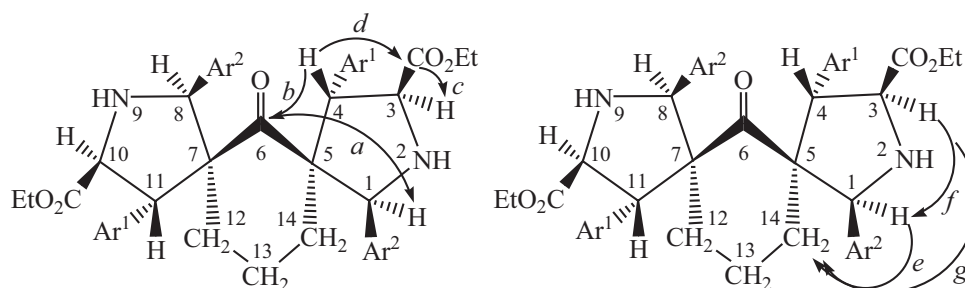


Схема 6.

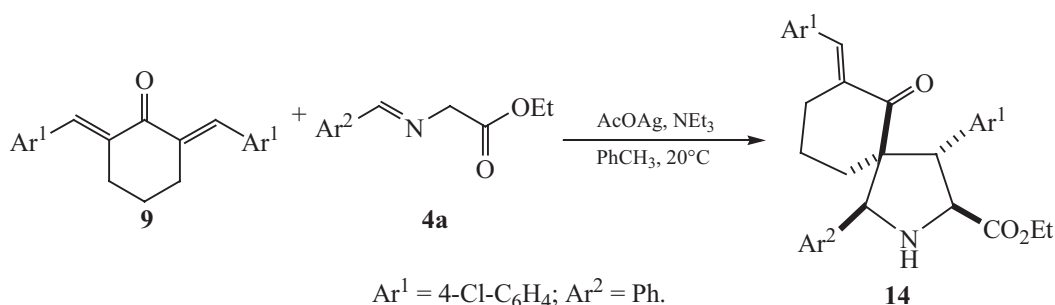
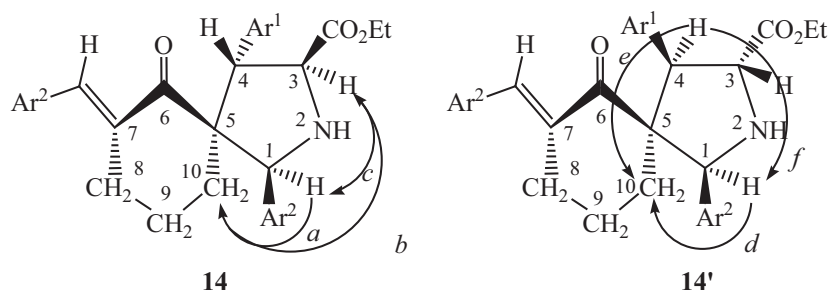


Схема 7.



По наличию двух характерных кросс-пиков с атомом азота пирролидинового цикла в спектре ^1H - ^{15}N НМВС определяли сигналы протонов H^1 и H^3 . Далее, на основании ^1H - ^{13}C НМВС, определяли региоселективность реакции (схема 5, на примере одного из энантиомеров соединения **12a**). Для

кетогруппы характерны взаимодействия третьего порядка между углеродом $\text{C}=\text{O}$ и протонами H^1 и H^4 (*a* и *b* соответственно), а для сложноэфирной группы – взаимодействия второго и третьего порядков с дублетами H^3 и H^4 (*c* и *d* соответственно). Положение арильных заместителей определяли

аналогично рассмотренным ранее производным арилиденацетонов (рис. 4).

Пространственное строение данных соединений определяли посредством эксперимента ^1H - ^1H NOESY (рис. 5). В спектре наблюдаются кросс-пики пространственно сближенных пар протонов H^1 - $\text{H}^{14'}$ (e), H^3 - $\text{H}^{14'}$ (g) и H^1 - H^3 (f), что возможно лишь в случае относительного *цис*-расположения этих протонов и CH_2 -фрагмента триметиленового мостика (схема 5). Это подтверждается и наличием взаимодействия *орто*-протонов арильного заместителя в положении 4 с протонами H^1 и H^3 , что возможно при относительном расположении данных протонов и арила по одну сторону гетероцикла (пара кросс-пигов h).

Аксиальный и экваториальный протоны в составе CH_2 -фрагмента триметиленового мостика, расположенного рядом с пирролидиновым циклом, имеют разное окружение и, вследствие этого, разный химический сдвиг (мультиплеты $\text{H}^{12}/\text{H}^{14}$ и $\text{H}^{12'}/\text{H}^{14'}$). При этом, по данным ^1H - ^{13}C НМВС и ^1H - ^1H NOESY-спектров, больший химический сдвиг характерен для протонов пространственно сближенных с H^1 и H^3 . Наличие некоторой конформационной подвижности триметиленового мостика приводит к тому, что синглетный сигнал протонов H^1 и H^8 немного уширен, по сравнению с аналогичным сигналом в моноаддукте. Это характерно и для сигнала *орто*-протонов арильного заместителя в положении 4.

Образование моноаддукта протекает в течение ~20 ч, что установлено на примере реакции алкена **9** с эквимольным количеством имина **4a** в аналогичных условиях (схема 6). Полученное соединение **14** выделяли методом кристаллизации из смеси петролейного эфира и CH_2Cl_2 (5:1).

Строение соединения **14** устанавливали методами корреляционной спектроскопии ЯМР. Расположение заместителей в пирролидиновом цикле определяли на основании спектра ^1H - ^{13}C НМВС, аналогично диаддуктам. Стереоселективность реакции определяли посредством NOESY-эксперимента (рис. 6): в спектре наблюдаются кросс-пики пространственно сближенных пар протонов H^1 - $\text{H}^{10'}$ (a), H^3 - $\text{H}^{10'}$ (b) и H^1 - H^3 (c) (схема 7, на примере одного из энантиомеров).

В ходе ЯМР-исследований соединения **14** обнаружено, что в дейтерохлороформе оно подвергается изомеризации. За 24 ч содержание изомера **14'** достигает 25%, по данным ЯМР ^1H . В индивидуальном виде

продукт изомеризации выделен не был, его строение устанавливали на основании данных спектров ^1H - ^{13}C НМВС и ^1H - ^1H NOESY смеси. Положение заместителей для **14'** аналогично исходному соединению **14**, что говорит о том, что углеродный скелет в данном процессе не затронут. В ^1H - ^1H NOESY спектре (рис. 7) наблюдаются кросс-пики пространственно сближенных пар протонов H^1 - $\text{H}^{10'}$ (d), H^4 - $\text{H}^{10'}$ (e) и H^1 - H^4 (f), что указывает на изменение конфигурации хиральных атомов углерода 3 и 4 (схема 7).

Несмотря на возможность изомеризации, можно однозначно сказать, что предшественником диаддуктов **11a-в**, **12a-в**, **13a-в** является моноаддукт с конфигурацией атомов пирролидинового кольца аналогичной соединению **14**. Циклоприсоединение с участием **14'** должно давать продукт с различным пространственным строением циклов и, следовательно, приводить к увеличению количества сигналов в спектрах ЯМР. Последовательность изомеризация моноаддукта-циклоприсоединение-изомеризация второго цикла также исключается, поскольку строение полученного таким образом диаддукта не соответствует данным NOESY-эксперимента.

Процесс изомеризации наблюдается и для диаддуктов **11a-в**, **12a-в**, **13a-в**, однако его скорость значительно ниже, через 24 ч содержание изомера составляет ~0.5%, по данным ЯМР ^1H . Структура образующихся продуктов и механизм данного процесса нуждаются в уточнении и являются предметом текущих исследований.

Путем ароматизации из дипирролидинилкетонов **5a-в**, **6a-в**, **7a-в**, не имеющих в цикле четвертичных атомов углерода, были получены соответствующие дипирролилкетоны. Нами опробована методика окислительной ароматизации с оксидом марганца(IV), успешно использованная ранее для получения сульфопирролов [23]. Но в данном случае она оказалась малоэффективной. Даже при увеличении времени и повышении температуры реакции содержание пиррола в реакционной смеси не превышало ~10%, по данным ЯМР ^1H . Это может быть обусловлено стерическими затруднениями для взаимодействия гетероцикла в составе дипирролидинилкетонов с поверхностью оксида марганца(IV) в ходе гетерофазной реакции. Более эффективным оказался метод ароматизации при действии N-бромсукцинимиды [24, 25].

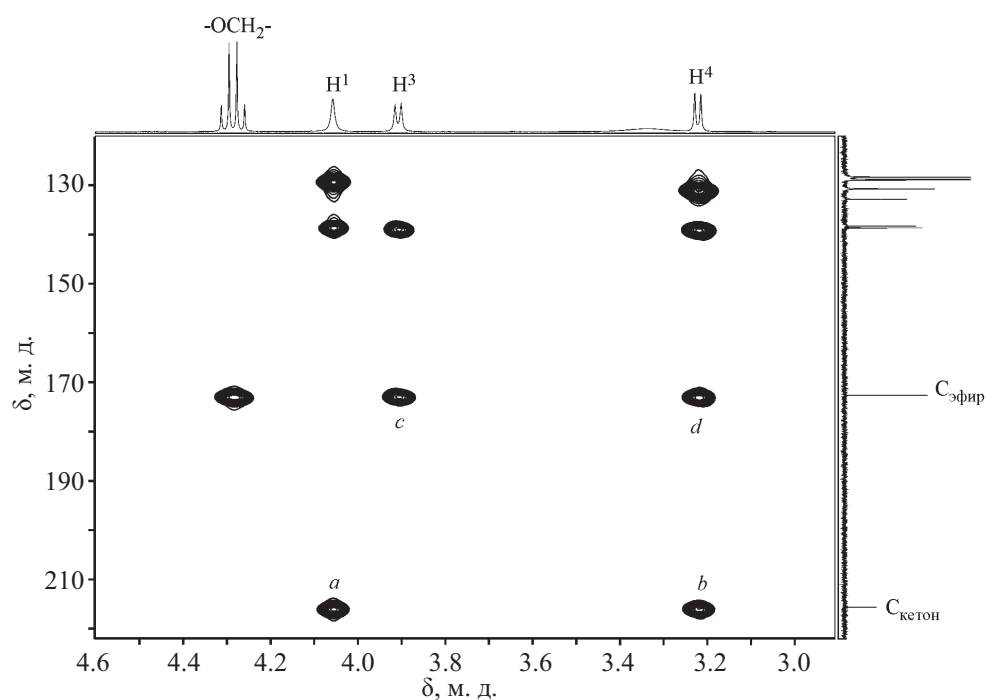


Рис. 4. Фрагмент спектра ^1H - ^{13}C НМВС ($1S^*,3S^*,4S^*,5S^*,7S^*,8S^*,10S^*,11S^*$)-диэтил-6-оксо-1,8-дифенил-4,11-бис-(4-хлорфенил)-2,9-диазадиспиро[4.1.4^{7.3}]⁵тетрадекан-3,10-карбоксилата **12a**.

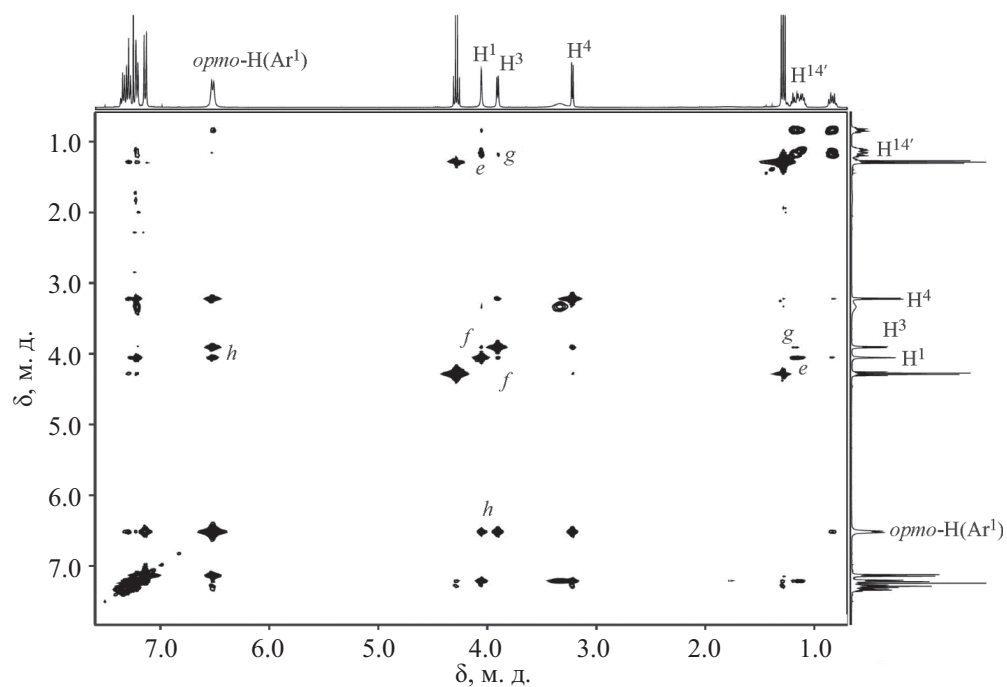


Рис. 5. Фрагмент спектра ^1H - ^1H NOESY ($1S^*,3S^*,4S^*,5S^*,7S^*,8S^*,10S^*,11S^*$)-диэтил-6-оксо-1,8-дифенил-4,11-бис-(4-хлорфенил)-2,9-диазадиспиро[4.1.4^{7.3}]⁵тетрадекан-3,10-карбоксилата **12a**.

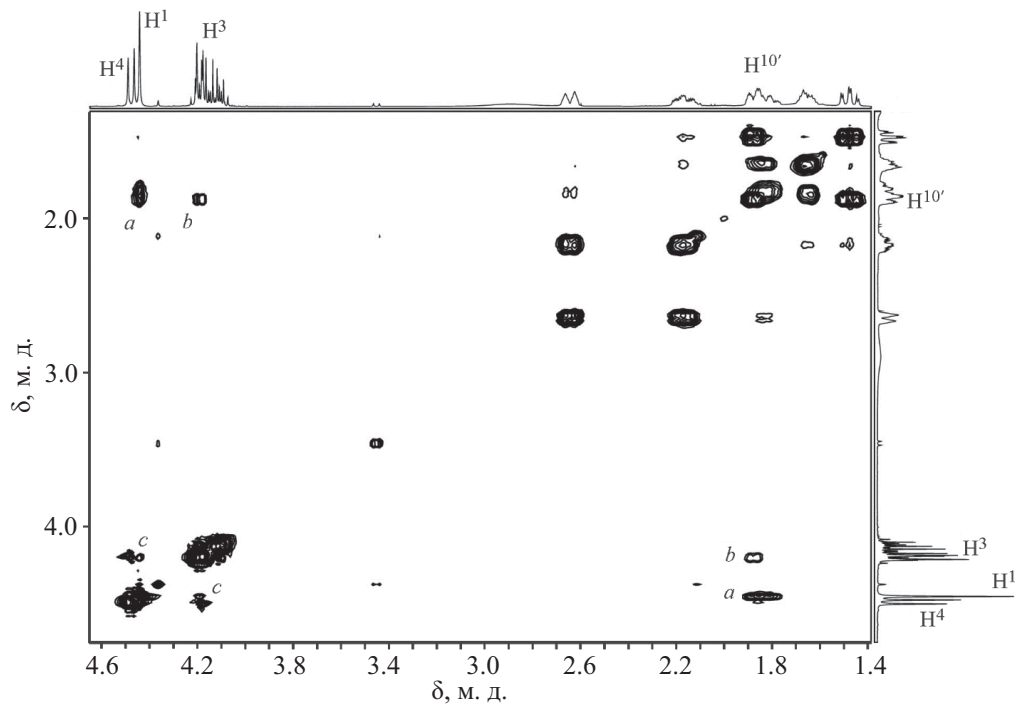


Рис. 6. Фрагмент спектра ^1H - ^1H NOESY ($1S^*$, $3S^*$, $4S^*$, $5S^*$, E)-этил-6-оксо-1-фенил-7-(4-хлорбензилиден)-4-(4-хлорфенил)-2-азаспиро[4.5]декан-3-карбоксилата **14**.

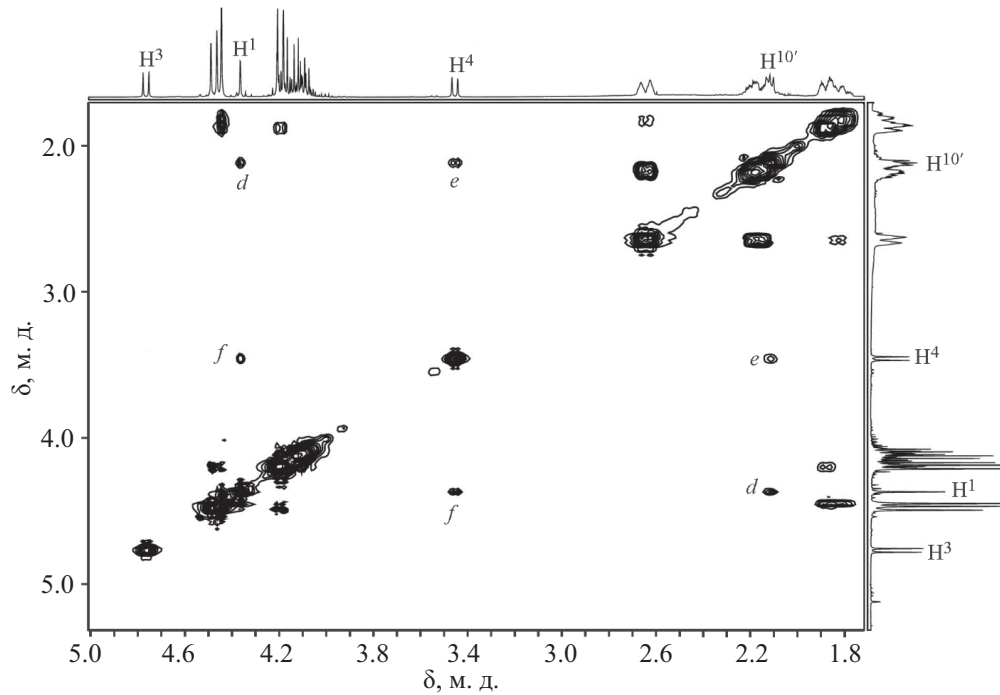
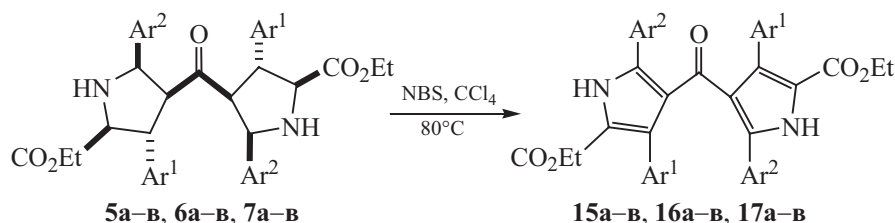


Рис. 7. Фрагмент спектра ^1H - ^1H NOESY соединений **14** и **14'** (указаны сигналы и кросс-пики для соединения **14'**).

Схема 8.



$\text{Ar}^1 = \text{Ph}$ (**5**, **15**), 4-Cl-C₆H₄ (**6**, **16**), 4-Br-C₆H₄ (**7**, **17**); $\text{Ar}^2 = \text{Ph}$ (**a**), 4-Cl-C₆H₄ (**б**), 4-Br-C₆H₄ (**в**).

Взаимодействие соединений **5a–в**, **6a–в**, **7a–в** с четырехкратным избытком N-бромсукцинимидом проводили при кипячении в четыреххлористом углероде и облучении лампой накаливания для иницирования реакции. Ход реакции контролировали методом ТСХ. Во всех случаях, в качестве основного продукта (85–88%), по данным спектроскопии ЯМР ¹H, получались диэтил-4,4'-карбонилбис(3,5-диарил-1H-пиррол-2-карбоксилаты) **15a–в**, **16a–в**, **17a–в** (схема 8). Полученные соединения очищали методом флеш-хроматографии (элюент – легкий петролейный эфир–этилацетат, 4:1).

Можно предположить, что на первой стадии данного процесса происходит радикальное бромирование пирролидинового цикла по бензильным положениям (реакция Воля–Циглера). Далее, при кипячении, протекает термическое дегидробромирование стерически затрудненного бромпроизводного.

Строение полученных соединений устанавливали с помощью корреляционной спектроскопии ЯМР. Также эти данные использовали для соотнесения сигналов в спектрах ЯМР ¹H и ¹³C. Поскольку в процессе ароматизации не затронут углеродный скелет молекулы, расположение заместителей в пиррольном цикле аналогично исходному соединению. Это подтверждается данными спектра ¹H–¹H NOESY: для протона NH-фрагмента наблюдается только один кросс-пик с *орто*-протонами арильного заместителя в 5 положении. Кросс-пиков, отвечающих взаимодействию арильных заместителей между собой, а также взаимодействию арильной группы в 3 положении и NH-фрагмента не наблюдается. Это согласуется с приведенной структурой молекулы. На основании этих данных и ¹H–¹H COSY-эксперимента проводили отнесение сигналов в спектрах ЯМР ¹H.

Далее на основании данных ЯМР ¹H–¹³C НМРС и ¹H–¹³C НМВС соотносили сигналы спектров ЯМР ¹³C. Четыре сигнала углеродов пиррольного остова определяли по характерным взаимодействиям с протоном NH-фрагмента в спектрах НМВС. Поскольку интенсивность кросс-пика коррелирует с величиной КССВ, возможно определить пары C², C⁵ (константа второго порядка) и C³, C⁴ (константа третьего порядка). Сигналы углеродов C³ и C⁵ определяли по наличию взаимодействия третьего порядка с *орто*-протонами арильных заместителей в соответствующих положениях.

ВЫВОДЫ

Таким образом, реакция 1,3-диполярного циклоприсоединения азометинилидов к диарилиденациетонам и диарилиденциклогексанонам является удобным и высокоселективным способом синтеза замещенных производных дипирролидинилкетона и 6-оксо-2,9-диазадиспиро[4.1.4⁷.3⁵]тетрадекана. Полученные дипирролидинилкетоны легко подвергаются ароматизации до соответствующих дипирролилкетонов с высоким выходом.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ¹H, ¹³C, ¹H–¹H COSY, ¹H–¹³C НМРС, ¹H–¹³C НМВС, ¹H–¹⁵N НМВС и ¹H–¹H NOESY получены на спектрометре JEOL JNM-ECX400 (Япония) при 400 и 100 МГц соответственно в CDCl₃. Химические сдвиги измерены относительно сигналов остаточных протонов или углеродных атомов CDCl₃. ИК спектры сняты на Фурье-спектрометре ИнфраЛЮМ ФТ-08 (Россия) в таблетках KBr. Элементный анализ выполнен на

CHNS-анализаторе VarioMICRO cube (Германия). Условия аналитической ТСХ: адсорбент – Silufol UV-254, элюент – легкий петролейный эфир–этилацетат (2:1), проявление в УФ свете или парами иода. Для колоночной хроматографии использовали силикагель L 40/60 μ (Merck); элюент – легкий петролейный эфир–этилацетат (4:1).

Алкены **1–3** и **8–10** получены по методикам [26] и [27] соответственно. N-Арилальдимины этилового эфира глицина **4а–в** синтезированы по методике [20].

Общая методика получения дипирролидинилкетонов 5а–в, 6а–в, 7а–в. К защищенному от света раствору 2 ммоль соответствующего N-арилальдимина этилового эфира глицина **4а–в** в 20 мл безводного толуола в атмосфере аргона при интенсивном перемешивании добавляли 0.5 г (3 ммоль) безводного CH_3COOAg . Через 15 мин приливали раствор 1 ммоль алкена **1–3** в 10 мл безводного толуола. К полученной суспензии быстро прибавляли 0.42 мл (3 ммоль) безводного триэтиламина. Перемешивание продолжали в инертной атмосфере в защищенной от света колбе в течение 48 ч для арилальдиминов **4б** и **4в**, и 96 ч – в случае имина **4а**. Реакционную смесь разбавляли двукратным по объему количеством CH_2Cl_2 и фильтровали. Фильтрат промывали насыщенным раствором NH_4Cl (2 \times 20 мл) и водой; органическую фазу сушили MgSO_4 . Растворитель отгоняли, остаток анализировали методами ЯМР ^1H и ТСХ. Во всех случаях получены смеси рацемических дипирролидинилкетонов **5а–в, 6а–в, 7а–в**. Полученные соединения выделяли методом кристаллизации из смеси петролейного эфира и CH_2Cl_2 (4:1).

(2S*,2'S*,3R*,3'R*,4S*,4'S*,5R*,5'R*)-Диэтил-4,4'-карбонилбис(3,5-дифенилпирролидин-2-карбоксилат) (5а). Выход 0.51 г (82%), бесцветные кристаллы, т. пл. 165–166 $^\circ\text{C}$ (петролейный эфир– CH_2Cl_2). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 670 сл, 832 сл, 1091 ср, 1201 с ($\text{C}-\text{O}_{\text{эфир}}$), 1384 сл, 1494 ср, 1697 с ($\text{C}=\text{O}_{\text{кетон}}$), 1731 о. с ($\text{C}=\text{O}_{\text{эфир}}$). 2908 о. сл, 3037 о. сл, 3064 о. сл, 3310 сл (NH). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 1.18 т (6H, CH_3 , J 7.3 Гц), 2.60 уш. с (2H, NH), 3.09 д. д (2H, H^4 , H^4 , J 5.0, 7.8 Гц), 3.35 д. д (2H, H^3 , H^3 , J 5.0, 6.9 Гц), 3.61 д (2H, H^2 , H^2 , J 6.9 Гц), 4.09 д. к (2H, OCH_2 , J 7.3, 10.8 Гц), 4.22 д. к (2H, OCH_2' , J 7.3, 10.8 Гц), 4.59 д (2H, H^5 , H^5 , J 7.8 Гц), 6.76–6.78 м (4H, H_{Ar}), 6.93–6.99 м (6H, H_{Ar}), 7.04–7.05 м (4H,

H_{Ar}), 7.16–7.18 м (6H, H_{Ar}). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 14.3 (2 CH_3), 52.0 (C^3 , C^3'), 61.2 (2 OCH_2), 65.1 (C^4 , C^4'), 66.6 (C^5 , C^5'), 68.6 (C^2 , C^2'), 126.5 (2 CH_{Ar}), 126.7 (4 CH_{Ar}), 127.5 (4 CH_{Ar}), 128.1 (2 CH_{Ar}), 128.4 (4 CH_{Ar}), 128.9 (4 CH_{Ar}), 137.9 (2 C_{Ar}), 141.9 (2 C_{Ar}), 172.7 (2 $\text{O}=\text{C}-\text{OCH}_2\text{CH}_3$), 208.9 (O=C). Найдено, %: C 75.97; H 6.55; N 4.53. $\text{C}_{39}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{O}_5$. Вычислено, %: C 75.95; H 6.55; N 4.54.

(2S*,2'S*,3R*,3'R*,4S*,4'S*,5R*,5'R*)-Диэтил-4,4'-карбонилбис[3-фенил-5-(4-хлорфенил)пирролидин-2-карбоксилат] (5б). Выход 0.55 г (80%), бесцветные кристаллы, т. пл. 143–144 $^\circ\text{C}$ (петролейный эфир– CH_2Cl_2). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 698 ср, 841 сл, 1091 ср, 1211 с ($\text{C}-\text{O}_{\text{эфир}}$), 1385 сл, 1493 ср, 1697 с ($\text{C}=\text{O}_{\text{кетон}}$), 1732 о. с ($\text{C}=\text{O}_{\text{эфир}}$), 2909 о. сл, 2982 о. сл, 3038 о. сл, 3063 о. сл, 3314 сл (NH). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 1.14 т (6H, CH_3 , J 7.3 Гц), 2.69 уш. с (2H, NH), 3.14 д. д (2H, H^4 , H^4 , J 6.0, 7.8 Гц), 3.34 д. д (2H, H^3 , H^3 , J 6.0, 7.7 Гц), 3.62 д (2H, H^2 , H^2 , J 7.3 Гц), 4.05 д. к (2H, OCH_2 , J 7.3, 10.8 Гц), 4.18 д. к (2H, OCH_2' , J 7.3, 10.8 Гц), 4.60 д (2H, H^5 , H^5 , J 8.2 Гц), 6.80–6.82 м (4H, H_{Ar}), 6.88 д (4H, H_{Ar} , J 8.2 Гц), 6.93 д (4H, H_{Ar} , J 8.2 Гц), 7.22–7.27 м (6H, H_{Ar}). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 14.2 (2 CH_3), 52.1 (C^3 , C^3'), 61.3 (2 OCH_2), 65.4 (C^4 , C^4'), 65.9 (C^5 , C^5'), 68.5 (C^2 , C^2'), 126.9 (2 CH_{Ar}), 127.3 (4 CH_{Ar}), 128.3 (4 CH_{Ar}), 128.6 (4 CH_{Ar}), 129.1 (4 CH_{Ar}), 133.9 (2 CCl_{Ar}), 136.8 (2 C_{Ar}), 141.1 (2 C_{Ar}), 172.5 (2 $\text{O}=\text{C}-\text{OCH}_2\text{CH}_3$), 208.1 (O=C). Найдено, %: C 68.33; H 5.60; N 4.08. $\text{C}_{39}\text{H}_{38}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_5$. Вычислено, %: C 68.32; H 5.59; N 4.09.

(2S*,2'S*,3R*,3'R*,4S*,4'S*,5R*,5'R*)-Диэтил-4,4'-карбонилбис[5-(4-бромфенил)-3-фенилпирролидин-2-карбоксилат] (5в). Выход 0.64 г (83%), бесцветные кристаллы, т. пл. 156–157 $^\circ\text{C}$ (петролейный эфир– CH_2Cl_2). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 702 ср, 760 ср, 1011 ср, 1196 ср, 1215 с ($\text{C}-\text{O}_{\text{эфир}}$), 1373 сл, 1445 сл, 1693 с ($\text{C}=\text{O}_{\text{кетон}}$), 1732 о. с ($\text{C}=\text{O}_{\text{эфир}}$), 2924 о. сл, 2982 о. сл, 3036 о. сл, 3337 сл (NH). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 1.14 т (6H, CH_3 , J 7.3 Гц), 2.66 уш. с (2H, NH), 3.14 д. д (2H, H^4 , H^4 , J 6.0, 8.2 Гц), 3.33 д. д (2H, H^3 , H^3 , J 6.0, 7.3 Гц), 3.62 д (2H, H^2 , H^2 , J 7.3 Гц), 4.05 д. к (2H, OCH_2 , J 7.3, 10.8 Гц), 4.18 д. к (2H, OCH_2' , J 7.3, 10.8 Гц), 4.57 д (2H, H^5 , H^5 , J 8.2 Гц), 6.80–6.82 м (4H, H_{Ar}), 6.87 д (4H, H_{Ar} , J 8.7 Гц), 7.05 д (4H, H_{Ar} , J 8.7 Гц), 7.23–7.29 м (6H, H_{Ar}). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 14.2 (2 CH_3), 52.1 (C^3 , C^3'), 61.3 (2 OCH_2), 65.3 (C^4 , C^4'), 65.9 (C^5 , C^5'), 68.4 (C^2 , C^2'), 122.3 (2 CBr_{Ar}), 126.9 (2 CH_{Ar}), 127.3

(4CH_{Ar}), 128.7 (8CH_{Ar}), 132.0 (4CH_{Ar}), 137.4 (2C_{Ar}), 141.1 (2C_{Ar}), 172.6 (2O=C–OCH₂CH₃), 208.0 (O=C). Найдено, %: С 60.47; Н 4.97; N 3.63. C₃₉H₃₈Br₂N₂O₅. Вычислено, %: С 60.48; Н 4.95; N 3.62.

(2S*,2'S*,3R*,3'R*,4S*,4'S*,5R*,5'R*)-Диэтил-4,4'-карбонилбис[5-фенил-3-(4-хлорфенил)пирролидин-2-карбоксилат] (6a). Выход 0.58 г (84%), бесцветные кристаллы, т. пл. 202–203°C (петролейный эфир–CH₂Cl₂). ИК спектр, ν, см⁻¹: 520 сл, 702 сл, 1015 сл, 1096 сл, 1215 с (C–O_{эфир}), 1327 сл, 1493 ср, 1690 с (C=O_{кетон}), 1732 о. с (C=O_{эфир}), 2924 о. сл, 2978 о. сл, 3032 о. сл, 3055 о. сл, 3337 сл (NH). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д.: 1.15 т (6H, CH₃, J 7.3 Гц), 2.69 уш. с (2H, NH), 3.04 д. д (2H, H⁴, H^{4'}, J 6.0, 8.0 Гц), 3.39 д. д (2H, H³, H^{3'}, J 6.0, 7.3 Гц), 3.55 д (2H, H², H^{2'}, J 7.3 Гц), 4.06 д. к (2H, OCH₂, J 7.3, 10.8 Гц), 4.17 д. к (2H, OCH₂', J 7.3, 10.8 Гц), 4.58 д (2H, H⁵, H^{5'}, J 8.0 Гц), 6.70 д (4H, H_{Ar} J 8.2 Гц), 6.98–7.02 м (10H, H_{Ar}), 7.12 д (4H, H_{Ar} J 8.2 Гц). Спектр ЯМР ¹³C, δ_C, м. д.: 14.2 (2CH₃), 52.2 (C³, C^{3'}), 61.3 (2OCH₂), 65.1 (C⁴, C^{4'}), 66.3 (C⁵, C^{5'}), 68.2 (C², C^{2'}), 126.9 (4CH_{Ar}), 128.2 (2CH_{Ar}), 128.6 (4CH_{Ar}), 128.9 (8CH_{Ar}), 132.3 (2CCl_{Ar}), 138.1 (2C_{Ar}), 140.1 (2C_{Ar}), 172.4 (2O=C–OCH₂CH₃), 207.7 (O=C). Найдено, %: С 68.32; Н 5.58; N 4.08. C₃₉H₃₈Cl₂N₂O₅. Вычислено, %: С 68.32; Н 5.59; N 4.09.

РСА соединения 6a выполнен на дифрактометре Oxford Diffraction Gemini S (MoK_α-излучение, λ = 0.71073 Å, графитовый монохроматор, ω-сканирование). Первичный фрагмент структуры найден методом двойного пространства в программных комплексах SHELX [28] и ShelXle [29]. Параметры остальных атомов, включая атомы водорода, определены по разностному синтезу электронной плотности и уточнены по |F²| методом наименьших квадратов. Положения водородных атомов уточнялись в основном цикле метода наименьших квадратов в изотропном приближении. Учет поглощения аналитический [30]. Результаты рентгеноструктурных исследований депонированы в Кембриджский банк структурных данных (CCDC 2238114). Форма образца (габитус): призма. Цвет образца: прозрачно-бесцветный. Пространственное строение соединения **6a** приведено на рис. 1, кристаллографические данные, характеристики дифракционного эксперимента и параметры уточнения структуры представлены в табл. 1.

(2S*,2'S*,3R*,3'R*,4S*,4'S*,5R*,5'R*)-Диэтил-4,4'-карбонилбис[3,5-бис(4-хлорфенил)пирролидин-2-карбоксилат] (6b). Выход 0.59 г (79%), бесцветные кристаллы, т. пл. 197–198°C (петролейный эфир–CH₂Cl₂). ИК спектр, ν, см⁻¹: 817 ср, 1014 ср, 1096 ср, 1199 ср, 1219 с (C–O_{эфир}), 1331 сл, 1493 ср, 1690 с (C=O_{кетон}), 1732 о. с (C=O_{эфир}), 2905 о. сл, 2924 о. сл, 2994 о. сл, 3349 сл (NH). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д.: 1.14 т (6H, CH₃, J 7.3 Гц), 2.62 уш. с (2H, NH), 3.03 д. д (2H, H⁴, H^{4'}, J 6.0, 8.2 Гц), 3.35 д. д (2H, H³, H^{3'}, J 6.0, 7.3 Гц), 3.55 д (2H, H², H^{2'}, J 7.8 Гц), 4.06 д. к (2H, OCH₂, J 7.3, 10.8 Гц), 4.17 д. к (2H, OCH₂', J 7.3, 10.8 Гц), 4.56 д (2H, H⁵, H^{5'}, J 8.2 Гц), 6.75 д (4H, H_{Ar} J 8.2 Гц), 6.92 с (8H, H_{Ar}), 7.23 д (4H, H_{Ar} J 8.2 Гц). Спектр ЯМР ¹³C, δ_C, м. д.: 14.2 (2CH₃), 51.2 (C³, C^{3'}), 61.4 (2OCH₂), 65.2 (C⁴, C^{4'}), 65.7 (C⁵, C^{5'}), 68.3 (C², C^{2'}), 128.3 (4CH_{Ar}), 128.6 (4CH_{Ar}), 128.8 (4CH_{Ar}), 129.1 (4CH_{Ar}), 132.7 (2CCl_{Ar}), 134.2 (2CCl_{Ar}), 136.6 (2C_{Ar}), 139.6 (2C_{Ar}), 172.2 (2O=C–OCH₂CH₃), 207.5 (O=C). Найдено, %: С 62.07; Н 4.80; N 3.70. C₃₉H₃₆Cl₄N₂O₅. Вычислено, %: С 62.08; Н 4.81; N 3.71.

(2S*,2'S*,3R*,3'R*,4S*,4'S*,5R*,5'R*)-Диэтил-4,4'-карбонилбис[5-(4-бромфенил)-3-(4-хлорфенил)пирролидин-2-карбоксилат] (6в). Выход 0.70 г (83%), бесцветные кристаллы, т. пл. 196–197°C (петролейный эфир–CH₂Cl₂). ИК спектр, ν, см⁻¹: 817 ср, 1010 ср, 1096 ср, 1127 сл, 1199 ср, 1219 с (C–O_{эфир}), 1331 сл, 1493 ср, 1694 с (C=O_{кетон}), 1732 о. с (C=O_{эфир}), 2905 о. сл, 2990 о. сл, 3345 сл (NH). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д.: 1.15 т (6H, CH₃, J 7.3 Гц), 2.63 уш. с (2H, NH), 3.02 д. д (2H, H⁴, H^{4'}, J 6.0, 8.2 Гц), 3.34 д. д (2H, H³, H^{3'}, J 6.0, 7.3 Гц), 3.56 д (2H, H², H^{2'}, J 7.8 Гц), 4.06 д. к (2H, OCH₂, J 7.3, 10.8 Гц), 4.18 д. к (2H, OCH₂', J 7.3, 10.8 Гц), 4.54 д (2H, H⁵, H^{5'}, J 8.2 Гц), 6.75 д (4H, H_{Ar} J 8.7 Гц), 6.86 д (4H, H_{Ar} J 8.2 Гц), 7.08 д (4H, H_{Ar} J 8.2 Гц), 7.26 д (4H, H_{Ar} J 8.7 Гц). Спектр ЯМР ¹³C, δ_C, м. д.: 14.2 (2CH₃), 51.2 (C³, C^{3'}), 61.5 (2OCH₂), 65.1 (C⁴, C^{4'}), 65.8 (C⁵, C^{5'}), 68.2 (C², C^{2'}), 122.5 (2CBr_{Ar}), 128.6 (8CH_{Ar}), 128.9 (4CH_{Ar}), 132.0 (4CH_{Ar}), 132.7 (2CCl_{Ar}), 137.1 (2C_{Ar}), 139.6 (2C_{Ar}), 172.2 (2O=C–OCH₂CH₃), 207.5 (O=C). Найдено, %: С 55.55; Н 4.30; N 3.31. C₃₉H₃₆Br₂Cl₂N₂O₅. Вычислено, %: С 55.54; Н 4.30; N 3.32.

(2S*,2'S*,3R*,3'R*,4S*,4'S*,5R*,5'R*)-Диэтил-4,4'-карбонилбис[3-(4-бромфенил)-5-фенилпирролидин-2-карбоксилат] (7a). Выход 0.60 г (78%), бесцветные кристаллы, т. пл. 199–200°C

(петролейный эфир— CH_2Cl_2). ИК спектр, ν , см^{-1} : 702 сл, 822 сл, 1010 сл, 1214 с ($\text{C}-\text{O}_{\text{эфир}}$), 1327 сл, 1458 сл, 1493 ср, 1691 с ($\text{C}=\text{O}_{\text{кетон}}$), 1733 о. с ($\text{C}=\text{O}_{\text{эфир}}$), 2925 о. сл, 2978 о. сл, 3033 о. сл, 3063 о. сл, 3337 сл (NH). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 1.14 т (6H, CH_3 , J 7.3 Гц), 2.68 уш. с (2H, NH), 3.03 д. д (2H, H^4 , H^4 , J 6.0, 8.2 Гц), 3.36–3.40 м (2H, H^3 , H^3), 3.55 д (2H, H^2 , H^2 , J 7.8 Гц), 4.05 д. к (2H, OCH_2 , J 7.3, 10.8 Гц), 4.17 д. к (2H, OCH_2' , J 7.3, 10.8 Гц), 4.57 д (2H, H^5 , H^5 , J 8.2 Гц), 6.64 д (4H, H_{Ar} , J 8.2 Гц), 6.99 с (10H, H_{Ar}), 7.27 д (4H, H_{Ar} , J 8.2 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 14.2 (2CH_3), 51.2 (C^3 , C^3), 61.3 (2OCH_2), 65.0 (C^4 , C^4), 66.3 (C^5 , C^5), 68.1 (C^2 , C^2), 120.4 (2CBr_{Ar}), 126.8 (4CH_{Ar}), 128.2 (2CH_{Ar}), 128.9 (4CH_{Ar}), 129.3 (4CH_{Ar}), 131.5 (4CH_{Ar}), 138.1 (2C_{Ar}), 140.6 (2C_{Ar}), 172.3 ($2\text{O}=\text{C}-\text{OCH}_2\text{CH}_3$), 207.6 ($\text{O}=\text{C}$). Найдено, %: C 60.48; H 4.96; N 3.64. $\text{C}_{39}\text{H}_{38}\text{Br}_2\text{N}_2\text{O}_5$. Вычислено, %: C 60.48; H 4.95; N 3.62.

(2S*,2'S*,3R*,3'R*,4S*,4'S*,5R*,5'R*)-Диэтил-4,4'-карбонилбис(3-(4-бромфенил)-5-(4-хлорфенил)пирролидин-2-карбоксилат) (7б). Выход 0.67 г (80%), бесцветные кристаллы, т. пл. 203–204°C (петролейный эфир— CH_2Cl_2). ИК спектр, ν , см^{-1} : 818 ср, 1015 ср, 1096 сл, 1126 сл, 1199 ср, 1219 с ($\text{C}-\text{O}_{\text{эфир}}$), 1332 сл, 1493 ср, 1689 с, ($\text{C}=\text{O}_{\text{кетон}}$), 1732 о. с ($\text{C}=\text{O}_{\text{эфир}}$), 2905 о. сл, 2924 о. сл, 2995 о. сл, 3348 сл (NH). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 1.14 т (6H, CH_3 , J 7.3 Гц), 2.62 уш. с (2H, NH), 3.02 д.д (2H, H^4 , H^4 , J 6.0 и 8.2 Гц), 3.31–3.35 м (2H, H^3 , H^3), 3.55 д (2H, H^2 , H^2 , J 7.3 Гц), 4.06 д. к (2H, OCH_2 , J 7.3, 10.8 Гц), 4.17 д. к (2H, OCH_2' , J 7.3, 10.8 Гц), 4.55 д (2H, H^5 , H^5 , J 8.2 Гц), 6.69 д (4H, H_{Ar} , J 8.2 Гц), 6.92 с (8H, H_{Ar}), 7.38 д (4H, H_{Ar} , J 8.2 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 14.2 (2CH_3), 51.3 (C^3 , C^3), 61.4 (2OCH_2), 65.2 (C^4 , C^4), 65.8 (C^5 , C^5), 68.2 (C^2 , C^2), 120.8 (2CBr_{Ar}), 128.3 (4CH_{Ar}), 129.0 (4CH_{Ar}), 129.1 (4CH_{Ar}), 131.7 (4CH_{Ar}), 134.3 (2CCl_{Ar}), 136.6 (2C_{Ar}), 140.1 (2C_{Ar}), 172.2 ($2\text{O}=\text{C}-\text{OCH}_2\text{CH}_3$), 207.5 ($\text{O}=\text{C}$). Найдено, %: C 55.55; H 4.29; N 3.33. $\text{C}_{39}\text{H}_{36}\text{Br}_2\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_5$. Вычислено, %: C 55.54; H 4.30; N 3.32.

(2S*,2'S*,3R*,3'R*,4S*,4'S*,5R*,5'R*)-Диэтил-4,4'-карбонилбис[3,5-бис(4-бромфенил)пирролидин-2-карбоксилат] (7в). Выход 0.76 г (81%), бесцветные кристаллы, т. пл. 206–207°C (петролейный эфир— CH_2Cl_2). ИК спектр, ν , см^{-1} : 814 ср, 1011 ср, 1076 сл, 1127 сл, 1200 ср, 1219 с ($\text{C}-\text{O}_{\text{эфир}}$), 1331 сл, 1493 ср, 1693 с ($\text{C}=\text{O}_{\text{кетон}}$), 1732 о. с ($\text{C}=\text{O}_{\text{эфир}}$), 2901 о. сл, 2924 о. сл, 3028 о. сл, 3345 сл (NH).

Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 1.15 т (6H, CH_3 , J 7.3 Гц), 2.62 уш. с (2H, NH), 3.01 д. д (2H, H^4 , H^4 , J 6.0, 8.2 Гц), 3.33 д. д (2H, H^3 , H^3 , J 6.0, 7.3 Гц), 3.56 д (2H, H^2 , H^2 , J 7.8 Гц), 4.07 д. к (2H, OCH_2 , J 7.3, 10.8 Гц), 4.18 д. к (2H, OCH_2' , J 7.3, 10.8 Гц), 4.53 д (2H, H^5 , H^5 , J 8.2 Гц), 6.70 д (4H, H_{Ar} , J 8.7 Гц), 6.86 д (4H, H_{Ar} , J 8.2 Гц), 7.08 д (4H, H_{Ar} , J 8.2 Гц), 7.41 д (4H, H_{Ar} , J 8.7 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 14.2 (2CH_3), 51.3 (C^3 , C^3), 61.5 (2OCH_2), 65.1 (C^4 , C^4), 65.8 (C^5 , C^5), 68.2 (C^2 , C^2), 120.9 (2CBr_{Ar}), 122.5 (2CBr_{Ar}), 128.6 (4CH_{Ar}), 129.0 (4CH_{Ar}), 131.8 (4CH_{Ar}), 132.0 (4CH_{Ar}), 137.2 (2C_{Ar}), 140.1 (2C_{Ar}), 172.2 ($2\text{O}=\text{C}-\text{OCH}_2\text{CH}_3$), 207.5 ($\text{O}=\text{C}$). Найдено, %: C 50.22; H 3.90; N 3.01. $\text{C}_{39}\text{H}_{36}\text{Br}_4\text{N}_2\text{O}_5$. Вычислено, %: C 50.24; H 3.89; N 3.00.

Общая методика получения дипирролидинилкетонных 11а–в, 12а–в, 13а–в. К защищенному от света раствору 1.6 ммоль соответствующего N-арилальдимины этилового эфира глицина **4а–в** в 15 мл безводного толуола в атмосфере аргона при интенсивном перемешивании добавляли 0.4 г (2.4 ммоль) безводного CH_3COOAg . Через 15 мин приливали раствор 0.8 ммоль алкена **8–10** в 15 мл безводного толуола. К полученной суспензии быстро прибавляли 0.33 мл (2.4 ммоль) безводного триэтиламина. Перемешивание продолжали в инертной атмосфере в защищенной от света колбе в течение 96 ч. Реакционную смесь разбавляли двукратным по объему количеством CH_2Cl_2 и фильтровали. Фильтрат промывали насыщенным раствором NH_4Cl (2×20 мл) и водой; органическую фазу сушили MgSO_4 . Растворитель отгоняли, остаток анализировали методами ЯМР ^1H и ТСХ. Во всех случаях были получены смеси рацемических дипирролидинилкетонных **11а–в**, **12а–в**, **13а–в**. Полученные соединения выделяли методом кристаллизации из смеси петролейного эфира и CH_2Cl_2 (6:1).

(1S*,3S*,4S*,5S*,7S*,8S*,10S*,11S*)-Диэтил-6-оксо-1,4,8,11-тетрафенил-2,9-диазадиспиро[4.1.4^{7,3}]тетрадекан-3,10-карбоксилат (11а). Выход 0.41 г (77%), бесцветные кристаллы, т. пл. 177–178°C (петролейный эфир— CH_2Cl_2). ИК спектр, ν , см^{-1} : 701 сл, 812 сл, 1093 ср, 1195 ср, 1217 с ($\text{C}-\text{O}_{\text{эфир}}$), 1455 ср, 1494 ср, 1715 с ($\text{C}=\text{O}_{\text{кетон}}$), 1736 о. с ($\text{C}=\text{O}_{\text{эфир}}$), 2876 сл, 3028 о. сл, 3062 о. сл, 3323 сл (NH). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 0.85–0.91 м (2H, H^{12} , H^{14}), 0.93–0.99 м (2H, H^{13} , H^{13}), 1.20–1.24 м (2H, $\text{H}^{12'}$, $\text{H}^{14'}$), 1.33 т (6H, CH_3 , J 7.3 Гц), 3.21 д (2H,

H^4 , H^{11} , J 5.5 Гц), 3.31 уш. с (2H, NH), 4.02 д (2H, H^3 , H^{10} , J 5.5 Гц), 4.09 с (2H, H^1 , H^8), 4.32 к (4H, OCH_2 , J 7.3 Гц), 6.59–6.63 м (4H, H_{Ar}), 7.16–7.19 м (4H, H_{Ar}), 7.25–7.28 м (6H, H_{Ar}), 7.31–7.35 м (4H, H_{Ar}), 7.37–7.40 м (2H, H_{Ar}). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_C , м. д.: 14.4 (2CH₃), 17.7 (C¹³), 28.9 (C¹², C¹⁴), 58.3 (C⁴, C¹¹), 61.2 (2OCH₂), 63.3 (C⁵, C⁷), 68.0 (C³, C¹⁰), 75.8 (C¹, C⁸), 127.1 (2CH_{Ar}), 128.4 (2CH_{Ar}), 128.7 (4CH_{Ar}), 128.8 (4CH_{Ar}), 129.0 (4CH_{Ar}), 129.4 (4CH_{Ar}), 138.1 (2C_{Ar}), 140.6 (2C_{Ar}), 172.8 (2O=C–OCH₂CH₃), 216.6 (O=C). Найдено, %: C 76.79; H 6.74; N 4.28. C₄₂H₄₄N₂O₅. Вычислено, %: C 76.80; H 6.75; N 4.27.

(1S*,3S*,4S*,5S*,7S*,8S*,10S*,11S*)-Диэтил-6-оксо-4,11-дифенил-1,8-бис(4-хлорфенил)-2,9-дизадиаспиро[4.1.4⁷.3⁵]тетрадекан-3,10-карбоксилат (11б). Выход 0.44 г (75%), бесцветные кристаллы, т. пл. 178–179°C (петролейный эфир–CH₂Cl₂). ИК спектр, ν , см⁻¹: 702 ср, 829 ср, 1091 ср, 1196 ср, 1216 с (C–O_{эфир}), 1454 ср, 1493 ср, 1715 с (C=O_{кетон}), 1736 о. с (C=O_{эфир}), 2874 сл, 2959 сл, 3027 о. сл, 3063 о. сл, 3321 сл (NH). Спектр ЯМР 1H , δ , м. д.: 0.93–1.03 м (4H, H^{12} , H^{13} , $H^{13'}$, H^{14}), 1.23–1.28 м (2H, $H^{12'}$, $H^{14'}$), 1.25 т (6H, CH₃, J 7.3 Гц), 3.13 д (2H, H^4 , H^{11} , J 6.0 Гц), 3.31 уш. с (2H, NH), 3.96 д (2H, H^3 , H^{10} , J 6.0 Гц), 4.10 с (2H, H^1 , H^8), 4.21–4.29 м (4H, 2OCH₂), 6.68–6.70 м (4H, H_{Ar}), 7.21 д (4H, H_{Ar} , J 8.7 Гц), 7.22–7.24 м (6H, H_{Ar}), 7.27 д (4H, H_{Ar} , J 8.7 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_C , м. д.: 14.4 (2CH₃), 17.0 (C¹³), 27.9 (C¹², C¹⁴), 58.4 (C⁴, C¹¹), 61.3 (2OCH₂), 63.4 (C⁵, C⁷), 68.1 (C³, C¹⁰), 74.8 (C¹, C⁸), 127.3 (2CH_{Ar}), 128.5 (4CH_{Ar}), 129.0 (4CH_{Ar}), 129.5 (4CH_{Ar}), 130.4 (4CH_{Ar}), 134.3 (2CCl_{Ar}), 136.9 (2C_{Ar}), 139.9 (2C_{Ar}), 172.8 (2O=C–OCH₂CH₃), 215.3 (O=C). Найдено, %: C 69.50; H 5.84; N 3.85. C₄₂H₄₂Cl₂N₂O₅. Вычислено, %: C 69.50; H 5.83; N 3.86.

(1S*,3S*,4S*,5S*,7S*,8S*,10S*,11S*)-Диэтил-1,8-бис(4-бромфенил)-6-оксо-4,11-дифенил-2,9-дизадиаспиро[4.1.4⁷.3⁵]тетрадекан-3,10-карбоксилат (11в). Выход 0.44 г (68%), бесцветные кристаллы, т. пл. 182–183°C (петролейный эфир–CH₂Cl₂). ИК спектр, ν , см⁻¹: 702 ср, 826 ср, 1010 сл, 1196 ср, 1211 с (C–O_{эфир}), 1458 ср, 1489 ср, 1715 с (C=O_{кетон}), 1736 о. с (C=O_{эфир}), 2870 сл, 2955 сл, 3032 о. сл, 3063 о. сл, 3317 сл (NH). Спектр ЯМР 1H , δ , м. д.: 0.89–0.96 м (2H, H^{12} , H^{14}), 0.99–1.06 м (2H, H^{13} , $H^{13'}$), 1.21–1.24 м (2H, $H^{12'}$, $H^{14'}$), 1.26 т (6H, CH₃, J 7.3 Гц), 3.15 д (2H, H^4 , H^{11} , J 6.0 Гц), 3.31 уш. с (2H, NH), 3.97 д (2H, H^3 , H^{10} , J 6.0 Гц), 4.09 с (2H, H^1 ,

H^8), 4.22–4.30 м (4H, OCH₂), 6.67–6.69 м (4H, H_{Ar}), 7.14 д (4H, H_{Ar} , J 8.2 Гц), 7.23–7.25 м (6H, H_{Ar}), 7.43 д (4H, H_{Ar} , J 8.2 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_C , м. д.: 14.4 (2CH₃), 17.1 (C¹³), 28.1 (C¹², C¹⁴), 58.4 (C⁴, C¹¹), 61.4 (2OCH₂), 63.4 (C⁵, C⁷), 68.1 (C³, C¹⁰), 75.0 (C¹, C⁸), 122.5 (2CBr_{Ar}), 127.3 (2CH_{Ar}), 128.5 (4CH_{Ar}), 129.5 (4CH_{Ar}), 130.7 (4CH_{Ar}), 131.9 (4CH_{Ar}), 137.5 (2C_{Ar}), 139.9 (2C_{Ar}), 172.8 (2O=C–OCH₂CH₃), 215.5 (O=C). Найдено, %: C 61.94; H 5.19; N 3.45. C₄₂H₄₂Br₂N₂O₅. Вычислено, %: C 61.93; H 5.20; N 3.44.

(1S*,3S*,4S*,5S*,7S*,8S*,10S*,11S*)-Диэтил-6-оксо-1,8-дифенил-4,11-бис(4-хлорфенил)-2,9-дизадиаспиро[4.1.4⁷.3⁵]тетрадекан-3,10-карбоксилат (12а). Выход 0.40 г (69%), бесцветные кристаллы, т. пл. 182–183°C (петролейный эфир–CH₂Cl₂). ИК спектр, ν , см⁻¹: 702 ср, 749 ср, 1091 ср, 1215 с (C–O_{эфир}), 1458 ср, 1493 ср, 1714 с (C=O_{кетон}), 1736 о. с (C=O_{эфир}), 2870 сл, 2939 сл, 3032 о. сл, 3063 о. сл, 3422 сл (NH). Спектр ЯМР 1H , δ , м. д.: 0.81–0.87 м (2H, H^{12} , H^{14}), 1.10–1.16 м (2H, H^{13} , $H^{13'}$), 1.17–1.22 м (2H, $H^{12'}$, $H^{14'}$), 1.30 т (6H, CH₃, J 7.3 Гц), 3.23 д (2H, H^4 , H^{11} , J 5.5 Гц), 3.35 уш. с (2H, NH), 3.92 д (2H, H^3 , H^{10} , J 5.5 Гц), 4.07 с (2H, H^1 , H^8), 4.29 к (4H, OCH₂, J 7.3 Гц), 6.53 д (4H, H_{Ar} , J 8.2 Гц), 7.15 д (4H, H_{Ar} , J 8.2 Гц), 7.22–7.24 м (4H, H_{Ar}), 7.29–7.32 м (4H, H_{Ar}), 7.34–7.38 м (2H, H_{Ar}). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_C , м. д.: 14.4 (2CH₃), 17.5 (C¹³), 28.6 (C¹², C¹⁴), 57.9 (C⁴, C¹¹), 61.4 (2OCH₂), 63.2 (C⁵, C⁷), 67.7 (C³, C¹⁰), 75.7 (C¹, C⁸), 128.4 (6CH_{Ar}), 128.9 (4CH_{Ar}), 129.0 (4CH_{Ar}), 130.8 (4CH_{Ar}), 132.9 (2CCl_{Ar}), 138.4 (2C_{Ar}), 138.7 (2C_{Ar}), 172.7 (2O=C–OCH₂CH₃), 215.7 (O=C). Найдено, %: C 69.52; H 5.82; N 3.87. C₄₂H₄₂Cl₂N₂O₅. Вычислено, %: C 69.51; H 5.83; N 3.86.

(1S*,3S*,4S*,5S*,7S*,8S*,10S*,11S*)-Диэтил-6-оксо-1,4,8,11-тетраakis(4-хлорфенил)-2,9-дизадиаспиро[4.1.4⁷.3⁵]тетрадекан-3,10-карбоксилат (12б). Выход 0.49 г (77%), бесцветные кристаллы, т. пл. 188–189°C (петролейный эфир–CH₂Cl₂). ИК спектр, ν , см⁻¹: 818 ср, 1014 ср, 1092 ср, 1215 с (C–O_{эфир}), 1454 ср, 1493 ср, 1714 с (C=O_{кетон}), 1736 о. с (C=O_{эфир}), 2874 сл, 2940 сл, 3028 о. сл, 3364 сл (NH). Спектр ЯМР 1H , δ , м. д.: 0.86–0.93 м (2H, H^{12} , H^{14}), 1.18–1.22 м (2H, H^{13} , $H^{13'}$), 1.24 т (6H, CH₃, J 7.3 Гц), 1.26–1.29 м (2H, $H^{12'}$, $H^{14'}$), 3.13 уш. с (2H, NH), 3.20 д (2H, H^4 , H^{11} , J 6.0 Гц), 3.88 д (2H, H^3 , H^{10} , J 6.0 Гц), 4.09 с (2H, H^1 , H^8), 4.19–4.28 м (4H, OCH₂), 6.61 д (4H, H_{Ar} , J 8.7 Гц), 7.15 д (4H, H_{Ar} , J 8.7 Гц), 7.21 д (4H, H_{Ar} , J 8.7 Гц), 7.24 д (4H, H_{Ar} , J 8.2 Гц).

Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 14.4 (2CH_3), 16.9 (C^{13}), 27.7 (C^{12} , C^{14}), 57.8 (C^4 , C^{11}), 61.5 (2OCH_2), 63.3 (C^5 , C^7), 67.6 (C^3 , C^{10}), 74.5 (C^1 , C^8), 128.6 (4CH_{Ar}), 128.9 (4CH_{Ar}), 130.3 (4CH_{Ar}), 130.8 (4CH_{Ar}), 133.3 (2CCl_{Ar}), 134.5 (2CCl_{Ar}), 137.0 (2C_{Ar}), 138.0 (2C_{Ar}), 172.6 ($2\text{O}=\text{C}-\text{OCH}_2\text{CH}_3$), 214.6 ($\text{O}=\text{C}$). Найдено, %: С 63.50; Н 5.08; N 3.53. $\text{C}_{42}\text{H}_{40}\text{Cl}_4\text{N}_2\text{O}_5$. Вычислено, %: С 63.49; Н 5.07; N 3.53.

(1S*,3S*,4S*,5S*,7S*,8S*,10S*,11S*)-Диэтил-1,8-бис(4-бромфенил)-6-оксо-4,11-бис(4-хлорфенил)-2,9-диазадиспиро[4.1.4^{7.3}5]тетрадекан-3,10-карбоксилат (12в). Выход 0.51 г (72%), бесцветные кристаллы, т. пл. 122–123°C (петролейный эфир– CH_2Cl_2). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 818 ср, 1011 ср, 1091 ср, 1215 с ($\text{C}-\text{O}_{\text{эфир}}$), 1454 сл, 1493 ср, 1715 с ($\text{C}=\text{O}_{\text{кетон}}$), 1736 о. с ($\text{C}=\text{O}_{\text{эфир}}$), 2874 сл, 2939 сл, 2978 о. сл, 3383 сл (NH). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 0.84–0.89 м (2H , H^{12} , H^{14}), 1.17–1.21 м (2H , H^{13} , $\text{H}^{13'}$), 1.22–1.28 м (2H , $\text{H}^{12'}$, $\text{H}^{14'}$), 1.25 т (6H , CH_3 , J 7.3 Гц), 3.15 уш. с (2H , NH), 3.20 д (2H , H^4 , H^{11} , J 6.0 Гц), 3.88 д (2H , H^3 , H^{10} , J 6.0 Гц), 4.07 с (2H , H^1 , H^8), 4.20–4.29 м (4H , OCH_2), 6.60 д (4H , H_{Ar} , J 8.7 Гц), 7.09 д (4H , H_{Ar} , J 8.2 Гц), 7.22 д (4H , H_{Ar} , J 8.7 Гц), 7.39 д (4H , H_{Ar} , J 8.2 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 14.4 (2CH_3), 17.0 (C^{13}), 27.8 (C^{12} , C^{14}), 57.9 (C^4 , C^{11}), 61.5 (2OCH_2), 63.3 (C^5 , C^7), 67.7 (C^3 , C^{10}), 74.7 (C^1 , C^8), 122.7 (2CBr_{Ar}), 128.7 (4CH_{Ar}), 130.6 (4CH_{Ar}), 130.8 (4CH_{Ar}), 131.9 (4CH_{Ar}), 133.2 (2CCl_{Ar}), 137.5 (2C_{Ar}), 138.1 (2C_{Ar}), 172.6 ($2\text{O}=\text{C}-\text{OCH}_2\text{CH}_3$), 214.9 ($\text{O}=\text{C}$). Найдено, %: С 57.11; Н 4.57; N 3.19. $\text{C}_{42}\text{H}_{40}\text{Br}_2\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_5$. Вычислено, %: С 57.10; Н 4.56; N 3.17.

(1S*,3S*,4S*,5S*,7S*,8S*,10S*,11S*)-Диэтил-4,11-бис(4-бромфенил)-6-оксо-1,8-дифенил-2,9-диазадиспиро[4.1.4^{7.3}5]тетрадекан-3,10-карбоксилат (13а). Выход 0.48 г (73%), бесцветные кристаллы, т. пл. 191–192°C (петролейный эфир– CH_2Cl_2). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 702 ср, 748 ср, 1010 ср, 1034 ср, 1215 с ($\text{C}-\text{O}_{\text{эфир}}$), 1458 ср, 1489 ср, 1713 с ($\text{C}=\text{O}_{\text{кетон}}$), 1736 о. с ($\text{C}=\text{O}_{\text{эфир}}$), 2870 сл, 2936 сл, 3028 о. сл, 3063 о. сл, 3368 сл (NH). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 0.82–0.88 м (2H , H^{12} , H^{14}), 1.12–1.16 м (2H , H^{13} , $\text{H}^{13'}$), 1.17–1.21 м (2H , $\text{H}^{12'}$, $\text{H}^{14'}$), 1.30 т (6H , CH_3 , J 7.3 Гц), 3.22 д (2H , H^4 , H^{11} , J 5.5 Гц), 3.34 уш. с (2H , 2NH), 3.91 д (2H , H^3 , H^{10} , J 5.5 Гц), 4.07 с (2H , H^1 , H^8), 4.29 к (4H , OCH_2 , J 7.3 Гц), 6.47 д (4H , H_{Ar} , J 8.2 Гц), 7.21–7.23 м (4H , H_{Ar}), 7.28–7.32 м (8H , H_{Ar}), 7.34–7.38 м (2H , H_{Ar}). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 14.4

(2CH_3), 17.5 (C^{13}), 28.6 (C^{12} , C^{14}), 58.0 (C^4 , C^{11}), 61.4 (2OCH_2), 63.2 (C^5 , C^7), 67.7 (C^3 , C^{10}), 75.7 (C^1 , C^8), 121.1 (2CBr_{Ar}), 128.5 (2CH_{Ar}), 128.9 (4CH_{Ar}), 129.0 (4CH_{Ar}), 131.2 (4CH_{Ar}), 131.4 (4CH_{Ar}), 138.4 (2C_{Ar}), 139.2 (2C_{Ar}), 172.7 ($2\text{O}=\text{C}-\text{OCH}_2\text{CH}_3$), 215.7 ($\text{O}=\text{C}$). Найдено, %: С 61.94; Н 5.21; N 3.46. $\text{C}_{42}\text{H}_{42}\text{Br}_2\text{N}_2\text{O}_5$. Вычислено, %: С 61.93; Н 5.20; N 3.44.

(1S*,3S*,4S*,5S*,7S*,8S*,10S*,11S*)-Диэтил-4,11-бис(4-бромфенил)-6-оксо-1,8-бис(4-хлорфенил)-2,9-диазадиспиро[4.1.4^{7.3}5]тетрадекан-3,10-карбоксилат (13б). Выход 0.54 г (76%), бесцветные кристаллы, т. пл. 177–178°C (петролейный эфир– CH_2Cl_2). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 760 ср, 818 ср, 1011 ср, 1096 ср, 1219 с ($\text{C}-\text{O}_{\text{эфир}}$), 1454 ср, 1489 ср, 1716 с ($\text{C}=\text{O}_{\text{кетон}}$), 1728 о. с ($\text{C}=\text{O}_{\text{эфир}}$), 2874 сл, 2955 сл, 3024 о. сл, 3059 о. сл, 3337 сл (NH). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 0.84–0.92 м (2H , H^{12} , H^{14}), 1.17–1.22 м (2H , H^{13} , $\text{H}^{13'}$), 1.24 т (6H , CH_3 , J 7.3 Гц), 1.26–1.30 м (2H , $\text{H}^{12'}$, $\text{H}^{14'}$), 3.16 уш. с (2H , NH), 3.19 д (2H , H^4 , H^{11} , J 6.0 Гц), 3.87 д (2H , H^3 , H^{10} , J 6.0 Гц), 4.09 с (2H , H^1 , H^8), 4.19–4.28 м (4H , OCH_2), 6.55 д (4H , H_{Ar} , J 8.7 Гц), 7.14 д (4H , H_{Ar} , J 8.2 Гц), 7.23 д (4H , H_{Ar} , J 8.2 Гц), 7.36 д (4H , H_{Ar} , J 8.7 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 14.3 (2CH_3), 16.9 (C^{13}), 27.7 (C^{12} , C^{14}), 57.9 (C^4 , C^{11}), 61.5 (2OCH_2), 63.3 (C^5 , C^7), 67.5 (C^3 , C^{10}), 74.5 (C^1 , C^8), 121.4 (2CBr_{Ar}), 129.0 (4CH_{Ar}), 130.2 (4CH_{Ar}), 131.2 (4CH_{Ar}), 131.6 (4CH_{Ar}), 134.5 (2CCl_{Ar}), 137.0 (2C_{Ar}), 138.5 (2C_{Ar}), 172.6 ($2\text{O}=\text{C}-\text{OCH}_2\text{CH}_3$), 214.7 ($\text{O}=\text{C}$). Найдено, %: С 57.11; Н 4.57; N 3.18. $\text{C}_{42}\text{H}_{40}\text{Br}_2\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_5$. Вычислено, %: С 57.10; Н 4.56; N 3.17.

(1S*,3S*,4S*,5S*,7S*,8S*,10S*,11S*)-Диэтил-1,4,8,11-тетраakis(4-бромфенил)-6-оксо-2,9-диазадиспиро[4.1.4^{7.3}5]тетрадекан-3,10-карбоксилат (13в). Выход 0.58 г (74%), бесцветные кристаллы, т. пл. 129–130°C (петролейный эфир– CH_2Cl_2). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 814 ср, 1010 ср, 1076 ср, 1215 с ($\text{C}-\text{O}_{\text{эфир}}$), 1454 сл, 1489 ср, 1714 с ($\text{C}=\text{O}_{\text{кетон}}$), 1736 о. с ($\text{C}=\text{O}_{\text{эфир}}$), 2870 сл, 2936 сл, 2978 о. сл, 3371 сл (NH). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 0.82–0.89 м (2H , H^{12} , H^{14}), 1.17–1.22 м (2H , H^{13} , $\text{H}^{13'}$), 1.23–1.29 м (2H , $\text{H}^{12'}$, $\text{H}^{14'}$), 1.25 т (6H , CH_3 , J 7.3 Гц), 3.15 уш. с (2H , NH), 3.18 д (2H , H^4 , H^{11} , J 6.0 Гц), 3.87 д (2H , H^3 , H^{10} , J 6.0 Гц), 4.07 с (2H , H^1 , H^8), 4.20–4.29 м (4H , OCH_2), 6.54 д (4H , H_{Ar} , J 8.7 Гц), 7.08 д (4H , H_{Ar} , J 8.2 Гц), 7.37 д (4H , H_{Ar} , J 8.7 Гц), 7.39 д (4H , H_{Ar} , J 8.2 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 14.4 (2CH_3), 17.0 (C^{13}),

27.9 (C¹², C¹⁴), 57.9 (C⁴, C¹¹), 61.5 (2OCH₂), 63.3 (C⁵, C⁷), 67.6 (C³, C¹⁰), 74.7 (C¹, C⁸), 121.4 (2CBr_{Ar}), 122.7 (2CBr_{Ar}), 130.6 (4CH_{Ar}), 131.2 (4CH_{Ar}), 131.6 (4CH_{Ar}), 131.9 (4CH_{Ar}), 137.5 (2C_{Ar}), 138.7 (2C_{Ar}), 172.6 (2O=C—OCH₂CH₃), 214.9 (O=C). Найдено, %: C 51.89; H 4.15; N 2.87. C₄₂H₄₀Br₄N₂O₅. Вычислено, %: C 51.88; H 4.15; N 2.88.

Получение пирролидина 14. К защищенному от света раствору 0.38 г (2 ммоль) N-арилальдимида этилового эфира глицина **4a** в 20 мл безводного толуола в атмосфере аргона при интенсивном перемешивании добавляли 0.5 г (3 ммоль) безводного CH₃COOAg. Через 15 мин приливали раствор 0.68 г (2 ммоль) алкена **9** в 10 мл безводного толуола. К полученной суспензии быстро прибавляли 0.42 мл (3 ммоль) безводного триэтиламина. Перемешивание продолжали в инертной атмосфере в защищенной от света колбе в течение 20 ч. Реакционную смесь разбавляли двукратным по объему количеством CH₂Cl₂ и фильтровали. Фильтрат промывали насыщенным раствором NH₄Cl (2×20 мл) и водой; органическую фазу сушили MgSO₄. Растворитель отгоняли, остаток анализировали методами ЯМР ¹H и ТСХ. Полученное соединение **14** выделяли методом кристаллизации из петролейного эфира и CH₂Cl₂ (5:1) в виде рацемической смеси.

(1S*,3S*,4S*,5S*,E)-Этил-6-оксо-1-фенил-7-(4-хлорбензильден)-4-(4-хлорфенил)-2-азаспиро[4.5]декан-3-карбоксилат (14). Выход 0.68 г (64%), бесцветные кристаллы, т. пл. 144–145°C (петролейный эфир—CH₂Cl₂). ИК спектр, ν, см⁻¹: 703 ср, 759 ср, 1093 ср, 1217 с (C—O_{эфир}), 1456 ср, 1497 ср, 1715 с (C=O_{кетон}), 1734 о. с (C=O_{эфир}), 2872 сл, 2940 сл, 3033 о. сл, 3060 о. сл, 3430 сл (NH). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д.: 1.11 т (3H, CH₃, J 7.3 Гц), 1.45–1.52 м (1H, H¹⁰), 1.64–1.69 м (1H, H⁹), 1.79–1.91 м (2H, H⁹, H¹⁰), 2.14–2.23 м (1H, H⁸), 2.64–2.68 м (1H, H⁸), 2.91 уш. с (1H, NH), 4.08–4.24 м (2H, OCH₂), 4.20 д (1H, H³, J 10.1 Гц), 4.45 с (1H, H¹), 4.49 д (1H, H⁴, J 10.1 Гц), 6.31 д (1H, CH=, J 1.8 Гц), 6.89 д (2H, H_{Ar}, J 8.7 Гц), 7.22–7.25 м (4H, H_{Ar}), 7.29–7.32 м (7H, H_{Ar}). Спектр ЯМР ¹³C, δ_C, м. д.: 14.2 (CH₃), 19.9 (C⁹), 28.7 (C⁸), 32.7 (C¹⁰), 56.0 (C⁴), 61.4 (OCH₂), 63.6 (C³), 65.0 (C⁵), 73.9 (C¹), 128.2 (CH_{Ar}), 128.5 (6CH_{Ar}), 128.7 (2CH_{Ar}), 130.9 (2CH_{Ar}), 131.2 (2CH_{Ar}), 133.0 (CCl_{Ar}), 134.1 (C=), 134.2 (CCl_{Ar}), 134.6 (CH=), 136.4 (C_{Ar}), 138.5 (C_{Ar}), 139.6 (C_{Ar}), 172.9 (O=C—OCH₂CH₃), 203.1 (O=C).

Найдено, %: C 69.67; H 5.48; N 2.61. C₃₁H₂₉Cl₂NO₃. Вычислено, %: C 69.66; H 5.47; N 2.62.

Общая методика получения дипирролилкетонов 15a–в, 16a–в, 17a–в. Раствор 0.6 ммоль соответствующего дипирролидинилкетона **5a–в, 6a–в, 7a–в** и 0.43 г (2.4 ммоль) N-бромсукцинимид в 60 мл безводного CCl₄ кипятили с обратным холодильником при облучении лампой накаливания (60 Вт) в течение 4 ч. Далее кипячение продолжали еще 5 часов без облучения для завершения реакции дегидробромирования. После остывания реакционной смеси фильтровали осадок сукцинимид, растворитель отгоняли, остаток анализировали методами ЯМР ¹H и ТСХ. Полученные дипирролилкетоны **15a–в, 16a–в, 17a–в** выделяли методом флеш-хроматографии (элюент – легкий петролейный эфир–этилацетат (4:1)) и кристаллизацией из смеси петролейного эфира и CH₂Cl₂ (4:1).

Диэтил-4,4'-карбонилбис(3,5-дифенил-1H-пиррол-2-карбоксилат) (15a). Выход 0.22 г (60%), бесцветные кристаллы, т. пл. 250–251°C (петролейный эфир—CH₂Cl₂). ИК спектр, ν, см⁻¹: 698 сл, 1013 ср, 1095 сл, 1255 ср, 1283 с (C—O_{эфир}), 1433 с, 1494 ср, 1635 с (C=O_{кетон}), 1672 о. с (C=O_{эфир}), 2983 о. сл, 3060 о. сл, 3269 с (NH). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д.: 0.98 т (6H, CH₃, J 7.3 Гц), 3.97 к (4H, OCH₂, J 7.3 Гц), 7.19–7.25 м (10H, H_{Ar}), 7.34–7.37 м (10H, H_{Ar}), 8.99 уш. с (2H, NH). Спектр ЯМР ¹³C, δ_C, м. д.: 13.9 (2CH₃), 60.5 (2OCH₂), 119.1 (C², C^{2'}), 125.2 (C⁴, C^{4'}), 126.9 (4CH_{Ar}), 127.1 (2CH_{Ar}), 128.2 (4CH_{Ar}), 128.8 (2CH_{Ar}), 129.0 (4CH_{Ar}), 130.7 (4CH_{Ar}), 130.9 (2C_{Ar}), 132.9 (C³, C^{3'}), 133.5 (2C_{Ar}), 137.8 (C⁵, C^{5'}), 161.1 (2O=C—OCH₂CH₃), 188.1 (O=C). Найдено, %: C 76.97; H 5.28; N 4.61. C₃₉H₃₂N₂O₅. Вычислено, %: C 76.96; H 5.30; N 4.60.

Диэтил-4,4'-карбонилбис[3-фенил-5-(4-хлорфенил)-1H-пиррол-2-карбоксилат] (15b). Выход 0.23 г (57%), бесцветные кристаллы, т. пл. 253–254°C (петролейный эфир—CH₂Cl₂). ИК спектр, ν, см⁻¹: 698 сл, 833 сл, 1014 ср, 1091 сл, 1250 ср, 1284 с (C—O_{эфир}), 1431 с, 1493 ср, 1635 с (C=O_{кетон}), 1670 о. с (C=O_{эфир}), 2982 о. сл, 3059 о. сл, 3267 с (NH). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д.: 0.98 т (6H, CH₃, J 7.3 Гц), 3.90–3.99 м (4H, OCH₂), 7.09–7.11 м (4H, H_{Ar}), 7.16–7.21 м (6H, H_{Ar}), 7.34 д (4H, H_{Ar}, J 8.7 Гц), 7.37 д (4H, H_{Ar}, J 8.7 Гц), 9.14 уш. с (2H, NH). Спектр ЯМР ¹³C, δ_C, м. д.: 13.9 (2CH₃), 60.7 (2OCH₂), 119.2 (C², C^{2'}), 125.5 (C⁴, C^{4'}),

126.9 (4CH_{Ar}), 127.2 (2CH_{Ar}), 128.5 (4CH_{Ar}), 129.2 (2C_{Ar}), 130.3 (4CH_{Ar}), 130.4 (4CH_{Ar}), 132.6 (C³, C^{3'}), 133.2 (2C_{Ar}), 134.9 (2CCl_{Ar}), 136.4 (C⁵, C^{5'}), 161.0 (2O=C–OCH₂CH₃), 188.6 (O=C). Найдено, %: С 69.14; Н 4.46; N 4.12. C₃₉H₃₀Cl₂N₂O₅. Вычислено, %: С 69.13; Н 4.46; N 4.13.

Диэтил-4,4'-карбонилбис[5-(4-бромфенил)-3-фенил-1*H*-пиррол-2-карбоксилат] (15в). Выход 0.25 г (55%), бесцветные кристаллы, т. пл. 249–250°C (петролейный эфир–CH₂Cl₂). ИК спектр, ν, см⁻¹: 697 сл, 763 сл, 887 сл, 1014 сл, 1184 ср, 1289 с (C–O_{эфир}), 1431 с, 1493 ср, 1643 с (C=O_{кетон}), 1667 о. с (C=O_{эфир}), 2974 о. сл, 3287 с (NH). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д.: 0.97 т (6H, CH₃, J 7.3 Гц), 3.88–3.98 м (4H, OCH₂), 7.08–7.10 м (4H, H_{Ar}), 7.16–7.21 м (6H, H_{Ar}), 7.29 д (4H, H_{Ar}, J 8.2 Гц), 7.49 д (4H, H_{Ar}, J 8.2 Гц), 9.19 уш. с (2H, NH). Спектр ЯМР ¹³C, δ_C, м. д.: 13.9 (2CH₃), 60.7 (2OCH₂), 119.3 (C², C^{2'}), 123.2 (2CBr_{Ar}), 125.5 (C⁴, C^{4'}), 127.0 (4CH_{Ar}), 127.2 (2CH_{Ar}), 129.7 (2C_{Ar}), 130.4 (4CH_{Ar}), 130.7 (4CH_{Ar}), 131.4 (4CH_{Ar}), 132.6 (C³, C^{3'}), 133.2 (2C_{Ar}), 136.4 (C⁵, C^{5'}), 161.0 (2O=C–OCH₂CH₃), 188.6 (O=C). Найдено, %: С 61.12; Н 3.94; N 3.64. C₃₉H₃₀Br₂N₂O₅. Вычислено, %: С 61.11; Н 3.95; N 3.65.

Диэтил-4,4'-карбонилбис[5-фенил-3-(4-хлорфенил)-1*H*-пиррол-2-карбоксилат] (16а). Выход 0.22 г (55%), бесцветные кристаллы, т. пл. 255–256°C (петролейный эфир–CH₂Cl₂). ИК спектр, ν, см⁻¹: 702 сл, 771 сл, 1026 сл, 1203 ср, 1250 с (C–O_{эфир}), 1427 с, 1458 ср, 1635 с (C=O_{кетон}), 1667 о. с (C=O_{эфир}), 2932 о. сл, 2978 сл, 3055 о. сл, 3287 с (NH). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д.: 1.02 т (6H, CH₃, J 7.3 Гц), 4.00 к (4H, OCH₂, J 7.3 Гц), 7.12 д (4H, H_{Ar}, J 8.7 Гц), 7.19 д (4H, H_{Ar}, J 8.7 Гц), 7.30–7.32 м (4H, H_{Ar}), 7.35–7.37 м (6H, H_{Ar}), 9.03 уш. с (2H, NH). Спектр ЯМР ¹³C, δ_C, м. д.: 14.0 (2CH₃), 60.7 (2OCH₂), 119.2 (C², C^{2'}), 125.2 (C⁴, C^{4'}), 127.2 (4CH_{Ar}), 128.3 (4CH_{Ar}), 128.9 (4CH_{Ar}), 129.0 (2CH_{Ar}), 130.5 (2C_{Ar}), 131.5 (C³, C^{3'}), 131.9 (4CH_{Ar}), 132.0 (2CCl_{Ar}), 133.1 (2C_{Ar}), 137.8 (C⁵, C^{5'}), 160.8 (2O=C–OCH₂CH₃), 188.0 (O=C). Найдено, %: С 69.11; Н 4.45; N 4.12. C₃₉H₃₀Cl₂N₂O₅. Вычислено, %: С 69.13; Н 4.46; N 4.13.

Диэтил-4,4'-карбонилбис[3,5-бис(4-хлорфенил)-1*H*-пиррол-2-карбоксилат] (16б). Выход 0.27 г (61%), бесцветные кристаллы, т. пл. 257–258°C (петролейный эфир–CH₂Cl₂). ИК спектр, ν, см⁻¹: 829 сл, 884 сл, 1014 сл, 1092 ср, 1184 ср, 1288 с (C–O_{эфир}),

1435 с, 1493 ср, 1647 с (C=O_{кетон}), 1670 о. с (C=O_{эфир}), 2978 сл, 3055 о. сл, 3275 с (NH). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д.: 1.03 т (6H, CH₃, J 7.3 Гц), 3.96–4.03 м (4H, OCH₂), 7.00 д (4H, H_{Ar}, J 8.7 Гц), 7.12 д (4H, H_{Ar}, J 8.7 Гц), 7.34 д (4H, H_{Ar}, J 8.7 Гц), 7.37 д (4H, H_{Ar}, J 8.7 Гц), 9.18 уш. с (2H, NH). Спектр ЯМР ¹³C, δ_C, м. д.: 14.0 (2CH₃), 60.9 (2OCH₂), 119.3 (C², C^{2'}), 125.7 (C⁴, C^{4'}), 127.3 (4CH_{Ar}), 128.6 (4CH_{Ar}), 128.9 (2C_{Ar}), 130.2 (4CH_{Ar}), 131.3 (C³, C^{3'}), 131.6 (4CH_{Ar}), 131.8 (2CCl_{Ar}), 133.2 (2C_{Ar}), 135.3 (2CCl_{Ar}), 136.3 (C⁵, C^{5'}), 160.7 (2O=C–OCH₂CH₃), 188.4 (O=C). Найдено, %: С 62.74; Н 3.77; N 3.74. C₃₉H₂₈Cl₄N₂O₅. Вычислено, %: С 62.75; Н 3.78; N 3.75.

Диэтил-4,4'-карбонилбис[5-(4-бромфенил)-3-(4-хлорфенил)-1*H*-пиррол-2-карбоксилат] (16в). Выход 0.29 г (58%), бесцветные кристаллы, т. пл. 297–298°C (петролейный эфир–CH₂Cl₂). ИК спектр, ν, см⁻¹: 825 сл, 1011 сл, 1188 ср, 1250 ср, 1288 с (C–O_{эфир}), 1435 с, 1489 ср, 1644 с (C=O_{кетон}), 1667 о. с (C=O_{эфир}), 2932 о. сл, 2978 о.сл, 3271 ср (NH). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д.: 1.06 т (6H, CH₃, J 7.3 Гц), 4.00–4.07 м (4H, OCH₂), 7.00 д (4H, H_{Ar}, J 8.2 Гц), 7.12 д (4H, H_{Ar}, J 8.2 Гц), 7.28 д (4H, H_{Ar}, J 8.2 Гц), 7.54 д (4H, H_{Ar}, J 8.2 Гц), 9.03 уш.с (2H, NH). Спектр ЯМР ¹³C, δ_C, м. д.: 14.1 (2CH₃), 60.9 (2OCH₂), 119.4 (C², C^{2'}), 123.6 (2CBr_{Ar}), 125.7 (C⁴, C^{4'}), 127.3 (4CH_{Ar}), 129.4 (2C_{Ar}), 130.4 (4CH_{Ar}), 131.3 (C³, C^{3'}), 131.5 (4CH_{Ar}), 131.6 (4CH_{Ar}), 131.7 (2CCl_{Ar}), 133.2 (2C_{Ar}), 136.2 (C⁵, C^{5'}), 160.6 (2O=C–OCH₂CH₃), 188.4 (O=C). Найдено, %: С 56.08; Н 3.37; N 3.34. C₃₉H₂₈Br₂Cl₂N₂O₅. Вычислено, %: С 56.07; Н 3.38; N 3.35.

Диэтил-4,4'-карбонилбис[3-(4-бромфенил)-5-фенил-1*H*-пиррол-2-карбоксилат] (17а). Выход 0.29 г (63%), бесцветные кристаллы, т. пл. 193–194°C (петролейный эфир–CH₂Cl₂). ИК спектр, ν, см⁻¹: 887 сл, 1016 сл, 1187 ср, 1287 с (C–O_{эфир}), 1437 с, 1490 ср, 1644 с (C=O_{кетон}), 1667 о. с (C=O_{эфир}), 2910 о. сл, 2977 сл, 3280 ср (NH). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д.: 1.04 т (6H, CH₃, J 7.3 Гц), 4.03 к (4H, OCH₂, J 7.3 Гц), 7.05 д (4H, H_{Ar}, J 8.2 Гц), 7.31–7.34 м (4H, H_{Ar}), 7.33 д (4H, H_{Ar}, J 8.2 Гц), 7.36–7.38 м (6H, H_{Ar}), 8.99 уш. с (2H, NH). Спектр ЯМР ¹³C, δ_C, м. д.: 14.0 (2CH₃), 60.7 (2OCH₂), 119.2 (C², C^{2'}), 121.4 (2CBr_{Ar}), 125.3 (C⁴, C^{4'}), 128.3 (4CH_{Ar}), 128.9 (4CH_{Ar}), 129.1 (2CH_{Ar}), 130.2 (4CH_{Ar}), 130.5 (2C_{Ar}), 131.5 (C³, C^{3'}), 132.2 (4CH_{Ar}), 132.5 (2C_{Ar}), 137.8 (C⁵, C^{5'}), 160.8 (2O=C–OCH₂CH₃), 188.1 (O=C). Найдено, %: С

61.12; Н 3.96; N 3.64. $C_{39}H_{30}Br_2N_2O_5$. Вычислено, %: С 61.11; Н 3.95; N 3.65.

Диэтил-4,4'-карбонилбис[3-(4-бромфенил)-5-(4-хлорфенил)-1H-пиррол-2-карбоксилат] (17б). Выход 0.33 г (65%), бесцветные кристаллы, т. пл. 260–261 °С (петролейный эфир– CH_2Cl_2). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 887 сл, 1018 сл, 1188 сл, 1242 сл, 1288 с ($C-O_{эфир}$), 1435 с, 1489 ср, 1643 с ($C=O_{кетон}$), 1667 о. с ($C=O_{эфир}$), 2909 о. сл, 2978 сл, 3279 ср (NH). Спектр ЯМР 1H , δ , м. д.: 1.06 т (6H, CH_3 , J 7.3 Гц), 4.00–4.08 м (4H, OCH_2), 6.93 д (4H, H_{Ar} , J 8.7 Гц), 7.26 д (4H, H_{Ar} , J 8.7 Гц), 7.35 д (4H, H_{Ar} , J 8.2 Гц), 7.39 д (4H, H_{Ar} , J 8.2 Гц), 9.03 уш. с (2H, NH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_C , м. д.: 14.1 (2 CH_3), 60.9 (2 OCH_2), 119.3 (C^2 , $C^{2'}$), 121.5 (2 $C_{Br_{Ar}}$), 125.8 (C^4 , $C^{4'}$), 128.7 (4 CH_{Ar}), 128.9 (2 C_{Ar}), 130.2 (4 CH_{Ar}), 130.3 (4 CH_{Ar}), 131.2 (C^3 , $C^{3'}$), 131.8 (4 CH_{Ar}), 132.3 (2 C_{Ar}), 135.3 (2 CCl_{Ar}), 136.2 (C^5 , $C^{5'}$), 160.6 (2 $O=C-OCH_2CH_3$), 188.5 ($O=C$). Найдено, %: С 56.06; Н 3.37; N 3.33. $C_{39}H_{28}Br_2Cl_2N_2O_5$. Вычислено, %: С 56.07; Н 3.38; N 3.35.

Диэтил-4,4'-карбонилбис[3,5-бис(4-бромфенил)-1H-пиррол-2-карбоксилат] (17в). Выход 0.33 г (59%), бесцветные кристаллы, т. пл. 288–289 °С (петролейный эфир– CH_2Cl_2). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 825 ср, 887 сл, 1010 ср, 1188 ср, 1288 с ($C-O_{эфир}$), 1435 с, 1489 ср, 1643 с ($C=O_{кетон}$), 1667 о. с ($C=O_{эфир}$), 2932 о. сл, 2978 о. сл, 3271 с (NH). Спектр ЯМР 1H , δ , м. д.: 1.06 т (6H, CH_3 , J 7.3 Гц), 4.01–4.10 м (4H, OCH_2), 6.93 д (4H, H_{Ar} , J 8.2 Гц), 7.26 д (4H, H_{Ar} , J 8.2 Гц), 7.29 д (4H, H_{Ar} , J 8.7 Гц), 7.54 д (4H, H_{Ar} , J 8.7 Гц), 9.03 уш. с (2H, 2NH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_C , м. д.: 14.1 (2 CH_3), 60.9 (2 OCH_2), 119.3 (C^2 , $C^{2'}$), 121.5 (2 $C_{Br_{Ar}}$), 123.6 (2 $C_{Br_{Ar}}$), 125.8 (C^4 , $C^{4'}$), 129.3 (2 C_{Ar}), 130.3 (4 CH_{Ar}), 130.4 (4 CH_{Ar}), 131.2 (C^3 , $C^{3'}$), 131.6 (4 CH_{Ar}), 131.8 (4 CH_{Ar}), 132.2 (2 C_{Ar}), 136.2 (C^5 , $C^{5'}$), 160.6 (2 $O=C-OCH_2CH_3$), 188.5 ($O=C$). Найдено, %: С 50.66; Н 3.04; N 3.04. $C_{39}H_{28}Br_4N_2O_5$. Вычислено, %: С 50.68; Н 3.05; N 3.03.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

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

Калязин Валентин Александрович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0650-6753>

Петров Павел Сергеевич, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7232-0335>

Безрукова Елена Валерьевна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2428-3925>

Сомов Николай Викторович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9460-307X>

ФИНАНСОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа в части проведения рентгеноструктурных исследований поддержана Министерством науки и высшего образования Российской Федерации в рамках госзадания № FSWR-2023-0035.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Resendiz M.J.E., Natarajana A., Garcia-Garibay M.A. // Chem. Commun. 2008. Vol. 44. N 2. P. 193. doi 10.1039/b711786h
2. Resendiz M.J.E., Family F., Fuller K., Campos L.M., Khan S.I., Lebedeva N.V., Forbes M.D.E., Garcia-Garibay M.A. // J. Am. Chem. Soc. 2009. Vol. 131. N 24. P. 8425. doi 10.1021/ja900781n
3. Dotson J.J., Liepuoniute I., Bachman J.L., Hipwell V.M., Khan S.I., Houk K. N., Garg N.K., Garcia-Garibay M.A. // J. Am. Chem. Soc. 2021. Vol. 143. N 10. P. 4043. doi 10.1021/jacs.1c01100
4. Dotson J.J., Bachman J.L., Garcia-Garibay M.A. // J. Am. Chem. Soc. 2020. Vol. 142. N 27. P. 11685. doi 10.1021/jacs.0c04760
5. Hui C., Brieger L., Strohmman C., Antonchick A.P. // J. Am. Chem. Soc. 2021. Vol. 143. N 45. P. 18864. doi 10.1021/jacs.1c10175
6. Al-Kadhimi A.A., Al-Hamdany A., Jasim S.S. // Res. J. Pharm. Biol. Chem. Sci. 2012. Vol. 3. N 1. P. 908. doi 10.33887/rjpbcs
7. Nadkarni D.H., Murugesan S., Velu S.E. // Tetrahedron. 2013. Vol. 69. N 20. P. 4105. doi 10.1016/j.tet.2013.03.052
8. Vanicat A., André-Barrès C., Delfourne E. // Tetrahedron Lett. 2017. Vol. 58. N 4. P. 342. doi 10.1016/j.tetlet.2016.12.030
9. Murugesan S., Nadkarni D.H., Velu S.E. // Tetrahedron Lett. 2009. Vol. 50. N 25. P. 3074. doi 10.1016/j.tetlet.2009.04.021
10. Aouchiche H.A., Djennane S., Boucekkine A. // Synth. Met. 2004. Vol. 140. N 2–3. P. 127. doi 10.1016/S0379-6779(03)00339-4
11. de Groot J.A., van der Steen R., Fokkens R., Lugtenburg J. // Recl. Trav. Chim. Pays-Bas. 1982. Vol. 101. N 1. P. 35. doi 10.1002/recl.19821010103

12. *Padmavathi V., Reddy B.J.M., Venkata Subbaiah D.R.C.* // *New J. Chem.* 2004. Vol. 28. N 12. P. 1479. doi 10.1039/b409968k
13. *Wang R., Wang S.-Y., Ji S.-J.* // *Org. Biomol. Chem.* 2014. Vol. 12. N 11. P. 1735. doi 10.1039/c3ob42570c
14. *Potowski M., Schirmann M., Preut H., Antonchick A.P., Waldmann H.* // *Nat. Chem. Biol.* 2012. Vol. 8. N 5. P. 428. doi 10.1038/nchembio.901
15. *Potowski M., Merten C., Antonchick A.P., Waldmann H.* // *Chem. Eur. J.* 2015. Vol. 21. N 13. P. 4913. doi 10.1002/chem.201500125
16. *Hernández-Toribio J., Arrayás R.G., Martín-Matute B., Carretero J.C.* // *Org. Lett.* 2009. Vol. 11. N 2. P. 393. doi 10.1021/ol802664m
17. *Oura I., Shimizu K., Ogata K., Fukuzawa S.* // *Org. Lett.* 2010. Vol. 12. N 8. P. 1752. doi 10.1021/ol100336q
18. *Bdiri B., Li C., Zhou Z.-M.* // *Tetrahedron: Asym.* 2017. Vol. 28. N 8. P. 1044. doi 10.1016/j.tetasy.2017.06.004
19. *Gayen B., Banerji A.* // *J. Heterocycl. Chem.* 2015. Vol. 52. N 3. P. 919. doi. 10.1002/jhet.2196
20. *Blaney P., Grigg R., Rankovic Z., Thornton-Pett M., Xu J.* // *Tetrahedron.* 2002. Vol. 58. N 9. P. 1719. doi 10.1016/S0040-4020(02)00029-7
21. *Кострюков С.Г., Калязин В.А., Петров П.С., Безрукова Е.В.* // *ЖОХ.* 2023. Т. 93. № 6. С. 823. doi 10.31857/S0044460X2306001X; *Kostryukov S.G., Kalyazin V.A., Petrov P.S., Bezrukova E.V.* // *Russ. J. Gen. Chem.* 2023. Vol. 93. N 6. P. 1311. doi 10.1134/S1070363223060014
22. *Barr D.A., Dorrity M.J., Grigg R., Hargreaves S., Malone J.F., Montgomery J., Redpath J., Stevenson P., Thornton-Pett M.* // *Tetrahedron.* 1995. Vol. 51. N 1. P. 273. doi 10.1016/0040-4020(94)00940-V
23. *Kostryukov S.G., Kalyazin V.A., Petrov P.S., Bezrukova E.V., Somov N.V.* // *Russ. J. Org. Chem.* 2024. Vol. 60. N 2. P. 281. doi 10.1134/s1070428024020143.
24. *Lokhande P.D., Hasanzadeh K., Khaledi H., Ali H.M.* // *J. Heterocycl. Chem.* 2012. Vol. 49. N 6. P. 1398. doi 10.1002/jhet.1049
25. *Hati S., Sen S.* // *Tetrahedron Lett.* 2016. Vol. 57. N 9. P. 1040. doi 10.1016/j.tetlet.2016.01.081
26. *Conard C.R., Dolliver M.A.* // *Org. Synth.* 1932. Vol. 12. P. 22. doi 10.15227/orgsyn.012.0022
27. *Zhi M., Gan Z., Ma R., Cui H., Li E., Duan Z., Mathey F.* // *Org. Lett.* 2019. Vol. 21. N 9. P. 3210. doi 10.1021/acs.orglett.9b00926
28. *Sheldrick G.M.* // *Acta Crystallogr. (A).* 2015. Vol. 71. N 1. P. 3. doi 10.1107/S2053229614024218
29. *Hübschle C.B., Sheldrick G.M., Dittrich B.J.* // *Appl. Cryst.* 2011. Vol. 44. N 6. P. 1281. doi 10.1107/S0021889811043202
30. *Clark R.C., Reid J.S.* // *Acta Crystallogr.* 1995. Vol. 51. N 6. P. 887. doi 10.1107/S0108767395007367

1,3-Dipolar Cycloaddition as a Method for the Synthesis of Dipyrrolidinyl- and Dipyrrolylketones

S. G. Kostryukov^{a,*}, V. A. Kalyazin^a, P. S. Petrov^a, E. V. Bezrukova^a, and N. V. Somov^b

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

^b Lobachevsky State University of Nizhny Novgorod, Nizhny Novgorod, 603950 Russia

*e-mail: kostryukov_sg@mail.ru

Received June 18, 2024; revised July 29, 2024; accepted August 2, 2024

In the reactions of 1,3-dipolar cycloaddition of a twofold excess of aryl aldimines of glycine ethyl ester with diarylideneacetones and diarylidenehexanones in the presence of silver acetate, the corresponding dipyrrolidinylketones were obtained. Diethyl 4,4'-carbonylbis(3,5-diarylpyrrolidine-2-carboxylates) obtained from diarylideneacetones undergo aromatization under the action of *N*-bromosuccinimide to form diethyl 4,4'-carbonylbis(3,5-diaryl-1*H*-pyrrole-2-carboxylates). The selectivity of the reactions and the structure of the products were determined using correlation NMR spectroscopy and X-ray diffraction analysis.

Keywords: 1,3-dipolar cycloaddition, aromatization, diarylideneacetone, diarylidenehexanone, dipyrrolidinylketone, dipyrrolylketone

ВЗАИМНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПРОДУКТОВ 1,3-ДИПОЛЯРНОГО ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЯ АЗОМЕНИЛИДОВ И ИЛИДЕНМАЛОНОНИТРИЛОВ

© 2024 г. С. В. Борисова^{1,*}, А. А. Мещерякова², В. В. Сорокин²

¹ Саратовский государственный медицинский университет имени В. И. Разумовского, Саратов, 410012 Россия

² Саратовский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, Саратов, 410012 Россия

*e-mail: chuvaikinasv@gmail.com

Поступило в редакцию 10 июня 2024 г.

После доработки 7 июля 2024 г.

Принято к печати 9 июля 2024 г.

Реакцией 1,3-диполярного циклоприсоединения илиденмалононитрилов и азометинилидов, полученных *in situ* конденсацией изатина с α -аминокислотами (саркозина, пролина), синтезированы новые замещенные спиропирроли(зи)дины. Выяснены особенности регио- и диастереохимического строения продуктов в зависимости от природы аминокислоты и условий реакции. На основании данных спектроскопии ЯМР продуктов циклоприсоединения, полученных в различных условиях, а также некоторых дополнительных экспериментов предложена вероятная схема образования продуктов, включающая ретро-1,3-диполярное циклоприсоединение. Разработаны методики селективного синтеза изомерных спиропирролизидинов.

Ключевые слова: спирооксоиндолы, 1,3-диполярное циклоприсоединение, азометинилиды, илидема-
лононитрилы, ретро-1,3-диполярное циклоприсоединение

DOI: 10.31857/S0044460X24040038, **EDN:** EBMKQF

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время 1,3-диполярное циклоприсоединение азометинилидов является надежным способом введения в молекулу спиропирроли(зи)-динового фрагмента [1–6]. Известны многочисленные примеры использования данного метода не только для синтеза гетероциклических соединений [7–9], но и как стадии в тандемных процессах [9]. Во всех этих работах отмечены преимущества метода: регио- и диастереоселективность, простота проведения синтеза, доступность реагентов, отсутствие необходимости использования катализаторов или специфических растворителей. В большинстве опубликованных примеров данные взаимодействия относят к согласованным реакциям, имеющим в настоящее время хорошо проработанную теоретическую базу, использование которой позволяет, не прибегая

к квантово-химическим расчетам, предложить, как наиболее предпочтительные исходные реагенты, так и строение диастереомерного продукта [10, 11].

Однако среди огромного количества стандартных работ с предсказуемыми результатами особенно выделяются несколько исследований. В частности, результаты работ [12–15], посвященных использованию арилиден-2-тиоксоимидазол-4-онов и арилиден-2-тиоксоиазолидин-4-онов в качестве диполярофилов, описывают получение региоизомеров с различным положением заместителя, несмотря на схожее строение исходных соединений. Описаны также примеры получения регио- и диастереомерной смеси продуктов [16–18], а также примеры, когда 1,3-диполярное циклоприсоединение не происходит вовсе, а уступает место другим процессам конденсации [19]. Очевидно, что по различным причинам

подобные взаимодействия находятся в деликатной области, связывающей согласованные процессы и реакции ступенчатой конденсации. Именно поэтому описание и анализ причин их наблюдения позволяет расширить границы применимости современных теоретических представлений органической химии и заслуживает особого внимания.

Наше внимание привлекли бензилиденмалонитрилы, применение которых в качестве диполярфилов при использовании азометинилидов, полученных конденсацией 2-аминометилпиридина с 4-нитробензальдегидом, привело к продуктам различной природы в зависимости от условий реакции [20]. Имеются также некоторые сведения о продуктах взаимодействия этих диполярфилов и азометинилидов, являющихся производными изатина [21–23]. В этих работах использовано небольшое количество исходных соединений, а результат некоторых из них противоречит друг другу и требует анализа и дальнейшего исследования.

Таким образом, целью нашей работы является исследование особенностей поведения илиденма-

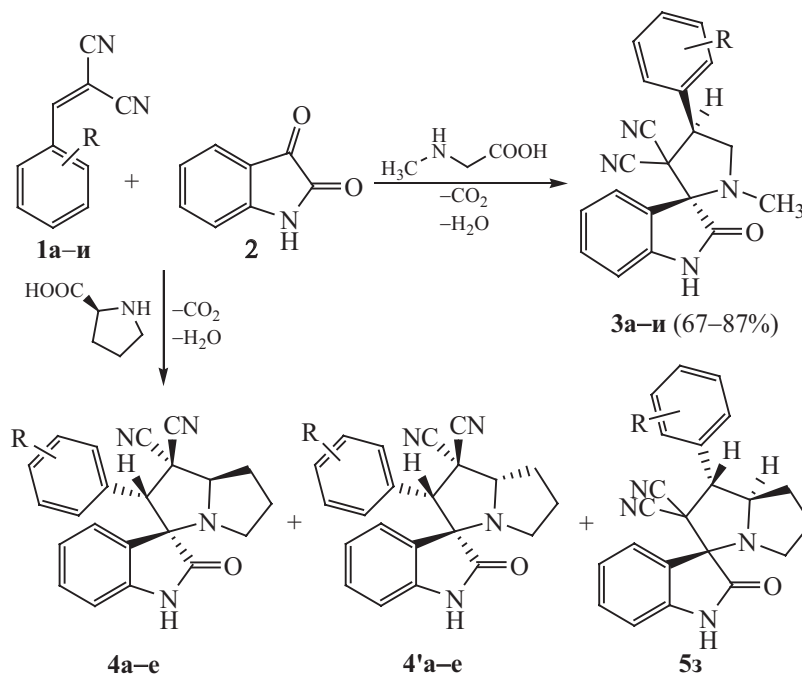
лонитрилов как диполярфилов в реакции циклоприсоединения с использованием в качестве диполей азометинилидов, полученных конденсацией *in situ* изатина и различных N-нуклеофилов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Бензилиденмалонитрилы **1a–и** введены в реакцию циклоприсоединения с изатином **2** и различными нуклеофилами: пролином, саркозином. Использование комбинации таких реагентов хорошо известно и приводит к получению *in situ* пролинового и саркозинового диполей соответственно в мягких условиях. Активность этих диполей в реакциях циклоприсоединения уменьшается в приведенном ряду, что было отмечено ранее [24].

Первоначально эквимольярную смесь исходных реагентов нагревали до 65–70°C при перемешивании в среде изопропилового спирта. В этих условиях использование саркозина привело к получению 1'-метил-2-оксо-4'-фенилспиро[индолин-3,2'-пирролидин]-3',3'-дикарбонитрилов **3a–и** с высокими выходами за 5–12 ч. Несмотря на наличие

Схема 1.



R = 2-Cl (**a**), 4-Cl (**б**), 2-NO₂ (**в**), 4-NO₂ (**г**), 3,4-Cl (**д**), 4-OBn (**е**), 3,4-OCH₃ (**ж**), 2,4,6-OCH₃ (**з**), 4-OC₂H₅ (**и**).

различных заместителей в ароматическом кольце илиденмалонитрилов, в исследованных реакциях получают спиропирролидины в виде единственного диастереомера. Природа заместителей влияет на время реакции: быстрее всего реакция проходит при наличии электрооакцепторных нитрогруппам, медленнее – электронодонорных метокси-заместителей (схема 1).

В подобных условиях результатом взаимодействия илиденмалонитрилов **1a–z** и пролинового илида является смесь продуктов различного регио- и диастереомерного состава, в которой для исходных соединений **1a–e** основными продуктами являются спиропирролизидины **4a–e**, минорными – **4'a–e**. Однако для исходного бензилиденмалонитрила **1z**, содержащего три метокси-заместителя, единственным продуктом является спиропирролизидин **5z** другого региоизомерного состава, образование некоторого количества подобного региоизомера наблюдалось и в реакции с илиденмалонитрилом **1d** (схема 1). Вид заместителя в бензилиденмалонитриле и состав смеси, определенный на основании наличия и интегральной интенсивности характеристических сигналов протонов пирролизидиновых фрагментов изомеров, приведены в табл. 1.

Нами проведены дополнительные исследования взаимодействия пролинового илида и бензилиденмалонитрилов, так как первоначальные результаты не содержали четкой корреляции между строением исходных соединений и изомерным составом про-

дуктов. Поиск такой корреляции необходим для обобщения результатов взаимодействия, исследованных диполярфилов и всех выбранных илидов. Определение особенностей происходящих изменений осуществлено несколькими способами.

Прежде всего исследовано поведение диастереомерных смесей продуктов **4ж** и **4'ж** и **4д** и **4'д**, полученных в ранее описанных условиях. Их состав, а также строение диастереомеров изучено методами спектроскопии ЯМР ^1H и ^{13}C , результаты которой позволяют сделать вывод об отсутствии исходных соединений (изатина, пролина, бензилиденмалонитрилов), а также других веществ в качестве примесей. Кипячение в этаноле таких смесей приводит к получению региоизомеров **5ж** и **5д** без примесей минорного диастереомера. Строение продуктов **5ж** и **5д** подтверждено спектральными данными, доказывающими регио- и диастереохимическое сходство таких продуктов с ранее описанным спиропирролизидином **5z**. Доказано, что соединения **5** образуются именно при участии пролинового илида и илиденмалонитрила, наличие фрагментов которых подтверждено описанными далее экспериментами.

При добавлении к нагреваемой смеси диастереомеров гидразингидрата выделяется гидразон (вне зависимости от природы заместителя), который в данных условиях может образоваться только при взаимодействии между полученным в результате разрушения пирролизидинового цикла илиденмалонитрилом и гидразингидратом. При добавлении

Таблица 1. Соотношение изомеров, время реакции и выходы продуктов циклоприсоединения илиденмалонитридов и пролинового илида^a.

№	R	Доля образованного изомера, % ^b			τ, мин	Выход, %
		4	4'	5		
a	2-Cl	75	25	0	30	91
б	4-Cl	55	45	0	75	87
в	2-NO ₂	78	22	0	35	79
г	4-NO ₂	86	14	0	55	85
д	3,4-Cl	48	36	16.8	90	88
е	4-OCH ₂ Ph	81	19	0	60	81
ж	3,4-OCH ₃	17	83	0	45	76
з	2,3,4-OCH ₃	10	0	90	10	75

^a При нагревании эквимолярной смеси исходных реагентов при 65–70°C в среде изопропилового спирта.

^b Определена по соотношению интегральных интенсивностей в спектрах ЯМР ^1H .

к диастереомерам **4ж** и **4'ж** ($R = 3,4\text{-OCH}_3$) избытка 2-(3,4-дихлорбензилиден)малононитрила **1д**, кипячении полученной смеси в этаноле в течение 2 ч и последующем охлаждении смеси наблюдалось образование осадка **А**, содержащего спиропирролизидин **5д**, который может быть получен только при наличии в нагреваемой смеси пролинового илида и его реакции с нитрилом **1д**. Кипячение смеси диастереомеров **4д** и **4'д** и бензилидемалононитрила **1ж** привело к получению осадка **Б**, содержащего спиропирролизидин **5ж** и 2-(3,4-диметоксibenзилиден)малононитрил **1ж**. В спектрах ЯМР ^1H полученных смесей **А** и **Б** характеристическими являются сигналы протонов пирролизидинового фрагмента соединений **5д** и **5ж** соответственно.

Таким образом, вне зависимости от природы ароматического заместителя, при нагревании сме-

си диастереомеров **4** и **4'** происходит образование исходного илиденмалононитрила и пролинового илида, взаимодействие которых при температуре выше 70°C приводит к получению продуктов **5**. Описанные превращения показаны на схеме 2.

Так как нагревание смеси спиропирролизидинов приводит к изменению ее состава, то для дальнейших исследований осуществлено взаимодействие эквимолярной смеси илиденмалононитрилов, изатина и пролина при комнатной температуре. Выбранные для этого илиденмалононитрилы **1в** ($R = 2\text{-NO}_2$), **1д** ($R = 3,4\text{-Cl}$), **1к** ($R = \text{H}$) содержат различные по электронному эффекту заместители в ароматическом фрагменте. В данных условиях содержание минорных продуктов **4'** уменьшается (10–15%).

Растворы продуктов **4в** ($R = 2\text{-NO}_2$), **4д** ($R = 3,4\text{-Cl}$), **4к** ($R = \text{H}$) в ДМСО- d_6 нагревали до 50°C

Схема 2.

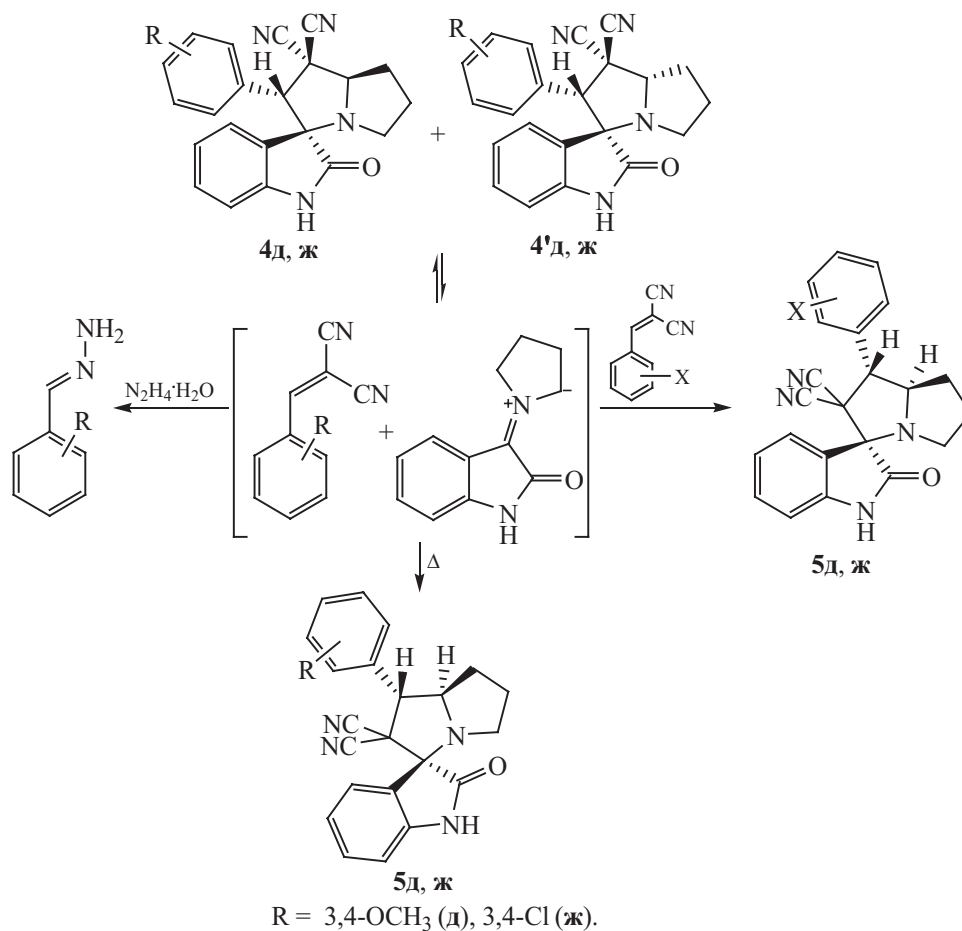


Таблица 2. Соотношение изомеров 4, 4' и 5.

R	4		Относительное снижение доли изомера 4 ^a	4'		5	
	0 мин	10 мин		0 мин	10 мин	0 мин	10 мин
	<i>a</i>	<i>b</i>					
4-NO ₂ (г)	0.85	0.84	0.01	0.15	0.16	0	0
3,4-Cl (д)	0.89	0.23	0.74	0.11	0.08	0	0.69
H (к)	0.90	0.60	0.33	0.10	0.28	0	0.12

$$^a x = 1 - (a/b).$$

в ампуле спектрометра в течение 10 мин, затем состав полученной смеси анализировали с помощью спектроскопии ЯМР ¹H. Появление в характеристической области новых сигналов, а также изменение их интегральной интенсивности служило однозначным критерием изменения региоизомерного состава. Результаты приведены в табл. 2.

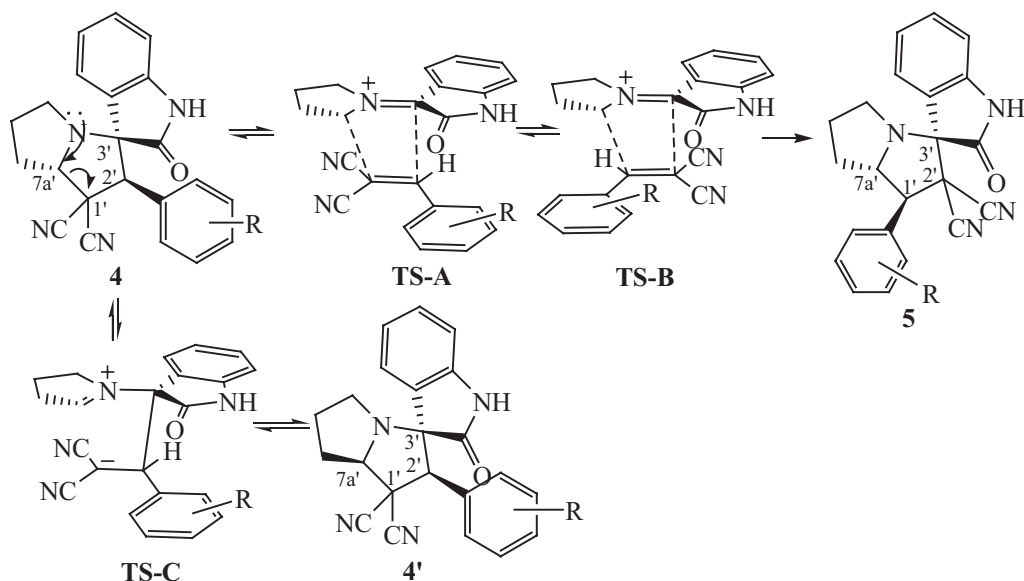
Данные спектров свидетельствуют о том, что во всех экспериментах происходит уменьшение доли соединения 4 в результате нагревания раствора. Прослеживается зависимость относительной разности между начальной (*a*) и конечной (*b*) долями соединения 4 и природой заместителей в илиденмалонитриле: наибольшая разность достигнута в случае соединения 4д (R = 3,4-Cl), наименьшая – 4в (R = NO₂). Важно заметить, что уменьшение доли соединения 4 сопровождается синхронным увеличением доли продукта 5, как видно на примере спиропирролизидинов 4д, 4'д, 5д (R = 3,4-Cl). Такие результаты могут наблюдаться, если продукты 4' и 5 получают в связанном процессе.

Результаты полученных экспериментов убедительно доказывают, что при нагревании растворов спиро-пирролизидинов или смеси их изомеров происходит образование пролинового илида и его взаимодействие с илиденмалонитрилом. Диастереоселективность позволяет рассматривать этот процесс как согласованное циклоприсоединение пролинового илида и бензилиденмалонитрилов. Различная ориентация диполя и диполярофила приводит к двум типам переходных состояний TS-A и TS-B, в результате которых получают структурные региоизомеры 4 (а также 4') и 5. Применение высокорекреационно-способных бензилиденмалонитрилов в качестве диполярофилов способствует понижению энергии обоих типов переходных состояний.

В кинетически контролируемых условиях основным фактором выгодности переходного состояния является отсутствие стерических препятствий, в результате чего происходит реализация переходного состояния TS-B, так как в состоянии TS-A присутствуют пространственные препятствия для образования связи между β-углеродным атомом диполярофила, содержащим 2 цианогруппы в качестве заместителей, и спироциклическим концом диполя. Поэтому в этих условиях образуется продукт 4. При повышении температуры влияние пространственного фактора уменьшается, и на первый план выходит электронный фактор, в результате чего переходное состояние TS-A, в котором реализуется связь между наиболее электрофильным и нуклеофильным центрами диполярофила и диполя соответственно (схема 3). Таким образом, в термодинамически контролируемых условиях образуется только продукт 5.

Согласованное циклоприсоединение W-формы азометинида и бензилиденмалонитрила приводит к образованию продуктов 4', однако в этом случае наблюдалось бы и образование диастереомера 5', что не подтверждается данными спектроскопии ЯМР, поэтому соединение 4' не является продуктом взаимодействия илиденмалонитрилов и азометинилов, наличие которых обусловлено процессом ретро-диполярного циклоприсоединения. В этом случае, вероятно, происходит разрыв связи между атомами углерода C^{7a'} и C^{1'} с образованием состояния TS-C. Отрицательный заряд локализован на атоме углерода C^{1'}, содержащем две электроноакцепторные цианогруппы, стабилизирующие его. В дальнейшем возможно замыкание цикла с изменением или сохранением конфигурации атома C^{7a'}, что приводит к образованию соединений 4' и 4 соответственно. Также возможен разрыв второй связи C^{3'}-C^{2'} и

Схема 3.



образование S-пролинового илида и бензилиден-малонитрила, которые могут взаимодействовать с получением соединений **4** и **5** в зависимости от условий. Наличие электронодонорных заместителей в ароматическом фрагменте дестабилизирует вторую связь C–C, поэтому вместо повторного замыкания цикла вероятнее становится разрыв второй связи, поэтому наблюдается увеличение доли продукта **5**, а не **4'**. Похожие результаты описаны в работах исследователей из Уральского федерального университета [25, 26].

На основе полученных результатов разработаны методики синтеза спиропирролидинов **4** и **5**. Синтези-

рованы 2'-(R-арил)-2-оксо-5',6',7',7a'-тетрагидроспиро[индолин-3,3'-пирролизин]-1',1'(2H)-дикарбонитрилы **4г, д, к** и 2-оксо-1'-(R-арил)-5',6',7',7a'-тетрагидроспиро[индолин-3,3'-пирролизин]-2',2'(1H)-дикарбонитрилов **5г, д, к** (схема 4). Синтез соединений **4г, д, к** проводили в кинетически контролируемых условиях (при комнатной температуре и смешивании эквимольных количеств реагентов в среде изопропилового спирта), а соединений **5г, д, к** – в термодинамически контролируемых условиях (при кипячении эквимольной смеси исходных соединений в этиловом спирте). Высокие выходы продуктов реакции и отсутствие других изомеров свидетельствует о состоятельности приведенных представлений.

Схема 4.

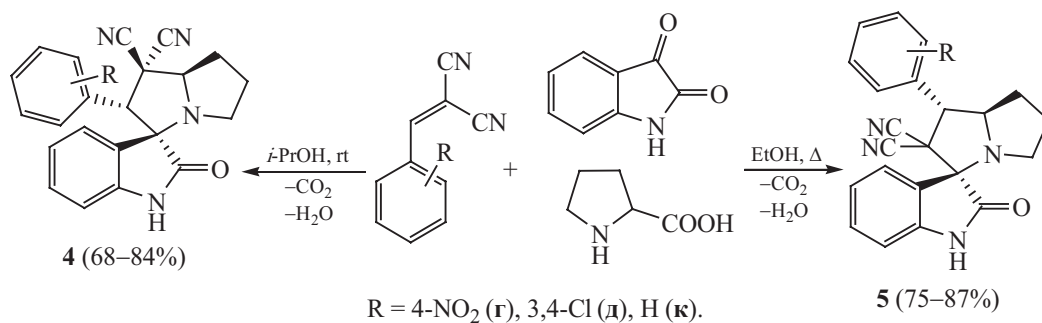
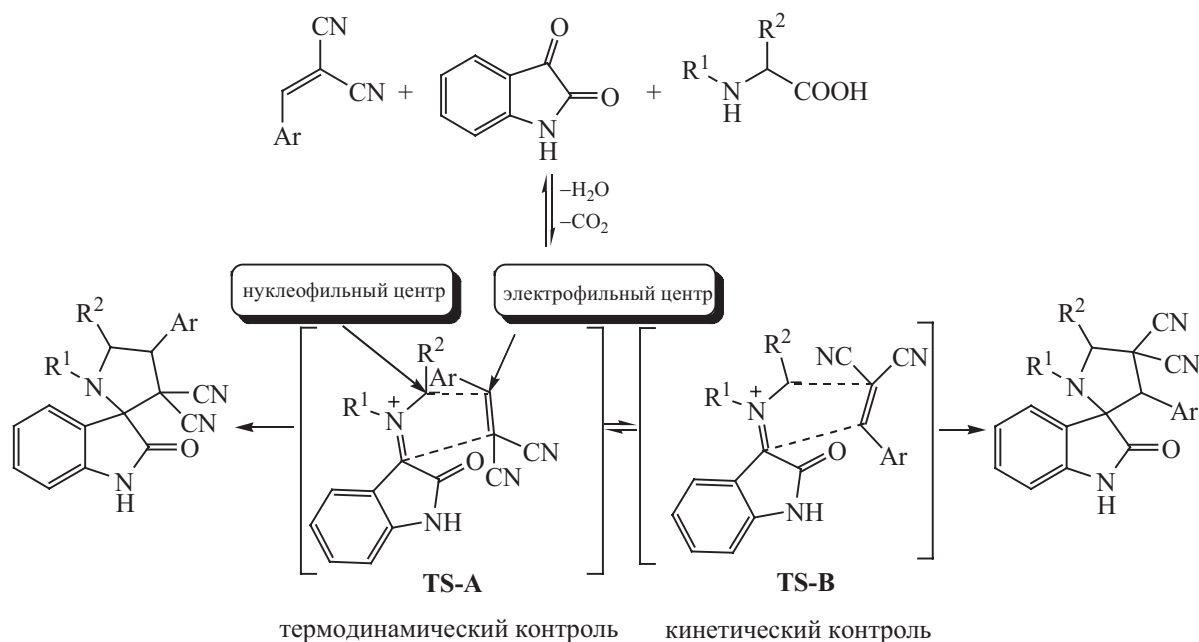


Схема 5.



Диастереомеры **4'** образуются в растворе и всегда будут находиться в равновесии с изомерами **4**, поэтому выделить эти соединения не представляется возможным.

Представления о процессах, происходящих в растворе изомерных спиропирролизидинов, могут быть применены и для объяснения результатов взаимодействия илиденмалонитрилов, изатина и других нуклеофилов. На первой стадии таких процессов образуются соответствующие азометинилиды, которые в случае саркозина и пролина вступают в реакцию согласованного циклоприсоединения с илиденмалонитрилами. Однако этот процесс является обратимым, вследствие чего для самого активного пролинового илида возможно образование как продукта кинетического контроля (**4**), так и термодинамического (**5**). Использование менее активного саркозинового диполя приводит к продолжительному нагреванию и получению продукта только термодинамического контроля **3**.

Показательно поведение триметоксизамещенного бензилиденмалонитрила **1з** и пролинового илида, взаимодействие которых осуществляется значительно дольше (3–4 ч) и приводит к продукту **5з**. Это может быть вызвано тем, что объемные заместители

в арильном фрагменте затрудняют взаимодействие β -углеродного атома диполярофила и спироциклического центра диполя, и увеличивают энергию переходного состояния **TS-B**, поэтому реакция происходит только в термодинамически контролируемых условиях через состояние **TS-A**. Это доказывает, что истинной причиной образования продуктов **4** является отсутствие стерических препятствий.

Возможность осуществления побочной реакции ретро-Манниха обеспечена некоторой степенью асинхронности процесса циклоприсоединения и стабилизацией переходного состояния **TS-C**. Появление такого продукта не противоречит предложенной схеме 5.

ВЫВОДЫ

Таким образом, варьирование заместителей ароматического фрагмента илиденмалонитрилов в сочетании с использованием более активных диполей приводит к получению смеси различных продуктов циклоприсоединения, способных к взаимопревращениям в зависимости от условий реакции, однако в подобранных условиях наблюдается селективное получение единственного типа продуктов регио- и диастереомерного строения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Общая методика синтеза 1'-арил-2'-(1*H*-пиррол-2-ил)-1',2',5',6',7',7а'-гексагидроспиро[индолин-3,3'-пирролизин]-2-онов 3а–и. Суспензию бензилиденмалонитрила **1** (4.5 ммоль), изатина **2** (0.66 г, 4.5 ммоль) и саркозина (0.4 г, 4.5 ммоль) в 10 мл абсолютного изопропилового спирта нагревали при постоянном перемешивании до 65°C. После окончания реакции осадок отфильтровывали и перекристаллизовывали из изопропилового спирта.

4'-(2-Хлорфенил)-1'-метил-2-оксоспиро[индолин-3,2'-пирролидин]-3',3'-дикарбонитрил (3а) получали из 2-(2-хлорбензилиден)малонитрила (0.85 г, 4.5 ммоль). Выход 1.27 г (78%), белый порошок, т. пл. 191–193°C. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 2.29 с (3H, 1'-NCH₃), 3.41 – 3.56 м (1H, 5'-CH₂), 4.20 т (1H, 5'-CH₂, *J* 9.6 Гц), 4.98–5.13 м (1H, 4'-CH), 6.90 д (1H, ArH, *J* 7.8 Гц), 7.20–7.26 м (3H, ArH), 7.33 т. д (1H, ArH, *J* 7.6, 1.6 Гц), 7.42 т. т (2H, ArH, *J* 7.7, 1.6 Гц), 7.47–7.56 м (2H, ArH), 7.68 д (1H, ArH, *J* 7.6 Гц), 8.01 д. д (1H, *J* 7.9, 1.6 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ_{C} , м. д.: 174.11, 141.35, 135.84, 131.59, 130.95, 130.12, 129.78, 127.56, 127.45, 123.76, 122.12, 110.00, 77.31, 55.86, 49.38, 35.02. Найдено, %: С 66.21; Н 4.17; N 15.44. $\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{ClN}_4\text{O}$. Вычислено, %: С 66.11; Н 4.43; N 15.71.

4'-(4-Хлорфенил)-1'-метил-2-оксоспиро[индолин-3,2'-пирролидин]-3',3'-дикарбонитрил (3б) получали из 2-(4-хлорбензилиден)малонитрила (0.85 г, 4.5 ммоль). Выход 1.16 г (71%), белый порошок, т. пл. 195–198°C. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 2.27 с (3H, 1'-NCH₃), 3.49 д. д (1H, 5'-CH₂, *J* 9.7, 7.9 Гц), 4.09 т (1H, 5'-CH₂, *J* 9.9 Гц), 4.37 д. д (1H, 4'-CH, *J* 10.0, 7.9 Гц), 6.93 д (1H, ArH, *J* 7.8 Гц), 7.23 т (1H, ArH, *J* 7.7 Гц), 7.41–7.45 м (3H, ArH), 7.58–7.65 м (3H, ArH). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ_{C} , м. д.: 175.23, 158.21, 135.43, 132.24, 131.63, 127.24, 123.73, 115.19, 113.41, 113.41, 112.31, 112.31, 111.89, 110.46, 110.00, 56.97, 54.83, 34.91. Найдено, %: С 66.57; Н 4.45; N 15.38. $\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{ClN}_4\text{O}$. Вычислено, %: С 66.21; Н 4.17; N 15.44.

4'-(2-Нитрофенил)-1'-метил-2-оксоспиро[индолин-3,2'-пирролидин]-3',3'-дикарбонитрил (3в) получали из 2-(2-нитробензилиден)малонитрила (0.90 г, 4.5 ммоль). Выход 1.44 г (86%), белый порошок, т. пл. 176–178°C. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 2.27 с (3H, 1'-NCH₃), 3.53 д. д (1H, 5'-CH₂,

J 9.7, 5.1 Гц), 3.98 т (1H, 5'-CH₂, *J* 9.8 Гц), 5.66 д. д (1H, 4'-CH, *J* 10.0, 5.0 Гц), 7.01 д (1H, ArH, *J* 7.8 Гц), 7.20 т (1H, ArH, *J* 7.7 Гц), 7.43 т (1H, ArH, *J* 7.7 Гц), 7.58 т (1H, ArH, *J* 7.8 Гц), 7.71 д (1H, ArH, *J* 7.7 Гц), 7.78 т (1H, ArH, *J* 7.7 Гц), 7.96 д (1H, ArH, *J* 8.2 Гц), 8.03 д (1H, ArH, *J* 8.0 Гц), 8.48 с (1H, NH_{индолин}). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ_{C} , м. д.: 174.49, 150.40, 141.80, 133.31, 131.91, 130.89, 130.45, 129.96, 126.79, 124.89, 123.77, 121.03, 112.41, 112.26, 111.05, 77.89, 57.60, 49.17, 42.89, 35.42. Найдено, %: С 64.07; Н 4.42; N 18.21. $\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{N}_5\text{O}_3$. Вычислено, %: С 64.34; Н 4.05; N 18.76.

4'-(4-Нитрофенил)-1'-метил-2-оксоспиро[индолин-3,2'-пирролидин]-3',3'-дикарбонитрил (3г) получали из 2-(4-нитробензилиден)малонитрила (0.90 г, 4.5 ммоль). Выход 1.46 г (87%), белый порошок, т. пл. 216–218°C. Спектр ЯМР ^1H (ацетон-*d*₆), δ , м. д.: 2.84 с (3H, 1'-NCH₃), 3.82 т (1H, 5'-CH₂, *J* 10.0 Гц), 3.92 д. д (1H, 5'-CH₂, *J* 9.8, 6.5 Гц), 5.23 д. д (1H, 4'-CH, *J* 10.3, 6.5 Гц), 7.11 д (1H, ArH, *J* 7.8 Гц), 7.23 т (1H, ArH, *J* 7.6 Гц), 7.49 т (1H, ArH, *J* 7.8 Гц), 7.96 д (2H, ArH, *J* 8.3 Гц), 8.39 д (2H, ArH, *J* 8.4 Гц), 10.14 с (1H, NH_{индолин}). Найдено, %: С 64.69; Н 4.46; N 18.24. $\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{N}_5\text{O}_3$. Вычислено, %: С 64.34; Н 4.05; N 18.76.

4'-(3,4-Дихлорфенил)-1'-метил-2-оксоспиро[индолин-3,2'-пирролидин]-3',3'-дикарбонитрил (3д) получали из 2-(3,4-дихлорбензилиден)малонитрила (1.00 г, 4.5 ммоль). Выход 1.23 г (69%), белые кристаллы, т. пл. 168–170°C. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 2.14 с (3H, 1'-NCH₃), 3.63 т (1H, 5'-CH₂, *J* 10.1 Гц), 3.77 д. д (1H, 5'-CH₂, *J* 10.0, 6.5 Гц), 5.04 д. д (1H, 4'-CH, *J* 10.3, 6.2 Гц), 6.99–7.86 м (ArH, 7H), 6.99 д (1H, *J* 7.8 Гц), 7.18 т (1H, *J* 7.6 Гц), 7.40–7.48 м (1H), 7.54–7.48 м (1H), 7.54–7.61 м (1H), 7.77 д (1H, *J* 8.3 Гц), 7.86 д (1H, *J* 2.2 Гц), 11.15 с (1H, NH_{индолин}). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ_{C} , м. д.: 174.15, 143.59, 136.35, 132.41, 132.12, 132.08, 131.58, 131.30, 129.72, 126.10, 123.31, 121.29, 113.41, 112.61, 111.37, 76.95, 54.33, 49.85, 48.17, 35.46. Найдено, %: С 60.11; Н 3.92; N 15.01. $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{O}$. Вычислено, %: С 60.47; Н 3.55; N 14.63.

4'-(4-Бензилоксифенил)-1'-метил-2-оксоспиро[индолин-3,2'-пирролидин]-3',3'-дикарбонитрил (3е) получали из 2-(4-бензилоксибензилиден)малонитрила (1.17 г, 4.5 ммоль). Выход 1.70 г

(70%), светло-желтые кристаллы, т. пл. 175–176°C. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 2.27 с (3H, 1'-NCH₃), 3.73 м (2H, 5'-CH₂), 5.02 т (1H, 4'-CH, J 8.9 Гц), 5.09 с (2H, OCH₂Ph), 6.93 д (1H, ArH, J 7.8 Гц), 7.06 д (2H ArH, J 8.2 Гц), 7.16–7.27 м (1H, ArH), 7.35 д (1H, ArH, J 7.1 Гц), 7.40 т (3H, ArH, J 7.6 Гц), 7.45 д (2H, ArH, J 7.6 Гц), 7.51 д (2H, ArH, J 8.2 Гц), 7.75 д (1H, ArH, J 7.6 Гц), 8.12 уш. с (1H, ArH), 7.62 с (1H, NH_{индол}). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ_{C} , м. д.: 174.72, 159.50, 141.43, 131.55, 130.16, 128.64, 128.08, 127.54, 126.74, 126.00, 123.81, 121.71, 115.35, 112.97, 112.03, 110.59, 77.34, 77.30, 77.02, 76.70, 70.11, 55.15, 50.17, 49.18, 35.41. Найдено, %: С 74.96; Н 4.98; N 13.21. $\text{C}_{27}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_2$. Вычислено, %: С 74.64; Н 5.10; N 12.89.

4'-(3,4-Диметоксифенил)-1'-метил-2-оксопири[индолин-3,2'-пирролидин]-3',3'-дикарбонитрил (Зж) получали из 2-(3,4-диметоксибензилиден)-малононитрила (0.96 г, 4.5 ммоль). Выход 1.28 г (73%), желтые кристаллы, т. пл. 190–191°C. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 2.26 с (3H, 1'-NCH₃), 3.48 т (1H, 5'-CH₂, J 8.9 Гц), 3.90 с (3H, OCH₃), 3.96 с (3H, OCH₃), 4.08 т (1H, 5'-CH₂, J 9.8 Гц), 4.36 т (1H, 4'-CH, J 9.0 Гц), 6.91 т (2H, ArH, J 7.1 Гц), 7.15 д (1H, ArH, J 8.3 Гц), 7.22 т (1H, ArH, J 7.9 Гц), 7.40 т (1H, ArH, J 7.8 Гц), 7.60 с (1H, ArH), 7.62 с (1H, NH_{индол}). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ_{C} , м. д.: 191.81, 174.20, 149.70, 131.50, 127.21, 123.66, 122.32, 115.44, 112.51, 112.12, 111.07, 110.40, 57.37, 55.98, 55.85, 55.50, 49.52, 34.95. Найдено, %: С 67.75; Н 5.52; N 14.07. $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_3$. Вычислено, %: С 68.03; Н 5.19; N 14.42.

4'-(2,3,4-Триметоксифенил)-1'-метил-2-оксопири[индолин-3,2'-пирролидин]-3',3'-дикарбонитрил (Зз) получали из 2-(2,4,6-триметоксибензилиден)-малононитрила (1.09 г, 4.5 ммоль). Выход 1.26 г (67%), желтые кристаллы, т. пл. 186–188°C. Спектр ЯМР ^1H ($\text{DMCO-}d_6$), δ , м. д.: 2.11 с (3H, 1'-NCH₃), 3.43 т (1H, J 8.6 Гц, 5'-CH₂), 4.08 д. д (1H, 5'-CH₂, J 6.9, 1.8 Гц), 3.73 с (3H, OCH₃), 3.81 с (3H, OCH₃) 3.92 с (3H, OCH₃), 4.01 т (1H, 5'-CH₂, J 9.5 Гц), 4.61 д. д (1H, 4'-CH, J 9.7, 8.0 Гц), 6.86 д (1H, J 8.8 Гц), 6.94 д (1H, J 7.9 Гц), 7.13–7.20 м (1H), 7.28 д (1H, J 8.9 Гц), 7.41 т. д (1H, J 7.7, 1.3 Гц), 7.50 д. д (1H, J 7.6, 1.2 Гц), 11.06 уш. с (1H). Спектр ЯМР ^{13}C ($\text{DMCO-}d_6$), δ , м. д.: 174.24, 154.21, 152.30, 143.59, 141.39, 131.98, 126.99, 123.59, 122.94, 122.51, 120.38, 116.40, 113.17, 110.97, 107.68, 61.02, 60.80, 25.93.

Найдено, %: С 66.45; Н 5.97; N 13.74. $\text{C}_{23}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_4$. Вычислено, %: С 66.02; Н 5.30; N 13.39.

4'-(4-Этоксифенил)-1'-метил-2-оксопири[индолин-3,2'-пирролидин]-3',3'-дикарбонитрил (Зи) получали из 2-(4-этоксифенилиден)малононитрила (0.89 г, 4.5 ммоль). Выход 1.22 г (73%), желтые кристаллы, т. пл. 202–204°C. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 1.43 т (3H, CH₃, J 7.0 Гц), 2.27 с (3H, 1'-NCH₃), 3.48 д. д (1H, 5'-CH₂, J 9.7, 7.9 Гц), 4.14 д. д (1H, 5'-CH₂, J 6.9, 1.8 Гц), 4.09 м (2H, CH₂), 4.38 д. д (1H, 4'-CH, J 9.7, 7.9 Гц), 6.94 д. д (2H, ArH, J 8.2, 2.2 Гц), 7.21 т (2H, ArH, J 7.8 Гц), 7.27 к (1H, ArH, J 2.2 Гц), 7.35 т (1H, ArH, J 7.9 Гц), 7.37–7.43 м (1H, ArH), 7.60 д (1H, ArH, J 7.6 Гц), 8.46 уш. с (1H, ArH), 7.62 с (1H, NH_{индол}). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ_{C} , м. д.: 174.78, 159.39, 141.53, 141.51, 135.04, 131.54, 130.02, 127.08, 127.06, 123.63, 122.73, 121.76, 115.61, 115.60, 115.54, 115.52, 115.23, 112.05, 110.78, 110.74, 77.01, 63.55, 56.79, 55.30, 55.28, 49.42, 35.04, 14.80. Найдено, %: С 71.18; Н 5.74; N 13.74. $\text{C}_{23}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_4$. Вычислено, %: С 66.02; Н 5.30; N 13.39.

Общая методика синтеза изомерных пирролизидинов 4 и 4'. Суспензию бензилиденмалононитрила (4.5 ммоль), изатина (0.66 г, 4.5 ммоль) и пролина (0.52 г, 4.5 ммоль) в 10 мл изопропилового спирта нагревали при постоянном перемешивании при 65°C. После окончания реакции осадок отфильтровывали и сушили.

Смесь диастереомерных 2'-(2-хлорфенил)-2-оксо-5',6',7',7а'-тетрагидропири[индолин-3,3'-пирролизин]-1',1'(2'Н)-дикарбонитрилов (4а и 4'а) получали из 2-(2-хлоробензилиден)малононитрила (0.85 г, 4.5 ммоль). Выход 1.54 г (91%), бежевый порошок, т. пл. 141–143°C. Смесь диастереомеров 75:25. Спектр ЯМР ^1H ($\text{DMCO-}d_6$), δ , м. д.: основной продукт **4а**, 1.77–1.85 м (1H, 6'-CH₂), 1.99–2.11 м (1H, 6'-CH₂), 2.22 м (1H, 7'-CH₂), 2.51–2.55 м (1H, 7'-CH₂), 2.72 д. д. д (1H, 5'-CH₂, J 9.1, 7.0, 2.2 Гц), 3.24 т. д (1H, 5'-CH₂, J 9.5, 6.4 Гц), 5.08 д. д (1H, 7а'-CH, J 8.1, 4.4 Гц), 5.19 с (1H, 2'-CH), 6.70 д (1H, ArH, J 7.7 Гц), 6.96 т. д (1H, ArH, J 7.7, 1.2 Гц), 7.20 т. д (1H, ArH, J 7.7, 1.1 Гц), 7.33 д. д (1H, ArH, J 7.7, 1.8 Гц), 7.38 д. д (1H, ArH, J 7.7, 1.6 Гц), 7.44 д. д (1H, ArH, J 7.8, 1.6 Гц), 7.61 д (1H, ArH, J 7.4 Гц), 7.81 д. д (1H, ArH, J 7.9, 1.7 Гц), 10.80 с (1H); минорный продукт **4'а**, 1.99–2.11 м (1H, 6'-CH₂), 2.22 м (2H, 7'-CH₂, 6'-CH₂), 2.59 м (1H, 7'-CH₂), 2.72 м (2H,

5'-CH₂), 4.66 т (1H, 7a'-CH, *J* 6.5 Гц), 5.43 с (1H, 2'-CH), 6.56 д (1H, *J* 7.7 Гц), 6.96 т. д (1H, *J* 7.7, 1.2 Гц), 7.36 д (1H, *J* 1.6 Гц), 7.38 д. д (1H, *J* 7.7, 1.6 Гц), 7.44 д. д (1H, *J* 7.8, 1.6 Гц), 7.07–7.12 м (1H), 7.61 д (1H, *J* 7.4 Гц), 8.07 д. д (1H, *J* 7.9, 1.6 Гц), 10.61 с (1H). Спектр ЯМР ¹³C (DMCO-*d*₆), δ_C, м. д.: основной продукт **4a**, 176.82, 143.11, 135.44, 131.28, 131.16, 130.62, 130.35, 128.34, 128.07, 126.52, 123.85, 122.35, 116.25; 115.49, 110.61, 52.84, 75.91, 73.04, 50.17, 42.52, 24.72, 29.2; минорный продукт **4'a**, 176.33, 141.80, 135.32, 131.26, 130.85, 130.35, 130.43, 128.34, 127.79, 127.55, 125.37, 122.68, 113.40, 115.49, 110.12, 75.33, 71.97, 57.08, 47.18, 42.86, 29.52, 27.48. Найдено, %: С 67.58; Н 4.01; N 14.98. C₂₂H₁₇ClN₄O. Вычислено, %: С 67.95; Н 4.41; N 14.41.

Смесь диастереомерных 2'-(4-хлорфенил)-2-оксо-5',6',7',7a'-тетрагидроспиро[индолин-3,3'-пирролизин]-1',1'(2'H)-дикарбонитрилов (4б и 4'б) получали из 2-(4-хлорбензилиден)малононитрила (0.85 г, 4.5 ммоль). Выход 1.47 г (87%), светло-бежевый порошок, т. пл. 136–138°C. Смесь диастереомеров 55:45. Спектр ЯМР ¹H (DMCO-*d*₆), δ, м. д.: основной продукт **4б**: 1.69–1.80 м (1H, 6'-CH₂), 2.01 м (1H, 6'-CH₂), 2.21 м (2H, 7'-CH₂), 2.62 т. д (1H, 5'-CH₂, *J* 7.9, 7.5, 4.1 Гц), 3.26 д. т (1H, 5'-CH₂, *J* 9.5, 4.7 Гц), 4.83 с (1H, 2'-CH), 4.96–4.99 м (1H, 7a'-CH), 6.70 д (1H, ArH, *J* 7.8 Гц), 6.93 т. д (1H, ArH, *J* 7.7, 1.1 Гц), 7.18 т. д (1H, ArH, *J* 7.7, 1.1 Гц), 7.39–7.43 м (1H, ArH), 7.46–7.50 м (2H, ArH), 7.41 м (1H, ArH), 7.77 д (1H, ArH, *J* 7.5 Гц), 10.70 с (1H, NH_{индол}); минорный продукт **4'б**, 1.89 м (1H, 6'-CH₂), 1.93 м (1H, 7'-CH₂), 2.17 м (1H, 6'-CH₂), 2.20 м (1H, 7'-CH₂), 2.71 м (1H, 5'-CH₂), 2.57 м (1H, 5'-CH₂), 4.49–4.54 м (1H, 7a'-CH), 4.95 с (1H, 2'-CH), 6.56 д (1H, *J* 7.7 Гц), 7.10 т. д (1H, *J* 7.7, 1.4 Гц), 7.16 м (1H), 7.21–7.27 м (1H), 77.43–7.39 м (1H), 7.46–7.50 м (1H) 7.53–7.60 м (1H), 7.64 т. д (1H, *J* 6.5, 1.6 Гц), 10.50 с (1H, NH_{индол}). Спектр ЯМР ¹³C (DMCO-*d*₆), δ_C, м. д.: основной продукт **4б**, 177.10, 143.23, 134.32, 131.87, 131.81, 130.76, 129.27, 127.12, 124.54, 122.25, 116.48, 116.00, 110.38, 75.6, 72.17, 56.40, 49.86, 46.47, 29.49, 24.63; минорный продукт, 176.17, 141.87, 131.84, 130.05, 129.27, 128.83, 125.23, 122.75, 116.23, 113.76, 110.04, 75.23, 71.89, 61.81, 43.10. Найдено, %: С 68.23; Н 4.12; N 14.32. C₂₂H₁₇ClN₄O. Вычислено, %: С 67.95; Н 4.41; N 14.41.

Смесь диастереомерных 2'-(2-нитрофенил)-2-оксо-5',6',7',7a'-тетрагидроспиро[индолин-3,3'-пирролизин]-1',1'(2'H)-дикарбонитрилов (4в и 4'в).

получали из 2-(2-нитробензилиден)малононитрила (0.89 г, 4.5 ммоль). Выход 1.47 г (79%), бежевый порошок, т. пл. 165–166°C. Смесь диастереомеров 70:30. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м. д.: основной продукт **4в**, 1.99 т (1H, 6'-CH₂, *J* 9.6 Гц), 2.55 д. д. т (2H, 7'-CH₂, 6'-CH₂, *J* 30.1, 17.3, 6.9 Гц), 2.79–2.97 м (1H, 5'-CH₂), 2.97–3.18 м (1H, 5'-CH₂), 5.27–5.34 м (1H, 7a'-CH₂), 5.37 с (1H, 2'-CH₂), 7.04 т (2H, ArH, *J* 7.4 Гц) 7.33 д (1H, ArH, *J* 7.7 Гц), 7.43 т (1H, ArH, *J* 7.7 Гц), 7.58 т (1H, ArH, *J* 7.8 Гц), 7.71 д (2H, ArH, *J* 9.8 Гц), 8.15 д (1H, ArH, *J* 8.0 Гц); минорный продукт **4'в**, 1.76 д (1H, 6'-CH₂, *J* 10.6 Гц), 2.03–2.18 м (1H, 6'-CH₂), 2.19–2.34 м (1H, 7'-CH₂), 4.50–4.56 м (1H, 7a'-CH₂), 5.16 с (1H, 2'-CH₂), 6.74 т (2H, ArH, *J* 8.3 Гц), 7.77–7.85 м (1H, ArH), 7.96 м (1H, ArH), 8.28 д (1H, ArH, *J* 8.1 Гц). Найдено, %: С 66.43; Н 4.02; N 18.00. C₂₂H₁₇N₅O₃. Вычислено, %: С 66.16; Н 4.29; N 17.53.

Смесь диастереомерных 2'-(4-нитрофенил)-2-оксо-5',6',7',7a'-тетрагидроспиро[индолин-3,3'-пирролизин]-1',1'(2'H)-дикарбонитрилов (4г и 4'г) получали из 2-(4-нитробензилиден)малононитрила (0.89 г, 4.5 ммоль). Выход 1.46 г (84%), серый порошок, т. пл. 180–181°C. Смесь диастереомеров 86:14. Спектр ЯМР ¹H (DMCO-*d*₆), δ, м. д.: основной продукт **4г**, 1.83–1.70 м (1H, 7'-CH₂), 1.96–2.06 м (1H, 6'-CH₂), 2.23 д. д. т (2H, 7'-CH₂, *J* 13.5, 8.7, 4.3 Гц), 2.63 д. д. д (1H, 5'-CH₂, *J* 9.2, 7.0, 2.2 Гц), 3.32 м (2H, 5'-CH₂), 5.01 д. д (1H, 7a'-CH, *J* 8.0, 4.5 Гц), 5.06 с (1H, 2'-CH), 6.70 д (1H, ArH, *J* 7.8 Гц), 6.94 т. д (1H, ArH, *J* 7.6, 1.0 Гц), 7.18 т. д (1H, ArH, *J* 7.7, 1.2 Гц), 7.71–7.77 м (2H, ArH), 7.80 д (1H, ArH, *J* 7.6 Гц), 8.16–8.24 м (2H, ArH), 10.77 с (1H, NH_{индол}); минорный продукт **4'г**, 3.32 м (2H, 5'-CH₂), 4.54 т (1H, 7a'-CH, *J* 6.5 Гц), 5.22 с (1H, 2'-CH), 6.56 д (1H, ArH, *J* 7.7 Гц), 7.10 т. д (1H, ArH, *J* 7.7, 1.3 Гц), 7.44 д (1H, ArH, *J* 7.8 Гц), 7.49 д (1H, ArH, *J* 8.9 Гц), 7.92 д (1H, ArH, *J* 8.8 Гц), 8.12 д. д (1H, ArH, *J* 9.1, 2.3 Гц), 8.33–8.37 м (1H, ArH), 10.56 с (1H, NH_{индол}). Спектр ЯМР ¹³C (DMCO-*d*₆), δ_C, м. д.: основной продукт **4г**, 176.86, 148.28, 143.17, 138.99, 131.30, 131.43, 130.95, 127.18, 124.31, 124.21, 122.36, 116.21, 115.83, 110.51, 75.79, 72.50, 56.10, 49.9, 29.55, 24.61; минорный продукт **4'г**, 131.10, 130.12, 110.16, 72.10, 61.27. Найдено, %: С 65.89; Н 4.51; N 17.74. C₂₂H₁₇N₅O₃. Вычислено, %: С 66.16; Н 4.29; N 17.53.

Смесь диастереомерных 2'-(3,4-дихлорфенил)-2-оксо-5',6',7',7а'-тетрагидроспиро[индолин-3,3'-пирролизин]-1',1'(2'Н)-дикарбонитрилов (**4д** и **4'д**) получали из 2-(3,4-дихлоробензилиден)малононитрила (1.00 г, 4.5 ммоль). Выход 1.46 г (79%), светло-розовый порошок, т. пл. 156–158°C. Смесь диастереомеров 75:25. Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м. д.: основной продукт **4д**, 1.75 м (1H, 6'-CH₂), 1.91–2.06 м (1H, 6'-CH₂), 2.18–2.28 м (2H, 6'-CH₂), 2.48 д. д (2H, 5'-CH₂, J 3.7, 1.8 Гц), 2.55–2.66 м (1H, 5'-CH₂), 3.24 т. д (1H, 5'-CH₂, J 9.5, 6.4 Гц), 4.91 с (1H, 2'-CH), 4.98 д. д (1H, 7а'-CH, J 8.1, 4.4 Гц), 6.72 д (1H, ArH, J 7.8 Гц), 6.97 д (1H, ArH, J 7.6 Гц), 7.20 т (1H, ArH, J 7.7 Гц), 7.42 д. д (1H, ArH, J 8.6, 2.3 Гц) 7.46 д. д (1H, ArH, J 8.5, 2.1 Гц), 7.65 м (2H, ArH), 7.78 м (1H, ArH), 10.81 с (1H, NH_{индол}); минорный продукт **4'д**, 1.90 м (1H, 6'-CH₂), 2.18 м (1H, 6'-CH₂), 2.58 м (1H, 7'-CH₂), 2.18 м (1H, 7'-CH₂), 4.50 т (1H, 7а'-CH, J 6.8 Гц), 5.05 с (1H, 2'-CH), 6.59 д (1H, ArH, J 7.7 Гц), 7.12 т (1H, ArH, J 7.7 Гц), 7.58 д. д (1H, ArH, J 8.3, 2.7 Гц), 7.65 д (3H, ArH, J 8.6 Гц), 7.71 д (1H, ArH, J 2.1 Гц), 7.75 д (1H, ArH, J 2.0 Гц), 7.77 д (2H, ArH, J 7.7 Гц), 10.62 с (1H, NH_{индол}). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6), δ_{C} , м. д.: основной продукт **4д**, 176.97, 143.17, 132.57, 132.50, 132.00, 131.77, 131.57, 130.96, 130.40, 127.17, 124.26, 122.40, 116.20, 115.85, 110.51, 75.71, 72.33, 55.49, 49.90, 46.35, 29.47, 24.57; минорный продукт **4'д**, 176.15, 142.50, 141.81, 132.99, 132.38, 129.60, 128.46, 126.12, 125.34, 124.11, 123.35, 122.97, 115.99, 113.60, 110.16, 75.22, 71.97, 65.99, 60.66, 43.03, 31.04, 27.41. Найдено, %: С 62.81; Н 4.17; N 13.58. C₂₂H₁₆Cl₂N₄O. Вычислено, %: С 62.42; Н 3.81; N 13.24.

Смесь диастереомерных 2'-(4-бензилметоксифенил)-2-оксо-5',6',7',7а'-тетрагидроспиро[индолин-3,3'-пирролизин]-1',1'(2'Н)-дикарбонитрилов (**4е** и **4'е**) получали из 2-(4-бензилметоксибензилиден)малононитрила (1.18 г, 4.5 ммоль). Выход 1.57 г (75%), светло-розовый порошок, т. пл. 152–153°C. Смесь диастереомеров 81:19. Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м. д.: основной продукт **4е**, 1.74 д. д. д (1H, 6'-CH₂, J 12.2, 9.9, 7.2 Гц), 1.94–2.05 м (1H, 7'-CH₂), 2.20 д. д. д (1H, 6'-CH₂, J 14.3, 9.7, 5.0 Гц), 2.39–2.46 м (1H, 7'-CH₂), 2.55–2.62 м (1H, 5'-CH₂), 3.31 м (1H, 5'-CH₂), 4.71 с (1H, 2'-CH₂), 4.94 д. д (1H, 7а'-CH₂, J 8.1, 4.6 Гц), 4.99 с (2H, 4-OCH₂Ph), 6.69 д (1H, ArH, J 7.8 Гц), 6.93 д (3H, ArH, J 8.8 Гц), 7.14–7.19 м (1H, ArH), 7.33–7.42 м (7H, ArH), 7.75 д (1H, ArH, J 7.6 Гц),

10.64 с (1H, NH_{индол}); минорный продукт **4'е**, 3.31 м (2H), 4.49 м (1H, 7а'-CH₂), 4.80 с (1H, 2'-CH₂), 5.12 с (2H, 4-OCH₂Ph), 6.93 д (3H, ArH, J 8.8 Гц), 7.33–7.42 м (7H, ArH), 10.47 с (1H, NH_{индол}). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6), δ_{C} , м. д.: основной продукт **4е**, 177.38, 159.16, 143.32, 137.21, 131.38, 130.59, 128.88, 128.38, 127.07, 124.93, 123.24, 122.15, 116.80, 116.21, 115.21, 110.26, 75.51, 71.82, 56.96, 49.86, 29.47, 25.94, 24.67. Найдено, %: С 76.03; Н 4.96; N 12.51. C₂₉H₂₄N₄O₂. Вычислено, %: С 75.63; Н 5.25; N 12.17.

Смесь диастереомерных 2'-(3,4-диметоксифенил)-2-оксо-5',6',7',7а'-тетрагидроспиро[индолин-3,3'-пирролизин]-1',1'(2'Н)-дикарбонитрилов (**4ж** и **4'ж**) получали из 2-(3,4-диметоксибензилиден)малононитрила (0.96 г, 4.5 ммоль). Выход 1.26 г (70%), светло-желтый порошок, т. пл. 172–175°C. Смесь диастереомеров 83:17. Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м. д.: основной продукт **4'ж**, 2.09–2.29 м (2H, 6'-CH₂, 7'-CH₂), 2.48 м (2H, 5'-CH₂), 3.59 м (3H, OCH₃), 3.67 д (3H, OCH₃, J 4.5 Гц) 4.48 т (1H, 7а'-CH, J 5.6 Гц), 4.77 с (1H, 2'-CH), 6.55 д (1H, ArH, J 7.7 Гц), 6.83 д (1H, ArH, J 8.4 Гц), 6.86–6.93 м (1H, ArH), 6.97 т (1H, ArH, J 7.5 Гц), 7.05–7.16 м (2H, ArH), 7.62 д (2H, ArH, J 8.0 Гц), 10.48 с (1H, NH_{индол}); минорный продукт **4ж**, 1.74 д (2H, 6'-CH₂, 7'-CH₂, J 8.4 Гц), 1.98 м (3H, 6'-CH₂, 7'-CH₂, 5'-CH₂), 3.25 д (1H, 5'-CH₂, J 7.6 Гц), 3.63 с (3H, OCH₃), 3.77 с (3H, OCH₃), 4.71 с (1H, 2'-CH), 4.95 д. д (1H, 7а'-CH, J 8.3, 4.6 Гц), 6.69 д (1H, ArH, J 7.9 Гц), 7.13–7.19 м (3H, ArH), 7.21 д (2H, ArH, J 8.7 Гц), 7.40 т (1H, ArH, J 8.2 Гц), 7.75 д (1H, J 7.6 Гц), 8.35 м (2H, ArH), 10.68 с (1H, NH_{индол}). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6), δ_{C} , м. д.: основной продукт **4ж**, 176.53, 161.16, 149.78, 148.49, 142.03, 129.81, 129.36, 127.75, 125.12, 122.85, 122.55, 116.60, 112.94, 109.94, 75.33, 71.70, 62.81, 55.70, 55.63, 47.31, 43.47, 29.31, 27.36; минорный продукт **4ж**, 177.59, 149.47, 143.32, 130.58, 127.75, 127.12, 124.97, 124.62, 123.24, 116.83, 112.03, 109.94, 75.58, 71.92, 62.81, 57.32, 56.54, 55.94, 47.31, 46.66, 29.46, 25.94. Найдено, %: С 69.12; Н 5.78; N 13.95. C₂₄H₂₂N₄O₃. Вычислено, %: С 69.55; Н 5.35; N 13.52.

2-Оксо-1'-(2,3,4-триметоксифенил)-5',6',7',7а'-тетрагидроспиро[индолин-3,3'-пирролизин]-2',2'(1'Н)-дикарбонитрил (**5з**) получали из 2-(2,3,4-триметоксибензилиден)малононитрила (1.10 г, 4.5 ммоль). Выход 1.46 г (78%), желтый порошок, т. пл. 160–162°C. Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м. д.: 1.63 м (1H, 7'-CH₂, 6'-CH₂),

1.86 м (1H, 6'-CH₂), 2.00 к (2H, 7'-CH₂, *J* 9.9, 9.4 Гц), 2.75 д. т (2H, 5'-CH₂, *J* 35.3, 8.7 Гц), 3.70–3.96 м (1H, 5'-CH₂), 4.39 д (1H, *J* 10.2 Гц), 4.58 д. д (1H, 7a'-CH, *J* 10.6, 5.5 Гц), 6.91 д (1H, ArH, *J* 8.9 Гц), 6.98 д (1H, ArH, *J* 7.9 Гц), 7.18 т (1H, ArH, *J* 8.0 Гц), 7.34 д (1H, ArH, *J* 8.8 Гц), 7.44 т (1H, ArH, *J* 7.8 Гц), 7.65 д (1H, ArH, *J* 7.7 Гц), 11.01 с (1H, NH_{индол}). Спектр ЯМР ¹³C (DMCO-*d*₆), δ_C, м. д.: 177.20, 154.15, 152.88, 143.22, 141.33, 130.80, 126.51, 124.80, 123.80, 122.16, 117.17, 116.21, 115.86, 110.47, 107.83, 107.40, 75.21, 72.32, 71.09, 62.09, 61.79, 61.19, 60.80, 60.61, 60.54, 56.14, 50.43, 49.84, 45.90, 40.60, 40.39, 40.18, 39.98, 39.77, 39.56, 39.35, 29.43, 28.79, 24.42. Найдено, %: С 67.14; Н 5.83; N 13.01. C₂₅H₂₄N₄O₄. Вычислено, %: С 67.55; Н 5.44; N 12.60.

Общая методика синтеза 2'-(R-арил)-2-оксо-5',6',7',7a'-тетрагидроспиро[индолин-3,3'-пирролизин]-1',1'(2'H)-дикарбонитрилов. Суспензию бензилиденмалонитрила (4.5 ммоль), изатина (0.66 г, 4.5 ммоль) и пролина (0.52 г, 4.5 ммоль) в 10 мл изопропилового спирта перемешивали при комнатной температуре. За ходом реакции следили методом ТСХ. После окончания реакции осадок отфильтровывали и сушили.

2'-(4-Нитрофенил)-2-оксо-5',6',7',7a'-тетрагидроспиро[индолин-3,3'-пирролизин]-1',1'(2'H)-дикарбонитрил (4г) получали из 2-(4-нитробензилиден)малонитрила (0.89 г, 4.5 ммоль). Выход 1.30 г (84%), светло-серый порошок, т. пл. 183–184°C. Спектр ЯМР ¹H (DMCO-*d*₆), δ, м. д.: 1.70–1.83 м (1H, 7'-CH₂), 1.96–2.06 м (1H, 6'-CH₂), 2.23 д. д. т (2H, 7'-CH₂, *J* 13.5, 8.7, 4.3 Гц), 2.63 д. д. д (1H, 5'-CH₂, *J* 9.2, 7.0, 2.2 Гц), 3.32 м (2H, 5'-CH₂), 5.01 д. д (1H, 7a'-CH, *J* 8.0, 4.5 Гц), 5.06 с (1H, 2'-CH), 6.70–8.24 (8H, ArH), 10.77 с (1H, NH_{индол}). Найдено, %: С 64.07; Н 4.42; N 18.21. C₂₂H₁₇N₅O₃. Вычислено, %: С 64.34; Н 4.05; N 18.76.

2'-(3,4-Дихлорфенил)-2-оксо-5',6',7',7a'-тетрагидроспиро[индолин-3,3'-пирролизин]-1',1'(2'H)-дикарбонитрил (4д) получали из 2-(3,4-дихлорбензилиден)малонитрила (1.00 г, 4.5 ммоль). Выход 1.25 г (68%), светло-кремовый порошок, т. пл. 128–130°C. Спектр ЯМР ¹H (DMCO-*d*₆), δ, м. д.: 1.75 м (1H, 6'-CH₂), 1.91–2.06 м (1H, 6'-CH₂), 2.18–2.28 м (2H, 6'-CH₂), 2.48 д. д (2H, 5'-CH₂, *J* 3.7, 1.8 Гц), 2.55–2.66 м (1H, 5'-CH₂), 3.24 т. д (1H, 5'-CH₂, *J* 9.5, 6.4 Гц), 4.91 с (1H, 2'-CH), 4.98 д. д (1H, 7a'-CH, *J* 8.1,

4.4 Гц), 6.72 д (1H, ArH, *J* 7.8 Гц), 6.97 д (1H, ArH, *J* 7.6 Гц), 7.20 т (1H, ArH, *J* 7.7 Гц), 7.42 д. д (1H, ArH, *J* 8.6, 2.3 Гц), 7.46 д. д (1H, ArH, *J* 8.5, 2.1 Гц), 7.65 м (2H, ArH), 7.78 м (1H, ArH), 10.81 с (1H, NH_{индол}). Найдено, %: С 62.01; Н 3.96; N 13.79. C₂₂H₁₆Cl₂N₄O. Вычислено, %: С 62.42; Н 3.81; N 13.42.

2'-Фенил-2-оксо-5',6',7',7a'-тетрагидроспиро[индолин-3,3'-пирролизин]-1',1'(2'H)-дикарбонитрил (4к) получали из бензилиденмалонитрила (0.89 г, 4.5 ммоль). Выход 1.19 г (70%), белый порошок, т. пл. 191–193°C. Спектр ЯМР ¹H (DMCO-*d*₆), δ, м. д.: 1.74 м (1H, 6'-CH₂), 2.00 м (1H, 6'-CH₂), 2.18–2.28 м (2H, 7'-CH₂), 2.21 д. д (2H, 5'-CH₂, *J* 3.7, 1.8 Гц), 2.60 м (1H, 5'-CH₂), 3.25 м (1H, 5'-CH₂), 4.77 с (1H, 2'-CH), 4.96 д. д (1H, 7a'-CH, *J* 8.1, 4.5 Гц), 6.68–7.76 (ArH, 7H), 10.67 с (1H, NH_{индол}). Найдено, %: С 74.13; Н 5.38; N 15.49. C₂₂H₁₈N₄O. Вычислено, %: С 74.56; Н 5.12; N 15.81.

Общая методика синтеза 2-оксо-1'-(R-арил)-5',6',7',7a'-тетрагидроспиро[индолин-3,3'-пирролизин]-2',2'(1'H)-дикарбонитрилов. Смесь бензилиденмалонитрила (4.5 ммоль), изатина (0.66 г, 4.5 ммоль) и пролина (0.52 г, 4.5 ммоль) в 15 мл этилового спирта кипятили в течение 2 ч. После охлаждения к полученному раствору добавляли 10 мл дистиллированной воды, полученный осадок отфильтровывали и сушили.

2-Оксо-1'-(4-нитрофенил)-5',6',7',7a'-тетрагидроспиро[индолин-3,3'-пирролизин]-2',2'(1'H)-дикарбонитрил (5г) получали из 2-(4-нитробензилиден)малонитрила (0.89 г, 4.5 ммоль). Выход 1.35 г (87%), светло-желтый порошок, т. пл. 179–180°C. Спектр ЯМР ¹H (DMCO-*d*₆), δ, м. д.: 1.62–2.03 (6H, 5',6',7'-CH₂), 4.42 м (1H, 7a'-CH), 4.92 д (1H, 1'-CH, *J* 9.6 Гц), 6.98–8.01 м (ArH, 7H), 11.32 с (1H, NH_{индол}). Найдено, %: С 64.69; Н 4.46; N 18.24. C₂₂H₁₇N₅O₃. Вычислено, %: С 64.34; Н 4.05; N 18.76.

2-Оксо-1'-(3,4-дихлорфенил)-5',6',7',7a'-тетрагидроспиро[индолин-3,3'-пирролизин]-2',2'(1'H)-дикарбонитрил (5д) получали из 2-(3,4-дихлорбензилиден)малонитрила (1.00 г, 4.5 ммоль). Выход 1.37 г (75%), кремовый порошок, т. пл. 128–130°C. Спектр ЯМР ¹H (DMCO-*d*₆), δ, м. д.: 1.78–2.04 м (6H, 5',6',7'-CH₂), 4.43 м (1H, 7a'-CH), 4.81 д (*J* 9.5 Гц, 1H, 1'-CH), 6.96–7.85 (ArH, 7H), 11.30 с (1H, NH_{индол}). Найдено, %: С, 62.01; Н, 3.96; N, 13.79. C₂₂H₁₆Cl₂N₄O. Вычислено, %: С, 62.42; Н, 3.81; N, 13.42.

2-Оксо-1'-фенил-5',6',7',7а'-тетрагидроспи-ро[индолин-3,3'-пирролизин]-2',2'(1'Н)-дикар-бонитрил (5к) получали из бензилиденмалоно-нитрила (0.89 г, 4.5 ммоль). Выход 1.30 г (76%), бежевый порошок, т. пл. 185–186°C. Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-*d*₆), δ, м. д.: 1.59–2.01 м (6H, 5',6',7'-CH₂), 4.42 т (1H, 7а'-CH, *J* 6.9 Гц), 4.58 д (1'-CH, *J* 2.1 Гц), 6.87–7.81 м (ArH, 7H), 10.98 с (1H, NH_{индол}). Найдено, %: С 74.83; Н 5.52; N 15.97. C₂₂H₁₈N₄O. Вычислено, %: С 74.56; Н 5.12; N 15.81.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Борисова Светлана Васильевна, <https://orcid.org/0000-0001-8025-1296>

Мещерякова Анна Аркадьевна, <https://orcid.org/0000-0002-8039-1106>

Сорокин Виталий Викторович, <http://orcid.org/0000-0002-5861-3307>

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Molteni G., Silvani A. // Eur. J. Org. Chem. 2021. Vol. 202. P. 1653. doi 10.1002/ejoc.202100121
2. Izmet'ev A.N., Gazieva G., Kravchenko A.N. // Chem. Heterocycl. Compd. 2021. Vol. 56. N 3. P. 255. doi 10.1007/s10593-020-02654-z
3. Zhao H., Zhao Y. // Molecules. 2023. Vol. 28. P. 113. doi 10.3390/molecules28186488
4. Breugst M., Reissig H. U. // Angew. Chem. Int. Ed. 2020. Vol. 59. P. 12293. doi 10.1002/anie.202003115
5. Brandão P., Marques C.S., Carreiro E.P., Pineiro M., Burke A.J. // Chem. Record. 2021. Vol. 21. N 4. P. 924. doi 10.1002/tcr.202000167
6. Panda S.S., Girgis A.S., Aziz M.N., Bekheit M.S. // Molecules. 2021. Vol. 28. doi 10.3390/molecules28020618
7. Boddy A.J., Bull J.A. // Org. Chem. Front. 2021. Vol. 8. P. 1026. doi 10.1039/d0qo01085e
8. Nasri S., Bayat M., Mirzaei F. // Top. Curr. Chem. 2021. Vol. 379. P. 121. doi 10.1007/s41061-021-00337-7
9. Ratmanova N.K., Andreev I.A., Leontiev A.V., Momotova D., Novoselov A.M., Ivanova O.A., Trushkov I.V. // Tetrahedron. 2020. Vol. 76 P. 25. doi 10.1016/j.tet.2020.131031
10. Chiacchio M.A., Legnani L. // Int. J. Mol. Sci. 2024. Vol. 25. P. 12. doi 10.3390/ijms25021298
11. Domingo L.R., Kula K., Rios-Gutiérrez M. // Eur. J. Org. Chem. 2020. Vol. 37. P. 5938. doi 10.1002/ejoc.202000745
12. Senthil Kumar G., Satheeshkumar R., Kaminsky W., Platts J., Rajendra Prasad K.J. // Tetrahedron Lett. 2014. Vol. 55. P. 5475. doi 10.1016/j.tetlet.2014.08.036
13. Altowyan M.S., Soliman S.M., Haukka M., Al-Shaalan N.H., Alkharboush A.A., Barakat A. // Crystals. 2022. Vol. 12. N 1. Art. no. 5. doi 10.3390/cryst12010005
14. Barakat A., Haukka M., Soliman, S.M., Ali M., Al-Majid A.M., El-Faham A., Domingo L.R. // Molecules. 2021. Vol. 26. N 23. Art. no. 7276. doi 10.3390/molecules26237276
15. Barakat A., Soliman S.M., Al-Majid A.M., Ali M., Islam M.S., Elshaier Y.A.M.M., Ghabbour H.A. // J. Mol. Struct. 2018. Vol. 1152. P. 101. doi 10.1016/j.molstruc.2017.09.086
16. Peng C., Ren J., Xiao J.A., Zhang H., Yang H., Luo Y. // Beilstein J. Org. Chem. 2014. Vol. 10. P. 352. doi 10.3762/bjoc.10.33
17. Anis'kov A., Klochkova I., Tumskiy R., Yegorova A. // Molecules. 2017. Vol. 22. N 12. Art. no. 2134. doi 10.3390/molecules22122134
18. Haddad S., Boudrigha S., Porzio F., Soldera A., Askri M., Knorr M., Rousselin Y., Kubicki M.M., Golz C., Strohm-ann C. // J. Org. Chem. 2015. Vol. 80. N 18. P. 9064. doi 10.1021/acs.joc.5b01399
19. Moshkin V.S., Martynov K.V., Sosnovskikh V.Y. // Tetrahedron Lett. 2020. Vol. 61. N 16. Art. no. 151770. doi 10.1016/j.tetlet.2020.151770
20. Taha A.G., Elboray E.E., Kobayashi Y., Furuta T., Abbas-Temirek H.H., Aly M.F. // J. Org. Chem. 2021. Vol. 86. N 1. P. 547. doi 10.1021/acs.joc.0c02241
21. Dandia A., Khan S., Soni P., Indora A., Mahawar D.K., Pandya P., Chauhan C.S. // Bioorg. Med. Chem. Lett. 2017. Vol. 27. N 13. P. 2873. doi 10.1016/j.bmcl.2017.04.083
22. Tabatabaei Rezaei S.J., Nabid M.R., Yari A., Ng S.W. // Ultrasonics Sonochemistry. 2011. Vol. 18. N 1. P. 49. doi 10.1016/j.ultsonch.2010.05.016
23. Vidya S., Priyan K., Velayudhan Jayasree D., Deepthi A., Biju P.G. // Synth. Commun. 2019. Vol. 49. N 12. P. 1592. doi 10.1080/00397911.2019.1605444
24. Борисова С.В., Сорокин В.В. // ЖОХ. 2022. Т. 92. Вып. 1. С. 22. doi 10.31857/S00444460X22010048; Borisova S.V., Sorokin V.V. // Russ. J. Gen. Chem. 2022. Vol. 92. N 1. P. 10. doi 10.1134/S1070363222010030
25. Kutyashev I.B., Ulitko M.V., Barkov A.Y., Zimitskiy N.S., Korotaev V.Y., Sosnovskik V.Y. // New J. Chem. 2019. Vol. 43. P. 18495. doi 10.1039/C9NJ04498A
26. Кутяшев И.Б., Барков А.Ю., Коротаев В.Ю., Сосновских В.Я. // ХГС. 2019. Т. 55. № 6. С. 529; Kutyashev I.B., Barkov A.Yu., Korotaev V.Yu., Sosnovskikh V.Ya. // Chem. Heterocycl. Compd. 2019. Vol. 55. N 6. P. 529. doi 10.1007/s10593-019-02490-w

Interconversions of 1,3-Dipolar Cycloaddition Products of Azomethine Ylides and Ylidenemalonitriles

S. V. Borisova^{a,*}, A. A. Meshcheryakova^b, and V. V. Sorokin^b

^a *Saratov State Medical University named after V. I. Razumovsky, Saratov, 410012 Russia*

^b *Saratov State University named after N. G. Chernyshevsky, Saratov, 410012 Russia*

**e-mail: chuvaikinasv@gmail.com*

Received June 10, 2024; revised July 7, 2024; accepted July 9, 2024

New substituted spiro pyrrole(z)idines were synthesized by the 1,3-dipolar cycloaddition reaction of ylidenemalonitriles and azomethine ylides generated *in situ* by condensation of isatin and α -amino acids (sarcosine, proline). The products's features of the regio- and diastereochemical structure were elucidated depending on the nature of the amino acid and the reaction conditions. Based on data from the analysis of the spectra of cycloaddition products obtained under various conditions, as well as some additional experiments, a probable scheme for the formation of products was proposed, including retro-1,3-dipolar cycloaddition and the retro-Mannich reaction. Methods for the selective synthesis of isomeric spiro pyrrolizidines were developed.

Keywords: spirooxindoles, 1,3-dipolar cycloaddition, azomethine ylides, idemalonitriles, retro-1,3-dipolar cycloaddition

ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ ГЕТЕРОСОЧЕТАНИЕ α -КАРБАНИОНА 2-МЕТИЛПРОПАНОАТА ЛИТИЯ И ВТОРИЧНЫХ α -КАРБАНИОНОВ АЦИЛАТОВ ЛИТИЯ

© 2024 г. А. В. Зорин¹, А. Т. Зайнашев¹, В. В. Зорин^{1,*}

¹ Уфимский государственный нефтяной технический университет,
Уфа, 450064 Россия

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

Поступило в редакцию 15 мая 2024 г.

После доработки 22 июля 2024 г.

Принято к печати 24 июля 2024 г.

При взаимодействии α -карбаниона 2-метилпропановой кислоты (А) с α -карбанионами ацилатов лития бутановой, пентановой, гексановой, гептановой и фенилэтановой кислот (В) в присутствии 1,2-дибромэтана образуется смесь продуктов окислительного гомо- (А-А, В-В) [2,2,3,3-тетраметил- и 2,3-диэтил- (или 2,3-дипропил-, 2,3-дибутил-, 2,3-дипентил-, 2,3-дифенил)янтарные кислоты] и гетеросочетания (А-В) [2,2-диметил-3-этил- (или 2,2-диметил-3-пропил-, 2,2-диметил-3-бутил-, 2,2-диметил-3-пентил-, 2,2-диметил-3-фенил) янтарные кислоты] с суммарным выходом 84–98%. Изучено влияние природы окислительного реагента (1,2-дибромэтана и других реагентов) и мольного соотношения сочетающихся α -карбанионов ацилатов лития на селективность образования продуктов гомо- и гетеросочетания.

Ключевые слова: α -карбанионы ацилатов лития, 1,2-дибромэтан, дикарбоновые кислоты, металлирование, окислительное гомо- и гетеросочетание, 2-метилпропаноат

DOI: 10.31857/S0044460X24040049, **EDN:** EBLHUE

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что окислительное сочетание карбанионов ацилатов лития приводит к различным производным (гомологам) янтарной кислоты [1–4]. В результате гетеросочетания разных по строению карбанионов ацилатов лития образуется смесь продуктов гомо- и гетеросочетания [5].

Ранее нами было показано, что при взаимодействии пар α -карбанионов ацилатов лития 2-метилпропановой, бутановой, пентановой, гексановой, гептановой и фенилэтановой кислот, полученных из различных СН-кислот (А-Н, В-Н) под действием диизопропиламида лития в ТГФ, с 1,2-дибромэтаном образуется смесь продуктов окислительного гомо- (2,2,3,3-тетраметил-, 2,3-диэтил-, 2,3-дипропил-, 2,3-дибутил-, 2,3-дипентил- и 2,3-дифенил)янтарные кислоты) и гетеросочетания (2,2-диметил-3-этил-,

2-пропил-3-этил-, 2-бутил-3-этил-, 2-пентил-3-этил-, 2-фенил-3-этил-, 2-бутил-3-пропил-, 2-пентил-3-пропил-, 2-пропил-3-фенил-, 2-бутил-3-пентил-, 2-бутил-3-фенил- и 2-пентил-3-фенил)янтарные кислоты) с суммарным выходом 83–99% [5]. Селективность образования продуктов гомо- и гетеросочетания зависит от строения взаимодействующих α -карбанионов.

В данной работе исследовано влияние строения окислителя на селективность образования продуктов гомо- и гетеросочетания на примере окислительного гетеросочетания третичного α -карбаниона 2-метилпропаноата лития и вторичных α -карбанионов ацилатов лития.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

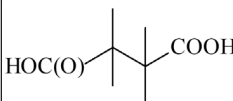
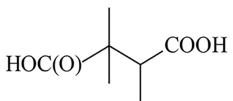
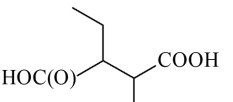
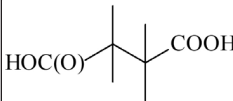
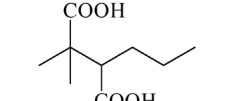
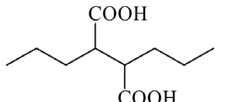
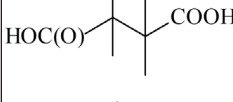
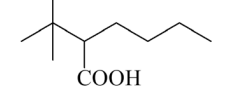
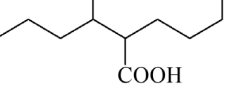
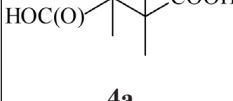
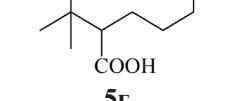
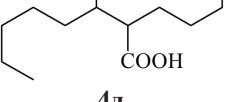
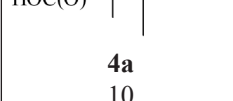
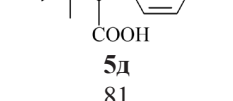
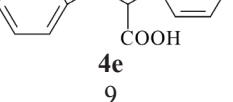
Установлено, что при взаимодействии пар α -карбанионов ацилатов лития A^-Li^+ и B^-Li^+ $2a-e$,

генерированных из 2-метилпропановой (**1а**), бутановой (**1б**), пентановой (**1в**), гексановой (**1г**), гептановой (**1д**) и фенилэтановой (**1е**) кислот под действием диизопропиламида лития (LDA), с 1,2-дибромэтаном **3а** в ТГФ при 20–25°C в атмосфере аргона при мольном соотношении реагентов $A^-Li^+:B^-Li^+:LDA:3a$, равном 1:1:4:1, в течение 2 ч образуется смесь продуктов окислительного гомо- (А-А, В-В) [2,2,3,3-тетраметил- (**4а**), 2,3-диэтил- (**4б**),

2,3-дипропил- (**4в**), 2,3-дибутил- (**4г**), 2,3-дипентил- (**4д**) и 2,3-дифенилэтановые кислоты (**4е**)] и гетеросочетания (А-В) [2,2-диметил-3-этил- (**5а**), 2,2-диметил-3-пропил- (**5б**), 2,2-диметил-3-бутил- (**5в**), 2,2-диметил-3-пентил- (**5г**) и 2,2-диметил-3-фенилэтановые (**5д**) кислоты] с суммарным выходом 84–98% (табл. 1, схема 1).

Кислоты **4а–е**, **5а–д** выделены из реакционной смеси экстракцией серным эфиром, разделены

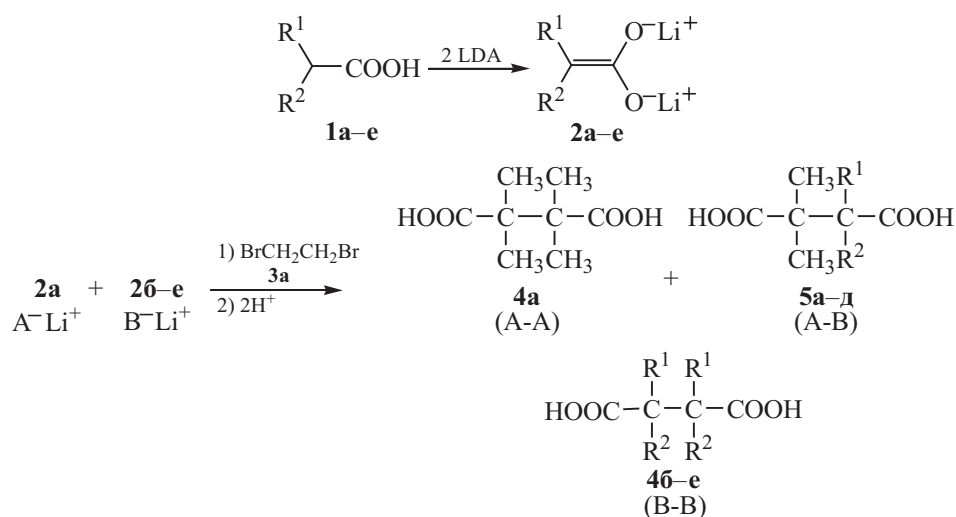
Таблица 1. Выходы продуктов гомо- и гетеросочетания в реакции^а различных по строению пар α -карбанионов ацилатов лития с 1,2-дибромэтаном.

№ опыта	Пара α -карбанионов		Суммарный выход, % ^б	Относительный выход (мольная доля) продуктов гомо- и гетеросочетания, %		
	A ⁻ Li ⁺	B ⁻ Li ⁺		A-A	A-B	B-B
1	2а	2б	98	 4а 32	 5а 33	 4б 35
2	2а	2в	92	 4а 21	 5б 31	 4в 48
3	2а	2г	96	 4а 14	 5в 30	 4г 56
4	2а	2д	92	 4а 17	 5г 34	 4д 49
5	2а	2е	83	 4а 10	 5д 81	 4е 9

^а 20–25°C, растворитель – ТГФ, инертная атмосфера (Ar), 2 ч, мольное соотношение $A^-Li^+:B^-Li^+:LDA:3a = 1:1:4:1$.

^б В % от теоретического.

Схема 1.



$\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Me}$ (**4a**); $\text{R}^1 = \text{H}$, $\text{R}^2 = \text{Et}$ (**4b**), Pr (**4в**), Bu (**4r**), Pent (**4д**), Ph (**4e**); $\text{R}^1 = \text{H}$, $\text{R}^2 = \text{Et}$ (**5a**), Pr (**5б**), Bu (**5в**), Pent (**5r**), Ph (**5д**).

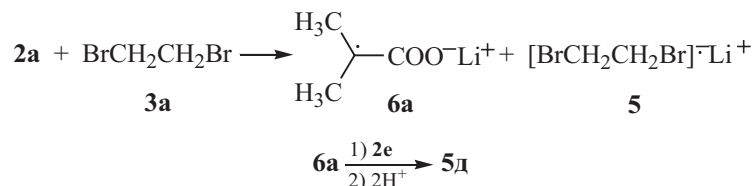
методом колоночной хроматографии и идентифицированы с использованием методов спектроскопии ЯМР ^1H и ^{13}C и хромато-масс-спектрометрии (ХМС). Спектральные характеристики соединений **4a–e** удовлетворительно совпадают с описанными в литературе [6].

Из анализа относительных выходов (мольных долей) продуктов гомо- и гетеросочетания (по данным ГЖХ), образующихся в результате взаимодействия различных пар α -карбанионов ацилатов лития с 1,2-дибромэтаном, следует, что селективность образования продуктов гомо- и гетеросочетания зависит от строения сочетающихся третичного α -карбаниона **2a** и вторичных α -карбанионов **2b–e** (табл. 1). Так, при сочетании α -карбаниона 2-метилпропаноата **2a** со вторичными α -карбанионами ацилатов лития **2b–d** (оп. № 1–4) с увеличением длины углеводородной цепи α -карбаниона выходы продуктов гомосочетания вторичных α -карбанионов имеют тенденцию к возрастанию, а продукта **4a** гомосочетания третичного α -карбаниона **2a** – к снижению (табл. 1). При этом селективность образования продуктов гетеросочетания остается практически неизменной. Однако гетеросочетание карбаниона **2a** с α -карбанионом фенилацетата **2e** (оп. № 5), напротив, дает продукт гетеросочетания с высокой селективностью.

Можно предположить, что аномально высокая селективность образования 2,2-диметил-3-фенил-янтарной кислоты **5д** при сочетании α -карбаниона фенилацетата с α -карбанионом 2-метилпропаноата связана с наибольшей разницей в содержании енольных форм этих карбанионов, а также с их стабильностью и, соответственно, реакционной способностью образующихся из них свободных радикалов [7, 8].

Если предположить, что одноэлектронное окисление третичного α -карбаниона 2-метилпропаноата лития протекает менее эффективно, чем α -карбаниона фенилацетата, так как в последнем случае образуется более стабильный бензильный радикал [7, 8], то образующиеся из α -карбаниона 2-метилпропаноата менее стабильные, но более реакционноспособные радикалы **6a** в значительной степени успевают присоединиться к α -карбанионам фенилацетата **2e**, концентрация енольной формы которых существенно выше, чем у α -карбаниона 2-метилпропаноата, что характерно для типичных СН-кислот (например, β -дикетонов, β -кетэфиров [9–12]), содержащих алкильные или фенильные заместители у енольной группировки (схема 2). Этими же факторами обусловлено снижение селективности образования продукта гомосочетания **4a**.

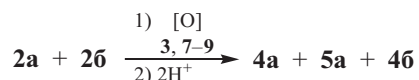
Схема 2.



Следует отметить, что при сочетании вторичных α -карбанионов с α -карбанионом фенилацетата [5] наблюдается обратная картина (селективность продуктов гетеросочетания резко снижается). Это, по-видимому, связано с тем, что окисление вторичного карбаниона фенилацетата протекает существенно легче, чем других вторичных α -карбанионов, принимающих участие в гетеросочетании, так как

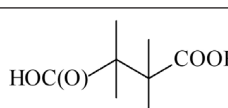
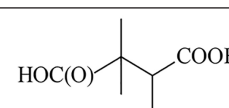
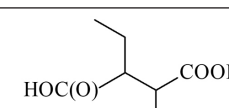
приводит к радикалу с неспаренным электроном в бензильном положении [7, 8]. При этом разница в концентрациях енольных форм енолят-анионов в этом случае [5] должна быть заметно меньше, чем при окислительном гетеросочетании третичного α -карбаниона 2-метилпропаноата и вторичного фенилацетата [9–18].

Схема 3.



[O] = HlgCH₂CH₂Hlg [Hlg = Br (**3a**), I (**3b**)], CHlg₄ [Hlg = Cl (**7a**), Br (**7b**)], HlgNEt₂ [Hlg = Cl (**8a**), Br (**8b**)], I₂ (**9**).

Таблица 2. Выходы продуктов окислительного сочетания^a α -карбанионов бутаноата (**2a**) и 2-метилпропаноата лития (**2b**) под действием различных окислительных реагентов.

Окислительный реагент	Суммарный выход, % ^b	Относительный выход (молярная доля) продуктов гомо- и гетеросочетания, %		
				
		4a	5a	4b
3a	98	32	33	35
3b	73	20	39	41
7a	53	10	29	61
7b	59	10	31	59
8a	54	13	32	55
8b	59	12	29	59
9	61	8	35	57

^a 20–25°C, растворитель – ТГФ, инертная атмосфера (Ar), 2 ч, молярное соотношение **2a:2b:LDA:3(7)** = 1:1:4:1, **2a:2b:LDA:8(9)** = 1:1:4:2.

^b В % от теоретического.

Возможно, при окислительном сочетании третичного α -карбаниона 2-метилпропаноата со вторичным анионом фенилацетата их гомосочетания ограничены полярными и стерическими факторами енолят-анионов и анион-радикалов, образующихся из них, что увеличивает долю их гетеросочетания.

Также нами изучено влияние природы окислительного реагента на протекание реакции на примере сочетания α -карбанионов 2-метилпропаноата и бутаноата лития. В аналогичных условиях проведено гетеросочетание α -карбанионов 2-метилпропаноата (**2а**) и бутаноата (**2б**) лития под действием различных окислительных реагентов ([O]): 1,2-дибром- (**3а**), 1,2-диодэтана (**3б**), тетрафлор- (**7а**), тетрабромметана (**7б**), N,N-диэтил-N-хлор- (**8а**), N,N-диэтил-N-бром-амин (**8б**) и иода (**9**) (схема 3).

Полученные результаты (табл. 2) показывают, что селективность образования продуктов гомо- и гетеросочетания в целом мало зависит от природы окислительного реагента. Исключение составляют 1,2-дибром- (**3а**) и 1,2-диодэтан (**3б**), в случае которых разница в селективности образования продуктов гомо- и гетеросочетания несколько ниже, чем в других случаях.

На примере α -карбанионов 2-метилпропаноата (**2а**) и бутаноата (**2б**) лития проведено исследование влияния соотношения сочетающихся под действием 1,2-дибромэтана **3а** α -карбанионов ацилатов лития на селективность образования продуктов гомо- и гетеросочетания (табл. 3). Установлено, что выходы продуктов гомо- и гетеросочетания зависят от моль-

ного соотношения α -карбанионов ацилатов лития, что позволяет влиять на селективность образования этих продуктов.

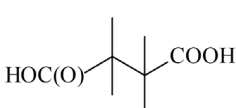
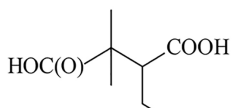
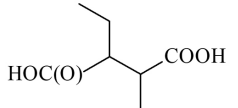
ВЫВОДЫ

Таким образом, в результате исследования реакций окислительного гетеросочетания третичного α -карбаниона 2-метилпропаноата лития и вторичных α -карбанионов ацилатов лития выявлено влияние строения окислителя (1,2-дибромэтана и других) и сочетающихся третичного и вторичных α -карбанионов, а также их соотношения, на селективность образования продуктов гомо- и гетеросочетания.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали соединения с чистотой не менее 99% (Sigma-Aldrich, Merk, Fluka, Acros и др.). Спектры ЯМР записаны на спектрометрах Bruker AMX300 [300 (^1H), 75.47 МГц (^{13}C)] и AV500 [500 (^1H), 125.76 МГц (^{13}C)] относительно ТМС, в качестве растворителя использовали смесь CDCl_3 - CF_3COOH . Хроматографический анализ выполнен на программно-аппаратном комплексе Хроматэк-Кристалл 5000.2 с пламенно-ионизационным детектором, газ-носитель – гелий (1.1 мл/мин), капиллярная колонка Restek RTX-5 (30 м \times 0.25 мм \times 0.25 мкм). Использовали программированный температурный режим: 50–270 $^\circ\text{C}$, скорость подъема температуры 10 или 20 град/мин. Хромато-масс-спектральный анализ проведен на приборе GCMS-QP2010S Shimadzu (Япония), электронная ионизация при

Таблица 3. Выходы продуктов окислительного сочетания^а α -карбанионов бутаноата (**2а**) и 2-метилпропаноата лития (**2б**) под действием 1,2-дибромэтана при различных соотношениях реагентов **2а:2б**.

Соотношение 2а:2б	Относительный выход (мольная доля) продуктов гомо- и гетеросочетания, %		
	 4а	 5а	 4б
1:3	30	42	28
1:1	32	33	35
3:1	71	24	5

^а 20–25 $^\circ\text{C}$, растворитель – ТГФ, инертная атмосфера (Ar), 2 ч.

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

Окислительное гетеросочетание α -карбаниона 2-метилпропаноата и вторичных α -карбанионов ацилатов лития под действием 1,2-дибромэтана.

В трехгорлую колбу, снабженную магнитной мешалкой, термометром и газоподводящей трубкой, в атмосфере аргона помещали 0.01 моль LDA в 30 мл абсолютного ТГФ и охлаждали до 0–5°C на ледяной бане. Затем, при перемешивании прибавляли растворы (0.0025 моль) кислот А (**2а–д**) и В (**2б–е**) в 20 мл ТГФ. Реакционную смесь нагревали до 35–40°C и перемешивали 30–40 мин. После охлаждения до 20–25°C добавляли 0.0025 моль 1,2-дибромэтана **3а** и перемешивали в течение 2 ч. После завершения реакции в реакционную смесь добавляли 30–40 мл дистиллированной воды. Водный слой обрабатывали соляной кислотой до pH = 1 и экстрагировали диэтиловым эфиром (3×30 мл). Эфирные вытяжки сушили Na₂SO₄. После упаривания эфира получали смеси кристаллов дикарбоновых кислот **4а–е**, **5а–д** – продуктов гомо- и гетеросочетания, которые анализировали методом ГЖХ в присутствии тетрадекана в качестве внутреннего стандарта, разделяли с помощью колоночной хроматографии (элюент – гексан–этилацетат, 9:1) и идентифицировали методами спектроскопии ЯМР ¹H и ¹³C и ХМС. Аналогично проводили опыты при соотношении реагентов **2а:2б:3а** = 1:3:2, 3:1:2. Спектральные характеристики ЯМР ¹H и ¹³C продуктов гомосочетания **4а–е** и соединения **5а** совпадают с описанными в литературе [5, 6].

2,2-Диметил-3-пропилянтарная кислота (5б).

Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д.: 0.84 т (3H, CH₃, J 7.2 Гц), 1.05 с (3H, CH₃), 1.09 с (3H, CH₃), 1.05–1.55 м (2H, CH₂), 1.39–1.68 м (2H, CH₂), 2.50 с (1H, CH). Спектр ЯМР ¹³C, δ _C, м. д.: 13.18 (CH₃), 21.90 (CH₃), 22.35 (CH₂), 22.83 (CH₃), 30.20 (CH₂), 45.07 (C), 52.67 (CH), 182.27 (C=O), 184.84 (C=O). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн.}}$, %): 100 (11), 98 (42), 83 (16), 70 (17), 69 (100), 56 (35), 55 (23), 41 (62), 39 (20), 32 (8).

2,2-Диметил-3-бутилянтарная кислота (5в).

Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д.: 0.91 т (3H, CH₃, J 7.2 Гц), 1.29 с (3H, CH₃), 1.30 с (3H, CH₃), 1.22–1.67 м (4H,

CH₂), 1.55–1.99 м (2H, CH₂), 2.63–2.80 м (1H, CH). Спектр ЯМР ¹³C, δ _C, м. д.: 13.28 (CH₃), 21.84 (CH₃), 22.53 (CH₂), 22.89 (CH₃), 27.77 (CH₂), 30.41 (CH₂), 45.09 (C), 52.85 (CH), 182.18 (C=O), 184.75 (C=O). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн.}}$, %): 112 (34), 84 (15), 83 (13), 70 (24), 69 (100), 57 (23), 56 (59), 55 (33), 41 (67), 39 (19).

2,2-Диметил-3-пентилянтарная кислота (5г).

Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д.: 0.88 т (3H, CH₃, J 7.2 Гц), 1.27 с (3H, CH₃), 1.29 с (3H, CH₃), 1.16–1.54 м (6H, CH₂), 1.55–1.76 м (2H, CH₂), 2.67–2.73 м (1H, CH). Спектр ЯМР ¹³C, δ _C, м. д.: 12.87 (CH₃), 21.37 (CH₃), 21.91 (CH₂), 22.33 (CH₃), 25.21 (CH₂), 28.32 (CH₂), 30.96 (CH₂), 44.68 (C), 52.59 (CH), 181.79 (C=O), 184.42 (C=O). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн.}}$, %): 126 (30), 84 (16), 83 (17), 70 (26), 69 (100), 57 (22), 56 (66), 55 (34), 41 (72), 39 (17).

2,2-Диметил-3-фенилянтарная кислота (5д).

Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д.: 1.23 с (3H, CH₃), 1.38 с (3H, CH₃), 4.27 с (1H, CH), 7.24–7.30 м (1H, CH_{Ar}), 7.31–7.38 м (2H, CH_{Ar}), 7.38–7.42 м (2H, CH_{Ar}). Спектр ЯМР ¹³C, δ _C, м. д.: 19.49 (CH₃), 25.41 (CH₃), 44.94 (C), 57.28 (CH), 127.85 (2CH_{Ar}), 128.37 (CH_{Ar}), 128.95 (2CH_{Ar}), 136.45 (C_{Ar}), 181.30 (C=O), 185.06 (C=O). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн.}}$, %): 133 (12), 132 (100), 131 (9), 118 (10), 117 (82), 115 (22), 91 (23), 65 (13), 51 (10), 39 (14).

Окислительное сочетание α -карбанионов 2-метилпропаноата и бутаноата лития под действием различных реагентов.

В трехгорлую колбу, снабженную магнитной мешалкой, термометром и газоподводящей трубкой, в атмосфере аргона помещали 0.01 моль диизопропиламида лития в 30 мл тетрагидрофурана и охлаждали до 0–5°C на ледяной бане. Затем при перемешивании подавали раствор 0.0025 моль 2-метилпропановой (**1а**) и 0.0025 моль бутановой (**1б**) кислот в 20 мл абсолютного тетрагидрофурана. Реакционную смесь нагревали до 35–40°C и перемешивали 30–40 мин. После охлаждения до 20–25°C добавляли в реакционную смесь 0.0025 моль 1,2-диодэтана **3б** [или 0.0025 моль тетрахлор- (**7а**), тетрабромметана (**7б**), 0.005 моль N,N-диэтил-N-хлор- (**8а**), N,N-диэтил-N-бромамина (**8б**), иода (**9**)] и перемешивали в течение 2 ч. После завершения реакции в реакционную смесь добавляли 30–40 мл дистиллированной воды. Водный слой обрабатывали соляной кислотой

до pH = 1 и экстрагировали диэтиловым эфиром (3×30 мл). Эфирные вытяжки сушили Na₂SO₄. После упаривания эфира получали смеси кристаллов дикарбоновых кислот **4а**, **4б**, **5а**, которые анализировали методами ГЖХ, спектроскопии ЯМР ¹H, ¹³C и ХМС.

ФИНАНСОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зорин А.В., Зайнашев А.Т., Зорин В.В. // ЖОХ. 2016. Т. 86. Вып. 11. С. 1826; Zorin A.V., Zaynashev A.T., Zorin V.V. // Russ. J. Gen. Chem. 2016. Vol. 86. N 11. P. 1826. doi 10.1134/S1070363216110116
2. Зорин А.В., Зайнашев А.Т., Зорин В.В. // Баш. хим. ж. 2014. Т. 21. Вып. 1. С. 61.
3. Зорин А.В., Зайнашев А.Т., Зорин В.В. // Баш. хим. ж. 2014. Т. 21. Вып. 2. С. 58.
4. Зорин А.В., Зайнашев А.Т., Зорин В.В. // Баш. хим. ж. 2014. Т. 21. Вып. 4. С. 45.
5. Зорин А.В., Зайнашев А.Т., Зорин В.В. // ЖОрХ. 2023. Т. 59. С. 1142; Zorin A.V., Zaynashev A.T., Zorin V.V. // Russ. J. Org. Chem. 2023. Vol. 59. P. 1482. doi 10.1134/S107042802309004X
6. Чанышева А.Р., Зорин А.В., Зорин В.В. // Баш. хим. ж. 2014. Т. 21. Вып. 2. С. 99.
7. Химия свободных радикалов. Структура и механизм реакций / Под ред. Д. Нонхибела, Дж. Уолтона. М.: Мир, 1977. 606 с.
8. Прайер У. Свободные радикалы. М.: Атомиздат, 1970. 334 с.
9. Wheland G.W. Advanced Organic Chemistry. New York.: Wiley, 1960. Ch. 14.
10. Ингольд К. Теоретические основы органической химии. М.: Мир, 1973. 1056 с.
11. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М.: Мир, 1976. С. 61.
12. Gero A. // J. Org. Chem. 1954. Vol. 19. N 12. P. 1960. doi 10.1021/jo01377a013
13. Nonhebel D.C. // Tetrahedron. 1968. Vol. 24. N 4. P. 1869. doi 10.1016/S0040-4020(01)82493-5
14. Burdett J.L., Rogers M.T. // J. Am. Chem. Soc. 1964. Vol. 86. N 11. P. 2105. doi 10.1021/ja01065a003
15. Молин Ю.Н., Иоффе С.Т., Заев Е.К., Соловьева Е.К., Кугучева Е.Е., Воеводский В.В., Кабачник М.И. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1965. С. 1556.
16. Yoffe S.T., Fedin E.I., Petrovskii P.V. Kabachnik M.I. // Tetrahedron Lett. 1966. Vol. 7. N. 24. 2661. doi 10.1016/S0040-4039(00)62003-8
17. Tanaka M., Shono T., Shinra K. // J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sect. 1967. Vol. 88. P. 1068.
18. Tanaka M., Shono T., Shinra K. // Bull. Chem. Soc. Japan. 1969. Vol. 42. N 11. P. 3190. doi 10.1246/bcsj.42.3190
19. Кольцов А.И., Хейфец Г.М. // Усп. хим. 1971. Т. 11. № 9. С. 1646.

Oxidative Heterocoupling of Lithium 2-Methylpropanoate α -Carbanion and Secondary α -Carbanions of Lithium Acylates

A. V. Zorin^a, A. T. Zaynashev^a, and V. V. Zorin^{a,*}

^a Ufa State Petroleum Technological University, Ufa, 450062 Russia

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

Received May 15, 2024; revised July 22, 2024; accepted July 24, 2024

When the α -carbanion of 2-methylpropanoate (A) reacts with the α -carbanions of lithium butanoate, pentanoate, hexanoate, heptanoate and phenylacetate (B) in the presence of 1,2-dibromoethane, a mixture of oxidative homocoupling (A-A, B-B) products [2,2,3,3-tetramethyl- and 2,3-diethyl- (or 2,3-dipropyl-, 2,3-dibutyl-, 2,3-dipentyl-, 2,3-diphenyl)succinic acids] and heterocouplings (A-B) products [2,2-dimethyl-3-ethyl- (or 2,2-dimethyl-3-propyl-, 2,2-dimethyl-3-butyl-, 2,2-dimethyl-3-pentyl-, 2,2-dimethyl-3-phenyl)succinic acids] is formed with a total yield of 84–98%. The effect of the nature of the oxidizing reagent (1,2-dibromoethane and other reagents) and the molar ratio of coupling α -carbanions of lithium acylates on the selectivity of the formation of homo- and heterocoupling products was studied.

Keywords: α -carbanions of lithium acylates, 1,2-dibromoethane, dicarboxylic acids, metalation, oxidative homo- and heterocoupling, 2-methylpropanoate

ЭКСТРАКЦИОННОЕ И СОРБЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ РЕНИЯ(VII) С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ОЛИГОДЕНТАТНЫХ β-АМИНОФОСФОРИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

© 2024 г. А. Н. Туранов¹, В. К. Карандашев², О. И. Артюшин³, Е. В. Смирнова^{3,*}

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

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

³ Институт элементоорганических соединений имени А. Н. Несмеянова Российской академии наук,
Москва, 119334 Россия

*e-mail: matveeva@gmail.com

Поступило в редакцию 19 мая 2024 г.

После доработки 22 июля 2024 г.

Принято к печати 25 июля 2024 г.

Изучено межфазное распределение микроколичеств ReO_4^- между водными растворами минеральных кислот и растворами олигодентатных β-аминофосфорильных соединений в органических растворителях. Определена стехиометрия экстрагируемых комплексов, рассмотрено влияние концентрации HClO_4 , HNO_3 , HCl и H_2SO_4 в водной фазе, структуры экстрагента и природы органического растворителя на эффективность перехода ионов ReO_4^- в органическую фазу. Показана возможность селективного извлечения и концентрирования Re(VII) комплексобразующим сорбентом, полученным путем нековалентного закрепления трис[бис(2-дифенилфосфорилэтил)аминоэтил]амин на поверхности макропористого полимера Amberlite XAD7HP.

Ключевые слова: экстракция, сорбция, рений(VII), аминофосфорильные соединения

DOI: 10.31857/S0044460X24040053, **EDN:** EBJMAU

ВВЕДЕНИЕ

Благодаря своим уникальным физико-химическим свойствам, рений и его сплавы широко используются в авиакосмической технике и нефтехимической промышленности. Поскольку рений является одним из наиболее редких элементов, в промышленном масштабе он добывается попутно при комплексной переработке сульфидных медных медно-молибденовых руд [1]. При пирометаллургической переработке такого сырья рений переходит в газовую фазу в виде Re_2O_7 и улавливается раствором серной кислоты. В настоящее время промывная серная кислота является основным источником получения рения. В связи с

постоянным ростом спроса на рений, в последнее время также развиваются методы извлечения его из вторичного сырья – отработанных сплавов и катализаторов [2–4].

Для извлечения и концентрирования рения из сернокислых растворов широко используются экстракционные методы [4–10]. В последнее время интенсивно развиваются методы сорбционного концентрирования ионов металлов с использованием сорбентов, полученных нековалентным закреплением органических соединений, содержащих функциональные комплексобразующие группы, на полимерной матрице [11].

Сорбционные свойства таких материалов в значительной степени определяются комплексообразующими и экстракционными свойствами иммобилизованных органических реагентов по отношению к извлекаемым ионам. Высокой экстракционной способностью по отношению к Re(VII) обладают алифатические амины, нейтральные фосфорорганические соединения, краун-эфиры и их ациклические аналоги – поданды, содержащие по концам полиэфирной цепи фосфорильные группы [12]. Это связано со способностью таких реагентов к протонированию в кислых средах и образованию гидрофобных катионных комплексов. Взаимодействие таких комплексов с анионом ReO_4^- способствует эффективному извлечению Re(VII) в органическую фазу в виде ионного ассоциата.

Показано, что полимерные сорбенты, импрегнированные третичными аминами, эффективно извлекают рений из сернокислых растворов [13, 14]. Ранее нами было показано, что эффективность экстракции Re(VII) аминами существенно возрастает при введении в молекулу амина фосфорильной группы [15, 16]. Это может быть связано с возможностью фосфорилированных аминов образовывать в кислых средах гидрофобные катионные комплексы, в которых осуществляются кооперативное взаимодействие донорных центров органического реагента с положительно заряженным катионом гидроксония.

Цель настоящей работы – исследование влияния строения олигодентатных β -аминофосфорильных соединений **1–8** (схема 1) на эффективность экстрак-

ции Re(VII) из растворов минеральных кислот, а также оценка возможности использования этих соединений в качестве активного компонента комплексообразующих сорбентов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

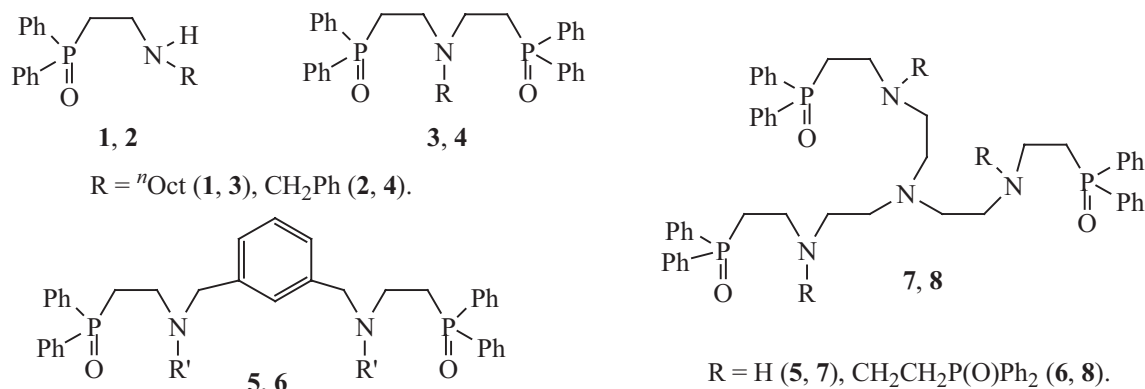
Рассмотрено влияние состава водной фазы на эффективность экстракции Re(VII) раствором соединения **8** в дихлорэтане. При постоянной концентрации ионов Cl^- в водной фазе зависимость коэффициента распределения рения (D_{Re}) от pH равновесной водной фазы выражается кривой с максимумом (рис. 1). Увеличение D_{Re} с уменьшением величины pH связано с увеличением доли протонированной формы экстрагента (L) в органической фазе, что способствует экстракции Re(VII) в виде ионной пары $\text{LH}^+\text{ReO}_4^-$ по анионообменному механизму:



где символами (о) и (в) обозначены компоненты органической и водной фаз, A^- – анион минеральной кислоты. Дальнейшее уменьшение pH приводит к снижению D_{Re} , что связано с конкурирующей экстракцией кислоты – макрокомпонента экстракционной системы.

Изучение влияния концентрации HClO_4 , HNO_3 , HCl и H_2SO_4 в водной фазе на межфазное распределение Re(VII) при экстракции раствором соединения **8** показало, что увеличение концентрации кислот приводит к уменьшению D_{Re} (рис. 2). Это связано со

Схема 1.



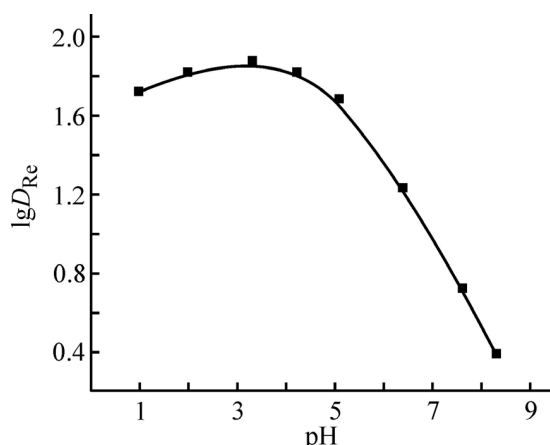


Рис. 1. Зависимость коэффициента распределения рения от рН равновесной водной фазы при экстракции 0.0002 М. раствором соединения **8** в дихлорэтане при постоянной концентрации ионов Cl⁻ (0.1 М.) в водной фазе.

смещением влево равновесия межфазного переноса ReO₄⁻ в органическую фазу [уравнение (1)]. Эффективность экстракции Re(VII) из растворов кислот возрастает в ряду HClO₄ < HNO₃ < HCl < H₂SO₄ (рис. 2). Это связано с тем, что увеличение устойчивости комплексов ЛНА, препятствующее протеканию анионообменной реакции (1), происходит в ряду кислот H₂SO₄ < HCl < HNO₃ < HClO₄, вследствие

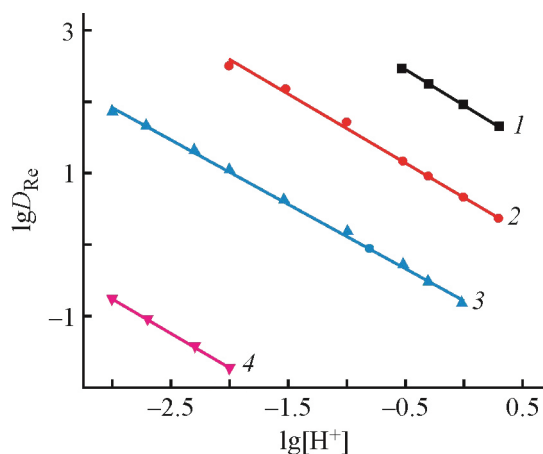


Рис. 2. Зависимость коэффициента распределения рения от концентрации ионов H⁺ в равновесной водной фазе при экстракции 0.0002 М. раствором соединения **8** в дихлорэтане при экстракции из растворов H₂SO₄ (1), HCl (2), HNO₃ (3) и HClO₄ (4).

Таблица 1. Коэффициенты распределения рения (lgD_{Re}) между 0.1 М. раствором HCl и 0.0002 М. растворами соединения **8** в органических растворителях.

Растворитель	lgD _{Re}
Нитробензол	2.89
1,2-Дихлорэтан	1.72
Хлористый метилен	1.32
Хлороформ	0.32
Толуол	-0.18

уменьшения энергии гидратации соответствующих анионов [17].

Природа органического растворителя оказывает существенное влияние на эффективность экстракции Re(VII). Величина D_{Re} возрастает по мере увеличения полярности органического растворителя (табл. 1), что характерно для экстракции ионных ассоциатов. Аналогичная зависимость эффективности экстракции рения от природы органического растворителя получена при экстракции фосфорилированными аминами [15, 16].

Влияние строения реагентов **1–8** на эффективность экстракции Re(VII) рассмотрено путем сопоставления величин D_{Re}, определенных в одинаковых экспериментальных условиях (табл. 2). Наиболее высокой экстракционной способностью по отношению к Re(VII) обладают гекса- и тетрафосфорилированные амины **8** и **6** соответственно. Уменьшение числа фосфорильных групп в молекулах этих соединений приводит к уменьшению D_{Re} при экстракции трифосфорилированным амином **7** и дифосфорилированным *m*-ксилилендиамином **5**. Та-

Таблица 2. Коэффициенты распределения рения (lgD_{Re}) между 0.1 М. раствором HCl и 0.001 М. растворами экстрагентов в дихлорэтане.

Экстрагент	lgD _{Re}
1	1.08
2	0.37
3	1.15
4	1.14
5	0.56
6	2.0
7	1.61
8	2.30

кое же изменение в величинах D_{Re} наблюдается при переходе от дифосфорилированного бензиламина **4** к его монофосфорилированному аналогу **2**. Однако увеличение числа фосфорильных групп в молекуле экстрагента практически не изменяет экстракции Re(VII) при переходе от дифосфорилированного октиламина **3** к его монофосфорилированному аналогу **1**. Замена октильного радикала при атоме азота в соединении **1** на бензильный (соединение **2**) приводит к уменьшению D_{Re} . По-видимому, это связано с увеличением электроотрицательности заместителя при атоме азота, сопровождающимся уменьшением основности реагента.

Стехиометрическое соотношение Re(VII)–экстрагент в экстрагируемых комплексах, определенное методом разбавления, составляет 1:1 (рис. 3), что соответствует экстракции ReO_4^- в виде ионных ассоциатов по уравнению (1) в условиях избытка экстрагента. Кроме того, при избытке Re(VII) в органическую фазу переходят также комплексы $\text{LH}_2^+(\text{ReO}_4^-)_2$ со стехиометрическим соотношением Re(VII):экстрагент = 2:1. На это указывают данные по насыщению раствора экстрагента рений(VII) (рис. 4).

Исследование селективности реагентов **8** и **6** показало, что при экстракции 0.01 М. растворами этих соединений в дихлорэтане из 1 М. раствора H_2SO_4 рений(VII) количественно извлекается в органическую фазу, а величины коэффициентов распределения Mo, W, Fe, Co, Ni, Mn, Cu, Zn и Cd не превышают 0.01. Это свидетельствует о высокой селективности этих реагентов.

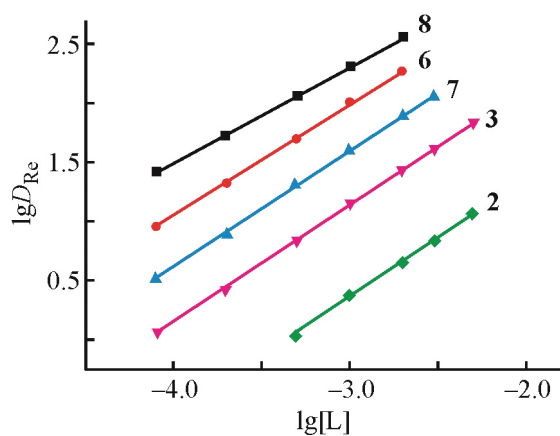


Рис. 3. Зависимость коэффициента распределения рения от концентрации экстрагентов **2**, **3**, **6–8** в дихлорэтане при экстракции из 0.1 М. растворов HCl.

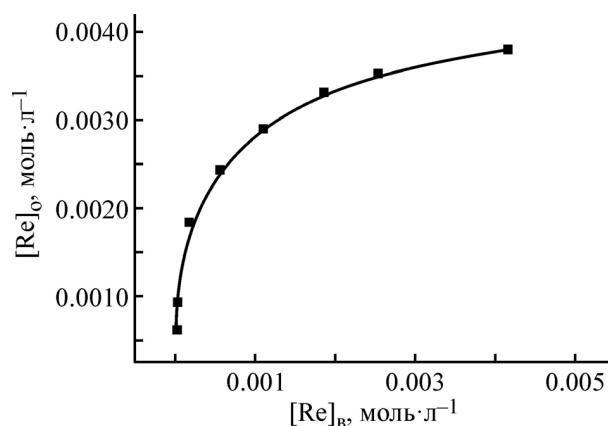


Рис. 4. Распределение Re(VII) между 0.1 М. раствором HCl и 0.002 М. раствором соединения **8** в дихлорэтане.

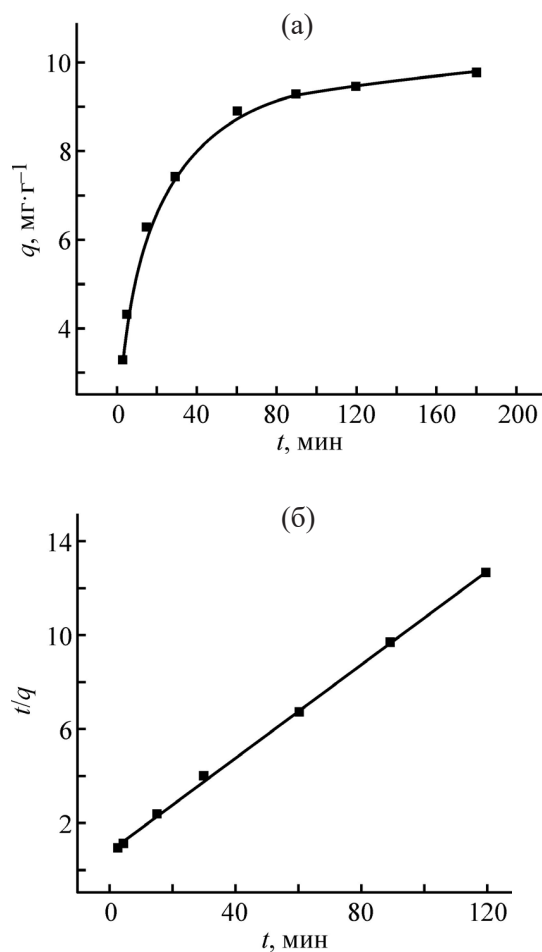


Рис. 5. Влияние времени контакта фаз на извлечение Re(VII) из 1 М. раствора H_2SO_4 полимерным сорбентом, модифицированным соединением **8** (а) при исходной концентрации рения 37.2 мг/л ($V/m = 300$ мл/г) и зависимость t/q_t от t (б).

На основании исследования экстракционных свойств β-аминофосфорильных соединений соединение **8** было выбрано в качестве активного компонента комплексообразующего сорбента для извлечения Re(VII) из растворов кислот. Рассмотрение зависимости сорбции Re(VII) от времени контакта фаз (рис. 5) показало, что извлечение Re(VII) в фазу сорбента быстро возрастает в течение первых 10 мин, затем постепенно приближается к равновесию в течение 3 ч. Время, в течение которого исходная концентрация Re(VII) снижается в 2 раза ($t_{1/2}$), составляет 7.5 мин. Приблизительно 90% максимальной сорбционной емкости сорбента достигается в течение 60 мин. Для описания кинетических зависимостей в процессе адсорбции Re(VII) использовали уравнения (2) и (3) [18] для псевдопервого и псевдovторого порядка реакции:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t, \quad (2)$$

$$t/q_t = 1/k_2 q_e^2 + t/q_e, \quad (3)$$

где k_1 и k_2 – константы скорости, q_e и q_t (мг/г) – концентрация Re(VII) в фазе сорбента при равновесии и во время t (мин) соответственно. Линейный характер отмечен только для зависимости t/q_t от t (рис. 5б), что характерно для процессов хемосорбции [19]. Значения k_2 и q_e составляют 0.015 ± 0.001 и 9.85 ± 0.49 г/(мг·мин).

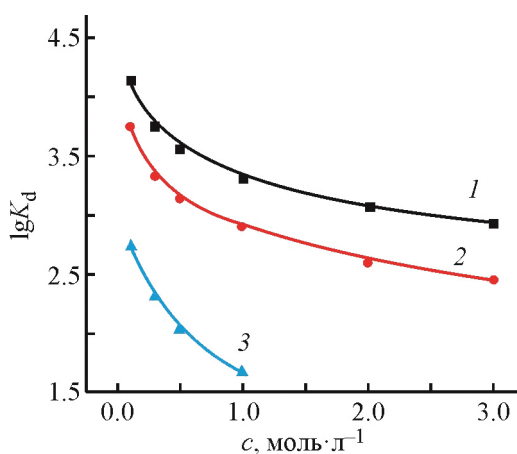


Рис. 6. Зависимость коэффициента распределения рения от концентрации H₂SO₄ (1), HCl (2) и HNO₃ (3) в равновесной водной фазе при сорбции полимерным сорбентом, модифицированным соединением **8** при исходной концентрации рения 37.2 мг/л ($V/m = 300$ мл/г).

Вычисленное значение q_e хорошо согласуется с экспериментальным значением.

Как и при жидкостной экстракции, эффективность сорбции Re(VII) снижается с увеличением концентрации минеральных кислот в водной фазе и возрастает в ряду HNO₃ < HCl < H₂SO₄ (рис. 6).

При постоянной концентрации H₂SO₄ в водной фазе изотерма адсорбции Re(VII) (рис. 7) описывается уравнением Лэнгмюра (4):

$$q_e = Kq_m[Re](1 + K[Re])^{-1}, \quad (4)$$

где [Re] (мг/мл) – концентрации рения в равновесной водной фазе, q_m (мг/г) – максимальная концентрация

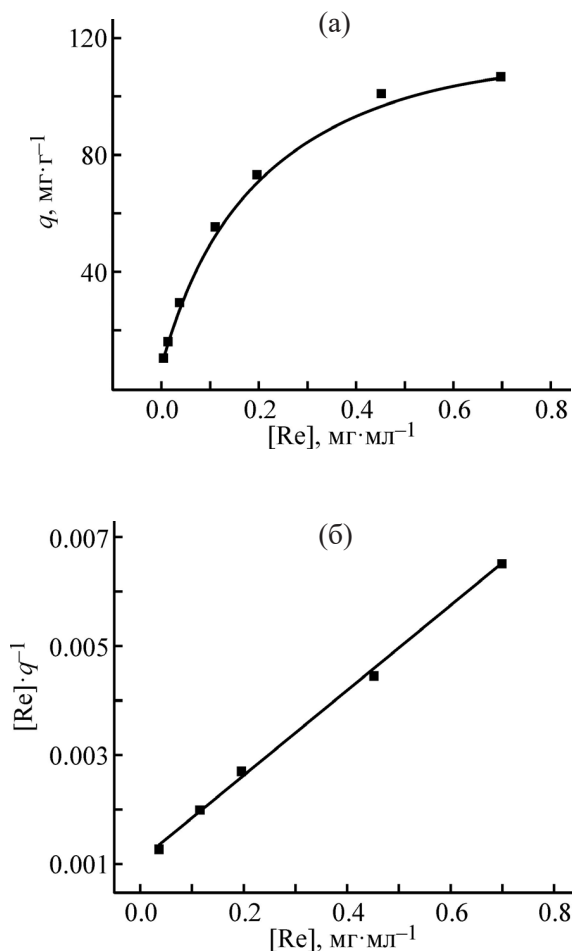


Рис. 7. Распределение Re(VII) между 1 М. раствором H₂SO₄ и полимерным сорбентом, модифицированным соединением **8** ($V/m = 200$ мл/г) (а) и зависимость $[Re]/q_e$ от $[Re]$ (б).

Re(VII) в фазе сорбента, K – константа равновесия. Значения q_m и K , определенные графически после линеаризации уравнения (4) в координатах $[Re]/q_e - [Re]$ (рис. 7б), составляют 107 ± 6.4 и 10.5 ± 0.73 мл/мг соответственно. Определенное значение q_m соответствует стехиометрии сорбируемого комплекса Re:L = 2:1.

ВЫВОДЫ

Таким образом, представленные данные показали, что β -аминофосфорильные соединения обладают высокой экстракционной способностью по отношению к рению(VII). Комплексообразующий сорбент, полученный нековалентным закреплением трис[бис(2-дифенилфосфорилэтил)аминоэтил]аминна **8** на поверхности макропористого полимерного сорбента, эффективно извлекает Re(VII) из сернокислых растворов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез соединений **1–8** описан в работах [20, 21]. В качестве органических растворителей использовали нитробензол, 1,2-дихлорэтан, хлористый метилен, хлороформ и толуол квалификации ХЧ или ЧДА без дополнительной очистки. Растворы экстрагентов в органических растворителях готовили по точным навескам. В качестве матрицы для приготовления комплексообразующего сорбента использовали макропористый полимер Amberlite XAD7HP. Методика нанесения соединения **8** на поверхность полимера аналогична описанной в работе [22]. Содержание экстрагента в сорбенте составляло 0.3 ммоль/г.

Исходные водные растворы готовили растворением перрената аммония в воде с последующим добавлением растворов HClO_4 , HNO_3 , HCl или H_2SO_4 до требуемой концентрации. Концентрация Re(VII) в исходных растворах составляла $1 \cdot 10^{-5}$ и $2 \cdot 10^{-4}$ моль/л при проведении экстракции и сорбции соответственно.

Опыты по экстракции и сорбции проводили в пробирках с притертыми пробками при температуре $22 \pm 1^\circ\text{C}$ и соотношении объемов органической и водной фаз 1:1. Распределение Re(VII) в сорбционных системах изучали в статических условиях при соотношении объема водного раствора и массы сорбента $V/m = 50\text{--}500$ мл/г. Перемешивание фаз осуществляли с использованием роторного аппарата

со скоростью вращения 60 об/мин в течение 30 мин при экстракции и 3 ч при сорбции. Предварительно установлено, что этого времени достаточно для установления постоянных значений коэффициентов распределения рения.

Концентрацию рения в исходных и равновесных водных растворах определяли масс-спектральным методом с ионизацией пробы в индуктивно связанной плазме (ИСП-МС) с использованием масс-спектрометра XSeries II (Thermo Scientific, США). Концентрацию рения в органической фазе определяли по разнице концентраций в водном растворе до и после экстракции. Когда эта разница была мала, проводили реэкстракцию Re(VII) 0.1 М раствором аммиака. Коэффициенты распределения рения при экстракции (D_{Re}) рассчитывали как отношение концентраций рения в равновесных фазах. Погрешность определения D_{Re} не превышала 10%. При проведении экспериментов по сорбции коэффициент распределения рения (K_d , мл/г) рассчитывали по уравнению (5).

$$K_d = [(c_0 - c_e)c_e^{-1}] \times V/m, \quad (5)$$

где c_0 и c_e – концентрации Re(VII) в растворе до и после сорбции. Погрешность определения K_d не превышала 10%. Концентрацию HClO_4 , HNO_3 , HCl и H_2SO_4 в равновесных водных фазах определяли потенциометрическим титрованием стандартизованным раствором NaOH.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

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

Карандашев Василий Константинович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0684-272X>

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

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

ФИНАНСОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена в рамках государственного задания Института физики твердого тела им. Ю.А. Осипяна РАН, Института проблем технологии микроэлектроники и особо чистых

материалов РАН и Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН (№ 075-00277-24-00) Министерства науки и высшего образования Российской Федерации с использованием научного оборудования Центра исследования строения молекул ИНЭОС РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Палант А.А., Трошкина И.Д., Чекмарев А.М., Костылев А.И. Технология рения. М.: ООО «Галлея – Принт». 2015. С. 172.
2. Касиков А.Г., Петрова А.М. // Технология металлов. 2010. № 2. С. 2.
3. Касиков А.Г., Петрова А.М. // Хим. технол. 2008. Т. 9. № 8. С. 376.
4. Shen L., Tesfaye F., Li X., Lindberg D., Taskinen P. // Minerals Eng. 2021. Vol. 161. P. 106719. doi 10.1016/j.mineng.2020.106719
5. Cheema H.A., Ilya S., Masud S., Mushan M.A., Mahnood I., Lee J.C. // Sep. Pur. Technol. 2018. Vol. 191. P. 116. doi 10.1016/j.seppur.2017.09.021
6. Petrova A.M., Kasikov A.G. // Hydrometallurgy. 2016. Vol. 165. P. 270. doi 10.1016/j.hydromet.2016.01.033
7. Srivastava R.R., Kim M., Lee J., Ilyas S. // Hydrometallurgy. 2015. Vol. 157. P. 33. doi 10.1016/j.hydromet.2015.07.011
8. Hong I., Liu M., Ma J., Yang G., Li L., Mumford K.A., Stevens G.W. // Sep. Pur. Technol. 2020. Vol. 236. P. 116281. doi 10.1016/j.seppur.2019.116281
9. Fang D.-W., Song Z.-R., Zhang S.-C., Li J., Zang S.-L. // J. Chem. Eng. Data. 2017. Vol. 62. P. 1094. doi 10.1021/acs.jced.6b00909
10. Zhou C.-B., Zhan D.-S. // J. Chem. Eng. Data. 2020. Vol. 65. P. 1468. doi 10.1021/acs.jced.9b00885
11. Kabay N., Cortina J.L., Trochimczuk A., Streat K.M. // React. Funct. Polymers. 2010. Vol. 70. P. 484. doi 10.1016/j.reactfunctpolym.2010.01.005
12. Туранов А.Н., Карандашев В.К., Баулин В.Е. // ЖНХ. 2006. Т. 51. № 4. С. 735; Turanov A.N., Karandashev V.K., Baulin V.E. // Russ. J. Inorg. Chem. 2006. Vol. 51. N 4. P. 676. doi 10.1134/S0036023606040292
13. Трошкина И.Д., Веселова О.А., Вацура Ф.Я., Захарьян С.В., Серикбай А.У. // Изв. вузов. Цветн. металлург. 2017. № 5. С. 42. doi 10.17073/0021-3438-2017-5-42-49
14. Guo X., Ma Z., Li D., Yu D. // J. Mol. Liq. 2020. Vol. 297. 111901. doi 10.1016/j.molliq.2019.111901
15. Туранов А.Н., Карандашев В.К., Яркевич А.Н. // ЖНХ. 2004. Т. 49. № 8. С. 1390.
16. Туранов А.Н., Карандашев В.К., Бондаренко Н.А. // ЖНХ. 2013. Т. 58. № 5. С. 668; Turanov A.N., Karandashev V.K., Bondarenko N.A. // Russ. J. Inorg. Chem. Vol. 58. P. 590. doi 10.1134/S0036023613050239
17. Шмидт В.С. // Усп. хим. 1987. Т. 56. № 8. С. 1387; Shmidt V.S. // Russ. Chem. Rev. 1987. Vol. 56. P. 792. doi 10.1070/RC1987v056n08ABEH003307
18. Yurdakos M., Seki Y., Karahan S., Yuedakos S.K. // J. Colloid Interface Sci. 2005. Vol. 286. P. 440. doi 10.1016/j.jcis.2004.12.047
19. Song Q., Ma L., Liu J., Bai C., Geng J., Wang H., Li B., Wang L., Li S. // J. Colloid Interface Sci. 2012. Vol. 386. P. 291. doi 10.1016/j.jcis.2012.07.070
20. Matveeva E.V., Petrovskii P.V., Klemenkova Z.S., Bondarenko N.A., Odinets I.L. // Comp. Rend. Ch. 2010. Vol. 13. P. 964. doi 10.1016/j.crci.2010.03.005
21. Matveeva E.V., Sharova E.V., Turanov A.N., Karandashev V.K., Odinets I.L. // Centr. Eur. J. Chem. 2012. Vol. 10. P. 1933. doi 10.2478/s11532-012-0124-0
22. Horwitz E.P., Dietz M.L., Nelson D.M., LaRosa J.J., Fairman W.D. // Anal. Chim. Acta. 1990. Vol. 238. P. 263. doi 10.1016/S0003-2670(00)80546-2

Extraction and Sorption Recovery of Rhenium(VII) Using Oligodentate β -Aminophosphoryl Compounds

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

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

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

^c *A. N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences, Moscow, 119334 Russia*

**e-mail: matveeva@gmail.com*

Received May 19, 2024; revised July 22, 2024; accepted July 25, 2024

The interphase distribution of microquantities of ReO_4^- between aqueous solutions of mineral acids and solutions of oligodentate β -aminophosphoryl compounds in organic solvents was studied. The stoichiometry of the extracted complexes was determined, the influence of the concentration of HClO_4 , HNO_3 , HCl and H_2SO_4 in the aqueous phase, the structure of the extractant and the nature of the organic solvent on the efficiency of the transition of ReO_4^- ions into the organic phase was considered. The possibility of selective extraction and concentration of Re(VII) with a complexing sorbent obtained by non-covalent attachment of tris[bis(2-diphenylphosphorylethyl)aminoethyl]amine on the surface of the macroporous polymer Amberlite XAD7HP was demonstrated.

Keywords: extraction, sorption, rhenium(VII), aminophosphoryl compounds

СИНТЕЗ И СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ МАГНИЯ И ЦИНКА С ТЕТРА-3-(4-БРОМФЕНОКСИ)ФТАЛОЦИАНИНОМ

© 2024 г. Т. В. Тихомирова^{1,*}, С. С. Тонкова¹, А. С. Вашурин^{1,2}

¹ Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, 153000 Россия

² Институт общей и неорганической химии имени Н. С. Курнакова Российской академии наук,

Москва, 119991 Россия

*e-mail: tararjkina@mail.ru

Поступило в редакцию 29 апреля 2024 г.

После доработки 17 июля 2024 г.

Принято к печати 23 июля 2024 г.

Представлен синтез периферически замещенных комплексов фталоцианинов Zn(II) и Mg(II), полученных на основе 3-(4-бромфеноксифталонитрила). Показано влияние металла-комплексобразователя на спектральные и кислотно-основные свойства полученных соединений. Определен квантовый выход и время жизни флуоресценции для синтезированных металлокомплексов.

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

DOI: 10.31857/S0044460X24040067, **EDN:** EBFVUK

ВВЕДЕНИЕ

Фталоцианины представляют собой класс макроретероциклических соединений, обладающий высокой стабильностью, хорошими физическими и химическими свойствами [1–3], которые обусловлены 18 π -электронной замкнутой сопряженной системой фталоцианиновой молекулы и наличием металла-комплексобразователя. Широкий спектр свойств позволяет применять данные соединения в нелинейной оптике [4, 5], катализе [6, 7], солнечных элементах [8, 9]. Также фталоцианины являются подходящими фотосенсибилизаторами для фотодинамической терапии с их интенсивным поглощением в видимой области, высокой стабильностью в растворах, эффективным выходом синглетного кислорода и селективностью [10–12].

Ограничивающим фактором в применении фталоцианинов является их способность к самоассоциации за счет π - π -взаимодействий, что приводит к тушению

фотофизических и фотохимических характеристик и снижению растворимости во многих средах [13–15]. Структурная модификация макроциклического остова терминальными фрагментами различной природы в периферические и непериферические положения, а также введение металла в центральную координационную полость макроретероцикла позволяет устранить данные проблемы [16–18].

Комплексы металлов с периферически замещенными фталоцианиновыми лигандами изучены достаточно мало. Известно, что соединения с α -замещением в меньшей степени подвержены процессам агрегации и их максимум поглощения смещен в красную область по сравнению с β -замещением [19–21], последнее особенно важно для решения некоторых прикладных задач [22, 23]. Использование объемных заместителей, например феноксильных, придает растворимость фталоцианину во многих органических растворителях [24, 25]. Введение атомов галогена в феноксильные заместители

способствует улучшению фотофизических и фотосенсибилизирующих свойств фталоцианиновых макроциклов [26, 27].

Данная работа является продолжением ранее проводимых нами исследований [28] по синтезу бромфеноксизамещенных фталоцианинов и изучению их свойств.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Известно, что темплатная конденсация фталонитрилов с соответствующими солями металлов является одним из наиболее эффективных способов

получения комплексов фталоцианинов [2]. На первом этапе работы синтезирован 3-(4-бромфенокси)-фталонитрил **1** путем нуклеофильного замещения нитрогруппы в 3-нитрофталонитриле на 4-бромфенол в ДМФА (схема 1).

3-(4-Бромфенокси)фталонитрил **1** представляют собой порошок белого цвета, хорошо растворимый в органических растворителях (ДМФА, этанол, хлороформ, ацетон). В ИК спектре нитрила **1** зарегистрированы полосы валентных колебаний нитрильной группы при 2227 см^{-1} и валентных колебаний группы C–O–C при 1247 см^{-1} . При

Схема 1.

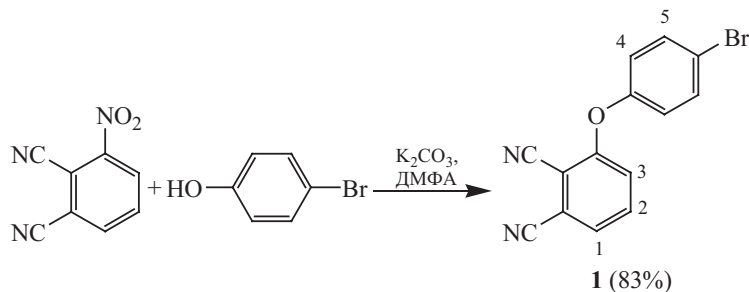
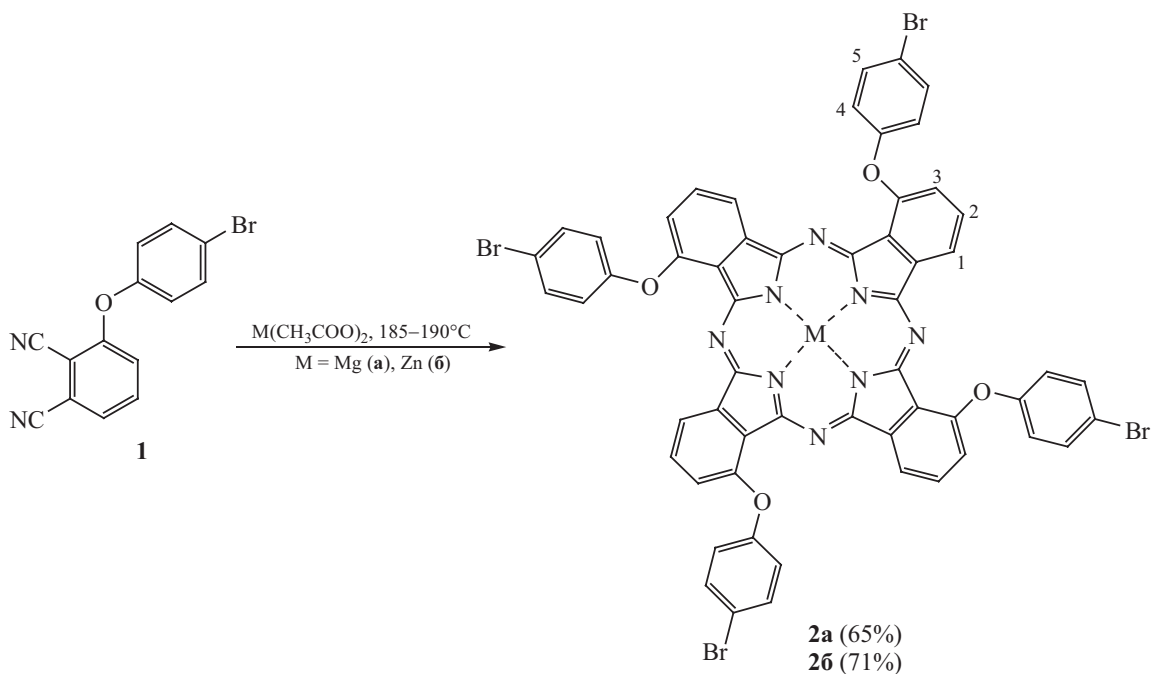


Схема 2.



1028 см⁻¹ отмечена полоса валентных колебаний связи С–Br.

На следующем этапе работы осуществлен синтез металлокомплексов сплавлением нитрила **1** с безводным ацетатом соли (магния или цинка) при температуре 190–195°C (схема 2). После охлаждения реакционной массы целевой продукт экстрагировали хлороформом. Очистку осуществляли колоночной хроматографией на силикагеле М60, элюируя хлороформом.

Полученные комплексы **2a, б** – порошкообразные вещества сине-зеленого цвета, растворимые в хлороформе, ацетоне, толуоле, ТГФ, ДМСО и ДМФА. Идентификацию состава и структуры синтезированных фталоцианинов осуществляли методами электронной, ИК и ЯМР ¹Н спектроскопии, масс-спектрометрии и элементного анализа.

В ИК спектрах комплексов **2a, б** не наблюдается полоса поглощения при 2227 см⁻¹ (C≡N), что свидетельствует об отсутствии в них примесей исходного фталонитрила. Также отмечены полосы поглощения, характерные для фталоцианинов [29] и сохраняются полосы около 1226–1249 (C–O–C) и 1064 см⁻¹ (C–Br), присутствующие в спектре исходного фталонитрила.

Электронные спектры поглощения комплексов **2a, б** в органических растворителях типичны для фталоцианинов и характеризуются интенсивным поглощением в области 674–697 нм (рис. 1). Данные спектроскопии поглощения для синтезированных комплексов приведены в табл. 1. При анализе электронных спектров поглощения отмечено, что синтезированные металлокомплексы **2a, б** во всех изученных растворителях находятся преимущественно в виде мономера, о чем свидетельствует наличие узкой Q-полосы. При смене металла-комплексобразователя с цинка на магний наблюда-

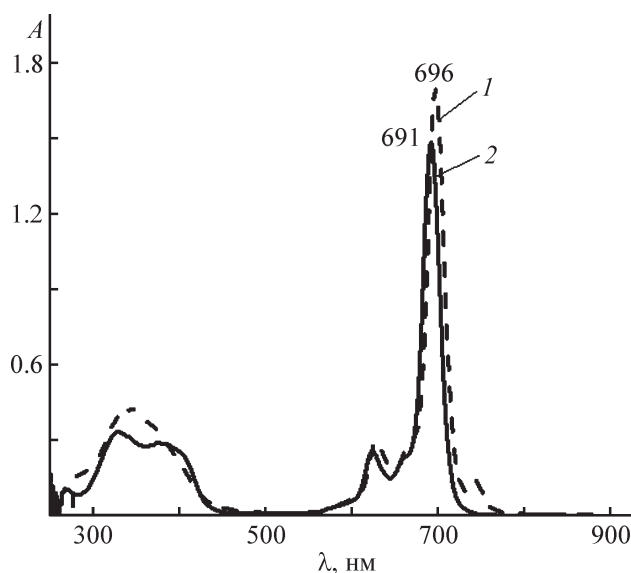


Рис. 1. Электронные спектры поглощения растворов соединения **2б** в хлороформе (1, $c_{MPC} = 7.8 \cdot 10^{-6}$ моль/л) и ДМФА (2, $c_{MPC} = 6.9 \cdot 10^{-6}$ моль/л).

ется батохромный сдвиг Q-полосы (табл. 1). При сравнении ЭСП синтезированных комплексов **2a, б** и ранее полученных периферически замещенных фталоцианинов [28] отмечено, что характер спектра остается неизменным (рис. 2), однако положение Q-полосы претерпевает батохромный свиг во всех растворителях для полученных фталоцианинов (табл. 1). Показано влияние природы растворителя на положение полос поглощения в электронных спектрах. Батохромное смещение основной полосы поглощения наблюдается в следующем ряду растворителей: ацетон < ТГФ < ДМФА < ДМСО ≈ толуол < хлороформ (табл. 1).

Отмечено, что для комплексов **2a, б** в хлороформе и толуоле появляется новая полоса поглощения,

Таблица 1. Спектральные характеристики макроциклов **2a, б** в различных растворителях.

Комплекс	λ_{max} , нм (lgε)					
	Ацетон	Хлороформ	ТГФ	Толуол	ДМФА	ДМСО
2a (Mg)	688 (4.74)	697 (4.69), 740	690 (4.73)	694 (4.77), 740	691 (4.67)	694 (4.64)
2б (Zn)	688 (5.16)	696 (5.24), 742	690 (5.16)	696 (5.15), 740	691 (5.13)	695 (5.05)
MgPc [29]	674 (4.91)	682 (5.00)	675 (4.97)	685 (4.86)	676 (4.97)	679 (4.98)
ZnPc [29]	673 (5.01)	679 (5.07)	673 (5.02)	681 (4.98)	676 (4.99)	679 (5.01)

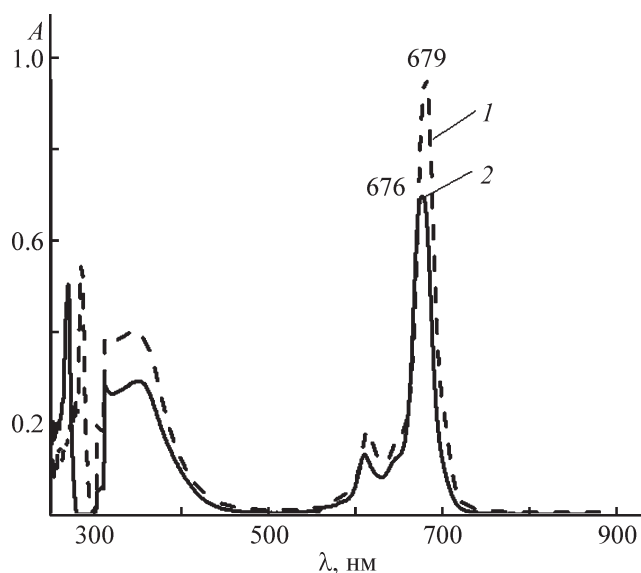


Рис. 2. Электронные спектры поглощения растворов тетра-4-(4-бромфенокси)фталоцианина цинка в хлороформе (1, $c_{\text{MPC}} = 4.5 \cdot 10^{-6}$ моль/л) и ДМФА (2, $c_{\text{MPC}} = 3.2 \cdot 10^{-6}$ моль/л).

имеющая bathochromic shift относительно Q-полосы (рис. 1). Стоит отметить, что для периферически замещенных тетра-4-(4-бромфенокси)фталоцианинов магния и цинка [28] не было отмечено появления новых полос поглощения (рис. 2). Однако для тетра-

4-(2,4,5-трихлорфенокси)фталоцианина цинка [30] в хлороформе нами ранее было отмечено формирование J-агрегатов с течением времени. В связи с вышесказанным для определения природы полосы поглощения, bathochromic смещенной относительно Q-полосы, для синтезированных комплексов проведено дополнительное исследование. В литературе появление дополнительной bathochromic смещенной полосы поглощения связывают либо с образованием в растворе J-агрегатов, либо с протеканием процесса протонирования и, как следствие, присутствия протонированной формы наряду с основной. Причем известно, что фталоцианины демонстрируют высокую чувствительность к протонированию, которая усиливается под влиянием заместителей в α -положении.

Для определения природы данной полосы поглощения проведено спектрофотометрическое титрование растворов **2a**, **б** в толуоле трифторуксусной кислотой [31, 32]. В приготовленные растворы комплексов предварительно вносили избыток карбоната калия для нейтрализации возможно присутствующих протонов. Далее K_2CO_3 отфильтровывали, анализ ЭСП показал, что полоса 740 нм не регистрируется. При добавлении кислоты в спектрах поглощения наблюдается уменьшение интенсивности полосы поглощения при 694 (**2a**) и 696 нм (**2б**) и ее ба-

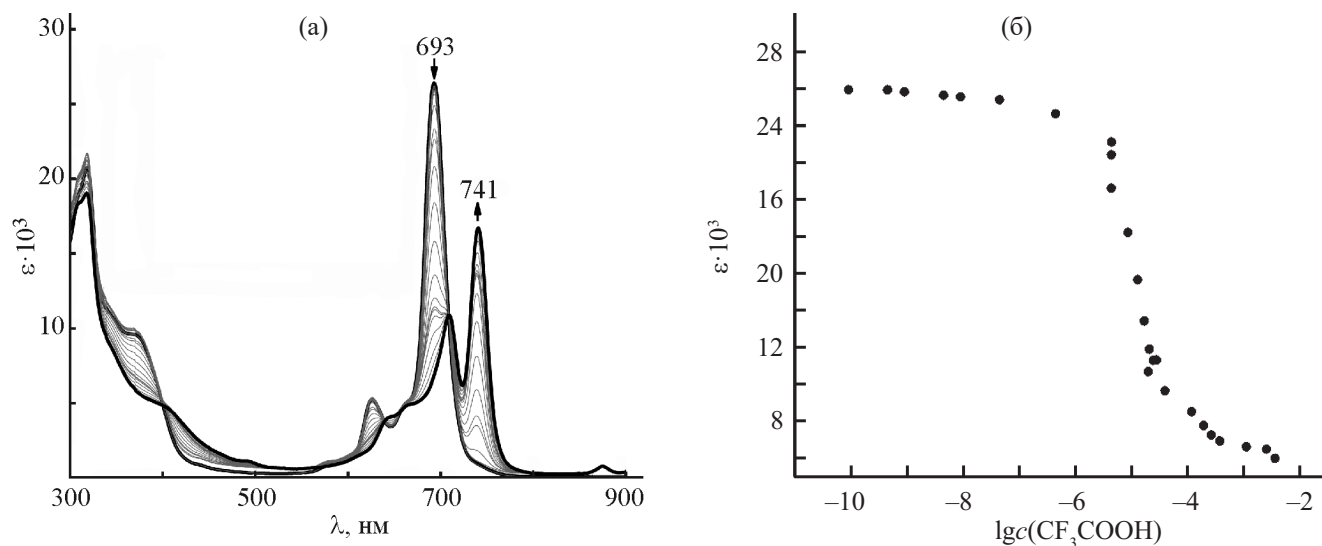


Рис. 3. Изменение электронных спектров поглощения при титровании раствора комплекса **2a** ($c_{\text{MPC}} = 7.67 \cdot 10^{-5}$ моль/л) в толуоле трифторуксусной кислотой (а) и общий вид кривой титрования при 694 нм (б).

тохромный сдвиг на 16 нм, при этом полоса при 740 нм монотонно возрастает (рис. 3а). Присутствие изобестических точек в спектрах свидетельствует о наличии равновесия двух форм комплексов: нейтральной и протонированной. Из анализа кривой титрования (рис. 3б) следует, что в данном случае формируется монопротонированная форма макроциклов. Поскольку при титровании в спектрах поглощения наблюдается изменения Q-полосы, которая чувствительна к изменению π -системы молекулы фталоцианина, то протонирование протекает путем присоединения протона к одному из *мезо*-атомов азота макрокольца. Большей основностью, исходя из рассчитанных значений pK_1 , обладает комплекс **2a** ($pK_1 = 5.48$) по сравнению с комплексом **2б** ($pK_1 = 5.01$). Такая зависимость величины pK_1 коррелирует с возрастанием электроотрицательности металлов при переходе от магния к цинку, как было описано ранее [33].

С целью определения местоположения заместителя на основность металлокомплексов проведено спектрофотометрическое титрование трифторуксусной кислотой раствора, ранее полученного тетра-4-(4-бромфенокси)фталоцианина цинка [28] (Рис. 4). Было показано, что с введением трифторуксусной кислоты интенсивность полосы поглощения при 681 нм уменьшается, а при 732 нм появляется

новое плечо. Рассчитанное значение pK_1 для тетра-4-(4-бромфенокси)фталоцианина цинка составило 3.69. Таким образом показано, что основность периферически замещенных металлокомплексов значительно ниже по сравнению с аналогичными непериферически замещенными фталоцианинами.

При переходе от органических растворителей к концентрированной серной кислоте отмечен большой bathochromный сдвиг основной полосы. Так, для комплекса с цинком **2б** наблюдается типичный спектр с единичным пиком при 851 нм, а для комплекса с магнием **2a** происходит расщепление Q-полосы на две равноинтенсивные составляющие с максимумами при 905 и 978 нм. Значительный bathochromный сдвиг основной полосы поглощения связан с протонированием по *мезо*-атомам азота. Изменение характера спектра, отмеченное для комплекса магния вызвано процессом деметилирования комплекса, так как магний лабильный металл и образования соответствующего лиганда, что приводит к понижению симметрии молекулы с D_{4h} до D_{2h} .

На следующем этапе работы исследованы люминесцентные свойства полученных комплексов с цинком и магнием. Квантовый выход флуоресценции (Φ_F) для комплексов **2a, б** измеряли в органических

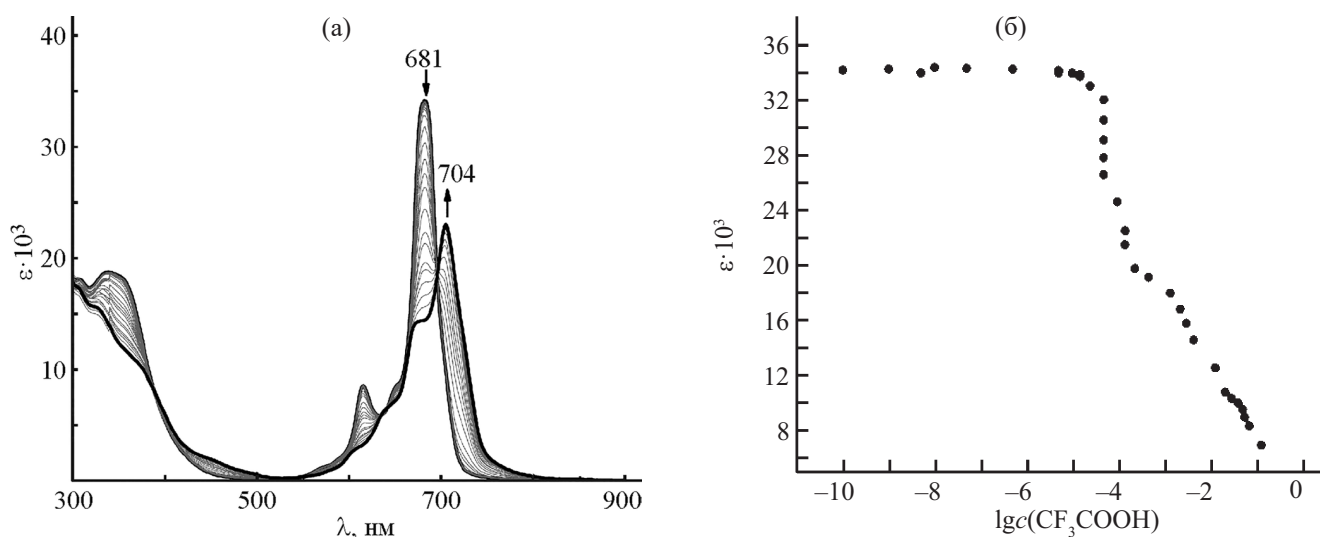


Рис. 4. Изменение электронных спектров поглощения при титровании раствора тетра-4-(4-бромфенокси)фталоцианина цинка ($c_{MPC} = 7.61 \cdot 10^{-5}$ моль/л) в толуоле трифторуксусной кислотой (а) и общий вид кривой титрования при 681 нм (б).

Таблица 2. Фотофизические параметры металлокомплексов **2а, б**.

Комплекс	$\Phi_F, \% (\tau_F, \text{нс})$					
	Ацетон	Хлороформ	ТГФ	Толуол	ДМФА	ДМСО
2а (Mg)	27.39 (5.56)	25.61 (5.35)	24.10 (5.23)	22.50 (5.15)	25.95 (4.98)	27.78 (5.25)
2б (Zn)	24.83 (2.31)	17.86 (2.72)	18.87 (2.83)	12.02 (2.72)	14.99 (2.55)	22.59 (2.67)

растворителях (ацетон, ТГФ, ДМФА, ДМСО, толуол и хлороформ) относительным методом с использованием незамещенного ZnPc в качестве эталона [34]. Спектр флуоресценции является зеркальным отражением спектра поглощения, что согласуется с типичными спектрами возбуждения металлокомплексов фталоцианинов. Полученные результаты приведены в табл. 2.

Отмечено, что более низкие значения квантового выхода люминесценции и времени жизни в представленной серии наблюдаются у комплекса с цинком, что объясняется влиянием эффекта тяжелого атома. Полученные фотофизические величины для комплексов **2а** и **2б** превышают значения для используемого стандарта ($\Phi_F = 0.23$ в ТГФ). При переходе от малополярного толуола к полярному апротонному ТГФ наблюдается увеличение квантовых выходов люминесценции (табл. 2).

Для ранее полученных периферически замещенных комплексов [28] также определен квантовый выход флуоресценции (Φ_F) в толуоле и ТГФ. Так, показано, что для тетра-4-(4-бромфенокси)фталоцианина магния и цинка квантовый выход составил 30 и 18% (ТГФ), 31 и 18% (толуол). Таким образом, для непериферически замещенных комплексов **2а** и **б** квантовый выход люминесценции ниже по сравнению с соответствующими периферически замещенными фталоцианинами.

ВЫВОДЫ

Таким образом, методом темплатной конденсации синтезированы металлокомплексы цинка и магния с тетра-4-(4-бромфенокси)фталоцианином. Изучены спектральные и люминесцентные свойства полученных комплексов. Показано, что непериферически замещенные комплексы склонны к процессам протонирования. Наибольшей основностью обладает комплекс магния. Показано, что при смене

металла-комплексобразователя с цинка на магний, а также при переходе от малополярного толуола к полярному ТГФ увеличивается квантовый выход и время жизни люминесценции.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Электронные спектры поглощения регистрировали на спектрофотометре Avantes и UNICO в кварцевых кюветах в спектральном диапазоне 300–900 нм при комнатной температуре. Спектры флуоресценции регистрировали на спектрофлуориметре VarianCary Eclipse. Время жизни флуоресценции измеряли на спектрометре FluTime 300 Fluorescence Life-time Spectrometer. ИК спектры снимали на спектрометре Shimadzu IRAffinity-1S в области 400–4000 см^{-1} . Спектры ЯМР ^1H в CDCl_3 и $\text{DMSO}-d_6$ регистрировали с использованием спектрометра Bruker Avance 500 относительно ТМС, рабочая частота – 500.17 МГц. Масс-спектры получали на времяпролетном масс-спектрометре Shimadzu Biotech Axima Confidence (MALDI-TOF MS) на матрице DHB (2,5-дигидроксibenзойная кислота) или без матрицы. Элементный анализ выполняли на элементном анализаторе CHNS-O FlashEA, 1112 series.

3-(4-Бромфенокси)фталоцитрил (1). К смеси 1.73 г (10 ммоль) 3-нитрофталоцитрила, 1.73 г (10 ммоль) 4-бромфенола и 30 мл ДМФА при интенсивном перемешивании прибавляли раствор 2.07 г (15 ммоль) K_2CO_3 в 10 мл воды. Реакционную смесь перемешивали в течение 3 ч при 90–95°C, затем охлаждали и выливали в 300 мл воды. Осадок отфильтровывали, промывали пропанолом, водой и сушили при 50°C. Выход 2.48 г (83%). ИК спектр, $\nu, \text{см}^{-1}$: 2227 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 1473 ($\text{C}-\text{C}$), 1247 ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$), 1028 ($\text{C}-\text{Br}$). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3) $\delta, \text{м. д.}$: 7.62 д (2H, $\text{H}^5, J 15.8, 7.5 \text{ Гц}$), 7.58 с (1H, H^1), 7.52 д (1H, $\text{H}^2, J 7.6 \text{ Гц}$), 7.12 д (1H, $\text{H}^3, J 8.7 \text{ Гц}$), 7.03 д (2H,

H^4 , J 8.3 Гц). Найдено, %: С 51.85; Н 1.62; N 9.34. $C_{21}H_{14}N_4O$. Вычислено, %: С 51.97; Н 1.56; N 9.37.

Синтез тетра-3-(4-бромфенокси)фталоцианинов магния и цинка (2а, б). Смесь 0.30 г (1 ммоль) 3-(4-бромфенокси)фталонитрила **1** и 0.38 ммоль ацетата цинка или магния сплавляли в термостойкой пробирке, помещенной в электрическую печь, при температуре 190–195°C в течение 6 ч до затвердевания реакционной массы. Полученную смесь охлаждали до комнатной температуры, целевой продукт экстрагировали хлороформом, затем очистку проводили колоночной хроматографией на силикагеле М60, элюируя хлороформом.

Тетра-3-(4-бромфенокси)фталоцианин магния (2а). Выход 0.20 г (65%). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1473 (C–C), 1242 (C–O–C), 1064 (C–Br). Спектр ЯМР 1H (ДМСО- d_6), δ , м. д.: 7.88 д (4H, H^1 , J 8.7 Гц), 7.83 т. д (4H, H^2 , J 8.0, 1.6 Гц), 7.72–7.66 м (8H, H^5), 7.35 д. д (4H, H^3 , J 8.6, 1.2 Гц), 7.24 д. д (8H, H^4 , J 8.8, 1.8 Гц). Масс-спектр, m/z ($I_{отн}$, %): 1221 (100) [$M + 2H$]⁺ (вычислено для $C_{56}H_{26}Br_4MgN_8O_4$: 1219). Найдено, %: С 55.01; Н 2.18; N 9.16. $C_{56}H_{26}Br_4MgN_8O_4$. Вычислено, %: С 55.04; Н 2.13; N 9.17.

Тетра-3-(4-бромфенокси)фталоцианин цинка (2б). Выход 0.22 г (71%). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1473 (C–C), 1249 (C–O–C), 1064 (C–Br). Масс-спектр, m/z ($I_{отн}$, %): 1263 (100) [$M + 3H$]⁺ (вычислено для $C_{56}H_{26}Br_4N_8O_4Zn$: 1260). Найдено, %: С 53.18; Н 2.08; N 8.83. $C_{56}H_{26}Br_4N_8O_4Zn$. Вычислено, %: С 53.25; Н 2.06; N 8.87.

Константу устойчивости pK_1 определяли на убывающей длине волны, согласно работе [27], с использованием зависимости (1):

$$pK_1 = \lg(A_{\max} - A_T)/(A_T - A_{\min}) - \lg c(CF_3COOH), \quad (1)$$

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

Квантовые выходы флуоресценции (Φ_F) определяли сравнительным методом по формуле (2):

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

Здесь F_x и F_{std} – площади под кривыми флуоресценции производных металлофталоциана и эталона соответственно; A_x и A_{std} – коэффициенты поглощения образца и эталона на длине волны возбуждения; n_x и n_{std} – показатели преломления растворителей, использованных для образца и стандарта соответственно. В качестве стандарта использовали ZnPc в ТГФ, $\Phi_{std} = 0.23$ [34]. Для определения квантового выхода флуоресценции проведено не менее трех независимых экспериментов. Образец и стандарт возбуждали на длине возбуждения 610 нм.

Время жизни флуоресценции (τ_f) измеряли на приборе Fluorescence Lifetime Spectrometer FluoTime 300. Время жизни определяли методом счета одиночных фотонов с временной корреляцией (TCSPC). Расчет времен жизни флуоресценции проводили с помощью программного пакета EasyTau, кривые затухания описывали моноэкспоненциальной функцией. В качестве эталона использовали раствор людекса в воде.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

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

Тонкова Светлана Сергеевна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6701-7833>

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

ФИНАНСОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 22-73-10158) с использованием научного оборудования Центра коллективного пользования Ивановского государственного химико-технологического университета (проект № 075-15-2021-671).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bunin D.A., Ndebele N., Martynov A.G., Mack J., Gorbunova Y.G., Nyokong T. // *Molecules*. 2022. Vol. 27. N 2. P. 524. doi 10.3390/molecules27020524

2. *Netykin V.N., Lukyanets E.A.* // *Arkivoc*. 2010. N 1. P. 136. doi 10.3998/ark.5550190.0011.104
3. *Вашиурин А.С., Бобров А.В., Ботнар А.А., Бычкова А.Н., Горнухина О.В., Гречин О.В., Ерзунов Д.А., Кованова М.А., Ксенофонтова К.В., Кузнецов В.В., Лефедова О.В., Латыпова А.Р., Литова Н.А., Марфин Ю.С., Пуховская С.Г., Тарасюк И.А., Тихомирова Т.В., Румянцев Е.В., Усольцев С.Д., Филиппов Д.В.* // *Изв. вузов. Сер. Хим. и хим. технол.* 2023. Т. 66. С. 76. doi 10.6060/ivkkt.20236607.6840j
4. *De La Torre M., Vazquez P., Agullo-Lopez F., Torres T.* // *J. Mater. Chem. (A)*. 1998. Vol. 8. N 8. P. 1671. doi 10.1039/A803533D
5. *Plekhanov A.I., Vasova T.V., Parkhomenko R.G., Gürek A.G.* // *Opt. Mater.* 2017. Vol. 64. P. 13. doi 10.1016/j.optmat.2016.11.025
6. *Sorokin A.B.* // *Chem. Rev.* 2013. Vol. 113. N 10. P. 8152. doi 10.1021/cr4000072
7. *Vashurin A., Erzunov D., Kazaryan K., Tonkova S., Tikhomirova T., Filippova A., Koifman O.* // *Dyes Pigm.* 2020. Vol. 174. P. 108018. doi 10.1016/j.dyepig.2019.108018
8. *Usol'tseva N.V., Smirnova A.I., Kazak A.V., Giricheva N.I., Galanin N.E., Shaposhnikov G.P., Bodnarchuk V.V., Yablonskii S.V.* // *Opto-Electron. Rev.* 2017. Vol. 25. N 2. P. 127. doi 10.1016/j.opelre.2017.03.003
9. *Urbani M., Ragoussi M.E., Nazeeruddin M.K., Torres T.* // *Coord. Chem. Rev.* 2019. Vol. 381. P. 1-64. doi 10.1016/j.ccr.2018.10.007
10. *Sobotta L., Skupin-Mrugalska P., Piskorz J., Mielcarek J.* // *Eur. J. Med. Chem.* 2019. Vol. 175. P. 72. doi 10.1016/j.ejmech.2019.04.057
11. *Gorduk S.* // *J. Organomet. Chem.* 2021. Vol. 936. P. 121707. doi 10.1016/j.jorganchem.2021.121707
12. *Idowu M., Nyokong T.* // *J. Photochem. Photobiol. (A)*. 2009. Vol. 204. N 1. P. 63. doi 10.1016/j.jphotochem.2009.02.002
13. *Silva C.B., Antonio F.C.T., Homem-de-Mello P., Ribeiro A.O., do Nascimento F.B., de Oliveira H.P.M.* // *Spectrochim. Acta (A)*. 2021. Vol. 263. P. 120177. doi 10.1016/j.saa.2021.120177
14. *Palewska K., Sworakowski J., Lipiński J.* // *Opt. Mater.* 2012. Vol. 34. N 10. P. 1717. doi 10.1016/j.optmat.2012.02.009
15. *Voronina A.A., Filippova A.A., Znoiko S.A., Vashurin A.S., Maizlish V.E.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2015. Vol. 60. N 11. P. 1407. doi 10.1134/S0036023615110236
16. *Makhseed S., Ibrahim F., Bezzu C.G., McKeown N.B.* // *Tetrahedron Lett.* 2007. Vol. 48. N 41. P. 7358. doi 10.1016/j.tetlet.2007.08.022
17. *Demirbaş Ü., Göl C., Barut B., Bayrak R., Durmuş M., Kantekin H., Değirmencioglu İ.* // *J. Mol. Struct.* 2017. Vol. 1130. P. 677. doi 10.1016/j.molstruc.2016.11.017
18. *Вёрле Д., Шнурпфайль Г., Макаров С.Г., Казарин А., Суворова О.Н.* // *Макрогетероциклы*. 2012. Т. 5. № 3. С. 191; *Wöhrle D., Schnurpfeil G., Makarov S.G., Kazarin A., Suvorova O.N.* // *Macroheterocycles*. 2012. Vol. 5. N 3. P. 191. doi 10.6060/mhc2012.120990w
19. *Modibane D.K., Nyokong T.* // *Polyhedron*. 2008. Vol. 27. N 3. P. 1102. doi 10.1016/j.poly.2007.12.004
20. *Sanusi K., Antunes E., Nyokong T.* // *Dalton Trans.* 2014. Vol. 43. N 3. P. 999. doi 10.1039/c3dt52462k
21. *Szymczak J., Rebis T., Kotkowiak M., Wicher B., Sobotta L., Tykarska E., Mielcarek J., Kryjewski M.* // *Dyes Pigm.* 2021. Vol. 191. P. 109357. doi 10.1016/j.dyepig.2021.109357
22. *Günsel A., Beylik S., Bilgiçli A.T., Atmaca G.Y., Erdoğan A., Yarasir M.N.* // *Inorg. Chim.* 2018. Vol. 477. P. 199. doi 10.1016/j.ica.2018.03.026
23. *Kantekin H., Yalazan H., Barut B., Güngör Ö., Ünlüer D., Demirbaş Ü., Özel A., Durmuş M.* // *Polyhedron*. 2021. Vol. 208. P. 115416. doi 10.1016/j.poly.2021.115416
24. *Filippova A., Vashurin A., Znoiko S., Kuzmin I., Razu-tov M., Chernova A., Shaposhnikov G., Koifman O.* // *J. Mol. Struct.* 2017. Vol. 1149. P. 17. doi 10.1016/j.molstruc.2017.07.086
25. *Ерзунов Д.А., Вашиурин А.С., Коифман О.И.* // *Изв. АН. Сер. хим.* 2018. № 67. С. 2250; *Erzunov D.A., Vashurin A.S., Koifman O.I.* // *Russ. Chem. Bull.* 2018. N 67. P. 2250. doi 10.1007/s11172-018-2364-4
26. *Makhseed S., Ghazal B., Abdelmoniem A.M., Novakova V., Zimcik P.* // *RSC Adv.* 2015. Vol. 5. N 72. P. 58854. doi 10.1039/C5RA09737A
27. *Al-sawah M., Nazeer A.A., Salah L., Durmuş M., Makhseed S.* // *J. Mol. Liq.* 2019. Vol. 293. P. 111545. doi 10.1016/j.molliq.2019.111545
28. *Вашиурин А.С., Тихомирова Т.В., Филиппова А.А., Футерман Н.А., Майзлиш В.Е., Марфин Ю.С.* // *Изв. АН. Сер. хим.* 2020. № 7. С. 1349; *Vashurin A.S., Tikhomirova T.V., Filippova A.A., Futerman N.A., Maizlish V.E., Marfin Y.S.* // *Russ. Chem. Bull.* 2020. Vol. 69. N 7. P. 1349. doi 10.1007/s11172-020-2909-1
29. *Arslanoglu Y., Sevim A. M., Hamuryudan E., Gül A.* // *Dyes Pigm.* 2006. Vol. 68. P. 129. doi 10.1016/j.dyepig.2005.01.019
30. *Botnar A., Tikhomirova T., Nalimova K., Erzunov D., Razu-tov M., Vashurin A.* // *J. Mol. Struct.* 2020. Vol. 1205. P. 127626. doi 10.1016/j.molstruc.2019.127626
31. *Бычкова А.Н., Тихомирова Т.В., Казарян К.Ю., Мыкина Е.А., Вашиурин А.С.* // *ЖОХ*. 2023. Т. 93. № 9. С. 1392; *Buchkova A.N., Tikhomirova T.V., Kazaryan K.Yu., Mykina E.A., Vashurin A.S.* // *Russ. J. Gen. Chem.* 2023. Vol. 93. P. 2263. doi 10.1134/S1070363223090086
32. *Ботнар А.А., Домарева Н.П., Казарян К.Ю., Тихомирова Т.В., Абрамова М.Б., Вашиурин А.С.* // *Изв. АН. Сер. хим.* 2022. № 5. С. 953; *Botnar A.A., Doma-*

- reva N.P., Kazaryan K.Y., Tikhomirova T.V., Vashurin A.S., Abramova M.B. // Russ. Chem. Bull. 2022. Vol. 71. N 5. P. 953. doi 10.1007/s11172-022-3496-0
33. Тараймович Е.С., Стужин П.А., Коифман О.И. // ЖОХ. 2013. Т. 83. С. 337; Taraimovich E.S., Stuzhin P.A., Koifman O.I. // Russ. J. Gen. Chem. 2013. Vol. 83. P. 392. doi 10.1134/S1070363213020266
34. Ogunsipe A., Maree D., Nyokong T. // J. Mol. Struct. 2003. Vol. 650. N 1–3. P. 131. doi 10.1016/S0022-2860(03)00155-8

Synthesis and Some Properties of Magnesium and Zinc Tetra-3-(4-bromophenoxy)phthalocyanines

T. V. Tikhomirova^{a,*}, S. S. Tonkova^a, and A. S. Vashurin^{a,b}

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

^b Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Moscow, 119071 Russia

*e-mail: tarajkina@mail.ru

Received April 29, 2024; revised July 17, 2024; accepted July 23, 2024

The work describes the synthesis of non-periphery substituted Zn(II), Mg(II) phthalocyanines complexes obtained from 3-(4-bromophenoxy)phthalonitrile. The influence of the metal complex on the spectral and acid-base properties of the obtained compounds was shown. The quantum yield and fluorescence lifetime of the synthesized metal complexes were determined.

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

СОЕДИНЕНИЯ С КИСЛОРОДОМ В ПОЛИДИМЕТИЛСИЛАНАХ И МЕТИЛКАРБОСИЛАНАХ

© 2024 г. А. М. Филиппов^{1,*}, А. В. Городецкая¹, В. В. Прохорцев¹, Д. В. Жигалов¹,
Д. А. Жук¹, П. А. Стороженко¹

¹ Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений,
Москва, 105118 Россия
*e-mail: amphil@yandex.ru

Поступило в редакцию 13 февраля 2024 г.
После доработки 3 июля 2024 г.
Принято к печати 25 июля 2024 г.

Проведен анализ фракций, экстрагированных из полидиметилсиланов, а также отгонов, полученных в процессе синтеза поли(олиго)карбосиланов. Методами гель-проникающей хроматографии и хромато-масс-спектрометрии определены диапазон молекулярных масс в экстрактах и отгонах, состав и строение соединений, а также последовательность времен их удерживания на хроматографической колонке. Установлено, что экстрагированные из полидиметилсиланов соединения – низкомолекулярные циклы, имеющие в составе метилсилановые и/или метилсилоксановые звенья. В отгонах, по сравнению с экстрактами, возрастает число низкомолекулярных соединений, содержащих индивидуальные или смешанные метилсилановые, карбосилановые и силоксановые звенья.

Ключевые слова: полидиметилсиланы, поликарбосиланы, кислородсодержащие соединения, гель-проникающая хроматография, хромато-масс-спектрометрия

DOI: 10.31857/S0044460X24040071, EDN: EBFLJW

ВВЕДЕНИЕ

Предкерамические кремнийорганические полимеры (олигомеры), в частности, поли(олиго)-карбосиланы являются исходными соединениями для изготовления таких важных компонентов керамических композиционных материалов типа C/SiC и SiC/SiC, как бескерновые волокна, матричные материалы, отдельные слои комплексных межфазных покрытий и наружных барьерных покрытий. Поэтому во многих странах продолжают проводиться очень активные работы по разработке методов синтеза и изучению свойств поли(олиго)карбосиланов. Разработкой предкерамических полимеров, начиная с 1970-х годов занимались во многих странах, таких как Япония, США, Франция, Китай, Корея и Россия

[1–17]. В качестве предкерамических полимеров главным образом используют поли(олиго)карбосилан с метильными заместителями и метиленовыми мостиками – полидиметилсилиленметилены. При их пиролизе образуется наиболее близкий к стехиометрическому составу карбид кремния (SiC) [1–3].

Исходным реагентом для получения метильных поли(олиго)карбосилан является полидиметилсилан, образующийся по реакции Вюрца из диметилдихлорсилана и металлического натрия [18]. Получаемый в соответствии с ТУ [19] полидиметилсилан представляет собой белый неплавкий мелкодисперсный полимер, практически нерастворимый в органических растворителях. В патенте [18] приведены примеры, согласно которым для промывания полидиметилсилана используется вода (а также спирт).

Их небольшие остатки могут стать потенциальным источником кислорода. Последующая обработка полидиметилсилана толуолом не всегда позволяет отмыть примеси растворимых соединений, содержащих силоксановые и другие кислородсодержащие фрагменты. Это может приводить к присутствию в анализируемых образцах кислородсодержащих соединений.

Использование в исследованиях [20, 21] таких методов, как ректификация, ЯМР, ИК, УФ спектроскопия, ГЖХ и ХМС, позволило описать направления синтеза поли(олиго)карбосиланов из полидиметилсилана, показав, какие причины могут влиять на качество продукта. В продуктах начальных стадий пиролиза полидиметилсилана помимо силановых и карбосилановых составляющих присутствуют соединения с гидроксильными, метоксильными и силоксановыми фрагментами. Поскольку наличие кислорода приводит к пассивации активных групп и радикалов в реакционной массе, а также к ухудшению качества получаемого поли(олиго)карбосилана, особое внимание необходимо уделять удалению кислорода из производственного цикла.

В связи с этим представляет интерес распознавание кислородсодержащих соединений в полидиметилсилане, а также поли(олиго)карбосилане, полученном на его основе. Так как кислородсодержащие примеси, находящиеся в полидиметилсилане, растворимы в органических растворителях, их можно экстрагировать для проведения исследования. Также были проанализированы низкомолекулярные продукты, отгоняемые в процессе получения поли(олиго)карбосилана методом термической перегруппировки полидиметилсилана.

Ректификация не во всех случаях позволяет добиться выделения каждого соединения в узком температурном диапазоне, а также может приводить к изменению структуры молекул за счет диссоциации и перегруппировки [21]. Анализ методом ЯМР зачастую является довольно сложной задачей, особенно когда в смеси много соединений, имеющих одинаковый элементный состав. Для решения этих проблем наиболее оптимальными является метод хроматографического разделения смеси на индивидуальные соединения и идентификации по их масс-спектрам (метод ХМС). Метод ХМС является высокочувствительным, позволяет подобрать оптимальные условия и добиться хорошего разделения на индивидуальные компоненты, каждый из которых можно идентифицировать по масс-спектрам.

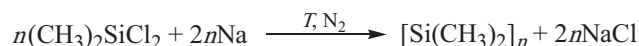
Цель настоящей работы заключалась в исследовании методом хромато-масс-спектрометрии состава примесей в товарных партиях полидиметилсилана и в образующихся из них отгонах синтеза поли(олиго)карбосилана.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На завершающих стадиях процесса получения полидиметилсилана [18] происходит дезактивация остатков натрия спиртом и промывание продукта дистиллированной водой. В случае присутствия в реакционной массе остаточных хлорсилильных групп протекают побочные реакции, в результате которых образуются кремнийорганические кислородсодержащие продукты (схема 1).

При пиролизе полидиметилсилана **1** образуется поликарбосилан [поли(олиго)карбосилан, **2**], а также некоторое количество газообразных продуктов

Схема 1.



Побочные реакции

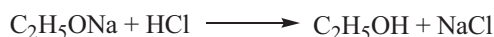
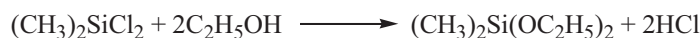
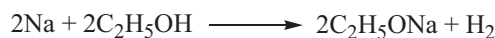


Таблица 1. Расчетные молекулярные массы (M_w) для соединений с кислородом и без него с силановыми и карбосилановыми фрагментами.^a

Молекулярный состав	N_m	Масса M_w в точке пересечения номера молекулы N_m (по вертикали) и числа звеньев Z (по горизонтали)						
		0	1	2	3	4	5	6
Линейные молекулы								
$(S_a)_2(C_2H_6Si)_z(S_a)$	1	146	204	262	320	378	436	494
+1 атом О	2	162	220	278	336	394	452	510
+ 2 атома О	3		236	294	352	410	468	526
+ 3 атома О	4			310	368	426	484	542
+ 4 атома О	5				384	442	500	558
$(S_a)(C_2H_6Si)_z(S_b)$	6	132	190	248	306	364	422	480
+1 атом О	7	148	206	264	322	380	438	496
+ 2 атома О	8		222	280	338	396	454	512
+ 3 атома О	9			296	354	412	470	528
+ 4 атома О	10				370	428	486	544
$(S_b)(C_2H_6Si)_z(S_b)$	11	118	176	234	292	350	408	466
+1 атом О	12	134	192	250	308	366	424	482
+ 2 атома О	13		208	266	324	382	440	498
+ 3 атома О	14			282	340	398	456	514
+ 4 атома О	15				356	414	472	530
$(S_b)(C_2H_6Si)_z(S_c)$	16	104	162	220	278	336	394	452
+1 атом О	17		178	236	294	352	410	468
+ 2 атома О	18	120	194	252	310	368	426	484
+ 3 атома О	19			268	326	426	442	500
+ 4 атома О	20				342	442	458	516
$(S_c)(C_2H_6Si)_z(S_c)$	21	90	148	206	264	322	380	438
+1 атом О	22	106	164	222	280	338	396	454
+ 2 атома О	23		180	238	296	354	412	470
+ 3 атома О	24			254	312	370	428	486
+ 4 атома О	25				328	386	444	502
Циклические молекулы								
$(C_2H_6Si)_z$	26				174	232	290	348
+1 атом О	27				190	248	306	364
+ 2 атома О	28				206	264	322	380
+ 3 атома О	29				222	280	338	396
+ 4 атома О	30					296	354	412

^a $S_a = Me_3Si$ (73 Да), $S_b = Me_2HSi$ (59 Да), $S_c = MeH_2Si$ (45 Да), $(C_2H_6Si) = Me_2Si$ (58 Да) или $MeHSiCH_2$ (58 Да) или $(Me_2Si)_x + (MeHSiCH_2)_y = [C_6H_2Si]_z$, $z = x + y$. N_m – номер молекулы, Z – число звеньев в ней, $M_w = N_m/Z$.

Для подтверждения влияния соединений с кислородом, обнаруженных в полидиметилсилане, на образование кислородсодержащих соединений в поли(олиго)карбосилане проведен ХМС-анализ трех отгонов (Отг), выделенных в процессе получения поли(олиго)карбосилана. Из-за большого количества образовавшихся соединений в отгонах (больше 60) сходимость результатов анализа исследовали

сравнением масс-хроматограмм (т. е. хроматограмм, полученных по полному ионному току масс-детектора [23]) и их масс-спектров, полученных для интервала с числом атомов кремния от 1 до 7 (рис. 1, 2).

На рис. 1 показано совпадение по качественному составу соединений в образцах Отг 1 и Отг 2. Например, в точках 1А на обеих масс-хроматограммах присутствует соединение с массой 206. Его

Таблица 2. Времена удерживания на колонке силанов и силоксанов в экстрактах полидиметилсилана.^a

№ пика	t_R , МИН			m/z	N_w	Формула	M_w , Да
	Экс 1	Экс 2	Экс 3				
2.1	10.05	10.12	10.01	281(100), 282 (26), 283 (17)	–	$[\text{Me}_2\text{SiO}]_4$	296
2.2	11.75	11.77	11.74	280 (15), 279 (19), 265 (100), 209 (31), 73 (96)	29/4	$[\text{Me}_2\text{SiO}]_3[\text{Me}_2\text{Si}]$	280
2.3	12.37	12.76	12.73	264 (19), 249 (23), 209 (30), 207 (72), 149 (28), 117 (20), 73 (100)	28/4	$[\text{Me}_2\text{SiO}]_2[\text{Me}_2\text{Si}]_2$ 2 изомера	264
2.4	12.89	12.90	12.87	264 (22), 249 (29), 209 (38), 207 (82), 149 (34), 117 (20), 73 (100)			
2.5	13.95	–	–	248 (34), 233 (29), 205 (37), 191 (21), 189 (49), 117 (25), 73 (100)	27/4	$[\text{Me}_2\text{SiO}][\text{Me}_2\text{Si}]_3$	248
2.6	14.29	14.31	14.28	355 (100), 267 (65), 73 (65)	–	$[\text{Me}_2\text{SiO}]_5$	370
2.7	–	–	14.79	355 (2), 354 (1), 353 (4), 339 (4), 281 (100), 265 (8), 73(100)	–	$[\text{Me}_2\text{SiO}]_4[\text{Me}_2\text{Si}]$	354
2.8	15.28	15.27	15.28	338 (0), 323 (13), 279 (11), 149 (23), 116 (100), 73 (98)	29/5	$[\text{Me}_2\text{SiO}]_3[\text{Me}_2\text{Si}]_2$ 2 изомера	338
2.9	15.46	15.48	15.46	338 (0), 323 (15), 209 (9), 133 (11), 116 (100), 73 (81)			
2.10	15.96	15.95	15.95	322 (13), 307 (30), 263 (20), 249 (23), 149 (21), 116 (42), 73(100)	28/5	$[\text{Me}_2\text{SiO}]_2[\text{Me}_2\text{Si}]_3$ 2 изомера	322
2.11	16.07	16.09	16.09	322 (17), 307 (40), 263 (23), 249 (29), 149 (28), 116 (38), 73 (100)			
2.12	–	16.32	16.32	444 (0), 429 (38), 341 (27), 325 (8), 147 (12), 73 (100)	–	$[\text{Me}_2\text{SiO}]_6$	444
2.13	16.65	16.66	16.58	306 (59), 291 (25), 247 (35), 233 (65), 217 (28), 189 (21), 187 (13), 175 (10), 149 (26), 147 (15), 133 (8), 131 (12), 117 (14), 73 (100)	27/5	$[\text{Me}_2\text{SiO}][\text{Me}_2\text{Si}]_4$	306
2.14	16.70	–	–	428 (4), 413 (25), 355 (19), 325 (17), 281 (18), 209 (29), 73 (100)	–	$[\text{Me}_2\text{SiO}]_5[\text{Me}_2\text{Si}]$	428
2.15	17.05	–	–	397 (17), 339 (8), 309 (12), 281 (9), 265 (22), 149 (35), 117 (34), 116 (78), 73 (100)	–	$[\text{Me}_2\text{SiO}]_4[\text{Me}_2\text{Si}]_2$	412
2.16	17.10	–	–				
2.17	–	17.24	17.25	290 (86), 273 (3), 231, 217, 201, 187, 173 (42), 157, 73 (100)	26/5	$[\text{Me}_2\text{Si}]_5$	290
2.18	17.23	–	–	397 (20), 339 (8), 309 (12), 281 (9), 265 (22), 149 (35), 117 (34), 116 (78), 73 (100)	–	$[\text{Me}_2\text{SiO}]_4[\text{Me}_2\text{Si}]_2$	412
2.19	17,39	–	–	396 (3), 381 (10), 323 (28), 116 (43), 73 (100)	29/6	$[\text{Me}_2\text{SiO}]_3[\text{Me}_2\text{Si}]_3$ 3 изомера	396
2.20	17.57	–	–				
2.21	17.84	–	–				
2.22	18.14	–	–	380 (7), 365 (26), 307 (50), 149 (36), 73 (100)	28/6	$[\text{Me}_2\text{SiO}]_2[\text{Me}_2\text{Si}]_4$ 2 изомера	380
2.23	18.43	–	–	380 (6), 365 (26), 307 (50), 149 (28), 116 (48), 73 (100)			
2.24	18.86	–	18.89	364 (4), 349 (58), 291 (30), 275, 247, 233, 217, 203, 187, 173, 149, 116 (31), 73 (100)	27/6	$[\text{Me}_2\text{SiO}][\text{Me}_2\text{Si}]_5$	364
2.25	19.45	19.46	19.44	348 (80), 275 (14), 259 (19), 217 (40), 201 (50), 73 (100)	–	$[\text{Me}_2\text{Si}]_6$	348
2.26	21.78	–	21.75	406 (72), 333 (8), 259 (98), 199 (38), 73 (100)	–	$[\text{Me}_2\text{Si}]_7$	406

^a N_w – номер соединения N_m /число звеньев Z из табл. 1.

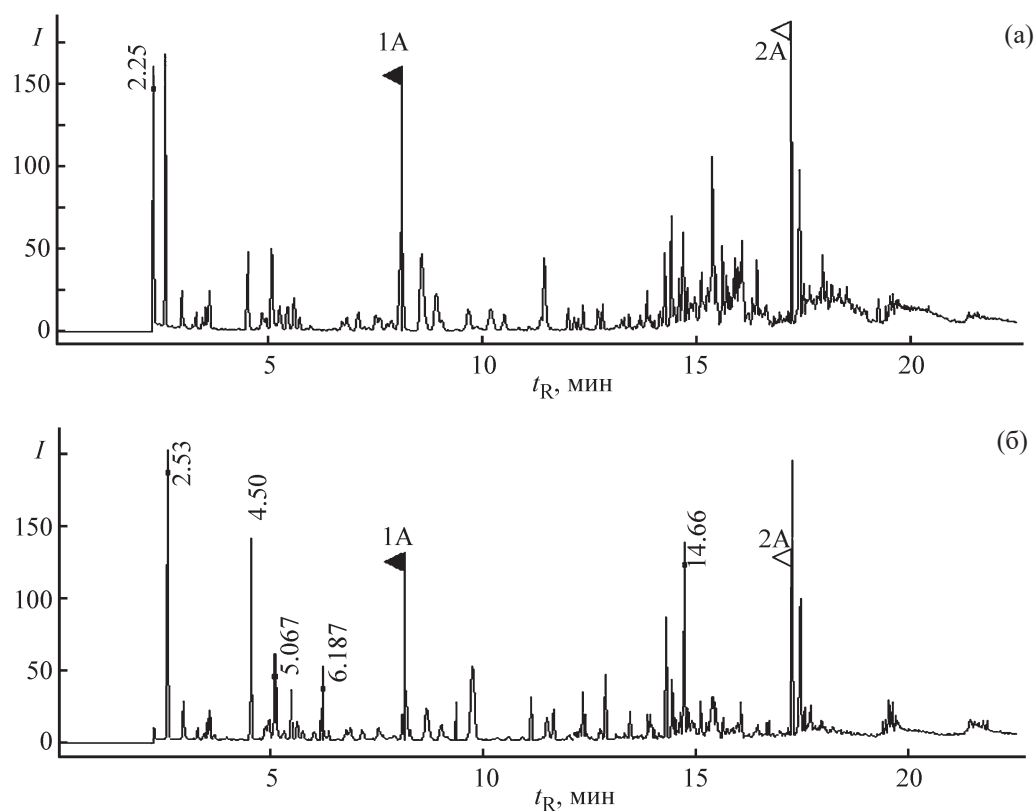


Рис. 1. Масс-хроматограммы образцов Отг 1 (а) и Отг 2 (б).

можно представить, как $\text{НОMe}_2\text{SiSiMe}_2\text{SiMe}_3$. Из него при элиминировании радикала $\text{CH}_3\cdot$ появляется катион с $m/z = 191$ $[\text{M} - 15]^+$, а дальнейший отрыв водорода от OH -группы при одном атоме кремния и метильной группы при другом приводит обра-

зованию катиона с $m/z = 175$ с атомом кислорода в цикле (схема 3).

Видно, что при качественном совпадении в точках 1А количественное соотношение соединений заметно отличается. Такая картина наблюдается и для других

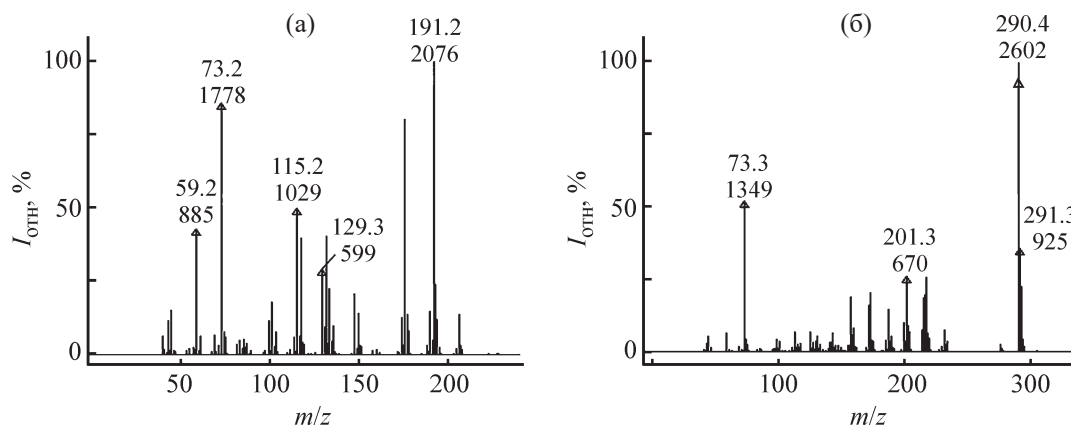
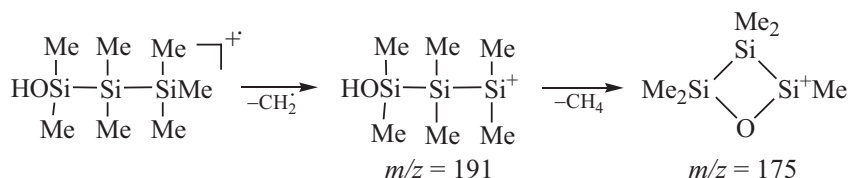


Рис. 2. Масс-спектры образцов Отг 1 (а) и Отг 2 (б).

Схема 3.



соединений при одинаковых временах удерживания. Это говорит о том, что механизм образования соединений не зависит от количественного соотношения исходных соединений в полидиметилсилане.

Результаты ХМС-анализа смеси в образце Отг 3 представлены в табл. 3. Они указывают на наличие диметилсилановых фрагментов и фрагментов с карбосилановыми группами, а также фрагментов с кислородом.

Сравнение данных для экстрактов (табл. 2) и отгонов (табл. 3) показало, что общее количество найденных соединений в отгонах значительно превышает количество соединений в экстрактах. Это связано с образованием при термоллизе новых низкомолекулярных соединений. В них кислород присутствует в группах SiOMe, SiOH и в звеньях Si–O–Si [20, с. 989]. В молекулярной цепочке атомы кислорода могут располагаться через один или несколько атомов кремния, что приводит к образованию изомеров и изменению их времени удерживания.

Силаны с одним атомом кремния и кислородом. По данным табл. 3, соединение 3.3 можно представить как Me_3SiOH , но полученный нами масс-спектр отличается от масс-спектра триметилсиланола [24, #141238]. В условиях электронной ионизации (ЭИ) фрагментация соединения 3.3 приводит в основном к элиминированию атома водорода и образованию пика максимальной интенсивности $m/z = 89$, что позволяет идентифицировать соединение 3.3 как диметилметоксисилан. В случае замены водорода в соединении 3.3 на метильную группу появляется соединение 3.4 с массой 104, которое при элиминировании Me-группы также фрагментирует до $m/z = 89$. Масс-спектр соединения 3.4 совпадает с масс-спектром триметилметоксисилана [24, #61739]. Далее для соединений 3.3 и 3.4 с $m/z = 89$ образуются

катионы с $m/z = 59$ $[\text{Me}_2\text{HSi}]^+$ вследствие отрыва фрагментов CH_2O .

Соединения с двумя атомами кремния и кислородом. Следующий ряд из шести соединений 3.5–3.10 представлен молекулами с двумя атомами кремния, кислородом и массой от 134 до 162 Да. Соединение 3.5 с $M_w = 134$ Да можно описать формулой для тетраметилдисилоксана, триметилметоксидисилана или тетраметилгидроксидисилана. Для тетраметилдисилоксана [24, #153683] характерным является отрыв от молекулярного катиона с $m/z = 134$ метильной группы и образование высокой интенсивности катиона с $m/z = 119$. Но в масс-спектре соединения 3.5 нет катиона с $m/z = 119$, а характерным является катион с $m/z = 117$, который появляется при отрыве водорода от молекулярного иона и последующего элиминирования CH_4 . Для триметилметоксидисилана такая фрагментация приводит к образованию 4-центрального катиона с $m/z = 117$ (схема 4).

Если присутствует тетраметилгидроксидисилан, то для него можно представить схему фрагментации также с элиминированием водорода и CH_4 , но при этом образуется более напряженный 3-центральный цикл (схема 5), что менее вероятно.

Соединения 3.6–3.9 имеют общую формулу $\text{C}_5\text{H}_{16}\text{OSi}_2$. Такую же формулу имеет пентаметилдисилоксан из библиотеки масс-спектров [24, #52168] с той разницей, что для него характерен максимальной интенсивности пик $m/z = 133$ вследствие отрыва Me-группы и сохранения связи Si–O–Si. Направление фрагментации с образованием пика максимальной интенсивности $m/z = 117$ имеет место для соединения, содержащего связь Si–Si. Эту связь содержит соединение 3.7, которое может быть представлено как пентаметилгидроксидисилан. Для соединения 3.6 пик максимальной интенсивности дает катион с $m/z = 73$, что характерно при отрыве триметилсилильного катиона

Таблица 3. Характеристики соединений в образце Отг 3.

№	$t_{R, \text{мин}}$	M_W	m/z ($I_{\text{отн}}$, %)	Соединение	№ в табл. 1
Соединения с одним атомом Si					
3.3	0.88	90	91 (17) $[M+H]^+$, 90 (7.6) $[M]^+$, 89 (100) $[M-H]^+$, 75 (28) $[M-15]^+$, 59 (53) $[75-16]^+$	$\text{HM}_2\text{Si}(\text{OMe})$	
3.4	1.06	104	104 (0.3) $[M]^+$, 103 (3.5) $[M-H]^+$, 89 (100) $[M-15]^+$, 75 (7), 73 (17), 59 (45)	$\text{Me}_3\text{Si}(\text{OMe})$	
Соединения с двумя атомами Si					
3.5	1.30	134	133 (78) $[M-H]^+$, 117 (100) $[133-CH_4]^+$	$\text{HM}_2\text{Si-SiH}(\text{OMe})\text{Me}$	12/0
3.6	1.52	148	149 (78) $[M+H]^+$, 147 (41) $[M-H]^+$, 73 (100) $[147-74]^+$	$\text{Me}_3\text{Si-Si}(\text{OMe})\text{MeH}$	7/0
3.7	1.62	148	147 (10) $[M-H]^+$, 133 (90) $[M-CH_3]^+$, 117 (100) $[133-CH_4]^+$, 73 (70), 59(9)	$\text{Me}_3\text{Si-Si}(\text{OH})\text{Me}_2$	7/0
3.8	1.71	148	147 (80) $[M-H]^+$, 131 (100) $[147-CH_4]^+$	$\text{MeH}_2\text{SiCH}_2\text{SiMe}_2(\text{OMe})$	7/0
3.9	2.26	148	147(79) $[M-H]^+$, 131 (100) $[147-CH_4]^+$, 73 (21)	$\text{Me}_2\text{HSiCH}_2\text{SiMe}_2(\text{OH})$	7/0
3.10	4.07	162	162 (3) $[M]^+$, 161 (19.8) $[M-H]^+$, 147 (100) $[M-Me]^+$, 133 (23), 117 (19), 89 (10), 73 (14), 59 (20)	$\text{Me}_3\text{Si-Si}(\text{OMe})\text{Me}_2$	2/0
Соединения с тремя и более атомами Si					
3.11	4.19	208	208 (16) $[M]^+$, 207 (78) $[M-H]^+$, 151 (12), 149 (14), 133 (15), 75 (10), 73 (100) $[\text{Me}_3\text{Si}]^+$, 59 (10)	$[\text{Me}_2\text{SiO}]_2[\text{MeHSiO}]$	13/1
3.12	4.72	192	192 (8) $[M]^+$, 191 (30), 179 (12), 178 (18.8), 177 (100) $[M-15]^+$, 149 (41), 135 (22), 133 (31), 131 (18), 117 (37), 73 (86), 59 (19), 45 (12)	$\text{Me}_3\text{SiOSiMe}_2\text{SiMeH}_2$	12/1
3.13	5.11	192	192 (9) $[M]^+$, 191 (42) 179 (12), 178 (19), 177 (100) $[M-15]^+$, 149 (24), 135 (22), 133 (12), 131 (17), 117 (32), 73 (76), 59 (21), 45 (8)	$\text{Me}_3\text{SiOSi}(\text{MeH})\text{SiMe}_2\text{H}$	12/1
3.14	6.68	192	193 (7) $[M+H]^+$, 192 (14) $[M]^+$, 191 (71) $[M-H]^+$, 177 (36) $[M-15]^+$, 176 (25), 175 (96) $[M-H-CH_4]^+$, 174 (35), 161 (17), 133 (20), 118 (12), 117 (36), 116 (100), 101 (11), 73 (33)	$\text{Me}_3\text{SiSi}(\text{MeH})\text{OSiMe}_2\text{H}$	12/1
3.15	7.66	192	193 (9) $[M+H]^+$, 192 (14) $[M]^+$, 191 (79) $[M-H]^+$, 178 (12), 177 (16), 176 (22), 175 (100), 161 (28), 129 (13), 117 (11), 115(33)	$\text{HO}(\text{H})\text{MeSiCH}_2\text{Si}(\text{HMe})\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{H}$	12/1

Таблица 3. Продолжение.

№	t_R , мин	$M_{\text{в}}$	m/z ($I_{\text{отн}}$, %)	Соединение	№ в табл. 1
3.17	8.62	190	191 (11) $[M + H]^+$, 190 (7) $[M]^+$, 189 (31) $[M - H]^+$, 177 (18), 176 (24), 175(100), 174 (14), 173 (12), 161 (35), 159 (14), 133 (34), 131 (10), 117 (30), 115 (13), 101 (26), 73 (87), 59 (31), 45 (12), 43 (10)	[Me ₂ SiO][SiMe ₂] ₂ HMe ₂ SiSiMe ₂ SiMe ₃ Me ₃ SiSi(MeH)SiMe ₃ Me ₃ SiSi(MeH)CH ₂ SiMe ₂ H HMe ₂ SiCH ₂ Si(MeH)CH ₂ SiMe ₂ H	27/3
			191 (3), 190 (4) $[M]^+$, 189 (16) $[M - H]^+$, 177 (13), 176 (13), 175 (46), 174 (13), 173 (16), 161 (34), 159 (16), 117 (13), 115 (10), 101 (26), 73 (100), 59 (42), 45 (12), 43 (12)		
3.18	8.87	190	191 (8), 190 (0.6) $[M]^+$, 189 (1) $[M - H]^+$, 147 (10), 133 (11), 131 (16), 117 (17), 116 (57), 73 (100), 59 (14), 45 (14), 43 (9)		6/1
3.19	9.21	190	191 (12), 190 (23) $[M]^+$, 189 (100) $[M - H]^+$, 187 (12), 149 (21), 131 (18), 73 (45), 59 (13)		
3.23	10.65	190	191 (13), 190 (20) $[M]^+$, 189 (100) $[M - H]^+$, 147 (10), 73 (11)		
3.25	10.87	190	207 (5), 206 (9), 205 (37), 192 (12), 191 (56), 190 (21), 189 (100), 175 (47), 173 (22), 149 (15), 148 (14), 147 (92), 133 (22), 132 (15), 131 (86), 130 (23), 129 (12), 117 (11), 115 (20), 73 (85), 59 (19), 45 (12), 43 (10)	HOMe ₂ SiSiMe ₂ SiMe ₃	7/1
3.26	11.24	206	207 (7), 206 (11) $[M]^+$, 205 (53) $[M - 1]^+$, 191 (34), 190 (22), 189 (100) $[205 - 16]^+$, 147 (7), 129 (12)	H ₂ MeSi[C ₂ H ₆ Si] ₂ SiMeH ₂	21/2
3.28	11.65	206	220 (3) $[M]^+$, 219 (15) $[M - 1]^+$, 205 (41) $[M - 15]^+$, 204 (23) $[M - 16]^+$, 203 (100) $[219 - CH_4]^+$, 189 (42) $[204 - 15]^+$, 147 (19) $[295 - 58]^+$, 131 (12)	Me ₃ SiSiMe ₂ SiMe ₂ (OMe)	2/1

Схема 4.

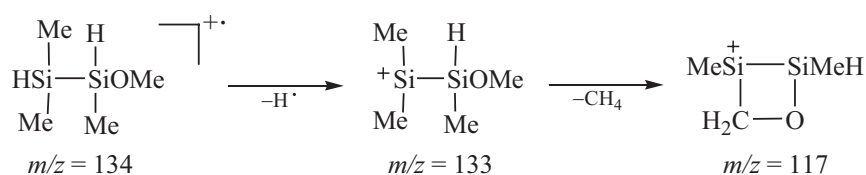
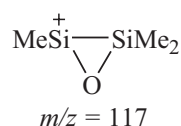


Схема 5.



Me_3Si^+ . При фрагментации соединений 3.8 и 3.9 наблюдаем образование фрагмента с $m/z = 131$ (100), что возможно для соединений с метокси- и гидроксильной группой и карбосилановой связью. Сопоставление масс-спектров соединения 3.10 и метоксипентаметилдисилана из работы [24, #278613] показывает их совпадение.

В табл. 3 дисиланы представлены соединениями 3.6 и 3.7, карбосиланы – соединениями 3.8 и 3.9; в ряду соединений 3.6–3.9 атом кислорода расположен между кремнием и Me-группой или атомом водорода. При анализе их масс-спектров выявлена последовательность элюирования из колонки сначала силанов, а затем карбосиланов. Известно, что метилирование OH-группы приводит к уменьшению времени удерживания молекулы с MeO-группой на колонке со слабополярной фазой. По этой причине первыми из колонки элюируются соединения 3.6 и 3.8 с MeO-группами, а за ними следуют соединения с OH-группами.

Таким образом, после термической обработки полидиметилсилана наблюдается образование моно- и дисиланов, а также появление карбосиланов, содержащих водород, гидроксид- или метокси-группы при атомах кремния.

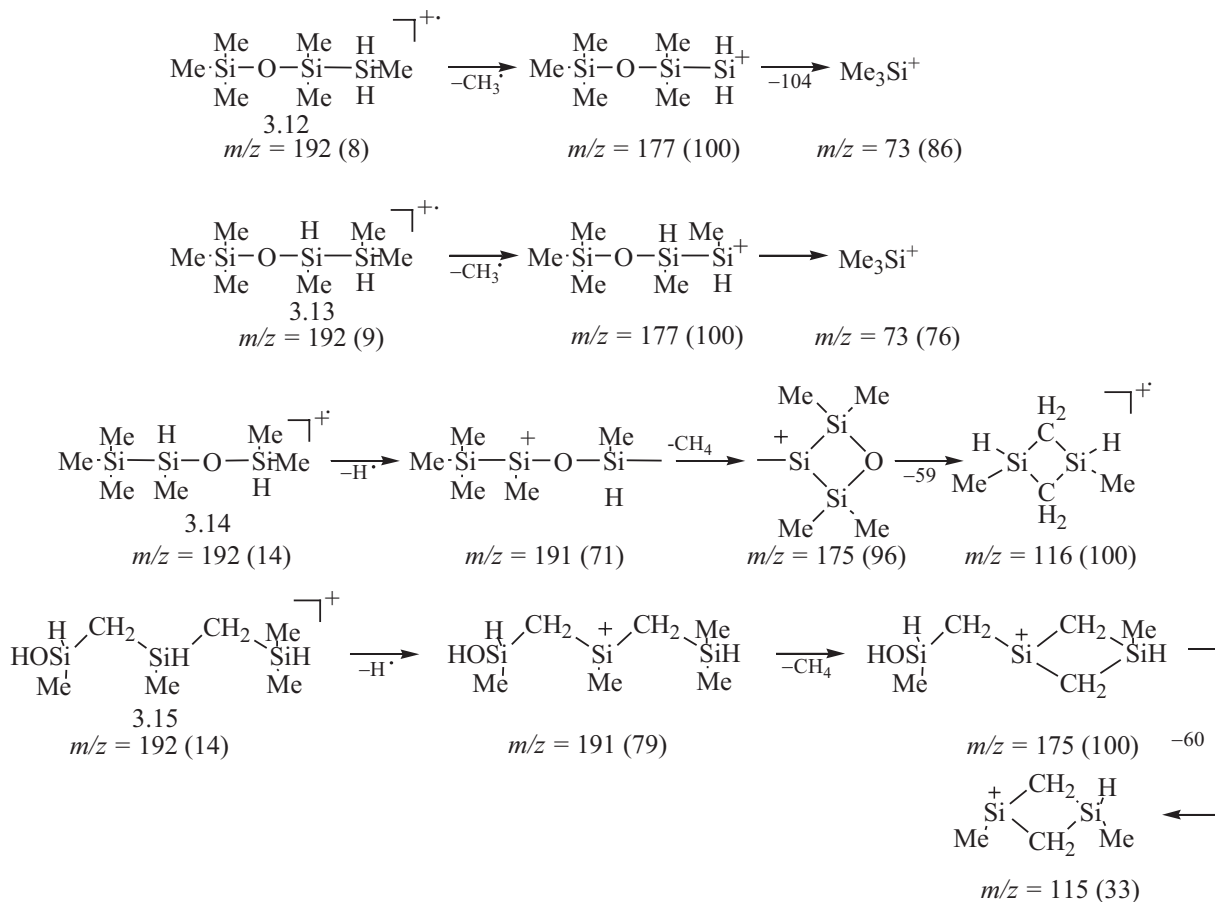
Соединения с тремя атомами кремния. В табл. 3 соединения 3.12–3.15 имеют молекулярные массы 192 Да. Этими соединениями могут быть линейные молекулы $\text{Me}_3\text{SiOSiMe}_2\text{SiMeH}_2$,

$\text{Me}_3\text{SiOSi}(\text{MeH})\text{SiMe}_2\text{H}$, $\text{Me}_3\text{SiSi}(\text{MeH})\text{OSiMe}_2\text{H}$, $\text{HMe}_2\text{SiSiMe}_2\text{OSiMe}_2\text{H}$ [21, с. 273–274]. Из молекул, в которых присутствуют силоксановые связи, в условиях ЭИ могут образовываться максимальной интенсивности катионы с $m/z = 177$ (100) $[\text{M} - \text{CH}_3]^+$. Это наблюдается для молекул 3.12 и 3.13. Изменение расположения кислорода в соединениях 3.14 и 3.15 приводит к другим схемам фрагментации (схема 6).

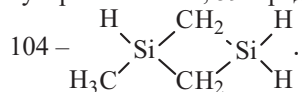
Катионы с $m/z = 115$ и 116 образуются в ходе фрагментации силановых и карбосилановых связей в молекуле. В отличие от масс-спектров циклов, в масс-спектрах линейных молекул в ощутимых количествах чаще появляются катионы с $m/z = 73$, свидетельствующие о присутствии на концах триметилсилильных групп. В проведенном исследовании высокой интенсивности катионы с $m/z = 73$ наблюдаются в случае соединений 3.12 и 3.13, в случае соединений 3.14 их значительно меньше и в случае соединения 3.15 они отсутствуют. Анализ схем фрагментации соединений 3.12–3.15 показал наличие силоксановых, силановых, карбосилановых звеньев и OH-группы.

Набор соединений 3.17–3.19, 3.23 и 3.25 имеет массу 190 Да. Согласно нашим и литературным данным их можно представить циклическими соединениями с кислородом (2/3) (табл. 1, [21, с. 273, #10]) и/или линейными соединениями с силановыми и карбосилановыми звеньями (6/1). Вследствие присутствия катиона с $m/z = 133$, характерного для

Схема 6.



$m/z = 115$ – 1,3-диметил-1,3-дисициклобутильный катион; $m/z = 116$ – 1,3-диметил-1,3-дисициклобутановый молекулярный катион; 59 – радикал $\text{MeSi}(=\text{O})^{\cdot}$ или $\cdot\text{CH}_2=\text{SiOH}$; 60 – нейтральный фрагмент $\text{MeHSi}=\text{O}$ или $\text{CH}_2=\text{Si}(\text{H})\text{OH}$;



силоксановой связи, можно представить соединение 3.17 в виде циклической молекулы с кислородом, а остальные соединения отнести к линейным молекулам, в которых $\text{C}_2\text{H}_6\text{Si}$ состоит из фрагментов Me_2Si и/или MeHSiCH_2 . Набор из 5 соединений с массой 190 представлен в табл. 3.

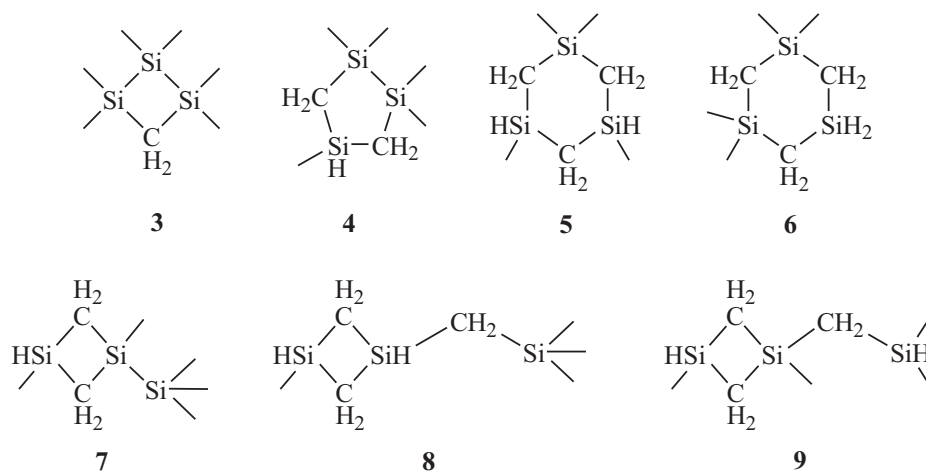
Следующий набор соединений содержит молекулы с массой 188. Их масс-спектры не найдены в базе NIST 11, поэтому нами предложен возможный набор из 7 молекул (схема 7). Авторы [25] идентифицировали соединение 7 из этого набора как 1,3-диметил-1-(триметилсилил)-1,3-дисициклобутан.

В наборы из соединений с кислородом и без него могут входить молекулы с массой 248. Они присутствуют в образцах экстрактов (2.5) и отгонов (3.36–3.40).

Селективный анализ в режиме SIM позволил по массам катионов 248 $[\text{M}]^{\oplus}$ и 233 $[\text{M} - \text{Me}]^{\oplus}$ идентифицировать 5 соединений (табл. 4). С такой же массой были предложены соединения $\text{Me}_3\text{Si}[\text{SiMe}_2]_2\text{SiMe}_2\text{H}$ [21, с. 238] и трис(триметил)силан в базе NIST 11 [24, #ID 8994], но их масс-спектры не совпадают с масс-спектрами, приведенными в табл. 2 и 4.

В ходе поиска в режиме SIM найдены также наборы соединений с M_w 232, 246, 280, 290, 304, 306, 348, 380, 406 и др. [21]. Они представлены

Схема 7.

Таблица 4. Данные масс-спектрометрии для соединений с массой 248.^a

№	t_R , мин	m/z ($I_{отн.}^{\circ}$ %)
3.36	15.38	248 (7) $[M]^+$, 233 (100) $[M - CH_3]^+$, 191 (51), 73 (61)
3.37	15.49	248 (6) $[M]^+$, 233 (100) $[M - CH_3]^+$
3.38	15.57	248 (1) $[M]^+$, 233 (54) $[M - CH_3]^+$, 232 (100) $[M - H - CH_3]^+$, 217 (50) $[232 - CH_3]^+$
3.39	15.64	248 (10) $[M]^+$, 247 (39) $[M - H]^+$, 233 (52) $[M - CH_3]^+$, 232 (77) $[M - H - CH_3]^+$, 231 (100) $[247 - H - CH_3]^+$
3.40	16.16	248 (30) $[M]^+$, 247 (100) $[M - H]^+$, 233 (22) $[M - CH_3]^+$

^a Приведены наиболее стабильные фрагментные катионы.

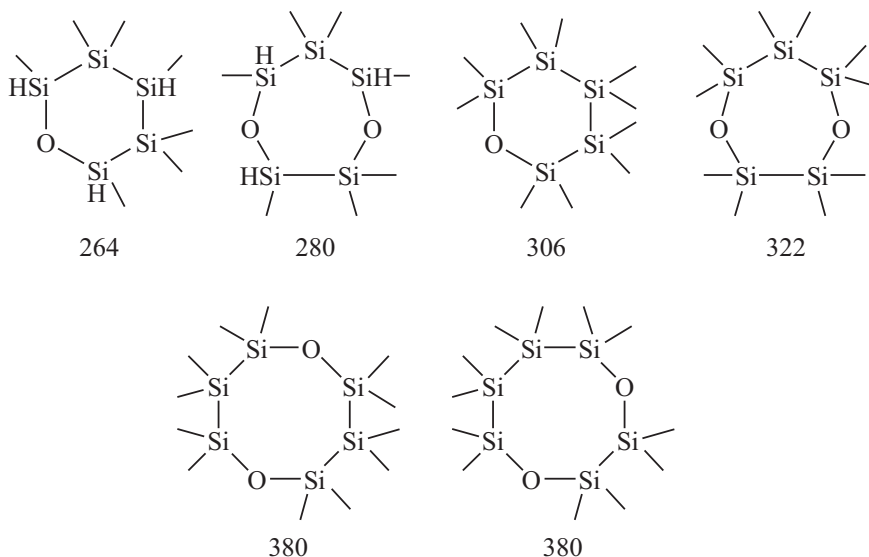
Таблица 5. Соединения с кислородом [23] в образцах Отг 2 и Отг 3, не содержащие карбосилановые звенья.

#ID в NIST11	Формула	M_w	Название	Образец
165613	$C_7H_{24}OSi_5$	264	2,3,3,4,5,5,6-Гептаметил [1,2,3,4,5,6]оксапентасилинан	Отг 2
39791	$C_7H_{24}O_2Si_5$	280	2,2,3,5,6,6,7-Гептаметил[1,4,2,3,5,6,7]диоксапентасилепан	Отг 3 ^a , Отг 2
37031	$C_{10}H_{30}OSi_5$	306	2,2,3,3,4,4,5,5,6,6-Декаметил[1,2,3,4,5,6]оксапентасилепан	Отг 2
38369	$C_{10}H_{30}O_2Si_5$	322	2,2,3,3,5,5,6,6,7,7-Декаметил[1,4,2,3,5,6,7]диоксапентасилепан	Отг 2
38370	$C_{12}H_{36}O_2Si_6$	380	2,2,3,3,5,5,6,6,7,7,8,8-Додекаметил[1,4,2,3,5,6,7,8]диоксагексасилокан	Отг 2 ^b
38371	$C_{12}H_{36}O_2Si_6$	380	2,2,3,3,4,4,6,6,7,7,8,8-Додекаметил[1,5,2,3,4,6,7,8]диоксагексасилокан	Отг 2 ^b

^a Обнаружены три соединения, которые имеют в базе NIST 11 [23] одно название и одинаковые массы 280, но разные времена удерживания.

^b Обнаружены 2 соединения с одинаковой массой, но разными временами удерживания и расположением атомов кислорода в цикле.

Схема 8.



силанами, карбосиланами, некоторые из них могут содержать кислород.

Среди образцов Отг 1, 2 и 3 с помощью базы NIST 11 [24] проведен селективный поиск соединений с кислородом (табл. 5), формулы которых не представлены в табл. 1. Во всех образцах присутствуют метилсилоксаны, содержащие от 1 до нескольких атомов кислорода в цикле.

В образце Отг 3 обнаружены 3 соединения, имеющие одну массу (280) и одно название в базе NIST 11 [24], но разные времена удерживания. Это может свидетельствовать не только о разном расположении атомов кислорода в кольце, но также о размещении атомов кислорода между метильной группой и кремнием. В образце Отг 2 обнаружены соединения, представленные на схеме 8. Они представляют собой циклы, содержащие атомы кислорода, при этом ни в одном из них не присутствуют фрагменты MeHSiCH_2 с метиленовыми группами. Предполагается, что такие соединения с кислородом могли образоваться при термоллизе полидиметилсилана в результате использования электрокорунда в качестве катализатора.

При рассмотрении масс-спектров соединений, содержащихся в отгонах, нами также были обнаружены наборы соединений и их изомеры с числом атомов кремния до 7, что совпадает с данными работы [21].

ВЫВОДЫ

Таким образом, методами ГПХ и ХМС исследованы состав, молекулярное строение и массы соединений, экстрагированных из полидиметилсилана, и обнаруженные в отгонах поли(олиго)карбосилана. В экстрактах полидиметилсилана обнаружены циклические силаны с изменяющимся числом атомов кислорода. В ходе синтеза поли(олиго)карбосилана образуются соединения, содержащие метиленовую группу в молекулярной цепи и водород при атомах кремния. Кислород присутствует как в силоксановых звеньях, так и при атомах кремния в составе гидроксид- или метоксигрупп.

Установлено, что увеличение числа атомов кислорода в молекуле силана уменьшает время удерживания молекул на хроматографической колонке. Увеличение числа карбосилановых звеньев в молекуле силана приводит к увеличению времени удерживания молекул. Результаты исследования позволяют утверждать, что целевой поли(олиго)карбосилан важно получать, исключая или минимизируя попадание влаги и кислорода на стадиях получения диметилдихлорсиланов, полидиметилсиланов и поликарбосиланов. Многообразие образующихся в этих процессах соединений вызывает большую сложность в их идентификации и зачастую дополнительно требует другие методы и оборудование.

Полученные результаты имеют практическое значение, так как в последующих работах позволят быстро определять состав примесей в полидиметилсилане и отходов синтеза поли(олиго)карбосилана, а также оптимизировать процессы производства.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали полидиметилсилан (ООО «Силан», ТУ 20.14.51-276-00209013), толуол марки ОСЧ (ТУ 2631-065-44493179), ТГФ (ОСЧ, стабилизированный 0.005% гидрохиноном, ТУ 2631-125-44493179-08). Все стадии синтеза поли(олиго)карбосилана проводили в осушенном азоте (содержание O_2 и H_2O <0.005 мас%).

Для получения экстрактов в 2 мл ТГФ вносили 80 мг полидиметилсилана и перемешивали 50–60 мин при комнатной температуре. Для фильтрации экстрактов из полидиметилсилана использовали мембраны марки Omnipore (Membrane Filter Type 0.1 μm JV).

Термическое разложение полидиметилсилана проводили в реакторе, оснащённом прямым холодильником с приемником и мешалкой. В реактор загружали 250 г полидиметилсилана и проводили процесс при температуре 350–430°C и давлении 0.4 МПа при перемешивании в течение 12 ч. В процессе синтеза образовывались отгоняемые легкокипящие фракции (60–65 г), которые конденсировались в холодильнике и собирались в приемнике. Эти отгоны являлись еще одним объектом исследования. Для проведения анализа 3 мг образца отгонов растворяли в 1 мл ТГФ.

Диапазон масс соединений в исследуемых образцах определяли с помощью мультidetекторной системы Agilent 1260 Infinity II Multi-Detector GPC/SEC. Разделение и анализ проводили на двух последовательно установленных колонках PLgel 5 μm MIXED-C 7.5 \times 300 мм при температурах колонок и рефрактометра 30°C и объеме вводимой пробы в ТГФ – 100 мкл. Для анализа экстрактов из полидиметилсилана и отгонов из поли(олиго)карбосилана использовали хромато-масс-спектрометр Agilent с масс-детектором «ионная ловушка» и энергией ионизирующих электронов 70 эВ. Для разделения компонентов использовали капиллярную колонку DB-1 (25 м \times 0.32 мм \times 0.25 μm). Раствор образца в количестве 1 мкл вводили в испаритель хроматографа при 280°C в автоматическом режиме. Раз-

деление газового потока составляло 1:30, скорость газа-носителя (гелий марки 6.0) – 1 мл/мин. Анализ образцов Отг 1 и Отг 2 начинали при 50°C в изотерме 10 мин, затем нагревали до 240°C со скоростью 15 град/мин. Анализ образца Отг 3 начинали при 40°C в изотерме 10 мин с последующим нагревом до 260°C со скоростью 15 град/мин. Для идентификации соединений использовали библиотеку масс-спектров NIST 11 [24].

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Johnson D.W., Evans A.G., Goettler R.W. Ceramic Fibers and Coatings: Advanced Materials for the Twenty-First Century. Publication NMAB-494. Washington: National Academy Press, 1998. P. 1.
2. Maldeva M.P., Schlag S., Yokose K. Specialty inorganic fibers. CEN Product Review. 2004.
3. DiCarlo J., Yun H., Morscher G., Thomas-Ogbuji L. In: High Temperature Ceramic Matrix Composites / Eds W. Krenkel, R. Naslain, H. Schneider. Weinheim: Wiley-VCH, 2001. P. 777. doi 10.1002/3527605622
4. Yajima S., Hasegawa Y., Hayashi J., Hmura M. // J. Mater. Sci. 1978. Vol. 13. P. 2569. doi 10.1007/PL00020149
5. Hasegawa Y., Iimura M., Yajima S. // J. Mater. Sci. 1980. Vol. 15. P. 720. doi 10.1007/BF00551739
6. Hasegawa, Y., Okamura, K. // J. Mater. Sci. 1983. Vol. 18. N 12. P. 3633. doi 10.1007/BF00540736
7. Tazi Hemida A., Birot M., Pillot J.P., Dunogues J., Pailler R. // J. Mater. Sci. 1997. Vol. 32 P. 3475. doi 10.1023/A:1018637204036
8. Bacqué E., Birot M., Pillot J.P., Lapouyade P., Gerval P., Biran C., Dunoguès J. // J. Organomet. Chem. 1996. Vol. 521. N 1–2. P. 99.
9. Whitmarsh C.W., Interrante L.V. Pat. US 5153295 (1992).
10. Wu H.-J., Interrante L.V. // Chem. Mater. 1989. Vol. 5. P. 564. doi 10.1021/cm00005a019
11. Shen Q.H., Interrante L.V. // J. Polym. Sci. (A). 1997. Vol. 35. N 17. P. 3193. doi 10.1002/(SICI)1099-0518(19971115)35:15<3193::AID-POLA12>3.0.CO;2-6
12. Cheng X.-Z., Song Y.-C., Xie Z.-F., Xiao J.-Y. // J. Nat. Univ. Defense Technol. 2004. Vol. 26. N. 4. P. 62.
13. Zheng Ch.-m., Li X.-d., Yu Yu-xi, Cao F. // Polym. Mater. Sci. Eng. 2005. Vol. 21. N 6. P. 6.
14. Цурлин А.М. Непрерывные неорганические волокна для композиционных материалов. М.: Металлургия, 1992. С. 211.

15. Цирлин А.М., Щербакова Г.И., Стороженко П.А., Сидоров Д.В., Жигалов Д.В., Блохина М.Х., Варфоломеев М.С. Пат. 2410401 (2011) РФ.
16. Щербакова Г.И., Блохина М.Х., Жигалов Д.В., Королев А.П., Кутинова Н.Б., Варфоломеев М.С., Драчев А.И., Стороженко П.А. Пат. 2712240 (2020) РФ.
17. Стороженко П.А., Цирлин А.М., Губин С.П., Гусейнов Ш.Л., Флорина Е.К., Щербакова Г.И., Шемаев Б.И., Измайлова Е.А. // Критические технологии. Мембраны. 2005. № 4 (28). С. 68.
18. Семенов В.В., Черепенникова Н.Ф. Пат. 2285702 (2006) РФ.
19. ТУ 20.14.51-276-00209013-2019
20. Попова Н.А., Лаврухин Б.Д., Загоревский Д.В., Туркельтауб Г.Н., Цирлин А.М., Бершицкий А.М., Афанасова О.Б. // Металлоорг. хим. Т. 4. № 5. 1991. С. 984.
21. Попова Н.А. Дис. канд. ... хим. наук. Москва, 1992. 276 с.
22. Попова Н.А. Автореферат дис. ... канд. хим. наук. Москва, 1991. 25 с.
23. Лебедев А.Т. Масс-спектрометрия в органической химии. М.: ТЕХНОСФЕРА, 2015. С. 491.
24. Mass Spectral Data Base NIST 11. 2011.
25. Barton T.J., Burns S.A., Burns G.T. // Organometallics. 1982. Vol 1. P. 210. doi 10.1021/om00061a034

Oxygen-Containing Compounds in Polydimethylsilanes and -Carbosilanes

A. M. Filippov^{a,*}, A. V. Gorodetskaya^a, V. V. Prokhortsev^a, D. V. Zhigalov^a,
D. A. Zhuk^a, and P. A. Storozhenko^a

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

*e-mail: amphil@yandex.ru

Received February 13, 2024; revised July 3, 2024; accepted July 25, 2024

An analysis of fractions extracted from polydimethylsilanes, as well as distillates obtained during the synthesis of poly(oligo)carbosilanes was carried out. By the methods of gel permeation chromatography and chromatography-mass spectrometry, the range of molecular weights in extracts and distillates, the composition and structure of compounds, as well as the sequence of their retention times on the chromatographic column were determined. It was established that the compounds extracted from polydimethylsilanes are low molecular weight cycles containing methylsilane and/or methylsiloxane units. In distillates, compared with extracts, the number of low molecular weight compounds containing individual or mixed methylsilane, carbosilane and siloxane units increases.

Keywords: polydimethylsilanes, polycarbosilanes, oxygen-containing compounds, gel permeation chromatography, gas chromatography-mass spectrometry