

научный журнал

ВЕСТНИК

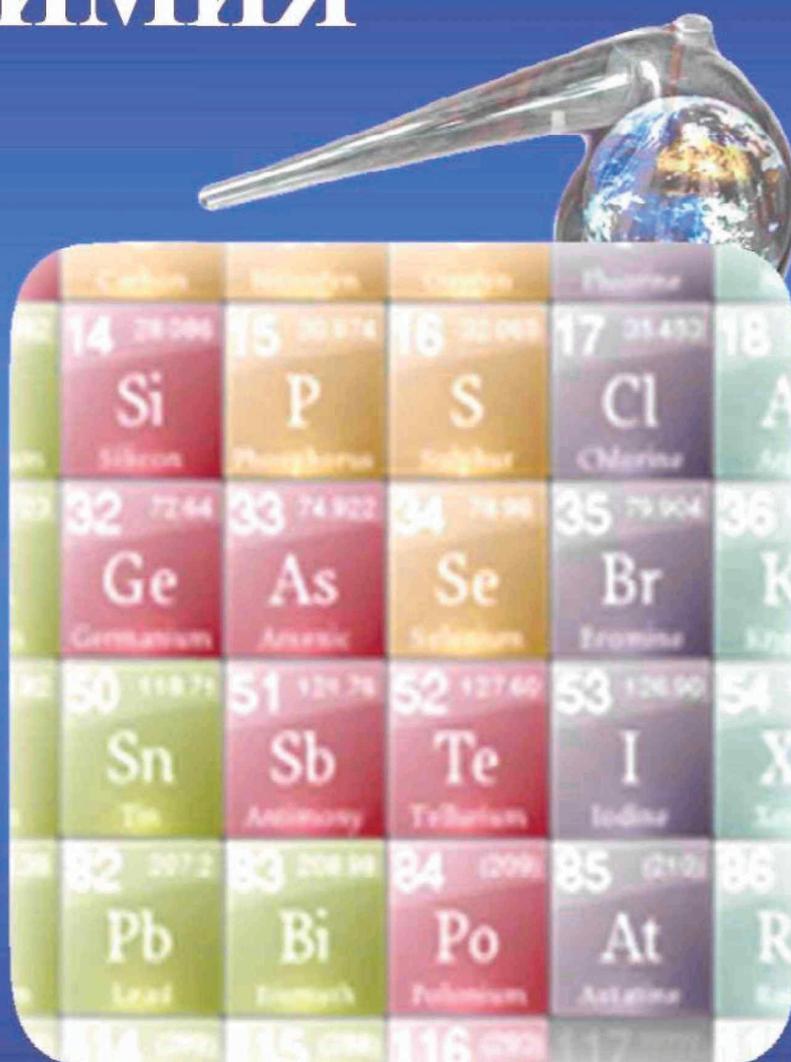
ПЕРМСКОГО УНИВЕРСИТЕТА

ISSN 2223-1838

2019

Том 9. Выпуск 2

ХИМИЯ



ПЕРМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
PERM STATE UNIVERSITY

**Вестник Пермского
университета. Серия «Химия»**

Том 9 (2019)
Выпуск 2

Научный журнал
Основан в 2011 году
Выходит 4 раза в год

Учредитель:
Федеральное государственное
бюджетное образовательное
учреждение высшего
образования «Пермский
государственный национальный
исследовательский университет»

В журнале публикуются теоретические статьи и статьи, содержащие результаты оригинальных исследований по неорганической, органической, аналитической, физической химии, электрохимии, коррозии, химии природных и биологически активных соединений, а также рецензии на публикации по теме издания.

**Vestnik Permskogo
universiteta. Seriya «Khimiya»**

Tom 9 (2019)
Vypusk 2

Nauchnyy zhurnal
Osnovan v 2011 godu
Vykhodit 4 raza v god

Uchreditel': Federal'noe gosudarstvennoe byudzhethnoe obrazovatel'noe uchrezhdenie vysshego obrazovaniya «Permskiy gosudarstvennyy natsional'nyy issledovatel'ski universitet»

V zhurnale publikuyutsya teoreticheskie stat'i i stat'i, sodержashchie rezul'taty original'nykh issledovaniy po neorganicheskoy, organicheskoy, analiticheskoy, fizicheskoy khimii, elektrokhimii, korroziologii, khimii prirodnykh i biologicheskii aktivnykh soedineniy, a takzhe retsenzii na publikatsii po teme izdaniya.

**Bulletin of Perm University.
CHEMISTRY**

Volume 9 (2019)
Issue 2

Scientific journal
Founded in 2011
Published 4 times a year

Founder: Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education "Perm State National Research University"

The journal publishes theoretical articles and articles containing the results of original research on inorganic, organic, analytical, physical chemistry, electrochemistry, korroziology, chemistry of natural and biologically active compounds, reviews of publications on the subject of publication.

Главный редактор журнала:

Зубарев Михаил Павлович,

канд. хим. наук, доцент кафедры неорганической химии,
химической технологии и техноферной безопасности

Пермского государственного национального исследовательского университета

© Редакционная коллегия, 2019

Журнал зарегистрирован в Федеральной службе по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций (Роскомнадзор).

Свид. о регистрации ПИ № ФС77-66772 от 08 августа 2016 г.

РЕДАКЦИОННЫЙ СОВЕТ

Ашихмина Тамара Яковлевна,

д-р техн. наук, профессор, зав. кафедрой химии
Вятского государственного гуманитарного университета,
зав. лабораторией биомониторинга Института биологии
Коми НЦ УрО РАН, г. Киров;

Балакирев Владимир Федорович,

д-р хим. наук, профессор, чл.-корр. РАН, советник РАН,
глав. науч. сотр. лаборатории статики и кинетики
процессов института металлургии УрО РАН,
Заслуженный деятель науки и техники РФ,
Лауреат Государственной премии РФ,
г. Екатеринбург;

Бузулков Виктор Иванович,

д-р техн. наук, профессор, профессор кафедры
физической химии Мордовского государственного
университета, г. Саранск;

Васин Виктор Алексеевич,

д-р хим. наук, профессор, зав. кафедрой органической химии
Мордовского государственного университета,
г. Саранск;

Введенский Александр Викторович,

д-р хим. наук, профессор, зав. кафедрой физической
химии Воронежского государственного университета,
г. Воронеж;

Вигдорович Владимир Ильич,

д-р хим. наук, профессор, заслуженный деятель науки РФ,
главный научный сотрудник лаборатории
организации хранения и защиты техники от коррозии
Всероссийского НИИ использования техники
и нефтепродуктов, г. Тамбов;

Данилов Вячеслав Петрович,

д-р хим. наук, профессор, главный научный сотрудник
лаборатории синтеза функциональных материалов
и переработки минерального сырья ИОНХ РАН,
г. Москва;

Долганов Александр Викторович,

канд. хим. наук, зав. кафедрой общей
и неорганической химии Мордовского государственного
университета, г. Саранск;

Ильин Константин Кузьмич,

д-р хим. наук, профессор, профессор кафедры общей
и неорганической химии Саратовского государственного
университета, г. Саратов;

Ким Дмитрий Гыманович,

д-р хим. наук, профессор, зав. кафедрой органической химии
Южно-Уральского государственного
университета, г. Челябинск;

Майстренко Валерий Николаевич,

д-р хим. наук, профессор, зав. кафедрой аналитической химии
Башкирского государственного университета, г. Уфа;

Решетников Сергей Максимович,

д-р хим. наук, профессор, профессор кафедры
фундаментальной и прикладной химии Удмуртского
государственного университета, г. Ижевск;

Сайкова Светлана Васильевна,

д-р хим. наук, доцент, профессор кафедры физической
и неорганической химии Сибирского федерального
университета, г. Красноярск;

Стрельников Владимир Николаевич,

д-р техн. наук, профессор, директор института
технической химии УрО РАН, г. Пермь;

Улахович Николай Алексеевич,

д-р хим. наук, профессор, профессор кафедры
неорганической химии Казанского (Приволжского)
федерального университета, г. Казань.

Сафармамадов Сафармамад Муборашоевич,

д-р хим. наук, профессор кафедры
неорганической химии Таджикского национального уни-
верситета, г. Душанбе, Таджикистан.

EDITORIAL BOARD

Ashikhmina Tamara Yakovlevna,

Doctor of Technical Sciences, Professor,
Head of Department of Chemistry, Vyatka State University of
Humanities, Head of the laboratory of biomonitoring
Institute of Biology of Komi Science Centre (Kirov, Russia);

Balakirev Vladimir Fedorovich,

Doctor of Chemical Sciences, Professor, Corresponding Member of
the Russian Academy of Sciences, Adviser RAS
chief researcher, Laboratory of statics and kinetics of process,
Institute of Metallurgy UB RAS, Honored Worker of Science and
Technology of the Russian Federation, Laureate of the State Prize of
the Russian Federation, (Ekaterinburg, Russia);

Buzulakov Viktor Ivanovich,

Doctor of Technical Sciences, Professor, Department of Physical
Chemistry, Mordovia State University (Saransk, Russia);

Vasin Viktor Alekseevich,

Doctor of Chemical Sciences, Professor,
Head of the Department of Organic Chemistry,
Mordovia State University (Saransk, Russia);

Vvedenskiy Aleksandr Viktorovich,

Doctor of Chemical Sciences, Professor,
Head of the Department of Physical Chemistry,
Voronezh State University (Voronezh, Russia);

Vigdorovich Vladimir Il'ich,

Doctor of Chemical Sciences, Professor, chief scientific officer
Laboratory storage organization and protect equipment from
corrosion, All-Russian Research Institute of technology and the
use of petroleum products (Tambov, Russia);

Danilov Vyacheslav Petrovich,

Doctor of Chemical Sciences, Professor,
Chief Researcher, Laboratory synthesis of functional
materials, and mineral processing IGIC RAS
(Moscow, Russia);

Dolganov Aleksandr Viktorovich,

Candidate of Chemical Sciences,
Head of the Department of General and Inorganic
Chemistry, Mordovia State University (Saransk, Russia);

Il'in Konstantin Kuz'mich,

Doctor of Chemical Sciences, Professor,
Department of General and Inorganic Chemistry,
Saratov State University (Saratov, Russia);

Kim Dmitriy Gymnanovich,

Doctor of Chemical Sciences, Professor,
Head of the Department of Organic Chemistry,
South Ural State University (Chelyabinsk, Russia);

Maystrenko Valeriy Nikolaevich,

Doctor of Chemical Sciences, professor,
Head of the Department of Analytical Chemistry,
Bashkir State University (Ufa, Russia);

Reshetnikov Sergey Maksimovich,

Doctor of Chemical Sciences, Professor,
Department of Fundamental and Applied Chemistry,
Udmurt State University (Izhevsk, Russia);

Saykova Svetlana Vasil'evna,

Doctor of Chemical Sciences, Docent,
Department of Physical and Inorganic Chemistry,
Siberian Federal University (Krasnoyarsk, Russia);

Strel'nikov Vladimir Nikolaevich,

Doctor of Technical Sciences, Professor,
Director of the Institute of Technical Chemistry UB RAS
(Perm, Russia);

Ulakhovich Nikolay Alekseevich,

Doctor of Chemical Sciences, Professor,
Department of Inorganic Chemistry,
Kazan Federal University (Kazan, Russia);

Safarmamadov Safarmamad Muborashoevich,

Doctor of Chemical Sciences, Professor,
Department of Inorganic Chemistry,
Tajik National University (Dushanbe, Tajikistan);

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Дегтев Михаил Иванович,

д-р хим. наук, профессор, зав. кафедрой аналитической химии Пермского государственного национального исследовательского университета, г. Пермь;

Зубарев Михаил Павлович,

канд. хим. наук, доцент, доцент кафедры неорганической химии Пермского государственного национального исследовательского университета, г. Пермь – главный редактор;

Кетов Александр Анатольевич,

д-р техн. наук, профессор, профессор кафедры охраны окружающей среды Пермского национального исследовательского политехнического университета, г. Пермь;

Котегов Виктор Петрович,

д-р мед. наук, профессор, профессор кафедры природных и биологически активных соединений Пермского государственного национального исследовательского университета, г. Пермь;

Кудряшова Ольга Станиславовна,

д-р хим. наук, профессор, вед. науч. сотр. лаборатории гетерогенных равновесий Естественнонаучного института Пермского государственного национального исследовательского университета, г. Пермь;

Мазунин Сергей Александрович,

д-р хим. наук, профессор, профессор кафедры неорганической химии Пермского государственного национального исследовательского университета, г. Пермь;

Масливец Андрей Николаевич,

д-р хим. наук, профессор, зав. кафедрой органической химии Пермского государственного национального исследовательского университета, г. Пермь;

Машевская Ирина Владимировна,

д-р хим. наук, профессор, декан химического факультета Пермского государственного национального исследовательского университета, г. Пермь;

Некрасов Денис Денисович,

д-р хим. наук, профессор, профессор кафедры природных и биологически активных соединений Пермского государственного национального исследовательского университета, г. Пермь;

Рогожников Сергей Иванович,

канд. хим. наук, доцент, доцент кафедры аналитической химии Пермского государственного национального исследовательского университета, г. Пермь;

Шеин Анатолий Борисович,

д-р хим. наук, профессор, зав. кафедрой физической химии Пермского государственного национального исследовательского университета, г. Пермь;

Шкляев Юрий Владимирович,

д-р хим. наук, профессор, лаборатория синтеза активных реагентов отдела органического синтеза УрО РАН, г. Пермь;

Шуров Сергей Николаевич,

д-р хим. наук, профессор, профессор кафедры органической химии Пермского государственного национального исследовательского университета, г. Пермь

EDITORIAL STAFF

Degtev Mikhail Ivanovich,

Doctor of Chemical Sciences, Professor, Head of the Department of Analytical Chemistry, Perm State University, Perm;

Zubarev Mikhail Pavlovich,

Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor of Department of Inorganic Chemistry, Perm State University, Perm – Editor-in-Chief;

Ketov Alexandr Anatol'evich,

Doctor of Technical Sciences, Professor, Department of Environmental Protection, Perm National Research Polytechnic University, Perm;

Kotegov Viktor Petrovich,

Doctor of Medical Sciences, Professor, Department of Natural and Bioactive Compounds, Perm State University, Perm;

Kudryashova Ol'ga Stanislavovna,

Doctor of Chemical Sciences, professor, Leading Researcher of laboratory of heterogeneous equilibria Natural Sciences Institute of Perm State University, Perm;

Mazunin Sergey Aleksandrovich,

Doctor of Chemical Sciences, Professor, Head of the Department of Inorganic Chemistry, Perm State University, Perm;

Maslivets Andrey Nikolaevich,

Doctor of Chemical Sciences, Professor, Department of Organic Chemistry, Perm State University, Perm;

Mashevskaya Irina Vladimirovna,

Doctor of Chemical Sciences, Professor, Dean of the Faculty of Chemistry, Perm State University, Perm;

Nekrasov Denis Denisovich,

Doctor of Chemical Sciences, Professor, Department of Natural and Bioactive Compounds, Perm State University, Perm;

Rogozhnikov Sergey Ivanovich,

Candidate of Chemical Sciences, associate professor, Department of Analytical Chemistry, Perm State University, Perm;

Shein Anatoliy Borisovich,

Doctor of Chemical Sciences, Professor, Head of the Department of Physical Chemistry, Perm State University, Perm;

Shklyayev Yuriy Vladimirovich,

Doctor of Chemical Sciences, Professor, Laboratory synthesis of active reagents Department of Organic Synthesis, UB RAS (Perm, Russia);

Shurov Sergey Nikolaevich,

Doctor of Chemical Sciences, Professor, Head of the Department of Organic Chemistry, Perm State University, Perm

СОДЕРЖАНИЕ

В.О. Семерикова, С.А. Заболотных, С.А. Денисова Фазовые и экстракционные равновесия в системах на основе алкилбензолсульфокислоты и диантипирилметана	98
Д.С. Надольский, Л.Р. Зиннатуллина, Н.А. Медведева Водородаккумулирующие материалы	106
Д.В. Иванов, Н.М. Игидов Взаимодействие замещенных 2-аминофуранов с нуклеофильными и электрофильными реагентами (Обзор литературы)	126
Д.Н. Лукманова, П.А. Топанов, Я.И. Приходько, И.В. Машевская Взаимодействие гетарено[<i>e</i>]пиррол-2,3-дионов с NH, NH-, NH, SH- и NH, CH - бинуклеофильными реагентами (Обзор литературы).	136
Е.Д. Хамбикова, Е.А. Комиссарова, Т.В. Шаврина, Е.В. Шкляева, Г.Г. Абашев π -сопряженные 4,6-дизамещенные пиримидины на основе 2-амино-4,6-диметилпиримидина: синтез и исследование их оптических и электрохимических характеристик	171
М.С. Денисов, А.А. Горбунов, В.А. Глушков Адамантил-замещенные Pd-PEPPI комплексы в реакции Сузуки–Мияуры	184

CONTENTS

V.O. Semerikova, S.A. Zabolotnykh, S.A. Denisova Phase and extraction equilibrium in systems based on alkylbenzenesulphonic acid and diantipyrylmethane	98
D.S. Nadolskiy, L.R. Zinnatullina, N.A. Medvedeva Hydrocarbon materials	106
D.V. Ivanov, N.M. Igidov Interaction of substituted 2-aminofuranes with nucleophilic and electrophilic reagents (Review)	126
D.N. Lukmanova, P.A. Topanov, J.I. Prikhodko, I.V. Mashevskaya Hetareno[e]pyrrole-2,3-diones interaction with NH, NH-, NH, SH- AND NH, CH - binucleophil reagents (Review)	136
E.D. Khambikova, E.A. Komissarova, T.V. Shavrina, E.V. Shklyueva, G.G. Abashev π -conjugated 4,6-disubstituted pyrimidines on the basis of 2-amino-4,6-dimethylaminopyrimidine: synthesis and investigation of their optical and electrochemical characteristics	171
M.S. Denisov, A.A. Gorbunov, V.A. Glushkov Adamantyl-substituted Pd-PEPPSI complexis in Suzuki–Miyaura reacriion	184

УДК 543.054;544.344;547.775

DOI: 10.17072/2223-1838-2019-2-98-105

В.О. Семерикова¹, С.А. Заболотных², С.А. Денисова¹

¹ Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

² Институт технической химии, Пермь, Россия

ФАЗОВЫЕ И ЭКСТРАКЦИОННЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМАХ НА ОСНОВЕ АЛКИЛБЕНЗОЛСУЛЬФОКИСЛОТЫ И ДИАНТИПИРИЛМЕТАНА

Установлено наличие области двухфазного жидкого равновесия в системах алкилбензолсульфокислота – диантипирилметан – 1,0 моль/л HCl (или H₂SO₄) при температуре 23°C и определены ее концентрационные границы. Выбраны оптимальные условия для изучения экстракции ионов металлов. Изучено влияние концентрации HCl, H₂SO₄ и SCN⁻-ионов на фазовое состояние систем и распределение 0,01 моль/л ионов металлов. Найдены условия количественного извлечения ионов Sc (III), Fe (III), La (III), Co (II).

Ключевые слова: алкилбензолсульфокислота; диантипирилметан; экстракция; водные расслаивающиеся системы

V.O. Semerikova¹, S.A. Zabolotnykh², S.A. Denisova¹

¹ Perm State University, Perm, Russia

² Institute of Technical Chemistry, Perm, Russia

PHASE AND EXTRACTION EQUILIBRIUM IN SYSTEMS BASED ON ALKYL BENZENESULPHONIC ACID AND DIANTIPYRYLMETHANE

The presence of two-phase liquid equilibrium region in the alkylbenzenesulphonic acid – diantipyrylmethane – 1.0 mol/l HCl (or H₂SO₄) systems at 23°C are established, and its concentration limits are determined. Optimal conditions for the study of metal ions extraction are chosen. The effect of HCl, H₂SO₄, and SCN⁻-ions concentration on the phase state of the systems and the distribution of 0.01 mol/l metal ions are studied. Conditions for the quantitative extraction of Sc(III), Fe(III), La(III), Co(II) ions are found.

Keywords: alkylbenzenesulphonic acid; diantipyrylmethane; extraction; aqueous stratifying systems

Введение

Производные пиразолона, в частности антипирин и диантипирилметан (ДАМ), нашли широкое применение в качестве экстракционных реагентов. В процессе поиска экстракционных систем, не содержащих токсичные органические растворители, установлено, что водные растворы многих органических кислот, например, монохлоруксусной, нафталин-2-сульфо кислоты (НСК), бензойной, салициловой, пирокатехина и других, расслаиваются при добавлении к ним антипирина или диантипирилметана [1–6]. Исследования экстракции ионов металлов показали эффективность полученных систем в процессах экстракции, а также наличие сходства в процессах извлечения производными ДАМ в традиционных системах и в системах без органического растворителя. Данное обстоятельство позволяет прогнозировать поведение ионов металлов в подобных системах и, помимо этого, создает благоприятные условия для разработки безопасных методик выделения и разделения ионов металлов с последующим аналитическим определением.

Ранее авторами [7] установлено наличие области расслаивания в системе вода – антипирин – алкилбензолсульфо кислоты. Результаты изучения распределения ионов металлов показали перспективность использования данной системы в экстракции.

ДАМ является более эффективным органическим реагентом по сравнению с антипирином. У него сохраняется и даже усиливается (благодаря образованию хелатных соединений) способность к комплексообразованию, и, благодаря эффекту утяжеления (эффект «удвоения») значительно снижается раствори-

мость соединений с неорганическими ионами в водных растворах и повышается их способность к экстракции в органические растворители. В связи с этим, вызывало интерес изучить фазовые и экстракционные равновесия в системе на основе алкилбензолсульфо кислоты и диантипирилметана.

Экспериментальная часть

В работе использовали анионогенное ПАВ алкилбензолсульфо кислоту (АБСК, общей формулы $C_nH_{2n+1}C_6H_4SO_3H$, где $n = 10-14$, содержание основного вещества – 96,8 %, ТУ 2481-026-05766480-2006); диантипирилметан (ди-(1,5-диметил-2-фенил-4-пиразолин-3-он-4-ил)метан) квалификации «ч.д.а.» Кислоты H_2SO_4 и HCl , «х.ч.», соли металлов квалификации «х.ч.» или «ч.д.а.»

При графическом изображении диаграмм растворимости систем АБСК – ДАМ – 1,0 моль/л кислота и проведении расчетов, за вершину, отвечающую АБСК, принят технический продукт без пересчета на чистое вещество. Изученные системы являются условно трехкомпонентными, так как АБСК представляет собой смесь гомологов и имеет в своем составе технологические примеси, а в качестве третьего компонента использовали 1,0 моль/л раствор кислоты. Регистрацию фазовых переходов проводили визуально [8]. Для ускорения взаимодействия компонентов смесей их предварительно нагревали до $75^\circ C$ в течение 10 мин.

Исследования фазовых равновесий проводили согласно [9]. В чистые сухие пробирки помещали рассчитанные навески АБСК и ДАМ (суммарное содержание АБСК и ДАМ в смесях составляло мас. %: 1, 2, 5, 10, 15, 20, 30,

40, 50, 60, 70), при различных соотношениях компонентов вводили рассчитанное количество неорганической кислоты с концентрацией 1,0 моль/л. Смеси нагревали до 75°C в течение 10–15 мин при постоянном перемешивании для ускорения растворения ДАМ, выдерживали до установления равновесия при комнатной температуре и определяли фазовый состав. По полученным данным на диаграммах состояния отмечали точки, соответствующие фазовым переходам. Вследствие сложности полученных схем для графологических расчетов, состав фаз, отвечающих кристаллизации, подробно не исследован.

Для исследования влияния неорганических кислот и тиоцианат-ионов на фазовое состояние систем в градуированные пробирки с притертыми пробками вносили 0,9 г АБСК, 1,0 г ДАМ, рассчитанные количества кислоты и/или тиоцианата аммония, доводили объем дистиллированной водой до 20 мл и нагревали при постоянном перемешивании в течение 10 мин. После установления равновесия описывали фазовое состояние и соотношение объемов жидких фаз.

Для изучения распределения ионов металлов в градуированные пробирки с притертыми пробками вводили 1 мл 0,1 моль/л раствора соответствующей соли металла, 0,9 г АБСК, 1,0 г ДАМ, рассчитанные количества раствора кислоты и/или тиоцианата аммония, доводили объем системы до 20 мл дистиллированной водой и нагревали при постоянном перемешивании в течение 10 мин. После расслаивания фазы разделяли и определяли остаточное содержание ионов металлов в рафинате комплексонометрически [10].

Результаты и их обсуждение

В отсутствие неорганических кислот смеси вода – АБСК – ДАМ, лежащие в области двухфазного жидкого равновесия, расслаивались очень медленно даже при нагревании. Для ускорения процесса расслаивания предложено введение в смеси серной или хлороводородной кислот и нагревание до 75°C. При концентрации кислот 1,0 моль/л определены границы областей расслаивания в сечениях систем вода – АБСК – ДАМ – неорганическая кислота при содержании HCl или H₂SO₄ 1,0 моль/л (рис. 1а, б). Интервалы содержаний компонентов, ограничивающих область существования двух жидких фаз, представлены в табл. 1. Следует отметить, что нижняя часть области расслаивания граничит с полем ненасыщенных растворов при соотношениях АБСК к ДАМ от 1:2 до 2:1 и содержании кислоты 25–35 мас. % для 1,0 моль/л HCl и 55–65 мас. % для 1,0 моль/л H₂SO₄. Это обстоятельство позволяет заранее приготовить раствор АБСК и ДАМ на 1,0 моль/л растворах кислот, аликвота которого может использоваться в качестве экстрагента.

Таблица 1

Концентрационные границы области расслаивания в системах, мас. % ($m_{\text{общ}} = 20 \text{ г}$)

Система	АБСК	ДАМ
АБСК – ДАМ – 1 моль/л H ₂ SO ₄	2–15	2–18
АБСК – ДАМ – 1 моль/л HCl	1–38	0,5–30

Для изучения закономерностей распределения ионов металлов выбраны следующие количества компонентов: $m_{\text{АБСК}} = 0,9 \text{ г}$, $m_{\text{ДАМ}} = 1,0 \text{ г}$, общий объем смесей 20 мл.

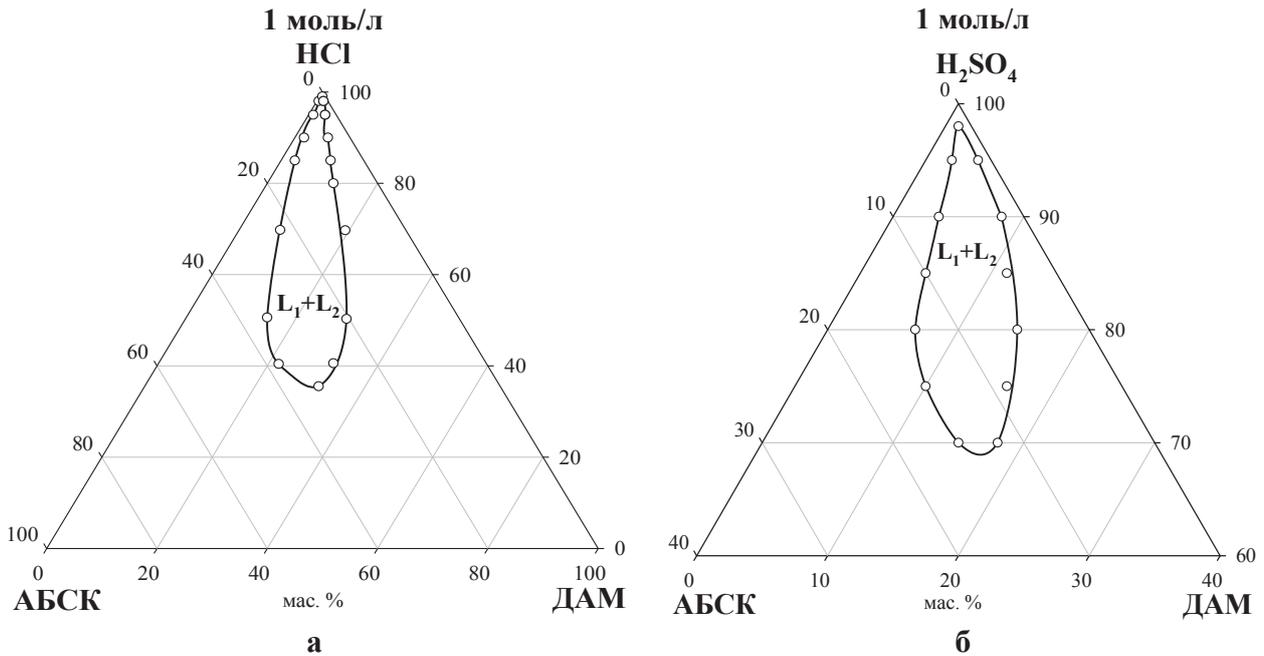


Рис. 1. Границы областей расслаивания систем: (а) АБСК – ДАМ – 1 моль/л НСl и (б) АБСК – ДАМ – 1 моль/л Н₂SO₄ при 23°С

Предварительно изучено влияние серной и хлороводородной кислот на фазовое состояние систем при оптимальных условиях. Установлено, что область расслаивания существует в интервалах содержаний кислот от 0,25 до 2,0 моль/л. При дальнейшем увеличении концентрации кислот в системе высаливается АБСК.

При введении в смеси растворов некоторых ионов металлов расслаивание наблюдалось даже в отсутствие минеральной кислоты, поэтому их экстракция исследована с содержания НСl 0,0 моль/л. В среде хлороводородной кислоты изучено распределение ионов Fe (III), Ga (III), Sc (III), La (III), Zr (IV), извлекающихся с ДАМ по различным механизмам (рис. 2).

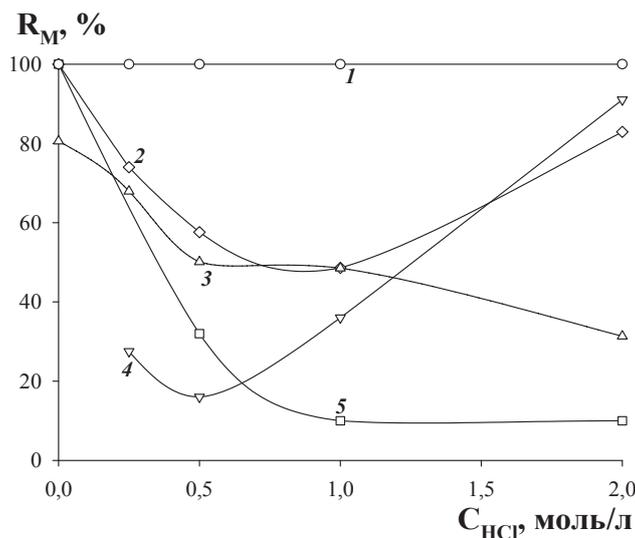


Рис. 2. Распределение ионов металлов в системе вода – АБСК – ДАМ в зависимости от концентрации НСl: 1 – Sc (III), 2 – Fe (III), 3 – Zr (IV), 4 – Ga (III), 5 – La (III) ($m_{\text{АБСК}} = 0,9$ г, $m_{\text{ДАМ}} = 1,0$ г, $C_M = 0,01$ моль/л, $V_{\text{общ}} = 20$ мл)

Как видно, скандий полностью извлекается из водной фазы на всем интервале кислотности. При отсутствии HCl наблюдается количественная экстракция (>99 %) лантана и железа (III). Их извлечение можно объяснить образованием катионных комплексов с ДАМ, которые с ростом кислотности разрушаются вследствие протонирования реагента, что приводит к уменьшению степени извлечения. Для экстракции хлоридных ацидокомплексов Fe (III) требуется более высокая концентрация HCl, однако, интервал существования системы ограничен содержанием кислоты 2,0 моль/л.

Поведение ионов металлов в изученной системе аналогично закономерностям в системе вода – ДАМ – HCl [11]. При низ-

кой концентрации хлороводородной кислоты хорошо извлекаются координационные комплексы Sc (III), Fe (III), La (III). Повышение кислотности и концентрации хлорид-ионов приводит к разрушению катионных хелатов и образованию экстрагируемых ионных ассоциатов хлоридных ацидокомплексов Fe (III) и Ga (III).

Согласно литературным данным по экстракции ионов металлов хлороформными растворами производных пиразолона большое число ионов металлов извлекается в виде тиоцианатных комплексов. В связи с этим рассмотрена возможность экстракции некоторых ионов металлов из тиоцианатных растворов в системе вода – АБСК – ДАМ.

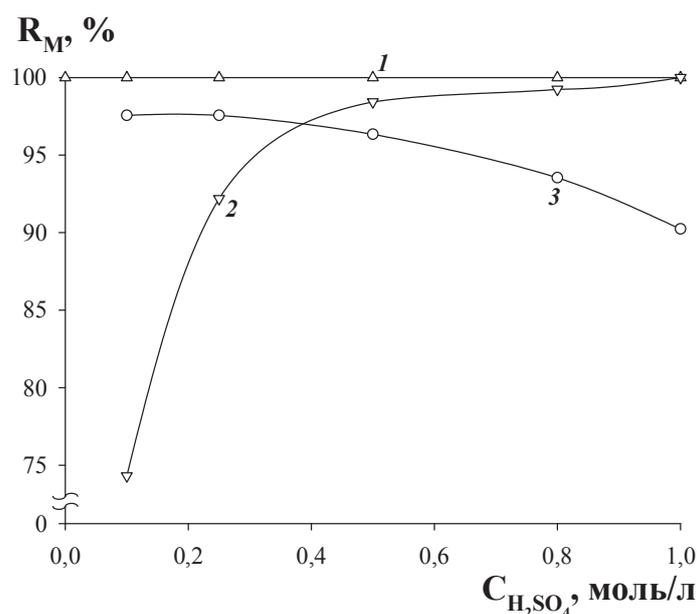


Рис. 3. Распределение ионов металлов в системе вода – АБСК – ДАМ – 0,1 моль/л NH_4SCN в зависимости от концентрации H_2SO_4 :
 1 – Fe (III), 2 – Co (II), 3 – Cd (II)
 ($m_{АБСК} = 0,9$ г, $m_{ДАМ} = 1,0$ г, $C_M = 0,01$ моль/л $V_{общ} = 20$ мл)

Изучено влияние концентрации тиоцианата на фазовое состояние тройной системы вода – АБСК – ДАМ. При введении тиоцианатов в отсутствие кислоты в системе наблюдается образование третьей фазы, что связано со свойствами ДАМ [12]. Добавление небольшого количества кислоты приводит к исчезновению третьей фазы. В присутствии неорганической кислоты выше 1,0 моль/л и тиоцианата аммония выше 0,3 моль/л в системе образуются осадки. Для исключения конкуренции хлоридных ацидокомплексов экстракцию ионов металлов проводили из сернокислых растворов. Изучение распределения ионов Fe (III), Co (II) и Cd (II) в зависимости от концентрации серной кислоты проводили при содержании NH_4SCN 0,1 моль/л.

Как видно из рис. 3, на всем интервале кислотности ионы железа (III) практически полностью переходят в органическую фазу. Максимальное извлечение кадмия составило 98 % до содержания кислоты 0,25 моль/л. Кобальт количественно экстрагируется при концентрации H_2SO_4 более 0,5 моль/л.

Заключение

Полученные результаты показали целесообразность изучения экстракционных систем без органического растворителя. Рассмотренные системы могут являться приемлемой альтернативой как традиционным экстракционным системам, поскольку не содержат токсичных и пожароопасных компонентов, так и изученным ранее расслаивающимся системам на основе ДАМ и органических кислот, за счет использования доступной и недорогой АБСК. Помимо этого, они применимы для решения задач по разделению, концентрированию и определению элементов.

Работа выполнена по теме государственного задания № АААА-А18-118032790022-7.

Библиографический список

1. Петров Б.И., Денисова С.А., Леснов А.Е., Шестакова Г.Е. Межфазные равновесия и распределение комплексов металлов в системе вода антипирин – нафталин-2-сульфокислота // Известия вузов. Химия и химическая технология. 1999. Т. 42, № 1. С. 21–23.
2. Петров Б.И., Леснов А.Е., Денисова С.А. Фазовые равновесия и распределение элементов в системах вода – антипирин – органическая кислота // Известия Алтайского государственного университета. 2003. № 3(29). С. 28–36.
3. Петров Б.И., Леснов А.Е., Денисова С.А. Фазовые равновесия и распределение элементов в системе вода – диантипирилметан или его производное – органическая кислота // Известия Алтайского государственного университета. 2004. № 3(33). С. 30–37.
4. Петров Б.И., Леснов А.Е., Денисова С.А. Фазовые и экстракционные равновесия в водных расслаивающихся системах с протолитическим взаимодействием // Журнал аналитической химии. 2015. Т. 70, № 6. С. 563–576.
5. Дегтев М.И., Аликина Е.Н., Порошина Н.В. Экстракционные возможности новых расслаивающихся систем без органического растворителя // Вестник Пермского университета. Сер. Химия. 2011. Вып. 1(1). С. 51–59.
6. Петров Б.И., Денисова С.А., Леснов А.Е., Яковлева Т.П. Применение водной расслаивающейся системы, содержащей диантипирилметан и нафталин-2-сульфокислоту для экстракции ионов некоторых металлов // Журнал аналитической химии. 1998. Т. 53, № 3. С. 587–590.
7. Заболотных С.А., Желнина В.О., Денисова С.А. и др. Использование расслаивающейся системы вода – антипирин – алкилбензол-сульфокислота для экстракции ионов металлов // Журнал Сибирского федерального университета. 2017. Т. 10, № 4. С. 536–544.

8. Мазунин С.А., Посягин Г.С. Основы физико-химического анализа: учеб. пособие. Ч. 1. Пермь: ПГУ, 1999. 143 с.
9. Никурашина Н.И., Мерцлин Р.В. Метод сечений. Приложение к изучению многофазного состояния многокомпонентных систем. Саратов: Саратов. ун-т, 1969. 122 с.
10. Шварценбах Г., Флашка П. Комплексонометрическое титрование. М.: Химия, 1970. 360 с.
11. Денисова С.А., Леснов А.Е., Петров Б.И. Фазовые равновесия и распределение ионов металлов в системе вода – диантипирилметан – нафталин-2-сульфокислота – хлороводород // Журнал неорганической химии. 2003. Т. 48, № 8. С. 1381–1385.
12. Живописцев В.П., Мочалов Н.И., Петров Б.И., Яковлева Т.П. К вопросу об образовании трехфазных систем при экстракции элементов диантипирилметаном / В сборнике: Химия процессов экстракции. М.: Наука, 1972. С. 194–197.
5. Degtev, M.I., Alikina, E.N. and Poroshina, N.V. (2011), "Extraction Capabilities of New Exfoliated Systems Without an Organic Solvent", *Bulletin of Perm University. Series "Chemistry"*, no. 1(1). pp. 51–59. (In Russ.).
6. Petrov, B.I., Denisova, S.A., Lesnov, A.E., Yakovleva, T.P. (1998), "Use of the aqueous biphasic diantipyrylmethane-2-naphthalenesulfonic acid system for the extraction of some metal ions", *Journal of analytical chemistry*, V. 53, no. 3. pp. 254–257.
7. Zabolotnykh, S.A., Zhelnina, V.O., Denisova, S.A. et al. (2017), "The Water – Antipyrine – Alkyl Benzene Sulfonic Acid Stratifying System to Extract Metal Ions", *Journal of Siberian Federal University. Chemistry*. V. 10, no. 4, pp. 536–544. (In Russ.).
8. Mazunin, S.A. and Posyagin, G.S. (1999), *Osnovy fiziko-khimicheskogo analiza: uchebnoye posobiye. Ch. 1* [Fundamentals of physico-chemical analysis: a tutorial. Part 1], PSU, Perm, Russia.
9. Nikurashina, N.I. and Mertslin, R.V. (1969), *Metod secheniy. Prilozheniye k izucheniyu mnogofaznogo sostoyaniya mnogokomponentnykh sistem* [The method of sections. Application to the study of multiphase state of multicomponent systems], Saratov University, Saratov, Russia.
10. Schwarzenbach, G. and Flashka, P. (1970), *Kompleksonometricheskoye titrovaniye* [Complexometric titration], Khimiya, Moscow, Russia.
11. Denisova, S.A., Lesnov, A.E. and Petrov, B.I. (2003), "Phase equilibria and metal ion distribution in the water-diantipyrylmethane-naphthalene-2-sulfonic acid – hydrogen chloride system", *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, V. 48. no. 8. pp. 1252–1256.
12. Zhivopitsev, V.P., Mochalov, N.I., Petrov, B.I. and Yakovleva, T.P. (1972), "To the question of the formation of three-phase systems in the extraction of elements with diantipyrylmethane", *Khimiya protsessov ekstraksii* [Chemistry of extraction processes], Nauka, Moscow, Russia. pp. 194–197.

References

1. Petrov, B.I., Denisova, S.A., Lesnov, A.E. and Shestakova, G.E. (1999), "Interphase equilibria and the distribution of metal complexes in the system of water antipyrine – naphthalene-2-sulfonic acid", *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedenii. Khimia khimicheskaya tekhnologiya*, V. 42. no 1. pp. 21–23 (In Russ.).
2. Petrov, B.I., Lesnov, A.E. and Denisova, S.A. (2003), "Phasic Equilibriums and the Partition of Elements in Water – Antipyrine – Organic Acid Systems", *Izvestiya of Altai State University*, no. 3(29). pp. 28–36. (In Russ.).
3. Petrov, B.I., Lesnov, A.E. and Denisova, S.A. (2004), "Phasic Equilibriums and the Partition of Elements in Water – Diantipyrylmethane or its Derivative – Organic Acid Systems", *Izvestiya of Altai State University*, no. 3(33). pp. 30–37. (In Russ.).
4. Petrov, B.I., Lesnov, A.E. and Denisova, S.A. (2015), "Phase and extraction equilibriums in aqueous segregable systems with protolytic interaction", *Journal of Analytical Chemistry*, V. 70, no. 6. pp. 563–576.

Об авторах

Семерикова Валерия Олеговна,
магистр 2-го курса кафедры
аналитической химии и экспертизы
Пермский государственный
национальный исследовательский университет
Россия, 614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15
zhelninalera@gmail.com

Заболотных Светлана Александровна,
младший научный сотрудник лаборатории
органических комплексообразующих реагентов
Институт технической химии
Уральского отделения Российской академии наук,
614013, г. Пермь, ул. Академика Королева, 3,
zabolotsveta@mail.ru

Денисова Светлана Александровна,
кандидат химических наук, доцент кафедры
аналитической химии и экспертизы
Пермский государственный
национальный исследовательский университет
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15
sw.denisova@yandex.ru

About the authors

Semerikova Valeria Olegovna,
2nd year master of the Department of analytical
chemistry and expertise,
Perm State University
15, Bukireva st., Perm, Russia, 614990
zhelninalera@gmail.com

Zabolotnykh Svetlana Aleksandrovna,
junior research assistant
Laboratory of organic complexing reagents
Institute of Technical Chemistry Ural Branch
of the Russian Academy of Sciences
Academic Korolev st., 3, Perm, Russia, 614013
zabolotsveta@mail.ru

Denisova Svetlana Aleksandrovna,
candidate of chemistry, associate professor,
Department of analytical chemistry and expertise
Perm State University,
15, Bukireva st., Perm, Russia, 614990
sw.denisova@yandex.ru

Информация для цитирования

Семерикова В.О., Заболотных С.А., Денисова С.А. Фазовые и экстракционные равновесия в системах на основе алкилбензолсульфокислоты и диантипирилметана // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2019. Т. 9, вып. 2. С. 98–105. DOI: 10.17072/2223-1838-2019-2-98-105.

Semerikova V.O., Zabolotnykh S.A., Denisova S.A. Fazovyie i ekstraktsionnye ravnovesiia v sistemakh na osnove alkylbenzolsulfokisloty i diantipirilmethana [Phase and extraction equilibrium in systems based on alkylbenzenesulphonic acid and diantipyrylmethane] // Vestnik Permskogo universiteta. Seriya «Khimiya» = Bulletin of Perm University. Chemistry. 2019. Vol. 9. Issue 2. P. 98–105 (in Russ.). DOI: 10.17072/2223-1838-2019-2-98-105.

УДК 661.961, 542.76

DOI: 10.17072/2223-1838-2019-2-106-125

Д.С. Надольский, Л.Р. Зиннатуллина, Н.А. Медведева

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

ВОДОРОДАККУМУЛИРУЮЩИЕ МАТЕРИАЛЫ

В работе определен основной спектр методов аккумулирования водорода, применяемых на сегодняшний день в водородной энергетике, а также рассмотрены материалы, используемые в данных методах. Установлены перспективные материалы для будущего водородной энергетики. Из всего разнообразия их выделены самые перспективные, такие как металлогидриды и катодные материалы. Но также было отмечено, что на сегодняшний день не существует оптимального и универсального метода хранения водорода, и их выбор обусловлен целями и возможностями отдельных сфер водородной энергетики.

Ключевые слова: водородная энергетика; методы хранения водорода; углеродные нанотрубки; металлогидриды; катодные материалы; электролиз

D.S. Nadolskiy, L.R. Zinnatullina, N.A. Medvedeva

Perm State University, Perm, Russia

HYDROCARBON MATERIALS

In this paper, the main spectrum of hydrogen storage methods used today in hydrogen energy is determined, and the materials used in these methods are considered. Established promising materials for the future of hydrogen energy. From the whole variety of them, the most promising ones, such as metal hydrides and cathode materials, are distinguished. But it was also noted that today there is no optimal and universal method of hydrogen storage, and their choice is determined by the goals and capabilities of individual areas of hydrogen energy.

Keyword: hydrogen energy; hydrogen storage methods; carbon nanotubes; metal hydrides; cathode materials; electrolysis

Введение

С ростом экологических проблем, вызванных использованием ископаемых видов топлива, все более актуальным становится переход к альтернативным источникам энергии. Одним из таких источников является водород [1], который на сегодняшний день считается перспективным ввиду его высокой теплоты сгорания 141,9 МДж/кг (практически в 3 раза превышает дизельное топливо и природный газ) [2], экологичности и практической неиссякаемости источников его получения. Именно на использовании водорода в качестве средства для аккумуляции, транспортировки и потребления энергии людьми, транспортной инфраструктурой и различными производственными направлениями базируется водородная энергетика. Данная область исследования относится к приоритетным направлениям развития науки и техники во многих развитых странах, в том числе и в России [3, 4].

Несмотря на то, что водород является экологически чистым энергоносителем и энергоемким веществом, его использование, хранение и транспортировка представляют неудобства, связанные с чрезвычайно низкой плотностью ($8,99 \cdot 10^{-5}$ г/см³). Для того чтобы увеличить плотность водорода необходимо: охладить ниже температуры кипения (20 К), перевести в связанное состояние или компримировать до сотен атмосфер [5–7].

Для получения максимальной эффективности при использовании водорода в качестве энергоносителя необходимо решить задачу с технической и экономической выгодным хранением и транспортировкой полученного газа [8, 9]. На сегодняшний день известны физические, адсорбционные, химические и металлогидрид-

ный способы [10, 11]. К настоящему времени освоена промышленная реализация физических методов транспортировки и хранения водорода: газобаллонный и криогенный. Но эти методы малоэффективны вследствие больших энергозатрат на поддержание температуры и давления, в связи с чем использование водорода становится дорогостоящим и невыгодным. Еще одна проблема данных методов связана с охрупчиванием металлических частей рабочей установки, что приводит к использованию дополнительных методов защиты, либо высоколегированных материалов [5, 12].

С помощью физических методов водород хранится в свободном виде, а использование адсорбционных и химических методов предполагает нахождение водорода в связанном виде. Последние упомянутые методы на сегодняшний день рассматривают как более конкурентоспособные, компактные и безопасные [13].

Адсорбционные методы хранения водорода

Возможно хранение водорода в адсорбированном виде, например на цеолите [9], высокопористых металлоорганических каркасах и углеродных нанотрубках и нановолокнах [17].

Для цеолитов характерны низкие значения водородоемкости – до 0,3 % (мас.) при комнатной температуре, что ставит под сомнение их конкурентоспособность в системах хранения водорода. Несколько лучшими показателями обладают широко исследуемые в последнее время высокопористые металлоорганические каркасы, например $Zn_4O(O_2C - C_6H_4 - CO_2)_3$ высокой удельной поверхностью (до 3000 м²/г), при давлении водорода 2 МПа ад-

сорбирует до 1 % (мас.) водорода при комнатной температуре и до 4,5 % (мас.) водорода при 70 К [14].

Среди адсорбентов водорода особое внимание исследователей привлекают углеродные материалы. Еще в ранних работах [15] сообщалось, что активированный уголь низкой плотности способен поглощать до ~6 % (мас.) водорода при давлении 4 МПа и температуре 65–78 К (обратимая водородоемкость в интервале давлений 0,2–4 МПа и при тех же температурах составляет 4–5 %). Существенным недостатком в данном случае является низкая температура сорбции (криогенные условия). Однако углеродные материалы как адсорбенты водорода продолжают привлекать внимание исследователей. В конце 1990-х гг. появились работы [16, 17], в которых отмечалось, что высокая емкость по H_2 может быть реализована на углеродных нанотрубоках и нановолокнах. Однако эти исследования оказались недостаточно достоверными и не вышли за рамки экспериментальных результатов и предположений, основанных на «общих соображениях» о структуре углеродных сорбентов. Данные о водородсорбционной емкости хорошо аттестованных углеродных наноматериалов, полученные в последнее время, свидетельствуют о том, что первоначальный оптимизм в отношении их использования для хранения водорода недостаточно обоснован [9].

В идеале адсорбент должен иметь высокую емкость по водороду при комнатной температуре, а также способность быстро поглощать и выделять водород. Для этого величина энергии взаимодействия адсорбент- H_2 должна составлять около 5 кДж/моль. Общая проблема при физической сорбции водорода заключается в

том, что энергия связи водорода с поверхностью слишком низкая для того чтобы обеспечить удовлетворительную сорбцию при температурах выше температуры жидкого азота. Полагаем, основное направление поиска эффективных сорбентов водорода должно быть связано с разработкой систем с более сильным взаимодействием поверхность – H_2 [7].

Заметим, что из адсорбционных накопителей водорода в последнее время особое внимание уделяется углеродным наноструктурам.

Углеродные наноструктуры в качестве сорбентов водорода

Углеродные нанотрубки (УНТ) давно привлекают внимание исследователей [18–20] как потенциальные кандидаты в эффективные сорбенты водорода. Существует два главных типа углеродных наноструктур – однослойные (ОСНТ) и многослойные (МСНТ) нанотрубки. Однослойные нанотрубки состоят из одного графитового слоя, завернутого в цилиндрическую форму. Многослойные, в свою очередь, состоят из нескольких завернутых графитовых слоев.

Именно уникальная структура УНТ определяет сорбционные свойства материалов данного рода. Главными характеристиками структуры УНТ являются высокая удельная поверхность, присущая всем поверхностным графитовым структурам, а также наличие замкнутой или полужамкнутой плоскости, размеры которой достаточны для расположения в них отдельных атомов и даже молекул.

В ранней работе [16] показано, что кристаллические ОСНТ способны запасать более 8 % (мас.), что на тот момент было больше обычных показателей для других углеродных

материалов. На основании полученных изотерм адсорбции в широких интервалах давлений и температур было выяснено, что при давлении выше 40 бар при температуре 80 К происходит фазовый переход, при котором нанотрубки расслаиваются, и физическая адсорбция происходит уже на открытых поверхностях углеродных слоев.

В другой работе [21] произведено исследование адсорбции различных газов на ОСНТ. Осуществлен теоретический расчет электронных свойств углеродных нанотрубок и анализ экспериментальных данных. Сделан вывод, что адсорбция водорода протекает заметно лучше в случаях, когда имеется связка из множества нанотрубок, в отличие от адсорбции на одной ОСНТ. Это объяснили наличием канав, в которые атом водорода проникает в качестве атома внедрения.

Одним из значительных преимуществ УНТ в качестве материалов запасаения водорода является кинетика десорбции водорода, что было показано в работах [17, 22]. ОСНТ не требуют высоких нагреваний для выделения водорода, и в целом такие материалы показывают низкую энергию процесса активации десорбции. Также была показана возможность хранения водорода при комнатных температурах и достаточно высоких давлениях (около 10 МПа), хоть и результаты массовых показателей запасаения водорода не превысили в данных опытах 3,3 % (мас.).

Главным препятствием в исследовании сорбционных свойств УНТ была и остается проблема синтеза таких сложных наноструктур. Впервые МСНТ были получены методом дугового разряда [23], которым долгое время получали углеродные волокна и фуллерены. С

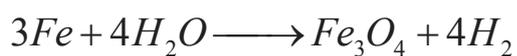
внедрением металлических катализаторов этот метод начали использовать и для получения ОСНТ [24]. Позже были применены такие методы как лазерная абляция [25] и газофазный каталитический синтез [26]. В настоящее время ведутся работы по модернизации этих существующих методов [27–30], но принципиально новых идей и прорывов в данной области не было уже давно. С другой стороны, УНТ характеризуют себя как перспективные материалы для хранения водорода, поэтому использование углеродных нанотрубок в данной области остается открытой для обсуждения темой.

Химические методы хранения водорода

Химические методы хранения основаны на запасаении водорода в химически связанном виде. Материалы, используемые в данных методах, можно разделить на две группы. К первой группе относятся материалы, непосредственно содержащие водород в своем составе, и способные при определенных условиях выделять его в процессе химических превращений. Примером такого процесса может служить каталитическое разложение аммиака на металлических катализаторах при повышенных температурах:



Вторая группа – энергоаккумулирующие вещества, которые не обязательно химически связаны с водородом, но выделяющие его через химические превращение, например окисление железа водяным паром при 550–600°C [31]:



Основным преимуществом химического связывания водорода является высокая плотность его содержания, а недостатком – затруднение многократного использования запасящей среды. Для металлов и гидридов массовая доля водорода к массе исходного материала может составлять 10–15 % [32, 33].

Большое распространение получили металлгидридные соединения как представители материалов первой группы, которые обладают набором характерных свойств, в том числе и высокой плотностью содержания водорода. Кроме того, металлгидриды являются хорошими проводниками, по внешним параметрам напоминают металлы или графитоподобные материалы [34]. Множество этих соединений (MH_n) проявляют существенные отклонения от идеальной стехиометрии ($n=1, 2, 3$) и могут существовать как многофазные системы. В настоящее время большое внимание уделяется гидридам таких металлов, как магний [35], алюминий [36], никель [37], а также их различным интерметаллическим модификациям [38].

Металлы 1, 2 и 3-й групп периодической системы, такие как литий, бор, магний и алюминий, могут образовывать большое разнообразие металл-водородных комплексов. Этот класс соединений вызывает особый интерес из-за небольшого веса и количества атомов запасяемого водорода на атом металла, которое часто достигает двух. Главное отличие металл-водородных комплексов от металлгидридов состоит в их переходе в ионное соединение при адсорбции водорода. Наиболее распространены комплексы с атомом алюминия

или бора в центре, имеющие вид $M(BH_4)$ или $M(AlH_4)$. Среди известных комплексов особо выделяется $LiBH_4$, плотность запасания водорода у которого составляет 18 % (мас.) [39–41].

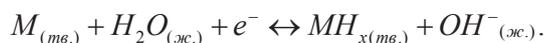
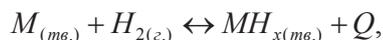
Водород также может быть получен путем взаимодействия определенных химических соединений и металлов с водой. Типичными представителями данных реакций могут служить взаимодействия натрия и лития с водой, но эти методы получения водорода не находят широкого распространения. На это есть целый ряд причин – относительно низкая плотность запасания водорода около 3 % (мас.) и, что более важно, тяжелый процесс восстановления металла в первоначальную форму. Подобный процесс подробно описан для системы Zn/ZnO [42].

Металлогидриды в хранении водорода

Металлогидридные соединения являются представителями материалов, запасяющих водород в связанном химическом виде в форме гидридов металлов или интерметаллических соединений (ИМС). С того момента, когда было открыто явление запасания водорода металлами, внимание ученых обратилось к данному классу соединений. Причиной этого явились уникальные свойства металлгидридных систем – высокие объемные плотности запасания водорода в матрице металла; широкие диапазоны рабочих давлений и температур; изменения физических свойств металлов при поглощении водорода; селективность процесса поглощения, а также ряд многих других [43].

Обратимая реакция образования металлгидрида может быть осуществлена прямым

взаимодействием гидридообразующего металла электрохимическим путем или напрямую с газообразным водородом [44]:



Процесс (1) – газофазный – реализуется чаще всего, с ним сталкиваются в областях хранения и транспортировки водорода. Второй процесс (2) используется при электрохимическом получении гидридов металлов в химических источниках тока. Согласно первой реакции, процесс адсорбции водорода включает в себя следующие стадии: переход молекул водорода к поверхности металла, физическую адсорбцию, диссоциацию молекул H₂, и дальнейший переход атомов водорода в объем металла с образованием гидридной фазы. Образующиеся в данном процессе фазы – это твердый раствор внедрения (α-фаза) и гидрид (β-фаза) [45].

Металлогидридные соединения можно подразделить на три класса по типу химической связи водород–металл, которые существенно различаются по своим физико-химическим свойствам: ионные, ковалентные и металлические гидриды.

Ионные гидриды – соединения с ионным типом связи, в которых металл представлен в виде катиона, а водород – в виде гидрид-аниона H⁻. Данные гидриды возможно рассматривать как соли. Типичными представителями являются гидриды щелочных и щелочно-земельных металлов, такие как CaH₂, KN.

В ковалентных гидридах атомы водорода с атомами металла связаны ковалентной связью. К ним формально относят все соединения водорода с неметаллами. За редкими исключе-

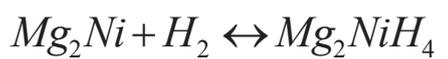
ниями, они не образуются при непосредственном взаимодействии водорода с металлом, для их синтеза используют методы препаративной химии.

С практической точки зрения наибольший интерес представляет класс металлических гидридов, в которых электрон атома водорода переходит в зону проводимости металла, вследствие чего образующуюся связь необходимо рассматривать как металлическую. Другими словами, такие соединения можно рассматривать как сплавы металлического водорода с исходным металлом. Практически все переходные металлы способны образовывать металлические гидриды, в частности те, которые реагируют с водородом обратимо.

Отметим, что более широко применяемым металлом по причинам доступности и дешевизны, а также из-за высокой плотности запаса водорода, является магний (MgH₂). Его объемная плотность (0,11 г/см³) превышает таковую у жидкого водорода в полтора раза, в массовых долях содержание водорода составляет 7,6 %. MgH₂ может быть получен в не критических условиях, реакция протекает с минимальным гистерезисом и характеризуется практически полной обратимостью, что критически важно для материала, аккумулирующего водород. Сам по себе магний не является дорогостоящим или труднодоступным материалом. Главные препятствия на пути применения магния как главного запасующего металла – высокие температуры прямой и обратной реакции, высокие энергозатраты компенсации теплового эндотермического эффекта реакции дегидрирования (75 кДж/моль водорода). Это приводит к потере почти трети энергетической емкости [46].

По своей кристаллической структуре, свойствам, типу химической связи, гидрид магния кардинально отличается от переходных металлов, и гораздо ближе к гидридам щелочных и щелочноземельных металлов. Соединение MgH_2 является строго стехиометрическим, атомное соотношение в нем составляет $H/Mg=1,99\pm 0,01$. По разным данным, предельное содержание водорода в твердом растворе увеличивается с температурой и колеблется от 10-2 до 1 % (ат.) [47–49]. Растворение водорода в магнии сопровождается выделением тепла. α - MgH_2 , имеющий тетрагональную кристаллическую структуру по типу рутила, является равновесной при нормальных условиях модификацией. Плотность данной структуры 1,419 г/см³. Под действием высоких давлений с данной структурой происходят полиморфные превращения, которые приводят к образованию двух новых фаз: γ - MgH_2 и β - MgH_2 . Они имеют, соответственно, орторомбическую структуру типа α - PbO_2 и гексагональную структуру флюоритного типа, при этом γ -гидрид является метастабильным при нормальных условиях [50].

Одним из классических подходов уменьшения температуры выделения водорода из бинарных соединений и уменьшения их термической стабильности является сплавление гидридообразующих металлов с металлами, которые не реагируют с водородом при нормальных условиях. При этом образуется новый класс интерметаллических соединений, или ИМС. Одним из таких соединений является Mg_2Ni , которое реагирует с водородом без диспропорционирования с образованием тернарного гидрида Mg_2NiH_4 [51]:



Стандартное изменение энтальпии этой реакции составляет 65 кДж/моль H_2 и равновесное давление превышает 0,1 МПа уже при 540 К. Водородная емкость Mg_2NiH_4 достигает 3,7 % (мас.), что существенно больше, чем у классических интерметаллических гидридов типа $LaNi_5$ и $TiFe$, хотя и вдвое ниже, чем емкость у гидрида магния.

Существует множество других легирующих добавок, улучшающих сорбционные характеристики гидрида магния. Например, выявлено, что добавление к магнию сплава $Ti\alpha V\beta Cr\gamma$ ОЦК структурой, приводит к ускорению кинетики сорбции водорода магнием [52]. При этом не происходит образования бинарных соединений магний–переходный металл. Вероятно, наночастицы переходного металла являются «окном» для проникновения водорода в решетку магния [53–56]. В связи с чем возможно использование данной системы сплавов для транспортировки водорода в решетку магния, обладающего большей емкостью водорода.

Кроме того, серия сплавов системы $Ti\alpha V\beta Cr\gamma$ ($\alpha+\beta+\gamma=100$) могут также поглощать и хранить водород лучше, чем большинство металлических соединений [57, 58]. При сравнительно небольшой поглощательной способности, 3,8 % (вес.), температура выхода водорода в гидридах на основе $Ti\alpha V\beta Cr\gamma$ существенно ниже, чем у других металлогидридов (в зависимости от состава сплава температура выхода составляет до 120 °С) и показывают достаточно высокую кинетику сорбции водорода [57].

Базовые элементы $Ti\alpha V\beta Cr\gamma$ сплавов обладают широкой взаимной растворимостью в

твердом состоянии, что приводит к формированию твердого раствора. Однако оптимальные условия гидрирования сплавов $Ti_{\alpha}V_{\beta}Cr_{\gamma}$ находятся под влиянием различных внешних факторов, таких как метод получения и дальнейшая термообработка [59, 60].

Следует указать тот факт, что только оптимизированные по составу композиции демонстрируют максимальный уровень поглощения водорода (3,8 % (вес.)) [61]. Реверсивное поглощение водорода при нормальных условиях полностью зависит от $(Ti+V)/Cr$ соотношения. Для высоких обратимых свойств сплава особенно важно наличие стабильной исходной структуры. Это способствует улучшению устойчивых свойств при реверсивном циклировании (сорбция/десорбция водорода).

В работе [62] исследователями было установлено, что даже незначительное (около 4 % (ат.)) добавление катализаторов Zr_7Ni_{10} или Hf_7Ni_{10} к сплавам на основе $Ti_{\alpha}V_{\beta}Cr_{\gamma}$ приводит к микроструктурированию (~10 мкм) сплавов,

что сопровождается ускорением сорбции водорода. Данный эффект обусловлен тем, что катализаторы Zr_7Ni_{10} и Hf_7Ni_{10} обладают гораздо более низкой температурой плавления, чем исследуемые сплавы. Следовательно, после добавления Zr_7Ni_{10} или Hf_7Ni_{10} в $Ti_{\alpha}V_{\beta}Cr_{\gamma}$ при последующем охлаждении происходит рекристаллизация исходного сплава под влиянием катализатора.

Каждый вышеописанный метод на сегодняшний день имеет свои ограничения и требуется проведение более детальных исследований для их устранения. Криогенный метод требует больших энергозатрат перевода и содержания водорода в жидкой форме, а адсорбционное запасание часто не удовлетворяет емкостным требованиям. Содержание водорода в виде металлгидридов, как видно из рис. 1, предоставляет широкий выбор характеристик емкостного содержания, но требует дальнейшего изучения механизмов и кинетики реакций выделения водорода.

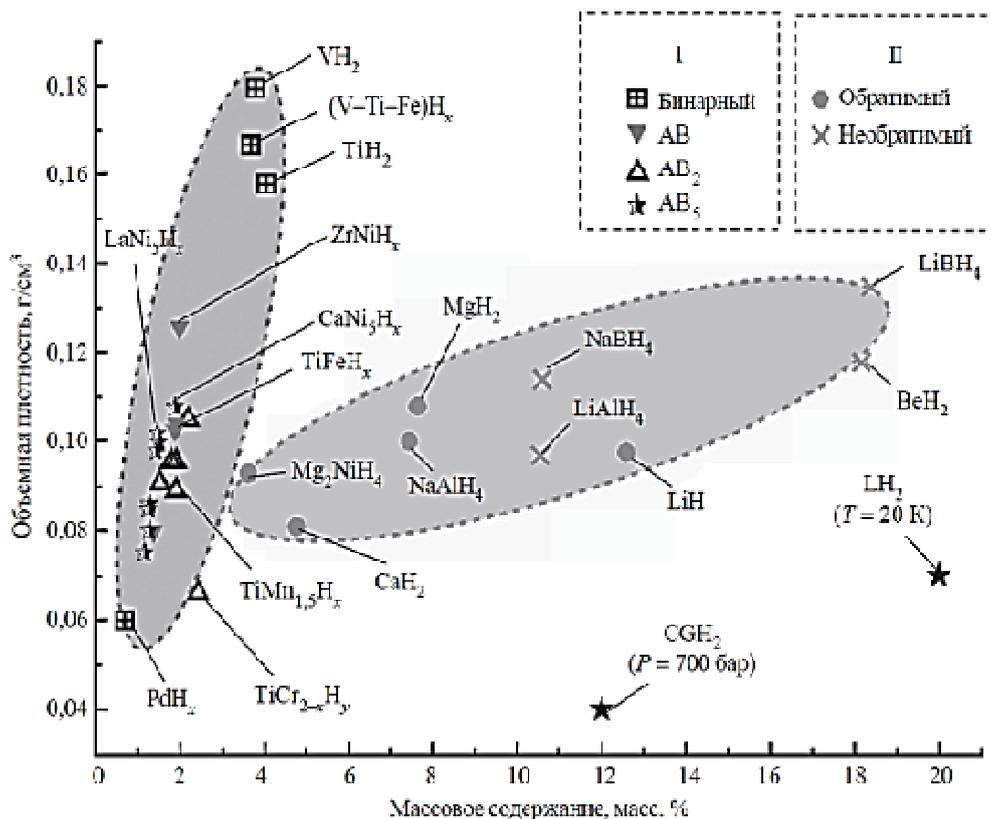


Рис. 1. Соотношение между содержанием и объемной плотностью для бинарных и интерметаллических гидридов на основе переходных металлов (I) и бинарных и комплексных гидридов легких элементов (II)

Катодное получение водорода

Многие исследования, проводимые в мире, посвящены поиску сплавов (в частности, интерметаллидов), обладающих высокой каталитической активностью в реакциях выделения водорода. К наиболее изученным относят такие материалы, как Fe-W, Fe-Mo, Ni-Re, Ni-Ir, Ni-Ru, Ni-Ti, Ni₃-Zr, Ni_{3,6}Co_{0,75}Mn_{0,4}Al_{0,27}, LaNi_{4,9}Si_{0,1}, которые имеют высокую каталитическую активность, но их практическое применение затруднено из-за склонности к наводороживанию при длительных испытаниях (2000–4000 ч – ресурс топливных элементов), приводящему к механическим разрушениям.

Следовательно, именно подобранный катодный материал характеризует эффективность данного метода получения водорода.

Поэтому в литературе много внимания уделено поиску перспективных электродных материалов.

Ряд исследований посвящен катодным материалам на основе металлов группы железа [63], таким как кобальт [64], никель [65], а также молибдену [66]. В работе [67] изучена кинетика реакции выделения водорода на переходных металлах в сернокислом водном растворе, выявлены влияния материала, перенапряжения и среды на кинетические параметры реакции.

В работах [68–71] было показано, что силициды данной группы металлов показывают себя как перспективные материалы. Была исследована зависимость катодных характеристик от состава материала, а также изучена реакция выделения водорода в растворах раз-

личного состава. Помимо силицидов была изучена электрохимическая активность дигерманида железа в реакциях выделения водорода в кислых и щелочных средах [72, 73].

В работе изучены коррозионные характеристики Ni-P-TiO₂ покрытий, их активность в реакции выделения водорода. Подобные исследования были проведены также для покрытий Ni-P-Ni₅La_xCe_(1-x) [75]. Так, установлено, что включение TiO₂ [74] и Ni-P-Ni₅La_xCe_(1-x) [75] в Ni-P матрицу приводит к ускорению реакции выделения водорода в щелочных средах.

Заключение

В данной работе рассмотрены основные методы хранения водорода и приведены достоинства и недостатки, которые тем или иным образом оказывают влияние на широкое использование описанных материалов и методов.

Стоит подчеркнуть, что в настоящий момент не найден «идеальный» способ хранения и транспортировки водорода. Характеристики хранения водорода в виде криогенной жидкости относительно удовлетворяют емкостным требованиям, однако данный метод является высокочувствительным с точки зрения энергии и как следствие экономики. Что касается менее энергоемких методов, то они характеризуются недостаточными количественными характеристиками, такими как объемная плотность и массовое содержание.

Важно отметить, что металлогидридный метод хранения и транспортировки водорода является компактным, менее энергозатратным и безопасным. Возможность варьирования составов, структур и других показателей (в зависимости от предъявляемых требований) позво-

ляет считать данный метод одним из самых перспективных.

Кроме того, комбинирование различных методов хранения и транспортировки водорода также представляется интересным с практической точки зрения. Следует упомянуть пример, который уже реализован в космической технике, а именно: поглощение испаряющегося водорода и его перевод в жидкое состояние в криогенных системах [76].

Список литературы

1. *Felderhoff M.* Hydrogen storage: the remaining scientific and technological challenges // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2007. Vol. 9, № 21. P. 2643–2653.
2. *Selvam P., Viswanathan B., Swamy C.S., Srinivasan V.* Magnesium and magnesium alloy hydrides // *Int. J. Hydrogen Energy.* 1986. Vol. 11, № 3. P. 169–192.
3. *Sakintuna B., Lamari-Darkrim F., Hirscher M.* Metal hydride materials for solid hydrogen storage: A review. *Int. J. of Hydrogen Energy.* 2007. Vol. 32, № 9. P. 1121–1140.
4. *Hofman M.S., Wang D.Z., Yang Y., Koel B.E.* Interactions of incident H atoms with metal surfaces // *Surface Science Reports.* 2018. DOI: 10.1016/j.surfrep.2018.06.001.
5. *Гаврилова Н.В., Шалимов Ю.Н., Харченко Е.Л.* Перспективы использования водорода в энергетике // *Электрохимические комплексы и системы управления.* 2008. № 1. С. 60–65.
6. *Handbook of hydrogen storage* // ed. Hirscher M. Wiley-VCH Verlag, 2010. P. 373.
7. *Цыганкова Л.Е., Гладышева И.Е., Алехина О.В., Зверева А.А.* Катодное выделение водорода и его поглощение углеродными на-

- нотрубками, модифицирующими пресованные микрографитовые катоды // Вестник Тамбовского университета. Серия Естественные и технические науки. 2011. Т. 16, №3. С. 855–859.
8. *Kustov L.M., Tarasov A.L., Jae Sung, Godovsky D.Y.* Hydrogen storage materials // Журнал Mendeleev Communications. 2014. Т. 24, № 1. С. 1–8.
9. *Исаева В.И., Кустов Л.М.* Металлоорганические каркасы – новые материалы для хранения водорода // Рос. хим. журн. 2006. Т. 50, № 6. С. 56–72.
10. *Тарасов Б.П.* Водородная энергетика: прошлое, настоящее, виды на будущее / Б.П. Тарасов, М.В. Лотоцкий // Рос. хим. журн. 2006. № 6. С.5–18.
11. *Спивак Л.В.* Водород в металлах: учеб. пособие в 2 ч. Пермь: Перм. гос. ун-т. 2011. Ч. 2. С. 108–146.
12. *Zeng K., Klassen T., Oelerich W., Bormann R.* Thermodynamics of the Ni–H system // J. Alloys Comp. 283. 1999. P. 213–224.
13. *Yartys V.A., Lototsky M.V.* In: Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials. Eds. T.N. Veziroglu, S.Yu. Zaginai-chenko, D.V. Schur, B. Baranowski, A.P. Shpak, V.V. Shorokhod. KluwerAcademicPublishers. 2004. P. 75–104.
14. *Rosi N.I., Ecker J., Eddaoudi M., Vodak D.T., Kim J., O’Keeffe M., Yaghi O.M.* Hydrogen storage in microporous metal-organic frameworks // Science. 2003. Vol. 300. P. 1127–1129.
15. *Гамбург Д.Ю., Семенов В.П., Дубовкин Н.Ф., Смирнова Л.Н.* Водород. Свойства, получение, хранение, транспортирование, применение. М.: Химия, 1989.
16. *Ye Y., Ahn C.C., Witham C. et al.* Hydrogen adsorption and cohesive energy of single-walled carbon nanotubes // J. Applied Physics Letters. 1999. Vol. 74(16). P. 2307–2309.
17. *Liu C., Fan Y.Y. et al.* Hydrogen storage in single-walled carbon nanotubes at room temperature // J. Science. 1999. Vol. 286(5442). P. 1127–1129.
18. *Baughman R.H., Zakhidov A.A., de Heer W.A.* Carbon nanotubes - the route toward applications // J. Science. 2002. Vol. 297(5582). P. 787–792.
19. *Popov V.N.* Carbon nanotubes: properties and application // Materials Science & Engineering R: Reports. 2004. Vol. 43(3). P. 61–102.
20. *Arico A.S., Bruce P. et al.* Nanostructured materials for advanced energy conversion and storage devices // J. Nature Mat. 2005. Vol. 4(5). P. 366–377.
21. *Zhao J.J., Buldum A., Han J., Lu J.P.* Gas molecule adsorption in carbon nanotubes and nanotube bundles // J. Nanotechnology. 2002. Vol. 13(2). P. 195–200.
22. *Dillon A.C., Jones K.M., Bekkedahl T.A., et al.* Storage of hydrogen in single-walled carbon nanotubes // J. Nature. 1997. Vol. 386(6623). P. 377–379
23. *Iijima S.* Helical microtubules of graphitic carbon // J. Nature. 1991. Vol. 354. P. 56.
24. *Bethune D.S., Kiang C.H., deVries M.S., Gorman G., Savoy R., Vazquez J., Beyers R.* Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls // Nature. 1993. Vol. 363. P. 605.
25. *Thess A., Lee R., Nikolaev P., Dai H., Petit P., Robert J., Xu C., Lee Y.H., Kim S.G., Rinzler A.G., Colbert D.T., Scuseria G.E., Tomane’k D., Fischer J.E., Smalley R.E.* Crystalline

- ropes of metallic carbon nanotubes // J. Science. 1996. Vol. 273. P. 483.
26. Li W.Z., Xie S.S., Qian L.X., Chang B.H., Zou B.S., Zhou W.Y., Zhao R.A., Wang G. Large-scale synthesis of aligned carbon Nanotubes // J. Science. 1996. Vol. 274. P. 1701.
27. Mustonen K., Laiho P., Kaskela A., et al. Gas phase synthesis of non-bundled, small diameter single-walled carbon nanotubes with near-armchair chiralities // J. Applied Physics Letters. 2015. Vol. 107(1), № 013106.
28. Kim Y., Nishikawa E., Watanabe Y. Carbon Nanotube Synthesis and Dispersion Using Arc Discharge in Foam Made with a Surfactant // J. E-Journal of Surface Science and Nanotechnology. 2018. Vol. 16. P. 382–386.
29. Fang X.Q., Shashurin A., Teel G., Keidar M. Determining synthesis region of the single wall carbon nanotubes in arc plasma volume // J. Carbon. 2016. Vol. 107. P. 273–280.
30. Al-Zanganawee J., Katona A., Mois C., Wojin D., Enachescu M. Krypton gas for high quality single wall carbon nanotubes synthesis by KrF excimer laser ablation // Journal of Nanomaterials. 2015. № 909072.
31. Трошенькин В.Б. Термодинамика процесса получения водорода при взаимодействии алюминия, кремния и железа с водой. Харьков: Вестник НТУ «ХПИ», 2005. Вып. 6. 181–189 с.
32. Тарасов Б.П., Лотоцкий М.В., Яртысь В.А. Проблема хранения водорода и перспективы использования гидридов для аккумулялирования водорода // Рос. хим. журн. 2006. Т. 50, № 6. С. 34–48.
33. Schuth F., Bogdanovica B. and Felderhoffa M. Light metal hydrides and complex hydrides for hydrogen storage // Chem. Commun. 2004. P. 2249–2258.
34. Zuttel A. Materials for hydrogen storage // Materials Today. 2003, September. P. 24–33.
35. Rusman N.A.A., Dahari M. A review on the current progress of metal hydrides material for solid-state hydrogen storage applications // International Journal of Hydrogen Energy. 2016, № 41 (28). P. 12108–12126.
36. Niaz S., Manzoor T., Pandith A.H. Hydrogen storage: Materials, methods and perspectives // Renewable and Sustainable Energy Reviews. № 50. P. 457–469.
37. Звягинцева А.В., Артемьева А.О. Современные накопители водорода на основе гибридных функциональных материалов // Вестник воронежского государственного технического университета. 2017. Т. 13, № 5. С. 133–138.
38. Гвоздков И.А., Беляев В.А., Потапов С.Н., Вербецкий В.Н., Митрохин С.В., Тепанов А.А. Разработка химического источника водорода на основе гидридов магниевых сплавов // Материаловедение. 2018. № 11. С. 27–31.
39. Callini E., Atakli Z.O.K., Hauback B.C. et al. Complex and liquid hydrides for energy storage // Applied Physics A: Materials Science & Processing. 2016. Vol. 122(4), № 353.
40. Li H.W., Yan Y.G., et al. Recent Progress in Metal Borohydrides for Hydrogen Storage // Energies. 2011. M. Vol. 4(1). P. 185–214.
41. Ley M.B., Jepsen L.H., et al. Complex hydrides for hydrogen storage - new perspectives // Materials Today. 2014. Vol. 17(3). P. 122–128.
42. Steinfeld A. Solar hydrogen production via a two-step water-splitting thermochemical cycle based on Zn/ZnO redox reactions // Interna-

- tional Journal of Hydrogen Energy. 2002. Vol. 27(6). P. 611–619.
43. *Sandrock G.* Hydrogen Energy System. Production and Utilization of Hydrogen and Future aspects // Kluwer Academic Publishers. 1994. Vol. 295. P. 135–166.
44. *Sandrock G.J.* A panoramic overview of hydrogen storage alloys from a gas reaction point of view // Alloys and Compounds. 1999. Vol. 293–295. P. 877–888.
45. *Тарасов Б.П.* Физикохимия водородоаккумулирующих материалов // Водородные энергетические технологии. 2017. Вып. 1. С. 78–100.
46. *Клямкин С.Н.* Металлогидридные композиции на основе магния как материалы для аккумуляции водорода // Рос. хим. ж. 2006. Т. L, № 6. С. 49–56.
47. *Stampfer J.F., Holley C.E., Suttle J. F.* The Magnesium-Hydrogen System // J. Am. Chem. Soc. 1960. Vol. 82, № 7. P. 3504–3508.
48. *Лукашев Р.В., Клямкин С.Н., Тарасов Б.П.* Получение и свойства водородоаккумулирующих композитов в системе MgH_2-C // Неорганические материалы. 2006. Т. 42, № 7. С. 803–810.
49. *Popovic Z.D., Piercy G.R.* Measurement of the solubility of hydrogen in solid magnesium // Met. Trans. 1975. Vol. 6A, № 10. P. 1915–1917.
50. *Boriz M., Bertheville B., Bottger G., Yvon K.* Structure of the high pressure phase $\gamma-MgH_2$ by neutron powder diffraction // J. Alloys Comp. 1999. Vol. 287. P. L4–L6.
51. *Кузубов А.А., Елисеева Н.С., Краснов П.О., Куклин А.В., Сержантова М.В.* Моделирование процесса диффузии водорода по вакансионному механизму в интерметаллическом гидриде Mg_2NiH_4 // Сибирский журнал науки и технологий. 2013. №3 (49). С. 199–203.
52. *Nachev S. et al.* Correlation between microstructural and mechanical behavior of nanostructured MgH_2 upon hydrogen cycling // J. Alloys Compd. 2013. Т. 580. С. S183–S186.
53. *de Rango P. et al.* Nanostructured magnesium hydride for pilot tank development // J. Alloys Compd. 2007. Т. 446–447. С. 52–57.
54. *Checchetto R. et al.* Catalytic properties on the hydrogen desorption process of metallic additives dispersed in the MgH_2 matrix // J. Alloys Compd. 2007. Т. 446–447. С. 58–62.
55. *Tan X. et al.* Body centered cubic magnesium niobium hydride with facile room temperature absorption and four weight percent reversible capacity // Phys. Chem. Chem. Phys. 2012. Т. 14, № 31. С. 10904. 98.
56. *Huot J. et al.* Investigation of dehydrogenation mechanism of MgH_2-Nb nanocomposites // J. Alloys Compd. 2003. Т. 348, № 1-2. С. 319–324.
57. *Akiba E. and Iba H.* Hydrogen absorption by Laves phase related BCC solid solution // Intermetallics. 1998. Vol. 6, № 6. P. 461–470.
58. *Kamegawa A. et al.* Protium absorption-desorption properties of Ti–Cr–Mo bcc solid solution alloys // J. Alloys Comp. 2003. Vol. 356–357. P. 447–451.
59. *Itoh H., Arashima H., Kubo K. and Kabutomori T.* The influence of microstructure on hydrogen absorption properties of Ti–Cr–V alloys // J. Alloys Comp. Vol. 330–332. 2002. P. 287–291.
60. *Kabutomori T., Takeda H., Wakisaka Y. and Ohnishi K.* Hydrogen absorption properties of Ti–Cr–A (A = V, Mo or other transition metal)

- BCC solid solution alloys // *J. Alloys & Comps.* 231 (1995) 528–532.
61. Skryabina N.E., Fruchart D., Miraglia S., de Rango P. and Shelyapina M.G. Phase transformations in Ti-V-Cr-H composition // *Solid State*. Vol 170. P. 302–306.
62. Харьков Б.Б., Шеляпина М.Г., Скрябина Н. Е., Fruchart D., Miraglia S. Влияние каталитических добавок Zr_7Ni_{10} и Hf_7Ni_{10} на структуру и подвижность водорода в $TiV_{0.8}Cr_{1.2}$. 5-я зимняя молодёжная школа-конференция «Магнитный резонанс и его приложения». СПб., 2008. С. 90–92.
63. Wang J.H., Cui W., Liu Q., et al. Recent Progress in Cobalt-Based Heterogeneous Catalysts for Electrochemical Water Splitting // *J. Adv. Mat.* 2016. Vol. 28(2). P. 215–230.
64. Gao M.R., Liang J.X., et al. An efficient molybdenum disulfide/cobalt diselenide hybrid catalyst for electrochemical hydrogen generation // *J. Nature Communications*. 2015. Vol. 6. P. 59–82.
65. Решетников С.М., Харанжевский Е.В. и др. Наноразмерные композиты, полученные лазерным спеканием порошков железоникель-углерод, как эффективные катоды для электрохимического получения водорода // *Химическая физика и мезоскопия*. 2012. Т. 14, № 4. С. 617–625.
66. Кузнецов В.В., Голянин К.Е. и др. Электроосаждение сплава Fe-Mo и перспективы его использования в качестве катодного материала при электрохимическом получении водорода // *Гальванотехника и обработка поверхности*. 2013. Т. 21, № 4. С. 18–23.
67. Введенский А. В., Гуторов И. А., Морозова Н. Б. Эффекты газофазной нуклеации в кинетике реакции выделения водорода на переходных металлах // *Электрохимическая энергетика*. 2008. Т. 8, № 4. С. 227–236.
68. Габов А. Л., Белослудцев И. С., Медведева Н. А., Скрябина Н. Е., Фрушар Д. Влияние микроструктуры сплавов на основе магния на катодное выделение водорода // *Chimica Techno Acta*. 2014. Vol. 1, № 2. С. 61–66.
69. Кичигин В.И., Шеин А.Б., Шамсутдинов А.Ш. Кинетика катодного выделения водорода на моносилициде железа в кислых и щелочных средах // *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2016. Т. 18, № 3. С. 326–337.
70. Кичигин В.И., Шеин А.Б., Шамсутдинов А.Ш. Кинетика реакции выделения водорода на моносилициде никеля в кислом и щелочном растворах // *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2017. Т. 19, № 2. С. 222–231.
71. Kichigin V.I., Shein A.B. Kinetics and mechanism of hydrogen evolution reaction on cobalt silicides in alkaline solutions // *Electrochimica Acta*. 2015. Vol. 164. P. 260–266.
72. Кузьминых М.М., Костров А.И., Пантелеева В.В., Шеин А.Б. Электрохимическая активность дигерманита железа в реакции выделения водорода. I. Кислая среда // *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2015. Т. 17, № 3. С. 341–348.
73. Кузьминых М.М., Костров А.И., Пантелеева В.В., Шеин А.Б. Электрохимическая активность дигерманита железа в реакции выделения водорода. II. Щелочная среда // *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2015. Т. 17, № 3. С. 349–357.
74. Subakova I.R., Petukhov I.V., Medvedeva N.A. Obtaining of Ni-P-TiO₂ Composite Coatings with TiO₂ sol and Surfactants and Their Prop-

erties // Mater. Manuf. Process. 2015. Vol. 30, № 6. P. 766–770.

75. Тунова И.А., Медведева Н.А., Петухов И.В. Получение, свойства Ni-P-Ni₅La_xCe_(1-x) покрытий и их электрохимическая активность в реакции выделения водорода // Вестник Пермского университета. Вып. 3, № 11. С. 53–60.

76. Bowman R.C. Development of metal hydride beds for sorption cryocoolers in space applications // Journal of Alloys and Compounds. 2003. Vol. 356–357. P. 789–793.

References

1. Felderhoff, M. (2007), “Hydrogen storage: the remaining scientific and technological challenges”, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 9, no. 21, pp. 2643–2653.
2. Selvam, P., Viswanathan, B., Swamy, C. S. and Srinivasan, V. (1986), “Magnesium and magnesium alloy hydrides”, *Int. Journal of Hydrogen Energy*, vol. 11, no. 3, pp. 169–192.
3. Sakintuna, B., Lamari-Darkrim, F. and Hirscher, M. (2007), “Metal hydride materials for solid hydrogen storage”, *Int. Journal of Hydrogen Energy*, vol. 32, no. 9, pp. 1121–1140.
4. Hofman, M.S., Wang, D.Z., Yang, Y. and Koel, B.E. (2018), “Interactions of incident H atoms with metal surfaces”, *Surface Science Reports*, doi: 10.1016/j.surfrep.2018.06.001.
5. Gavrilova, N.V., Shalimov, Yu.N. and Kharченко, E.L. (2008), “Prospects for the use of hydrogen in the energy sector”, *Elektrokhimicheskiye komplekсы i sistemy upravleniya*, no. 1, pp. 60–65.
6. Hirscher, M. (ed.) (2010), *Handbook of hydrogen storage*, WILEY-VCH Verlag, Hoboken, USA.

7. Tsygankova, L.E., Gladysheva, I.E., Alekhina, O.V. and Zvereva, A.A. (2011), “Cathode release of hydrogen and its absorption by carbon nanotubes modifying compressed micrographite cathodes”, *Vestnik Tambovskogo universiteta*, vol. 16, no. 3, pp. 855–859.

8. Kustov, L.M., Tarasov, A.L., Sung, J. and Godovsky, D.Y. (2014), “Hydrogen storage materials”, *Mendeleev Communications*, vol. 24, no. 1, pp. 1–8.

9. Isaeva, V.I. and Kustov, L.M. (2006), “Organometallic carcasses - new materials for hydrogen storage”, *Russkii Khimicheskii Zhurnal*, vol. 50, no. 6, pp. 56–72.

10. Tarasov, B.P. and Lototsky, M.V. (2006), “Hydrogen energy: past, present, future views”, *Russkii i Khimicheskii Zhurnal*, no. 6, pp. 5–18.

11. Spivak, L.V. (2011), “Vodorod v metallah” [Hydrogen in metals], Permskij gosudarstvennyj universitet, Perm, Russia.

12. Zeng, K., Klassen, T., Oelerich, W. and Bormann, R. (1999), “Thermodynamics of the Ni–H system”, *Alloys Comp.*, vol. 283, pp. 213–224.

13. Yartys, V.A. and Lototsky, M.V. (2004), *Hydrogen materials science and chemistry of carbon nanomaterials*. in Vezirogli, T.N., Zaginaichenko, S.Yu., Schur, D.V., Baranowski, B., Shpak, A.P. and Shorokhod, V.V. (ed), Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Netherlands.

14. Rosi, N.I., Ecker, J., Eddaoudi, M., Vodak, D.T., Kim, J., O’Keeffe, M. and Yaghi, O.M. (2003), “Hydrogen storage in microporous metal-organic frameworks”, *Science*, vol. 300, pp. 1127–1129.

15. Gamburg, D. Yu, Semenov, V. P., Dubovkin, N.F. and Smirnova, L.N. (1989), *Vodorod. Svoystva, poluchenie, hranenie, transportirovanie, primenenie*. [Hydrogen. Properties, receipt, storage, transportation, application.], Himiya, Moskva, Russia.
16. Ye, Y., Ahn, C.C. and Witham, C. (1999), "Hydrogen adsorption and cohesive energy of single-walled carbon nanotubes", *Applied Physics Letters*, vol. 74(16), pp. 2307-2309.
17. Liu, C. and Fan, Y.Y. (1999), "Hydrogen storage in single-walled carbon nanotubes at room temperature", *Science*, vol. 286(5442), pp. 1127-1129.
18. Baughman, R.H., Zakhidov, A.A. and de Heer, W.A. (2002), "Carbon nanotubes - the route toward applications", *Science*, vol. 297(5582), pp. 787-792.
19. Popov, V.N. (2004), "Carbon nanotubes: properties and application", *Materials Science & Engineering R: Reports*, vol. 43(3), pp. 61-102.
20. Arico, A.S. and Bruce, P. (2005), "Nanostructured materials for advanced energy conversion and storage devices", *Nature Mat.*, vol. 4(5), pp. 366-377.
21. Zhao, J.J., Buldum, A., Han, J. and Lu, J.P. (2002), "Gas molecule adsorption in carbon nanotubes and nanotube bundles", *Nanotechnology*, vol. 13(2), pp. 195-200.
22. Dillon, A.C., Jones, K.M. and Bekkedahl, T.A. (1997), "Storage of hydrogen in single-walled carbon nanotubes", *Nature*, vol. 386(6623), pp. 377-379.
23. Iijima, S. (1991), "Helical microtubules of graphitic carbon", *Nature*, vol. 354, pp. 56.
24. Bethune, D.S., Kiang, C.H., deVries, M.S., Gorman, G., Savoy, R., Vazquez, J. and Beyers, R. (1993), "Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls", *Nature*, vol. 363, pp. 605.
25. Thess, A., Lee, R., Nikolaev, P., Dai, H., Petit, P., Robert, J., Xu, C., Lee, Y.H., Kim, S.G., Rinzler, A.G., Colbert, D.T., Scuseria, G.E., Tománek, D., Fischer, J.E. and Smalley, R.E. (1996), "Crystalline ropes of metallic carbon nanotubes", *Science*, vol. 273, pp. 483.
26. Li, W.Z., Xie, S.S., Qian, L.X., Chang, B.H., Zou, B.S., Zhou, W.Y., Zhao, R.A. and Wang, G. (1996), "Large-scale synthesis of aligned carbon nanotubes", *Science*, vol. 274, pp. 1701.
27. Mustonen, K., Laiho, P. and Kaskela, A. (2015), "Gas phase synthesis of non-bundled, small diameter single-walled carbon nanotubes with near-armchair chiralities", *Applied Physics Letters*, vol. 107(1), no. 013106.
28. Kim, Y., Nishikawa, E. and Watanabe, Y. (2018), "Carbon nanotube synthesis and dispersion using arc discharge in foam made with a surfactant", *e-Journal of Surface Science and Nanotechnology*, vol. 16, pp. 382-386.
29. Fang, X.Q., Shashurin, A., Teel, G. and Keidar, M. (2016), "Determining synthesis region of the single wall carbon nanotubes in arc plasma volume", *Carbon*, vol. 107, pp. 273-280.
30. Al-Zanganawee, J., Katona, A., Mois, C., Bojin, D. and Enachescu, M. (2015), "Krypton gas for high quality single wall carbon nanotubes synthesis by KrF excimer laser ablation", *Journal of Nanomaterials*, no. 909072.
31. Troshenkin, V.B. (2005), "Thermodynamics of the process of hydrogen production in the interaction of aluminum, nitrogen and iron with water", *Vestnik NTU*, vol. 6, pp. 181-189.

32. Tarasov, B.P., Lototskiy, M.V. and Yartys, V.A. (2006), "The problem of hydrogen storage and the prospects for the use of hydrides for hydrogen storage", *Rossiyskiy khimicheskiy zhurnal*, vol. 50, no. 6, pp. 34-48.
33. Schuth, F., Bogdanovica, B. and Felderhoffa, M. (2004), "Light metal hydrides and complex hydrides for hydrogen storage", *Chem. Commun.*, pp. 2249-2258.
34. Zuttel, A. (2003), "Materials for hydrogen storage", *Materials Today*, pp. 24-33.
35. Rusman, N. A. A. and Dahari, M. (2016), "A review on the current progress of metal hydrides material for solid-state hydrogen storage applications", *Int. Journal of Hydrogen Energy*, no. 41(28), pp. 12108-12126.
36. Niaz, S., Manzoor, T. and Pandith, A.H. (2015), "Hydrogen storage: Materials, methods and perspectives", *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, no. 50, pp. 457-469.
37. Zvyagintseva, A.V. and Artemyeva, A.O. (2017), "Modern hydrogen storage based on hybrid functional materials", *Vestnik voronezhskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta*, vol. 13, no. 5, pp. 133-138.
38. Gvozdikov, I.A., Belyayev, V.A., Potapov, S.N., Verbetskiy, V.N., Mitrokhin, S.V. and Tepanov, A.A. (2018), "Development of a chemical source of hydrogen based on hydrides of magnesium alloys", *Materialovedeniye*, no. 11, pp. 27-31.
39. Callini, E., Atakli, Z.O.K. and Hauback, B.C. (2016), "Complex and liquid hydrides for energy storage", *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, vol. 122(4), no. 353.
40. Li, H.W. and Yan, Y.G. (2011), "Recent Progress in Metal Borohydrides for Hydrogen Storage", *Energies*, vol. 4(1), pp. 185-214.
41. Ley, M.B. and Jepsen, L.H. (2014), "Complex hydrides for hydrogen storage - new perspectives", *Materials Today*, vol. 17(3), pp. 122-128.
42. Steinfeld, A. (2002), "Solar hydrogen production via a two-step water-splitting thermochemical cycle based on Zn/ZnO redox reactions", *Int. Journal of Hydrogen Energy*, vol. 27(6), pp. 611-619.
43. Sandrock, G. (1994), "Hydrogen Energy System. Production and Utilization of Hydrogen and Future aspects", *Kluwer Academic Publishers*, vol. 295, pp. 135-166.
44. Sandrock, G.J. (1999), "A panoramic overview of hydrogen storage alloys from a gas reaction point of view", *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 293-295, pp. 877-888.
45. Tarasov, B.P. (2017), "Physical chemistry of hydrogen-accumulating materials", *Vodorodnye ehnergeticheskie tekhnologii*, vol. 1, pp. 78-100.
46. Klyamkin, S.N. (2006), "Magnesium-based metal hydride compositions as materials for hydrogen storage", *Rossiyskiy khimicheskiy zhurnal*, vol. L, no. 6, pp. 49-56.
47. Stampfer, J.F., Holley, C.E. and Suttle, J. F. (1960), "The Magnesium-Hydrogen System", *Journal of the American Chemical Society*, vol. 82, no. 7, pp. 3504-3508.
48. Lukashev, R.V., Klyamkin S.N. and Tarasov, B.P. (2006), "Preparation and properties of hydrogen-accumulating composites in the system MgH₂-C", *Neorganicheskie materialy*, vol. 42, no. 7, pp. 803-810.
49. Popovic, Z.D. and Piercy G.R. (1975), "Measurement of the solubility of hydrogen in solid magnesium", *Met. Trans.*, vol. 6A, no. 10, pp. 1915-1917.

50. Boriz, M., Bertheville, B., Yvon, K. and Bottger, G. (1999), "Structure of the high-pressure phase γ -MgH₂ by neutron powder diffraction", *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 287, pp. L4-L6.
51. Kuzubov, A.A., Eliseeva, N.S., Krasnov, P.O., Kuklin, A. V. and Serzhantova, M. V. (2013), "Modeling of the process of hydrogen diffusion by the vacancy mechanism in the intermetallic hydride Mg₂NiH₄", *Sibirskij zhurnal nauk i itekhnologij*, vol. 3, no. 49, pp. 199-203.
52. Nachev, S., de Rango, P., Fruchart, D., Skryabina, N. and Marty, Ph. (2013), "Correlation between microstructural and mechanical behavior of nanostructured MgH₂ upon hydrogen cycling", *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 580, pp. S183-S186.
53. de Rango, P., Chaise, A., Charbonnier, J., Fruchart, D., Jehan, M., Marty, Ph., Miraglia, S., Rivoirard, S. and Skryabina, N. (2007), "Nanostructured magnesium hydride for pilot tank development", *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 446, pp. 52-57.
54. Checchetto, R., Bazzanella, N., Miotello, A. and Mengucci, P. (2007), "Catalytic properties on the hydrogen desorption process of metallic additives dispersed in the MgH₂ matrix", *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 446, pp. 58-62.
55. Tan, X., Wang, L., Holt, C., Zahiri, B., Eikerling, M. and Mitlin, D. (2012), "Body centered cubic magnesium niobium hydride with facile room temperature absorption and four weight percent reversible capacity", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 14, no. 31, pp. 10904-10909.
56. Huot, J., Pelletier, J.F., Lurio, L.B., Sutton, M. and Schluz, R. (2003), "Investigation of dehydrogenation mechanism of MgH₂-Nb nanocomposites", *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 348, no. 1-2, pp. 319-324.
57. Akiba, E. and Iba, H. (1998), "Hydrogen absorption by Laves phase related BCC solid solution", *Intermetallics*, vol. 6, no. 6, pp. 461-470.
58. Kamegava, A., Tamura, T., Takamura, H. and Okada, M. (2003), "Protium absorption-desorption properties of Ti-Cr-Mo BCC solid solution alloys", *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 356-357, p. 447-451.
59. Itoh, H., Arashima, H., Kubo, K. and Kabutomori, T. (2002), "The influence of microstructure on hydrogen absorption properties of Ti-Cr-V alloys", *Journal of Alloys and Compound*, vol. 330-332, pp. 287-29.
60. Kabutomori, T., Takeda, H., Wakisaka, Y. and Ohnishi, K. (1995), "Hydrogen absorption properties of Ti-Cr-A (A = V, Mo or other transition metal) BCC solid solution alloys", *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 231, pp. 528-532.
61. Skryabina, N.E., Fruchart, D., Miraglia, S., de Rango, P. and Shelyapina, M.G. (2011), "Phase transformations in Ti-V-Cr-H composition", *Solid State Phenomena*, vol. 170, pp. 302-306.
62. Har'kov, B.B., Shelyapina, M.G., Skryabina, N.E., Fruchart, D. and Miraglia, S. (2008), "Effect of catalytic additives Zr₇Ni₁₀ and Hf₇Ni₁₀ on th structure and mobility of hydrogen in TiV_{0.8}Cr_{1.2}", Magnitnyj rezonans i ego prilozheniya [Magnetic resonance and its applications], 5-aya zimnyaya molodyezhnaya shkola-konferenciya [5th winter youth conference school], St. Petersburg, Russia, 1-5 December 2008, pp. 90-92.

63. Wang, J.H., Cui, W. and Liu, Q. (2016), "Recent Progress in Cobalt-Based Heterogeneous Catalysts for Electrochemical Water Splitting", *Adv. Mat.*, vol. 28(2), pp. 215-230.
64. Gao, M.R. and Liang, J.X. (2015), "An efficient molybdenum disulfide/cobalt diselenide hybrid catalyst for electrochemical hydrogen generation", *Nature Communications*, vol. 6, pp. 59-82.
65. Reshetnikov, S.M., Kharanzhevskiy, E.V. and dr. (2013), "Nanoscale composites obtained by laser sintering iron-nickel-carbon powders as effective cathodes for electrochemical hydrogen production", *Khimicheskaya fizika i mezoskopiya*, vol. 14, no. 4, pp. 617-625.
66. Kuznetsov, V.V., Golyanin, K.E. and dr. (2013), "Electrodeposition of Fe-Mo alloy and the prospects for its use as a cathode material in the electrochemical production of hydrogen", *Galvanotekhnika i obrabotka poverkhnosti*, vol. 21, no. 4, pp. 18-23.
67. Vvedenskij, A.V., Gutorov, I. A. and Morozova, N.B. (2008), "Effects of gas-phase nucleation in the kinetics of hydrogen evolution on transition metals", *Elektrohimicheskaya energetika*, vol. 8, no. 4, pp. 227-236.
68. Gabov, A.L., Belosludtsev, I.S., Medvedeva, N.A., Skryabina, N.E. and Frushar D. (2014), "The effect of the microstructure of magnesium-based alloys on cathodic hydrogen evolution", *Chimica Techno Acta*, vol.1, no. 2, pp. 61-66.
69. Kichigin, V.I., Shein, A.B. and Shamsutdinov, A.Sh. (2016), "Kinetics of cathodic evolution of hydrogen on iron monosilicide in acidic and alkaline media", *Kondensirovannyye sredy i mezhfaznyye granitsy*, vol. 18, no. 3, pp. 326-337.
70. Kichigin, V.I., Shein, A.B. and Shamsutdinov, A.Sh. (2017), "Kinetics of the reaction of hydrogen evolution on nickel monosilicide in acidic and alkaline solutions", *Kondensirovannyye sredy i mezhfaznyye granitsy*, vol. 19, no. 2, pp. 222-231.
71. Kichigin, V.I. and Shein, A.B. (2015), "Kinetics and mechanism of hydrogen evolution reaction on cobalt silicides in alkaline solutions", *Electrochimica Acta*, vol. 164, pp. 260-266.
72. Kuzminykh, M.M., Kostrov, A.I., Panteleyeva, V.V. and Shein, A.B. (2015), "Electrochemical activity of iron digide in the reaction of hydrogen evolution. I. Sour environment", *Kondensirovannyye sredy i mezhfaznyye granitsy*, vol. 17, no. 3, pp. 341-348.
73. Kuzminykh, M.M., Kostrov, A.I., Panteleyeva, V.V. and Shein, A.B. (2015), "Electrochemical activity of iron digide in the reaction of hydrogen evolution. II. Alkaline environment", *Kondensirovannyye sredy i mezhfaznyye granitsy*, vol. 17, no. 3, pp. 349-357.
74. Subakova, I.R., Petukhov, I.V. and Medvedeva, N.A. (2015), "Obtaining of Ni-P-TiO₂ Composite Coatings with TiO₂ sol and Surfactants and Their Properties", *Mater. Manuf. Process.*, vol. 30, no. 6, pp. 766-770.
75. Tiunov, I.A., Medvedeva, N.A. and Petukhov, I.V. (2013), "Production, properties of Ni-P-Ni₅La_xCe_(1-x) coatings and their electrochemical activity in the reaction of hydrogen evolution", *Vestnik permskogo universiteta*, vol. 3, no. 11, pp. 53-60.
76. Bowman, R.C. (2003), "Development of metal hydride beds for sorption cryocoolers in space applications", *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 356-357, pp. 789-793.

Об авторах

Надольский Дмитрий Сергеевич,
студент
Пермский государственный
национальный исследовательский университет
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15
kadzitsusenpai@gmail.com

Зиннатуллина Лиана Рушановна,
магистрант
Пермский государственный
национальный исследовательский университет
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15
l.zinnatullina2014@yandex.ru

Медведева Наталья Александровна,
кандидат химических наук
Пермский государственный
национальный исследовательский университет
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15
nata-kladova@yandex.ru

About the authors

Nadolskiy Dmitriy Sergeyeovich,
student
Perm State University
15, Bukireva st., Perm, Russia, 614990
kadzitsusenpai@gmail.com

Zinnatullina Liana Rushanovna,
master's degree
Perm State University
15, Bukireva st., Perm, Russia, 614990
l.zinnatullina2014@yandex.ru

Medvedeva Natalia Aleksandrovna,
candidate of chemistry
Perm State University
15, Bukireva st., Perm, Russia, 614990
nata-kladova@yandex.ru

Информация для цитирования

Д.С. Надольский, Л.Р. Зиннатуллина, Н.А. Медведева Водородаккумулирующие материалы // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2019. Т. 9, вып. 2. С. 106–125. DOI: 10.17072/2223-1838-2019-2-106-125.

D.S. Nadolskii, L.R. Zinnatullina, N.A. Medvedeva Vodorodakkumuliruiushchie materialy [Hydrocarbon materials] // Vestnik Permskogo universiteta. Seriya «Khimiya» = Bulletin of Perm University. Chemistry. 2019. Vol. 9. Issue 2. P. 106–125 (in Russ.). DOI:10.17072/2223-1838-2019-2-106-125.

УДК 547.721

DOI: 10.17072/2223-1838-2019-2-126-135

Д.В. Иванов¹, Н.М. Игидов²¹ Пермский государственный национальный исследовательский университет, г. Пермь, Россия² Пермская государственная фармацевтическая академия, г. Пермь, Россия

**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЗАМЕЩЕННЫХ 2-АМИНОФУРАНОВ С НУКЛЕОФИЛЬНЫМИ
И ЭЛЕКТРОФИЛЬНЫМИ РЕАГЕНТАМИ**
(Обзор литературы)

Ранее нами было показано, что замещенные 2-аминофураны играют важную роль в органической химии и являются перспективными исходными соединениями для дизайна синтетических биологически и физиологически активных веществ. Нами было установлено, что при взаимодействии 2-аминофуранов с нуклеофильными или электрофильными реагентами образуются самые разнообразные продукты, которые могут представлять интерес с точки зрения биологической активности. В настоящем обзоре рассмотрены реакции 2-аминофуранов с нуклеофильными (спиртами, аммиаком, ацетатом аммония) и электрофильными (этоксиметиленмалононитрилом, этил-2-цианоэтоксикакрилатом) реагентами.

Ключевые слова: 2-аминофураны; нуклеофилы; электрофилы

D.V. Ivanov¹, N.M. Igidov²¹ Perm State University, Perm, Russia² Perm State Pharmaceutical Academy, Perm, Russia

**INTERACTION OF SUBSTITUTED 2-AMINOFURANES WITH NUCLEOPHILIC
AND ELECTROPHILIC REAGENTS**
(Review)

Previously, we have shown that substituted 2-aminofurans play an important role in organic chemistry and are promising starting compounds for the design of synthetic biologically and physiologically active substances. We have found that the interaction of 2-aminofurans with nucleophilic or electrophilic reagents produces a wide variety of products that may be of interest from the point of view of biological activity. This review describes the reactions of 2-aminofurans with nucleophilic (alcohols, ammonia, ammonium acetate) and electrophilic (ethoxymethylenemalononitrile, ethyl 2-cyanoethoxyacrylate) reagents.

Keywords: 2-aminofurans; nucleophiles; electrophiles

Ранее нами было показано, что замещенные 2-аминофураны являются интересными строительными блоками и могут вступать в различные реакции с моно-, бинуклеофильными реагентами, а также с электрофилами с получением соединений, обладающих биологической активностью: анальгетической, антигипоксической, противомикробной [1].

Таким образом, замещенные 2-аминофураны представляют интерес, так как,

на наш взгляд, их синтетические возможности описаны недостаточно.

При действии УФ-излучения на метанольные растворы 4,5-диметил-, 4,5-дифенилпроизводных **1** образуются соответствующие производные 5-гидроксипирролин-2-онов **2** с различными выходами (от 20 % до 67 %). Выход продукта не зависит от типа используемого растворителя, но зависит от типа радикала и времени прохождения реакции [2] (схема 1).

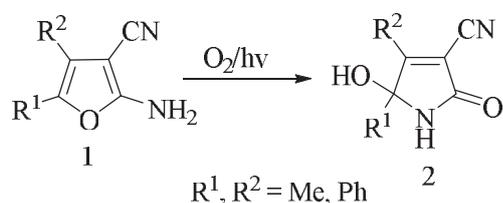


Схема 1

Якушичжин и Ито сообщали о трансформации 2-фурилкарбаматных производных **3** в N-карбобензилокси-3,4-дифенил-5-гидрокси-3-пирролин-2-оны **4**. Реакцию проводили при дневном свете в бензоле в присутствии кислорода при перемешивании. Примерно через два часа выпадали бесцветные кристаллы, которые затем отфильтровывали. В дальнейшем при

обработке соединений **4** уксусным ангидридом в пиридине авторы получали N-карбобензилокси-5-ацетокси-3,4-дифенил-3-пирролин-2-оны **5**. Кроме того, обработка соединений **4** водородом на катализаторе Pd/C в этаноле давала 3,4-дифенил-3-пирролин-2-оны **6** [3] (схема 2).

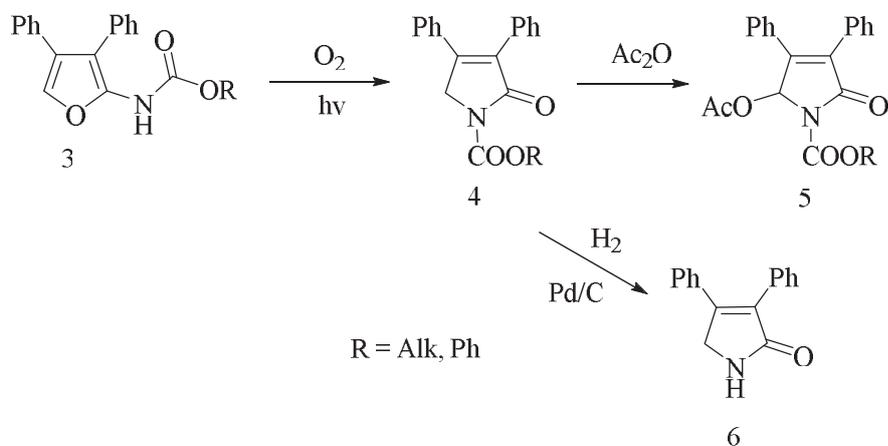


Схема 2

Николау предложил использовать замещенные 2-аминофураны в качестве исходных

реагентов для синтеза циклопентадиенильных комплексов (схема 3).

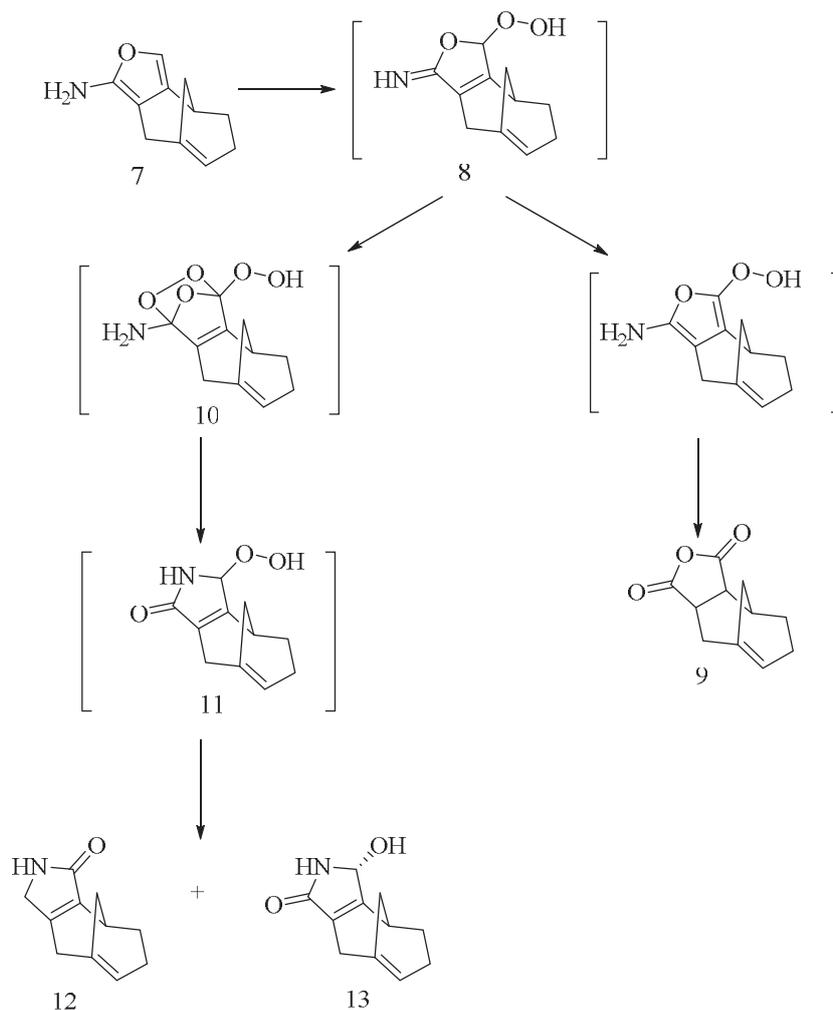


Схема 3

2-Аминофуран **7** быстро окисляется до гидропероксида **8**. На этом этапе конечный продукт определяется условиями реакции: в кислой среде реакция смещается в сторону образования ангидрида **9**. Однако в слабокислых условиях образование малозонида **10** и перегруппировка до гидропероксида **11** приводит к образованию смеси малеимида **12** и 5-гидроксипирролин-2-она **13** [4].

Информации о гидролизе замещенных 2-аминофуранов крайне мало. Известно только,

что при обработке соединений **1** спиртом в присутствии концентрированной хлороводородной кислоты с последующей обработкой водой образуется продукт **14**. При реакции с водной щелочью в спирте происходило раскрытие фуранового кольца с получением производных 5-амино-2,5-диоксопентановых кислот **15** [5]. В аналогичных условиях образуется 3-циано-2,5-гександион **16** [6] (схема 4).

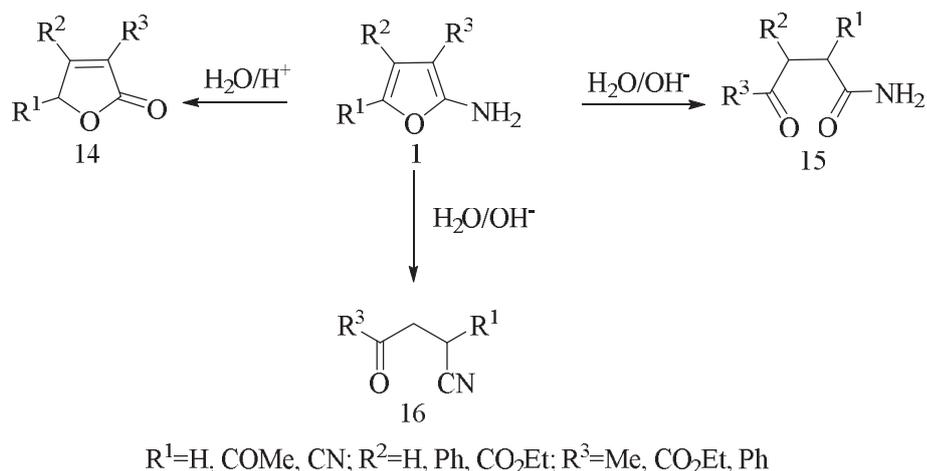


Схема 4

Нами было установлено, что при взаимодействии соединений **1** с первичными и вторичными спиртами в присутствии каталитических количеств хлороводородной кислоты происходит присоединение алкоксигруппы в

положение C^5 фуранового цикла с образованием соответствующих 5-алкокси-2-амино-5-(2-арил-2-оксоэтилен)-4-оксо-1*H*-4,5-дигидрофуран-3-карбоновых кислот **17** [7] (схема 5).

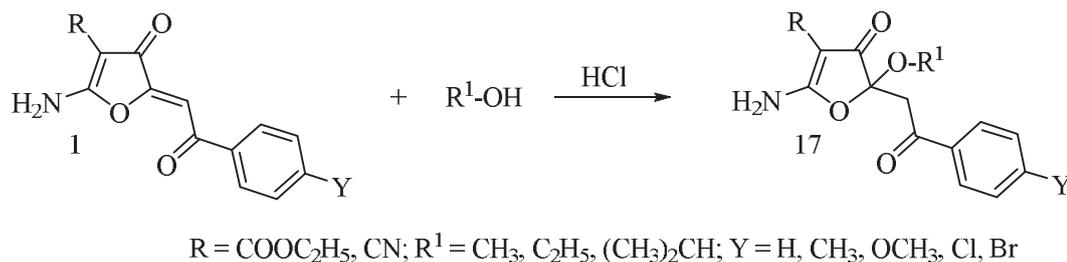


Схема 5

Аналогично протекает реакция с замещенными тиофенолами [8].

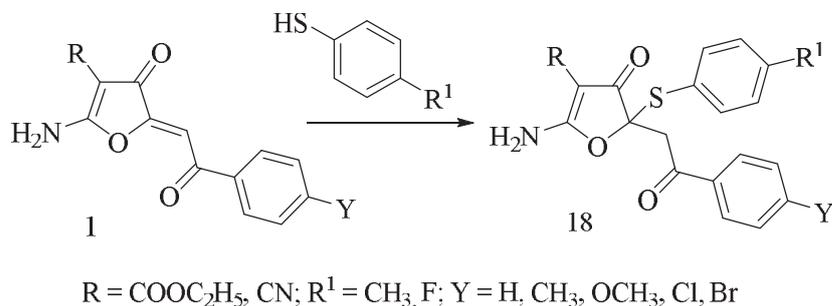


Схема 6

Обработка 2-амино-3-ацетилпроизводных **1** аммиаком дает 3-циано-2-метилпирролы **19** (выход 58–65 %). При взаимодействии другого

производного 2-аминофурана **1** ($R^1=CN, R^2=H, R^3=Ph$) с горячим метанольным раствором ацетата аммония, содержащим небольшое количе-

ство метилата натрия образовывался 2-амино-5-фенил-1*H*-пирролкарбонитрил **20**. Тот же продукт получали, когда аммонийную соль

заменили на мочевины или тиомочевину [6] (схема 7).

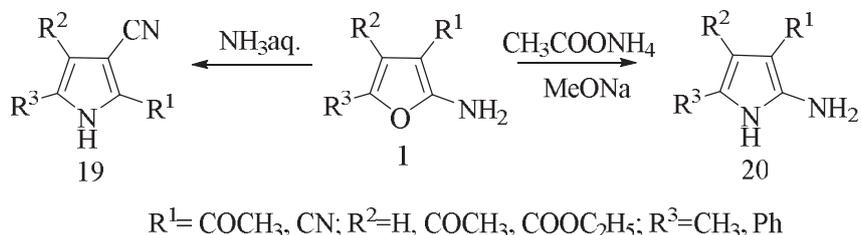


Схема 7

Реакция 2-аминофуранов с гуанидином или амидинами является удобным путем синтеза 4-аминопирроло[2,3-*d*]пиримидинов **22**. Для данной реакции могут быть предложены несколько альтернативных механизмов. Первый предложенный механизм начинается с присоединения амидина по Михаэлю по второму положению фуранового цикла, которое в дальнейшем приводит к разрыву связи C²-O и образованию промежуточного продукта **21**. Затем происходит циклизация в 4-аминопирроло[2,3-*d*]пиримидин **22**. Вторым

механизм заключается в том, что депротонирование кислой аминогруппы 2-аминофурана сильноосновным амидином может расщеплять связь C²-O с образованием промежуточного продукта **23**, который в дальнейшем путем перегруппировки образует замещенный малонитрил **24**. Дальнейшая реакция с амидином приводит к получению 4,6-диаминопиримидина **25** с последующей циклизацией в ключевой 4-аминопирроло[2,3-*d*]пиримидин **22** [9] (схема 8).

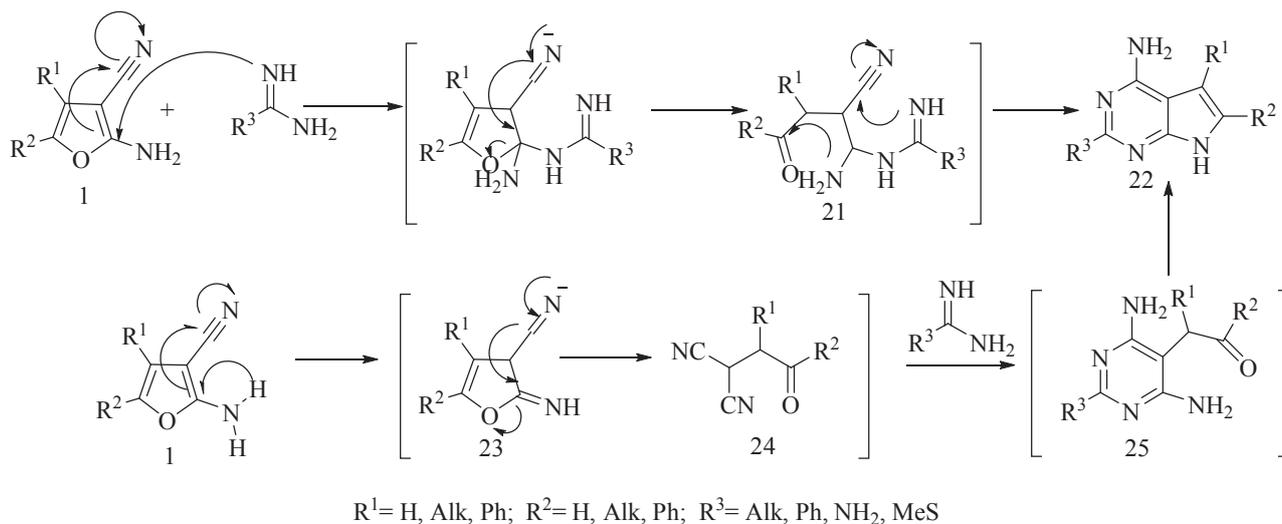


Схема 8

2-аминофуран **1** ($R^1=R^2=R^3=H$) является чрезвычайно нестабильным. Однако когда он генерируется *in situ* при каталитическом восстановлении 2-нитрофурана, то может сразу

же реагировать с электрофилами: этоксиметиленмалонитрилом и этил-2-цианоэтоксикарилатом с образованием продуктов **26** [10] (схема 9).

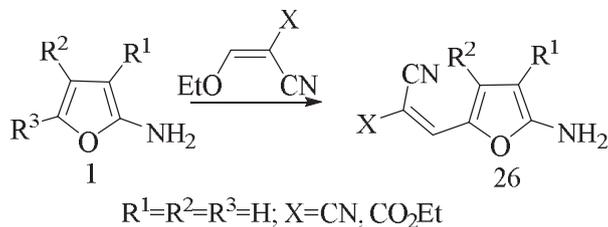


Схема 9

Однако стоит отметить, что если пятое положение фуранового цикла блокируется, как в случае 5-метилпроизводного 2-аминофурана

или 2-аминобензо[*b*]фурана, то замещение происходит в третьем положении [10] (схема 10).

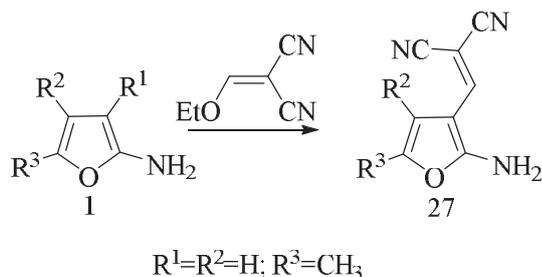


Схема 10

Когда фурановое кольцо дезактивировано, то такие реагенты как N-ε-малеимидакапроновая кислота и этоксиметиленмалонитрил реагируют по экзоциклическому атому азота. Однако в спирте в присутствии хлороводородной кислоты 2-аминофуран **1** ($R^1=R^2=H; R^3=CO_2Et$) дает диастереомерные продукты **28** с выходом 50 %. На схеме 11 представлено образование данных димеров. По-видимому, димеризация может

протекать через присоединение нуклеофильного атома C^2 первой молекулы 2-аминофурана к электрофильному атому C^3 второй молекулы 2-аминофурана с образованием соединения **28**. Последующий гидролиз 5-иминогруппы и дальнейшие превращения приводят к образованию конечного продукта **29** [11]. Продукт **29** был также получен при диазотировании такого же 2-аминофурана **1**, вероятно, по схожему механизму.

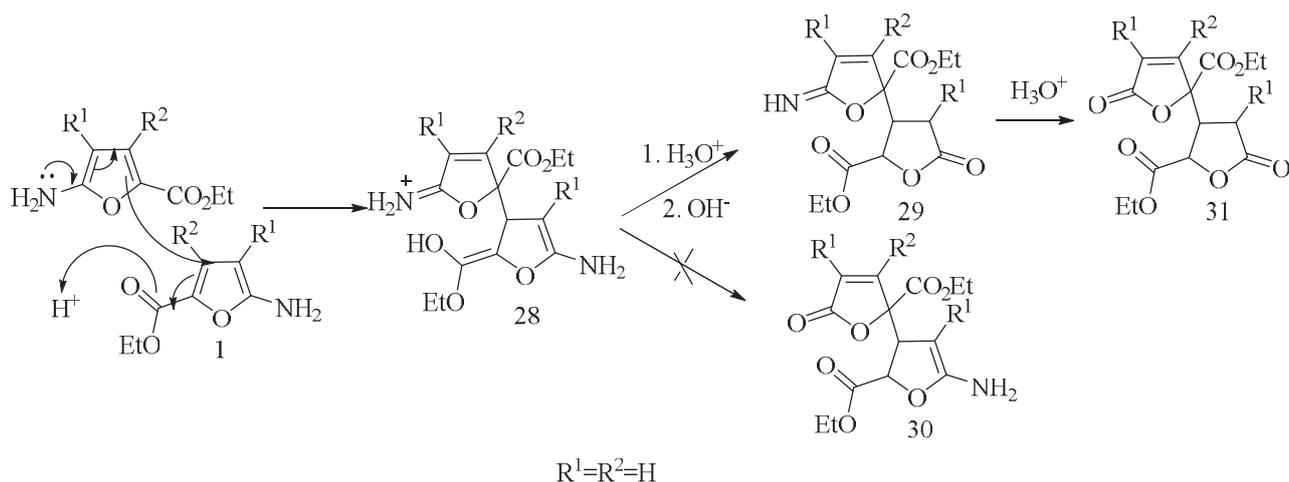


Схема 11

Авторы статьи [12] показывают, что взаимодействие изатина **32** с замещенными 2-аминофуранами аналогично их реакциям с 5-аминопиразолами и 5-аминоизоксазолами. Реакцию проводили в атмосфере аргона, выход

конечного продукта составил 27 %. Известно, что продукт **33** имеет схожее строение с гормонами роста и поэтому может быть использован в качестве удобного каркаса для синтеза новых биомолекул (схема 12).

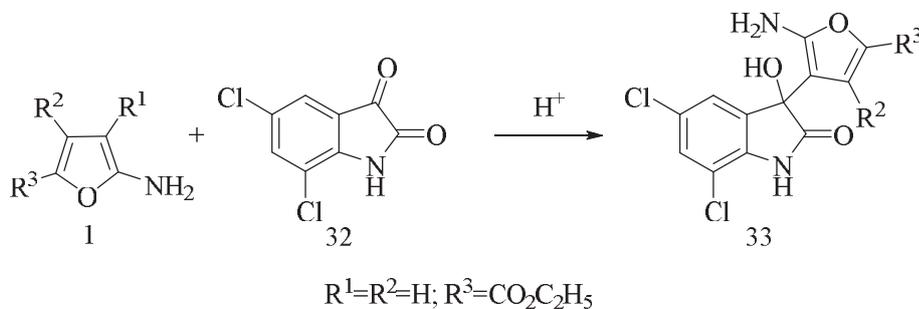


Схема 12

Показано, что при взаимодействии димера **34** с фенилизотиоцианатом в тетрагидрофуране был выделен продукт **35** с выходом 58 %, который затем медленно нагревали в смеси уксусного ангидрида и уксусной кислоты и выделяли продукт **36**. При взаимодействии 5-

амино-4-циано-3-метил-*N*-фенилфуран-2-карботиоамида **35** с бензальдегидом в этаноле в присутствии пиперидина с выходом 71% получали 5-(бензилиденамино)-4-циано-3-метил-*N*-фенилфуран-2-карботиоамид **37** [13] (схема 13).

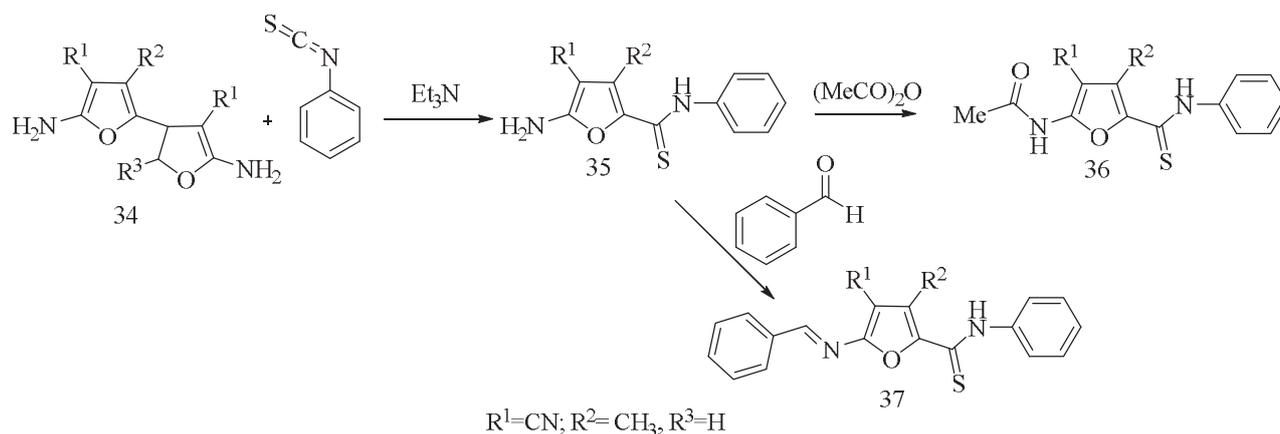


Схема 13

Таким образом, исследования химических превращений замещенных 2-аминофуранов открывают доступ к разнообразным гетероциклическим структурам, в том числе обладающими полезными свойствами. Как видно из обзора, образование тех или иных продуктов зависит от характера нуклеофила или электрофильного реагента, а варьированием заместителя можно создать большие библиотеки органических соединений.

Библиографический список

1. Иванов Д. В., Игидов Н. М., Махмудов Р. Р., и др. Замещенные 2-аминофураны как строительные блоки для синтеза биологически активных соединений // Вестник Пермской государственной фармацевтической академии. 2017. Вып. 20. С. 93–96.
2. Sarantaus-Zimmermann R. L., Eger K., Roth H. J. Untersuchungen zur Stabilität heterocyclischer α -Enaminonitrile // Arch. Pharm. (Weinheim), 1981. Vol. 314. P. 127–133.
3. Ito K., Yakushijin K. A Mild Autoxidation of 3,4-Diohenyl-2-furyl Carbamates to 3,4-Diohenyl-5-hydroxy-3-pyrrolin-2-ones // Heterocycles, 1978. Vol. 11. P. 1603–1606.
4. Nicolaou K.C., Baran P.C., Zhong Y.L. et. al. Total Synthesis of the CP-Molecules (CP-263,114 and CP-225,917, Phomoidrides B and A). 2. Model Studies for the Construction of Key Structural Elements and First-Generation Strategy // J. Am. Chem. Soc., 2002. Vol. 124. P. 2190–2201.
5. Gewald K. Heterocyclen aus CH_2 -aciden Nitrilen, IX. Über die Reaktion von α -Hydroxyketonen mit Malodinitril // Chem. Ber., 1966. Vol. 99. P. 1002–1007.
6. Blount J.F., Coffen D.L., Katonak D.A. Synthesis of some 2-aminofurans from cyanoacetone enolate and their rearrangement to 3-cyanopyrroles with ammonia // J. Org. Chem., 1978. Vol. 43. P. 3821–3824.
7. Иванов Д.В., Игидов Н.М., Шуров С.Н., и др. Взаимодействие этиловых эфиров и нитрилов 2-амино-5-(2-арил-2-оксоэтилен)-4-оксо-4,5-дигидрофуран-3-карбонных кислот со спиртами // Журнал органической химии. 2018. Вып. 4. С. 572–576.

8. Bykov E.V., Ivanov D.V., Tsecheev A.T., Novikova V.V. Synthesis and antimicrobial activity of derivatives 2-Amino-5-arylthio-4-oxo-5-(2-arylethyl-2-oxo)-4,5-dihydrofuran-3-carboxylic acid // *Topical Issues of new Drugs development*. Kharkov, 2018. P. 8–9.
9. Taylor E.C., Patel H.H., Jun J.G. A One-Step Ring Transformation/Ring Annulation Approach to Pyrrolo[2,3-*d*]pyrimidines. A New Synthesis of the Potent Dihydrofolate Reductase Inhibitor TNP-351 // *J. Org. Chem.*, 1995. Vol. 60. P. 6684–6687.
10. Lythgoe D.J., McClenaghan I., Ramsden C.A. A study of 2-aminofurans // *J. Heterocycl. Chem.*, 1993. Vol. 30. P. 113–117.
11. Klein G.M., Heotis J.P., Meinwald J. Hydrolytic dimerization of ethyl 5-amino-2-furoate // *J. Org. Chem.*, 1968. Vol. 33. P. 1105–1107.
12. Pushechnikov A.O., Volochnyuk D.M., Tolmachev A.A. Interaction of Izatins with Some Five-membered Aminoheterocycles // *Synlett.*, 2002. Vol. 7. P. 1140 – 1142.
13. Eilingsfeld H., Patsch M., Hädicke E. Struktur eines Dimeren von 2-Amino-4-methylfuran-3-carbonitril // *Liebigs Ann. Chem.*, 1980. Vol. 12. P. 1952–1959.
1. Iwanov D. V., Igidov N. M., Mahmudov R. R., Novikova V. V., Zikova S. S. (2017), “Substituted 2-aminofurans as building blocks for the synthesis of biologically active compounds”, *Bulletin of Perm State Pharmaceutical Academy*, no. 20, pp. 93–96. (In Russ.).
2. Sarantaus-Zimmermann R. L., Eger K., Roth H. (1981), “Untersuchungen zur Stabilität heterocyclischer α -Enaminonitrile”, *J. Arch. Pharm. (Weinheim)*, vol. 314, pp. 127–133.
3. Ito K., Yakushijin K. (1978), “A Mild Autoxidation of 3,4-Diohenyl-2-furyl Carbamates to 3,4-Diohenyl-5-hydroxy-3-pyrrolin-2-ones”, *Heterocycles*, vol. 9, pp. 1603–1606.
4. Nicolaou K.C., Baran P.C., Zhong Y.L. et. al. (2002), “Total Synthesis of the CP-Molecules (CP-263,114 and CP-225,917, Phomoidrides B and A). 2. Model Studies for the Construction of Key Structural Elements and First-Generation Strategy”, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 124, pp. 2190–2201.
5. Gewald K. (1966), “Heterocyclen aus CH-aciden Nitrilen, IX. Über die Reaktion von α -Hydroxy-ketonen mit Malodinitril”, *Chem. Ber.*, vol. 99, pp. 1002–1007.
6. Blount J.F., Coffen D.L., Katonak D.A. (1978), “Synthesis of some 2-aminofurans from cyanoacetone enolate and their rearrangement to 3-cyanopyrroles with ammonia”, *J. Org. Chem.*, vol. 43, pp. 3821–3824.
7. Ivanov D.V., Igidov N.M., Shurov S.N., Dmitriev M.V., Chernov I.N. (2018), “The interaction of ethyl ethers and nitriles 2-amino-5-(2-aryl-2-oxoethylidene)-4-oxo-4,5-dihydrofuran-3-carboxylic acids with alcohols”, *Russ. J. Org. Chem.* no. 4, pp. 572–576. (In Russ.).
8. Bykov E.V., Ivanov D.V., Tsecheev A.T., Novikova V.V. (2018), “Synthesis and antimicrobial activity of derivatives 2-Amino-5-arylthio-4-oxo-5-(2-arylethyl-2-oxo)-4,5-dihydrofuran-3-carboxylic acid”, *Topical Issues of new Drugs development*. Kharkov, pp. 8–9.
9. Taylor E.C., Patel H.H., Jun J.G. (1995), “A One-Step Ring Transformation/Ring Annula-

References

- tion Approach to Pyrrolo[2,3-*d*]pyrimidines. A New Synthesis of the Potent Dihydrofolate Reductase Inhibitor TNP-351”, *J. Org. Chem.*, vol. 60, pp. 6684 – 6687.
10. Lythgoe D.J., McClenaghan I., Ramsden C.A. (1993), “A study of 2-aminofurans”, *J. Heterocycl. Chem.*, vol. 30, pp. 113–117.
11. Klein G.M., Heotis J.P., Meinwald J. (1968), “Hydrolytic dimerization of ethyl 5-amino-2-furoate”, *J. Org. Chem.*, vol. 33, pp. 1105–1107.
12. Pushechnikov A.O., Volochnyuk D.M., Tolmachev A.A. (2002), “Interaction of Izatins with Some Five-membered Aminohe-
terocycles”, *Synlett.*, vol. 7, pp. 1140–1142.
13. Eilingsfeld H., Patsch M., Hädicke E. (1980), “Struktur eines Dimeren von 2-Amino-4-methylfuran-3-carbonitril”, *Liebigs Ann. Chem.*, vol. 12, pp. 1952–1959.

Об авторах

Иванов Дмитрий Владимирович,
старший преподаватель
кафедра фармакологии и фармации
Пермский государственный национальный ис-
следовательский университет
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15.
dm-psu@yandex.ru

Игидов Назим Мусабекович,
доктор фармацевтических наук, профессор
кафедра общей и органической химии
Пермская государственная фармацевтическая
академия
614990, г. Пермь, ул. Полевая, д. 2.
igidov_nazim@mail.ru

About the authors

Ivanov Dmitriy Vladimirovich,
lecturer
Perm State University
15, Bukireva st., Perm, Russia, 614990
dm-psu@yandex.ru

Igidov Nazim Musabekovich,
doctor of Pharmacy, professor
Department of General and Organic Chemistry
Perm State Pharmaceutical Academy
2, Polevaja st., Perm, Russia, 614990
igidov_nazim@mail.ru

Информация для цитирования

Д.В. Иванов, Н.М. Игидов. Взаимодействие замещённых 2-аминофуранов с нуклеофильными и электрофильными реагентами (Обзор литературы) // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2019. Т. 9, вып. 2. С. 126–135. DOI: 10.17072/2223-1838-2019-2-126-135.

D.V. Ivanov, N.M. Igidov. Vzaimodeistvie zameshchennykh 2-aminofuranov s nukleofilnymi i elektrofilnymi reagentami (Obzor literatury) [Interaction of substituted 2-aminofuranes with nucleophilic and electrophilic reagents (Review)] // Vestnik Permskogo universiteta. Seriya «Khimiya» = Bulletin of Perm University. Chemistry. 2019. Vol. 9. Issue 2. P. 126–135 (in Russ.). DOI:10.17072/2223-1838-2019-2-126-135.

УДК 547.745 + 547.833.1 + 547.834.1

DOI: 10.17072/2223-1838-2019-2-136-170

Д.Н. Лукманова, П.А. Топанов, Я.И. Приходько, И.В. Машевская

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ГЕТАРЕНО[e]ПИРРОЛ-2,3-ДИОНОВ
С NH, NH-, NH, SH- И NH, CH - БИНУКЛЕОФИЛЬНЫМИ РЕАГЕНТАМИ
(ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ)**

Представлены данные по исследованию реакций гетарено[e]пиррол-2,3-дионов с различными бинуклеофильными реагентами. Проведен анализ возможных схем взаимодействия.

Ключевые слова: гетарено[e]пиррол-2,3-дионы; бинуклеофильные реагенты

D.N. Lukmanova, P.A. Topanov, J.I. Prikhodko, I.V. Mashevskaya

Perm State University, Perm, Russia

**HETARENO[e]PYRROLE-2,3-DIONES INTERACTION
WITH NH, NH-, NH, SH- AND NH, CH - BINUCLEOPHIL REAGENTS**

(Review)

Data on the study of the reactions of hetareno[e]pyrrole-2,3-diones with various binucleophilic reagents are presented. Analyzed possible interaction schemes.

Keywords: hetareno[e]pyrrole-2,3-diones; binucleophilic reagents.

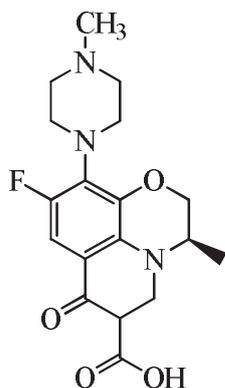
Известно, что реакции таких азаетероциклов, как аннелированные различными гетероциклами пиррол-2,3-дионы, проходят в мягких условиях и приводят к синтезам конденсированных, спиро-бис- и мостиковых гетероциклических систем различных типов. Соединения, содержащие пиррольный фрагмент, часто встречаются среди практически значимых соединений. Например, среди конденсированных пиррол-2,3-дионов за последние годы обнаружены физиологически активные соединения, проявляющие высокую противовоспалительную и анальгетическую активность, сопоставимую, а в некоторых случаях превосходящую таковую у применяемых в медицинской практике препаратов при низкой токсичности. Преимуществом перед существующими аналогами является простота и доступность разработанных методик, региоселективность осуществляемых реакций, высокие выходы конечных продуктов.

Интерес к синтезу самих гетарено[е] пиррол-2,3-дионов и к получению их производных привел к появлению ряда обзорных публикаций и монографий на эту тему [1–5]

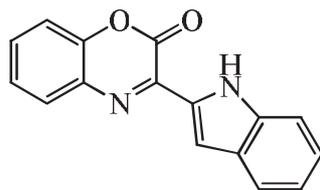
Целью данного литературного обзора является обобщение и анализ найденных литературных данных по синтезу производных 1*H*-пиррол-2,3-дионов, аннелированных по стороне [е] азаетероциклами, с учетом последних публикаций по данной тематике.

Фармакологически активные аналоги

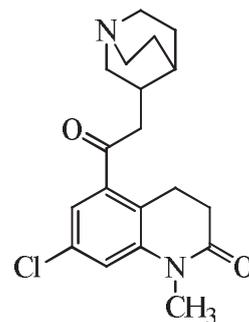
Бензо[1,4]оксазиновые и хиноксалиновые фрагменты часто встречаются в природных и биологически активных соединениях. Натуральные продукты, такие как блефарин, цефаландол А, С-1027-снр и другие фармацевтические препараты, имеющие в своей структуре бензо[1,4]оксазиновый фрагмент, проявляют широкий спектр биологических активностей, например потенциальную активность против некоторых заболеваний, включая сердечные заболевания [6], являются ингибиторами бактериальных гистидин-специфичных протеинкиназ [7], антагонистами серотонин-3(5-НТ₃) рецептора [8], анальгетическими [9], антимикробными [10] и противодиабетическими агентами [11].



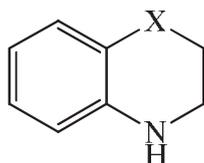
Левослакцицин
(антибиотик)



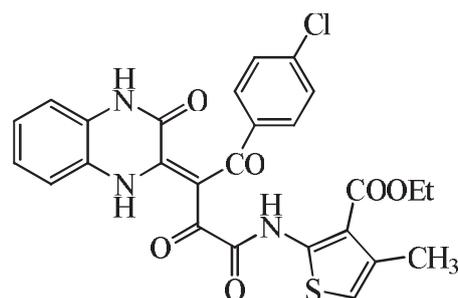
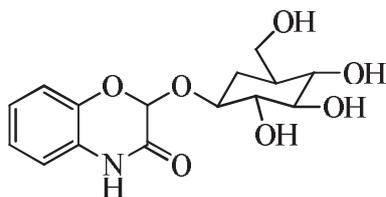
Цефаландол А



Азастерон (антагонист
серотонин-3 рецептора)



Блефарин (фактор резистентности
растений против бактерий и паразитов)



Глитифен (обладает высокой
гипогликемической активностью)

1.1. Взаимодействие с 1,2-NH,

NH-бинуклеофилами

Замещенные гидразины и гидразиды ароматических и гетероароматических карбоновых кислот, хотя и являются формально 1,2-NH,NH бинуклеофильными реагентами, в рассмотренных ниже реакциях ведут себя как 1,1-NH,NH бинуклеофилы.

В реакции 3-ароил-1*H*-бензо[*b*]пирроло[1,2-*d*][1,4]оксазин-1,2,4-трионов с 2-гидразинил-бензойной кислотой (2-карбоксифенилгидразином) и *o*-толилгидразином в соотношении

1:1 при кипячении в среде абсолютного ацетонитрила в течение 1–3 мин. были получены продукты реализации нового направления нуклеофильной атаки – по атому углерода в положении 2 гетарено[е]пиррол-2,3-дионов – (*Z*)-2-(2-(3-ароил-1,4-диоксо-1*H*-бензо[*b*]пирроло[1,2-*d*][1,4]оксазин-2(4*H*)-илиден) гидразинил) бензойные кислоты и 3-ароил-2-(2-*o*-толилгидразино)-1*H*-бензо[*b*]пирроло[1,2-*d*][1,4]оксазин-1,4(2*H*)-дионы (схема 1) [12, 13, 14].

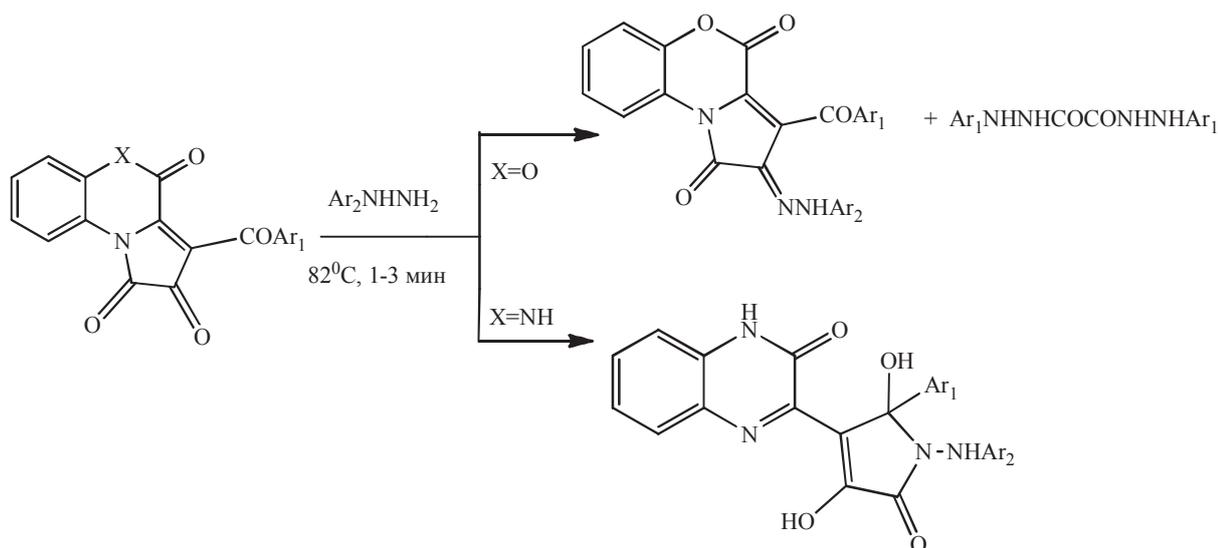


Схема 1

При исследовании взаимодействия 3-(4-метоксибензоил)-1*H*-бензо[*b*]пирроло[1,2-*d*][1,4]оксазин-1,2,4-триона с 2-гидразинил-бензойной кислотой также выделен минорный

продукт реакции – 4-(4-метоксибензо-ил)-3-гидрокси-1-(2-гидроксифенил)-1*H*-пиррол-2(5*H*)-он (схема 2) [14].

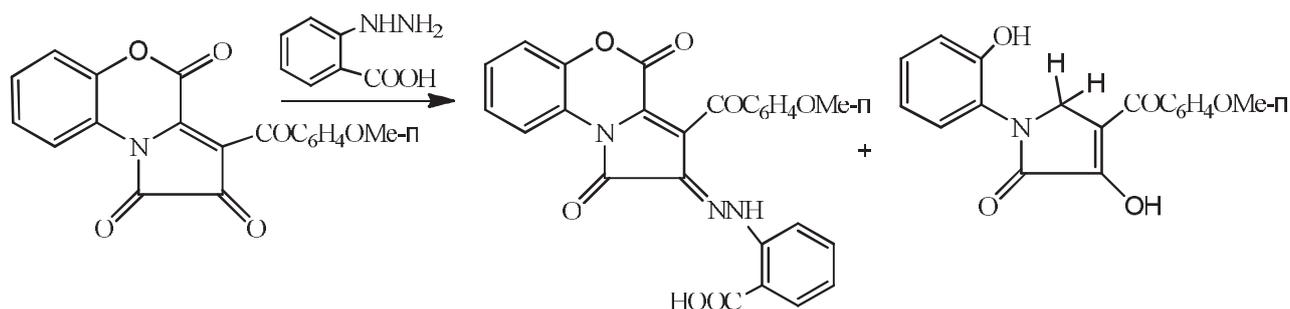


Схема 2

При взаимодействии гетарено[*e*]пиррол-2,3-дионов с гидразидами ароматических кислот в соотношении 1:1, проводимом путем кипячения в среде абсолютного ацетонитрила в течение 1–3 мин (до исчезновения темно-фиолетовой окраски исходных пирролохинок-

салинтрионов) образуются *N*-[2,4-дигидрокси-5-оксо-3-(3-оксо-4*H*-хиноксалин-2-ил)-2-арилпиррол-1-ил]бензамиды и *N'*-(3-бензоил-1,4-диоксо-4,5-дигидропирроло[1,2-*a*]хиноксалин-2(1*H*)-илиден)-2-бензогидразиды (схема 3) [14]

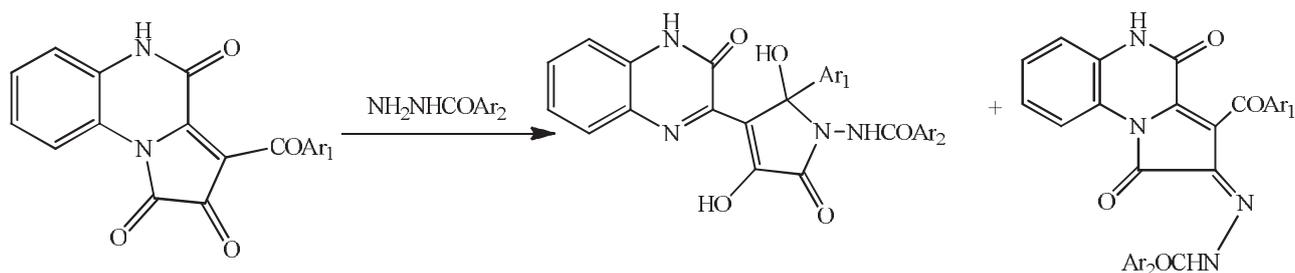


Схема 3

В тех же условиях взаимодействие пирролохиноксалинтрионов с гидразидом изоникотиновой кислоты приводит к образованию *N*-[2,4-дигидрокси-5-оксо-3-(3,4-

дигидроизохинолин-2-ил)-2-арил-2,5-дигидро-1*H*-пиррол-1-ил)изоникотинамидов (схема 4) [14].

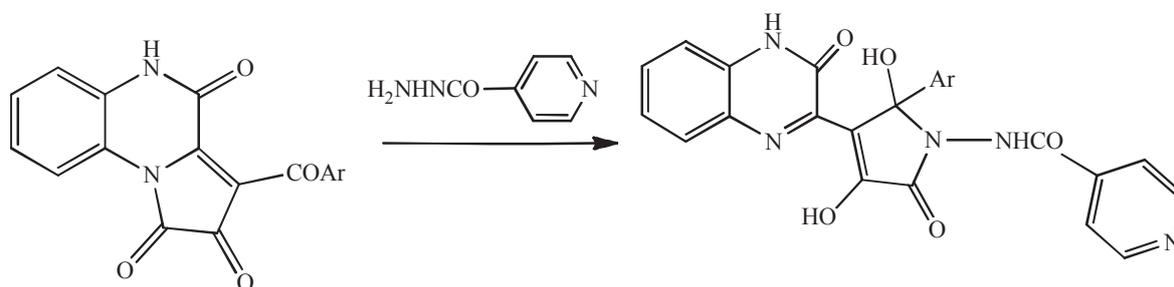


Схема 4

Иначе идет взаимодействие пирролохиноксалинтрионов с гидразидом антралиловой кислоты, проводимое в соотношении 1:1 при кипячении в среде абсолютного ацетонитрила в течение 1–3 мин. За счет наличия реакционно-

способной аминогруппы в *орто*-положении реагента были получены 11*a*-арил-2-гидрокси-1-(3-оксохиноксалин-2-ил)-3*H*-бензо[*e*]пирроло[1,2-*b*][1,2,4]триазепин-3,6(5*H*)-дионы (схема 5) [15].

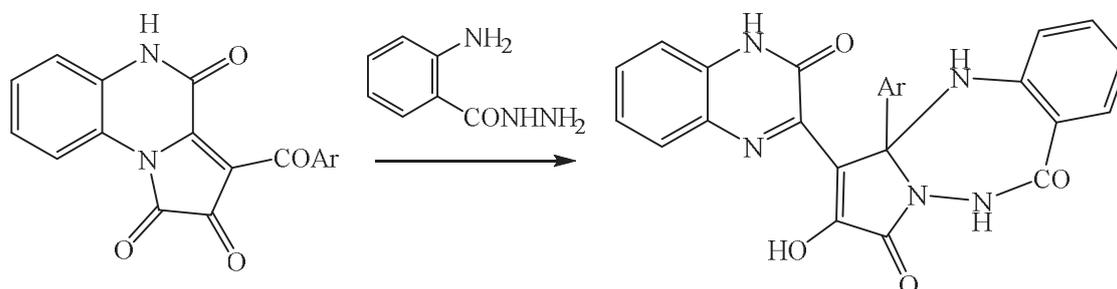


Схема 5

При взаимодействии гетарено[*e*]пиррол-2,3-дионон с этилгидразинкарбоксилатом в соотношении 1:1 при кипячении в среде абсолютного ацетонитрила в течение 1–3 мин могут реализоваться два пути реакции: присоединение NH_2 группы к атому C^1 пирролдионного

цикла с последующим раскрытием цикла по связи $\text{C}^1\text{-N}^{10}$ и атакой этой же группы по атому углерода карбонильной группы ароматического фрагмента, либо атака NH_2 группы по атому C^2 с образованием соответствующих гидразонов (схема 6) [16].

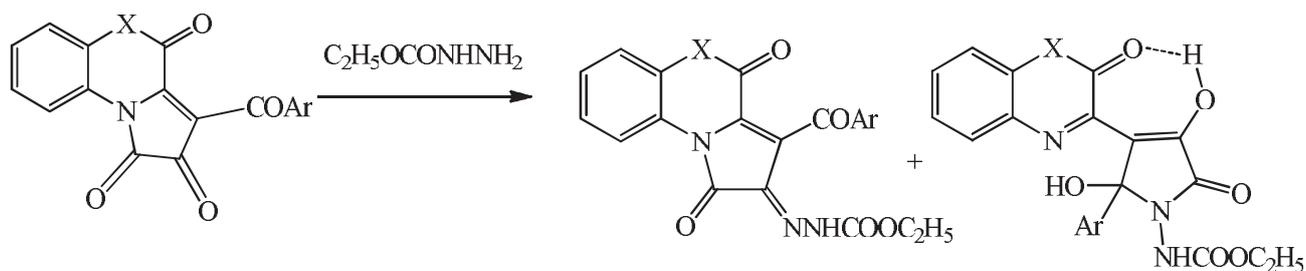


Схема 6

Подобным же образом 3-ароилпирроло[1,2-*a*]хиноксалин-1,2,4(5*H*)-трионы ведут себя в реакции с 1,1-метилфенилгидразином [17]. Так же, как и в предыдущей реакции, продукт

с раскрытием пиррольного цикла является мажорным, продукт присоединения по C^2 – минорным (схема 7).

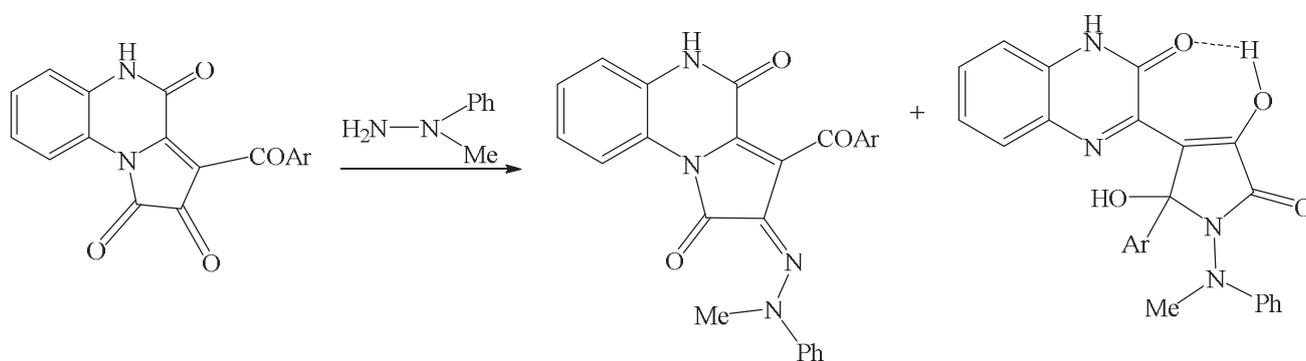


Схема 7

1.2. Взаимодействие с 1,3- NH , NH -бинуклеофилами

При взаимодействии пирролобензоксазинтрионов с мочевиной в соотношении 1:2, проводимом путем кипячения в абсолютном бензоле в течение 2–3 ч. были получены 3'-ароил-4'-гидрокси-1'-(2-гидроксифенил)-

2',5'-дигидроспиро[имидазолидин-4,2'-пиррол]-2,5,5'(1'*H*)-трионы (схема 8). Их образование происходит вследствие последовательной атаки двух аминогрупп реагента по атомам C^{3a} и C^2 пирролобензоксазинтриона соответственно [17, 18].

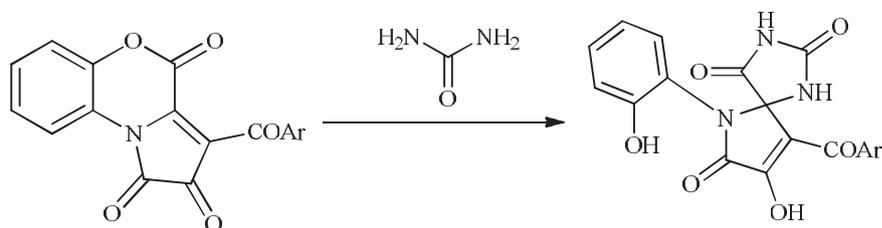


Схема 8

Таким же образом при кипячении в бензоле в течение 10–15 минут реагируют пирролобен-

зоксазинтрионы и тиомочевина, взятые в соотношении 1:1,5. (схема 9) [17, 18].

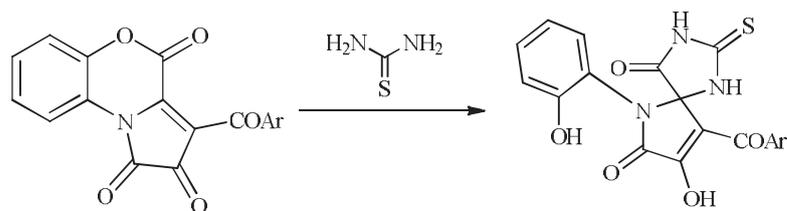


Схема 9

Пирролобензоксазинтрионы также реагируют с дифенилгуанидином при кратковременном кипячении в бензоле с образованием 9-ароил-8-гидрокси-6-(2-гидроксифенил)-2-

имино-1,3-дифенил-1,3,6-триазоспиро[4.4]нон-8-ен-4,7-дионов (схема 10). Механизм их образования аналогичен реакциям с мочевиной и тиомочевиной [19].

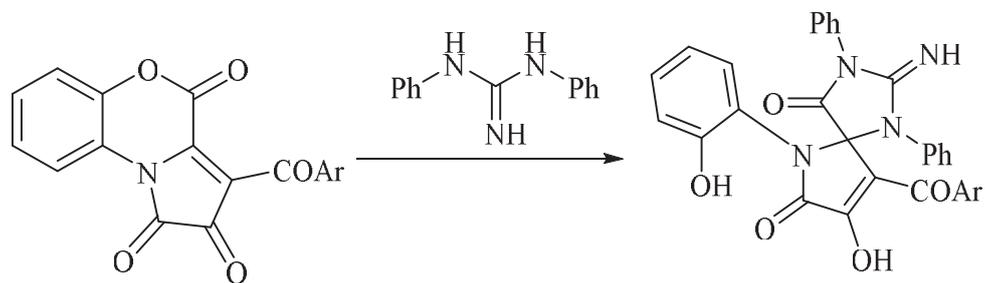


Схема 10

1.3. Взаимодействие с 1,4-NH,NH-бинуклеофилами

Схемы взаимодействия пирролобензоксазин- и пирролохиноксалинтрионов с *o*-фенилендиамином различны, хотя первоначальная нуклеофильная атака в обоих случаях осуществляется по C^{3a} углеродному атому.

3-Ароил-1,2-дигидро-4*H*-пирроло[5,1-*c*][1,4]бензоксазин-1,2,4-трионы реагируют с *o*-фенилендиамином с образованием N-(2-

гидроксифенил)-2,4-диоксо-3-(3-оксо-3,4-дигидро-2*H*-бензо[*b*][1,4]тиазин-2-илиден)-4-арилбутанамидов, 3-ароил-1,2,4,5-тетрагидропирроло[1,2-*a*]хиноксалин-1,2,4-трионы — с образованием 8-арилбензо[2',3'] [1,4]дiazеино[5',6':2,3]пирроло[1,2-*a*]хиноксалин-6,7,15(9*H*,14*H*,16*H*)-трионов (схема 11) [20, 21].

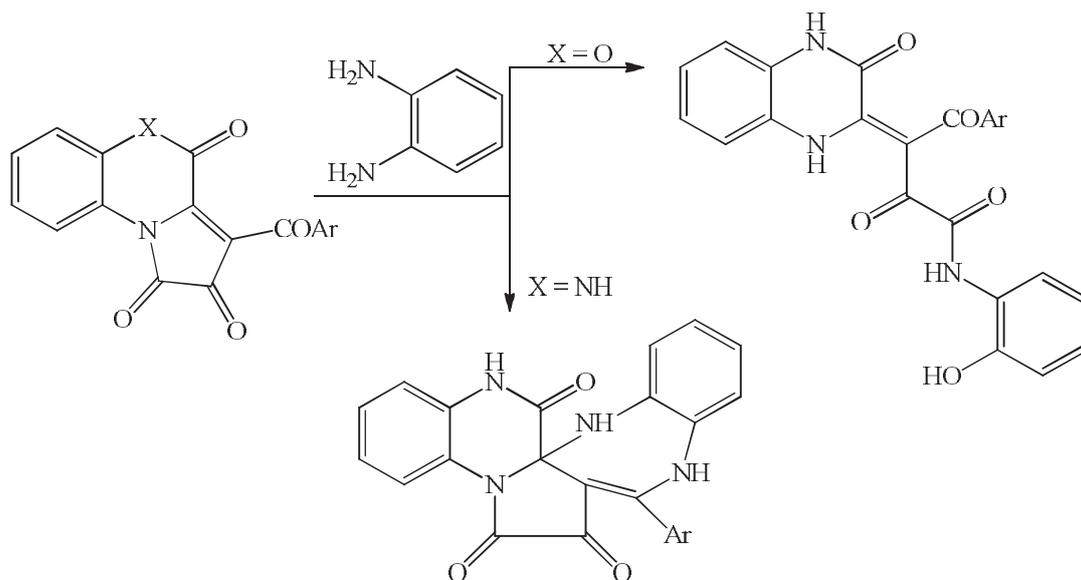


Схема 11

Аналогично 3-арил-1,2,4,5-тетрагидро-
пирроло[1,2-*a*]хиноксалин-1,2,4-трионы реаги-

руют и с 2,3-диаминопиридином (схема 12)
[22].

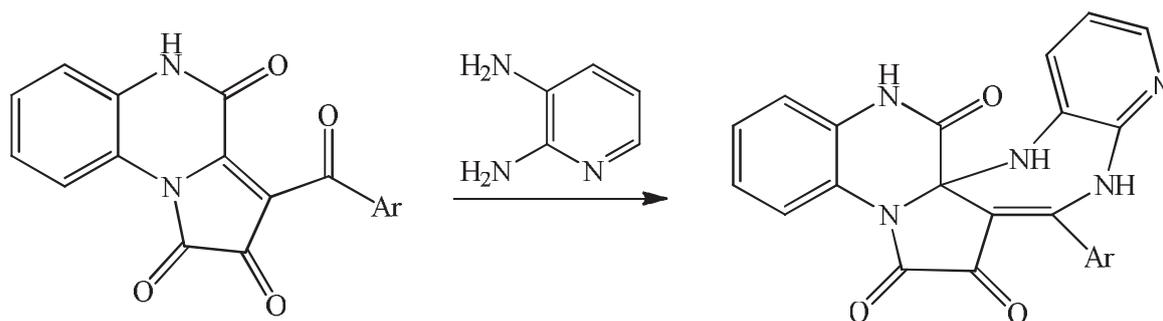


Схема 12

При взаимодействии пирролобензо-
ксазепинтрионов с *o*-фенилендиамином, полу-
чены (*Z*)-4-арил-*N*-[2-(2-гидрокси-метил)фенил]-
2,4-диоксо-3-[3-оксо-3,4-дигидро-хиноксалин-
2(1*H*)-илиден]бутанамиды, в даутерме А при

200°C в течение 1–2 мин получены 3а-арил-2-
гидрокси-3-(3-оксо-3,4-дигидрохиноксалин-2-
ил)-3а,5-дигидро-1*H*-бензо[*d*]пирроло[2,1-*b*]
[1,3]-оксазин-1-оны (схема 13) [23].

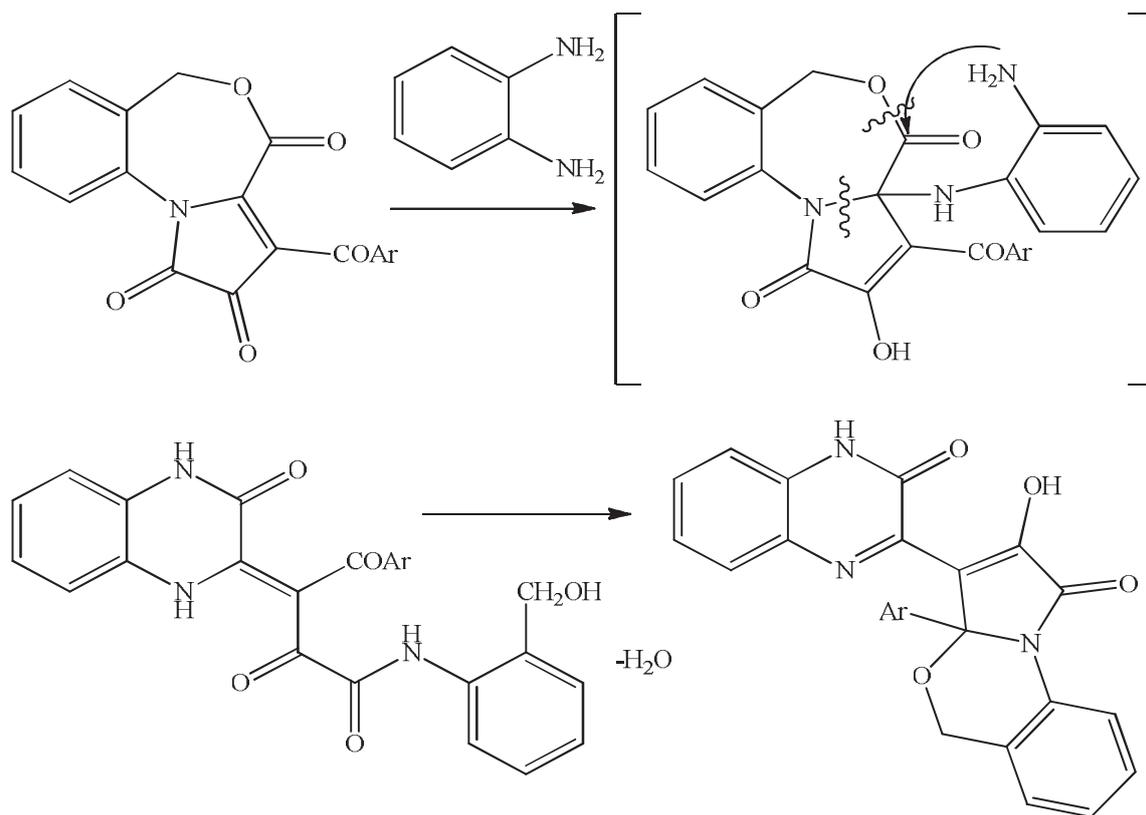


Схема 13

При исследовании реакции пирроло-бензоксазинтрионов с 1,2-дигидроксиламинциклогексаном была обнаружена неожиданная [1, 4] миграция аромильной группы от атома углерода к атому кислорода (C→O) в

гетеросистеме декагидрохиноксалин-2-спиротетрагидропиррола (схема 14). Следует отметить, что такой пример «перескока» бензоильного фрагмента в доступной нам литературе ранее не был известен [24].

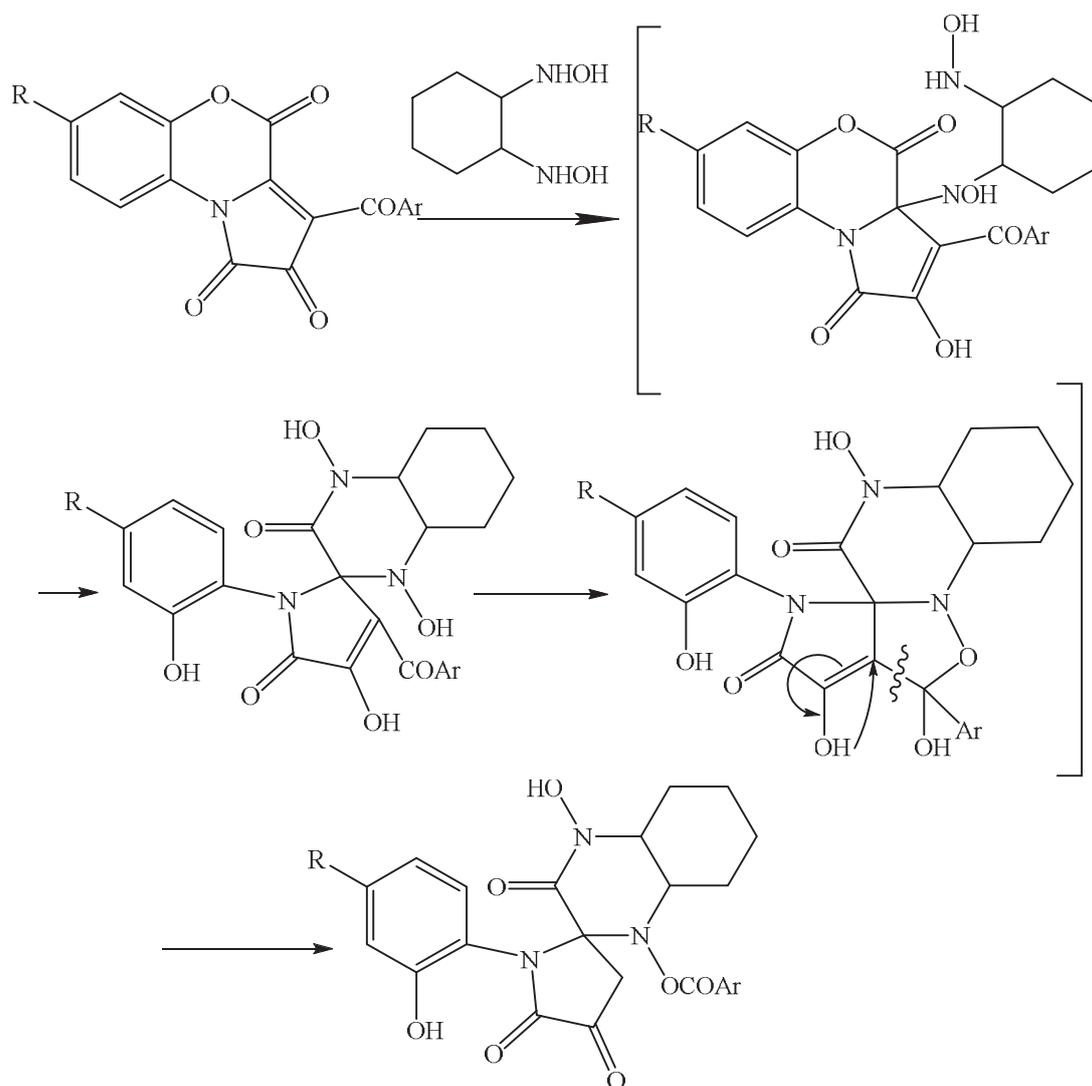


Схема 14

По той же схеме идет взаимодействие пирролобензоксазинтрионов с 3,4-диаминофуразаном. В результате реакции, проводимой путем кипячения в абсолютном бензоле в течение 0.6–1 ч, образуются этил 4'-гидрокси-1'-

(2-гидроксифенил)-5',6-диоксо-1',5',6,7-тетрагидро-4*H*-спиро[[1,2,5] оксодиазоло[3,4-*b*]пирразин-5,2'-пиррол]-3'-карбоксил-аты (схема 15) [17, 25].

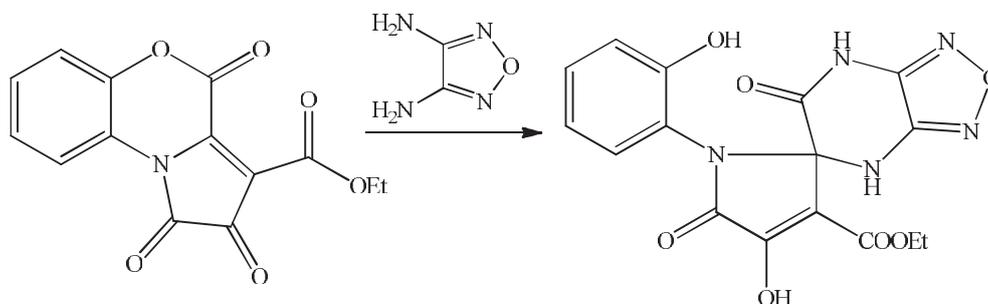


Схема 15

Пирролохиноксалинтрионы в той же реакции дают смесь продуктов, из которых ранее удалось выделить методом колоночной хроматографии с небольшим выходом (3*Z*)-3-[2-

оксо-1-(6-оксо-6,7-дигидро[1,2,5]оксодиазоло[3,4-*b*]пиазин-5-ил)-2-фенилэтилиден]-1-фенил-3,4-дигидро-2(1*H*)-хиноксалинон (схема 16) [26].

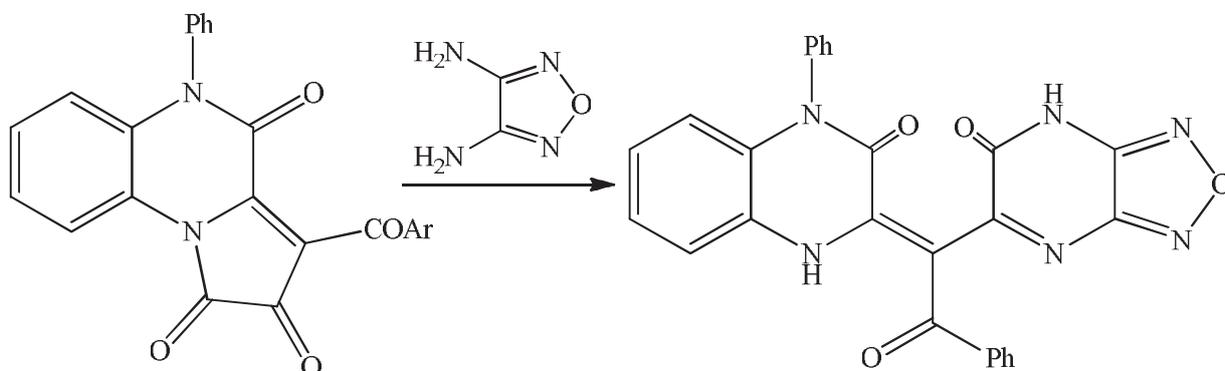


Схема 16

Данное соединение образуется, по-видимому, в результате последовательной нуклеофильной атаки двумя аминогруппами 2,3-диаминофуразана атомов углерода C^1 и C^2 пирролохиноксалинтриона с промежуточным расщеплением связи C^1-N^{10} .

Данное соединение образуется, по-видимому, в результате последовательной нуклеофильной атаки двумя аминогруппами 2,3-диаминофуразана атомов углерода C^1 и C^2 пирролохиноксалинтриона с промежуточным расщеплением связи C^1-N^{10} .
 Данное соединение образуется, по-видимому, в результате последовательной нуклеофильной атаки двумя аминогруппами 2,3-диаминофуразана атомов углерода C^1 и C^2 пирролохиноксалинтриона с промежуточным расщеплением связи C^1-N^{10} .
 нии в среде абсолютного толуола в течение 20–40 мин. с образованием 2-замещенных 9-ароил-8-гидрокси-6-(2-гидроксифенил)-1-тиа-3,6-дiazаспиро[4.4]нон-2,8-диен-4,7-дионов (схема 17). Их образование происходит вследствие первоначальной атаки тиогруппы имидазольного таутомера тиобензамида по атому C^{3a} и последующей циклизации иминогруппы реагента по атому C^4 с раскрытием связи C^4-O^5 [27].

1.4. Взаимодействие с 1,3-NH,

SH-бинуклеофилами

Пирролобензоксазинтрионы реагируют с тиобензамидом и тиоацетамидом при кипяче-

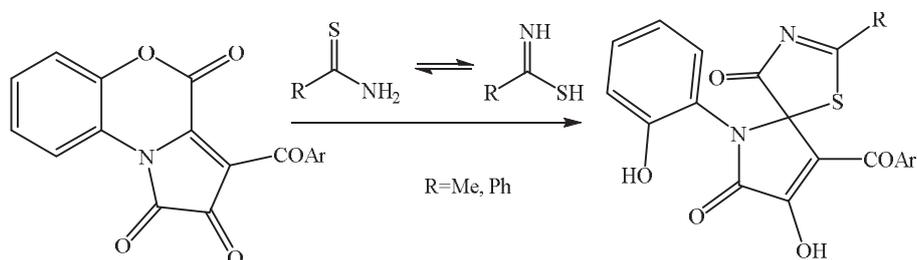


Схема 17

Таким же образом с пирролобензоксазинтрионами взаимодействует тиомочевина (схема 18). Реакцию проводят в соотношении

1:1 путем выдерживания реагентов при комнатной температуре в среде сухого ацетона в течение 120 мин [17, 18, 26].

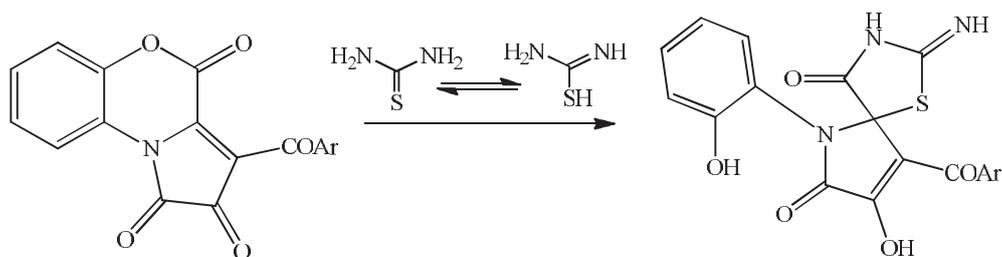


Схема 18

По тому же механизму реакции с пирролобензоксазинтрионами взаимодействует тиосемикарбазон салицилового альдегида. Несмотря на наличие других нуклеофильных центров

в молекуле, взаимодействие идет именно с тиолиimidной формой молекулы реагента (схема 19) [27]:

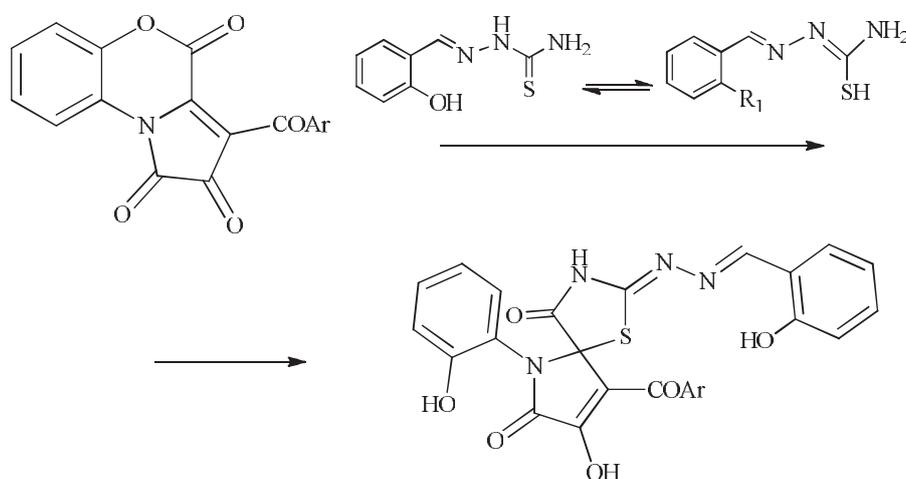


Схема 19

1.5. Взаимодействие с 1,4-NH, SH-бинуклеофилами

Пирролобензоксазинтрионы реагируют с *o*-аминотиофенолом в соотношении 1:1 при комнатной температуре с образованием *N*-(2-гидроксифенил)-2,4-диоксо-3-(3-оксо-3,4-дигидро-2*H*-бензо[*b*][1,4]тиазин-2-илиден)-4-арилбутанамидов. Их образование происходит вследствие первоначальной атаки меркаптогруппы *o*-аминотиофенола по атому C^{3a} пирро-

рол-2,3-диона с последующей атакой свободной аминогруппы реагента на карбонильный углерод арильного заместителя в положении C³ и раскрытием оксазинового цикла по связям C⁴-O⁵ и C^{3a}-N¹⁰ [28].

В случае пирролохиноксазинтрионов наблюдалось образование бензотиазепинов (схема 20) [28].

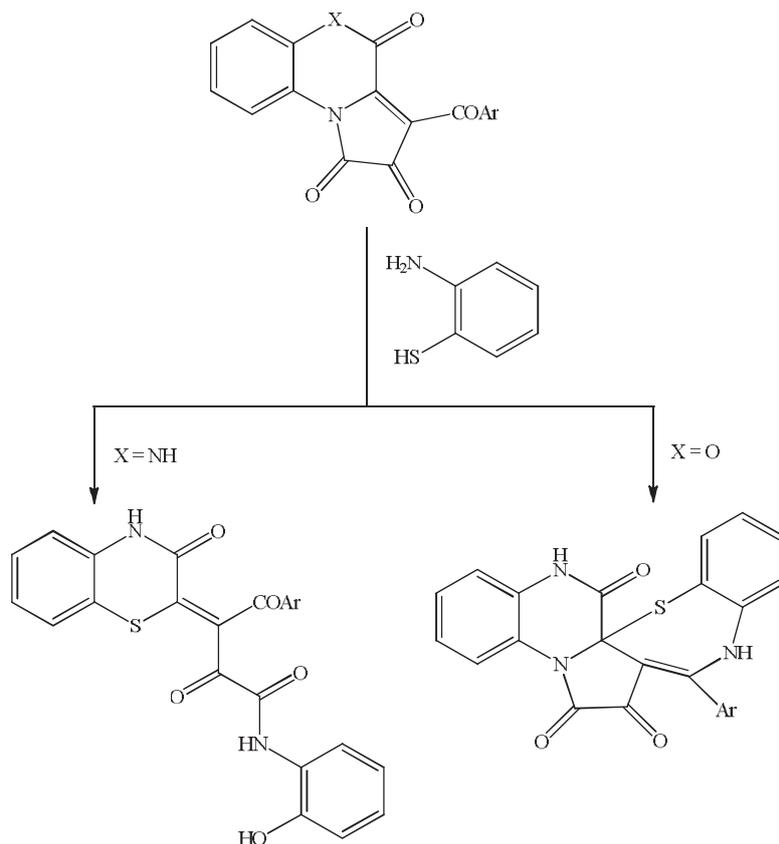


Схема 20

В реакции 3-бензоил-5-фенилпирроло[1,2-*a*]хиноксалин-1,2,4(5*H*)-триона с *o*-аминобензолтиолом в кипящем бензоле (время реакции 10 мин) образуется 8,16-дифенил-6*H*-хиноксалино[1',2':1,2]пирроло[2,3-*b*][1,5]бензо-

тиазепин-6,7,15(9*H*,16*H*)-трионы и 3-[(1*Z*)-2-оксо-1-(3-оксо-4-фенил-3,4-дигидрохиноксалин-2(1*H*)-илиден)-2-фенилэтил]-1,4-бензотиазин-(3*H*)-2-оны (схема 21) [29].

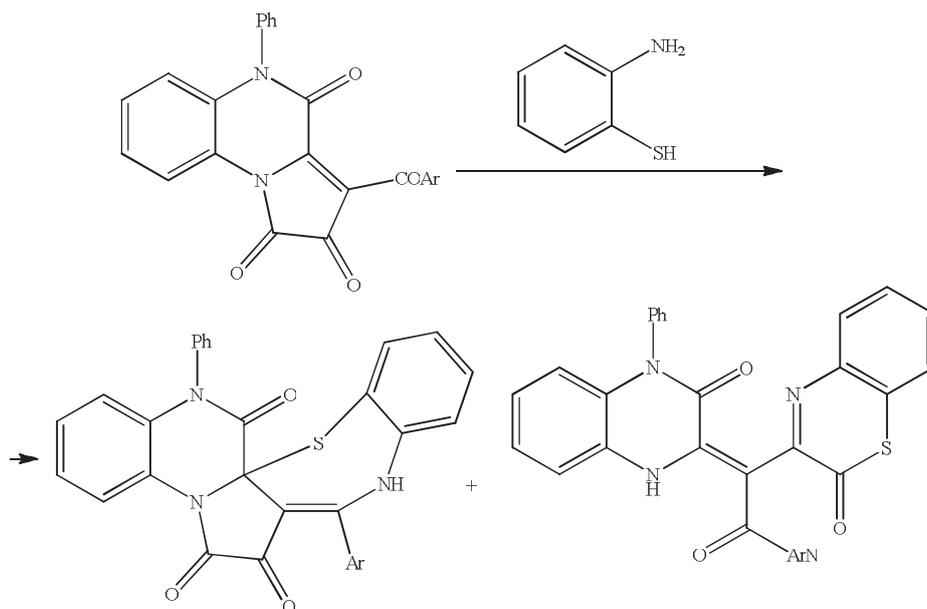


Схема 21

В реакции 3-ароил-1*H*-бензо[*b*]пирроло[1,2-*d*][1,4]оксазин-1,2,4-трионов с 2-аминоифенолом в соотношении 1:1 при кипячении в среде абсолютного ацетонитрила в течение 3–5

мин получены 3'-ароил-4'-гидрокси-1'-(2-гидроксифенил)спиро[бензо[*b*][1,4]тиазин-2,2'-пиррол]-3,5'(1'*H*,4*H*)-дионы (схема 22) [30].

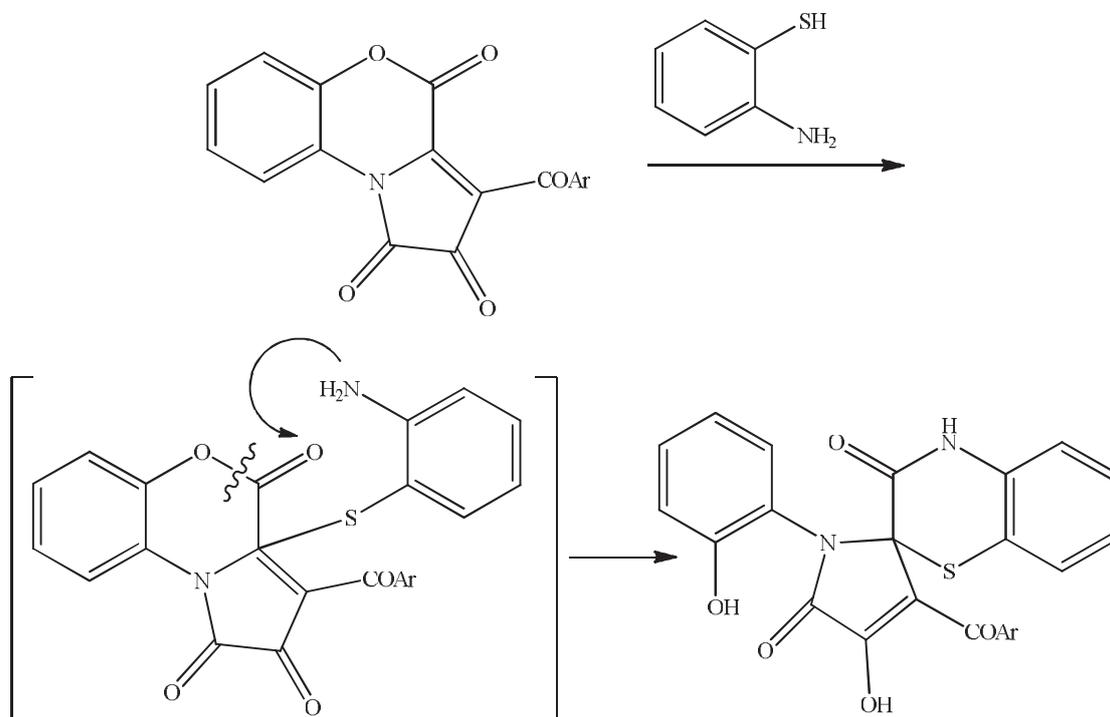


Схема 22

При взаимодействии 3-ароилпирроло[1,2-*c*][4,1]-бензоксазепин-1,2,4-трионов с *o*-аминотиофенолом в хлороформе при комнатной температуре получены 3'-ароил-4'-гидрокси-1'-

(2-гидроксиметилфенил)-2*H*,4*H*-спиро[1,4-бензотиазин-2,2'-пиррол]-3,5'(1'*H*)-дионы (схема 23) [31]

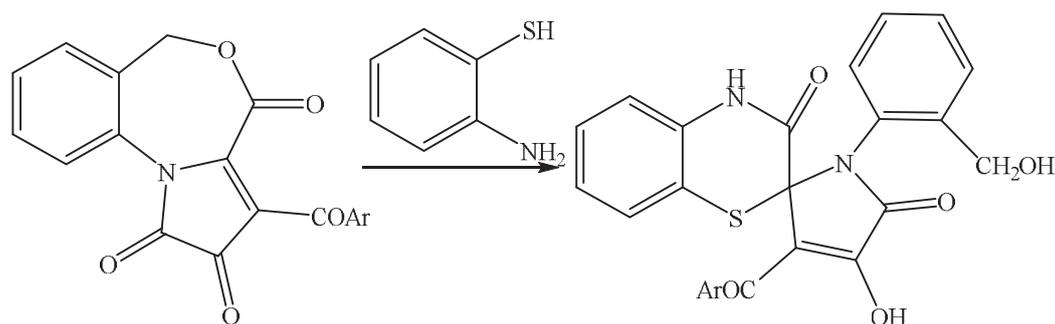


Схема 23

1.6. Взаимодействие с 1,3-СН,NH-бинуклеофилами

Реакции пирролобензоксазинтрионов с широким спектром енаминов и анилинов идут по одной схеме: первоначальная атака активного

атома углерода при двойной связи по атому С^{3а} и последующей циклизации иминогруппы реагента по атому С⁴ с раскрытием связи С⁴-О⁵ с образованием замещенных 1,7-диазаспиро[4.4]нон-3-ен-2,6-дионов [26]. Например,

при кратковременном кипячении пирролобензоксазинтрионов в ацетонитриле с енаминокетонами, существующими в растворе в виде *Z*-изомеров с внутримолекулярной водородной

связью между карбонильным атомом кислорода и атомом водорода аминогруппы образуются замещенные 1,7-дiazаспиро[4.4]нона-3,8-диен-2,6-дионы (схема 24) [32].

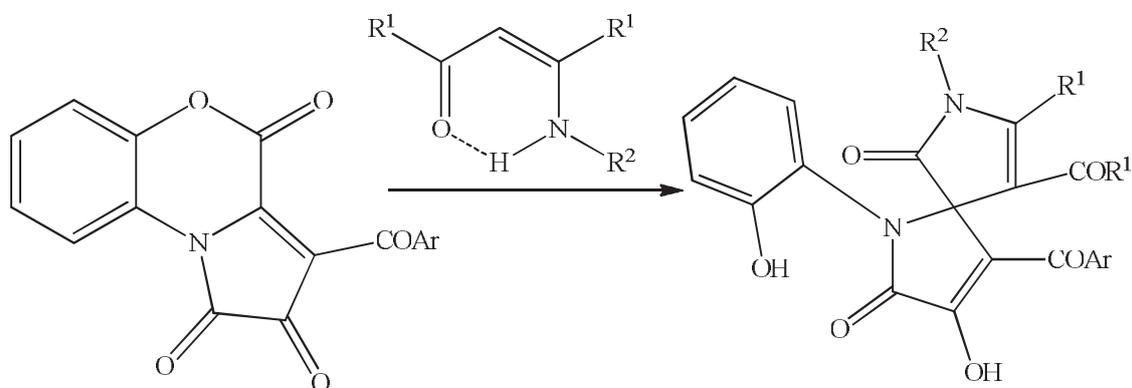


Схема 24

Подобным же образом пирролобензоксазинтрионы реагируют с ациклическими β-аминоэфирами (схема 25) [33].

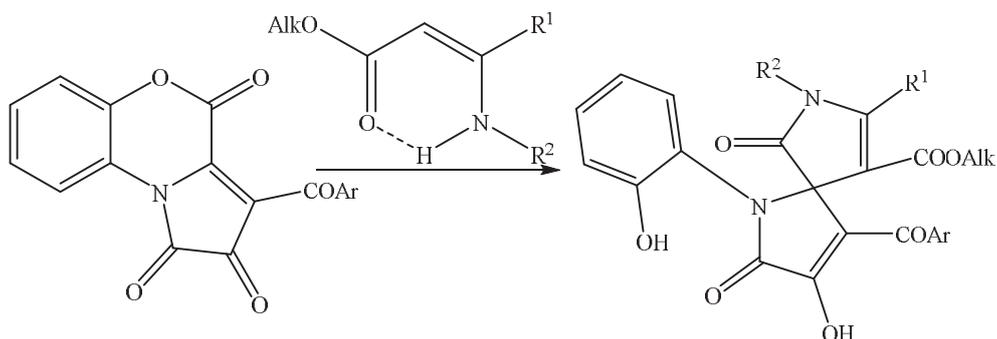


Схема 25

Реакцией 3-фенил-2,4-дигидро-1*H*-пирроло[2,1-*c*][1,4]бензоксазин-1,2,4-триона с димедоном в кипящем безводном бензоле были получены 3'-фенил-4'-гидрокси-1'-(2-гидро-

ксифенил)-6,6-диметил-2,2',3,4,5,5',6,7-октагидро-1'*H*-спиро[1-бензофуран-3,2'-пиррол]-2,4,5'-трион (схема 26) [34].

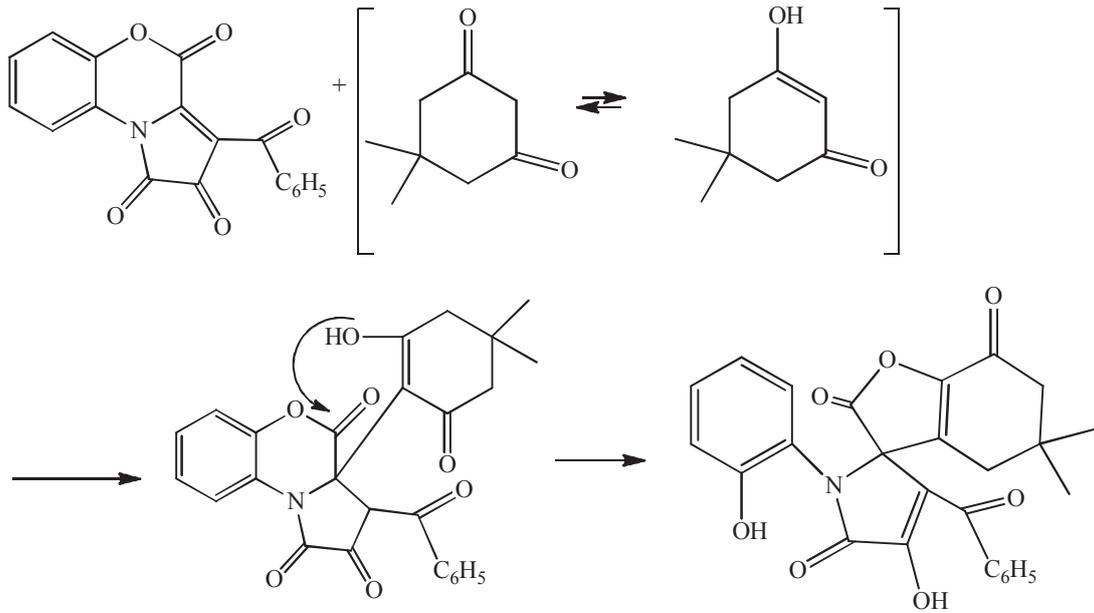


Схема 26

По той же схеме пирролобензо-ксазинтрионы реагируют и с α -енаминоэфирами [34]. При перекристаллизации из этилацетата выделен продукт

циклизации метил 9-ароил-4,7-диарил-1-(2-гидроксифенил)-2,3,8-триоксо-2,3,7,8-тетрагидро-1Н,6Н-6,8а-метано-пирроло[2,3-е] [1,3] оксазепин-6-карбоксилаты (схема 27) [35].

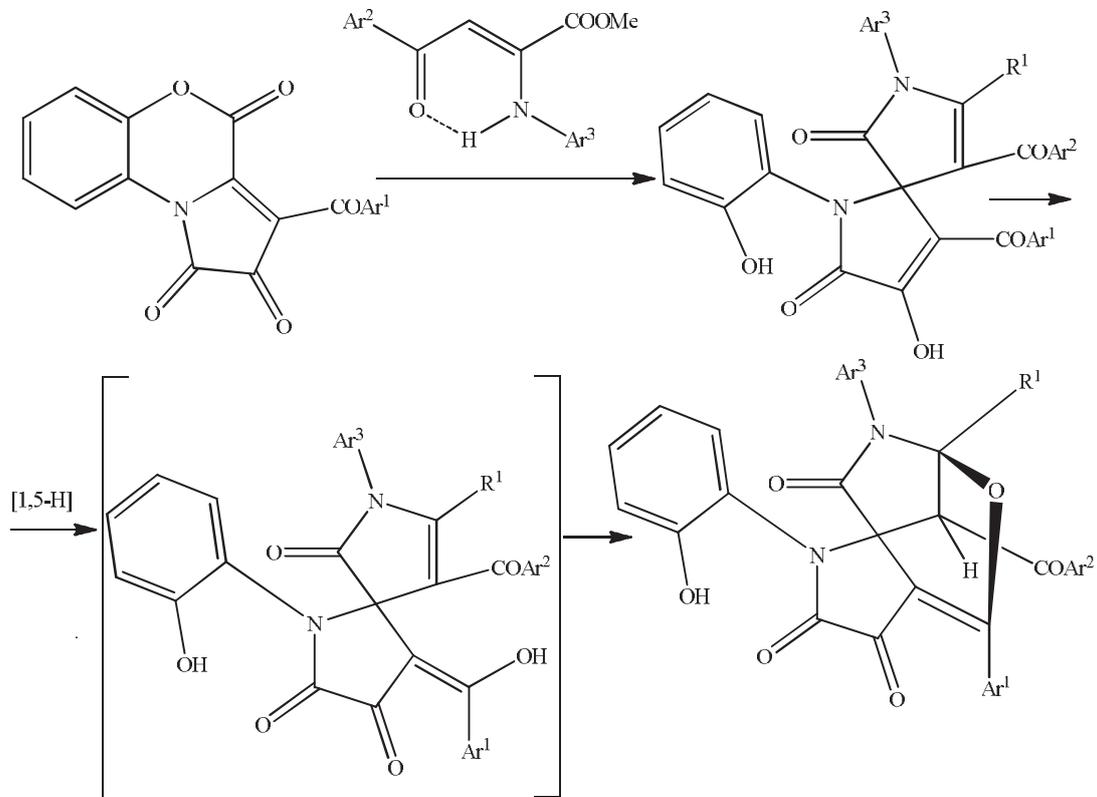


Схема 27

При переходе от ациклических енаминов к циклическим схема реакции остается прежней. Так, в реакции пирролобензоксазинтрионов с 3-амино-5,5-диметил-2-циклогексенами, также именуемыми имидами димедона, существую-

щими в виде енаминовых таутомеров, образуются 3'-бензоил-4'-гидрокси-1'-(2-гидрокси-фенил)-6,6-диметил-6,7-дигидроспиро[индол-3,2'-пиррол]-2,4,5'(1*H*,1'*H*,5*H*)-трионы (схема 28) [35, 36, 37].

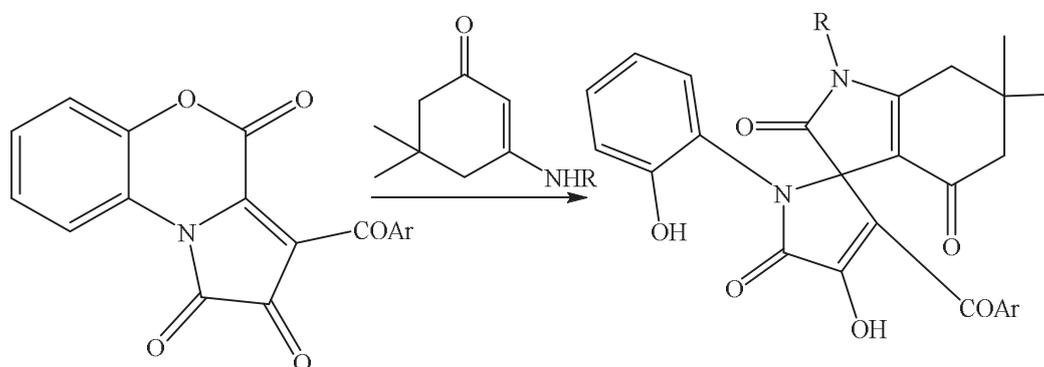


Схема 28

В таком енамине как этиловый эфир 3-амино-2-бутеновой кислоты существуют два неравноценных β -СН-нуклеофильных центра, что приводит к возможности гетероциклизации. Реакция протекает по схеме, аналогичной описанной в случае взаимодействия с имином димедона, т.е. первоначальная атака осуществляется β -СН атомом углерода реагента и направлена на С^{3а}

углеродный атом исходного соединения. Далее следует атака свободной аминогруппой реагента лактонного карбонила субстрата с раскрытием оксазинового цикла и образованием 4-бензоил-1-*o*-гидроксифенил-3-гидрокси-2-оксо-5-(1-оксо-3-метил-4-этоксикарбонил-1,2-дигидропиррол)-5-спиро-1,2-дигидропиррола (схема 29) [32].

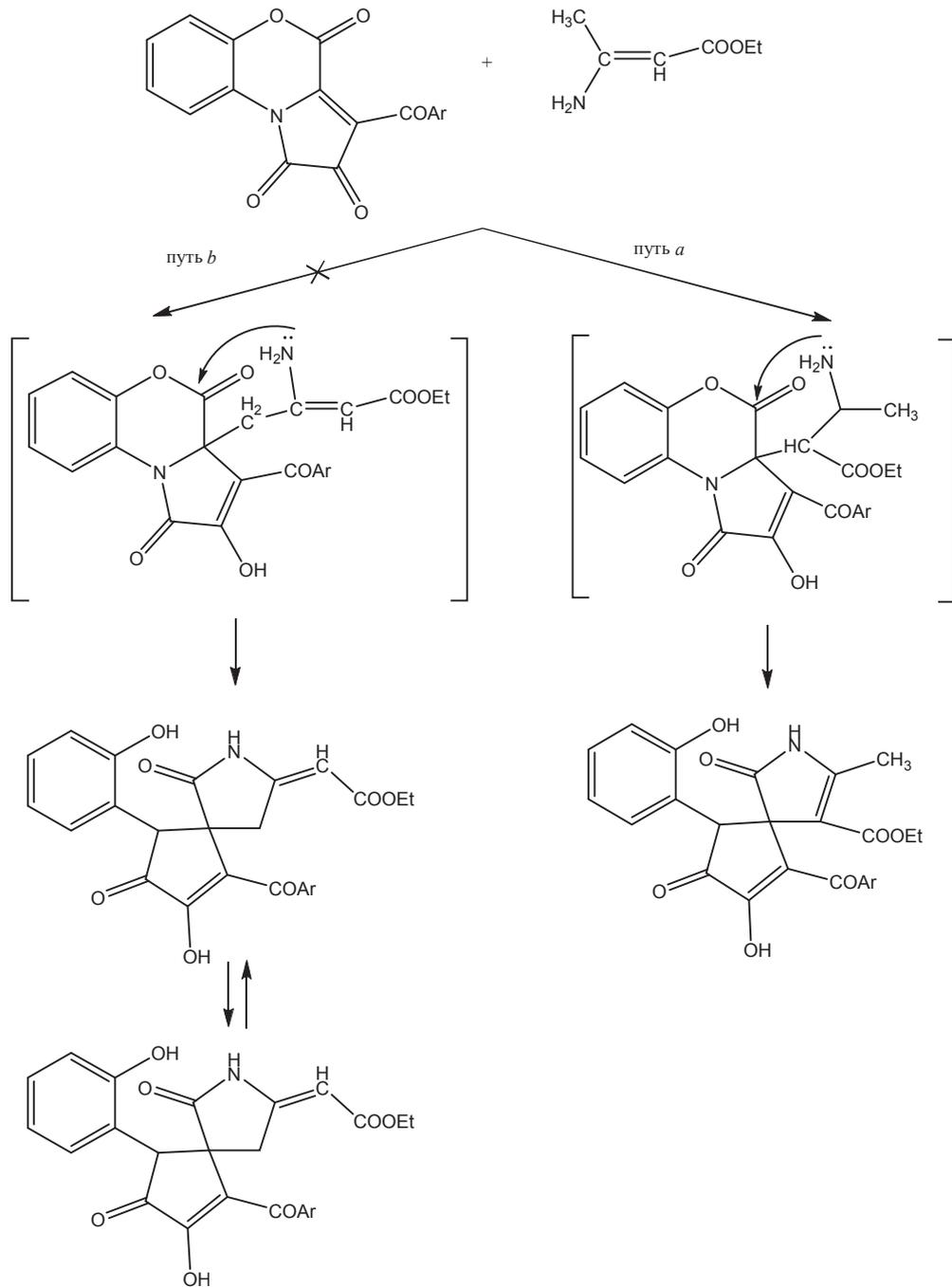


Схема 29

При взаимодействии 3-ароилпирроло[1,2-*a*][4,1]ензоксазепин-1,2,4-трионов с 3-арил-амино-5,5-диметилциклогекс-2-ен-1-онами, проводимом путем кипячения реагентов в безводном хлороформе в течение 4–5 мин, обра-

зуются 1'-замещенные 3-ароил-4-[2-(гидроксиметил)фениламино]-6',6'-диметил-6',7'-дигидро-5*H*-спиро[фуран-2,3-индол]-2',4',5(1'*H*,5'*H*)-трионы (схема 30) [23].

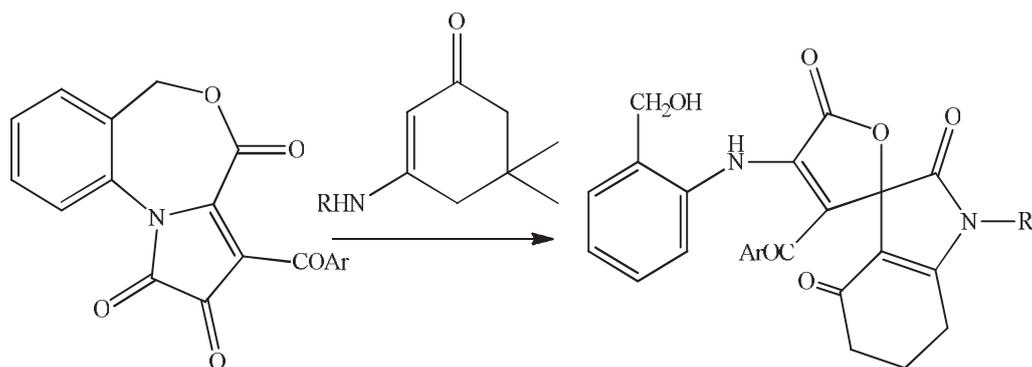


Схема 30

С N-замещенными анилинами пирролобензоксазинтрионы при кипячении в толуоле в течение 0,5–2 ч образуют 3'-ароил-4'-гидрокси-

1'-(2-гидроксифенил)-спиро[индолин-3,2'-пиррол]-2,5'(1H)-дионы (схема 31) [38].

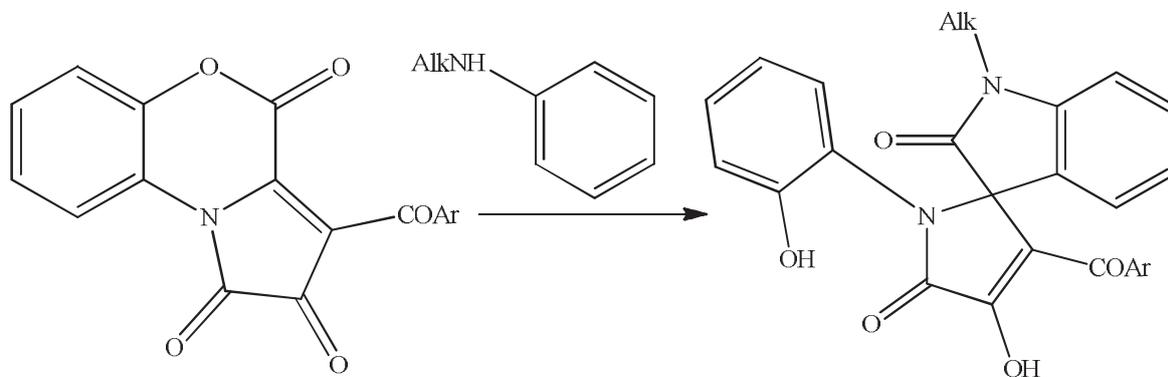


Схема 31

Схема реакции остается прежней, даже если аминогруппа реагента находится в цикле. Так, например, в реакции пирролобензоксазинтрионов с 1-метил-3,4-дигидроизохинолином, реагирующим в таутомерной форме как 1-метил-1,2,3,4-тетрагидроизохинолин, при

кратковременном кипячении в ацетонитриле образуются 3-ароил-4-гидрокси-1-(2-гидроксифенил)-5',5'-диметил-5',6'-дигидро-3'H-спиро[пиррол-2,2'-пирроло[2,1-a]изохинолин]-3',5'(1H)-дионы (схема 32) [39].

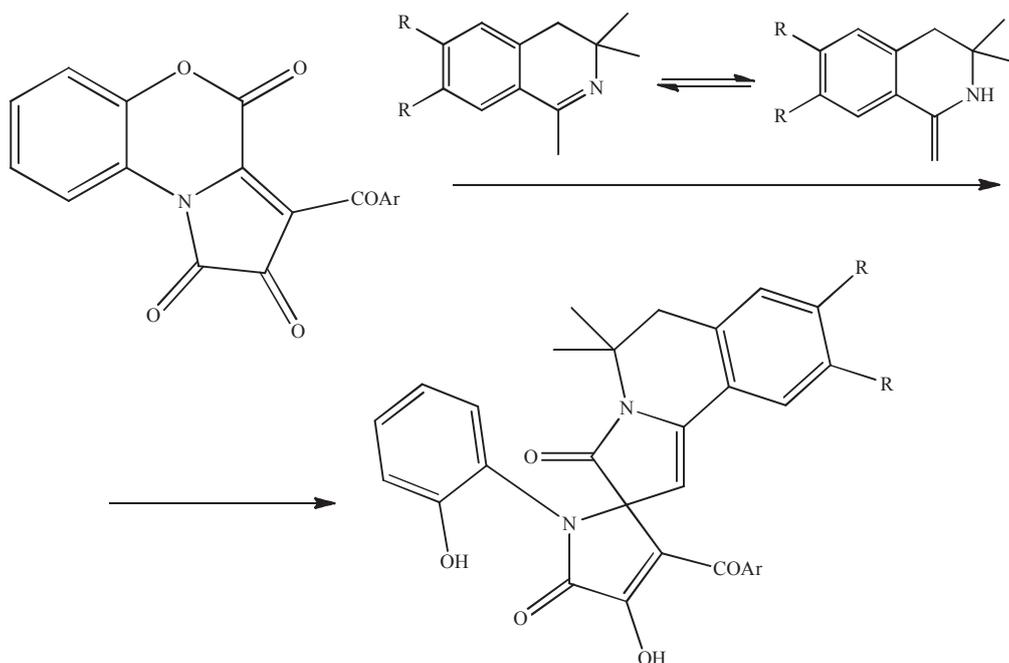


Схема 32

Подобным же образом пирролобензоказинтрионы реагируют и со спирогетероциклическими енаминами. Так, в их реакции с 2',5',5'-триметил-4',5'-дигидро-4*H*-спиро[нафталино-1,3'-пиррол]-4-оном, проводимой при

кратковременном кипячении в среде абсолютного ацетонитрила, образуются замещенные 2',3'-дигидроспиро[нафталено-1,1'-пирролин-6',2''-пиррол]-4,5',5''(1''Н)-трионы (схема 33) [40].

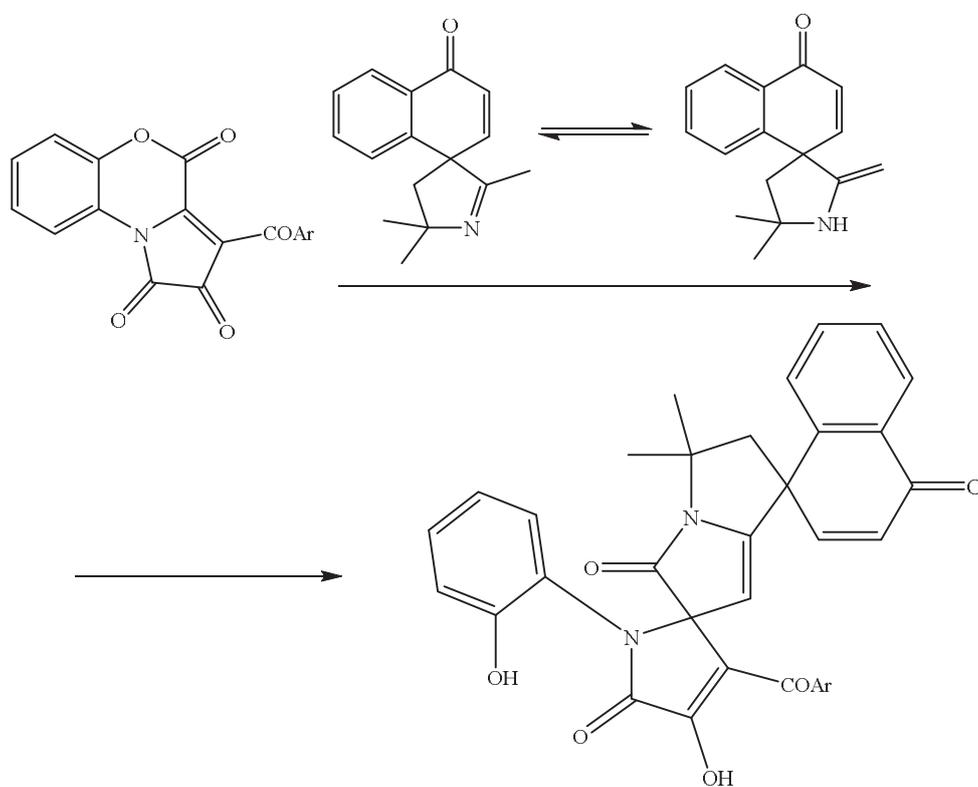


Схема 33

Пирролобензоксазинтрионы взаимодействуют с замещенными 3-(2-бензоилгидразино)-5,5-диметилциклогекс-2-ен-1-онами так же, как с 1,3-CH,NH-бинуклеофилами, несмотря на наличие в молекуле реагента второй

реакционноспособной аминогруппы, с образованием 1-бензоиламино-6,6-диметил-2,4-диоксо-2,3,4,5,6,7-гексагидро-1*H*-индол-3-спиро-2'-(3'-ароил-4'-гидрокси-1'-*o*-гидроксифенил-5'-оксо-2',5'-дигидро-1'*H*-пирролов) (схема 34) [41].

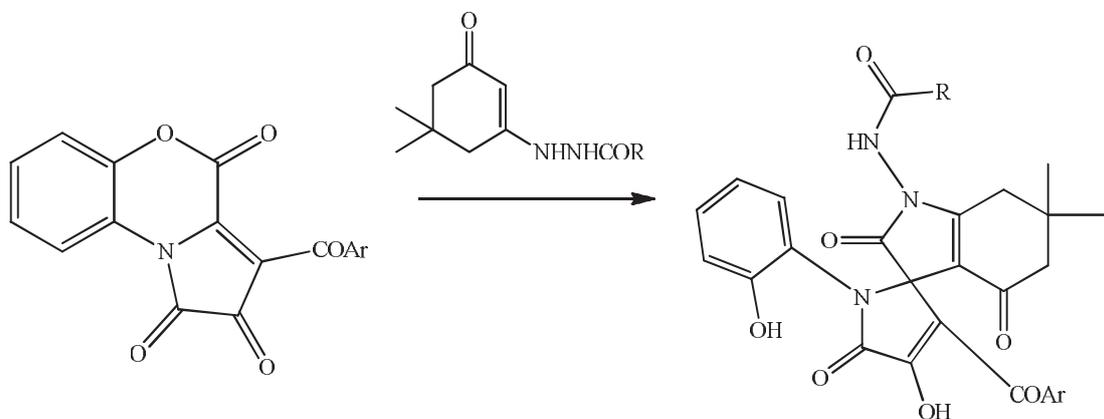


Схема 34

При кипячении пирролобензоксазинтрионов с фенилгидразоном бензальдегида в бензоле в течение 1 ч, образуются 3'-ароил-1-

бензилиденамино-4'-гидрокси-1'-(2-гидроксифенил)спиро[индолин-3,2'-пиррол]-2,5'(1*H*)-дион (схема 35) [22].

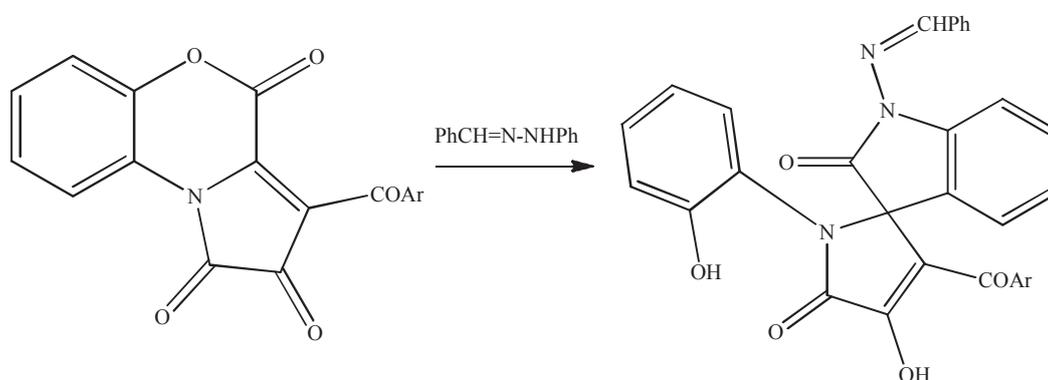


Схема 35

При кипячении пирролобензоксазинтрионов с 1,2,3,4-тетрагидрохинолином в абсолютном *мета*-ксилоле в течение 40–60 мин образуются

3-ароил-4-гидрокси-1-(2-гидроксифенил)-5',6'-дигидроспиро[пиррол-2,1'-пирроло[3,2,1-*ij*]-хинолин]-2',5'(1*H*,4*H*)-дионы (схема 36) [22].

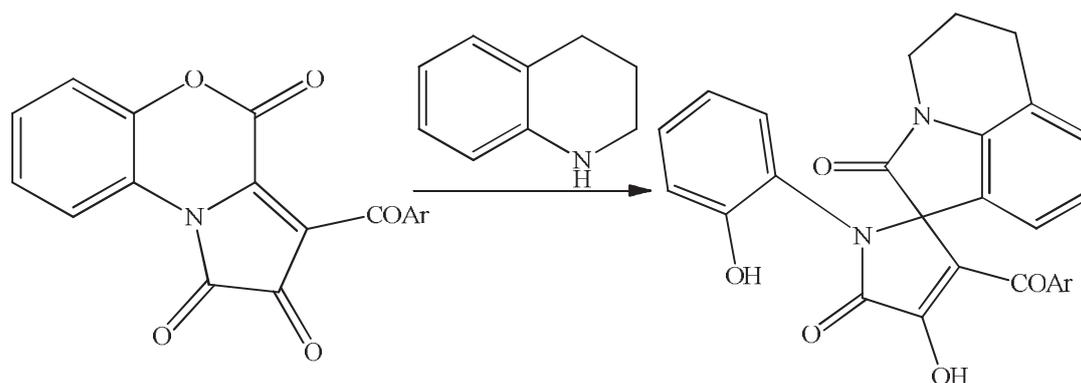


Схема 36

В реакции с изопропил 3-амино-3-(пиридин-3-ил)акрилатом, проводимой при кипячении в диоксане в течение 1–1,5 ч, образуются (13R)-изопропил-13-ароил-2-гидрокси-1,6-диоксо-4-(пиридин-3-ил)-2,3,6,7-тетрагидро-1*H*-2,5*a*-метано[1,4]дiazеино[1,7-

a]хиноксалин-5-карбоксилаты (схема 37). Их образование происходит вследствие последовательного присоединения β -СН и NH групп к атомам C^{3a} и C^2 пирролохиноксалинтриона соответственно [42].

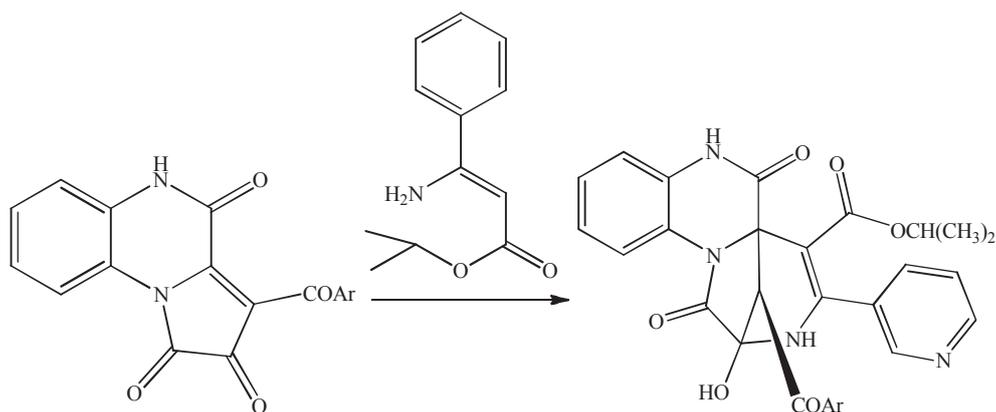


Схема 37

Подобным же образом ведут себя пирролохиноксалинтрионы и в реакциях с имидами димедона, образуя (15R)-15-ароил-2-гидрокси-5,5-диметил-2,3,5,6-тетрагидро-1*H*-2,7*b*-

метанобензо[5,6][1,4]дiazеино[1,7-*a*]хиноксалин-1,7,8(4*H*,9*H*)-трионы (схема 38) [43, 44].

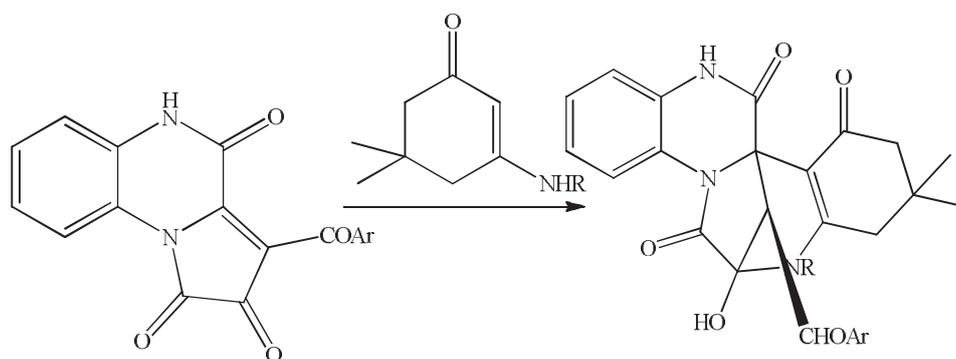


Схема 38

Также пирролохиноксалинтрионы взаимодействуют с изопропиловым эфиром 3-амино-3-(3-пиридил)-2-пропеновой кислоты с образованием продукта последовательной атаки двумя нуклеофильными центрами реагента атомов углерода C^{3a} и C² пирролохиноксалинтрионов

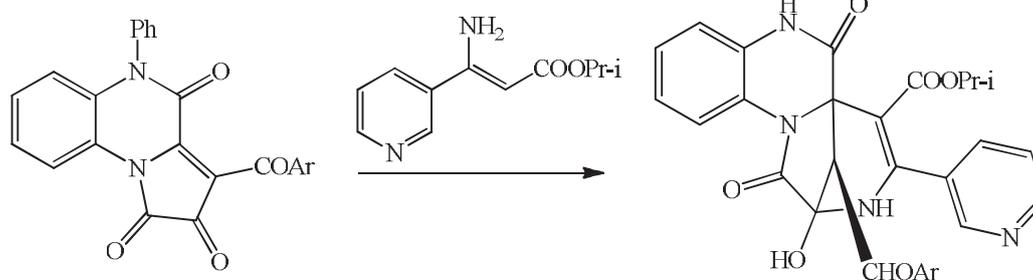


Схема 39

С образованием мостиковых соединений с пирролохиноксалинтрионами также взаимодействует 6-амино-1,3-диметилурацил. Реакцию проводят в соотношении 1:1 путем кипячения в среде абсолютного диоксана в течение 60–90 минут.

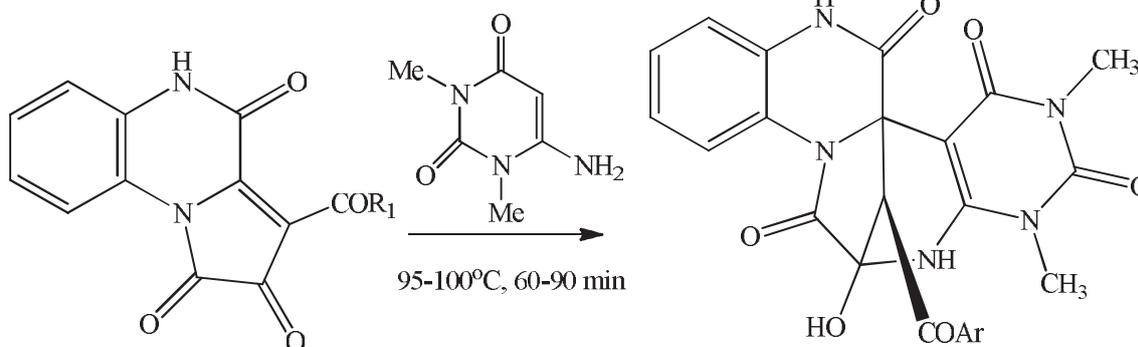


Схема 40

По схожей схеме протекает реакция пирролохиноксалинтрионов с 3-(4-метоксифениламино)-1*H*-инден-1-оном, проводимая путем кипячения в ацетонитриле в течение 1-2 минут и приводящая к образованию 16-ароил-

– изопропил 16-ароил-12-гидрокси-14-(3-пиридил)-2,11-диоксо-3-фенил-3,10,13-триазатетрацикло [10.3.1.0^{1,10}.0^{4,9}]гексадека-4,6,8,14-тетраен-15-карбоксилатов (схема 39) [45].

В результате происходит образование 15-ароил-2-гидрокси-4,6-диметил-2,3-дигидро-1*H*-2,7*b*-метаноимидино[4',5':5,6][1,4]-дiazепино[1,7-*a*]хиноксалин-1,5,7,8 (4*H*,6*H*,9*H*)-тетраонов (схема 40) [46].

7-гидрокси-8-(4-метоксифенил)-7,8-дигидро-7,13*b*-метаноиндено[1',2':5,6][1,4]-diazепино[1,7-*a*]хиноксалин-6,13,14(15*H*)-трионов (схема 41) [46].

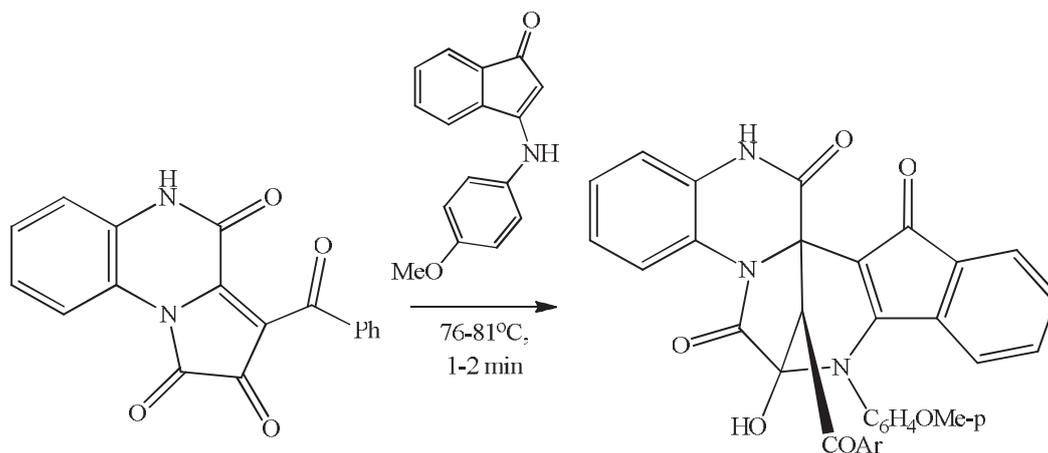


Схема 41

При взаимодействии пирролохиноксалинтрионов с 1,8-диаминонафталином, взятым в соотношении 1:1, проводимом путем кипячения в диоксане в течение 1,5–2 ч проис-

ходит образование 15-амино-17-фенил-1*H*-бензо[7',8']хинолино[4',3':2,3]-пирроло[1,2-*a*]хиноксалин-1,2,9(8*H*,16*H*)-трионов (схема 43) [46].

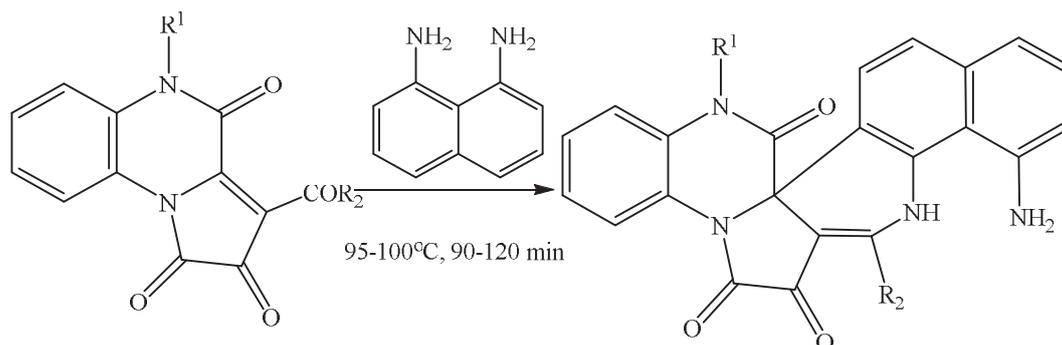


Схема 42

На первой стадии взаимодействия происходит присоединение активированной группы C^2H 1,8-диаминонафталина к атому углерода C^{3a} пирролохиноксалинтрионов с последующим внутримолекулярным замыканием пиридинового цикла вследствие атаки аминогруппой 1,8-диаминонафталина карбонильной группы ацильного заместителя в положении 3 пирролохиноксалинтрионов и отщеплением молекулы воды.

Если ту же самую реакцию вести в среде абсолютного бензола при кипячении в течение 1,5 ч, то образуются практически с количественным выходом 13-гидрокси-24-(2,2-диметилпропаноил)-22-фенил-2,12,15,22-тетраазагексацикло-[11.10.1.1^{7,11}.0^{1,15}.0^{3,25}.0^{16,21}] пентакоза-3,5,7,(25),9,16,18,20-гептаен-14,23-дион по схеме, представленной для пирролохиноксалинтрионов ранее [45] (схема 44).

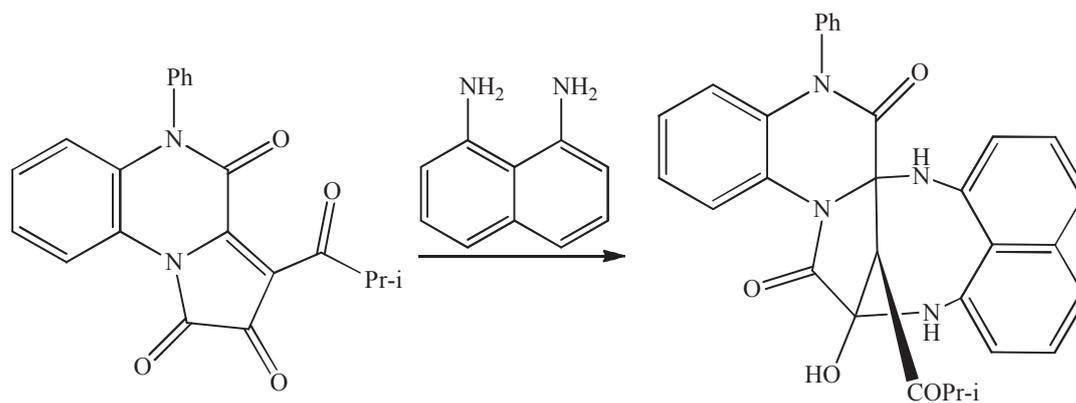


Схема 43

С другими енаминами пирролохиноксалинтрионы зачастую реагируют как с моноклефилами. Так, в реакциях с замещенными хиноксалинами были получены ряды

продуктов присоединения реагентов активной СН-группой по атому С^{3а} пирролохиноксалиновой системы (схема 44). Аминогруппы реагентов участия в реакции не принимают [47].

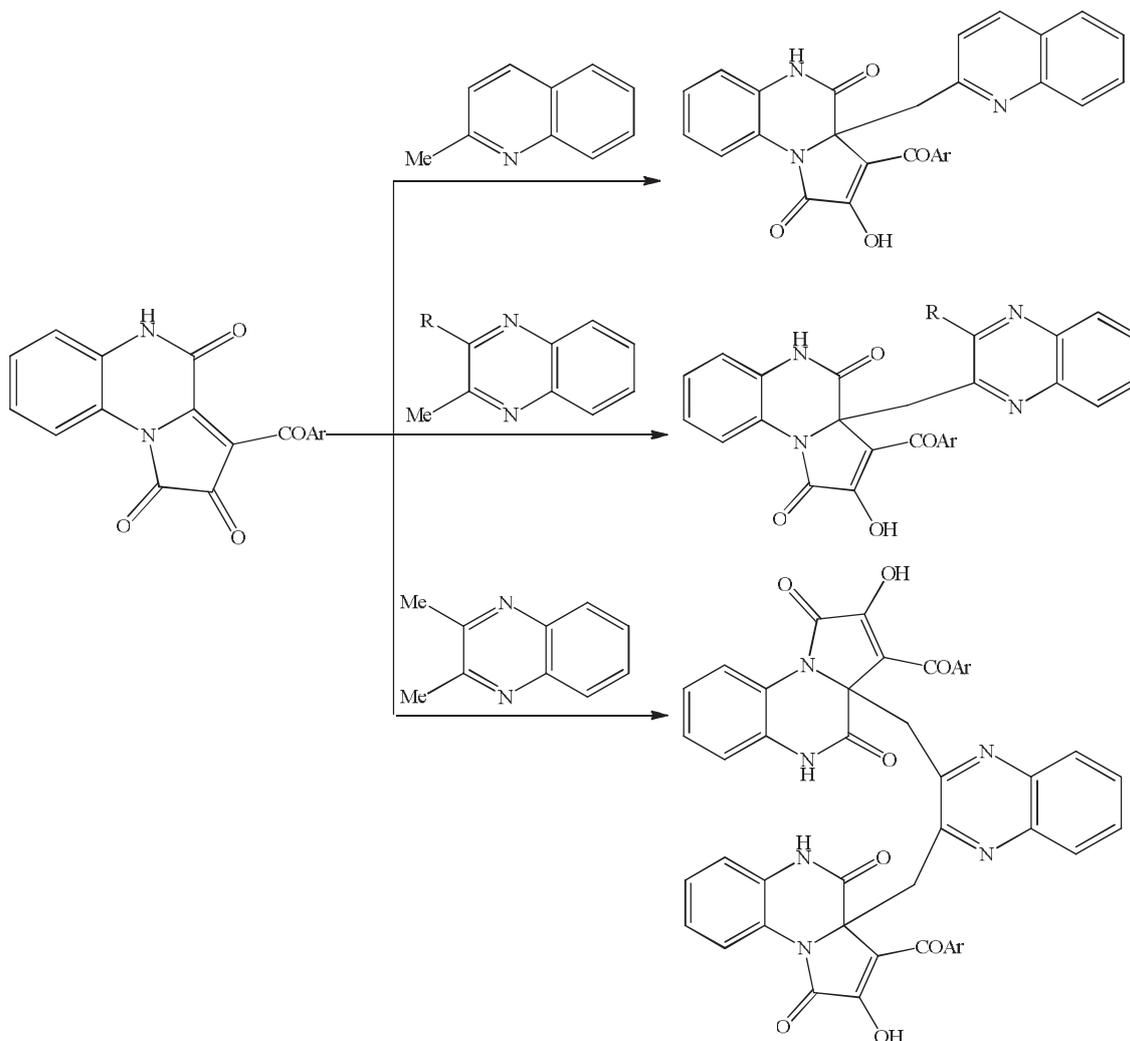


Схема 44

Подобным же образом идет взаимодействие пирролохиноксалинтрионов с замещенными 1,5-диарил-3-ариламино-2,5-дигидро-1*H*-пиррол-2-онами. Реакцию проводят путем кипячения в диоксане в течение 3–5 часов. В ходе реакции происходит образование продуктов

присоединения группы C²H аминопирролонов к атому C^{3a} пирролохиноксалинтрионов – 3-ацил-2-гидрокси-3*a*-(1,2-диарил-4-ациламино-5-оксо-2,5-дигидро-1*H*-пиррол-3-ил)пирроло [1,2-*a*]хиноксалин-1,4(3*aH*,5*H*)-дионов (схема 45) [43].

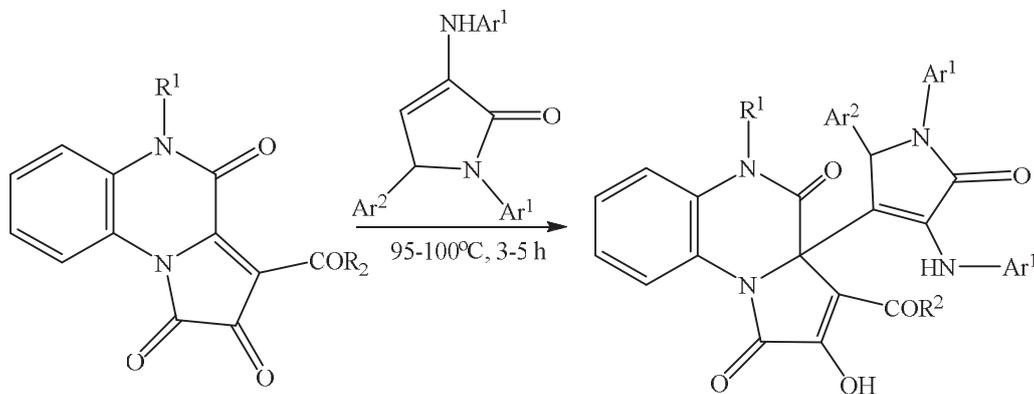


Схема 45

При взаимодействии пирролохиноксалинтрионов с 1,3,3-триметил-3,4-дигидроизохинолином и 1,3,3-триметил-6,7-диметокси-3,4-дигидроизохинолином образуется 7-бензоил-6*a*-(3,3-диметил- и 6,7-диметокси-3,3-диметил-3,4-дигидробензо[*c*]азин-1-илметил)-

8-гидрокси-5,6,6*a*,9-тетрагидроазоло-[1,2-*a*]бензо[*e*][1,4]дiazин-6,9-дионы (схема 46). Соединения были получены в результате непродолжительного кипячения в ацетонитриле [32].

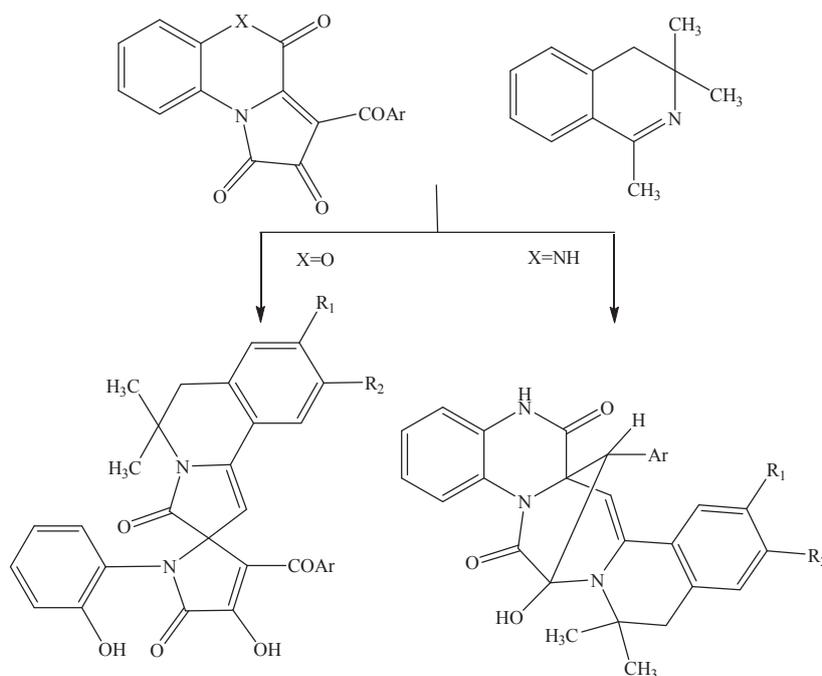


Схема 46

При взаимодействии 3-ароилпирроло[1,2-*a*]хиноксалин-1,2,4(5*H*)-трионов с 1-метил-3,4-дигидроизохинолинами, проводимом путем кипячения в абсолютном ацетонитриле в тече-

ние 5–7 мин происходит образование замещенных 10,11-дигидробензо[8',9']-хинолизино[2',3':2,3]пирроло[1,2-*a*]хиноксалин-6,7,17(18*H*)-трионов (схема 47) [48].

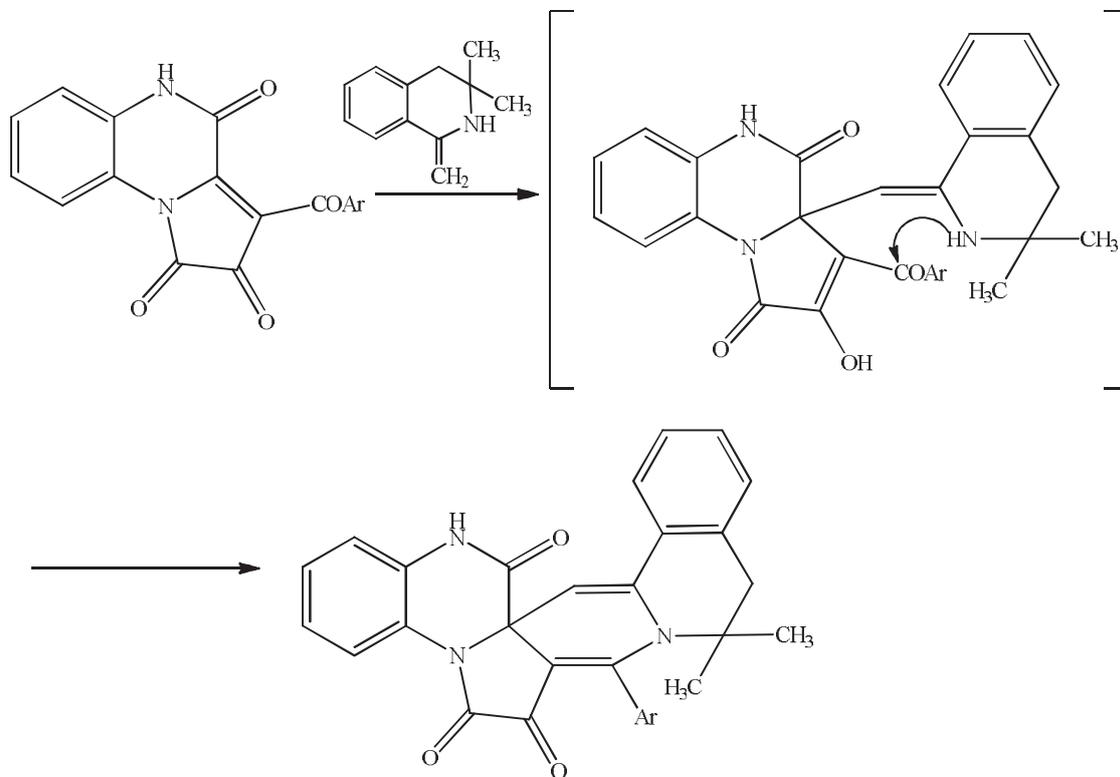


Схема 47

Нагревание 3-ароилпирроло[1,2-*a*]хиноксалин-1,2,4(5*H*)-трионов с основанием Фишера в абсолютном ацетонитриле в течение 2–10 мин приводит к образованию (2*Z*)-1-ароил-2-

(3-оксо-3,4-дигидрохиноксалин-2(1*H*)-илиден)-5-(1,3,3-триметилиндолин-2-илиден)пентан-1,3,4-трионов (схема 48) [48].

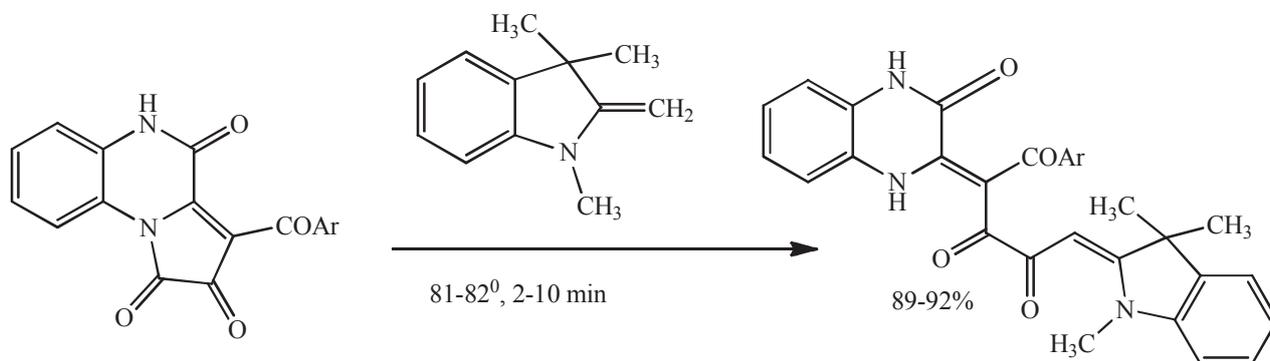


Схема 48

Заключение

Анализируя результаты проведенных ранее исследований, можно выявить **шесть схем** взаимодействия гетарено[е]пиррол-2,3-дионов с бинуклеофильными реагентами:

1) путь А (атака по \underline{C}^1 , расщепление $N^{10}-C^1$) – нуклеофильная атака одной нуклеофильной группой бинуклеофила атома углерода карбонильной группы в положении 1 с расщеплением пирролдионового цикла по связи $N^{10}-C^1$;

2) путь Б (атака по \underline{C}^1 , расщепление $N^{10}-C^1$, атака по $C^3-\underline{C}=\text{O}$) – последовательная нуклеофильная атака одной нуклеофильной группой бинуклеофила атома углерода карбонильной группы в положении 1 с расщеплением пирролдионового цикла по связи $N^{10}-C^1$ и последующей атакой этой же нуклеофильной группой атома углерода карбонильной группы ацильного заместителя;

3) путь В (атака по \underline{C}^{3a} , атака по $C^3-\underline{C}=\text{O}$) – последовательная нуклеофильная атака двумя нуклеофильными группами бинуклеофила атомов углерода в положении 3a и карбонильной группы ацильного заместителя в положении 3;

4) путь Г (атака по C^{3a} , атака по C^2) – последовательная нуклеофильная атака двумя нуклеофильными группами бинуклеофила атомов углерода в положении 3a и 2 с образованием мостиковых соединений;

5) путь Д (атака по C^{3a} , атака по C^4) – последовательная нуклеофильная атака двумя нуклеофильными группами бинуклеофила атомов углерода в положении 3a и лактонной карбонильной группы в положении 4 с рас-

крытием оксазинового цикла и образованием спиросоединений;

6) путь Е (атака по C^2) – нуклеофильная атака одной нуклеофильной группой бинуклеофильного реагента атома углерода карбонильной группы в положении 2 без раскрытия пирролдионового цикла.

Реализация одного из двух направлений гетероциклизаций (**В** и **Г**) определяется, по видимому, структурными особенностями бинуклеофильных реагентов и, в основном, расстоянием между двумя нуклеофильными центрами в них, а также стерической доступностью атакуемых атомов углерода.

Реализация того или иного направления рециклизации гетарено[е]пиррол-2,3-дионов (**Б** и **Д**) или иных путей взаимодействия, сопровождающихся расщеплением собственно пирролдионового цикла или его сохранением в ходе превращения, определяется, на наш взгляд, большей термодинамической устойчивостью линейной либо кольчатой формы продукта реакции.

Работа выполнена при финансовой поддержке Правительства Пермского края в рамках научного проекта № С-26/174.5 и в рамках программы развития научной школы Пермского края «Биологический активные гетероциклы (кафедра органической химии ПГНИУ)»

Библиографический список

1. *Машевская И.В., Масливец А.Н.* Синтез и химические превращения 2,3-дигидро-2,3-пирролдионов, аннелированных по стороне [а] азагетероциклами (обзор) // ХГС. 2006, № 1. С. 3–25.
2. *Дмитриев М.В., Масливец А.Н.* Нуклеофильные превращения 1Н-пиррол-,2,3-дионон под действием 1,3-бинуклеофилов (обзор) // Вестник Пермского государственного университета. Серия Химия. 2011, № 4. С.32-48.
3. *Масливец А.Н., Машевская И.В.* 2,3-Дигидро-2,3-пирролдионы // Перм. ун-т. Пермь, 2005. 126 с.
4. *Машевская И.В., Масливец А.Н.* 2,3-Дигидро-2,3-пирролдионы, конденсированные с различными гетероциклами стороной [а], и их бензо[б]аналоги: синтез, химические свойства, практическое применение. // Пермь, 2003. 140 с.
5. *Машевская И.В., Махмудов Р.Р., Котеков В.П., Приходько Я.И., Сучкова Н.В., Масливец А.Н.* Биологическая активность производных гетарено[е]пиррол-2,3-дионон // Вестник Пермского университета, Пермь. 2016, Химия 4 (24), с. 30-49.
6. *Tsutsui H., Hori M., Watanabe I., Harada K., Maruo J., Morita T., Ohtaka H., Yamamoto T.* EP Patent Appl. 719766, 1996
7. *Frechette R., Weidner-Wells M.A.* WO Patent Appl. 9717333, 1997.
8. *Bromidge S.M., Arban R., Bertani B., et al.* Design and Synthesis of Novel Tricyclic Benzoxazines as Potent 5-HT1A/B/D Receptor Antagonists Leading to the Discovery of 6-{2-[4-(2-methyl-5-quinolinyl)-1-piperazinyl]ethyl}-4H-imidazo[5,1-c][1,4]benzoxazine-3-carboxamide // J Med Chem. 2010, Vol.53, No.15, pp.5827-5743.
9. *Kamble R.D., Hese S.V., Meshram R.J., Kote J.R., Gacche R.N., Dawane B.S.* Green synthesis and in silico investigation of dihydro-2H-benzo[1,3]oxazine derivatives as inhibitors of Mycobacterium tuberculosis // Med Chem Res. 2015, Vol. 24 No.3, pp. 1077–1088.
10. *Konda S., Raparathi S., Bhaskar K., Munaganti R.K., Guguloth V., Nagarapu L., Akkewar D.M.* Synthesis and antimicrobial activity of novel benzoxazine sulfonamide derivatives // Bioorg. & Med. Chemistry Lett. 2015, Vol.25, No. 7. pp. 1643-1646.
11. *Машевская И.В., Махмудов Р.Р., Котеков В.П. и др.* Биологическая активность производных гетарено[е]пиррол-2,3-дионон // Вестник Пермского университета, Пермь. 2016, Химия 4 (24). С.30–49.
12. *Машевская И.В., Махмудов Р.Р., Александрова Г.Г., Дувалов А.В., Масливец А.Н.* Синтез, анальгетическая и антибактериальная активность продуктов взаимодействия гетарено[а]пиррол-2,3-дионон с арилгидразинами // Хим.-фарм. журн. 2000, Т. 35, №2, С. 11-13.
13. *Куслина Л.В., Машевская И.В., Слепухин П.А., Масливец А.Н.* Новое направление взаимодействия гетарено[а]пиррол-2,3-дионон с NH-нуклеофилами // ЖОрХ. 2012, Т. 48, №1. С. 149–150
14. *Куслина Л.В.* Взаимодействие гетарено[е]пиррол-2,3-дионон с производными гидразина. // дисс. ... на соиск. степ. канд. хим. наук. Пермь, 2011.
15. *Машевская И.В., Куслина Л.В., Мокрушин И.Г., Слепухин П.А., Масливец А.Н.* / Внутримолекулярное замыкание триазепинового цикла при взаимодействии 3-ароилпирроло[1,2-а]хиноксалинтрионон с гидразидом антраниловой кислоты // ЖОрХ. 2011, Т. 47, №4. С. 624–626.
16. *Куслина Л.В., Машевская И.В., Дыренков Р.О., Гейн В.Л., Масливец А.Н.* Рециклизация гетарено[а]пиррол-2,3-дионон под действием этилгидразинкарбоксилата // Вестник Башкирского университета. 2011, Т. 16, №3. С. 679-680.
17. *Бабеньшева А.В., Масливец В.А., Масливец А.Н.* Spiro-bis-geterocyclization 1H-pyrrolo[2,1-c][1,4]benzoxazin-1,2,4-triонон под действием тиомочевини // ЖОрХ. 2007, Т. 43, №10. С. 1579-1580.
18. *Бабеньшева А.В., Ермакова О.А., Масливец А.Н., Алиев З.Г.* Взаимодействие 2,3-дигидро-2,3-пирролдионон с активированными енаминами // Докл. Междунар. конф. «Енамины в органическом синтезе», Пермь. 2007. С. 40-43.
19. *Тутынина Н.М., Таирова Л.Ф., Масливец А.Н.* Прямая спиро-гетероциклизация пирролобензоксазинтрионон под действием дифенилгуанидина // ЖОрХ. 2014, Т. 50, №8. С. 1232-1233
20. *Машевская И.В.* Синтез и нуклеофильные превращения гетарено[а]пиррол-2,3-дионон. Пермь, 2006.

21. Толмачева И.А., Машевская И.В., Масливец А.Н. Рециклизация 3-Гетероилпирроло[2,1-с][1,4]бензоксазин-1,2,4-трионов под воздействием о-фениленидамина // ЖОрХ. 2001, Т. 37, №4. С. 596-597
22. Масливец А.Н., Боздырева К.С., Алиев З.Г., Машевская И.В., Востров Е.С., Банникова Ю.Н., Рачева Н.Л., Новиков А.А., Шкляев Ю.В., Рожкова Ю.С. Гетероциклизации диоксогетероциклов – метод построения полифункциональных гетероциклических систем // Сборник статей. Региональный конкурс РФФИ – Урал, Результаты научных исследований, полученные за 2004 г. Аннотационные отчеты. Пермь, 2005. С. 137-140.
23. Масливец А.А., Масливец А.Н. Рециклизации пирроло[1,2-с][4,1]бензоксазепинтрионов под действием 1,3 и 1,4 бинуклеофилов. исследование биологической активности гетероциклов с целью создания инновационных лекарственных препаратов. // Материалы Международного симпозиума. Пермь, 2017. С. 44.
24. Машевская И.В., Алиев З.Г., Мажукин Д.Г., Попов С.А., Тихонов А.Я., Масливец А.Н. Пятичленные 2,3-диоксогетероциклы. Взаимодействие 3-ароил-1H-пирроло[2,1-с][1,4]бензоксазин-1,2,4-трионов с 1,2-бис(гидроксиамино)цикло-гексаном. необычная перегруппировка в системе хиноксалино-спиро-пиррола // ЖОрХ. 2008, Т. 44, №8. С. 1189–1193
25. Бабеньшева А.В., Лисовская Н.А, Масливец А.Н. Spiro-бис-гетероциклизация 1H-пирроло[2,1-с][1,4]бензоксазин-1,2,4-трионов под действием 3,4-диаминофуразана // ЖОрХ. 2007, Т. 43, №4. С. 634-635.
26. Кобелев А.И., Степанова Е.Е., Дмитриев М.В., Масливец А.Н. Синтез спиро[тиазол-5,2'-пирролов] спиро-гетероциклизацией пирролобензоксазинтрионов под действием тиобензамида // ЖОрХ. 2016, Т. 52, №9. С. 1372–1373
27. Лукманова Д.Н., Приходько Я.И., Машевская И.В., Масливец А.Н. / Синтез спиро[тиазол-5,2'-пирролов] путем гетероциклизации пирролобензоксазинтрионов под действием тиосемикарбазона салицилового альдегида // ЖОрХ. 2017, Т.53, № 12. С. 1903-1904
28. Машевская И.В., Кольцова С.В., Дувалов А.В., Масливец А.Н. Метод построения новой конденсированной системы хиноксалино1,2-а.пирроло[2,3-б][1,5]-пиридодиазепина // Chemistry of Heterocyclic Compounds. 2000. Т.36, №9, С. 1118–1119.
29. Konovalova V.V., Shklyayev Yu.V., and Maslijets A.N. Reactions of fused pyrrole-2,3-diones with dinucleophiles // ARKIVOC, 2015, part (i), p. 48–69.
30. Приходько Я.И., Лукманова Д.Н., Топанов П.А., Махмудов Р.Р., Масливец А.Н., Машевская И.В. Анальгетическая активность продуктов реакции гетарено[е]пиррол-2,3-дионов с 2-аминотиофенолом // Материалы Международного симпозиума. Пермь. 2017, С. 6–7.
31. Масливец А.А., Масливец А.Н. Синтез бензо[д]пирроло[2,1-б][1,3]оксазинона внутримолекулярной циклизацией 2-(гидроксиметил)фениламинов 2,4-диоксобутановых кислот // ЖОрХ. 2017, Т. 53, Вып. 5. С. 777-779.
32. Машевская И.В. Синтез и нуклеофильные превращения гетерено[а]пиррол-2,3-дионов. // дис. ... д-ра хим. наук. Пермь, 2006.
33. Рачева Н.Л., Масливец А.Н. Spiro-рециклизация пирроло[2,1-с][1,4]бензоксазин-1,2,4-трионов под действием ациклических енаминов // ЖОрХ. 2006, Т.42, №3, С. 463–464
34. Рачёва Н.Л., Масливец А.Н. Spiro-гетероциклизация пирроло[2,1-с][1,4]бензоксазин-1,2,4-триона под действием димедона // ЖОрХ. 2007, Т.43, Вып. 1. С. 152-153.
35. Рачёва Н.Л., Алиев З.Г., Масливец А.Н. Пятичленные 2,3-диоксогетероциклы. LXI. Взаимодействие 3-ароил-1H-пирроло[2,1-с][1,4]бензоксазин-1,2,4-трионов с аенаминоэфирами. Кристаллическая и молекулярная структура метил 11-бензоил-2-о-гидроксифенил-3,4,10-триоксо-6,9-дифенил-7-окса-2,9-ди-азатрицикло[6.2.1.0^{1,5}]ундец-5-ен-8-карбоксилата // ЖОрХ. 2008, Т. 44, №8. С. 1184–1189.
36. Машевская И.В., Дувалов А.В., Толмачева И.А., Алиев З.Г., Масливец А.Н. Пятичленные 2,3-диоксогетероциклы: XLVIII.* Взаимодействие 3-ароил- и 3-гетероил-2,4-дигидро-1H-пирроло[2,1-с][1,4]-бензоксазин-1,2,4-трионов с 3-амино-5,5-диметил-2-циклогексенон // ЖОрХ. 2004, Т.40, №9. С. 1359–1363.

37. Mashevskaya I. V., Tolmacheva I. A., Tiunova O. Yu., Aliev Z. G., and Maslivets A. N. / Recyclization of pyrrolo[2,1-с][1,4]-benzoxazine-1,2,4-triones by the action of an activated enamine // Chemistry of Heterocyclic Compounds. 2002, Vol.38, №4. pp. 500–501.
38. Рачёва Н.Л., Шуров С.Н., Алиев З.Г., Масливец А.Н. Пятичленные 2,3-диоксогетероциклы. Ii. взаимодействие 3-ароил-2,4-дигидро-1h-пирроло[2,1-с][1,4]бензоксазин-1,2,4-трионов с 3-амино-5,5-диметил-2-циклогексен-1-онами // ЖОрХ. 2007, Т.43, №1. С. 103–110
39. Mashevskaya I.V., Duvalov A.V., Racheva N.L., Bоздырева K.S., Maslivets A.N., Rozhkova Y.S., Shklyayev Y.V. Spiro heterocyclization of pyrrolo[2,1-с][1,4]benzoxazine-1,2,4-triones under the action of 1,3,3-trimethyl-3,4-dihydroisoquinoline// Mendeleev Commun. 2004. №2. P.75-76.
40. Рачёва Н.Л., Шкляев Ю.В., Рожкова Ю.С., Масливец А.Н. Пятичленные 2,3-диоксогетероциклы. LIII. Взаимодействие 3-ароил-1h-пирроло[2,1-с][1,4]бензоксазин-1,2,4-трионов с замещенными 1-метил-3,4-дигидроизохинолинами. Новый подход к синтезу 13-азааналогов стероидов // ЖОрХ. 2007, Т.43, №9. С. 1330–1333
41. Рачёва Н.Л. Взаимодействие 3-ароил-1h-пирроло-[2,1-с][1,4]бензоксазин-1,2,4-трионов с енаминами и енолами: дис. ... д-ра хим. наук. Пермь, 2007
42. Боздырева К.С., Масливец А.Н., Александрова Г.А. РФ Патент 2304581, 2007.
43. Bоздырева K.S., Maslivets A.N., and Aliev Z.G. / Nucleophilic [3 + 3] addition of dimedone N-alkylimines to pyrrolo[1,2-а]quinoxaline-1,2,4-triones // Mendeleev Communications, 2005, Vol.15, No. 4, pp. 164–165
44. 20-Ароил-12-гидрокси-17,17-диметил-3-фенил-3,10,13-триазопентацикло[10.7.1.0.^{1,10}0.^{4,9}0.^{14,19}]эйкоза-4,6,7,14 (19)-тетраен-2,11,15-трионы и способы их получения. Патент № 2257386. Зарегистрирован ГРИ РФ 27.07.2005. / Машевская И.В. (RU), Дувалов А.В. (RU), Боздырева К.С. (RU), Клиничина М.Л. (RU), Дыренков Р.О. (RU), Масливец А.Н. (RU)
45. Боздырева К.С., Масливец А.Н. Рециклизация пирролохиноксалинтриона под действием о-аминофенола. // ЖОрХ. 2006, Т.42, №3. С. 475-476.
46. Мокрушин И.Г. Термолитические и нуклеофильные превращения 3-ацилпирроло[1,2-а]хиноксалин-1,2,4(5H)-трионов: дис. ... канд. хим. наук. Пермь, 2011.
47. Коновалова В.В., Шкляев Ю.В., Масливец А.Н. Взаимодействие 3-ароилпирроло[1,2-а]хиноксалин-1,2,4(5 h)-трионов с хинальдином и замещенными хиноксалинами // ЖОрХ. 2015, Т.51, №5. С. 680–685
48. Коновалова В. В. Нуклеофильные превращения пятичленных 2,3-диоксогетероциклов под действием гетероциклических енаминов: дис. ... д-ра хим. наук. Пермь, 2016.

References

- Mashevskaya I.V., Maslivets A.N. (2006) “Synthesis and chemical metamorphoses of 2,3-dihydro-2,3-pyrrolediones, annelated on the side [a] by heterocycles (a review)”, Chemistry of heterocyclic compounds, no 1, pp. 3-25.
- Dmitriev M.V., Maslivets A.N. (2011) “Nucleophilic reactions of 1H-pyrrole-2,3-diones with 1,3-binucleophiles (a review)”, Bulletin of Perm University. Series «Chemistry», no 4, pp.32–48. (In Russ.).
- Mashevskaya I.V., Mahmudov R.R., Kotegov V.P. et al. (2016) “Biological activity derivatives of hetareno[e]pyrrole-2,3-diones (a review)”, Bulletin of Perm University. Series «Chemistry», no 4, p.30-49.
- Mashevskaya I.V., Maslivets A.N. (2005) “2,3-Dihydro-2,3-pyrrolediones”, Perm State University, Perm, 126 p.
- Mashevskaya I.V., Maslivets A.N. “2,3-Dihydro-2,3-pyrrolediones, condensed with various heterocycles on the side [a], their benzo[b]analogues: synthesis, chemical properties, application.”, Perm, 2003. 140 p.
- Tsutsui H., Hori M., Watanabe I., Harada K., Maruo J., Morita T., Ohtaka H., Yamamoto T. EP Patent Appl. 719766, 1996
- Frechette R., Weidner-Wells M.A. WO Patent Appl. 9717333, 1997
- Bromidge S.M., Arban R., Bertani B., et al. (2010) “Design and Synthesis of Novel Tricyclic Benzoxazines as Potent 5-HT1A/B/D Receptor Antagonists Leading to the Discovery of

- 6-{2-[4-(2-methyl-5-quinoliny)-1-piperazinyl]ethyl}-4H-imidazo[5,1-c][1,4]benzoxazine-3-carboxamide”, *J Med Chem.*, Vol.53, no 15, pp.5827-5743
9. Kamble R.D., Hese S.V., Meshram R.J., Kote J.R., Gacche R.N., Dawane B.S. (2015) “Green synthesis and in silico investigation of dihydro-2H-benzo [1, 3] oxazine derivatives as inhibitors of *Mycobacterium tuberculosis*”, *Med Chem Res.*, Vol. 24 No.3, pp. 1077–1088
 10. Konda S., Raparathi S., Bhaskar K., Munaganti R.K., Guguloth V., Nagarapu L., Akkewar D.M. (2015) “Synthesis and antimicrobial activity of novel benzoxazine sulfonamide derivatives”, *Bioorg. & Med. Chemistry Lett.*, Vol.25, no 7, pp. 1643-1646
 11. Mashevskaya I.V., Makhmudov R.R., Kotegov V.P. et al. (2011) “Biological activity of hetareno[*e*]pyrrole-2,3-diones’ derivatives”, *Bulletin of Perm University. Series «Chemistry»*, no 4, pp. 30–49.
 12. Mashevskaya I.V., Makhmudov R.R., Aleksandrova G.G., Duvalov A.V., Maslivets A.N. (2000) “Synthesis, analgesic and antibacterial activity of products of the reaction of hetareno[*e*]pyrrole-2,3-diones with arylhydrazines”, *Pharmaceutical Chemistry Journal*, Iss. 35, no 2, pp. 11-13.
 13. Mashevskaya I. V., Suchkova N. V., Kuslina L. V., and Maslivets A. N. (2012) “Reaction of 3-Aroylpyrrolo[1,2-*a*]quinoxaline-1,2,4(5H)-triones with Arylhydrazines. New Pathway of the Reaction of Hetareno[*a*]pyrrole-2,3-diones with NH Nucleophiles”, *RJOC*, Vol. 48, no 1, pp. 145–146
 14. Kuslina L.V. “Reactions of hetareno[*e*]pyrrole-2,3-diones with hydrazine’s derivatives.” // Ph.D. dissertation. Perm, 2011.
 15. Mashevskaya I. V., Kuslina L. V., Mokrushin I. G., Slepukhin P. A., and Maslivets A. N. (2011) “Intramolecular Triazepine Ring Closure in the Reaction of 3-Aroylpyrrolo[1,2-*a*]quinoxaline-1,2,4-triones with Anthranilic Acid Hydrazide”, *RJOC*, Vol.47, No.4, pp. 624–626
 16. Kuslina L.V., Mashevskaya I.V., Dyrenkov R.O., Gain V.L., Maslivets A.N. (2011) “Recyclisation of hetareno[*e*]pyrrole-2,3-diones under ethylhydrazinecarboxylate’s action”, *Bulletin of Bashkir University*, Iss. 16, №3, pp. 679-680.
 17. Babenysheva A.V., Maslivets V.A., Maslivets A.N. (2007) “Spiro-bis-heterocyclisation of 1H-pyrrolo[2,1-*c*][1,4]benzoxazine-1,2,4-triones under thiourea’s action”, *RJOC*, Vol.43, no 10, pp. 1579-1580.
 18. Babenysheva A.V., Ermakova O.A., Maslivets A.N., Aliev Z.G. (2007) “Reactions of 2,3-dihydro-2,3-pyrrolediones with activated enamines”, *International conference “Enamines in organic synthesis”*, Perm. 2007. pp. 40–43.
 19. Tutynina N. M., Tairova L. F., and Maslivets A. N. (2014) “Direct Spiro Heterocyclization of Pyrrolobenzoxazinetriones under the Action of Diphenylguanidine”, *RJOC*, Vol.50, no 8, pp.1218-1219
 20. Mashevskaya I.V. “Synthesis and nucleophilic reactions of hetareno[*e*]pyrrolediones.” Perm, 2006.
 21. Tolmacheva I.A., Mashevskaya I. V., and Maslivets A. N. (2001) “Recyclization of 3-Heteroylpyrrolo[2.1-*c*][1.4]benzoxazine-1,2,4-triones at Treatment with o-Phenylenediamine”, *RJOC*, Vol. 37, no 4, pp. 596-597
 22. Maslivets A.N., Bozdyreva K.S., Aliev Z.G., Mashevskaya I.V., Vostrov E.S., Bannikova U.N., Racheva N.L., Novikov A.A., Shklyayev U.V., Rozhkova U.S. “Heterocyclization of dioxoheterocycles – method of the synthesis of polyfunctional heterocyclic systems”, *Compilation of articles. Regional RFBR-Ural competition, results of scientific researches for 2004. Annotative reports. Perm, 2005. pp. 137-140.*
 23. Maslivets A.A., Maslivets A.N. “Recyclization of pyrrolo[1,2-*c*][4,1]benzoxazepintriones under 1,3- and 1,4-binucleophiles’ action, investigation of the biological activity of heterocycles in order to create innovational drugs” *International symposium materials. Perm, 2017, pp. 44*
 24. Mashevskaya I. V., Aliev Z. G., Mazhukin D. G., Popov S. A., Tikhonov A. Ya., and Maslivets A. N. (2008) “Five-Membered 2,3-Dioxo Heterocycles: LXII. * Reaction of 3-Aroyl-1H-pyrrolo[2,1-*c*][1,4]benzoxazine-1,2,4-triones with N,N'-Dihydroxycyclohexane-1,2-diamine. Unusual Rearrangement in the Spiro[quinoxaline-2,2'-pyrrole] System”, *RJOC*, Vol. 44, no 8, pp. 1189–1193
 25. Babenysheva A.V., Lisovskaya N.A., Maslivets A.N. (2007) “Spiro-bis-heterocyclisation of 1H-pyrrolo[2,1-*c*][1,4]benzoxazine-1,2,4-

- triones under 3,4-diaminofurazane's action", RJoC, Vol. 43, no 4, pp. 634-635
26. Kobleev A.I., Stepanova E.E., Dmitriev M.V., and Maslivets A.N. (2016) "Synthesis of Spiro[pyrrole-2,5'-[1,3]thiazoles] by Heterocyclization of Pyrrolobenzoxazinetriones with Thio benzamide", RJOС, Vol. 52, no 9, pp. 1363–1364
27. Lukmanova D.N., Prikhodko J.I., Mashevskaya I.V., Maslivets A.N. (2017) "Synthesis of Spiro[pyrrole-2,5-thiazoles] by Heterocyclization of Pyrrolobenzoxazinetriones with Salicylaldehyde Thiosemicarbazone", RJOС, Vol. 53, no 12, pp. 1903-1904
28. Mashevskaya I.V., Kol'tsova S.V., Duvalov A.V., and Maslivets A.N. (2000) "A method for construction of new condensed system — quinoxalino[1,2-*a*]pyrrolo[2,3-*b*][1,5]pyridodiazepin", Chemistry of Heterocyclic Compounds, Vol.36, no 9, pp. 1118–1119
29. Konovalova, V.V., Shklyayev, Yu.V., and Maslivets, A.N. (2015) "Reactions of fused pyrrole-2,3-diones with dinucleophiles", ARKI-VOC, part (i), p. 48.
30. Prikhodko J. I., Lukmanova D. N., Topanov P. A., Makhmudov R. R., Maslivets A. N., Mashevskaya I. V. (2017) "Analgesic activity of products of reaction between hetareno[*e*]pyrrole-2,3-diones with 2-aminothiophenole" International symposium materials. Perm, 2017, pp. 6-7
31. Maslivets A.A., Maslivets A.N. (2017) "Synthesis of benzo[*d*]pyrrolo[2,1-*b*][1,3]oxasines by intramolecular cyclization of 2-(hydroxymethyl)phenylamides of 2,4-dioxobutanic acids", RJOС, Vol. 53, no 5. pp. 777-779
32. Mashevskaya I.V. "Synthesis and nucleophilic reactions of hetareno[*a*]pyrrole-2,3-diones", Doctorate degree dissertation. Perm, 2006
33. Racheva N.L., and Maslivets A.N. (2006) "Spiro recyclization of pyrrolo[2,1-*c*][1,4]benzoxazine-1,2,4-triones by the action of acyclic enamines" RJOС, Vol. 42, no 3, pp. 463–464
34. Racheva N.L., Maslivets A.N. (2007) "Spiroheterocyclization of pyrrolo[2,1-*c*][1,4]benzoxazine-1,2,4-triones under dime done's action", RJoC, Vol.43, no 1, pp. 152-153.
35. Racheva N. L., Aliev Z. G., and Maslivets A. N. (2008) Five-Membered 2,3-Dioxo Heterocycles: LXI.* Reaction of 3-Aroyl-1H-pyrrolo[2,1-*c*][1,4]benzoxazine- 1,2,4-triones with α -Enamino Esters. Crystalline and Molecular Structure of Methyl 11-Benzoyl-2-*o*-hydroxyphenyl-3,4,10-trioxo- 6,9-diphenyl-7-oxa-2,9-diazatricyclo[6.2.1.0_{1,5}]undec-5-ene-8-carboxylate", RJOС, Vol. 44, no 8, pp. 1184–1189
36. Mashevskaya I. V., Duvalov A. V., Tolmacheva I. A., Aliev Z. G., and Maslivets A. N. (2004) "Five-Membered 2,3-Dioxo Heterocycles: XLVIII.* Reaction of 3-Aroyl- and 3-Heteroyl-2,4-dihydro-1H-pyrrolo[2,1-*c*][1,4]benzoxazine-1,2,4-triones with 3-Amino-5,5-dimethyl- 2-cyclohexenone", RJOС, Vol. 40, no 9, pp. 1359–1363
37. Mashevskaya I. V., Tolmacheva I. A., Tiunova O. Yu., Aliev Z. G., and Maslivets A. N. (2002) "Recyclization of pyrrolo[2,1-*c*][1,4]benzoxazine-1,2,4-triones by the action of an activated enamine", Chemistry of Heterocyclic Compounds, Vol. 38, No. 4, pp. 500-501
38. Racheva N. L., Shurov S. N., Aliev Z. G., and Maslivets A. N. (2007) Five-Membered 2,3-Dioxo Heterocycles: LI.* Reaction of 3-Aroyl-2,4-dihydro-1H-pyrrolo[2,1-*c*][1,4]benzoxazine- 1,2,4-triones with 3-Amino-5,5-dimethylcyclohex-2-en-1-ones", RJOС, Vol. 43, no 1, pp. 108–116.
39. Duvalov A. V., Rozhkova Y. S., Shklyayev Y. V. and Maslivets A. N. (2004) "Spiro heterocyclization of pyrrolo[2,1-*c*][1,4]benzoxazine-1,2,4-triones under the action of 1,3,3-trimethyl-3,4-dihydroisoquinoline", Mendeleev Commun., no 2, pp.75-76.
40. Racheva N. L., Shklyayev Yu. V., Rozhkova Yu. S., and Maslivets A. N. (2007) "Five-Membered 2,3-Dioxo Heterocycles: LIII.* Reaction of 3-Aroyl-1H-pyrrolo[2,1-*c*][1,4]benzoxazine-1,2,4-triones with Substituted 1,3,3-Trimethyl-3,4-dihydroisoquinolines. A New Approach to 13-Aza Analogs of Steroids", RJOС, Vol. 43, no 9, pp. 1330–1333
41. Racheva N.L. (2007) "Reactions of 3-aroyl-1H-pyrrolo[2,1-*c*][1,4]benzoxazine-1,2,4-triones with enamines and enols" // Doctorate degree dissertation. Perm, 2007
42. Bozdyreva, K.S., Maslivets, A.N., Aleksandrova G.A. / R.F. Patent 2304581, 2007

43. Bozdyreva K.S., Maslivets A.N., and Aliev Z.G. (2005) "Nucleophilic [3 + 3] addition of dimedone N-alkylimines to pyrrolo[1,2-*a*]quinoxaline-1,2,4-triones", *Mendeleev Communications*, Vol. 15, no 4, pp. 164–165
44. Mashevskaya I.V. (RU), Duvalov A.V. (RU), Bozdyreva K.S. (RU), Klinchina M.L. (RU), Dyrenkov R.O. (RU), Maslivets A.N. (RU) / 20-Aroyl-12-hydroxy-17,17-dimethyl-3-phenyl-3,10,13-triazopentacyclo[10.7.1.0.1,10 0.4,90.14,19]eikoz-4,6,7,14 (19)-tetraen-2,11,15-triones and methods of their synthesis. R.F. Patent № 2257386, 2005
45. Bozdyreva K.S., Maslivets A.N. (2006) "Recyclisation of pyrroloquinoxalinetrienes under o-aminophenole's action", *RJOC*, Vol. 42, no 3, pp. 475–476
46. Mokrushin I.G. "Termolysis and nucleophilic reactions of 3-acylpyrrolo[1,2-*a*]quinoxaline-1,2,4(5H)-triones.", Ph.D. dissertation. Perm, 2011.
47. Konovalova V. V., Shklyayev Yu. V., and Maslivets A. N. (2015) "Reaction of 3-Aroylpyrrolo[1,2-*a*]quinoxaline-1,2,4(5H)-triones with Quinaldine and Substituted Quinoxalines", *RJOC*, Vol. 51, no 5, pp. 680–685
48. Konovalova V.V. "Nucleophilic reactions of five-membered 2,3-dioxoheterocycles under heterocyclic enamines' action", Doctorate degree dissertation. Perm, 2016

Об авторах

Лукманова Джамия Наильевна,
магистрант химического факультета
Пермский государственный
национальный исследовательский университет
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15
lukmanova.96@mail.ru

Топанов Павел Андреевич,
магистрант химического факультета
Пермский государственный
национальный исследовательский университет
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15
topanovpa@yandex.ru

Приходько Ярослав Игоревич,
аспирант химического факультета
Пермский государственный
национальный исследовательский университет
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15
jaroslavpr@mail.ru

Машевская Ирина Владимировна,
доктор химических наук, профессор,
декан химического факультета
Пермский государственный
национальный исследовательский университет
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15
mashevskaya-irina@mail.ru

About the authors

Lukmanova Dzhamilya Nailevna,
undergraduate chemical faculty
Perm State University
15, Bukireva st., Perm, Russia, 614990
lukmanova.96@mail.ru

Topanov Pavel Andreevich,
undergraduate chemical faculty
Perm State University
15, Bukireva st., Perm, Russia, 614990
topanovpa@yandex.ru

Prikhodko Yaroslav Igorevich,
graduate student in chemistry
Perm State University
15, Bukireva st., Perm, Russia, 614990
jaroslavpr@mail.ru

Mashevskaya Irina Vladimirovna,
Doctor of Chemical Sciences, Professor, Dean of
the Faculty of Chemistry
Perm State University
15, Bukireva st., Perm, Russia, 614990
mashevskaya-irina@mail.ru

Информация для цитирования

Д.Н. Лукманова, П.А. Топанов, Я.И. Приходько, И.В. Машевская. Взаимодействие гетарено[е]пиррол-2,3-дионон с NH, NH-, NH, SH- И NH, CH - бинуклео-фильными реагентами (обзор литературы) // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2019. Т. 9, вып. 2. С. 136–170. DOI: 10.17072/2223-1838-2019-2-136-170.

D.N. Lukmanova, P.A. Topanov, Ia.I. Prikhodko, I.V. Mashevskaja. Vzaimodeistvie getareno[e]pirrol-2,3-dionov S NH, NH-, NH, SH- I NH, CH - binukleo-filnymi reagentami (obzor literatury) [Hетарено[e]pyrrole-2,3-diones interaction with NH, NH-, NH, SH- AND NH, CH - binucleophil reagents] // Vestnik Permskogo universiteta. Seriya «Khimiya» = Bulletin of Perm University. Chemistry. 2019. Vol. 9. Issue 2. P. 136–170 (in Russ.). DOI:10.17072/2223-1838-2019-2-136-170.

УДК: 547.7 + 547.853.3+544.6+543.42

DOI: 10.17072/2223-1838-2019-2-171-183

Е.Д. Хамбикова¹, Е.А. Комиссарова^{1,2}, Т.В. Шаврина¹, Е.В. Шкляева¹, Г.Г. Абашев^{1,2}

¹ Пермский Государственный Национальный Исследовательский Университет, Пермь, Россия.

² Институт технической химии, Пермь, Россия

π -СОПРЯЖЕННЫЕ 4,6-ДИЗАМЕЩЕННЫЕ ПИРИМИДИНЫ НА ОСНОВЕ 2-АМИНО-4,6-ДИМЕТИЛПИРИМИДИНА: СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ ОПТИЧЕСКИХ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК

Синтезирован ряд 4,6-дизамещенных 2-аминопиримидинов, содержащих протяженную цепь сопряжения, исследованы их оптические и электрохимические свойства. Показано, что соединениям свойственен положительный сольватохромизм, ацидохромизм, а также низкие значения потенциалов окисления, 2-амино-4,6-ди(2-гетарилвинил)пиримидины, включающие 1-метил-1H-пиррольный и 10-гексил-10H-фенотиазиновые фрагменты обладают низкой шириной запрещенной зоны: $E_g^{opt} = 1,75$ эВ (ТГФ) и $1,93$ эВ ($CHCl_3$); $E_g^{elc} = 1,11$ и $0,88$ эВ, соответственно

Ключевые слова: пиримидин; электронодонорные гетероциклы; электрохимическое окисление, циклическая вольтамперометрия; УФ-спектры поглощения; ширина запрещенной зоны

E.D. Khambikova¹, E.A. Komissarova^{1,2}, T.V. Shavrina¹, E.V. Shklyueva¹, G.G. Abashev^{1,2}

¹ Perm State University, Perm, Russia.

² Institute of Technical Chemistry Russian Academy of Sciences, Perm, Russia

π -CONJUGATED 4,6-DISUBSTITUTED PYRIMIDINES ON THE BASIS OF 2-AMINO-4,6-DIMETHYLAMINOPYRIMIBDINE: SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF THEIR OPTICAL AND ELECTROCHEMICAL CHARACTERISTICS

A new set of 4,6-disubstituted 2-aminopyrimidines possessing extended π -conjugated chain has been synthesized and investigated from the point of view of optical and electrochemical properties. It has been shown that all compounds prepared exhibit positive solvatochromism, acidochromism and low values of the oxidation potentials. 2-Amino-4,6-di(2-hetarylvinyl)pyrimidines, containing 1-methyl-1H-pyrrol-2-yl and 10-hexyl-10H-phenothiazin-3-yl fragments, appear to be low bandgap chromophores: $E_g^{opt} = 1,75$ eV (THF), $1,93$ eV ($CHCl_3$); $E_g^{elc} = 1,9$ и $0,88$ eV, correspondingly

Keywords: pyrimidine; electronodonor heterocycles; electrochemical oxidation; cyclic voltammetry; UV absorption spectroscopy; forbidden bandgap

2-Аминопиримидин, содержащий во четвертом и шестом положениях метильные группы, является одним из ключевых соединений, используемых для получения π -сопряженных систем, обладающих целым рядом важных для органической электроники свойств. В структуре этого соединения присутствуют несколько активных центров, использование которых может приводить к созданию протяженной π -сопряженной системы. Во-первых, это метильные группы, которые могут выступать как метиленовые компоненты в различных реакциях конденсации [1]. Во-вторых, в этом соединении присутствует амино-группа, которая хотя и участвует в амино-имино таутомерии, но все-таки проявляет и основные свойства: вступает в реакции конденсации с алифатическими альдегидами, может быть продиазотирована [2], проалкилирована или проацилирована [3–4].

Нами накоплен большой опыт синтеза пиримидинов, замещенных во 2, 4 и 6-м положениях, при этом чаще всего во втором положении находились незамещенные и замещенные гидроксигруппы и меркапто-группы. Среди синтезированных соединений получены, например, полимерные 2-замещенные пиримидины [5], пиримидины, содержащие тетрагидрофульваленовые [6] или карбазольные фрагменты [7], а также несимметричные 2,4,6-тризамещенные пиримидины [8] и др. В настоящее время активно развивается направление, связанное с получением 2-амино-4,6-ди(2-арил/гетарил-винил)пиримидинов, изучением их дальнейших превращений и исследованием оптических и электрохимических свойств.

Исходный 2-амино-4,6-диметилпиримидин **1** получали конденсацией сернокислого гуанидина с ацетилацетоном, выполненной по известной методике, описанной в работе Т. А. Olugbade *et al.* [9] (схема 1).

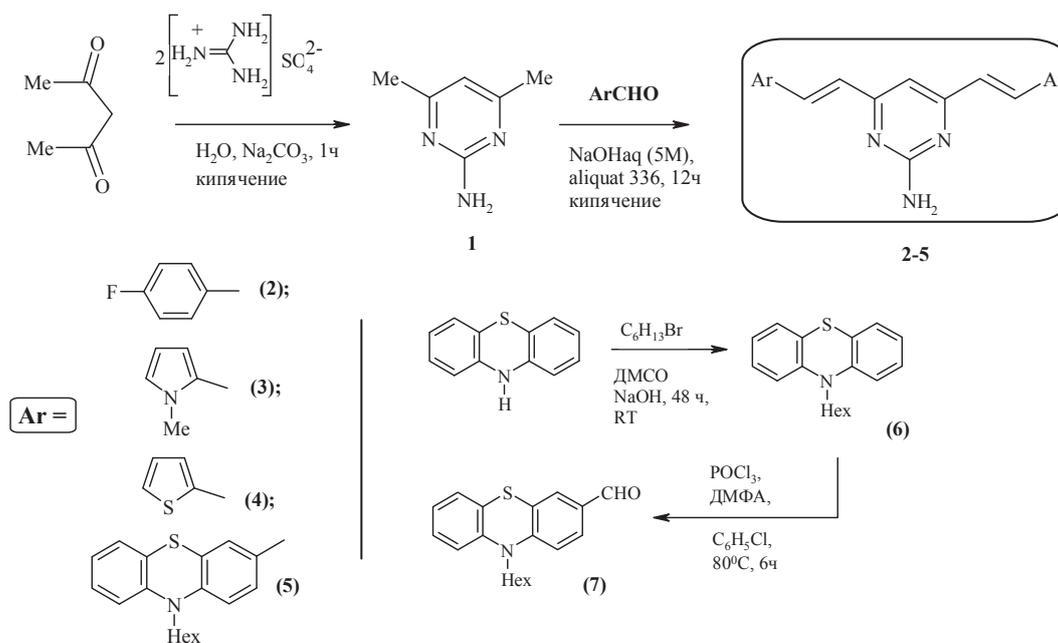


Схема 1

Конденсацией пиримидина **1** с соответствующими альдегидами в щелочной среде в присутствии катализатора межфазного переноса (Aliquat 336) [10] синтезированы 2-амино-4,6-ди[2-арил/гетарилвинил]пиримидины **2-5** (схема 1). Формилированием 10-гексил-10*H*-фенотиазина **6** предварительно был получен 10-гексил-10*H*-фенотиазин-3-карбальдегид **7**, необходимый для синтеза пиримидина **5** (схема 1) [11–12]. Целевые соединения **2-5** очищены колоночной хроматографией на силикагеле, элюент – хлористый метилен:этанол (10:0,4, v:v). Полученные пиримидины **2-5** представляют

собой твердые аморфные вещества преимущественно оранжевого и желтого цвета. Этим соединениям свойственна сильная флуоресценция как в твердом состоянии, так и в растворе, резко усиливающаяся под действием УФ-облучения. Подробно изучена растворимость одного из соединений – 2-амино-4,6-ди[2-(*N*-метилпиррол-2-ил)винил]пиримидина **3**. Цвета полученных растворов показаны в табл. 1. Кроме того, это соединение проявляет ацидохромные свойства, характер которых приведен также в табл. 1. Подкисление выполнялось добавлением трихлоруксусной кислоты.

Таблица 1

Сольватохромизм и ацидохромизм

2-амино-4,6-ди[2-(1-метил-1*H*-пиррол-2-ил)винил]пиримидина **3***

	H ₂ O	EtOH	CH ₂ Cl ₂	Me ₂ CO	CHCl ₃	MeCN	ДМФА	C ₆ H ₅ Me	AcOEt	C ₆ H ₅ Cl
цвет раствора	1	6	7	4	7	4	3	9	3	4
цвет раствора под УФ	1	5	5+3	5+4	4	4	8	10	10	4+5
цвет раствора после H ⁺	2	7	4	4	2	2	4	7	4	7
цвет раствора после и УФ	7	4	4+5	4	4	4	4+5	4	44	4

***1** – бесцветный, **2** – красный, **3** – желтый, **4** – оранжевый, **5** – зеленый, **6** – лимонно-желтый, **7** – красно-оранжевый, **8** – ярко-зеленый, **9** – светло-оранжевый, **10** – сине-зеленый

Аналогично ведут себя соединения **2, 4 и 5**. Следует отметить, что все полученные соединения практически нерастворимы в воде, однако растворимы в водных растворах кислот за счет образования соответствующих солей.

Исследованы оптические свойства всех полученных в работе соединений. На рис. 1–3 показаны примеры спектров поглощения соединений **2-5**, в табл. 1 суммированы данные спектров, полученных для растворов синтезированных соединений в хлороформе и

тетрагидрофуране. Наиболее длинноволновый максимум поглощения, который является результатом эффективного внутри-молекулярного переноса заряда, принадлежит 2-аминопиримидину **5**, включающему фенотиозиновый фрагмент, причем эта закономерность сохраняется в спектрах, полученных для растворов этого соединения в обоих растворителях: $\lambda_{max}^{abs} = 535$ нм (CHCl₃) и 422 нм (ТГФ).

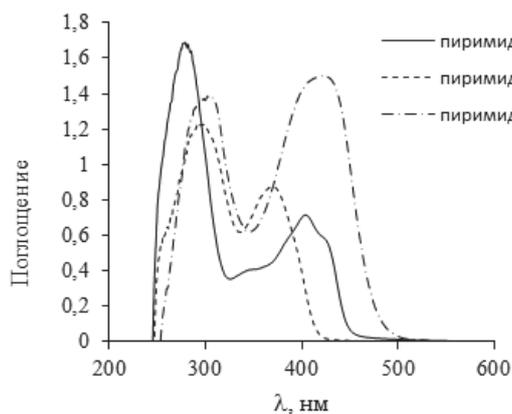


Рис. 1. УФ-спектры соединений **2**, **3**, **5**
(растворы в ТГФ)

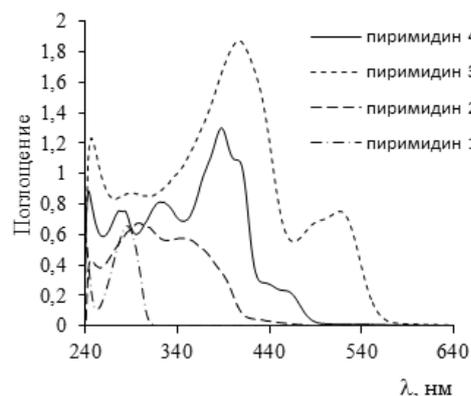


Рис. 2. УФ-спектры соединений **1–4**
(растворы в CHCl_3)

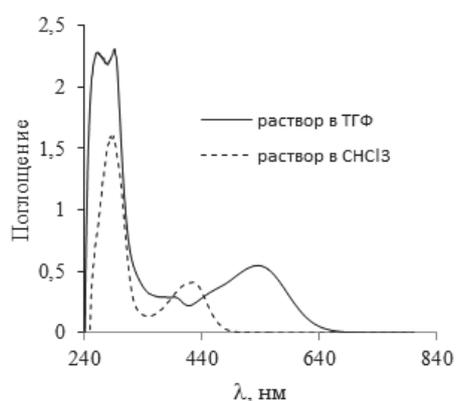


Рис. 3. УФ-спектры соединения **5**
(растворы в ТГФ и CHCl_3)

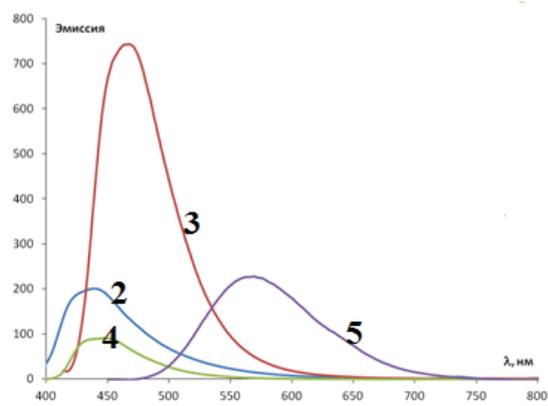


Рис. 4. Спектры флуоресценции растворов
соединений **2–5** в хлороформе

Таблица 1

Данные УФ-спектров поглощения для соединений 2-5

№	Ar	λ_{max}^{abs} , нм		λ_{onset} , нм		E_g^{opt} , эВ	
		ТГФ	CHCl_3	ТГФ	CHCl_3	ТГФ	CHCl_3
2		280, 363	292, 368	408	408	3.03	3.03
3		241, 303, 497, 517	279, 404	675	443	1.75	2.8
4		244, 287, 320, 388, 407, 437, 461	277, 320, 388, 408	485	425	2.56	2.92
5		260, 295, 395, 535	292, 422	473	647	2.62	1.92

Из табл. 1 видно, что максимумы поглощения (λ_{max}^{abs}) всех целевых продуктов, а также положение начала собственного поглощения (λ_{onset}) соединений **3** и **4** претерпевают красный сдвиг при переходе от хлороформа к тетрагидрофурану. Таким образом, в тетрагидрофуране молекулы соединений **3–5** в возбужденном состоянии являются более полярными, чем в основном состоянии. Из табл. 2, видно, что значения

параметра π^* у этих растворителей одинаковы, а вот значения относительной диэлектрической проницаемости (ϵ_r) и постоянного дипольного момента (μ) у тетрагидрофурана выше, чем соответствующие значения, найденные для хлороформа, то есть этот растворитель является более полярным, а соединения проявляют **3–5** положительный сольватохромизм.

Таблица 2

Значения параметров Камлета–Тафта для хлороформа и тетрагидрофурана [13]*

	β^a	α^b	π^{*c}	$\mu^d, 10^{30}$ Кл м	ϵ_r^e
CHCl ₃	0.00	(0.44)	0.58	4.81	3.8
ТГФ	0.00	0.00	0.58	7.58	5.8

**a-c*) константы Камлета–Тафта: β – эмпирический параметр основности растворителя как акцептора водородных связей; α – эмпирический параметр кислотности растворителя как донора водородных связей; π^* – эмпирический параметр полярности и поляризуемости растворителя (характеризует способность растворителя стабилизировать соседний заряд или диполь за счет неспецифических диэлектрических взаимодействий, отражает влияние растворителя на электронный переход π - π^*); *d*) μ – постоянный диполь молекулы в кулон-метрах; *e*) ϵ_r – относительная диэлектрическая проницаемость (диэлектрическая постоянная) чистой жидкости при 25⁰С

Для растворов соединений в хлороформе получены спектры флуоресценции, сравнение этих спектров приведено на рис. 4. Видно, что наиболее длинноволновым максимумом излучения обладает фенотиазин-содержащий пиримидин, для которого $\lambda_{max}^{abs} = 422$ нм, $\lambda_{max}^{em} = 563$ нм, а сдвиг Стокса (\square) составил 141 нм.

Электрохимические свойства всех полученных соединений **2–5** исследовались методом циклической вольтамперометрии (ЦВА). Измерения выполнены с использованием разных фоновых электролитов – тетраэтиламмоний перхлората (C₂H₅)₄NClO₄

и перхлората лития LiClO₄ среде ацетонитрила CH₃CN. В качестве рабочих электродов (WE) использовались стеклоуглеродный электрод и ИТО-электрод (стеклянная пластинка, покрытая слоем прозрачного проводящего слоя смешанного индий-олово оксида). Электродом сравнения (RE) служил хлорсеребряный электрод (ЭВЛ-1М4), вспомогательным электродом (SE) – платиновый электрод (ЭРЛ-02).

На рис. 5 показаны изменения характера цикловольтамперометрических кривых, наблюдаемые при смене электролита в случае

электрохимического окисления 2-амино-4,6-ди[2-(N-метилпиррол-2-ил)винил]-пиримидина **3**. Результаты проведенных измерений показали, что при замене фонового электролита на перхлорат лития не происходят

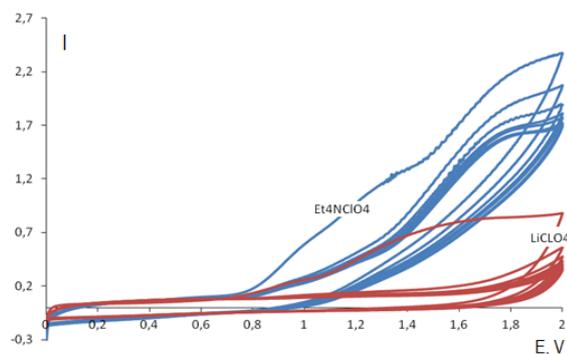


Рис. 5 Сравнение ЦВА-соединения **3**, полученных при использовании разных фоновых электролитов (Et_4NClO_4 и LiClO_4): CH_3CN , $V_{\text{scan}} 100 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$, WE: стеклоуглерод, SE: Pt, RE: Ag|AgCl.

Из данных проведенных электрохимических измерений следует, что наиболее легко окисляется соединение **5**, включающее фенотиазиновый фрагмент. При его окислении с использованием ИТО электрода как рабочего электрода на его поверхности образуется достаточно плотная окрашенная в светло-зеленый цвет пленка. Обычно для электрохимического окисления фенотиазин-содержащих соединений характерно наличие двух обратимых пиков окисления [14], первый из которых соответствует образованию катион-радикала, последующий – образованию дикатиона димера, который может формироваться как за счет образования связи углерод-углерод (C3-C3'), так и за счет образования связи углерод-азот (амино-группы). В нашем случае первый цикл ЦВА пиримидина **5** показывает два обратимых пика

изменение величин потенциалов окисления, при использовании тетраэтиламмоний перхлората интенсивность тока выше, и легче протекают процессы полимеризации.

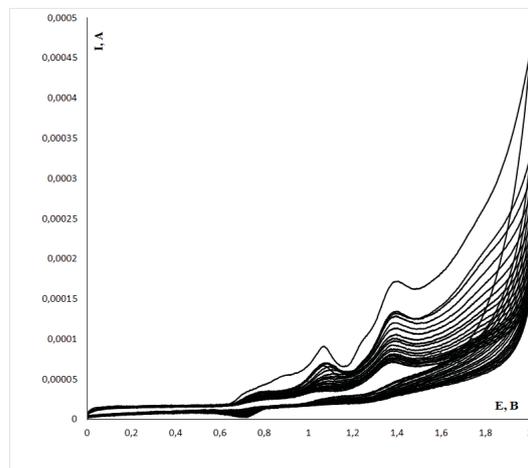


Рис. 6. ЦВА-соединения **5**. WE: ИТО, SE: Pt, RE: Ag|AgCl, Et_4NClO_4 , 20с, $V_{\text{scan}} 100 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$, CH_3CN

окисления: первый потенциал окисления E_1^{ox} , соответствующий образованию катион-радикала, составляет 1.06 В, при этом соответствующий потенциал восстановления (E_1^{red}) равен 0.98 В, дикатион возникает при потенциале окисления (E_2^{ox}) около 1.40 В, соответствующий ему пик восстановления (E_2^{red}) характеризует потенциал, при котором происходит образование дикатиона – 1.28 В. Интересно, что на втором цикле на соответствующей ему кривой ЦВА появляется третий пик окисления, для которого $E_3^{ox} = 0.75$ В, $E_3^{red} = 0.72$ В. Скорее всего, появление таких максимумов соответствует дальнейшему окислению полученного димера, которые, как указывают в литературе [15], образует катион-радикал при более низких значениях потенциала, чем исходные мономеры. Началу

процесса окисления (E_{onset}^{ox}) соответствует потенциал, равный 0.67 В. Для оценки НОМО и LUMO энергетических уровней и расчета электрохимической ширины запрещенной зоны (E_g^{el}), характеризующей переход электронов из валентной зоны в зону проводимости, была снята вольтамперограмма в области (-2В + 2В) соединений 2–5. Для определения значений этих величин были использованы формулы [16]: $E_{НОМО, CV} = -(E_{onset}^{ox} vs Ag/AgCl - E_{Fc} vs AgCl + 4.8) eV$; $E_{Fc} vs AgCl = +0.41 V$; $E_{LUMO, CV} = -(E_{onset}^{red} vs Ag/AgCl - E_{Fc} vs AgCl + 4.8) eV$; $E_g^{el} = E_{НОМО, CV} - E_{LUMO, CV}$. Для соединения 5 найдено, что $E_{onset}^{ox} = 0.67$ В, а $E_{onset}^{red} = -0.21$ В, таким образом, $E_{НОМО} = -5.06$ В, $E_{LUMO} = -4.18$ В, получается, что электрохимическая величина запрещенной зоны составляет всего 0,88 эВ.

Экспериментальная часть

Спектры 1H , ^{13}C ЯМР зарегистрированы на спектрометре Bruker AvanceNeo III HD (400 MHz) с использованием ТМС в качестве внутреннего стандарта. ИК-спектры зарегистрированы на спектрометре SpectrumTwo FTIR (PerkinElmer). Спектры флуоресценции записаны на спектрофлуорофотометре «Shimadzu RF-5301рс». Размер кюветы – 10x10 мм, концентрация растворов – 10^{-6} – 10^{-5} моль/л. УФ-спектры сняты на приборе «UV- 2600 UV-VIS спектрофотометр Shimadzu», концентрация растворов – 10^{-5} моль/л. Данные полученных спектров обрабатывались в программах UV Probe 2.42 и Panorama 3.1 Fluorescence, построение кривых выполнялось с использованием Microsoft Excel (2007, 2013).

Ход реакций и чистоту полученных соединений контролировали методом ТСХ на пластинках Sorbfil, разделение смесей, очистку целевых продуктов проводили на колонке, заполненной силикагелем (Lancaster, Silica gel 60, 0.060-0.2 mm) с применением подобранных с помощью ТСХ элюентов. Электрохимические исследования выполнены на потенциостате «Potentiostat/Galvanostat/ZRA Interface 1000» в стандартной трехэлектродной ячейке с использованием ИТО-электрода или хлорсеребряного электрода в качестве рабочих электродов, вспомогательный электрод – платиновая проволока (ЭРЛ-02), электрод сравнения – хлорсеребряный электрод (ЭВЛ-1М4), температура измерений – комнатная. ИТО электрод – стеклянные пластинки, покрытые с одной стороны проводящим индий-олово оксидным слоем (ИТО) с $R_s = 8$ – 12 Ом, фирмы Aldrich. Растворитель – CH_3CN ; соли $(C_2H_5)_4N^+ClO_4^-$ и $LiClO_4$ использовались как фоновые электролиты; $C_{фон} = 0.1$ моль/л, $C_{в-ва} = 1 \times 10^{-3}$ моль/л, скорость изменения потенциала (V_{scan}) = 100 мВ/с. Данные циклических вольтамперограмм обработаны в программе «Gammy Instruments Framework Date Acquisition Version 6.25», построение кривых выполнено с использованием Microsoft Excel (2007, 2013). Купленные альдегиды (тиофен-2-карбальдегид, 4-фторбензальдегид, N-метилпиррол-2-карбальдегид) использовались без дополнительной очистки.

2-Амино-4, 6-диметилпиримидин (1) [9].

К раствору сульфата гуанидина (8 г, 0.074 моль) и карбоната натрия (16.8 г, 0.16 моль) в 50 мл воды добавляли 15 мл ацетилацетона (11.62 г, 0.12 моль), полученную реакционную

массу перемешивали при кипячении в течение 1 ч, после чего охлаждали и выливали в воду со льдом, выпавший осадок отфильтровывали, при необходимости очищали перекристаллизацией из минимального количества метанола. Было получено вещество кристаллическое белого цвета. Выход: 42,4 %. $T_{пл}=162-164^{\circ}\text{C}$. ИК-спектр (вм; ν , см^{-1}): 3139, 3309, 3402 (NH_2). ^1H ЯМР (CDCl_3 ; δ , м.д.): 2.33 с (6H, 2 CH_3); 5.43 уш.с (2H, NH_2); 6.40 с (1H, пиримидин). УФ (CHCl_3 ; \square_{max} , нм): 241, 285. Соответствует литературным данным [9].

Общая методика синтеза 2-амино-4,6-ди[2-(R)винил]пиримидинов (2-5). Смесь 2-амино-4,6-диметилпиримидина **1** (1.23 г, 0.01 моль), соответствующего альдегида (0.022 моль) и катализатора Aliquat 336 (0.4 г, 0.45 мл, 0.001 моль) в 50 мл 5М р-ра NaOH кипятили с обратным холодильником в течение 12 ч, после чего охлаждали, выливали в лед и многократно экстрагировали хлористым метиленом, растворитель отгоняли, остаток очищали колоночной хроматографией на силикагеле, элюент – смесь хлористого метилена и этанола (10:0.4, v/v).

Амино-4,6-ди[2-(4-фторфенил)винил]-пиримидин (2). Кристаллическое вещество желтого цвета. Выход: 76.1 %. $T_{пл}=156-165^{\circ}\text{C}$. ИК-спектр (ваз. масло; ν , см^{-1}): 3312 (NH_2), 3502 (NH_2). ^1H ЯМР (CDCl_3 ; δ , м.д.; J , Гц): 5.04, 5.15 с (2H, NH_2); 6.71 с (1H, Pyrim); 6.83 д.д (2H, 2 $\text{HC}=\text{C}$, $J_1=15.9$, $J_2 = 3.3$); 7.08 т (4H, 2 Ph, $J_1=8.4$); 7.56 д.т (4H, 2Ph, $J_1=9.0$, $J_2=3.9$); 7.77 д.д (2H, 2 $\text{HC}=\text{C}$, $J_1=15.9$, $J_2 = 3.3$). УФ (CHCl_3 ; \square_{max} , нм; ϵ , $\text{M}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$): 280 (38533), 363 (14660). УФ (ТГФ; \square_{max} , нм; ϵ , $\text{M}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$): 292 (19420), 368 (12702). Флуоресценция (ТГФ; λ_{max} , нм): 440.

2-Амино-4,6-ди[2-(N-метилпиррол-2-ил)винил]пиримидин (3). Твердое вещество оранжевого цвета. Выход: 63 %. $T_{пл} = 190-195^{\circ}\text{C}$. ИК-спектр (ваз. масло; ν , см^{-1}): 3176, 3331, 3442 (NH_2). ^1H ЯМР (DMSO-d_6 ; δ , м.д.; J , Гц): 3.71 с (3H, CH_3); 6.08 т (2H, 2Pyr, $J=4.1$); 6,57 д.д (2H, Pyr, $J_1 = 4.3$ $J_2 = 0.9$); 6.63 и 6.68 д (2H, 2 $\text{HC}=\text{C}$, $J = 15.6$); 6.75 с (1H, Pyrim); 6.88 д.д (2H, Pyr, $J_1 = 4.3$ $J_2 = 0.9$); 7.62 и 7.67 д (2H, $\text{CH}=\text{C}$, $J = 15.6$). УФ (CHCl_3 ; \square_{max} , нм; ϵ , $\text{M}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$): 241 (7571), 303 (4503), 497 (13426), 517 (13313), 645 (591), УФ (ТГФ; \square_{max} , нм; ϵ , $\text{M}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$): 404 (14068), 279 (26455). Флуоресценция (ТГФ; λ_{max} , нм): 466.

2-Амино-4,6-ди[2-(тиофен-2-ил)винил]-пиримидин (4). Твердое вещество желтого цвета. Выход: 80 % $T_{пл} = 226-229^{\circ}\text{C}$. ИК-спектр (ваз. масло; ν , см^{-1}): 3177, 3308, 3481 (NH_2). ^1H ЯМР (CDCl_3 ; δ , м.д.; J , Гц): 4.95с (2H, NH_2); 6.62 с (1H, Pyrim); 6.71 и 6.76 д (2H, 2 $\text{HC}=\text{C}$, $J = 15.6$); 7.04 т.д (2H, 2Th, $J_1 = 4.2$, $J = 1.5$); 7.20 д (2H, 2Th, $J=3.6$); 7.29 уш.д (2H, Th, $J= 4.5$); 7.86 и 6.92 д (2H, 2 $\text{HC}=\text{C}$, $J = 15.9$). УФ (CHCl_3 ; λ_{max} , нм; ϵ , $\text{M}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$): 244 (17397), 287 (19586), 320 (24964), 388 (44290), 407 (38874), 437 (21255), 461 (21255). УФ (ТГФ; \square_{max} , нм; ϵ , $\text{M}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$): 277 (27367), 320 (17313), 388 (19500), 408 (15248). Флуоресценция (ТГФ; λ_{max} , нм): 442.

2-Амино-4,6-ди[2-(N-гексилфенотиазин-8-ил)винил]пиримидин (5). Твердое вещество оранжевого цвета. Выход: 74 %. ИК-спектр (ваз. масло; ν , см^{-1}): 3169, 3318, 3480 (NH_2), ^1H ЯМР (CDCl_3 ; δ , м.д.; J , Гц): 0.89 т (6H, 2 CH_3 , $J = 5.53$); 1.33-1.27 м (8H, 4 CH_2 , -N- CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_3), 1.46 м (4H, 2 CH_2 , -N- CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_3); 1.82 м (4H, 2 CH_2 , -N-

CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃); 3.88 м (4Н, 2CH₂, -N-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃); 6.23 уш.с (2Н, NH₂); 6.45-6.86 м (6Н, PhTz + 1Н Pyrim); 7.12 д (4Н, 2PhTz, $J = 9.3$); 7.37 м (2Н, 2PhTz); 7.54 м (2Н, 2HC=); 7.71 м (2Н, 2HC=); 7.9 уш.с (2Н, 2PhTz). УФ (CHCl₃; \square_{\max} , нм; ϵ , М⁻¹·см⁻¹): 260 (78942), 295 (77391), 395 (13855), 535 (26720). УФ (ТГФ; \square_{\max} , нм; ϵ , М⁻¹·см⁻¹): 292 (46290), 422 (37898). Флуоресценция (ТГФ; λ_{\max} , нм): 563.

10-Гексил-10Н-фенотиазин (6) [11]. К раствору фенотиазина (3.9 г, 0.02 моль) в 50 мл ДМСО добавляли NaOH (8 г, 0.20 моль), приливали н-гексилбромид (6.6 г, 5.7 мл, 0.04 моль), перемешивали в течение 12 ч, после чего реакционную массу выливали в воду. Органическую фазу экстрагировали CH₂Cl₂, растворитель отгоняли. Остаток хроматографировали, элюент ацетон – гексан (1:1), продукт – светлая густая жидкость. 10-Гексил-10Н-фенотиазин: ¹Н ЯМР (CDCl₃, δ , м.д., J, Гц): 0.82 т (3Н, CH₃, $J = 7.2$), 1.23 м (6Н, CH₂), 1.72 м (2Н, CH₂), 3.72 т (2Н, NCH₂, $J = 6,9$), 6.78 м (4Н, Ar), 7.06 м (4Н, Ar). Соответствует литературным данным [11].

10-Гексил-10Н-фенотиазин-3-карб-альдегид (7) [12]. К раствору N-гексилфенотиазина **6** (5.6 г, 0.02 моль) и ДМФА (1.9 г, 2 мл, 0.026 моль) в дихлорэтано (40мл) при перемешивании прикапывали POCl₃ (6.13 г, 3.73 мл, 0.04 моль).

Реакционную массу кипятили в течение 5 ч. Затем охлажденную до комнатной температуры смесь выливали в 200 мл воды и экстрагировали продукт CH₂Cl₂. Органические слои объединяли и промывали водой, растворитель упаривали, остаток очищали колоночной хроматографией. Выход: 58 %, продукт – твердое аморфное вещество желтого цвета. ¹Н ЯМР (CDCl₃; δ , м.д.; J, Гц): 0.86 т (3Н, CH₃, $J = 7.2$), 1.31 м (6Н, CH₂), 1.79 м (2Н, CH₂), 3.86 м (2Н, NCH₂), 7.16-7.5 м (2Н, Ar), 7.96д.д (2Н, Ar, $J = 7.2$), 8.1 с (2Н, Ar), 8.55 с (1Н, Ar), 10.05 с (1Н, CHO). Соответствует литературным данным [12, 17].

Выводы

В результате нами синтезирован ряд 2-амино-4,6-ди(2-арилвинил)пиримидинов, содержащих протяженную цепь сопряжения, исследованы их оптические и электрохимические свойства. Показано, что соединениям свойственен положительный сольватохромизм, ацидохромизм, а также низкие значения потенциалов окисления. 2-амино-4,6-ди(2-гетарилвинил)пиримидины, включающие 1-метил-1Н-пиррольный (**3**) и 10-гексил-10Н-фенотипзиновые (**5**) фрагменты обладают низкой шириной запрещенной зоны, **3**: $E_g^{opt} = 1,75$ эВ (ТГФ), $E_g^{elc} = 1,11$; **5**: $E_g^{opt} = 1,92$ эВ (CHCl₃); $E_g^{elc} = 0,88$ эВ, соответственно.

Библиографический список

1. *Hadad C., Achelle S., García-Martínez J.C., Rodríguez-Lopez J.* 4-Arylvinyl-2,6-di(pyridin-2-yl)pyrimidines: Synthesis and Optical Properties // *Journal of Organic Chemistry*. 2011. Vol. 76. P. 3837–3845.
2. *Vulpeş D., Chiriac A.* Synthesis and Spectroscopic Properties of New Pyrimidinic Azo-Dyes // *Annals of West University of Timisoara. Series of Chemistry*. 2009. Vol. 18. P. 53–60.
3. *Mamtimin X., Aikebaierjiang A., Alifujiang M., et al.* Synthesis, characterization and acidochromism of Poly (2-N,N-dimethylamino-4,6-Bis (2-thienyl)-pyrimidine) // *Journal of Polymer Research*. 2011. Vol. 1, P. 105–109.
4. *Theodorou V., Gogou M., Giannousi A., Skobridis K.* Insights into the N,N-diacylation reaction of 2-aminopyrimidines and deactivated anilines: an alternative N-monoacylation reaction // *Arkivoc*. 2014. P. 11–23.
5. *Е.А. Комиссарова, И.В. Лунегов, О.А. Майорова, и др.* Синтез и исследование новых поли(ариленивиниленов), включающих 2-замещенные пиримидиновые фрагменты // *Изв. АН, Серия хим.*, 2016, 65(9), 2291–2298
6. *Комиссарова Е.А., Лунегов И.В., Майорова О.А., и др.* Синтез 2-алкокси-4,6-ди(2-фенилвинил) пиримидинов, содержащих терминальные ТТФ-фрагменты // *Бутлееровские сообщения*. 2015. Вып. 42, № 4. С. 55–60.
7. *Komissarova E.A., Lunegov I.V., Shklyayeva E.V., Abashev G.G.* Synthesis of novel pyrimidine derivatives of D-[π]-D type containing heterocycles and TTF moieties // *3rd International Fall School “Organic Electronics” (IFSOE-2016)*, 17–23 Sept. 2016, M. P. 82.
8. *E.A. Komissarova, E.A. Sosnin, E.V. Shklyayeva, et al.* Synthesis of novel Y-shaped asymmetrical conjugated 2,4,6-trisubstituted pyrimidines and investigation of their optical and electrochemical properties // *Arkivoc*. 2017. P. 105–120.
9. *Olugbade T.A., Usifoh C.O., Oluwadiya J.O., Reisch J.* The reaction of amines with isoflavones. 2. Formation of phenolic sulfoamidopyrimidines // *Journal of Heterocyclic Chemistry*. 1990. Vol. 2, № 6. P. 1727–1728.
10. *Liu B., Hu X.L., Liu J., et al.* Synthesis and photophysical properties of novel pyrimidine-based two-photon absorption chromophores. // *Tetrahedron*. 2007. Vol. 48. P. 5958–596.
11. *Cho N.S., Park J.H., Lee S.K., et al.* Saturated and Efficient Red Light-Emitting Fluorene-Based Alternating Polymers Containing Phenothiazine Derivatives // *Macromolecules*. 2006. Vol. 39, № 1. P. 177–183.
12. *Zou Y., Wu W., Sang G., et al.* Polythiophene Derivative with Phenothiazine-Vinylene Conjugated Side Chain: Synthesis and Its Application in Field-Effect Transistors // *Macromolecules*. 2007. Vol. 40. № 20. P. 7231–7237.
13. *Райхардт К.* Растворители и эффекты среды в органической химии, М.: Мир, 1991, С. 763.
14. *Šulcová N., Nêmec I., Waisser K., Kies H.L.* Study of the Electrochemical Oxidation of Phenothiazine Derivatives in Acetonitrile Medium: The Effect of the Structure on the

Voltammetric Behavior // *Microchemical Journal*. 1980. Vol. 25, №. 4. P. 551–566.

15. Pluczyk S., Zassowski P., Quinton C., et al. The influence of the linker on electrochemical and spectroelectrochemical properties of donor-acceptor-donor triphenylamine-s-tetrazine derivatives // *Electrochimica Acta*. 2016. Vol. 216, №. P. 160–170.
16. He Y., Qi Z., Yu J., et al. Synthesis, characterization, and optical properties of a novel alternating 3-dodecyloxythiophene-copolyridine copolymer // *Polymer Bulletin*. 2009. Vol. 62. P. 139–149.
17. Li K.-C., Hsu Y.-C., Lin J.-T., et al. Novel Narrow-Band-Gap Conjugated Copolymers Containing Phenothiazine-Arylcyanovinyl Units for Organic Photovoltaic Cell Applications // *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*. 2008. Vol. 46, №. 13. P. 4285–4301.

References

1. Hadad C., Achelle S., García-Martínez J.C., Rodríguez-Lopez J. (2011), “4-Arylvinyl-2,6-di(pyridin-2-yl)pyrimidines: Synthesis and Optical Properties”, *Journal of Organic Chemistry*. Vol. 76, no. pp.3837-3845.
2. Vulpeş D., Chiriac A. (2009), “Synthesis and Spectroscopic Properties of New Pyrimidinic Azo-Dyes”, *Annals of West University of Timisoara. Series of Chemistry*. Vol.18, no. 1. pp. 53-60.
3. Mamtimin X., Aikebaierjiang A., Alifujiang M., Tuerxun T., Kurban Z., Sun W. F., Nurulla I. (2011), Synthesis, characterization and acidochromism of Poly (2-N,N-dimethylamino-4,6-Bis (2-thienyl)-pyrimidine), *Journal of Polymer Research*. Vol. 1, no. 1. pp. 105-109.
4. Theodorou V., Gogou M., Giannousi A., Skobridis K. (2014), “Insights into the N,N-diacylation reaction of 2-aminopyrimidines and deactivated anilines: an alternative N-monoacylation reaction”, *Arkivoc*. no. iv. pp. 11-23.
5. Komissarova E.A., Lunegov I.V., Mayorova O.A., Shklyayeva E.V., Abashev G.G. (2016), “Synthesis and investigation of poly(arylenevinylene)s, containing 2-substituted pyrimidine fragments”, *Russian Chemical Bulletin*. Vol. 65, no. 9. 2291-2298.
6. Komissarova E.A., Lunegov I.V., Mayorova O.A., Shklyayeva E.V., Abashev G.G. (2015), “Synthesis of 2-alkoxyи-4,6-di(2-phenylvinyl)pyrimidines, containing terminal TTF-fragments”, *Butlerov Communications*. Vol. 42, no 4. pp. 55-60 (In Rus.).
7. Komissarova E.A., Lunegov I.V., Shklyayeva E.V., Abashev G.G. (2016), “Synthesis of novel pyrimidine derivatives of D-[π]-D type containing heterocycles and TTF moieties”, *Proceedings of the 3rd International Fall School “Organic Electronics” (IFSOE-2016)*, 17-23 Sept. 2016, Moscow. p. 82.
8. Komissarova E.A., Sosnin E.A., Shklyayeva E.V., Osorgina I.V., Abashev G.G. (2017), “Synthesis of novel Y-shaped asymmetrical conjugated 2,4,6-trisubstituted pyrimidines and investigation of their optical and electrochemical properties”, *Arkivoc*. no. iii. pp. 105-120.
9. Olugbade T.A., Usifoh C.O., Oluwadiya J.O., Reisch J. (1990), “The reaction of amines with isoflavones. 2. Formation of phenolic

- sulfoamidopyrimidines”, *Journal of Heterocyclic Chemistry*. Vol.2, no 6. pp. 1727-1728.
- 10.Liu B., Hu X.L., Liu J., Zhao Y.D., Huang Z.L. (2007), “Synthesis and photophysical properties of novel pyrimidine-based two-photon absorption chromophores”, *Tetrahedron*. Vol.48. pp. 5958–5962.
- 11.Cho N.S., Park J.H., Lee S.K., Lee J., Shim H.K. (2006), “Saturated and Efficient Red Light-Emitting Fluorene-Based Alternating Polymers Containing Phenothiazine Derivatives”, *Macromolecules*. Vol. 39, no 1. pp.177-183.
- 12.Zou Y., Wu W., Sang G., Yang Y., Liu Y., Li Y. (2007), “Polythiophene Derivative with Phenothiazine–Vinylene Conjugated Side Chain: Synthesis and Its Application in Field-Effect Transistors”, *Macromolecules*. Vol. 40. No 20. pp. 7231-7237.
- 13.Reichardt C., T. Welton (1991), “Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry”, VCH, 2nd Ed. P.763.
- 14.Šulcová N., Nêmec I., Waisser K., Kies H.L. (1980), “Study of the Electrochemical Oxidation of Phenothiazine Derivatives in Acetonitrile Medium: The Effect of the Structure on the Voltammetric Behavior”, *Microchemical Journal*. Vol. 25, no. 4. pp. 551–566.
- 15.Pluczyk S., Zassowski P., Quinton C., Audebert P., Alain Rizzo V., Lapkowski M. (2016), “The influence of the linker on electrochemical and spectroelectrochemical properties of donor-acceptor-donor triphenylamine-s-tetrazine derivatives”, *Electrochimica Acta*. Vol. 216, no. pp. 160–170.
- 16.He Y., Qi Z., Yu J., Wang X., Wie B., Sun Y. (2009), “Synthesis, characterization, and optical properties of a novel alternating 3-dodecyloxythiophene-co-pyridine copolymer”, *Polymer Bulletin*. Vol. 62. pp. 139-149.
- 17.Li K.-C., Hsu Y.-C., Lin J.-T., Yang C.-C., Wei K.-H., Lin H.-C. (2008), “Novel Narrow-Band-Gap Conjugated Copolymers Containing Phenothiazine-Arylcyanovinyl Units for Organic Photovoltaic Cell Applications”, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*. 2008. Vol.46, no. 13. pp. 4285-4301

Об авторах

Хамбикова Евгения Денисовна,
бакалавр
кафедра органической химии
Пермский государственный
национальный исследовательский университет
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15

Комиссарова Екатерина Андреевна,
инженер
кафедра радиоэлектроники физики
и защиты информации
Пермский государственный
национальный исследовательский университет
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15.

About authors

Khambikova Evgeniya Denisovna,
Bachelor
Department of Organic Chemistry
Perm State University
15, Bukireva st., Perm, Russia, 614990

Komissarova Ekaterina Andreevna,
engineer
Department of Radioelectronics
and Protection of Information
Perm State University,
15, Bukireva st., Perm, Russia, 614990

Институт технической химии
Уральского отделения
Российской академии наук
614013, г. Пермь, ул. Академика Королева, 3
Ekaterina.komva@gmail.com

Postgraduate
Institute of Technical Chemistry
Ural Branch of the Russian Academy of Sciences,
3, Academic Korolev st., Perm, Russia
Ekaterina.komva@gmail.com

Шаврина Татьяна Владимировна,
старший преподаватель
кафедра органической химии
Пермский государственный
национальный исследовательский университет
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15.

Shavrina Tatyana Vladimirovna,
Senior lecture
Department of Organic Chemistry
Perm State University
15, Bukireva st., Perm, Russia, 614990

Шкляева Елена Викторовна,
кандидат химических наук, доцент,
зав. лабораторией ОПП
кафедра органической химии
Пермский государственный
национальный исследовательский университет
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15
EV_Shklyaeva@psu.ru

Shklyaeva Elena Victorovna,
Candidate of Chemistry
Associate professor, Head of a Lab
Department of Organic Chemistry
Perm State University
15, Bukireva st., Perm, Russia, 614990
EV_Shklyaeva@psu.ru

Абашев Георгий Георгиевич,
доктор химических наук, профессор
кафедра органической химии
Пермский государственный
национальный исследовательский университет
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15

Abashev Georgii Georgievich,
Doctor of Chemistry, Professor
Department of Organic Chemistry
Perm State University
15, Bukireva st., Perm, Russia, 614990

ведущий научный сотрудник
Институт технической химии Уральского
отделения Российской академии наук
614013, Пермь, ул. Академика Королева, 3
gabashev@psu.ru

Leading research fellow
Institute of Technical Chemistry Ural Branch of
the Russian Academy of Sciences,
3, Academic Korolev st., Perm, Russia
gabashev@psu.ru

Информация для цитирования

Е.Д. Хамбикова, Е.А. Комиссарова, Т.В. Шаврина, Е.В. Шкляева, Г.Г. Абашев. π -сопряженные 4,6-дизамещенные пиримидины на основе 2-амино-4,6-диметилпиримидина: синтез и исследование их оптических и электрохимических характеристик // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2019. Т. 9, вып. 2. С. 171–183. DOI: 10.17072/2223-1838-2019-2-171-183.

E.D. Khambikova, E.A. Komissarova, T.V. Shavrina, E.V. Shklyaeva, G.G. Abashev. π -sopriazhennyye 4,6-dizameshchennyye pirimidiny na osnove 2-amino-4,6-dimetilpirimidina: sintez i issledovanie ikh opticheskikh i elektrokhimicheskikh kharakteristik [π -conjugated 4,6-disubstituted pyrimidines on the basis of 2-amino-4,6-dimethylaminopyrimidine: synthesis and investigation of their optical and electrochemical characteristics] // Vestnik Permskogo universiteta. Seriya «Khimiya» = Bulletin of Perm University. Chemistry. 2019. Vol. 9. Issue 2. P. 171–183 (in Russ.). DOI:10.17072/2223-1838-2019-2-171-183.

УДК 546.98 + 547.15 + 547.821.2

DOI: 10.17072/2223-1838-2019-2-184

М.С. Денисов¹, А.А. Горбунов¹, В.А. Глушков^{1,2}

¹ Институт технической химии, Пермь, Россия

² Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

АДАМАНТИЛ-ЗАМЕЩЕННЫЕ Pd-PEPPSI КОМПЛЕКСЫ В РЕАКЦИИ СУЗУКИ–МИЯУРЫ

Синтезированы несимметричные адамантил-замещенные комплексы палладия (II) PEPPSI-типа; показана возможность их применения как прекатализаторов в реакции Сузуки–Мияуры. Проведено сравнение их активности с коммерчески доступным катализатором PEPPSI®-IPr.

Ключевые слова: палладий; комплексы; адамантан; имидазол; реакция Сузуки–Мияуры

M.S. Denisov¹, A.A. Gorbunov¹, V.A. Glushkov^{1,2}

¹ Institute of Technical Chemistry, Perm, Russia

² Perm State University, Perm, Russia

ADAMANTYL-SUBSTITUTED Pd-PEPPSI COMPLEXES IN SUZUKI–MIYAUURA REACTION

The novel unsymmetrical adamantyl-substituted palladium(II) complexes of PEPPSI-type were synthesized and used as precatalysts in the Suzuki–Miyaura reaction. Their activity was compared with commercial catalyst PEPPSI®-IPr.

Keywords: palladium; complexes; adamantane; imidazole; Suzuki–Miyaura

Введение

Синтез комплексов N-гетероциклических карбенов (NHC) с переходными металлами, изучение их химических свойств и каталитической активности – передовой край неорганической химии и металлокомплексного катализа [1, 2]. В последние годы особенно популярны стали так называемые Pd-PEPPSI комплексы (Pyridine-Enhanced Precatalyst: Preparation, Stabilization and Initiation), введенные в практику группой канадских ученых под руководством М.Г. Органа [3–5]. Pd-PEPPSI комплексы с различными лигандами были изучены в реакции Сузуки–Мияуры [6–11]. Катализаторы на основе адамантана находят широкое применение в металлокомплексном катализе и в органокатализе [12]. Адамантил имеет большой объем, в случае NHC характеризуемый величиной $\%V_{\text{bur}}$ (percent buried volume, процент внутреннего объема) [13], с которой, как правило, коррелирует каталитическая активность Pd-NHC комплексов в реакциях кросс-сочетания. Вместе с тем пока известен только один пример синтеза Pd-PEPPSI комплексов с адамантильным заместителем [14]. Ранее нами

были проведены исследования по катализу реакции Хека [15] и Соногаширы [16] NHC-Pd комплексами, образующимися *in situ* из пространственно затрудненных солей имидазолия на основе дитерпеновых матриц. Недавно нами получен ряд новых Pd-PEPPSI несимметричных комплексов на основе адамантилимидазола и изучена их каталитическая активность в реакции арилирования тиофенов [17]. Целью настоящей работы является изучение возможности использования этих Pd-PEPPSI комплексов как прекатализаторов в реакции Сузуки–Мияуры.

Результаты и обсуждение

Комплексы **1–4** имеют при металле хлоридные лиганды, а комплекс **5** – два атома брома. Их строение было подтверждено данными ЯМР ^1H - и ^{13}C -спектров, а также рентгеноструктурным анализом [17]. Все комплексы имеют *транс*-конфигурацию. Сигнал атома C(2), связанного с палладием, находится у соединений **1–4** в области δ 144.5 – 146.9 м. д., у комплекса **5** – при δ 143.0 м. д. Синтез комплексов **1–4** представлен на схеме 1.

Результаты опытов представлены в табл. 1, 2. Как известно, реакция Сузуки, помимо образования основного продукта (7), осложняется побочными реакциями: гомосочетанием фенилборной кислоты (продукт 8) [20]; гомосочетанием или восстановлением арилгалогенида [21]. В наших условиях побочный продукт гомосочетаний *n*-бромтолуола или *n*-хлортолуола наблюдался в незначительной степени: менее 1 % и около 1 % соответственно – в том числе и в контрольных опытах без катализатора. Следует отметить, что во всех каталитических опытах наблюдалось немедленное образование палладиевой черни за исключени-

ем опытов с катализаторами 4 и 6 в условиях А, в этих опытах чернь замечена через 5 и 20 мин соответственно, что коррелирует с выходом продукта 7. Увеличение времени реакции до 2 ч в условиях метода А не приводило к увеличению выхода. Из данных табл. 2 видно, что в воде увеличивается выход продукта гомосочетания 8. Возможный продукт восстановления (толуол) не определяли. Наибольшую активность в обеих сериях опытов проявляет коммерческий прекатализатор PEPPSI®-IPr (6), выходы продукта реакции Сузуки (7) 69 % и 56 %, для методов А и Б, соответственно.

Таблица 1

Результаты реакции между 4-бромтолуолом и фенилборной кислотой

Катализатор	Конверсия 4-бромтолуола (%) по данным ГХ/МС	Выход 7 (%) по данным ГХ/МС	Выход 8 (%) по данным ГХ/МС
1	100	19	след.
2	100	2	след.
3	100	4	5
4	100	20	7
5	100	6	5
6	100	69	25
Без катализатора	5	0	0

Таблица 2

Результаты реакции между 4-хлортолуолом и фенилборной кислотой

Катализатор	Конверсия 4-хлортолуола (%) по данным ГХ/МС	Выход 7 (%) по данным ГХ/МС	Выход 8 (%) по данным ГХ/МС
1	100	4	5
2	100	28	25
3	100	34	30
4	100	19	25
5	100	15	10
6	100	56	8
Без катализатора	100	0	0

Выводы

Таким образом, несмотря на высокий вклад адамантила в значение параметра $\%V_{\text{вир}}$, адамантилзамещенные Pd-PEPPSI комплексы на практике не показали высокой эффективности и селективности в реакции Сузуки–Мияуры как для 4-бромтолуола (метод А), так и для 4-хлортолуола (метод Б).

Экспериментальная часть

ИК-спектры были записаны на приборе Bruker FT-IR Vertex 80v в тонкой пленке, полученной испарением раствора в CHCl_3 непосредственно на пластинке NaCl. Температуры плавления измеряли на приборе ПТП. Масс-спектры записаны на приборе Agilent Technologies 6890N/5975B, колонка капиллярная HP-5ms, 30000×0.25 мм, 0.25 мкм, температура испарителя 260–290°C, программирование температуры в пределах 20–40 град/мин, газ-носитель – гелий, 1 мл/мин, масс-спектры получены методом электронного удара (70 эВ). Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C были записаны в CDCl_3 на приборе Bruker Avance Neo 400 (при 400 и 100 МГц); химические сдвиги (δ) приведены в м. д. – в качестве внутреннего стандарта в спектрах ЯМР ^1H использован (ГМДС), в спектрах ЯМР ^{13}C – сигналы остаточных протонов растворителя (77.0 м. д.). Элементный анализ на (С, Н, N) был проведен на приборе Vario EL cube. Фенилборная кислота и *трет*-бутилат калия производства Alfa Aesar, катализатор PEPPSI®-IPr (6) производства Aldrich, синтез солей адамантилимидазолия описан в работе [17], остальные реагенты – отечественного производства.

Общая методика синтеза комплексов 1–5.

К суспензии PdCl_2 (142 мг, 0.8 ммоль) в 5 мл пиридина (для 1, 2) или 20 мл ацетонитрила с

4.0 ммоль пиколина (для 3, 4) добавляли соль имидазолия (0.72 ммоль) и K_2CO_3 (297 мг, 2.15 ммоль). В случае 5 добавляли дополнительно 428 мг (5 экв.) KBr. Смесь примешивали 5–8 ч при 70°C. Затем растворитель отогнали под вакуумом. Кубовый остаток растворяли в 50 мл CH_2Cl_2 и промывали насыщенным водным раствором NaCl. Сушили над MgSO_4 . Продукты очищали колоночной хроматографией на силикагеле (элюент – CH_2Cl_2). Кристаллизовали из смеси петролейный эфир (40–70°C) – дихлорметан. Вещества описаны в работе [17].

Реакция Сузуки–Мияуры. Метод А [18]. Фенилборную кислоту (234 мг, 1.92 ммоль), 4-бромтолуол (274 мг, 1.6 ммоль), *трет*-бутилат калия (359 мг, 3.2 ммоль) и 27 мг фенантрена в качестве внутреннего стандарта растворяли в 40 мл пропанола-2. Из раствора отбирали 5 мл, в который добавляли 0.01 ммоль катализатора 1–6 (контрольный опыт проводили без катализатора). Все семь опытов ставили параллельно. Грели на бане при 75°C. По истечении 30 мин, и 2 ч отбирали аликвоту 1.5 мл. Аликвоту разбавляли 0.5 мл хлористого метилена и анализировали методом ГХ/МС.

Реакция Сузуки–Мияуры. Метод Б [19]. Фенилборную кислоту (234 мг, 1.92 ммоль), 4-хлортолуол (0.19 мл, 1.6 ммоль), *трет*-бутилат калия (359 мг, 3.2 ммоль) и 27 мг фенантрена в качестве внутреннего стандарта растворяли в 8 мл пропанола-2. Из раствора отбирали 1 мл, в который добавляли 0.01 ммоль катализатора 1–6 и 4 мл воды (контрольный опыт проводили без катализатора). Все семь опытов ставили параллельно. Перемешивали при 80°C. По истечении 6 ч экстрагировали в 6.2 мл хлористого метилена. Сушили над MgSO_4 . Анализировали методом ГХ/МС.

Благодарности

Авторы выражают благодарность инженеру И.А. Борисовой за съемку ИК-спектров; ведущему инженеру О.А. Майоровой – за запись ЯМР ^1H и ^{13}C спектров; научному сотруднику А.В. Харитоновой – за выполнение элементного анализа. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 17-03-00456-а).

Библиографический список

1. *Ed. Nolan S.P.* N-Heterocyclic Carbenes. Weinheim: Wiley-VCH, 2014. P. 543. URL: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/anie.201502195>
2. *Hopkinson M.N., Richter C., Schedler M., Glorius F.* An overview of N-heterocyclic carbenes // *Nature*. 2014. Vol. 510. P. 485–496. URL: <https://www.nature.com/articles/nature13384>
3. *O'Brien C.J., Kantchev E.A., Valente C., et al.* Easily Prepared Air- and Moisture-Stable Pd-NHC (NHC=N-Heterocyclic Carbene) Complexes: A Reliable, User-Friendly, Highly Active Palladium Precatalyst for the Suzuki–Miyaura Reaction // *Chem. Eur. J.* 2006. Vol. 12, №. 18. P. 4743–4748. URL: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/chem.200600251>
4. *Kantchev E.A.B., O'Brien C.J., Organ M.G.* Palladium Complexes of N-Heterocyclic Carbenes as Catalysts for Cross-Coupling Reactions—A Synthetic Chemist's Perspective // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2007. Vol. 46. P. 2768–2813. URL: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/anie.200601663>
5. *Diner C., Organ M.G.* What Industrial Chemists Want—Are Academics Giving It to Them? // *Organometallics*. 2019. Vol. 38. P. 66–75. URL: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.organomet.8b00818>
6. *Черненко А.Ю., Астахов А.В., Пасюков Д.В. и др.* Комплексы Pd-PEPPSI на основе 1,2,4-триазол-3-илиденовых лигандов — эффективные катализаторы реакции Сузуки—Мияуры // *Изв. АН. Сер. хим.* 2018. № 1. С. 79–84. URL: <http://www.russchembull.ru/rus/index.php?id=263&idi=4385&state=&rc=0&id>
7. *Xu X., Xu B., Li Y., Hong S.H.* Abnormal N-Heterocyclic Carbene Promoted Suzuki–Miyaura Coupling Reaction: A Comparative Study // *Organometallics*. 2010. Vol. 29. P. 6343–6349. URL: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/om100746r>
8. *Baier H., Kelling A., Holdt H.-J.* PEPPSI-Effect on Suzuki–Miyaura Reactions Using 4,5-Dicyano-1,3-dimesityl-imidazol-2-ylidene-Palladium Complexes: A Comparison between trans-Ligands // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2015. Vol. 2015. P. 1950–1957. URL: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/ejic.201500010>
9. *Yaşar S., Şahin Ç., Arslan M., Özdemir I.* Synthesis, characterization and the Suzuki–Miyaura coupling reactions of N-heterocyclic carbene–Pd(II)–pyridine (PEPPSI) complexes // *J. Organometal. Chem.* 2015. Vol. 776. P. 107–112. URL: <https://www.infona.pl/resource/bwmeta1.element.elsevier-01e9226b-b181-3496-ab90-c1064f41d99b>
10. *Rajabi F., Thiel W.R.* An Efficient Palladium N-Heterocyclic Carbene Catalyst Allowing the Suzuki–Miyaura Cross-Coupling of Aryl Chlorides and Arylboronic Acids at Room Temperature in Aqueous Solution // *Adv. Synth. Catal.* 2014. Vol. 356. P. 1873–1877. URL: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/adsc.201300841>
11. *Osińska M., Gniewek A., Trzeciak A.M.* Suzuki–Miyaura and Hiyama coupling catalyzed by PEPPSI-type complexes with non-bulky NHC ligand // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2016. Vol. 418–419. P. 9–18. URL: <https://www.infona.pl/resource/bwmeta1.element.elsevier-5485c54a-4133-32c7-a1eafb518d5762ff>
12. *Agnew-Francis K.A., Williams C.M.* Catalysts Containing the Adamantane Scaffold // *Adv. Synth. Catal.* 2016. Vol. 358. Iss. 5. P. 675–700. URL: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/adsc.201500949>
13. *Clavier H., Nolan S.P.* Percent buried volume for phosphine and N-heterocyclic carbene ligands: steric properties in organometallic chemistry // *Chem. Commun.* 2010. Vol. 46. P.

- 841–861. URL: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2010/cc/b922984a#!divAbstract>
14. Zeiler A., Rudolph M., Rominger F., Hashmi A.S.K.H. An Alternative Approach to PEPPSI† Catalysts: From Palladium Isonitriles to Highly Active Unsymmetrically Substituted PEPPSI Catalysts // *Chem. Eur. J.* 2015. Vol. 21. Iss. 31. P. 11065–11071. URL: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/chem.201500025>
 15. Глушков В.А., Горбунов А.А., Теплых Е.Н., Денисов М.С. N-гетероциклические карбены VI.* хиральные соли бензимидазолия на основе абиетана в качестве N-гетероциклических карбеновых лигандов в реакции хека // *Журн. орган. химии.* 2012. Т. 48. № 6. С. 818–822. URL: <https://elibrary.ru/item.asp?id=17852862>
 16. Горбунов А.А., Карманов В.И., Глушков В.А., Денисов М.С. N-гетероциклические карбены VII. Соли адамантилимидазолия на основе абиетана // *Журн. орган. химии.* 2013. Т. 49. № 7. С. 1077–1081. URL: <https://elibrary.ru/item.asp?id=19127788>
 17. Glushkov V.A., Denisov M.S., Gorbunov A.A. et al. Adamantanyl-substituted PEPPSI-type palladium(II) N-heterocyclic carbene complexes: synthesis and catalytic application for C–H activation of substituted thiophenes// *Chem. Heterocycl. Compd.* 2019. Vol. 55. Iss. 3. P. 217–228. URL: <https://hgs.osi.lv/index.php/hgs/article/view/4946>
 18. Ren H., Yao P., Xu S., et al. A new class of o-hydroxyaryl-substituted N-heterocyclic carbene ligands and their complexes with palladium // *J. Organomet. Chem.* 2007. Vol. 692. P. 2092–2098. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022328X07000769>
 19. Wang T., Xie H., Liu L., Zhao W.-X. N-heterocyclic carbene-palladium(II) complexes with benzoxazole or benzothiazole ligands: Synthesis, characterization, and application to Suzuki–Miyaura cross-coupling reaction // *J. Organomet. Chem.* 2016. Vol. 804. P. 73–79. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022328X15302539>
 20. Guarnizo A., Angurell I., Rossell M.D., et al. 4-Mercaptophenyldiphenylphosphine as linker to immobilize Pd onto the surface of magnetite nanoparticles. Excellent catalytic efficiency of the system after partial linker removal // *RSC Adv.* 2015. Vol. 5. P. 91340–91348. URL: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2015/ra/c5ra18953e/unauth#!divAbstract>
 21. Gómez-Villarraga F., Tovar J.D, Guerrero M., et al. Dissimilar catalytic behavior of molecular or colloidal palladium systems with a new NHC ligand // *Dalton Trans.* 2017. Vol. 46. P. 11768–11778. URL: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2017/dt/c7dt02729j#!divAbstract>

References

1. Ed. Nolan, S.P. (2014), “N-Heterocyclic Carbenes” *Weinheim: Wiley-VCH*, P. 543. URL: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/anie.201502195>
2. Hopkinson, M.N., Richter, C., Schedler, M., Glorius, F. (2014) “An overview of N-heterocyclic carbenes” *Nature*. Vol. 510. P. 485–496. URL: <https://www.nature.com/articles/nature13384>
3. O'Brien, C.J., Kantchev, E.A., Valente, C., et al. (2006) “Easily Prepared Air- and Moisture-Stable Pd–NHC (NHC=N-Heterocyclic Carbene) Complexes: A Reliable, User-Friendly, Highly Active Palladium Precatalyst for the Suzuki–Miyaura Reaction” *Chem. Eur. J.* Vol. 12. No. 18. P. 4743–4748. URL: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/chem.200600251>
4. Kantchev, E.A.B., O'Brien, C.J., Organ, M.G. (2007) “Palladium Complexes of N-Heterocyclic Carbenes as Catalysts for Cross-Coupling Reactions—A Synthetic Chemist's Perspective” *Angew. Chem. Int. Ed.* Vol. 46. P. 2768–2813. URL: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/anie.200601663>
5. Diner, C., Organ, M.G. (2019) “What Industrial Chemists Want—Are Academics Giving It to Them?” *Organometallics*. Vol. 38. P. 66–

75. URL: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.organomet.8b00818>
6. Chernenko, A.Yu., Astakhov, A.V., Pasyukov, D.V., et al. (2018) "Pd-PEPPSI complexes based on 1,2,4-triazol-3-ylidene ligands as efficient catalysts in the Suzuki–Miyaura reaction" *Russ. Chem. Bull.* Vol. 67. Iss. 1. P. 79–84. URL: <https://link.springer.com/article/10.1007/s11172-018-2040-8>
7. Xu, X., Xu, B., Li, Y., Hong, S.H. (2010) "Abnormal N-Heterocyclic Carbene Promoted Suzuki–Miyaura Coupling Reaction: A Comparative Study" *Organometallics*. Vol. 29. P. 6343–6349. URL: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/om100746r>
8. Baier, H., Kelling, A., Holdt, H.-J. (2015) "PEPPSI-Effect on Suzuki–Miyaura Reactions Using 4,5-Dicyano-1,3-dimesitylimidazol-2-ylidene-Palladium Complexes: A Comparison between trans-Ligands" *Eur. J. Inorg. Chem.* Vol. 2015. P. 1950–1957. URL: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/ejic.201500010>
9. Yaşar, S., Şahin, Ç., Arslan, M., Özdemir, I. (2015) "Synthesis, characterization and the Suzuki–Miyaura coupling reactions of N-heterocyclic carbene–Pd(II)–pyridine (PEPPSI) complexes" *J. Organometal. Chem.* Vol. 776. P. 107–112. URL: <https://www.infona.pl/resource/bwmeta1.element.elsevier-01e9226b-b181-3496-ab90-c1064f41d99b>
10. Rajabi, F., Thiel, W.R. (2014) "An Efficient Palladium N-Heterocyclic Carbene Catalyst Allowing the Suzuki–Miyaura Cross-Coupling of Aryl Chlorides and Arylboronic Acids at Room Temperature in Aqueous Solution" *Adv. Synth. Catal.* Vol. 356. P. 1873–1877. URL: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/adsc.201300841>
11. Osińska, M., Gniewek, A., Trzeciak, A.M. (2016) "Suzuki–Miyaura and Hiyama coupling catalyzed by PEPPSI-type complexes with non-bulky NHC ligand" *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. Vol. 418–419. P. 9–18. URL: <https://www.infona.pl/resource/bwmeta1.element.elsevier-5485c54a-4133-32c7-a1ea-fb518d5762ff>
12. Agnew-Francis, K.A., Williams, C.M. (2016) "Catalysts Containing the Adamantane Scaffold" *Adv. Synth. Catal.* Vol. 358. Iss. 5. P. 675–700. URL: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/adsc.201500949>
13. Clavier, H., Nolan, S.P. (2010) "Percent buried volume for phosphine and N-heterocyclic carbene ligands: steric properties in organometallic chemistry" *Chem. Commun.* Vol. 46. P. 841–861. URL: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2010/cc/b922984a#!divAbstract>
14. Zeiler, A., Rudolph, M., Rominger, F., Hashmi, A.S.K.H. (2015) "An Alternative Approach to PEPPSI† Catalysts: From Palladium Isonitriles to Highly Active Unsymmetrically Substituted PEPPSI Catalysts" *Chem. Eur. J.* Vol. 21. Iss. 31. P. 11065–11071. URL: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/chem.201500025>
15. Glushkov, V.A., Gorbunov, A.A., Teplykh, E.N., Denisov, M.S. (2012) "N-Heterocyclic carbenes: VI. Abietane-based chiral benzimidazolium salts as N-heterocyclic carbene ligands in the heck reaction" *Russ. J. Org. Chem.* Vol. 48. Iss. 6. P. 815–819. URL: <https://link.springer.com/article/10.1134/S1070428012060115>
16. Gorbunov, A.A., Karmanov, V.I., Glushkov, V.A., Denisov, M.S. (2013) "N-heterocyclic carbenes: VII. Abietane-based adamantylimidazolium salts" *Russ. J. Org. Chem.* Vol. 49. Iss. 7. P. 1062–1066. URL: <https://link.springer.com/article/10.1134/S1070428013070178>
17. Glushkov, V.A., Denisov, M.S., Gorbunov, A.A., et al. (2019) "Adamantanyl-substituted PEPPSI-type palladium(II) N-heterocyclic carbene complexes: synthesis and catalytic application for CH activation of substituted thiophenes" *Chem. Heterocycl. Compd.* Vol. 55. Iss. 3. P. 217–228. URL: <https://hgs.osi.lv/index.php/hgs/article/view/4946>
18. Ren, H., Yao, P., Xu, S., et al. (2007) "A new class of o-hydroxyaryl-substituted N-heterocyclic carbene ligands and their complexes with palladium" *J. Organomet. Chem.* Vol. 692. P. 2092–2098. URL:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022328X07000769>

19. Wang, T., Xie, H., Liu, L., Zhao, W.-X. (2016) "N-heterocyclic carbene-palladium(II) complexes with benzoxazole or benzothiazole ligands: Synthesis, characterization, and application to Suzuki–Miyaura cross-coupling reaction" *J. Organomet. Chem.* Vol. 804. P. 73–79. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022328X15302539>
20. Guarnizo, A., Angurell, I., Rossell, M.D., et al. (2015) "4-Mercaptophenyldiphenylphosphine as linker to immobilize Pd onto the surface of magnetite nanoparticles. Excellent catalytic ef-

ficiency of the system after partial linker removal" *RSC Adv.* Vol. 5. P. 91340–91348. URL:

<https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2015/ra/c5ra18953e/unauth#!divAbstract>

21. Gómez-Villarraga, F., Tovar, J.D, Guerrero, M., et al. (2017) "Dissimilar catalytic behavior of molecular or colloidal palladium systems with a new NHC ligand" *Dalton Trans.* Vol. 46. P. 11768–11778. URL: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2017/dt/c7dt02729j#!divAbstract>

Об авторах

Денисов Михаил Сергеевич,
кандидат химических наук, н
аучный сотрудник лаборатории биологически
активных соединений
Институт технической химии
Уральского отделения Российской академии наук
614013, г. Пермь, ул. Академика Королева, 3
denisov.m@itcras.ru; (342)2378266

Горбунов Алексей Аркадьевич,
кандидат химических наук, старший научный
сотрудник лаборатории синтеза активных
реагентов Институт технической химии
Уральского отделения Российской академии наук
614013, г. Пермь, ул. Академика Королева, 3
agorbunov@mail.ru; (342)2378266

Глушков Владимир Александрович,
доктор химических наук, доцент, старший
научный сотрудник лаборатории биологически
активных соединений Институт технической
химии Уральского отделения Российской
академии наук
614013, г. Пермь, ул. Академика Королева, 3
Профессор кафедры фармакологии и фармации
Пермский государственный
национальный исследовательский университет
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15
glusha55@gmail.com; (342)2378266

About the authors

Denisov Mikhail Sergeevich,
Candidate of Chemistry, Research Fellow at the
Laboratory of Biologically Active Compounds;
Institute of Technical Chemistry Ural Branch of
the Russian Academy of Sciences
3, Academic Korolev st., Perm, Russia, 614013
denisov.m@itcras.ru; (342)2378266

Gorbunov Aleksei Arkadevich,
Candidate of Chemistry, Senior Researcher of the
Laboratory of Active Reagents Synthesis ;
Institute of Technical Chemistry Ural Branch of
the Russian Academy of Sciences
3, Academic Korolev st., Perm, Russia, 614013
agorbunov@mail.ru; (342)2378266

Glushkov Vladimir Aleksandrovich,
Doctor of Chemistry, Senior Researcher of the
Laboratory of Biologically Active Compounds;
Institute of Technical Chemistry
Ural Branch of the Russian Academy of Sciences
3, Academic Korolev st., Perm, Russia, 614013
Doctor of Science, Professor of the Dept. of
Pharmacy and Pharmacology,
Perm State University,
15, Bukireva st., Perm, Russia, 614990
glusha55@gmail.com; (342)2378266

Информация для цитирования

М.С. Денисов, А.А. Горбунов, В.А. Глушков. Адамантил-замещенные Pd-PEPPSI комплексы в реакции Сузуки–Мияуры // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2019. Т. 9, вып. 2. С. 184–193. DOI: 10.17072/2223-1838-2019-2-184-193.

M.S. Denisov, A.A. Gorbunov, V.A. Glushkov. Adamantyl-zameshchennyye Pd-PEPPSI komplekсы v reaktsii Suzuki–Miyaura [Adamantyl-substituted Pd-PEPPSI complexis in Suzuki–Miyaura reacriion] // Vestnik Permskogo universiteta. Seriya «Khimiya» = Bulletin of Perm University. Chemistry. 2019. Vol. 9. Issue 2. P. 184–193 (in Russ.). DOI:10.17072/2223-1838-2019-2-184-193.

ПРАВИЛА ОФОРМЛЕНИЯ И ПРЕДОСТАВЛЕНИЯ РУКОПИСЕЙ СТАТЕЙ В ЖУРНАЛ «ВЕСТНИК ПЕРМСКОГО УНИВЕРСИТЕТА. СЕРИЯ ХИМИЯ»

В журнале «Вестник Пермского университета. Серия «Химия» печатаются работы сотрудников высших учебных заведений РФ и РАН, а также стран СНГ и других иностранных авторов.

Журнал публикует представленные в редакцию на русском и английском языках актуальные исследовательские работы, выполненные с применением современных методов, отвечающие профилю журнала, обладающие несомненной новизной, имеющие прикладное значение и теоретическое обоснование.

Вопрос об опубликовании статьи, ее отклонении решает редакционная коллегия журнала, и ее решение является окончательным.

Статьи должны представлять сжатое, четкое изложение полученных автором результатов, без повторения одних и тех же данных в тексте статьи, таблицах и рисунках. К статье должны быть приложены: заключение о возможности открытого опубликования, лицензионный договор, подписанный всеми авторами, список трех потенциальных рецензентов (Фамилия, Имя, Отчество, ученая степень, ученое звание, место работы, должность, электронная почта). Образец договора размещен на сайте press.psu.ru в разделе Вестник Пермского университета. Серия Химия – О нас – Отправка статей.

В статье должны сжато и четко излагаться современное состояние вопроса, цель работы, описание методики исследования и обсуждение полученных данных. Заглавие статьи должно полностью отражать ее содержание. Статьи должны быть тщательно отредактированы. Рекомендуется стандартизировать структуру статьи, используя подзаголовки **Введение, Экспериментальная часть, Результаты и обсуждение, Заключение/выводы.**

Статьи и сопроводительные документы представляются в редакцию в электронном виде через сайт журнала press.psu.ru, а также направляются на адрес редакции в печатном виде.

**Статьи, подготовленные без соблюдения указанных требований,
редакцией не рассматриваются и не возвращаются!**

ОФОРМЛЕНИЕ СТАТЬИ

Статья должна быть отпечатана на компьютере в текстовом редакторе MicrosoftWord версии 2007 или ниже. Формулы набираются в редакторе MicrosoftEquation версии 3.0 или ниже.

Размер страницы, используемый для написания статьи, – А4. Поля – 2 см со всех сторон. Расстояние до верхнего и нижнего колонтитулов – 1,25 см. Не допускается заполнения колонтитулов – они должны быть пустыми. Интервал до и после абзаца – 0 пт.

Основной текст статьи набирается шрифтом TimesNewRoman, кегль (размер шрифта) – 11 пт, междустрочный интервал – полуторный. Обязательно нужно поставить автоматическую расстановку переносов.

При оформлении статьи необходимо различать знаки дефис (-) и тире (–), знаки ноль (0) и букву О, английскую букву l (L) и единицу (1). Между числами ставится знак тире без отбивки (пробелов), напр.: 12–15.

В материалах должны использоваться физические единицы и обозначения, принятые в Международной системе единиц СИ (ГОСТ 9867-61), и относительные атомные массы элементов по шкале ¹²C. В расчетных работах необходимо указывать используемые программы. При названии соединений следует использовать терминологию ИЮПАК. Все сокращения должны быть расшифрованы, за исключением небольшого числа общеупотребительных.

Таблицы и рисунки подлежат нумерации в случае, если их больше 1. Названия таблиц набираются прямым полужирным шрифтом, названия рисунков – прямым светлым шрифтом, на один кегль меньше (10 пт).

В начале статьи слева курсивом набирается УДК, под индексом УДК полужирным шрифтом **И.О. Фамилия** авторов, следующей строкой – название организации (места работы), город, страна.

Заглавие статьи набирается прописными (большими) буквами полужирным шрифтом и форматировается по центру. Под этой информацией помещается аннотация статьи на русском языке, набранная светлым курсивом. После текста аннотации следует указать 4–6 ключевых слов (словосочетаний), характеризующих проблематику статьи (набрав их светлым прямым шрифтом).

Сразу после русского текста титульные данные на английском языке. Далее следует текст статьи.

ПРИМЕР ОФОРМЛЕНИЯ СТАТЬИ

УДК 542.8

Е.Н. Аликина, О.Ю. Александрова, П.М. Староверова, Э.С. Заплата

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ В СИСТЕМЕ ЖЕЛЕЗО (III) – САЛИЦИЛОВАЯ КИСЛОТА – ДИФЕНИЛГУАНИДИН В ВОДНО-АЦЕТОНОВЫХ И ВОДНО-ЭТАНОЛЬНЫХ РАСТВОРАХ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Исследовано комплексообразование ионов железа (III) с салициловой кислотой и дифенилгуанидином в водно-органических растворах. Найдены оптимальные условия спектрофотометрического определения железа. Различными методами установлены соотношения компонентов в комплексных соединениях.

Ключевые слова: салициловая кислота; дифенилгуанидин; комплексные соединения железа (III); водно-органические растворы.

E.N. Alikina, O.Yu. Aleksandrova, P.M. Staroverova, E.S. Zaplatina

Perm State University, Perm, Russia

**THE INVESTIGATION OF COMPLEXATION IN THE SYSTEM IRON (III) – SALICYLIC ACID
– DIPHENYLGUANIDINE IN WATER-ACETONE AND WATER-ETHANOL SOLUTIONS
BY SPECTROPHOTOMETRIC METHOD**

The complexation of iron (III) with salicylic acid and diphenylguanidine in an aqueous-organic solutions was investigated. The optimal conditions for the spectrophotometric determination of iron were found. The ratio of components in complex compounds were defined by various methods.

Keywords: salicylic acid; diphenylguanidine; complex compounds of iron (III); aqueous-organic solutions.

ОФОРМЛЕНИЕ БИБЛИОГРАФИЧЕСКОГО СПИСКА

Библиографический список должен быть расположен в порядке цитирования. В тексте статей указание на источник, помещенный в библиографическом списке, осуществляется следующим образом: в квадратных скобках указываются номер источника из библиографического списка. Например: [5], [5, 6], [7–10], [1, 3–5], [1, 3, 4].

Источники в библиографическом списке оформляются в соответствии с ГОСТом Р 7.0.5–2008.

Примеры:

1. *Басоло Ф., Пирсон Р.* Механизмы неорганических реакций. М.: Мир, 1972. С. 52.
2. *Yungnickel I.L., Peter E.D., Polgar A. et al.* Organic Analysis. New York, 1953. Vol. 1. P. 127.
3. *Булах А.Г., Булах К.Г.* Физико-химические свойства минералов и компонентов растворов. Л.: Недра, 1978. 167 с.
4. *Неводные растворители* / под ред. Т. Ваддингтона. М.: Химия, 1971. 369 с.
5. *Стрижов Н.К., Тюрина Л.В.* Экстракция металлов // Журнал органической химии. 1980. Т. 50, вып. 5. С. 1143–1147.

Сразу после библиографического списка размещается переводной пристатейный список литературы (**References**), оформленный в соответствии со стандартом Harvard (образец доступен на сайте ПГНИУ www.psu.ru в разделе Наука – Научные журналы – Методические материалы).

Пример:

References

1. Zabolotnykh, S.A., Denisova, S.A. and Lesnov, A.E. (2015), "Perm Liquid Extraction School: Formation and Development, *Bulletin of Perm Science Centre*, no. 3, pp. 51–60. (In Russ.).
2. *Diantipirilmethan i ego gomologi kak analiticheskie reagenty. Uchenye zapiski Permskogo universiteta* [Diantipyrylmethane and its homologues as analytical reagents. The researchers note. № 324]. (1974) Perm, SU. (In Russ.)

3. Petrov, B.I., Lesnov, A.E. and Denisova S.A. (2015), "Phase and extraction equilibrium in aqueous systems with stratified proteolytic interaction", *Journal of Analytical Chemistry*. Vol. 70, no. 6. pp. 563–576. (In Russ.).
4. Lesnov, A.E. and Denisova, S.A. (2014), "Gel Extraction by surfactants", *Bulletin of Perm University. Series "Chemistry"*. no. 1 (13). pp. 79–93.(In Russ.).

После библиографических списков размещаются сведения об авторах статьи, содержащие следующие данные: Фамилия, Имя, Отчество, ученая степень, ученое звание, должность, место работы, адрес, контактные телефон и(или) адрес электронной почты на русском и английском языках.

Пример:

Об авторах

Аликина Екатерина Николаевна,
кандидат химических наук, доцент
кафедра аналитической химии
Пермский государственный
национальный исследовательский университет
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15
alikina-en@yandex.ru

About the authors

Alikina Ekaterina Nikolaevna,
Candidate of Chemistry, Associate Professor of the
Department of Analytical Chemistry
Perm State University
15, Bukireva st. Perm, Russia, 614990
alikina-en@yandex.ru

Александрова Ольга Юрьевна,
студент
Пермский государственный
национальный исследовательский университет
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15
al_ol@mail.ru

Aleksandrova Ol'ga Jur'evna,
Student
Perm State University
15, Bukireva st., Perm, Russia, 614990
al_ol@mail.ru

Научное издание

Вестник Пермского университета. Серия «Химия» =

= Bulletin of Perm University. CHEMISTRY

Том 9 (2019)

Выпуск 2

Редактор *Е.В. Шумилова*
Корректор *В.Е. Пирожкова*
Компьютерная верстка *Д.В. Байбародских*
Онлайн-редакция *Н.С. Кистанова*
Дизайн обложки *И.В. Машевская*

Адрес учредителя и издателя:

614990, Пермский край,
г. Пермь, ул. Букирева, д. 15

Адрес редакции:

614990, Пермский край,
г. Пермь, ул. Букирева, д. 15

Химический факультет

Тел. +7 (342) 239-65-19;

e-mail: chemvestnik@psu.ru

Подписано в печать 24.06.2019 . Выход в свет 30.06.2019

Формат 60x84/8. Усл. печ. л. 12,32. Тираж 500 экз. Заказ 117



Издательский центр

Пермского государственного национального исследовательского университета

614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15

Типография ПГНИУ

614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15

Подписной индекс журнала в каталоге «Пресса России» 41026

Распространяется бесплатно и по подписке



Фото: Полудницин Анатолий