

Аннотация

Выпускная квалификационная работа посвящена изучению реакции линейно сопряженных пентенинонов с малононитрилом. Содержит литературный обзор и экспериментальную часть. В литературном обзоре рассмотрены строение и свойства активированных ненасыщенных соединений, C-H-кислот, замещенных никотинонитрилов, возможный путь протекания реакции между линейно сопряженными пентенинонами и малононитрилом, хроматография, масс-спектрометрия, рентгеноструктурный анализ, ЯМР-спектроскопия. В экспериментальной части содержится описание реакции малононитрила с линейно сопряженными пентенинонами, представлены данные о продуктах реакции, расшифрованы масс- и ЯМР-спектры продуктов.

Пояснительная записка к выпускной квалификационной работе содержит 62 страницы, 11 рисунков, 7 таблиц и библиографический список из 58 наименований.

Abstract

The title of the diploma paper is “The exploration of reaction between linearly conjugated pentenynones and malononitrile”. The aim of this work is to give some information about the experimental values of this reaction and its products.

The object of the diploma paper is the reaction between linearly conjugated pentenynones and malononitrile.

The subject of the diploma paper is the investigation of the reaction way, the influence of the conditions and the identification of products.

The first part gives details about the structural features of pentenynones and malononitrile, reactions between them and such methods for determining products as x-ray analysis, gas chromatography-mass spectrometry and NMR-spectroscopy. It also deals with biological activity of the synthesized cyanopyridines.

The second part of the diploma paper describes a series of experiments in different temperatures, with using different solvents and taking the reagents in different mole ratios. The experiment for definition the influence of substituents in linearly conjugated pentenynones was also conducted. The optimized methodology is presented.

The third part of the project deals with the results of the analysis, which show that products of the reaction between linearly conjugated pentenynones and malononitrile are substituted cyanopyridines. The results of the work are discussed.

It can be concluded that the new and relatively easy way to obtain synthesized cyanopyridines with potential biological activity, which was presented in the graduation work, has the importance in organic synthesis.

Содержание

Введение.....	5
1 Литературный обзор	6
1.1 Ненасыщенные активированные соединения.....	6
1.2 С-Н-кислоты	19
1.3 Путь реакции	24
1.4 Замещенные нитрилы.....	26
1.5 Хроматография.....	28
1.6 Масс-спектрометрия.....	30
1.7 Рентгеноструктурный анализ.....	32
1.8 ЯМР-спектроскопия.....	33
2 Результаты и их обсуждение.....	36
3 Экспериментальная часть.....	43
Заключение	55
Список использованных источников	56

Введение

Актуальность. Химия активированных ненасыщенных соединений – одно из важных направлений органической химии. Активированные ненасыщенные соединения различной природы служат основой для синтеза многих биологически активных веществ.

Линейно сопряженные пентенины имеют в своем составе несколько активных групп, способных вступать во взаимодействие с различными реагентами. Одним из вопросов работы было выяснить, по какому направлению протекает реакция линейно сопряженных пентенинов с малонитрилом.

Замещенные нитрилы, образующиеся в результате исследуемой реакции, обладают потенциальной биологической активностью, могут найти применение в сельском хозяйстве, как вещества, способствующие росту злаков.

Также данная реакция представляет теоретический интерес как модель для изучения взаимосвязи химических свойств соединения с их строением.

Цель: осуществить реакцию линейно сопряженных пентенинов с малонитрилом, проследить ее особенности.

Задачи:

1. Изучить информацию о строении и свойствах используемых реагентов.
2. Изучить информацию о технических методах и приемах анализа химических соединений.
3. На основе изученной информации составить литературный обзор по исследуемой теме.
4. Провести серию экспериментов по выявлению влияния условий на протекание реакции.
5. Провести серию экспериментов по выявлению влияния заместителей в субстрате на протекание реакции.
6. Провести анализ продуктов доступными методами.
7. Описать полученные результаты.
8. Сделать выводы о проделанной работе.

1 Литературный обзор

В данной работе представлено изучение реакции винилацетиленовых кетонов с малонитрилом. Винилацетиленовые кетоны являются представителями группы органических ненасыщенных активированных соединений. Малонитрил – типичная С-Н-кислота. Рассмотрим последовательно каждый из этих классов веществ.

1.1 Ненасыщенные активированные соединения

Ненасыщенные (непредельные) соединения содержат в своем составе кратные (двойные или тройные) связи. Связывание в этом случае происходит за счёт образования одной σ -связи и одной π -связи в случае двойной связи или за счёт одной σ -связи и двух π -связей в случае тройной связи. При σ -связывании орбитали перекрываются «по осевой линии». На рисунке 1 видно, что σ -связи могут образовывать две s-орбитали, одна s- и одна p-орбитали или две p-орбитали.

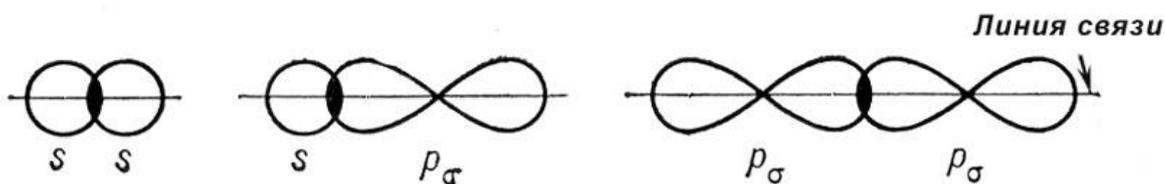


Рисунок 1 – Строение σ -связи

При π -связывании орбитали перекрываются по обе стороны от линии соединения атомов. На рисунке 2 видно, каким образом π -связи образуют две p-орбитали, одна p-орбиталь и одна d-орбиталь или две d-орбитали.

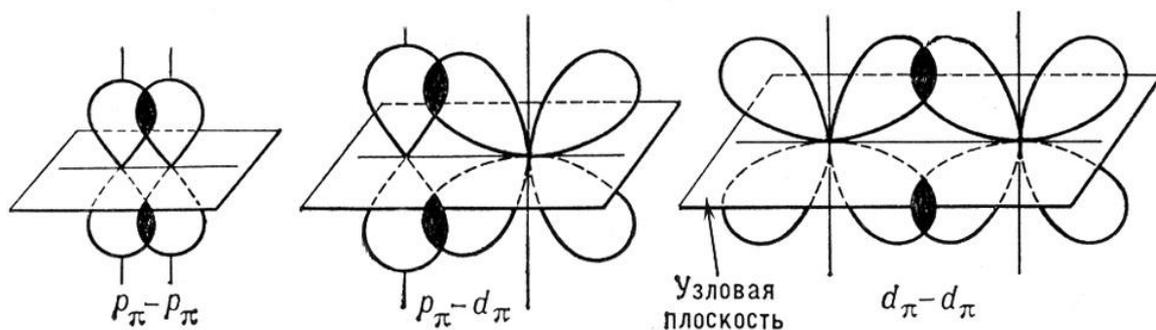


Рисунок 2 – Строение π -связи

Если сравнивать длину одинарной и двойной связи, видно, что двойная связь короче, чем одинарная:

$$d_{C-C} = 1,543 \text{ \AA},$$

$$d_{C=C} = 1,353 \text{ \AA}.$$

Из-за особой формы π -связи у ненасыщенных соединений появляются новые свойства, не характерные для предельных соединений.

Ненасыщенным соединениям свойственны реакции присоединения по кратным связям. При этом менее прочная π -связь разрывается, более прочная σ -связь сохраняется. Образуются новые связи между p -орбиталями ненасыщенного соединения, ранее участвовавшими в π -связывании, и орбиталями присоединяющихся атомов, молекул, ионов или радикалов.

Присоединение может протекать по нуклеофильному, электрофильному или радикальному механизму в зависимости от природы реагирующих соединений и условий реакции.

Остановимся подробнее на влиянии строения ненасыщенного субстрата на ход реакции присоединения.

С появлением в молекуле кратных связей наряду с индуктивным электронным эффектом становится возможным мезомерный эффект.

Электронные эффекты обусловлены смещением электронной плотности в молекуле.

Индуктивный электронный эффект – смещение электронной плотности по σ -связям, вызванной разницей в электроотрицательности атомов. Электронная плотность смещается к более электроотрицательному атому. Различают положительный индуктивный эффект (+I) для заместителей-доноров электронной плотности и отрицательный индуктивный эффект (-I) для заместителей, стягивающих на себя электронную плотность. Индуктивный эффект быстро затухает по цепи и уже у третьего-четвертого атома углерода в цепи практически не наблюдается. На рисунке 3 показано направление смещения электронной плотности за счёт индуктивного эффекта для соединения с акцепторным заместителем X (например, триалкиламмониевые, диалкилсульфониевые и прочие они-

вые соли, нитрогруппа, гидроксигруппа, алкоксигруппа, аминогруппа, галогены и т. п.) и для соединения с донорным заместителем Y (например, алкильные группы, металлы, металлоидные группы - силильные, борные, фосфорные и пр.).

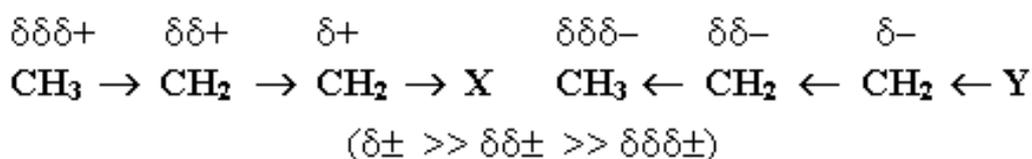


Рисунок 3 – Индуктивный эффект

Мезомерный эффект (эффект сопряжения, резонансный эффект) – смещение электронной плотности по π -связям. Может быть вызван разницей в электроотрицательности атомов, наличием у атома неподеленной электронной пары или свободной p-орбитали.

При проявлении мезомерного эффекта происходит изменение π -системы молекулы. Исходные π -связи молекулы перекрываются с π -связями или p-орбиталью заместителя (при этом p-орбиталь может быть свободна или заполнена неподеленной электронной парой). Из-за такого перекрывания возникает перераспределение электронной плотности в молекуле.

В отличие от индуктивного эффекта, мезомерный оказывает влияние на всю систему сопряженных π -связей и p-орбиталей, практически не затухает с удалением от атома или группы атомов, наличием которых он обусловлен.

Также, как и для индуктивного эффекта, различают положительный мезомерный эффект (+M) и отрицательный мезомерный эффект (-M).

Положительным мезомерным эффектом обладают заместители, способные приносить неподеленные электронные пары в π -систему. Например, галогены, гидрокси-, амино- и алкоксигруппы.

Отрицательным мезомерным эффектом обладают заместители, содержащие кратные связи с гетероатомами, электроотрицательность которых превышает электроотрицательность углерода. Например, карбонильная группа, цианогруппа и т. п [1-4].

На рисунке 4 показаны резонансные структуры для молекулы акролеина, возникающие в результате отрицательного мезомерного эффекта карбонильной группы.

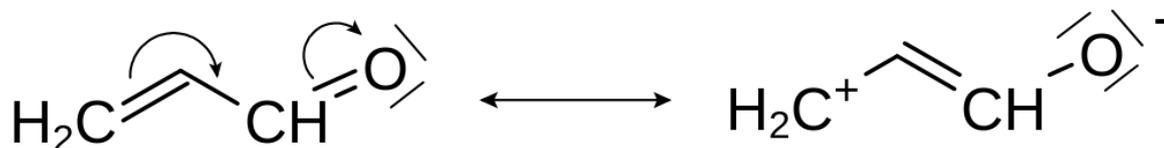


Рисунок 4 – Мезомерный эффект

В активированных ненасыщенных соединениях происходит смещение электронной плотности благодаря совместному действию всех электронных эффектов. Большое значение для системы сопряженных π -связей имеет мезомерный эффект.

В реакциях электрофильного присоединения двойную углерод-углеродную связь активирует электронодонорные заместители и дезактивирует электроноакцепторные заместители. Двойная углерод-углеродная связь является источником электронов для электрофильных реагентов; легкость отдачи электронов зависит от природы групп, которые связаны с углеродными атомами двойной связи. Следовательно, переходное состояние, которое приводит к первоначально образующемуся карбокатиону, стабилизируется электронодонорными заместителями путем делокализации возникающего положительного заряда; электроноакцепторные группы дестабилизируют переходное состояние, так как усиливают его положительный заряд.

Можно ожидать, что группы, являющиеся сильными акцепторами электронов, будут дезактивировать двойную углерод-углеродную связь по отношению к электрофильному присоединению. Именно такой эффект имеет место на практике: простые алкены в общем более реакционноспособны к реагентам типа брома и галогеноводородов, чем непредельные кислоты, кетоны, эфиры и нитрилы.

Но тем не менее это сильное стягивание электронной плотности, которое дезактивирует двойную углерод-углеродную связь относительно реагентов, нуждающихся в получении электронов, в то же время является активирующим

по отношению к той же двойной связи при взаимодействии с реагентами, обладающими избытком электронов. Как следствие - двойная углерод-углеродная связь непредельных кетонов, кислот, сложных эфиров или нитрилов становится очень доступной для атаки нуклеофилами и подвержена некоторым реакциям нуклеофильного присоединения, в которые не вступают простые алкены [5].

Таким образом, ненасыщенные соединения с акцепторными заместителями в α -положении относительно кратной связи являются дезактивированными по отношению к электрофильному присоединению и активированными по отношению к нуклеофильному присоединению.

На рисунке 5 показано смещение электронной плотности в простейших представителях ненасыщенных кетонов, кислот, сложных эфиров и нитрилов.

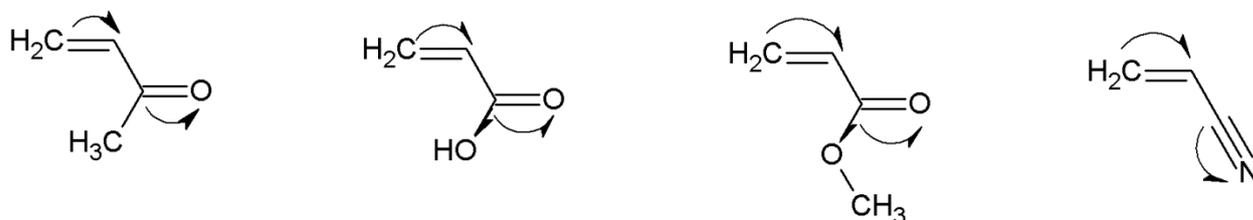
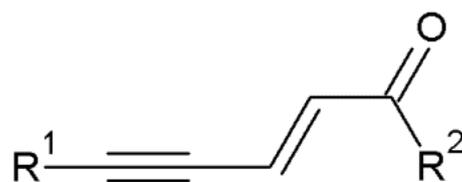


Рисунок 5 – Простейшие активированные ненасыщенные соединения

Винилацетиленовые кетоны, о которых пойдет речь в данной работе, имеют следующее строение:



В молекуле присутствует система сопряженных π -связей. На рисунке 6 отмечены p-орбитали, способные образовывать систему сопряженных π -связей в молекулах винилацетиленовых кетонов.

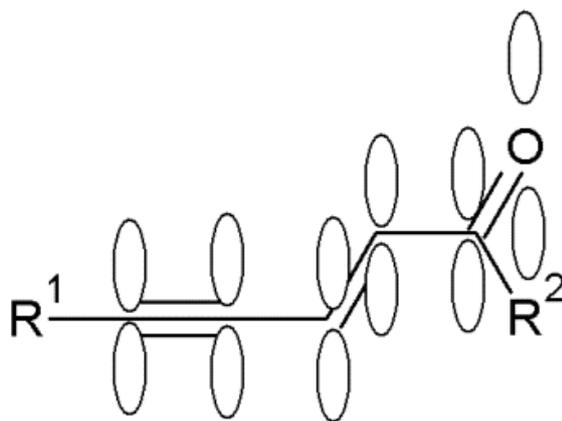


Рисунок 6 – Система сопряженных π -связей в молекулах винилацетиленовых кетонов

В этой системе происходит смещение электронной плотности, обусловленное сильным отрицательным мезомерным эффектом карбонильной группы. На рисунке 7 показано направление смещения электронной плотности в молекулах винилацетиленовых кетонов под действием данного эффекта.

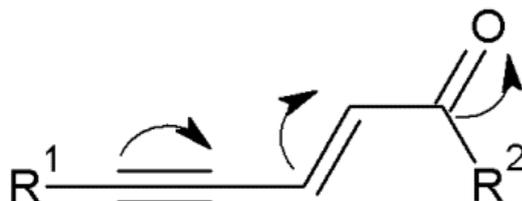


Рисунок 7 – Смещение электронной плотности в молекулах винилацетиленовых кетонов

Таким образом, за счёт смещения электронной плотности в молекуле появляются три положения, обедненные электронами. По каждому из этих трех положений становится возможной нуклеофильная атака [1-4]. На рисунке 8 отмечены потенциальные центры протекания реакции нуклеофильного присоединения к винилацетиленовым кетонам.

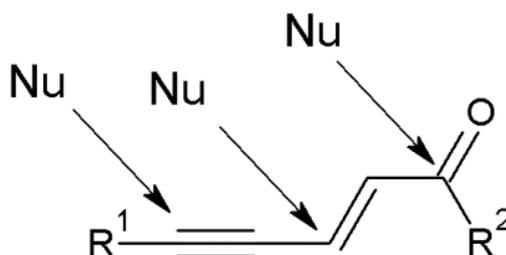
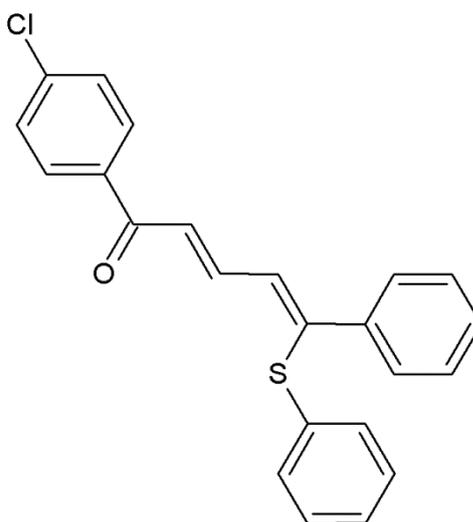


Рисунок 8 – Возможные пути нуклеофильного присоединения
Благодаря особенностям своего строения и обусловленной ими реакцион-

ной способности винилацетиленовые кетоны нашли широкое применение в органическом синтезе. В современных исследованиях представлен ряд работ, посвященных синтезу, свойствам и путям превращения винилацетиленовых кетонов и других активированных ненасыщенных соединений, сходных с ними по структуре.

Проводятся исследования структуры полученных активированных ненасыщенных соединений. Так, например, были получены данные о геометрическом строении (E,Z)-1-(4-хлорфенил)-5-(фенилсульфанил)пента-2,4-диен-1-она со следующей структурной формулой:



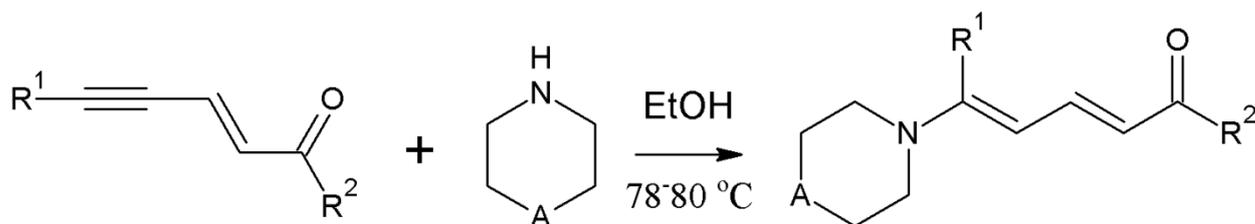
Пента-2,4-диен-1-оновый фрагмент данного соединения закручивается на $20,0^\circ$. Были измерены двугранные углы между плоскостями карбонильной группы и связанного с ней углеродного атома и удаленной C=C двойной связи и связанного с ней атома углерода. 4-хлорфенильная группа образует двугранный угол, равный $4,0^\circ$, с находящейся рядом карбонильной группой. Сопряжение между фенильным кольцом и двойной C=C связью отсутствует, двугранный угол между фенильным кольцом и C-C=C фрагментом составляет $34,3^\circ$. В кристаллическом состоянии молекулы связаны водородными связями C-H...O, формируя параллельные цепи [6].

Таким образом, не все π -связи, присутствующие в молекулах активированных ненасыщенных соединений могут участвовать в образовании единой сопряженной π -системы из-за стерических препятствий.

Также проводятся квантово-химические исследования свойств винилацетиленовых кетонов. Так, к примеру, были получены данные квантовохимических расчётов для оценки электрофильности винилацетиленовых кетонов с ароматическими заместителями в положении 1 и 5 (1,5-диарилпент-2-ен-4-ин-1-онов) методом DFT (B3PW91/6-31G(d, p)). В результате авторы пришли к выводу о примерно одинаковой реакционной способности двойной связи, тройной связи и карбонильной группы как электрофильной системы [7].

Благодаря способности винилацетиленовых кетонов присоединять нуклеофилы, данные вещества широко используют для синтеза новых функционализированных, а также гетероциклических соединений.

В качестве примера можно привести данные о синтезе 5-амино-1,5-диарилпента-2,4-диен-1-онов с использованием винилацетиленовых кетонов как реагентов. Енамины были получены путем нуклеофильного присоединения морфолина и пиперидина к 1,5-диарил-2-ен-4-ин-1-онам. Данное присоединение проходит по тройной связи вне зависимости от вида заместителя в ароматических кольцах субстрата. В результате были синтезированы с выходом до 93% (E,E)-5-амино-1,5-диарилпента-2,4-диен-1-оны.



R^1, R^2 – ароматические заместители.

A = O или CH_2 [8].

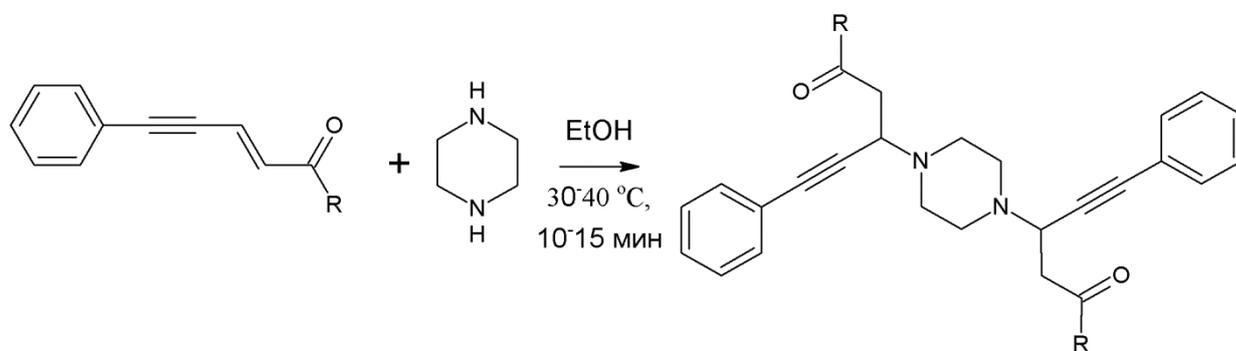
Таким образом, в данных условиях имеет место региоселективное нуклеофильное присоединение к молекуле винилацетиленового кетона с получением продукта присоединения по тройной связи.

В случае присоединения вторичных гетероциклических аминов (морфолина, пиперидина и пиперазина) к винилацетиленовым кетонам возможно протекание реакции по двойной связи (в условиях кинетического контроля) или по тройной связи (в условиях термодинамического контроля). Региоселективность

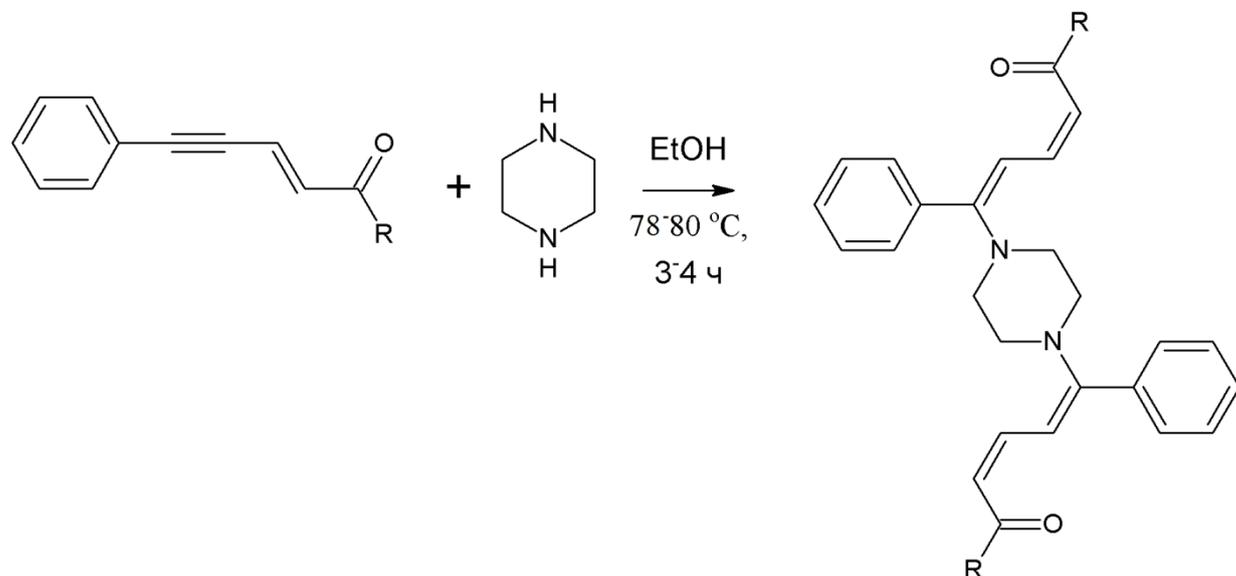
присоединения пиперазина к данным енинонам обусловлена природой заместителя в ароматическом кольце. Электронодонорные заместители в сопряженных кетонах направляют молекулу пиперазина к двойной связи, а электроноакцепторные группы – к тройной связи. В результате присоединения пиперазина образуются димеры за счёт наличия в молекуле гетероциклического амина двух функциональных групп, способных вступить в реакцию.

Приведем схему реакции присоединения пиперазина к сопряженным енинонам.

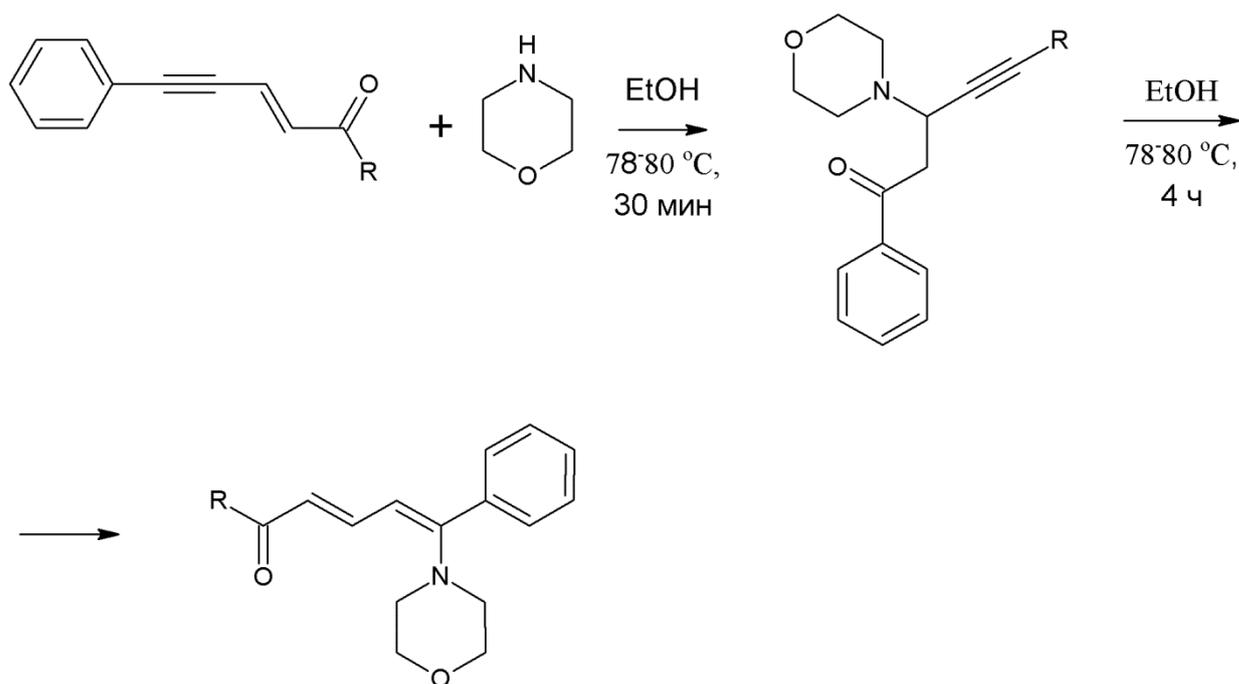
В условиях кинетического контроля:



В условиях термодинамического контроля:



В случае присоединения морфолина можно остановить реакцию на стадии образования продукта присоединения по двойной связи (кинетический контроль). В дальнейшем идет перегруппировка и образуется продукт присоединения по тройной связи (термодинамический контроль) [9].

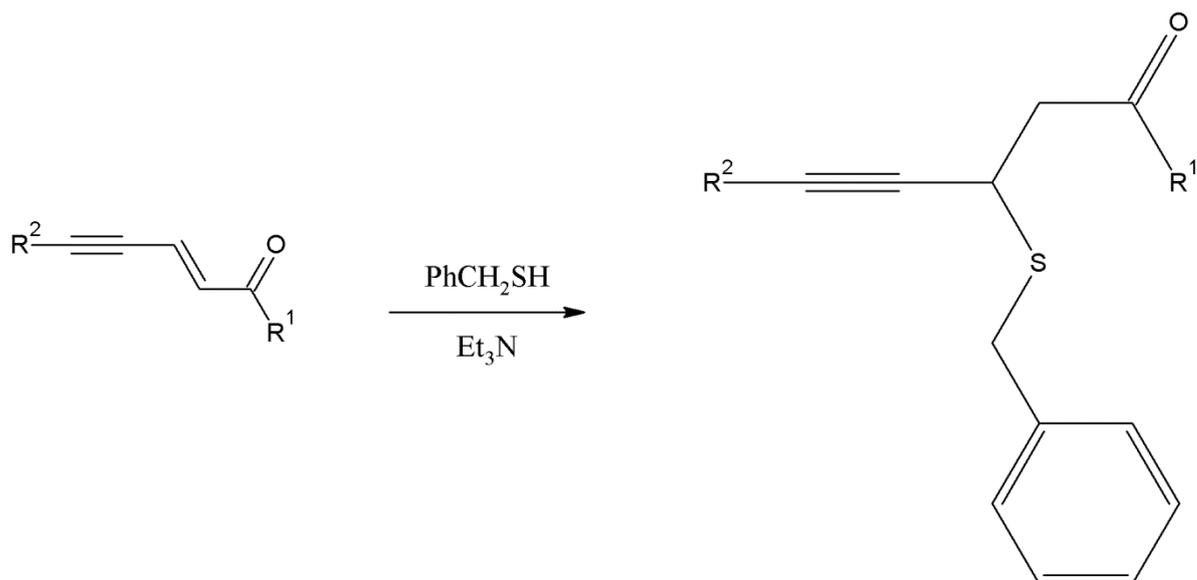


Таким образом, благодаря полученным данным, возможно направленное изменение условий и продолжительности реакции с целью получения одного из потенциальных продуктов реакции присоединения гетероциклических аминов к винилацетиленовым кетонам.

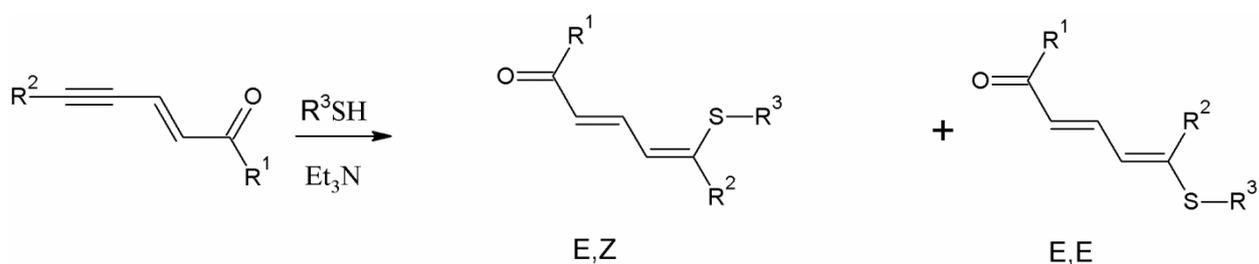
Представленные выше примеры относятся к реакциям присоединения к винилацетиленовым кетонам, где активным центром нуклеофила является атом азота. Приведем данные о присоединении других нуклеофильных агентов.

Известны работы о сульфировании винилацетиленовых кетонов. Так было установлено, что региоселективность нуклеофильного присоединения бензилтиолов и фенилметантиола к 1,5-диарил-пент-2-ен-4-ин-1-онам в этаноле в присутствии триэтиламина при 0-30°C определяется природой нуклеофила. Фенилметантиол присоединяется по двойной связи, в то время как бензилтиолы присоединяются по тройной связи. Продукты присоединения – 1,5-диарил-1,3-бензилсульфанилпент-4-ин-1-оны и 1,5-диарил-5-(4-арилсульфанил)пента-2,4-диен-1-оны – были выделены с выходом 43-89%. Заместители в ароматических кольцах субстрата не влияют на направление реакции [10].

Присоединение по двойной связи:



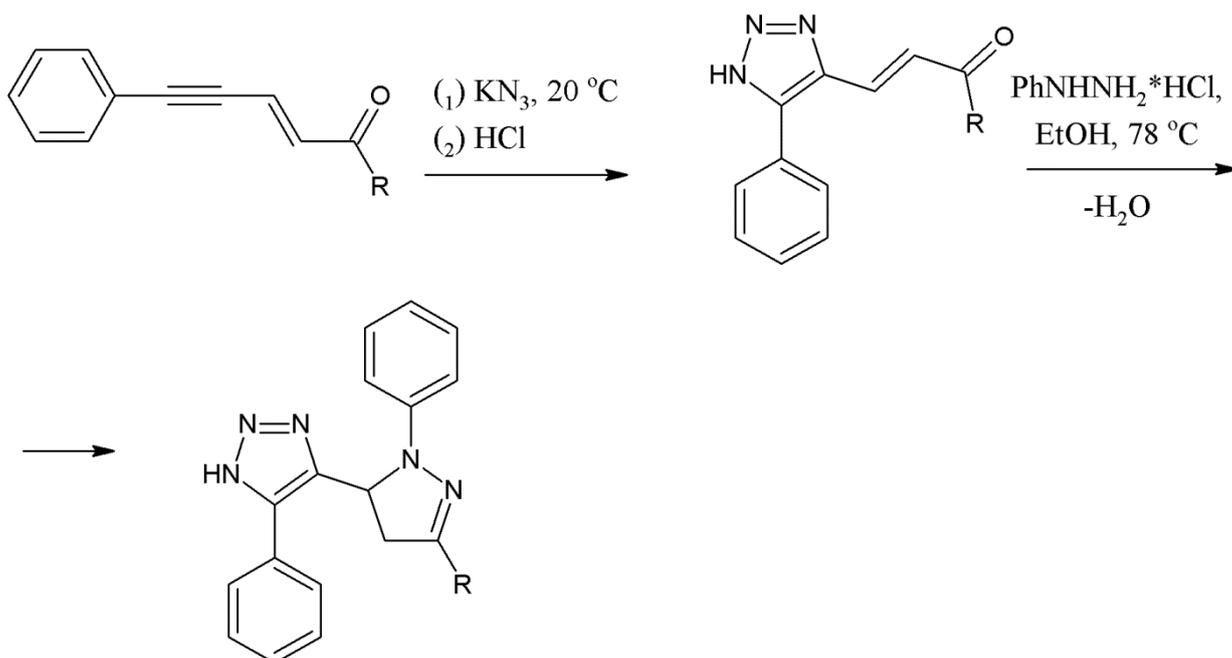
Присоединение по тройной связи:



Таким образом, подбирая нуклеофильный агент и условия реакции, можно получать новые функционализированные соединения из винилацетиленовых кетонов по реакции нуклеофильного присоединения.

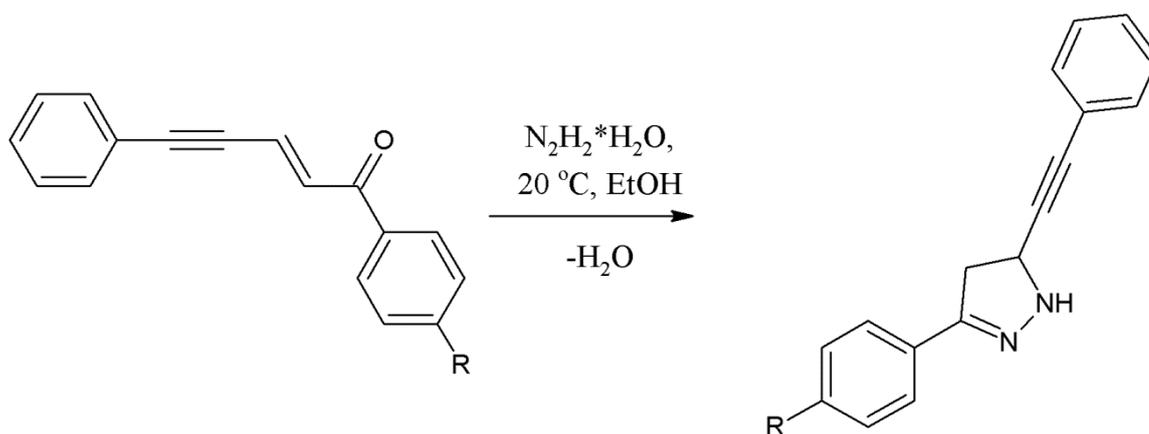
Винилацетиленовые кетоны часто являются исходными веществами для синтеза гетероциклических соединений.

Так, например, были получены 4,5-дигидро-1H-пиразол-5-ил-замещенные 1,2,3-триазолы из (E)-1-арил-5-фенилпент-2-ен-4-ин-1-онов путем реакции кетонов с азидом калия в ДМФА при комнатной температуре. Реакция завершается меньше, чем за 40 минут. 1,2,3-триазолы выделяют с выходом 95-97%. Полученные соединения легко вступают в реакцию с фенилгидразином при нагревании в кипящем этаноле, при этом получают 4-(4,5-дигидро-1H-пиразол-5-ил)-1H-1,2,3-триазолы с хорошим выходом (83-93%) [11].



Видно, что на первом этапе реакция идет по тройной связи, а на втором этапе затрагиваются двойная связь и карбонильная группа.

Другой пример синтеза гетероциклических соединений из винилацетиленовых кетонов – реакция с гидразингидратом. При взаимодействии винилацетиленовых кетонов с гидразингидратом в этаноле при комнатной температуре образуются 3-арил-5-(2-фенилэтинил)-4,5-дигидро-1Н-пиразолы с выходами до 84%.

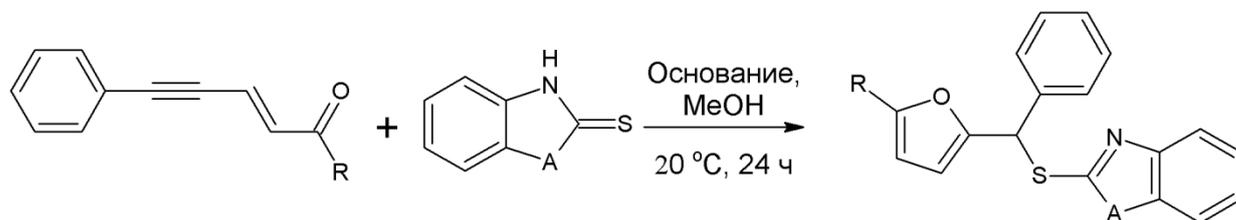


В реакционных смесях не было обнаружено продуктов присоединения гидразингидрата по тройной связи [12].

Таким образом можно из винилацетиленовых кетонов получать гетероциклические соединения, содержащие в цикле азот в качестве гетероатома.

Существуют примеры синтеза из винилацетиленовых кетонов гетероцик-

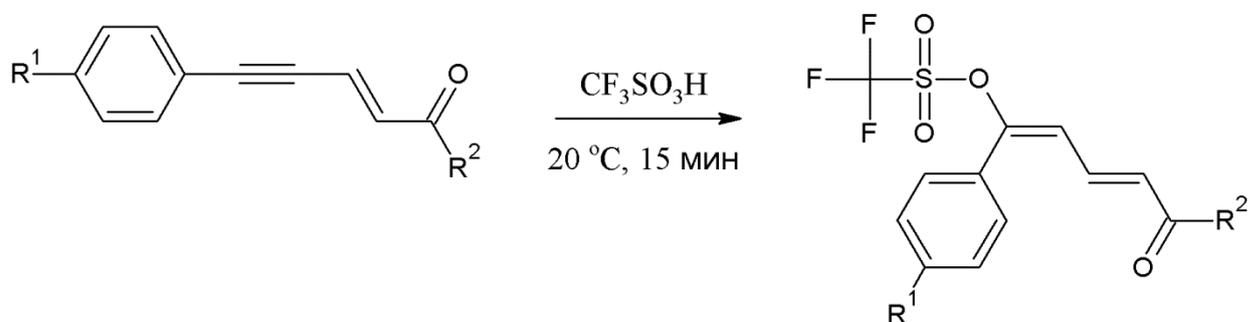
лических соединений, содержащих кислород в качестве гетероатома. Так реакция (E)-1,5-диарилпент-2-ен-4-ин-1-онов с 2-меркаптобензотиазолом и 2-меркаптобензимидазолом в условиях основного катализа приводит к образованию 2-{[(5-арилфуран-2-ил)фенилметил]сульфанил}-1,3-бензазолов.



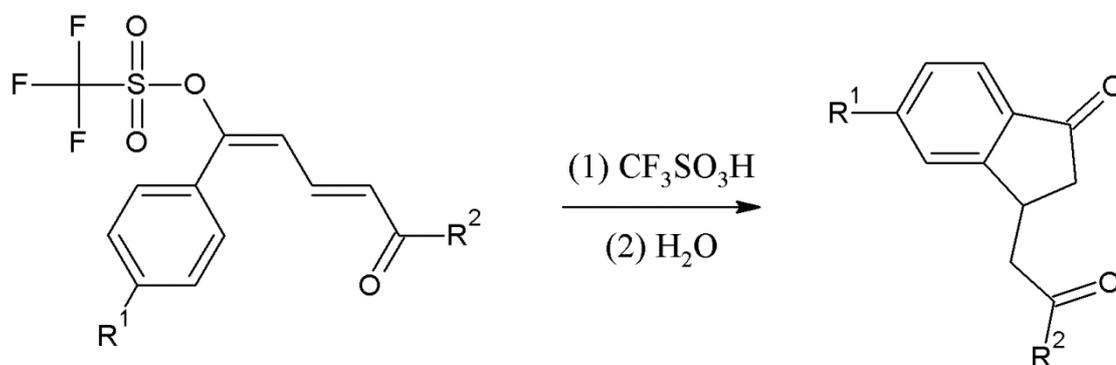
A=S или NH [13].

Происходит циклизация винилацетиленового кетона в фурановое кольцо.

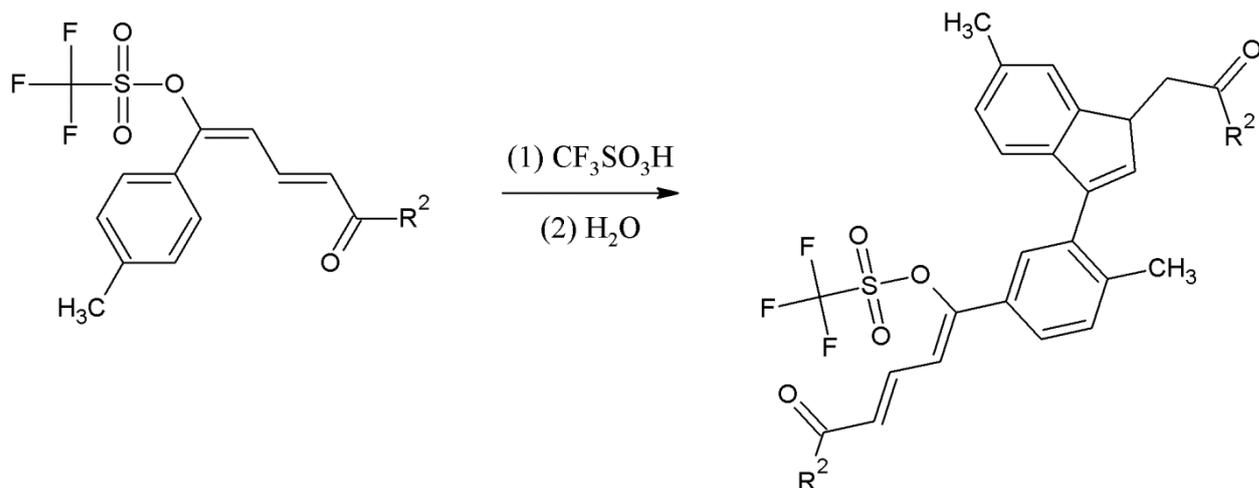
Известны примеры циклизации винилацетиленовых кетонов в карбоциклические фрагменты. Так в суперкислой среде в трифторметансульфокислоте происходит сначала присоединение молекулы кислоты по тройной связи с образованием соответствующих бутаденилтрифлатов, а затем их циклизация в индановые или инденовые производные в зависимости от заместителей в ароматическом кольце, сопряженных с бутадиеновым фрагментом.



При R¹=H, Cl, Me (выход – 57-73%):



При R¹= Me (выход – 58-66%):



В менее кислых средах (10% об. пиридина в трифторметансульфокислоте) происходит только образование бутадиенилтрифлатов [14].

Таким образом, подбирая нужные реагенты и условия реакции, можно получать различные гетероциклические и карбоциклические соединения из ви-нилацетиленовых кетонов.

Перейдем к рассмотрению второго участника реакции, исследуемой в данной работе, - малонитрилу.

1.2 С-Н-кислоты

Существует несколько определений понятия «кислота».

По определению Аррениуса (1884 г.), кислота – это соединение, образующее при диссоциации в водном растворе ионы водорода H^+ . К недостаткам определения Аррениуса следует отнести ограниченность понятия кислоты, поскольку это понятие применимо только для водных растворов и не рассматривает реакции, протекающие в органических растворителях и в газовой фазе.

Согласно общей (протонной) теории кислот и оснований Бренстеда (1923 г.), кислота – это вещество, способное отдавать протон, например, HCl , H_3O , CH_3COOH , NH_4^+ , H_2O и др. Кислоту и основание, связанные уравнением



называются сопряжёнными.

Существуют вещества, не содержащие водорода ($SnCl_4$, BF_3 , $AlCl_3$, $ZnCl_2$ и др.), но кислотные свойства их хорошо известны.

Поэтому Льюис (1938 г.) предложил кислотой называть любое вещество, способное использовать свободную пару электронов другой молекулы для образования устойчивой электронной конфигурации другого атома.

Кислотами Льюиса являются такие соединения, как FeCl_3 , AlCl_3 , BF_3 .

Льюисовские кислоты и основания могут и не содержать протонов, это акцепторы или доноры электронов соответственно.

По Усановичу (1939 г.), кислота – это вещество, способное отдавать катионы, соединяющиеся с анионами или электронами, или нейтрализующее основание с образованием соли [15].

В зависимости от природы элемента, с которым связан протон, различают четыре основных типа органических кислот Бренстеда:

- O-H – кислоты — карбоновые кислоты, спирты, фенолы;
- S-H – кислоты — тиолы;
- N-H – кислоты — амины, амиды, имиды;
- C-H – кислоты — углеводороды и их производные.

Сила кислоты зависит от природы атома при кислотном центре и от его структурного окружения.

С ростом электроотрицательности атома кислотность соединений увеличивается, так как стабилизируется образующийся при отщеплении протона анион.

Кислотность уменьшается в ряду:

OH-кислоты > NH-кислоты > CH-кислоты [16].

В таблице 1 приведены данные для сравнения кислотности связей O-H, N-H и C-H в органических соединениях [17, 18].

Таблица 1 – Сравнение констант диссоциации различных связей в органических соединениях

	$\text{CH}_3\text{O-H}$	$\text{CH}_3\text{NH-H}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-H}$
pK_a	16	30	40

Видно, что константа диссоциации этана очень мала, это вызвано тем, что углерод не обладает высокой ЭО, поэтому для появления С-Н-кислотности необходимо наличие электроноакцепторных групп, стабилизирующих анион за счёт индуктивного и мезомерного эффектов. На рисунке 9 представлены примеры заместителей, способных придавать органическим соединениям С-Н-кислотность, и показаны направления электронных эффектов в них.

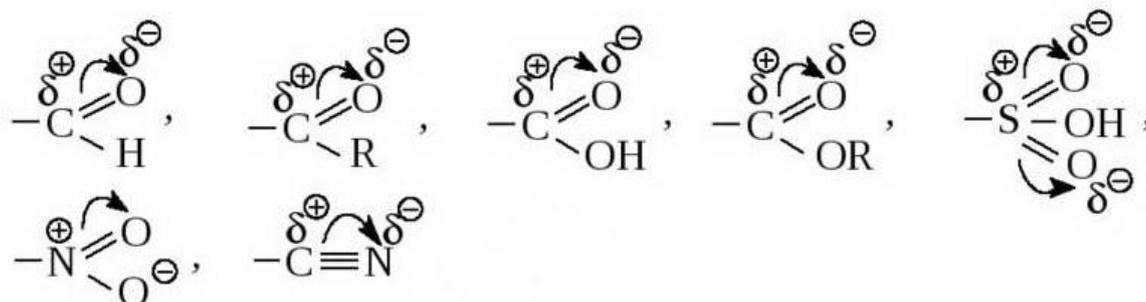
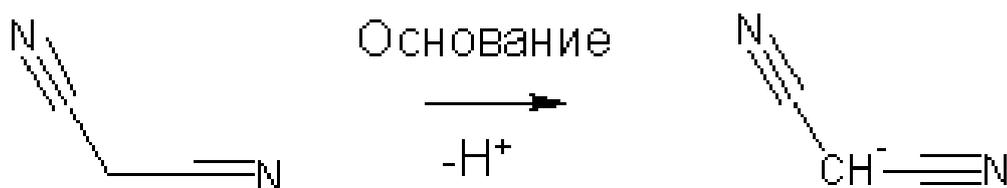


Рисунок 9 – Заместители, способствующие появлению С-Н-кислотности

Карбонильная, карбоксильная, сложноэфирная, сульфо-, нитро-, нитрильная группы стягивают на себя электронную плотность, способствуют ослаблению связи С-Н с углеродом в α положении, стабилизируют карбоанион, образующийся при отщеплении протона [16].

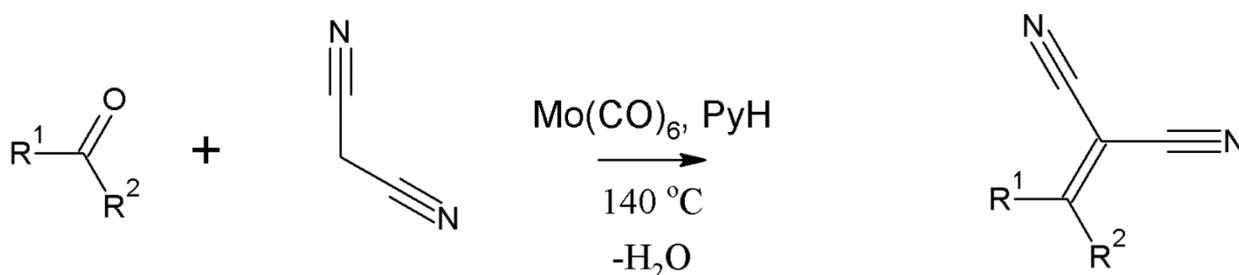
Малонитрил имеет в своей структуре две сильные электроноакцепторные нитрильные группы, связанные с метиленовым фрагментом. В присутствии оснований малонитрил способен отдавать протон с образованием карбоаниона, стабилизированного нитрильными группами.



$pK_a(1) = 11,19$ (25°C, вода) [17,18].

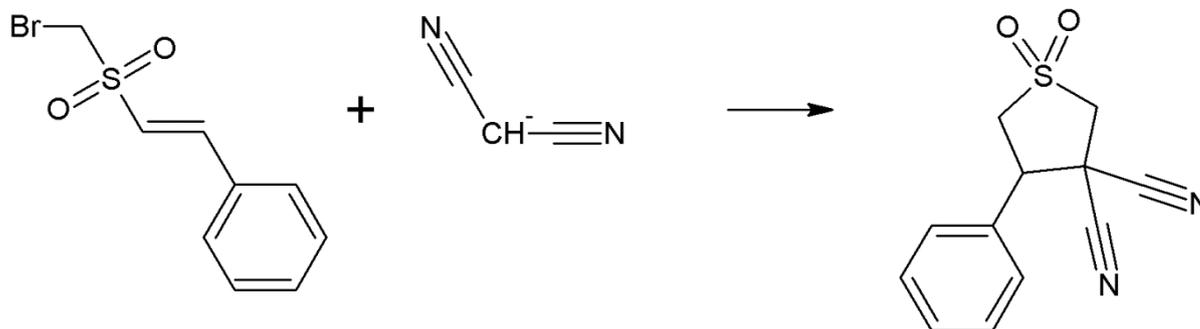
Образующийся карбоанион может выступать в роли нуклеофильного агента во многих реакциях. Благодаря этой особенности малононитрил нашел широкое применение в органическом синтезе.

Так была представлена работа о конденсации малононитрила с альдегидами и кетонами, приводящей к образованию алкилиденмалононитрилов с выходом 75-100%. Данная реакция катализируется гексакарбонилем молибдена, активированным пиридином или морфолином, при 140 °С [19].



В данном случае малононитрил взаимодействует с карбонильной группой.

Малононитрил способен вступать в реакцию с бромметил-(E)-β-стирилсульфоном с образованием продукта инициируемой присоединением по Михаэлю циклизации – производного тетрагидротиофен-S,S-диоксида [20].

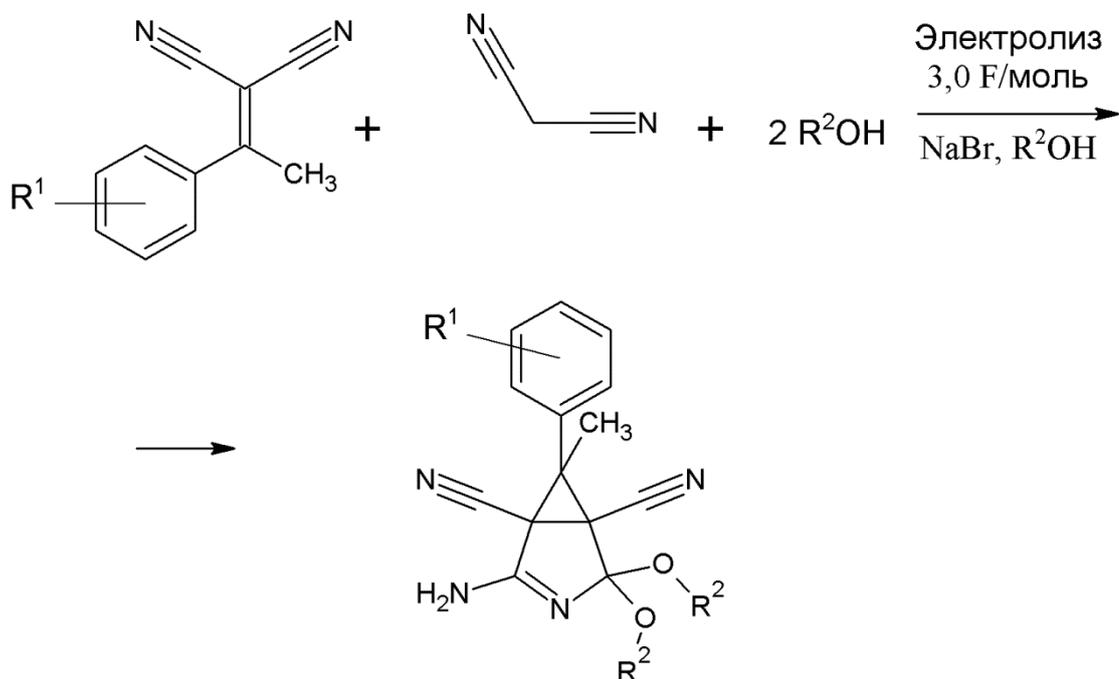


Для генерации карбоаниона из малононитрила используют гидрид натрия [20].

Известны примеры присоединения малононитрила к некоторым (алкенил-

1-ил)- и (циклоалкен-1-ил)бромметилсульфонам [21], а также к α -бромвинил и α -бромстирилсульфонам [22]. В результате такого присоединения образуются функционализированные производные метиленциклопентана и метиленциклогексана в случае бромметил(циклопентен-1-ил)- и бромметил(циклогексен-1-ил)сульфонов или производные тетрагидротиофен-*S,S*-диоксида в случае бромметил(гексен-1-ил)- и бромметил(гептен-1-ил)сульфонов [21]; бензил-, метил- и фенил(α -бромвинил)сульфоны реагируют с образованием сульфонилзамещенных циклопропанов [22]. Реакция протекает в ТГФ при 20–50°C [21, 22].

Известен пример участия малононитрила в синтезе бициклических соединений, состоящих из циклопропанового и пирролинового фрагментов. Реакция протекает стереоселективно, инициируется электрокаталитически. В данном синтезе происходит трансформация бензилиденмалононитрилов и малононитрила в (1*R**,5*S**,6*S**)-6-арил-2-амино-4,4-диалкокси-1,5-дициано-6-метил-3-азабицикло[3.1.0]гекс-2-ены [23].



Таким образом, за присоединением малононитрила может следовать циклизация, если в субстрате присутствуют активные функциональные группы.

Из приведённых выше примеров видно, что при определенных условиях

малононитрил может взаимодействовать и с карбонильной группой, и с кратными связями. Все эти группировки присутствуют в молекулах винилацетиленовых кетонов. Теоретически исследуемая реакция малононитрила с винилацетиленовыми кетонами может протекать по трем направлениям: по карбонильной группе, по двойной связи или по тройной связи.

1.3 Путь реакции

Было выдвинуто предположение, что механизм взаимодействия малононитрила с винилацетиленовыми кетонами, катализируемое алкоксидами металлов, имеет сходство с механизмом ранее изученного взаимодействия малононитрила с халконами, которые как и винилацетиленовые кетоны имеют в своем составе карбонильную группу и двойную связь, но не имеют в отличие от винилацетиленовых кетонов тройной связи.

Катализируемая основаниями реакция замещённых халконов с малононитрилом при использовании этилата натрия в этаноле при комнатной температуре приводит к образованию 2,4-диарил-5-циано-6 этоксипиридина. Аналогично 2,4-диарил-5-циано-6 метоксипиридин был получен в присутствии метилата натрия в метаноле в качестве катализатора. Следует считать, что реакция начинается с присоединения по Михаэлю малононитрила к α,β -ненасыщенному кетону 1 с выходом промежуточного продукта 2, за которым следует циклизация к 3 через нуклефильную атаку карбонильного кислорода по цианогруппе и затем перегруппировка по Димроту к 4. Нуклефильная атака алкоксидным анионом по лактамной карбонильной группе в 4 приводит к 5. Диспропорционирование 5 даёт 7 и невыделяемую производную пиридина 6. Последующая дегидратация 7 ведёт к производной ароматического цианопиридина, 8 или 9 [24].

На рисунке 10 представлена схема данной реакции.

На практике предположение о схожем пути реакций малононитрила с халконами и с винилацетиленовыми кетонами в присутствии алкоксидов металлов подтверждается.

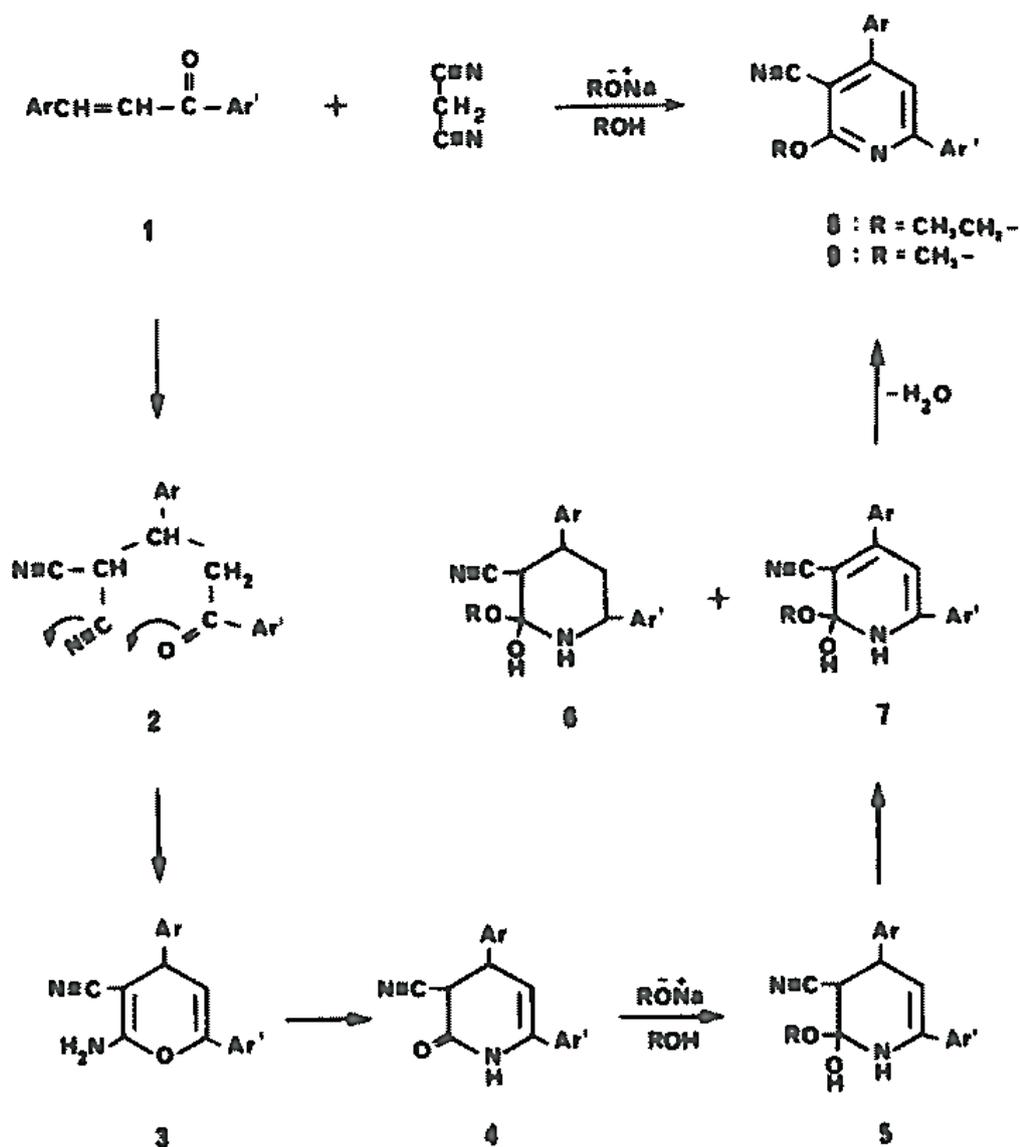
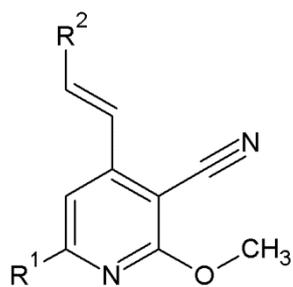
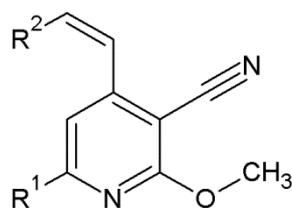


Рисунок 10 – Схема реакции малонитрила с халконами

Действительно, как и в случае с халконами, в реакционной смеси, содержащей вилацетиленовый кетон, малонитрил и адкокксид щелочного метала, в осадок выпадают замещенные цианопиридины. Особенность реакции с вилацетиленовыми кетонами обусловлена наличием тройной связи, которая в ходе реакции гидрируется до двойной связи. В результате в присутствии метилата натрия в метаноле образуются цианопиридины (никотинонитрилы) следующего строения:



Транс



Цис

Во всех случаях преобладает транс-изомер, цис-изомер возникает в виде примеси в некоторых случаях.

Получаемые в данной реакции гетероциклические соединения представляют большой интерес для синтеза и исследования благодаря потенциальной биологической активности.

1.4 Замещенные никотинитрилы

Ароматическим ядром в продуктах исследуемой реакции является пиридиновое кольцо. Рассмотрим некоторые особенности данной гетероциклической системы.

Строение пиридина аналогично строению бензола, с той лишь разницей, что одна группа СН бензола замещена в пиридине на атом азота. Азот - единственный элемент второго периода периодической системы, который может замещать группу СН в бензоле с образованием незаряженного ароматического цикла. В случае кислорода образуется только положительно заряженная частица - катион пирилия. То же самое происходит и с участием атома серы [25].

Замена группы СН бензола на атом азота приводит к следующим существенным изменениям:

- нарушается геометрия правильного гексагона, поскольку связь С-Н короче, чем связь С-С;

- в молекуле пиридина вместо одного атома водорода в плоскости цикла присутствует неподеленная пара электронов, также расположенная в плоскости цикла, занимающая sp^2 -гибридную орбиталь и не принимающая участия в обра-

зовании ароматического секстета электронов (именно эта пара электронов обуславливает основные свойства пиридина);

– молекула пиридина представляет собой постоянный диполь вследствие большей электроотрицательности атома азота по сравнению с атомом углерода [26].

Биологической активностью обладает большинство гетероциклических соединений. Никотинонитрилы не исключение.

Так, например, были получены данные о веществах, снижающих негативное воздействие гербицида 2,4-Д на вегетирующие растения подсолнечника, а также веществах, оказывающих ростостимулирующее действие на подсолнечник и сахарную свеклу. Среди них были выделены вещества, содержащие никотинонитрильный фрагмент, как соединения, обладающие значительной искомой активностью [27].

Из никотинонитрилов получают новые производные пиразолопиридинов для синтеза средств защиты растений [28].

Производные никотинонитрилов продемонстрировали способность выступать стимуляторами роста озимой пшеницы [29].

Некоторые из производных никотинонитрилов помимо стимуляции роста растений проявляют антидотную активность [30].

Была исследована антимикробная активность соединений, содержащих цианопиридиновый фрагмент в своем составе, таких как 4-ароил-6-хлорпиридин-3,5-дикарбонитрилов [31].

Таким образом, новый относительно простой способ синтеза замещенных никотинонитрилов имеет важное значение благодаря потенциальной биологической активности продуктов.

Разделение реакционных смесей и подтверждение полученной структуры проводилось с помощью различных методов таких как хроматография, рентгеноструктурный анализ, масс- и ЯМР-спектроскопия. Скажем несколько слов о каждом из этих методов.

1.5 Хроматография

Хроматография – аналитический метод разделения веществ, основанный на распределении веществ между подвижной и неподвижной фазами за счёт разной адсорбирующей способности неподвижной фазы по отношению к различным веществам.

В случае колоночной хроматографии смесь анализируемых веществ, растворенных в жидкой или газовой фазе пропускают через колонку, наполненную адсорбентом.

В таблице 2 приведены основные термины хроматографии и их определения.

Таблица 2 – Основные термины хроматографии

Термин	Определение
Подвижная фаза или носитель	Растворитель, движущийся через колонку
Неподвижная фаза или адсорбент	Вещество, которое остается неподвижным внутри колонки
Растворитель или элюент	Жидкость, которая поступает в колонку
Элюат	Жидкость, которая выходит из колонки (обычно, ее собирают в колбы)
Элюирование	Процесс вымывания соединения через колонку с использованием подходящего растворителя
Аналит	Отдельные компоненты смеси должны быть разделены и проанализированы

Продолжение таблицы 2

Хроматограмма	Графическое изображение зависимости концентрации компонентов на выходе из колонки от времени
Детектор	Устройство для регистрации концентрации компонентов смеси на выходе из колонки

Различные компоненты анализируемого вещества обладают различной степенью адгезии к неподвижной фазе, и в результате они перемещаются с различными скоростями через колонку. Компоненты, которые обладают большей адгезией к неподвижной фазе перемещаются медленнее по сравнению с теми, которые обладают меньшей адгезией [32].

В зависимости от агрегатного состояния подвижной фазы различают жидкостную и газовую хроматографию.

- Жидкостная хроматография (подвижная фаза - жидкость).

Жидкостную хроматографию, в свою очередь, можно разделить в зависимости от агрегатного состояния неподвижной фазы на твёрдо-жидкофазную (ТЖХ) — неподвижная фаза твёрдая и жидко-жидкофазную хроматографию (ЖЖХ) — неподвижная фаза жидкая. ЖЖХ часто называют распределительной хроматографией.

- Газовая хроматография (подвижная фаза - газ).

Газовую хроматографию в зависимости от агрегатного состояния неподвижной фазы делят на газоадсорбционную (ГТХ, ГАХ) и газожидкостную (ГЖХ) или газораспределительную [33].

С помощью хроматографии удастся разделять сложные многокомпонентные смеси. Так, например, хроматографическими методами были выделены флаваноиды чая [34], определены полициклические ароматические углеводороды в углях [35], отделены алкилированные производные гемоглобина крыс [36]. Используя хроматографические методы, удастся определять отравляющие ве-

щества и продукты их деструкции [37].

Таким образом, хроматография имеет огромное значение в научных исследованиях.

Если в качестве детектора в газовой хроматографии используется масс-спектрометр, имеет место распространенный в современных исследованиях метод – газовая хроматография-масс-спектрометрия (ГХ МС).

1.6 Масс-спектрометрия

Масс-спектрометрия - метод исследования и анализа веществ. Можно сказать, что масс-спектрометрия — это «взвешивание» молекул, находящихся в пробе. Метод основан на ионизации атомов и молекул вещества и последующем разделении образующихся ионов в соответствии с их массовым числом m/z - отношением массы иона к его заряду - в электрическом или магнитном поле.

Строго говоря, метод МС не относится к спектроскопическим, т.к. в его основе нет взаимодействия вещества с электромагнитным излучением, но внешний вид графического распределения ионов по массовым числам - зависимость интенсивности ионного тока от отношения массы к заряду - напоминает спектр и получил название масс-спектр, а сам метод - масс-спектрометрия.

Пробу вводят в источник ионизации, где молекулы ионизируются. Образующиеся положительные ионы выводятся из зоны ионизации, ускоряются электрическим полем и одновременно фокусируются в пучок. Нейтральные молекулы удаляются вакуум-насосом. Поток ускоренных ионов попадает в масс-анализатор, где ионы разделяется по массе. Разделенные пучки ионов попадают в детектор, где ионный ток преобразуется в электрический сигнал, который усиливается и регистрируется.

Способы ионизации:

- Электронный удар (электронная ионизация). При этом молекула теряет один электрон и становится катион-радикалом, затем распадается на катион и радикал, заряженные катионы детектируются, незаряженные ради-

калы не детектируются. Используется при изотопном анализе, молекулярном анализе неорганических ионов.

- Химическая ионизация. Пары пробы смешивают с большим избытком газа-реактанта (метан, изобутан, аммиак или NO). Газ-реактант ионизируют действием электронного удара. Сталкиваясь с молекулами образца, ионизированные молекулы газа передают свой заряд в виде протона исследуемой молекуле. Используется при анализе органических соединений.
- Электроспрей (электрораспыление). Вещество на ионизацию поступает в полярном растворителе (вода, метанол, ацетонитрил и др.), содержащем ионы водорода и катионы щелочных металлов (натрий, калий), через металлический капилляр (распылитель), к которому приложено высокое напряжение. Продвигаясь в электрическом поле, капля раствора испаряется под действием нагретого потока инертного газа (азот) и распадается на ряд мелких положительно заряженных капель, которые попадают в масс-анализатор.
- Лазерное излучение .
- Бомбардировка пучком ионов.

Последний три способа используются при анализе крупных молекул [38].

Основные типы масс-анализаторов:

- магнитные (траектория заряженных частиц в магнитном поле искривляется, причем радиус кривизны зависит от их массы и заряда);
- квадрупольные (разделение определяется траекториями движения ионов, задаваемыми переменным электрическим полем);
- «ионная ловушка» (два концевых гиперболических по форме электрода заземлены, между ними располагается электрод кольцевой формы, на который подается радиочастотное напряжение меггерцового диапазона);
- времяпролетные (действие основано на зависимости скорости движения ионов от их массы, ионы движутся в бесполевого пространстве).

Молекулярный ион, первоначально образующийся при электронной ионизации, имеет массу, равную массе исследуемой молекулы (за вычетом мас-

сы одного электрона), которая является самой большой массой (m/z) в спектре. Молекулярный ион нечетноэлектронный.

Число атомов С в молекуле определяют по интенсивности пика иона с массой $(M+1)^+$ - он имеет такую же структуру, но содержит атомы ^{13}C . Содержание этого изотопа в природе - 1,1%, поэтому интенсивность пика иона с изотопом ^{13}C равна 1,1n%, где n – число атомов углерода.

Азотное правило: если соединение содержит четное число атомов азота или азота в составе нет, его молекулярная масса четная; если число атомов азота нечетное, молекулярная масса тоже нечетная [39].

Масс-спектрометрия позволяет решать многие аналитические задачи. Так, к примеру, с использованием метода масс-спектрометрии был проведен анализ углеродистых геологических пород [40], анализ пленок карбонитрида кремния [41], определен компонентный состав эфирного масла корней пастернака лесного [42], выявлены состав и строение комплексов рения (VI) [43], определены в водных растворах ионы железа (II) в смеси с ионами железа (III), что может найти применение в анализе дождевых осадков и образцов атмосферного аэрозоля [44].

Таким образом, масс-спектрометрия занимает важное место среди методов анализа в химии.

Другой важный метод анализа строения веществ, используемый в данной работе, - рентгеноструктурный анализ.

1.7 Рентгеноструктурный анализ

Рентгеновский структурный анализ—это методы исследования структуры вещества по распределению в пространстве и интенсивностям рассеянного на анализируемом объекте рентгеновского излучения [45].

Рентгеновские лучи - электромагнитное ионизирующее излучение, занимающее спектральную область между гамма и ультрафиолетовым излучением в пределах длин волн от 10^{-12} до 10^{-5} см [46].

Рентгеноструктурный анализ относится к дифракционным структурным

методам. В его основе лежит взаимодействие рентгеновского излучения с электронами вещества, в результате которого возникает дифракция рентгеновских лучей [45].

Дифракция рентгеновских лучей - рассеяние рентгеновских лучей кристаллами (или молекулами жидкостей и газов), при котором из начального пучка лучей возникают вторичные отклонённые пучки той же длины волны, появившиеся в результате взаимодействия первичных рентгеновских лучей с электронами вещества; направление и интенсивность вторичных пучков зависят от строения рассеивающего объекта [46].

Наиболее успешно этот метод применяют для установления атомной структуры кристаллических тел. Это обусловлено тем, что кристаллы обладают строгой периодичностью строения и представляют собой созданную самой природой дифракционную решётку для рентгеновских лучей [45].

Рентгеноструктурный анализ нашел широкое применение в выявлении структуры самых разнообразных веществ. Так рентгеноструктурный анализ используется для углеродных нанотрубок [47], полимеров, например, целлюлоз [48], сложных органических гетероциклических соединений, например, 5-оксо-3-тиоксо-6-фенил-2Н,4Н-1,2,4-триазина [49], помогает подтвердить строение продуктов синтеза, например, аддукта реакции Дильса-Альдера между тиофеном и малеиновым ангидридом [50], с использованием рентгеноструктурного анализа проводятся исследования минералов [51].

Таким образом, рентгеноструктурный анализ играет важную роль в вопросах определения строения кристаллических веществ.

Другим важным методом, с помощью которого может быть подтверждены структура вещества, является ЯМР-спектроскопия.

1.8 ЯМР-спектроскопия

Все ядра элементов, имеющих нечетные массовые числа, и тех элементов, которые содержат нечетное число протонов и нейтронов, обладают магнитным моментом ($I \neq 0$). Для ядер с нечетными массовыми числами спин получает по-

лучелые значения ($1/2, 3/2, 5/2\dots$), в случае нечетного числа протонов и нейтронов – целые ($1, 2, 3\dots$).

Ядерный магнитный резонанс (ЯМР) — резонансное излучение или поглощение электромагнитной энергии веществом, содержащим ядра со спином, не равным нулю, во внешнем магнитном поле, на частоте ν (т. н. частоте ЯМР), вызванное переориентацией магнитных моментов ядер.

При отсутствии магнитного поля во внешней среде спиновые состояния вырождены по энергии. При появлении внешнего магнитного поля энергетическое вырождение ядер снимается, ядра с магнитными моментами, направленными «против поля» и «по полю», обладают различной энергией. Такое расщепление называют эффектом Зеемана. Появляется возможность энергетического перехода с уровня на уровень, когда ядра поглощают или испускают электромагнитное излучение.

Наибольшее практическое значение имеют ЯМР-спектры на ядрах: ^1H , ^{13}C , ^{19}F , ^{31}P , ^{15}N ($I=1/2$); ^2H ($I=1$).

Величина энергии, поглощаемой или испускаемой в магнитном поле, зависит от природы ядра. Поэтому можно было бы ожидать, что все ядра одинакового строения дают одни и те же сигналы в спектрах ЯМР. Но на практике этого не происходит из-за экранирования внешнего поля соседними электронами и из-за спин-спинового взаимодействия между ядрами. Таким образом, сигнал атома в спектре ЯМР зависит от химического окружения ядра.

Экранирование соседними электронами определяет величину химического сдвига, когда сигнал наблюдается в более сильном поле (при меньшей частоте) по сравнению с сигналом изолированного ядра. Вводится единая относительная шкала в миллионных долях от частоты, за 0 для ^1H спектров принимают сигналы протонов ТМС, шкала растет в направлении ослабления поля или увеличения частоты. С увеличением электроотрицательности заместителей сигналы сдвигаются в область слабых полей (высоких частот). В ^1H спектрах интенсивность сигнала пропорциональна количеству эквивалентных протонов, соответствующих этому сигналу.

Спин-спиновое взаимодействие обуславливает расщепление сигналов (образование дублетов, триплетов, квадруплетов и т. д.). В ^1H спектрах число линий, на которое расщепляется пик, равно числу атомов H при соседних атомах +1. Константа спин-спинового взаимодействия – коэффициент пропорциональности, на который нужно умножить скалярное произведение ядерных спиновых моментов, чтобы получить энергию спин-спинового взаимодействия. В спектрах первого порядка (когда велико соотношение разности КССВ и химических сдвигов) КССВ – выраженное в ГЦ расстояние между соседними линиями в мультиплете. КССВ не зависит от напряженности внешнего поля.

Чтобы устранить излишнее расщепление сигналов в спектрах ^{13}C из-за спин-спинового взаимодействия с соседними протонами, их регистрируют в режиме т. н. «широкополосной развязки» (гетероядерного двойного резонанса). Полученный спектр состоит из совокупности тонких линий поглощения, их интенсивность тем выше, чем более насыщен атомами водорода данный атом углерода (первичный > вторичный > третичный > четвертичный) [52].

Таким образом, зная закономерности химического сдвига, расщепления сигналов, констант спин-спинового взаимодействия и интенсивности сигналов, можно судить о структуре химического соединения по его ЯМР-спектру.

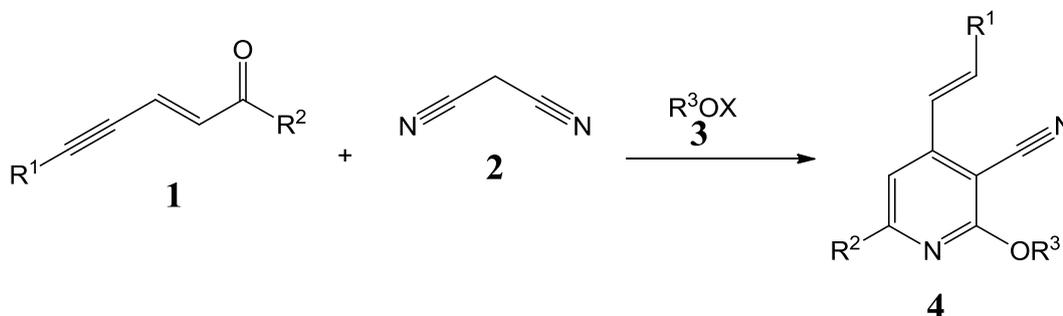
Метод ЯМР-спектроскопии широко применяется в современных исследованиях. С помощью данного метода был установлен состав нефти, добываемой в разных месторождениях [53], проводился анализ адсорбции компонентов плазмы крови фуллеренсодержащими силикагелями [54], велось изучение комплексообразования глидерина с дмсо [55], изучаются природные объекты, был проведен анализ метаболитов в апексе корней лука [56], проводилось исследование структуры модифицированных карбамидоформальдегидных смол [57].

Таким образом, ЯМР-спектроскопия обладает большой значимостью в современной науке.

В данной работе для расшифровки ЯМР-спектров использовались специальные компьютерные программы, а также источник [58].

2 Результаты и их обсуждение

В ходе оптимизации методики проведения реакции были выполнены эксперименты для выявления влияния условий на протекание реакции, представленные в таблице 3.



Из таблицы видно, что в серии экспериментов с кетоном, в котором R¹=R²=Ph, наибольший выход достигается в абсолютном метаноле, с использованием метилата калия в качестве катализатора, при мольном соотношении кетон:малононитрил=1:2,5; в 5,5 мл растворителя, при комнатной температуре за 16 ч.

Реакция не идет в случае использования этилата натрия в этаноле; при повышенной температуре; при пониженной температуре в смеси диэтилового эфира и метанола при мольном соотношении кетон:малононитрил=1:1 (в последнем случае может идти с очень низким выходом в зависимости от исходных концентраций).

С низким выходом реакция протекает при пониженной температуре в абсолютном метаноле при мольном соотношении кетон:малононитрил=1:1.

При пониженной температуре выход чуть повышается в случае избытка малононитрила (1:1,5).

В остальных случаях при комнатной температуре в условиях избытка малононитрила выход колеблется в пределах 20-27%. Видно, что при сравнительно небольшой продолжительности реакции природа основания не оказывает значительного влияния на выход реакции, в то время как метилат натрия более удобен в использовании, чем метилат калия. При использовании метилата натрия проведение реакции дольше двух часов не увеличивает выход продукта.

Таблица 3 - Результаты оптимизации реакции 1,5-диарилпент-2-ен-4-ин-1-онов с малондинитрилом в условиях катализа алкоксидами (влияние условий)

№	Кетон 1				Малондинитрил 2		Алкоксид 3				Рвстворитель, ΣV , мл	Т, °С	Время, ч	Выход 4, %
	R ¹	R ²	ммоль	Растворитель (V, мл)	ммоль	Растворитель (V, мл)	R ³	X	ммоль	Растворитель (V, мл)				
1	Ph	Ph	1	MeOH, 16	1	MeOH, 3	Me	Na	1	MeOH, 1	MeOH, 20	0-5	16	9
2	Ph	Ph	1	Et ₂ O, 6 MeOH, 4	1	MeOH, 3.5	Me	Na	1	MeOH, 1	Et ₂ O, 6 MeOH, 8.5	0-5	16	6
3	Ph	Ph	1	Et ₂ O, 6 MeOH, 4	1.5	MeOH, 3	Me	Na	1.5	MeOH, 1.5	Et ₂ O, 6 MeOH, 8.5	0-5	16	15
4	Ph	Ph	1	Et ₂ O, 6 MeOH, 4	1	MeOH, 3	Me	Na	1.5	MeOH, 1.5	Et ₂ O, 6 MeOH, 8.5	0-5	16	0
5	Ph	Ph	1	Et ₂ O, 6 MeOH, 4	1.5	MeOH, 3	Me	Na	1.5	MeOH, 1.5	Et ₂ O, 6 MeOH, 8.5	r.t.	23	20
6	Ph	Ph	1	Et ₂ O, 6 MeOH, 4	2	MeOH, 2.5	Me	Na	2	MeOH, 2	Et ₂ O, 6 MeOH, 8.5	r.t.	23	20
7	Ph	Ph	1	MeOH, 4	1.5	–	Me	Na	1.5	MeOH, 1.5	MeOH, 5.5	r.t.*	2	24
8	Ph	Ph	1	MeOH, 3	2.5	–	Me	Na	2.5	MeOH, 2.5	MeOH, 5.5	r.t.*	2	27
9	Ph	Ph	1	MeOH, 3	2.5	–	Me	K	2.5	MeOH, 2.5	MeOH, 5.5	r.t.*	16	42
10	Ph	Ph	1	MeOH, 3	2.5	–	Me	K	2.5	MeOH, 2.5	MeOH, 5.5	r.t.*	2	27
11	Ph	Ph	1	MeOH, 3	2.5	–	Me	K	2.5	MeOH, 2.5	MeOH, 5.5	60	2	0
12	Ph	Ph	1	EtOH, 3	2.5	–	Et	Na	2.5	EtOH, 2.5	EtOH, 5.5	r.t.*	2	0

* раствор кетона добавлялся горячим

В серии №№ 5–7 быстрее всего осадок выпал в опыте № 6 (~50 мин), потом № 7 (~90 мин), потом № 5 (~150 мин).

Таким образом, в дальнейшем решено было проводить реакцию при комнатной температуре в течение 2 часов в присутствии метилата натрия в абсолютном метаноле при избытке малононитрила. Оптимизированная методика представлена в экспериментальной части.

Проводили опыты для оценки влияния на ход реакции заместителей в исходном винилацетиленовом кетоне. Данные представлены в таблице 4.

Из таблицы 4 видно, что введение заместителей в ароматические кольца субстрата увеличивают выход продукта по сравнению с дифенилзамещенным кетоном. Причем таким эффектом обладают как донорные (Me, MeO), так и акцепторные (Cl, Br) заместители. Выход увеличивается как при наличии заместителя в кольце, находящемся в кетоне у тройной связи, так и в кольце, находящемся при карбонильной группе, а также при наличии заместителей в обоих кольцах.

Максимальный выход в данной серии экспериментов достигается при введении метокси-группы в кольцо, находящееся при карбонильной группе. При этом проведение реакции более двух часов увеличивает выход незначительно. Та же тенденция наблюдается и для кетонов с другими заместителями.

Видно, что для кетона, имеющего метильную группу в ароматическом кольце, сохраняются те же закономерности, относительно мольного соотношения реагентов, что и для дифенилзамещенного кетона. А именно - лучший выход достигается при избытке малононитрила, а не при эквимолярном соотношении реагентов. Для метильной группы изменение положения заместителя из кольца при тройной связи в кольцо при карбонильной группе значительно повышает выход. Но в то же время такое же изменение положение для хлора не оказывает заметного влияния на значение выхода. Исходя из этого, можно предположить, что для более интенсивного протекания реакции предпочтительно наличие донорного заместителя в кольце, находящемся при карбонильной группе, или акцепторного заместителя в любом из ароматических колец.

Таблица 4 - Результаты оптимизации реакции 1,5-диарилпент-2-ен-4-ин-1-онов с малондинитрилом в условиях катализа алкоксидами (влияние заместителей)

№	Кетон 1				Малондинитрил 2		Алкоксид 3				Рвстворитель, ΣV, мл	Т, °С	Время, ч	Выход 4, %
	R ¹	R ²	ммоль	Растворитель (V, мл)	ммоль	Растворитель (V, мл)	R ³	X	ммоль	Растворитель (V, мл)				
1	Ph	4-Me-C ₆ H ₄	2,5	MeOH, 6	2,6	-	Me	Na	2,72	MeOH, 3,1	MeOH, 9,1	r. t.	24	35
2	Ph	4-Me-C ₆ H ₄	1	MeOH, 3	2,5	-	Me	Na	2,5	MeOH, 2,5	MeOH, 5,5	r. t.	2	65
3	Ph	4-Me-C ₆ H ₄	1	MeOH, 3	2,5	-	Me	Na	2,5	MeOH, 2,5	MeOH, 5,5	r. t.	16	69
4	Ph	4-MeO-C ₆ H ₄	1	MeOH, 3	2,5	-	Me	Na	2,5	MeOH, 2,5	MeOH, 5,5	r. t.	2	80
5	Ph	4-MeO-C ₆ H ₄	1	MeOH, 3	2,5	-	Me	Na	2,5	MeOH, 2,5	MeOH, 5,5	r. t.	16	82
6	Ph	4-Cl-C ₆ H ₄	1	MeOH, 3	2,5	-	Me	Na	2,5	MeOH, 2,5	MeOH, 5,5	r. t.	16	52
7	Ph	4-Br-C ₆ H ₄	1	MeOH, 3	2,5	-	Me	Na	2,5	MeOH, 2,5	MeOH, 5,5	r. t.	19	52
8	4-Me-C ₆ H ₄	Ph	1	MeOH, 3	2,5	-	Me	Na	2,5	MeOH, 2,5	MeOH, 5,5	r. t.	16	41
9	4-Cl-C ₆ H ₄	Ph	0,89	MeOH, 3	2,2	-	Me	Na	2,5	MeOH, 2,5	MeOH, 5,5	r. t.	16	53
10	4-Me-C ₆ H ₄	4-Me-C ₆ H ₄	1	MeOH, 3	2,5	-	Me	Na	2,5	MeOH, 2,5	MeOH, 5,5	r. t.	20	75
11	4-Me-C ₆ H ₄	4-Cl-C ₆ H ₄	1	MeOH, 3	2,5	-	Me	Na	2,5	MeOH, 2,5	MeOH, 5,5	r. t.	2	60

Во всех экспериментах данной серии раствор кетона добавлялся горячим.

Наличие заместителей в каждом из двух ароматических циклов повышает выход по сравнению с кетоном, имеющим только один заместитель. Так наличие двух метильных групп увеличивает выход по сравнению с кетонами, имеющими только одну метильную группу, как в кольце при тройной связи, так и в кольце при карбонильной группе. Наличие метильной группы в кольце при тройной связи и хлора в кольце при карбонильной группе повышает выход как по сравнению с кетоном, имеющим только метильную группу в кольце при тройной связи, так и по сравнению с кетоном, имеющим только хлор в кольце при карбонильной группе.

Таким образом, введение заместителей в ароматические кольца повышает выход реакции. Для выяснения причин этого явления требуются дополнительные исследования.

При использовании в синтезе в одинаковых условиях кетонов с различными заместителями образуются различные продукты по данным ВЭЖХ. В двух случаях образуется индивидуальное вещество, в шести случаях – смесь двух веществ, в двух случаях – смесь трех веществ.

Наибольшую температуру плавления имеет продукт, состоящий из одного вещества по данным ВЭЖХ, что можно объяснить возможностью индивидуального вещества образовывать более совершенные кристаллы. Температуры плавления продуктов, состоящих из нескольких веществ ниже, что может быть вызвано несовершенством кристаллов, состоящих из молекул разного типа.

Для выявления влияния разбавления в ходе синтеза на природу образующихся соединений провели реакцию получения 6-(4-метилфенил)-2-метокси-4-(2-фенилвинил)-3-цианопиридина в 5 мл и в 15 мл метанола.

Сильное разбавление не влияет качественно на продукты реакции, но влияет количественно: при сильном разбавлении продукты образуются практически в равных количествах, в то время как при обычном разбавлении вещества с большим временем удерживания образуется больше.

2-метокси-6-фенил-4-(2-фенилвинил)-3-цианопиридин, в случае которого было получено индивидуальное вещество по результатам ВЭЖХ, подверг-

ли рентгеноструктурному анализу. Общий вид молекулы по данным РСА представлен на рисунке 11.

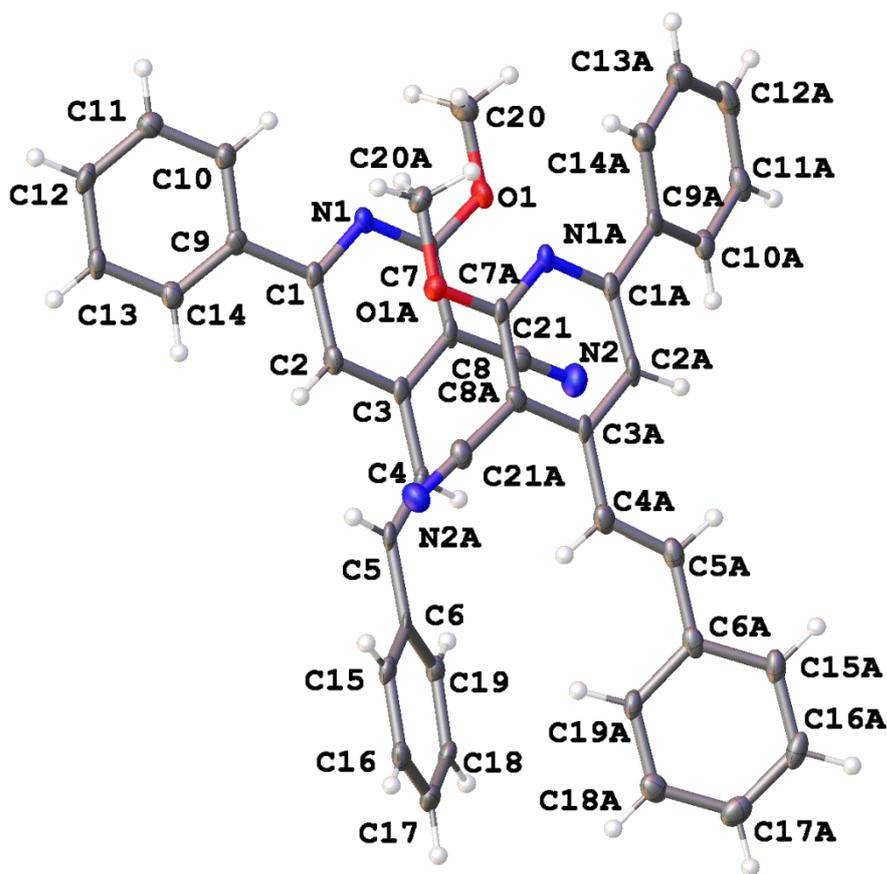


Рисунок 11 – Общий вид молекулы 2-метокси-6-фенил-4-(2-фенилвинил)-3-цианопиридина по данным РСА

Видно, что полученный продукт имеет в своем составе шестичленный цикл, состоящий из 5 атомов углерода и 1 атома азота, с атомами цикла связаны метокси-группа, циано-группа, атом водорода, фенил, а также цепочка из двух углеродных атомов, со вторым из которых связан фенил. Атомы водорода находятся по разные стороны от плоскости связи между двумя углеродными атомами, следовательно, рассматриваемый продукт – транс-изомер 2-метокси-6-фенил-4-(2-фенилвинил)-3-цианопиридина.

Методом ГХ-МС установлено, что в смеси трех веществ два имеют одинаковую молекулярную массу, а третье – молекулярную массу, меньшую на 2. Предположительно, вещества с одинаковой M_r – цис- и транс-изомеры продукта, гидрированного по тройной связи, третье вещество – продукт, сохраняющий в составе тройную связь.

Наблюдается тенденция к фрагментации при разрыве связи между винилом и ароматическим кольцом.

С помощью ЯМР-спектроскопии удалось подтвердить наличие цис-изомера по двум дублетам в спектре ^1H в области 6,71-7,10 м. д., КССВ для этих дублетов ≈ 12 Гц, что характерно для спин-спинового взаимодействия цис-протонов. Аналогично удалось подтвердить отсутствие цис-изомера при отсутствии в спектре данных дублетов. На наличие в смеси двух веществ указывают удвоенные сигналы в спектре ^{13}C . Сигналы $\text{C}\equiv\text{C}$, ожидаемые в спектре ^{13}C в области 86-88 м. д., теряются в шумах. Для соединений, содержащих фтор в составе, были сняты ^{19}F -спектры. Для 2-метокси-6-фенил-4-{2-(4-фторфенил)винил}-3-цианопиридина наблюдается два пика, что соответствует данным масс-спектров: более интенсивный пик относится к транс-изомеру продукта с двойной связью, который образуется в большем количестве по данным ГХ-МС, менее интенсивный пик – продукт с тройной связью, который образуется в меньшем количестве по данным ГХ-МС. Для 2-метокси-4-(2-фенилвинил)-6-(4-фторфенил)-3-цианопиридина в спектрах ^{19}F наблюдается 3 пика, хотя сигналы цис-протонов в спектре ^1H не обнаружены. Для выяснения вопроса о природе третьего сигнала требуются дополнительные исследования.

Если объединить результаты расшифровки масс- и ЯМР-спектров, можно утверждать, что в общем случае в смеси трех веществ присутствуют цис- и транс-изомеры продукта, гидрированного по тройной связью, третье вещество – продукт, сохраняющий в составе тройную связь. В случае двух веществ – транс-изомер и продукт с тройной связью, в случае образования индивидуального вещества – транс-изомер.

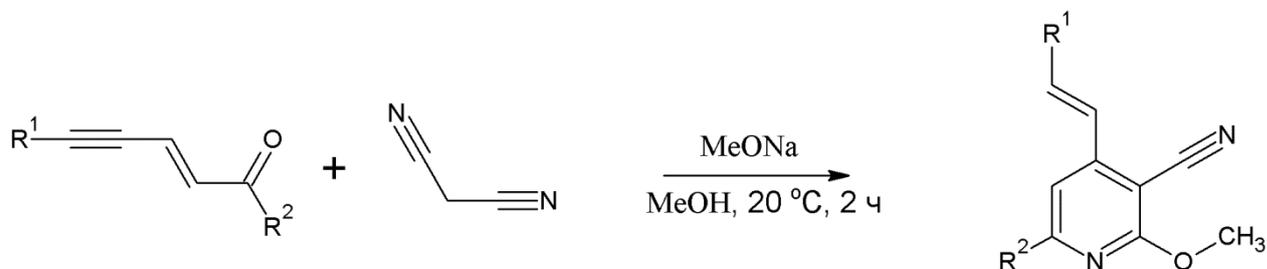
3 Экспериментальная часть

Использованные приборы: магнитная мешалка, вытяжной шкаф, вакуумный насос, ЯМР-спектрометры Jeol ECX-400A (400.13 и 100.00 МГц) и Bruker AM-300 (300.13 и 75.00 МГц), внутренний стандарт – ТМС; хромато-масс-спектрометр Shimadzu GCMS-QP2010Ultra с капиллярной колонкой Rtx-5MS длиной 30 м при энергии излучения 70 эВ., хроматограф Agilent 1220 Infinity LC со спектрофотометрическим детектором и колонкой Zorbax Eclipse Plus C18 (280 нм, 315 нм, 1 мл/с, ацетонитрил:вода=4:1), дифрактометр Bruker APEX-II CCD (λ CuK α -излучение).

Использованные вещества: малонитрил, винилацетиленовые кетоны с различными заместителями, натрий, метанол, этанол, вода.

Методика синтеза соединений

6-арил-4-(2-арилвинил)-2-метокси-3-цианопиридины. 165 мг (2,5 ммоль) малонитрила добавили к 2,5 мл свежеприготовленного раствора (1,08 ммоль/мл) метилата натрия (2,5 ммоль) в метаноле, поставили на магнитную мешалку. Добавили 1 ммоль соответствующего кетона к 3-4 мл абсолютного метанола, нагрели до растворения кетона, быстро смешали растворы, оставили смесь на магнитной мешалке на 2 ч при комнатной температуре. После фильтрации осадок промыли холодным 50%-ым этанолом, перекристаллизовывали из смеси этанола с водой. Продукты – бледно-желтые кристаллы. Выход 60-80%.



Было проведено разделение продуктов с помощью ВЭЖХ с фотоспектрометрическим детектированием (280 нм, 1 мл/с, ацетонитрил:вода=4:1). Измерены температуры плавления кристаллов на шарике ртутного термометра.

2-метокси-6-фенил-4-(2-фенилвинил)-3-цианопиридин. Индивидуальное вещество с незначительными примесями. $T_{пл}=156-157^{\circ}\text{C}$. 6,437 мин; 92,3%.

6-(4-метилфенил)-2-метокси-4-(2-фенилвинил)-3-цианопиридин. Смесь двух веществ. $T_{пл}=140-141^{\circ}\text{C}$. 3,964 мин, 37,7%; 5,039 мин, 45,1%. Соотношение 1:1,20. Третье вещество – примесь: 5,460 мин, 13,8%.

6-(4-метоксифенил)-2-метокси-4-(2-фенилвинил)-3-цианопиридин. Смесь двух веществ. $T_{пл}=180-181^{\circ}\text{C}$. 2,847 мин, 50,5%; 3,616 мин, 40,1%. Третье вещество – примесь – полностью не отделилось от второго пика: 3,795 мин, 7,3%.

2-метокси-4-(2-фенилвинил)-6-(4-фторфенил)-3-цианопиридин. Смесь двух веществ. $T_{пл}=174-175^{\circ}\text{C}$. 2,878 мин, 12,8%; 3,605 мин, 81,6%. Соотношение 1:6,36.

2-метокси-4-(2-фенилвинил)-6-(4-хлорфенил)-3-цианопиридин. Индивидуальное вещество с незначительными примесями. $T_{пл}=189-190^{\circ}\text{C}$. 5,064 мин, 84,3%. При детектировании на 315 нм: 5,085 мин, 94,1%.

6-(4-бромфенил)-2-метокси-4-(2-фенилвинил)-3-цианопиридин. Смесь двух веществ. $T_{пл}=135-136^{\circ}\text{C}$. 4,373 мин, 40,0%; 5,558 мин, 52,2%. Третье вещество – примесь – полностью не отделилось от второго пика: 5,812 мин, 5,9%.

4-{2-(4-метилфенил)винил}-2-метокси-6-фенил-3-цианопиридин. Смесь двух веществ. $T_{пл}=160-161^{\circ}\text{C}$. 5,057 мин, 63,5%; 5,352 мин, 23,6%. Пики полностью не разделились. Примеси: 3,862 мин, 4,8%; 7,786 мин, 8,5%.

При детектировании на 315 нм: 5,046 мин, 62,9%; 5,337 мин, 25,0%. Пики полностью не разделились. Примеси: 3,855 мин, 6,4%; 7,769 мин, 4,4%.

2-метокси-6-фенил-4-{2-(4-фторфенил)винил}-3-цианопиридин. Смесь трех веществ. $T_{пл}=175-176^{\circ}\text{C}$. 2,683 мин, 20,1%; 3,551 мин, 36,9%; 3,829 мин, 33,0%. Последние два пика полностью не разделились.

2-метокси-6-фенил-4-{2-(4-хлорфенил)винил}-3-цианопиридин. Смесь трех веществ. $T_{пл}=126-126^{\circ}\text{C}$. 3,406 мин, 41,8%; 4,788 мин, 17,9%; 5,274 мин, 21,7%. На первый пик накладывается примесь, последние два пика полностью не разделились. Примеси: 3,125 мин, 4,9%; 7,870 мин; 10,2%.

При детектировании на 315 нм: 3,426 мин, 43,1%; 4,800 мин, 22,1%; 5,284 мин, 24,6%. На первый пик накладывается примесь, последние два пика полностью не разделились. Примеси: 3,130 мин, 6,7%; 7,880 мин, 3,3%.

2-метокси-6-тиофен-2-ил-4-(2-фенилвинил)-3-цианопиридин. Смесь двух веществ. $T_{пл}=173-174^{\circ}\text{C}$. При детектировании на 315 нм: 2,670 мин, 13,1%; 3,372 мин, 81,6%. Соотношение 1:6,21.

6-(4-метилфенил)-2-метокси-4-(2-фенилвинил)-3-цианопиридин синтезирован в 5 мл метанола. Смесь двух веществ. 3,511 мин, 41,0%; 4,363 мин, 50,7%. Соотношение 1:1,24. Третье вещество – примесь: 4,715 мин, 7,6%.

6-(4-метилфенил)-2-метокси-4-(2-фенилвинил)-3-цианопиридин синтезирован в 15 мл метанола. Смесь двух веществ. 3,487 мин, 46,0%; 4,355 мин, 47,7%. Соотношение 1:1,04. Третье вещество – примесь: 4,674 мин, 5,5%.

Данные рентгеноструктурного анализа для **2-метокси-6-фенил-4-(2-фенилвинил)-3-цианопиридина** даны в таблицах 5, 6, 7.

Таблица 5 – Длины связей

№	Атом1	Атом2	Тип связи	Длина, Å
1	O1	C7	Ациклическая	1.339(4)
2	O1	C20	Ациклическая	1.426(5)
3	N1	C1	Циклическая	1.340(4)
4	N1	C7	Циклическая	1.332(5)
5	N2	C21	Ациклическая	1.152(6)
6	C1	C2	Циклическая	1.380(5)
7	C1	C9	Ациклическая	1.504(6)
8	C2	H2	Ациклическая	0.931
9	C2	C3	Циклическая	1.402(6)
10	C3	C4	Ациклическая	1.455(5)
11	C3	C8	Циклическая	1.403(4)
12	C4	H4	Ациклическая	0.930
13	C4	C5	Ациклическая	1.337(4)
14	C5	H5	Ациклическая	0.931
15	C5	C6	Ациклическая	1.458(5)

Продолжение таблицы 5

16	C6	C15	Циклическая	1.398(5)
17	C6	C19	Циклическая	1.400(6)
18	C7	C8	Циклическая	1.393(5)
19	C8	C21	Ациклическая	1.436(6)
20	C9	C10	Циклическая	1.385(5)
21	C9	C14	Циклическая	1.382(4)
22	C10	H10	Ациклическая	0.930
23	C10	C11	Циклическая	1.392(6)
24	C11	H11	Ациклическая	0.931
25	C11	C12	Циклическая	1.375(4)
26	C12	H12	Ациклическая	0.931
27	C12	C13	Циклическая	1.372(5)
28	C13	H13	Ациклическая	0.929
29	C13	C14	Циклическая	1.395(6)
30	C14	H14	Ациклическая	0.930
31	C15	H15	Ациклическая	0.929
32	C15	C16	Циклическая	1.387(5)
33	C16	H16	Ациклическая	0.931
34	C16	C17	Циклическая	1.382(6)
35	C17	H17	Ациклическая	0.930
36	C17	C18	Циклическая	1.390(5)
37	C18	H18	Ациклическая	0.930
38	C18	C19	Циклическая	1.379(5)
39	C19	H19	Ациклическая	0.931
40	C20	H20A	Ациклическая	0.960
41	C20	H20B	Ациклическая	0.960
42	C20	H20C	Ациклическая	0.960

Таблица 6 – Валентные углы

№	Валентный угол	Величина угла, °	№	Валентный угол	Величина угла, °
1	C7 – O1 – C20	116.6(3)	67	C7A – O1A – C20A	116.0(3)
2	C1 – N1 – C7	117.6(3)	68	C1A – N1A – C7A	116.9(3)
3	N1 – C1 – C2	122.6(3)	69	N1A – C1A – C2A	122.4(3)
4	N1 – C1 – C9	115.8(3)	70	N1A – C1A – C9A	114.3(3)
5	C2 – C1 – C9	121.6(3)	71	C2A – C1A – C9A	123.3(3)
6	C1 – C2 – H2	119.6	72	C1A – C2A – H2A	119.5
7	C1 – C2 – C3	120.5(3)	73	C1A – C2A – C3A	121.0(3)
8	H2 – C2 – C3	119.8	74	H2A – C2A – C3A	119.5
9	C2 – C3 – C4	121.7(3)	75	C2A – C3A – C4A	122.9(3)
10	C2 – C3 – C8	116.2(3)	76	C2A – C3A – C8A	116.0(3)

Продолжение таблицы 6

11	C4 – C3 – C8	122.0(3)	77	C4A – C3A – C8A	121.1(3)
12	C3 – C4 – H4	117.6	78	C3A – C4A – H4A	116.9
13	C3 – C4 – C5	124.8(3)	79	C3A – C4A – C5A	126.3(3)
14	H4 – C4 – C5	117.6	80	H4A – C4A – C5A	116.8
15	C4 – C5 – H5	116.3	81	C4A – C5A – H5A	116.5
16	C4 – C5 – C6	127.5(3)	82	C4A – C5A – C6A	127.1(4)
17	H5 – C5 – C6	116.2	83	H5A – C5A – C6A	116.4
18	C5 – C6 – C15	118.5(3)	84	C5A – C6A – C15A	119.0(3)
19	C5 – C6 – C19	122.6(3)	85	C5A – C6A – C19A	123.3(3)
20	C15 – C6 – C19	118.8(3)	86	C15A – C6A – C19A	117.7(3)
21	O1 – C7 – N1	119.2(3)	87	O1A – C7A – N1A	119.5(3)
22	O1 – C7 – C8	117.2(3)	88	O1A – C7A – C8A	115.6(3)
23	N1 – C7 – C8	123.6(3)	89	N1A – C7A – C8A	124.9(3)
24	C3 – C8 – C7	119.2(3)	90	C3A – C8A – C7A	118.5(3)
25	C3 – C8 – C21	120.7(3)	91	C3A – C8A – C21A	121.7(3)
26	C7 – C8 – C21	120.1(3)	92	C7A – C8A – C21A	119.7(3)
27	C1 – C9 – C10	120.4(3)	93	C1A – C9A – C10A	120.7(3)
28	C1 – C9 – C14	120.2(3)	94	C1A – C9A – C14A	120.7(3)
29	C10 – C9 – C14	119.2(3)	95	C10A – C9A – C14A	118.4(3)
30	C9 – C10 – H10	119.9	96	C9A – C10A – H10A	119.9
31	C9 – C10 – C11	120.4(3)	97	C9A – C10A – C11A	120.4(3)
32	H10 – C10 – C11	119.7	98	H10A – C10A – C11A	119.7
33	C10 – C11 – H11	120.2	99	C10A – C11A – H11A	119.8
34	C10 – C11 – C12	119.8(3)	100	C10A – C11A – C12A	120.4(4)
35	H11 – C11 – C12	120.1	101	H11A – C11A – C12A	119.8
36	C11 – C12 – H12	119.8	102	C11A – C12A – H12A	120.3
37	C11 – C12 – C13	120.5(3)	103	C11A – C12A – C13A	119.5(4)
38	H12 – C12 – C13	119.7	104	H12A – C12A – C13A	120.2
39	C12 – C13 – H13	120.1	105	C12A – C13A – H13A	120.1
40	C12 – C13 – C14	119.9(3)	106	C12A – C13A – C14A	119.7(4)
41	H13 – C13 – C14	120.1	107	H13A – C13A – C14A	120.1
42	C9 – C14 – C13	120.3(3)	108	C9A – C14A – C13A	121.5(4)
43	C9 – C14 – H14	119.9	109	C9A – C14A – H14A	119.2
44	C13 – C14 – H14	119.8	110	C13A – C14A – H14A	119.3
45	C6 – C15 – H15	119.8	111	C6A – C15A – H15A	119.5
46	C6 – C15 – C16	120.5(3)	112	C6A – C15A – C16A	120.9(3)
47	H15 – C15 – C16	119.8	113	H15A – C15A – C16A	119.6

Продолжение таблицы 6

48	C15 – C16 – H16	120.2	114	C15A – C16A – H16A	119.8
49	C15 – C16 – C17	119.7(3)	115	C15A – C16A – C17A	120.4(4)
50	H16 – C16 – C17	120.1	116	H16A – C16A – C17A	119.8
51	C16 – C17 – H17	119.7	117	C16A – C17A – H17A	120.3
52	C16 – C17 – C18	120.6(3)	118	C16A – C17A – C18A	119.4(4)
53	H17 – C17 – C18	119.6	119	H17A – C17A – C18A	120.3
54	C17 – C18 – H18	120.2	120	C17A – C18A – H18A	119.9
55	C17 – C18 – C19	119.6(3)	121	C17A – C18A – C19A	120.3(4)
56	H18 – C18 – C19	120.1	122	H18A – C18A – C19A	119.9
57	C6 – C19 – C18	120.7(3)	123	C6A – C19A – C18A	121.3(3)
58	C6 – C19 – H19	119.7	124	C6A – C19A – H19A	119.4
59	C18 – C19 – H19	119.6	125	C18A – C19A – H19A	119.3
60	O1 – C20 – H20A	109.5	126	O1A – C20A – H20D	109.4
61	O1 – C20 – H20B	109.5	127	O1A – C20A – H20E	109.4
62	O1 – C20 – H20C	109.5	128	O1A – C20A – H20F	109.5
63	H20A – C20 – H20B	109.4	129	H20D – C20A – H20E	109.4
64	H20A – C20 – H20C	109.4	130	H20D – C20A – H20F	109.6
65	H20B – C20 – H20C	109.4	131	H20E – C20A – H20F	109.5
66	N2 – C21 – C8	178.8(4)	132	N2A – C21A – C8A	179.1(4)

Таблица 7 – Торсионные углы

№	Торсионный угол	Величина угла, °	№	Торсионный угол	Величина угла, °
1	C20–O1–C7–N1	4.1(5)	92	C20A–O1A–C7A–N1A	-1.1(5)
2	C20–O1–C7–C8	-175.3(3)	93	C20A–O1A–C7A–C8A	178.6(3)
3	C7–O1–C20–H20A	51.8	94	C7A–O1A–C20A–H20D	-171.7
4	C7–O1–C20–H20B	-68.3	95	C7A–O1A–C20A–H20E	68.4
5	C7–O1–C20–H20C	171.7	96	C7A–O1A–C20A–H20F	-51.6
6	C7–N1–C1–C2	4.5(5)	97	C7A–N1A–C1A–C2A	-3.8(5)
7	C7–N1–C1–C9	-174.9(3)	98	C7A–N1A–C1A–C9A	175.7(3)
8	C1–N1–C7–O1	-179.2(3)	99	C1A–N1A–C7A–O1A	-179.1(3)
9	C1–N1–C7–C8	0.2(5)	100	C1A–N1A–C7A–C8A	1.2(5)
10	N1–C1–C2–H2	174.3	101	N1A–C1A–C2A–H2A	-175.6
11	N1–C1–C2–C3	-5.7(6)	102	N1A–C1A–C2A–C3A	4.3(6)

Продолжение таблицы 7

12	C9-C1-C2-H2	-6.4	103	C9A-C1A-C2A-H2A	5.0
13	C9-C1-C2-C3	173.6(3)	104	C9A-C1A-C2A-C3A	-175.0(4)
14	N1-C1-C9-C10	-10.1(5)	105	N1A-C1A-C9A-C10A	-159.9(3)
15	N1-C1-C9-C14	164.6(3)	106	N1A-C1A-C9A-C14A	15.3(5)
16	C2-C1-C9-C10	170.5(4)	107	C2A-C1A-C9A-C10A	19.5(6)
17	C2-C1-C9-C14	-14.8(6)	108	C2A-C1A-C9A-C14A	-165.2(4)
18	C1-C2-C3-C4	-177.6(4)	109	C1A-C2A-C3A-C4A	177.3(4)
19	C1-C2-C3-C8	2.0(5)	110	C1A-C2A-C3A-C8A	-2.1(5)
20	H2-C2-C3-C4	2.4	111	H2A-C2A-C3A-C4A	-2.7
21	H2-C2-C3-C8	-177.9	112	H2A-C2A-C3A-C8A	177.8
22	C2-C3-C4-H4	164.5	113	C2A-C3A-C4A-H4A	-169.1
23	C2-C3-C4-C5	-15.5(6)	114	C2A-C3A-C4A-C5A	10.8(6)
24	C8-C3-C4-H4	-15.2	115	C8A-C3A-C4A-H4A	10.3
25	C8-C3-C4-C5	164.8(4)	116	C8A-C3A-C4A-C5A	-169.8(4)
26	C2-C3-C8-C7	2.3(5)	117	C2A-C3A-C8A-C7A	-0.3(5)
27	C2-C3-C8-C21	-176.5(3)	118	C2A-C3A-C8A-C21A	177.8(3)
28	C4-C3-C8-C7	-178.0(3)	119	C4A-C3A-C8A-C7A	-179.8(3)
29	C4-C3-C8-C21	3.2(6)	120	C4A-C3A-C8A-C21A	-1.7(6)
30	C3-C4-C5-H5	-0.3	121	C3A-C4A-C5A-H5A	0.6
31	C3-C4-C5-C6	179.8(4)	122	C3A-C4A-C5A-C6A	-179.5(4)
32	H4-C4-C5-H5	179.7	123	H4A-C4A-C5A-H5A	-179.5
33	H4-C4-C5-C6	-0.3	124	H4A-C4A-C5A-C6A	0.4
34	C4-C5-C6-C15	161.6(4)	125	C4A-C5A-C6A-C15A	-167.1(4)
35	C4-C5-C6-C19	-21.9(6)	126	C4A-C5A-C6A-C19A	16.1(6)
36	H5-C5-C6-C15	-18.4	127	H5A-C5A-C6A-C15A	12.8
37	H5-C5-C6-C19	158.1	128	H5A-C5A-C6A-C19A	-164.0
38	C5-C6-C15-H15	-0.7	129	C5A-C6A-C15A-H15A	1.2
39	C5-C6-C15-C16	179.2(3)	130	C5A-C6A-C15A-C16A	-178.9(3)
40	C19-C6-C15-H15	-177.4	131	C19A-C6A-C15A-H15A	178.1
41	C19-C6-C15-C16	2.6(6)	132	C19A-C6A-C15A-C16A	-2.0(6)
42	C5-C6-C19-C18	-177.7(4)	133	C5A-C6A-C19A-C18A	177.8(4)
43	C5-C6-C19-H19	2.4	134	C5A-C6A-C19A-H19A	-2.2
44	C15-C6-C19-C18	-1.2(6)	135	C15A-C6A-C19A-C18A	1.0(6)
45	C15-C6-C19-H19	178.9	136	C15A-C6A-C19A-H19A	-179.0
46	O1-C7-C8-C3	175.8(3)	137	O1A-C7A-C8A-C3A	-179.0(3)
47	O1-C7-C8-C21	-5.4(5)	138	O1A-C7A-C8A-C21A	2.9(5)
48	N1-C7-C8-C3	-3.6(6)	139	N1A-C7A-C8A-C3A	0.8(6)

Продолжение таблицы 7

49	N1-C7-C8-C21	175.2(3)	140	N1A-C7A-C8A-C21A	-177.4(4)
50	C3-C8-C21-N2	69(20)	141	C3A-C8A-C21A-N2A	-112(24)
51	C7-C8-C21-N2	-109(20)	142	C7A-C8A-C21A-N2A	66(25)
52	C1-C9-C10-H10	-5.4	143	C1A-C9A-C10A-H10A	-4.5
53	C1-C9-C10-C11	174.6(3)	144	C1A-C9A-C10A-C11A	175.5(3)
54	C14-C9-C10-H10	179.9	145	C14A-C9A-C10A-H10A	-179.9
55	C14-C9-C10-C11	-0.1(6)	146	C14A-C9A-C10A-C11A	0.1(6)
56	C1-C9-C14-C13	-174.7(3)	147	C1A-C9A-C14A-C13A	-175.8(4)
57	C1-C9-C14-H14	5.3	148	C1A-C9A-C14A-H14A	4.2
58	C10-C9-C14-C13	0.0(6)	149	C10A-C9A-C14A-C13A	-0.5(6)
59	C10-C9-C14-H14	180.0	150	C10A-C9A-C14A-H14A	179.6
60	C9-C10-C11-H11	179.0	151	C9A-C10A-C11A-H11A	179.1
61	C9-C10-C11-C12	-0.9(6)	152	C9A-C10A-C11A-C12A	-0.8(6)
62	H10-C10-C11-H11	-1.0	153	H10A-C10A-C11A-H11A	-0.9
63	H10-C10-C11-C12	179.1	154	H10A-C10A-C11A-C12A	179.2
64	C10-C11-C12-H12	-178.0	155	C10A-C11A-C12A-H12A	-178.1
65	C10-C11-C12-C13	2.1(6)	156	C10A-C11A-C12A-C13A	1.8(6)
66	H11-C11-C12-H12	2.1	157	H11A-C11A-C12A-H12A	2.0
67	H11-C11-C12-C13	-177.8	158	H11A-C11A-C12A-C13A	-178.1
68	C11-C12-C13-H13	177.8	159	C11A-C12A-C13A-H13A	177.9
69	C11-C12-C13-C14	-2.2(6)	160	C11A-C12A-C13A-C14A	-2.1(6)
70	H12-C12-C13-H13	-2.1	161	H12A-C12A-C13A-H13A	-2.2
71	H12-C12-C13-C14	177.9	162	H12A-C12A-C13A-C14A	177.8
72	C12-C13-C14-C9	1.1(6)	163	C12A-C13A-C14A-C9A	1.5(6)
73	C12-C13-C14-H14	-178.9	164	C12A-C13A-C14A-H14A	-178.6
74	H13-C13-C14-C9	-178.9	165	H13A-C13A-C14A-C9A	-178.5
75	H13-C13-C14-H14	1.1	166	H13A-C13A-C14A-H14A	1.4
76	C6-C15-C16-H16	177.4	167	C6A-C15A-C16A-H16A	-177.5
77	C6-C15-C16-C17	-2.7(6)	168	C6A-C15A-C16A-C17A	2.5(6)
78	H15-C15-C16-H16	-2.6	169	H15A-C15A-C16A-H16A	2.5
79	H15-C15-C16-C17	177.2	170	H15A-C15A-C16A-C17A	-177.5
80	C15-C16-C17-H17	-178.6	171	C15A-C16A-C17A-H17A	177.8
81	C15-C16-C17-C18	1.4(6)	172	C15A-C16A-C17A-C18A	-2.1(6)
82	H16-C16-C17-H17	1.2	173	H16A-C16A-C17A-H17A	-2.1
83	H16-C16-C17-C18	-178.7	174	H16A-C16A-C17A-C18A	177.9
84	C16-C17-C18-H18	-180.0	175	C16A-C17A-C18A-H18A	-178.8
85	C16-C17-C18-C19	0.0(6)	176	C16A-C17A-C18A-C19A	1.2(6)

Продолжение таблицы 7

86	H17-C17-C18-H18	0.1	177	H17A-C17A-C18A-H18A	1.3
87	H17-C17-C18-C19	-179.9	178	H17A-C17A-C18A-C19A	-178.8
88	C17-C18-C19-C6	-0.1(6)	179	C17A-C18A-C19A-C6A	-0.7(6)
89	C17-C18-C19-H19	179.8	180	C17A-C18A-C19A-H19A	179.4
90	H18-C18-C19-C6	179.9	181	H18A-C18A-C19A-C6A	179.3
91	H18-C18-C19-H19	-0.2	182	H18A-C18A-C19A-H19A	-0.7

Образцы были проанализированы методом ГХ-МС.

2-метокси-6-фенил-4-(2-фенилвинил)-3-цианопиридин. 27,863 мин, 99,2%: МИ 312 - C₂₁H₁₆N₂O, 235 - C₁₅H₁₁N₂O, 77 - Ph.

6-(4-метилфенил)-2-метокси-4-(2-фенилвинил)-3-цианопиридин. 26,669 мин, 35,3%: МИ 326 - C₂₂H₁₈N₂O, 249 - C₁₆H₁₃N₂O, 77 - Ph. 28,572 мин, 8,6%: МИ 324 - C₂₂H₁₆N₂O. 29,064 мин, 55,4%: МИ 326 - C₂₂H₁₈N₂O, 249 - C₁₆H₁₃N₂O, 77 - Ph.

6-(4-метоксифенил)-2-метокси-4-(2-фенилвинил)-3-цианопиридин. 27,897 мин, 33,6%: МИ 342 - C₂₁H₁₈N₂O₂, 265 - C₁₆H₁₃N₂O₂, 77 - Ph. 30,509 мин, 6,8%: МИ 340 - C₂₁H₁₆N₂O₂. 31,046 мин, 59,6%: МИ 342 - C₂₁H₁₈N₂O₂, 265 - C₁₆H₁₃N₂O₂, 77 - Ph.

4-{2-(4-метилфенил)винил}-2-метокси-6-фенил-3-цианопиридин. 28,524 мин, 15,6%: МИ 324 - C₂₂H₁₆N₂O₂, 309 - C₂₁H₁₃N₂O₂. 28,900 мин, 84,4%: МИ 326 - C₂₂H₁₈N₂O₂, 235 - C₁₅H₁₁N₂O₂, 91 - C₆H₄CH₃.

2-метокси-6-фенил-4-{2-(4-фторфенил)винил}-3-цианопиридин. 27,091 мин, 31,1%: МИ 328 - C₂₁H₁₃FN₂O, 309 - C₂₁H₁₃N₂O, 297 - C₂₀H₁₀FN₂. 27,608 мин, 68,9%: МИ 330 - C₂₁H₁₅FN₂O, 235 - C₁₅H₁₁N₂O.

2-метокси-6-фенил-4-{2-(4-хлорфенил)винил}-3-цианопиридин. 26,943 мин, 83,8%: МИ 346 - C₂₁H₁₅ClN₂O, 235 - C₁₅H₁₁N₂O. 29,844 мин, 8,8%: МИ 346 - C₂₁H₁₅ClN₂O, 235 - C₁₅H₁₁N₂O.

2-метокси-6-тиофен-2-ил-4-(2-фенилвинил)-3-цианопиридин. 27,724 мин, 15,3%: МИ 316 - C₁₉H₁₂N₂OS. 28,091 мин, 84,7%: МИ 318 - C₁₉H₁₄N₂OS, 241 - C₁₃H₉N₂OS, 77 - Ph.

Наличие цис- и транс- изомеров было подтверждено методом ЯМР-спектроскопии.

2-метокси-6-фенил-4-(2-фенилвинил)-3-цианопиридин. Транс-изомер. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 4,16 с (3H, CH_3), 7,40-7,47 м ($4\text{H}^{\text{ар}}$, J 20,54 Гц), 7,51-7,57 м ($3\text{H}^{\text{ар}}$, $1\text{H}^{\text{транс}}$, J 15,77 Гц), 7,64-7,64 м ($1\text{H}^{\text{ар}}$, $1\text{H}^{\text{транс}}$, J 7,70 Гц), 7,68 с (1H^{Py}), 8,12-8,14 м ($2\text{H}^{\text{ар}}$, J 7,70 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м.д.: 54,47 (CH_3), 92,87 (C^{Py} , C-CN), 108,35 (C^{Py} , C-H), 115,14 (CN), 122,56 (C=C, C-Py), 127,30 ($\text{C}^{\text{ар}}$), 127,68 ($\text{C}^{\text{ар}}$), 128,88 ($\text{C}^{\text{ар}}$), 129,00 ($\text{C}^{\text{ар}}$), 129,76 ($\text{C}^{\text{ар}}$), 130,36 ($\text{C}^{\text{ар}}$), 135,34 ($\text{C}^{\text{ар}}$, C-C), 137,05 (C=C, C-Ph), 137,61 ($\text{C}^{\text{ар}}$, C-C), 151,47 (C^{Py} , C-C=C), 151,73 (C^{Py} , C-Ph), 164,87 (C^{Py} , C-O).

6-(4-метилфенил)-2-метокси-4-(2-фенилвинил)-3-цианопиридин. Цис- и транс-изомеры. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 2,39, 2,46 с (6H, CH_3); 4,16, 4,17 с (6H, OCH_3); 6,72-6,76 д ($1\text{H}^{\text{цис}}$, ^2J 12,10 Гц); 7,03-7,07 д ($1\text{H}^{\text{цис}}$, ^2J 12,11 Гц); 7,19-7,69 м ($2\text{H}^{\text{транс}}$, 2H^{Py} , $16\text{H}^{\text{ар}}$, J 151,13 Гц); 7,98-8,04 м ($2\text{H}^{\text{ар}}$, J 19,44 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м.д.: 21,39, 21,47 (CH_3); 54,36, 54,44 (OCH_3); 92,47, 93,58 (C^{Py} , C-CN); 107,98, 112,69 (C^{Py} , C-H); 115,01, 115,27 (CN); 122,70, 124,62 (C=C, C-Py); 127,05, 127,23 ($\text{C}^{\text{ар}}$), 127,67, 128,69 ($\text{C}^{\text{ар}}$), 128,44, 128,61 ($\text{C}^{\text{ар}}$), 128,90, 129,00 ($\text{C}^{\text{ар}}$); 129,50, 129,62 ($\text{C}^{\text{ар}}$); 129,71, 132,49 (C=C, C-Ph); 134,50, 134,86 ($\text{C}^{\text{ар}}$, C-C); 135,42, 135,74 ($\text{C}^{\text{ар}}$, C-C); 140,60, 140,73 ($\text{C}^{\text{ар}}$, C-C); 151,37, 152,44 (C^{Py} , C-C=C); 157,25, 157,80 (C^{Py} , C-Ph); 164,86, 164,85 (C^{Py} , C-O).

6-(4-метоксифенил)-2-метокси-4-(2-фенилвинил)-3-цианопиридин. Цис- и транс-изомеры. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 3,85, 3,90 с (6H, Ph- OCH_3); 4,15, 4,16 с (6H, Py- OCH_3); 6,71-6,75 д ($1\text{H}^{\text{цис}}$, ^2J 12,11 Гц); 6,89-6,92 д ($1\text{H}^{\text{цис}}$, ^2J 8,80 Гц); 7,02-7,72 м ($2\text{H}^{\text{транс}}$, 2H^{Py} , $16\text{H}^{\text{ар}}$, J 209,09 Гц); 8,05-8,11 м ($2\text{H}^{\text{ар}}$, J 19,81 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м.д.: 54,32, 54,40 (Py- OCH_3); 54,42, 54,49 (Ph- OCH_3); 91,93, 93,00 (C^{Py} , C-CN); 107,46, 112,16 (C^{Py} , C-H); 114,14, 114,27 ($\text{C}^{\text{ар}}$); 114,34 115,38 (CN); 122,79, 124,70 (C=C, C-Py); 127,66, ($\text{C}^{\text{ар}}$), 128,42, 128,61 ($\text{C}^{\text{ар}}$); 128,68, 128,84, ($\text{C}^{\text{ар}}$); 128,92, 129,69 (C=C, C-Ph); 129,01 ($\text{C}^{\text{ар}}$); 129,92, 130,16 ($\text{C}^{\text{ар}}$, C-C); 130,03, 132,49 ($\text{C}^{\text{ар}}$, C-C); 135,45, 135,78

(C^{Py}, C-Ph); 136,79, 137,20 (C^{Py}, C-C=C); 51,30, 157,45 (C^{ap}, C-O); 161,60, 164,87 (C^{Py}, C-O).

2-метокси-4-(2-фенилвинил)-6-(4-хлорфенил)-3-цианопиридин. Транс-изомер. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м.д.: 4,16 с (3H, CH₃), 7,28-7,65 м (7H^{ap}, 2H^{транс}, 1H^{Py}, J 111,88 Гц), 8,05-8,08 д (2H^{ap}, ²J 8,44 Гц). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ, м.д.: 54,57 (CH₃), 93,26 (C^{Py}, C-CN), 108,21 (C^{Py}, C-H), 114,99 (CN), 122,45 (C=C, C-Py), 127,73 (C^{ap}), 129,59 (C^{ap}), 129,07 (C^{ap}), 129,13 (C^{ap}), 129,90 (C^{ap}), 135,27 (C^{ap}, C-Cl), 135,08 (C^{ap}, C-C), 136,58 (C^{ap}, C-C), 137,32 (C=C, C-Ph), 151,70 (C^{Py}, C-C=C), 156,49 (C^{Py}, C-Ph), 164,93 (C^{Py}, C-O).

6-(4-бромфенил)-2-метокси-4-(2-фенилвинил)-3-цианопиридин. Цис- и транс-изомеры. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м.д.: 4,16, 4,17 с (6H, CH₃); 6,73-6,77 д (1H^{цис}, ²J 12,10 Гц); 7,06-7,10 д (1H^{цис}, ²J 12,11 Гц); 7,18-7,67 м (2H^{транс}, 2H^{Py}, 16H^{ap}, J 147,46 Гц); 7,95-8,01 м (2H^{ap}, J 19,81 Гц). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ, м.д.: 54,51, 54,59 (CH₃); 93,32, 94,50 (C^{Py}, C-CN); 108,21 (C^{Py}, C-H); 112,95, 114,99 (CN); 122,46, 124,45 (C=C, C-Py); 124,86, 124,99 (C^{ap}, C-Br), 127,74 (C^{ap}); 128,59, 128,67 (C^{ap}); 128,62, 128,77 (C^{ap}); 128,84, 129,07 (C^{ap}); 128,89, 129,91 (C=C, C-Ph); 131,97, 132,10 (C^{ap}); 135,27, 136,56 (C^{ap}, C-C); 137,80, 137,36 (C^{ap}, C-C); 152,72, 152,74 (C^{Py}, C-C=C); 156,58 (C^{Py}, C-Ph); 164,73, 164,96 (C^{Py}, C-O).

2-метокси-6-тиофен-2-ил-4-(2-фенилвинил)-3-цианопиридин. Транс-изомер. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м.д.: 4,15 с (3H, CH₃), 7,17-7,20 т (1H^{ap}, ³J 8,44 Гц), 7,28-7,56 м (2H^{транс}, 1H^{Py}, 2H^{тио}, 2H^{ap}, J 147,46 Гц); 7,63-7,79 м (1H^{тио}, 2H^{ap} J 47,32 Гц). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ, м.д.: 54,63 (CH₃), 92,29 (C^{Py}, C-CN), 106,77 (C^{Py}, C-H), 113,26 (CN), 122,50 (C=C, C-Py), 126,80 (C^{тио}), 127,73 (C^{ap}), 128,45 (C=C, C-Ph); 128,65 (C^{ap}), 129,05 (C^{ap}), 129,66 (C^{тио}), 129,83 (C^{тио}), 135,36 (C^{ap}, C-C), 143,54 (C^{тио}, C-C), 151,48 (C^{Py}, C-тиофенил), 152,91 (C^{Py}, C-C=C), 164,86 (C^{Py}, C-O).

2-метокси-6-фенил-4-{2-(4-хлорфенил)винил}-3-цианопиридин. Цис- и транс-изомеры. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м.д.: 4,17 с (6H, CH₃); 6,73-6,77 д (1H^{цис}, ²J 12,10 Гц); 6,96-7,00 д (1H^{цис}, ²J 12,11 Гц); 7,18-7,80 м (2H^{транс}, 2H^{Py}, 16H^{ap}, J 187,08 Гц); 8,11-8,14 д (2H^{ap}, ²J 2,20 Гц). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ,

м.д.: 54,51, 54,56 (CH₃); 92,90, 94,02 (C^{Py}, C-CN); 108,41, 112,88 (C^{Py}, C-H); 114,76, 115,10 (CN); 123,18 (C=C, C-Py); 125,16 (C=C, C-Ph); 127,16, 127,32 (C^{ap}); 128,82, 128,90 (C^{ap}); 128,92,128,95 (C^{ap}); 129,27 (C^{ap}); 130,27, 130,45 (C^{ap}); 133,68, 133,87 (C^{ap}, C-Cl); 135,62, 135,67 (C^{ap}, C-C=C); 135,86 (C^{ap}, C-C); 151,14, 152,38 (C^{Py}, C-C=C); 157,55, 157,92 (C^{Py}, C-Ph); 164,73, 164,92 (C^{Py}, C-O).

4-{2-(4-метилфенил)винил}-2-метокси-6-фенил-3-цианопиридин.

Транс-изомер. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м.д.: 2,42 с (3H, CH₃); 4,18 с (3H, OCH₃); 7,21-7,58 м (2H^{транс}, 6H^{ap}, J 110,05 Гц); 7,69 с (1H^{Py}); 8,08-8,14 м (2H^{ap}, J 16,87 Гц). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ, м.д.: 21,52 (CH₃); 54,50 (OCH₃); 92,78, (C^{Py}, C-CN); 108,32 (C^{Py}, C-H); 115,27 (CN); 121,59 (C=C, C-Py); 127,33 (C^{ap}), 127,70 (C^{ap}), 128,90 (C^{ap}), 129,43 (C^{ap}); 129,78 (C^{ap}); 130,33 (C=C, C-Ph); 137,09 (C^{ap}, C-C); 137,77 (C^{ap}, C-C); 140,19 (C^{ap}, C-C); 151,78 (C^{Py}, C-C=C); 157,71 (C^{Py}, C-Ph); 164,97 (C^{Py}, C-O).

2-метокси-6-фенил-4-{2-(4-фторфенил)винил}-3-цианопиридин.

Транс-изомер. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м.д.: 4,18 с (3H, CH₃), 7,09-7,67 м (7H^{ap}, 2H^{транс}, 1H^{Py}, J 171,67 Гц), 8,11-8,14 д (2H^{ap}, ²J 8,80 Гц). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ, м.д.: 54,54, 54,62 (CH₃), 92,86 (C^{Py}, C-CN), 108,36 (C^{Py}, C-H), 114,73, 115,17 (CN), 115,97, 116,02 (C^{ap}); 116,31, 116,31 (C^{ap}); 122,41, 122,44 (C=C, C-Py); 127,33 (C^{ap}); 128,92, 128,99 (C^{ap}); 129,41, 129,52 (C=C, C-Ph); 130,42, 130,78 (C^{ap}); 131,61,131,66 (C^{ap}, C-C); 134,59, 134,71 (C^{ap}, C-C); 135,79 (C^{Py}, C-C=C); 151,37 (C^{Py}, C-Ph); 157,88 (C^{ap}, C-F); 164,94 (C^{Py}, C-O). Спектр ЯМР ¹⁹F (CDCl₃), δ, м.д.: 111,21, 108,34.

2-метокси-4-(2-фенилвинил)-6-(4-фторфенил)-3-цианопиридин. Транс-изомер. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м.д.: 4,17 с (3H, CH₃), 7,19-7,65 м (7H^{ap}, 2H^{транс}, 1H^{Py}, J 138,29 Гц), 8,11-8,15 дд (2H^{ap}, ²J 13,94 Гц). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ, м.д.: 54,56 (CH₃), 92,92 (C^{Py}, C-CN), 108,09 (C^{Py}, C-H), 115,08 (CN), 115,81 (C^{ap}); 116,10 (C^{ap}); 122,57 (C=C, C-Py); 127,73(C^{ap}); 129,08 (C^{ap}); 123,28, 129,39 (C^{ap});129,86 (C=C, C-Ph); 133,83, 133,87 (C^{ap}, C-C); 135,33 (C^{ap}, C-C); 137,23 (C^{Py}, C-C=C); 151,67 (C^{Py}, C-Ph); 156,73 (C^{ap}, C-F); 164,96 (C^{Py}, C-O). Спектр ЯМР ¹⁹F (CDCl₃), δ, м.д.: 111,43, 111,171, 110,50.

Заключение

В ходе проделанной работы было установлено, что исследуемая реакция протекает с хорошим выходом при комнатной температуре в течение 2 часов в присутствии метилата натрия в абсолютном метаноле при избытке малононитрила. Введение заместителей в ароматические кольца субстрата повышает выход реакции. Для более интенсивного протекания реакции предпочтительно наличие донорного заместителя в кольце, находящемся при карбонильной группе, или акцепторного заместителя в любом из ароматических колец.

Присоединение малононитрила к линейно сопряженным пентенинам протекает по двойной связи с последующей циклизацией и гидрированием тройной связи.

В некоторых случаях может образовываться индивидуальное вещество с незначительными примесями, в других случаях – смесь двух или трех веществ.

С помощью масс- и ЯМР-спектров было подтверждено, что в смеси трех веществ присутствуют цис- и транс-изомеры продукта, гидрированного по тройной связи, третье вещество – продукт, сохраняющий в составе тройную связь. В случае двух веществ – транс-изомер и продукт с тройной связью, индивидуальное вещество – транс-изомер.

Список использованных источников

1. Реутов, О.А. Органическая химия. В 4 частях. Часть 1 / О.А. Реутов, А.Л. Курц, К.П. Бутин. – 4-е издание. – М.: Бином. Лаборатория знаний, 2013. – 568 с.
2. Реутов, О.А. Органическая химия. В 4 частях. Часть 2 / О.А. Реутов, А.Л. Курц, К.П. Бутин. – 4-е издание. – М.: Бином. Лаборатория знаний, 2013. – 624 с.
3. Реутов, О.А. Органическая химия. В 4 частях. Часть 3 / О.А. Реутов, А.Л. Курц, К.П. Бутин. – 4-е издание. – М.: Бином. Лаборатория знаний, 2014. – 544 с.
4. Реутов, О.А. Органическая химия. В 4 частях. Часть 4 / О.А. Реутов, А.Л. Курц, К.П. Бутин. – 2-е издание. – М.: Бином. Лаборатория знаний, 2011. – 728 с.
5. Моррисон, Р. Органическая химия / Р. Моррисон, Р. Бойд. – Пер. с англ. – М.: Мир, 1974. – 1133 с.
6. Vologzhanina, A. V. (E,Z)-1-(4-Chlorophenyl)-5-phenyl-5-(phenylsulfanyl) penta-2,4-dien-1-one / A. V. Vologzhanina, D. M. Gusev, A. A. Golovanov, V. S. Pisareva // Acta Crystallographica. – 2013. – Vol. E69. – № 9. – P. o1479.
7. Бекин, В. В. Оценка электрофильности 1,5-диарил-2-ен-4-ин-1-онов квантовохимическим методом / В. В. Бекин, В. С. Писарева, А. А. Голованов // Башкирский химический журнал. – 2012. – Том 19. – № 1.
8. Голованов, А.А. Синтез 5-амино-1,5-диарилпента-2,4-диен-1-онов / А.А. Голованов, И.С. Один, А.В. Вологжанина, В.В. Бекин, А.Е. Небритова // Журнал органической химии. – 2014. – Т. 50. – Вып. 7.
9. Golovanov, A. A. Nucleophilic Addition of Heterocyclic Amines to Conjugated Enyne Ketones / A. A. Golovanov, V. V. Bekin, I. S. Odin, A. Yu. Chertov, O. B. Grigor'eva, and V. S. Pisareva // Russian Journal of Organic Chemistry. – 2015. – Vol. 51. – No. 12. – P. 1688–1692.

10. Golovanov, A. A. Nucleophilic Sulfanylation of 1,5-Disubstituted Pent-2-en-4-yn-1-ones / A. A. Golovanov, D. M. Gusev, A. V. Vologzhanina, V. V. Bekin, V. S. Pisareva // *Russian Journal of Organic Chemistry*. – 2014. – Vol. 50. – No. 1. – P. 13–20.
11. Golovanov, A. A. Synthesis of 4,5-Dihydro-1H-pyrazol-5-yl-Substituted 1,2,3-Triazoles / A. A. Golovanov, I. S. Odin // *Russian Journal of Organic Chemistry*. – 2015. – Vol. 51 – No. 3 – P. 447–448.
12. Один, И. С. Синтез и ацилирование 3-арил-5-(2-фенилэтинил)-4,5-дигидро-1H-пиразолов : письмо в редакцию / И. С. Один, А. А. Голованов, В. В. Бекин, В. С. Писарева // *Химия гетероциклических соединений*. – 2013. – № 11. – С. 1818–1820.
13. Golovanov, A. A. A new example of cyclization of (E)-1,5-diarylpent-2-en-4-yn-1-ones to functionalized furan derivatives / A. A. Golovanov, V. V. Bekin, S. S. Zlotskii, Yu. A. Kunavin, A. V. Vologzhanina, D. M. Gusev, A. S. Bunev // *Chemistry of Heterocyclic Compounds*. – 2015. – 51(10). – С. 929–932.
14. Saulnier, S. Transformations of Conjugated Enynones in the Superacid CF₃SO₃H. Synthesis of Butadienyl Triflates, Indanones, and Indenes / S. Saulnier, A. A. Golovanov, A. Yu. Ivanov, I. A. Boyarskaya, A. V. Vasilyev // *The Journal of Organic Chemistry*. – 2016. – № 81. – P. 1967–1980.
15. Глинка, Н. Л. *Общая химия* / Н. Л. Глинка. – 30-е изд., испр. – М.: Интеграл-Пресс, 2003. – 728 с.
16. Марч, Дж. *Органическая химия. Реакции, механизмы и структура* / Дж. Марч. – М.: Мир, 1987.
17. *Новый справочник химика и технолога. Основные свойства органических и элементоорганических соединений*. – С.-Пб.: АНО НПО "Мир и Семья", 2002. – 1280 с.
18. Mackay, D. *Handbook of Physical-Chemical Properties and Environmental Fate for Organic Chemicals. Volume I–IV* / D. Mackay, W.Y. Shiu, K.-Ch. Ma, S. Ch. Lee. – CRC Press, Taylor & Francis Group, 2006. – 4165 pp.

19. Хуснутдинов Р.И., Щаднева Н.А., Маякова Ю.Ю., Ошнякова Т.М., Джемилев У.М. «Катализируемая гексакарбонилмолибдена конденсация малонитрила с кетонами и альдегидами / Р.И. Хуснутдинов, Н.А. Щаднева, Ю.Ю. Маякова, Т.М. Ошнякова, У.М. Джемилев // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2013. – № 3. – С. 682.
20. Васин, В.А. О продуктах конденсации моно- и дибромзамещенных метилвинилсульфонов с енолятами СН-кислот / В.А. Васин, И.Ю. Болушева, В.В. Разин // Химия гетероциклических соединений. – 2008 – №4 – С. 539–551.
21. Васин, В. А. О реакциях некоторых (алкен-1-ил)- и (циклоалкен-1-ил) бромметилсульфонов с диметилмалонатом и малонитрилом / В. А. Васин, И. Ю. Болушева, В. В. Разин // Журнал органической химии. – 2012. – Т. 48. – Вып. 9. – С. 1176–1181.
22. Васин, В. А. Взаимодействие α -бромвинил и α -бромстирилсульфонов с некоторыми СН-кислотами / В. А. Васин, И. Ю. Болушева, В. А. Клязин, В. В. Разин // Журнал органической химии. – 2014. – Т. 50. – №10. – С. 1465–1472.
23. Верещагин, А. Н. Стереоселективный электрокаталитический синтез бициклических пирролинов» / А.Н. Верещагин, П.И. Прошин, А.М. Гордеева // Архивариус. – 2016. – № 8 (12) – С. 53–57.
24. Mohammad M. Al-Arab “A facile synthesis of 6-alkoxy-2,4-dyaryl-5-суанопуридине” J. Heterocyclic Chem, 26, 1665 (1989)
25. Джилкрист, Т. Химия гетероциклических соединений / Т. Джилкрист. – Пер. с англ. под ред. М.А. Юровской. – М.: Мир, 1996. – 464 с.
26. Джоуль, Дж. Химия гетероциклических соединений / Дж. Джоуль, К. Милс. – М.: Мир, 2004.
27. Дядюченко, Л.В. Антидотная и рострегулирующая активность п1-арил-п2-(замещенный никотинитрил)-гидразонов / Л.В. Дядюченко, И.Г. Дмитриева, Д.Ю. Назаренко, В.Д. Стрелков // Агрехимия. – 2014. – № 7. – С. 33–37

28. Дядюченко, Л.В. Новые производные пиразолопиридинов для синтеза средств защиты растений» биологическая защита растений – основа стабилизации агроэкосистем / Л.В. Дядюченко, И.Г. Дмитриева, В.Д. Стрелков, Л.Н. Ткач // Материалы Международной научно-практической конференции "Современные мировые тенденции в производстве и применении биологических и экологически малоопасных средств защиты растений" – Краснодар: ВНИИБЗР, 2012. – С. 329–331.
29. Балахов, А. А. Разработка новых стимуляторов роста озимой пшеницы / Балахов А. А., Морозовский В. В. // Научное обеспечение агропромышленного комплекса. Сборник статей по материалам IX Всероссийской конференции молодых ученых. – Краснодар: КГАУ, 2016. – С. 189–190.
30. Стрелков, В.Д. Синтез и скрининг гербицидных антидотов на подсолнечнике / В.Д. Стрелков, Л.В. Дядюченко, И.Г. Дмитриева, Л.И. Исакова // Биологическая защита растений – основа стабилизации агроэкосистем. Материалы Международной научно-практической конференции, посвященной 50-летию ВНИИБЗР. – Краснодар: ВНИИБЗР, 2010. – С. 503-515.
31. Гуревич, П.А. Синтез и исследование антимикробной активности 4-ароил-6-хлорпиридин-3,5-дикарбонитрилов» / П.А. Гуревич, С.В. Карпов, А.А. Григорьев, О.Е. Насакин, Л.Ф. Саттарова, Н.Г. Могильный, Б.П. Струнин // Вестник Казанского технологического университета. – 2012. – Т. 15. – № 10. – С. 195–197.
32. Harwood, L. M. Experimental organic chemistry: Principles and Practice (Illustrated ed.) / L. M. Harwood, Ch. J. Moody. – London: Blackwell, 1989. – P. 180–185.
33. Яшин, Я.И. Газовая хроматография / Я.И. Яшин, Е.Я. Яшин, А.Я. Яшин. М: ТрансЛит, 2009. – 528 с.
34. Freeman, J. D. Quantification of Tea Flavonoids by High Performance Liquid Chromatography / J. D. Freeman, E. D. Niemeyer // Journal of Chemical Education. – 2008 – Vol. 85. – No. 7. – P. 951–953.

35. Журавлева, Н.В. Определение ПАУ в углях методами высокоэффективной жидкостной хроматографии и газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием / Н.В. Журавлева, Р.Р. Потокина, Е.Р. Хабибулина, З.Р. Исмагилов // Энергетическая безопасность России. Новые подходы к развитию угольной промышленности : сборник трудов XVI Международной научно-практической конференции «Кузбасский международный угольный форум». – Кемерово: Институт угля СО РАН, 2014. – С. 265.
36. Дубровский, Я.А. Металл-аффинная хроматография для выделения алкилированных аддуктов гемоглобина крысы / Я.А. Дубровский, В.Д. Гладилович, И.А. Краснов, Е.П. Подольская, Е.А. Мурашко, В.Н. Бабаков // Биоорганическая химия. –2018. – Т. 38. – № 1. – С. 52.
37. Алексенко, С.С. Жидкостная хроматография с масс-спектрометрическим детектированием для определения отравляющих веществ и продуктов их деструкции / С.С. Алексенко // Журнал аналитической химии. – 2012. – Т. 67. –№ 2. – С. 116.
38. Борисов, Р.С. Методы ионизации в масс-спектрометрии / Р.С. Борисов, В.Г. Заикин, А.В. Варламов, Л.Н. Куликова. – М.: РУДН, 2011. –61 с.
39. Бейнон, Дж. Масс-спектрометрия и её применение в органической химии / Дж. Бейнон. – М.: Мир, 1964. – 704 с.
40. Аношкина, Ю. В. Анализ углеродистых геологических пород методами масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой и атомно-эмиссионной спектрометрии : автореферат дис. ... канд. хим. наук : 02.00.02 / Ю. В. Аношкина. – Томск: Томск. политехн. ун-тет, 2012. – 21с.
41. Сысоев, В. И. Анализ пленок карбонитрида кремния методом лазерной масс-спектрометрии / В. И. Сысоев, Д. Ю. Троицкий, А. И. Сапрыкин. – Масс-спектрометрия. – 2013. – Т. 10. – № 2. – С. 103–108.
42. Ефремов, А. А. Компонентный состав эфирного масла корней пастернака лесного по данным хромато-масс-спектрометрии / А. А. Ефремов, И. Д. Зы-

- кова, А. Н. Нарчуганов // Сибирский медицинский журнал. – 2013. – Т. 119. – №4. – С. 102–104.
43. Борисова, Л.В. Состав и строение комплексов $ge(vi)$ по данным ЭПР и лазерной масс-спектрометрии / Л.В. Борисова, А.С. Бородков, А.А. Гречников, Е.А. Уголкова, В.В. Минин // Журнал неорганической химии. – 2013. – Т. 58. – № 8. – С. 1056.
44. Коробейникова, И.А. Определение в водных растворах ионов железа (II) методом вторично-эмиссионной масс-спектрометрии / И.А. Коробейникова, Г.Б. Прончев, А.Н. Ермаков // Журнал аналитической химии. – Т. 68. – № 7. – С. 688.
45. Бокай, Г.Б. Рентгеноструктурный анализ / Г.Б. Бокай, М.А. Порай-Кошиц. – Изд. 2-е. – М.: МГУ, 1964. – 488 с.
46. Блохин, М.А. Физика рентгеновских лучей / М.А. Блохин. – Изд. 2-е, перераб. – М.: Гос. изд-во технико-теорет. лит., 1957. – 518 с.
47. Данилов, С. В. Компьютерное моделирование и рентгеноструктурный анализ углеродных нанотрубок / С. В. Данилов, А. Д. Фофанов // Ученые записки Петрозаводск. гос. ун-та. – 2013. – № 2 (131). – С. 90–95.
48. Шевчук, М. О. Рентгеноструктурный анализ сульфатных целлюлоз различных производителей / М. О. Шевчук М. О., М. А. Зильберглейт, Е. П. Шишаков // Химия растительного сырья. – 2013. – № 3. – С. 43–47.
49. Миронович, Л.М. Рентгеноструктурный анализ 5-оксо-3-тиоксо-6-фенил-2н,4н-1,2,4-триазина / Л.М. Миронович, Д.В. Щербинин // Известия Юго-западн. гос. ун-та. Серия: Физика и химия. – 2012. – № 1. – С. 47–51.
50. Киселев, В. Д. Синтез и рентгеноструктурный анализ аддукта тиофена в реакции Дильса – Альдера с малеиновым ангидридом / В. Д. Киселев, И. И. Шакирова, Д. А. Корнилов, И. А. Литвинов, А. И. Коновалов // Ученые записки Казанск. ун-та. Серия: Естественные науки. – 2012. – Т.: 154. – № 3. – С. 28-34.
51. Абзаев, Ю. А. Полнопрофильный рентгеноструктурный анализ клинкерного минерала $S4AF$ / Ю. А. Абзаев, Ю. С. Саркисов, А. А. Клопотов, В. Д.

- Клопотов, Д. А. Афанасьев // Вестник Томского гос. архитектурно-строительного ун-та. – 2012. – № 4 (37). – С. 200-209.
52. Нифантьев, И. Э. Практический курс спектроскопии ядерного магнитного резонанса / И. Э. Нифантьев, П. В. Ивченко. – М.: МГУ, 2006. – 199 с.
53. Клочков, В. В. Качественный и количественный состав образцов нефти, добытой на различных месторождениях, по данным ЯМР-спектроскопии / В. В. Клочков, С. В. Ефимов, Б. Я. Маргулис // Ученые записки Казанск. ун-та. Серия: Естественные науки. – 2012. – Т. 154. – № 1. – С. 119-125.
54. Меленевская, Е.Ю. Анализ адсорбции компонентов плазмы крови фуллеренсодержащими силикагелями с применением ЯМР-спектроскопии в твердом теле / Е.Ю. Меленевская, М.В. Мокеев, К.В. Насонова, Н.Г. Подосенова, Л.В. Шаронова, А.В. Грибанов // Журнал физической химии. – 2012. – Т. 86. – № 10. – С. 1686.
55. Смагулова, М. Е. Изучение комплексообразования глидерина с ДМСО методом ЯМР спектроскопии / М. Е. Смагулова, А. Б. Букеева, Г. К. Райсова // Инновации в науке. – 2012. – № 10-1. – С. 25-29.
56. Молчанов, М.В. От фрагментов к морфогенезу: ЯМР-спектроскопия метаболитов в апексе корней лука / М.В. Молчанов, В.П. Кутышенко, А.Ю. Буданцев, Г.Р. Иваницкий // Доклады Академии наук. 2012. – Т. 442. – № 6 – С. 828.
57. Плотников, Н.П. Исследование структуры модифицированных карбамидоформальдегидных смол методом ЯМР-спектроскопии / Н.П. Плотников, А.А. Симикина, Г.П. Плотникова // Вестник Красноярского гос. аграрного университета. 2012. – № 7. – С. 171-174.
58. Преч, Э. Определение строения органических соединений. Таблицы спектральных данных / Э. Преч, Ф. Бюльманн, К. Аффольтер. – Перевод с англ. канд. хим. наук Б. Н. Тарасевича. – М.: Мир, 2006. – 438 с.