

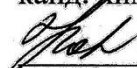
Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
МОРДОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
им. Н. П. ОГАРЁВА»**

Институт физики и химии
Кафедра органической химии

«УТВЕРЖДАЮ»

И.о. зав.кафедрой

канд. хим. наук, доцент

 Кострюков С.Г.

(подпись)

«20» июня 2018

ДИПЛОМНАЯ РАБОТА
РАЗРАБОТКА МЕТОДОВ СИНТЕЗА ПИРИЛИЕВЫХ И
ПИРИДИНИЛЬНЫХ СОЛЕЙ НА ОСНОВЕ ТЕРЕФТАЛЕВОГО
АЛЬДЕГИДА – ПОТЕНЦИАЛЬНЫХ ПЕРЕНОСЧИКОВ
ЭЛЕКТРОНОВ

Автор дипломной работы Васянина 15.06.18 К.В. Васянина
(подпись) (дата)

Обозначение дипломной работы ДР-02069964-04.05.01-10-18

Специальность 04.05.01 «Фундаментальная и прикладная химия»

Руководитель: Танасейчук 15.08.18 Б.С. Танасейчук
д.х.н., профессор (подпись) (дата)

Нормоконтролер: Вакаева 18.06.18 С.С. Вакаева
к.х.н., доцент (подпись) (дата)

Рецензент: Гурвич 19.06.18 Л.Г. Гурвич
к.х.н., доцент (подпись) (дата)

Саранск 2018


Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
МОРДОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
им. Н. П. ОГАРЁВА»**

Институт физики и химии
Кафедра органической химии

«УТВЕРЖДАЮ»

Зав.кафедрой

д-р хим. наук, профессор

 Васин В.А.

(подпись)

«12» февраля 2018

ЗАДАНИЕ НА ВЫПУСКНУЮ КВАЛИФИКАЦИОННУЮ РАБОТУ

(в форме дипломной работы)

Студенка Васянина К.В.

1. Тема: Разработка методов синтеза пирилиевых и пиридиновых солей на основе терефталового альдегида – потенциальных переносчиков электронов

Утверждена приказом № 838-С от 09.02.2018

2. Срок предоставления работы к защите: 20.06.2018

3. Обозначение дипломной работы ДР-02069964-04.05.01-10-18

4. Исходные данные для выпускной квалификационной работы: анализ литературных источников.

4. Содержание выпускной квалификационной работы:

4.1 Аналитический обзор

4.2 Обсуждение результатов

4.3 Экспериментальная часть

5. Расчетно - графическая часть: отсутствует

6. Приложение: 1 приложение

Специальность 04.05.01 «Фундаментальная и прикладная химия»

Руководитель работы:

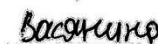
 10.02.2018 Б.С.Танасейчук

д.х.н., профессор

(подпись)

(дата)

Задание приняла к исполнению

 10.02.18 К.В. Васянина

(подпись)

(дата)

РЕФЕРАТ

Дипломная работа содержит 76 страниц текста, 69 использованных источника.

ВИОЛОГЕН, ТЕРЕФТАЛЕВЫЙ АЛЬДЕГИД, ПИРИЛИЕВАЯ СОЛЬ, ПИРИДИНИЛЬНАЯ СОЛЬ, ПЕРХЛОРАТ, ИОДИД, КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ, ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЕ ДЕГАЛОГЕНИРОВАНИЕ.

Объектами исследования являются ароматические гетероциклические соли, синтезированные на основе терефталевого альдегида.

Цель работы – разработка методов синтеза солей пирилиевого и пиридиноподобного рядов на основе терефталевого альдегида и изучение взаимосвязи между окислительно-восстановительными потенциалами, строением и каталитической активностью этих солей в реакциях восстановительного дебромирования 2,4,6-трибромфенола.

В процессе работы использовались химические и физико-химические методы анализа: ТСХ-анализ, ГЖХ-анализ, ИК спектроскопия, ЯМР ^1H и ^{13}C спектроскопия.

В результате работы были получены ароматические гетероциклические соли, синтезированные на основе терефталевого альдегида: перхлорат

(4,4'-(2,5-дибром-1,4-фенилен)бис(2,6-дифенилпирилия), перхлорат (4,4'-(1,4-фенилен)бис(2,6-дифенилпирилия), 4,4'-(1,4-фенилен)бис(1-метил-2,6-дифенилпиридиния) иодид, перхлорат 4,4'-(1,4-фенилен)бис(1-метил-2,6-дифенилпиридиния) и выявлена каталитическая активность этих солей в реакции восстановительного дебромирования 2,4,6-трибромфенола, на примере перхлората 4,4'-(1,4-фенилен)бис(2,6-дифенилпирилия).

Область применения – органическая химия.

СОДЕРЖАНИЕ

	С.
ВВЕДЕНИЕ	6
1 Аналитический обзор	8
1.1 Принципы классификации свободных радикалов	8
1.2 Виологен и его аналоги	11
1.3 Пиридинильные радикалы – пример электроноизбыточных радикалов	23
2 Обсуждение результатов	31
2.1 Синтез ряда пирилиевых и пиридиниевых солей на основе терефталевого альдегида	32
2.2 Восстановительное дебромирование 2,4,6-трибромфенола	38
2.2.1 2,4,6-Трибромфенол: экологические проблемы его использования и утилизации	40
2.3 Восстановительное дебромирование 2,4,6-трибромфенола	
3 Экспериментальная часть	51
3.1 Получение 2,5-дибром-1,4-диметилбензола	51
3.2 Получение 1,4-ди(диацетоксиметил-2,5-дибромбензола	52
3.3 Получение 2,5 –дибром-1,4-диформилбензола	53
3.4 Получение 2,5-дибром-1,4-бис(1,5-дифенил-1,5-диоксопентил-3) бензола	53
3.5 Получение 4,4'-(2,5-дибром-1,4-фенилен)бис(2,6-дифенилпирилий) перхлората	54
3.6 Получение 1,4-бис(бромметил)бензола	55
3.7 Получение терефталевого альдегида	56
3.7.1 Получение уротропиновой соли на основе терефталевого альдегида	56
3.7.2 Гидролиз уротропиновой соли на основе терефталевого альдегида	57
3.8 Получение 1,4-бис(1,5-дифенил-1,5-диоксопентил-3)-бензола	57

3.9	Получение 4,4'-(1,4-фенилен)бис(2,6-дифенилпирилий) перхлората	58
3.10	Получение 1,4-бис-(2',6'-дифенилпиридин-4-ил)бензола	60
3.11	Получение 4,4'-(1,4-фенилен)бис(1-метил-2,6-дифенилпиридиний) перхлората	61
3.12	Получение 4,4'-(1,4-фенилен)бис(1-метил-2,6-дифенилпиридиний) иодида	62
3.13	Восстановление 2,4,6-трибромфенола	63
3.13.1	Восстановление 2,4,6-трибромфенола перхлоратом 4,4'-(1,4-фенилен)бис(2,6-дифенилпирилия)	64
3.13.2	Восстановление 2,4,6-трибромфенола перхлоратом 4,4'-(2,5-дибром-1,4-фенилен)бис(2,6-дифенилпирилия)	64
3.13.3	Восстановление 2,4,6-трибромфенола перхлоратом 4,4'-(1,4-фенилен)бис(1-метил-2,6-дифенилпиридиния)	65
3.13.4	Восстановление 2,4,6-трибромфенола иодидом 4,4'-(1,4-фенилен)бис(1-метил-2,6-дифенилпиридиния)	65
3.14	Восстановление 2,4,6 – трибромфенола перхлоратом 4,4'-(1,4-фенилен)бис(2,6-дифенилпирилия) (при различных условиях	65
	ВЫВОДЫ	68
	СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	69
	ПРИЛОЖЕНИЕ А (обязательное)	76

ВВЕДЕНИЕ

Известным переносчиком электронов является 1,1'-диметил-4,4'-дипиридинил диодид (метилвиалоген) [1]. Ранее проведённые исследования показали, что *N*-метил-9-фенилакридиний иодид является переносчиком электронов в реакциях восстановления, например, в реакциях электролиза воды, получение водорода и восстановление ароматических кетонов [2, 3]. Данные соединения представляют собой четвертичные соли шестичленных гетероциклов. Эти соли при восстановлении образуют электроноизбыточные радикалы [4], которые, в свою очередь, стремятся отдать избыточный электрон подходящему акцептору и превратиться снова в более стабильный (энергетически более выгодный) ароматический катион.

Можно предположить, что аналогичными свойствами могут обладать и другие соли гетероциклических соединений: т.е. при восстановлении терять ароматичность и образовывать электроноизбыточные радикалы, которые стремятся вернуться к исходному состоянию ароматического катиона. В свою очередь, переходы «катион→радикал» и «радикал→катион» зависят от нескольких факторов: от потенциалов восстановления катионов и окисления полученных при этом радикалов, потенциалов окисления доноров (металлы), потенциалов восстановления акцепторов электронов.

Наличие заместителя и строение гетероциклических ароматических солей оказывают влияние на величины окислительно-восстановительных потенциалов солей, что будет определять возможность их использования в качестве медиаторов в реакциях восстановления.

На наш взгляд, синтез новых ароматических гетероциклических солей, которые способны к образованию при их восстановлении электроноизбыточных радикалов, представляет определённый интерес в связи с возможностью их применения в качестве медиаторов реакций

восстановления различных субстратов, в частности, восстановительного дегалогенирования полигалогенированных соединений.

В связи с этим, целью настоящей работы является разработка методов синтеза солей пирилевого и пиридинильного рядов на основе терефталевого альдегида и изучение взаимосвязи между окислительно-восстановительными потенциалами, строением и каталитической активностью этих солей в реакциях восстановительного дегалогенирования 2,4,6-трибромфенола.

1 Аналитический обзор

1.1 Принципы классификации свободных радикалов

Реакции с участием свободных стабильных радикалов являются самыми распространенными. К примеру, в таких процессах как горение, взрыв, старение полимеров и других, в которых участвует кислород воздуха протекают с участием свободных радикалов. Кроме того, химические процессы, протекающие в живом организме, претерпевают стадию одноэлектронного переноса, с последующим образованием в качестве промежуточных продуктов свободных радикалов.

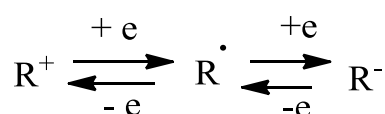
Сейчас стало возможным изолировать практически все частицы, которые имеют не спаренный электрон различными способами. Однако стабильность такой частицы со сводной валентностью определяется её строением. Данная проблема взаимосвязи строения и относительной реакционной способности молекулярных систем с незамкнутой электронной оболочкой является основной в химии свободных радикалов. В разные промежутки времени были использованы различные подходы к решению данной проблемы.

Ингольд связывал стабильность радикальных систем со степенью делокализации неспаренного электрона [5, 6]. Он считал, что чем более делокализован электрон, тем большей стабильностью обладает радикал [7]. Ещё одним фактором, влияющим на стабильность свободных радикалов, является стерический фактор. Например, наличие объёмных заместителей у радикального центра делает его недоступным в химических реакциях [8].

Следующая классификация по энергетической характеристике уровня, который занимает неспаренный электрон [9]. Данная классификация включает в себя несколько вариантов:

- 1) Электронодефицитные радикалы. Содержат неспаренный электрон на высшей связывающей орбитале;
- 2) Электроноизбыточные радикалы. Содержат неспаренный электрон на разрыхляющей орбитали;
- 3) Электроноамфотерные радикалы. Неспаренный электрон находится на несвязывающей орбитале.

Свободные радикалы можно рассматривать как промежуточное состояние между катионом и анионом:



Так, хорошо известно, что наиболее устойчивые системы это системы с полностью заполненными орбиталями. Радикалы стремятся перейти в более выгодные ионные состояния – анионные или катионные. Эти состояния, как правило, можно достичь несколькими способами. Первый способ реализуется за счёт переноса электрона к радикальному центру (захват электрона), в результате чего образуется анионное состояние, которое характерно для электронодефицитных радикалов, проявляющие свойства окислительные свойства. Второй способ предполагает так называемый выброс электрона. Результатом является переход системы в катионное состояние, характерное для электроноизбыточных радикалов. Радикалы третьей группы (электроноамфотерные) способны образовывать как катионы так и анионы, в зависимости от условий реакции, способны проявлять как окислительные так и восстановительные свойства. То есть в случае электроноамфотерных радикалов, выгодные ионные состояния реализуются двумя выше описанными способами.

Исходя из выше изложенного, можно дать определение стабильности радикалов. Стабильность радикалов как устойчивость молекулярных систем

с незамкнутой электронной оболочкой по отношению к образованию ионных структур.

Таким образом, можно сделать вывод, что заместители, которые способны изменить электронную структуру радикала, так что образование соответствующих ионных форм путём переноса электрона становится энергетически менее выгодным, стабилизируют свободнорадикальные системы [10].

Исходя из этого, была предложена классификация радикалов, позволяющая не только объяснить, но и показать химические свойства стабильных радикалов, исходя из энергетических характеристик не спаренным электроном. Данная классификация отображена на рисунке 1.1.1.

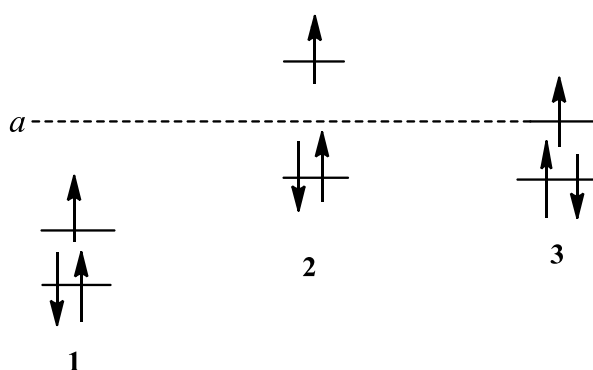


Рисунок 1.1.1 –Классификация свободных радикалов по энергетической характеристике уровня, занимаемого неспаренным электроном

- 1 – электронодефицитные радикалы ($e^{\text{ВЗМО}} < \alpha$);
- 2 – электроноизбыточные радикалы ($e^{\text{ВЗМО}} > \alpha$);
- 3 – электроноамотерные радикалы ($e^{\text{ВЗМО}} = \alpha$).

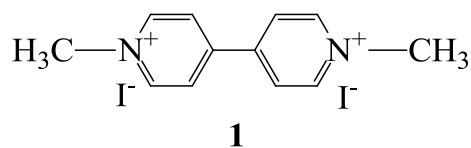
Способы получения и химические свойства электронодефицитных радикалов изучены весьма подробно. Например, химия триарилимидазольных [11] и феноксильных радикалов [12]. Наиболее подробно изучены электроноамфотерные радикалы – триарилметильные [13] и нитроксильные радикалы [14]. Нитроксильные радикалы наиболее изучены, так как они нашли широкое применение в качестве спиновых меток

при изучении химических превращений, которые протекают в живых организмах. Так же широко изучаются реакции окисления с участием радикалов тетраметилпиперидиноксилов в качестве переносчиков электронов [15].

В настоящее время химия электроноизбыточных радикалов находится на начальном этапе развития исследований. Эти радикалы являются высокоэффективными переносчиками электронов. Они образуют при восстановлении четвертичных солей шестичленных азотосодержащих гетероциклических соединений. Первым представителем таких солей является виологен, который как было установлено ранее, является переносчиком электронов [16].

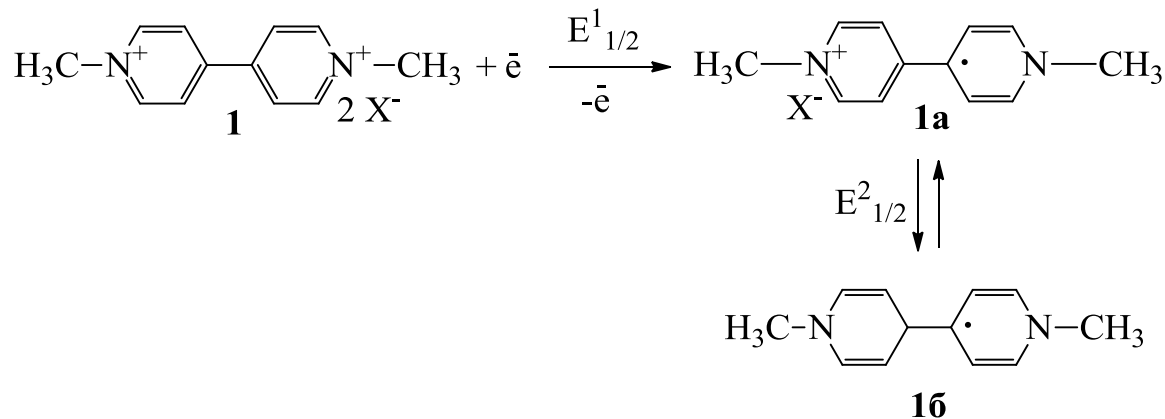
1.2 Виологен и его аналоги

«Виологен» или *N,N*-диметил-4,4'-дипиридинил дикатион **1** впервые был получен в 1932 году [1, 2] Михаэлисом и название «Виологен» было предложено им же. *N,N*-диметил-4,4'-дипиридинил дикатион нашел применение в качестве индикатора реакции восстановления в исследованиях по биологии [2,3,4]. Так как виологен является переносчиком электронов [16]. Сам виологен **1** и его структурные аналоги, могут быть применимы как строительные блоки для получения жидкокристаллических экранов [17], излучающих свет диодов [18], солнечных батарей [19] и биосенсоров [20]:



Виологен имеет коммерческое название «пакват». Под этим названием применим как гербицид [21, 22].

Огромный интерес исследователей к виологену **1** вызван тем, что он характеризуется более низким потенциалом восстановления [16] в сравнении с другими известными органическими соединениями:



Образующийся при этом катион-радикал **1a** очень чувствителен к кислороду [23], при его дальнейшем восстановлении в воде в присутствии дитионита натрия ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) образуется нейтральный бисгидропиридирил **16** [23,24], который легко окисляется на воздухе

Изучение окислительно-восстановительных потенциалов **1** с использованием цикловольтамперометрии (ЦВА) показало наличие двух обратимых волн [25]. Результаты исследований представлены в таблице 1.2.1.

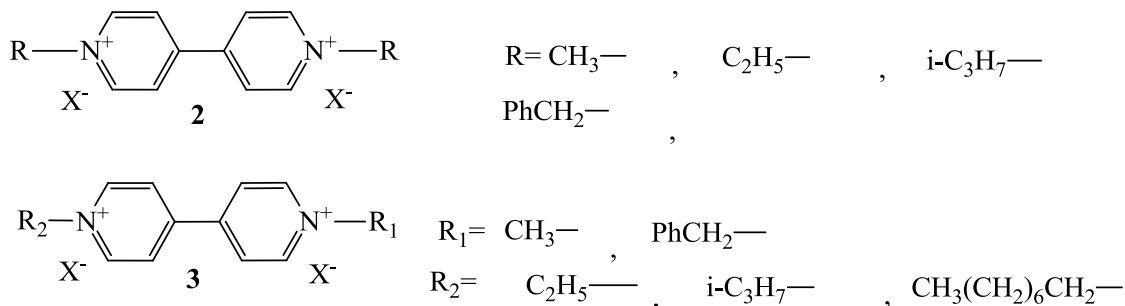
Таблица 1.2.1 – Восстановительные потенциалы метилвиологена и его восстановленных форм [25]

Исходный материал	Растворитель	Первая волна			Вторая волна		
		$-E_p^c$	$-E_p^2$	$-E_{1/2}$	$-E_p^c$	$-E_p^2$	$-E_{1/2}$
16	CH_3CN	0.430	0.368	0.399	0.844	0.778	0.811
1 a	CH_3CN	0.433	0.374	0.404	0.855	0.791	0.823
1	CH_3CN	0.441	0.378	0.409	0.858	0.790	0.824
	H_2O			0.687			1.112

Необходимо отметить, что характер *N*-алкильного остатка незначительно влияет на потенциал восстановления аналогов виологена. Так, ЦВА *N,N*-диметил-4,4'-дипиридинил дикатиона так же имеет две волны:

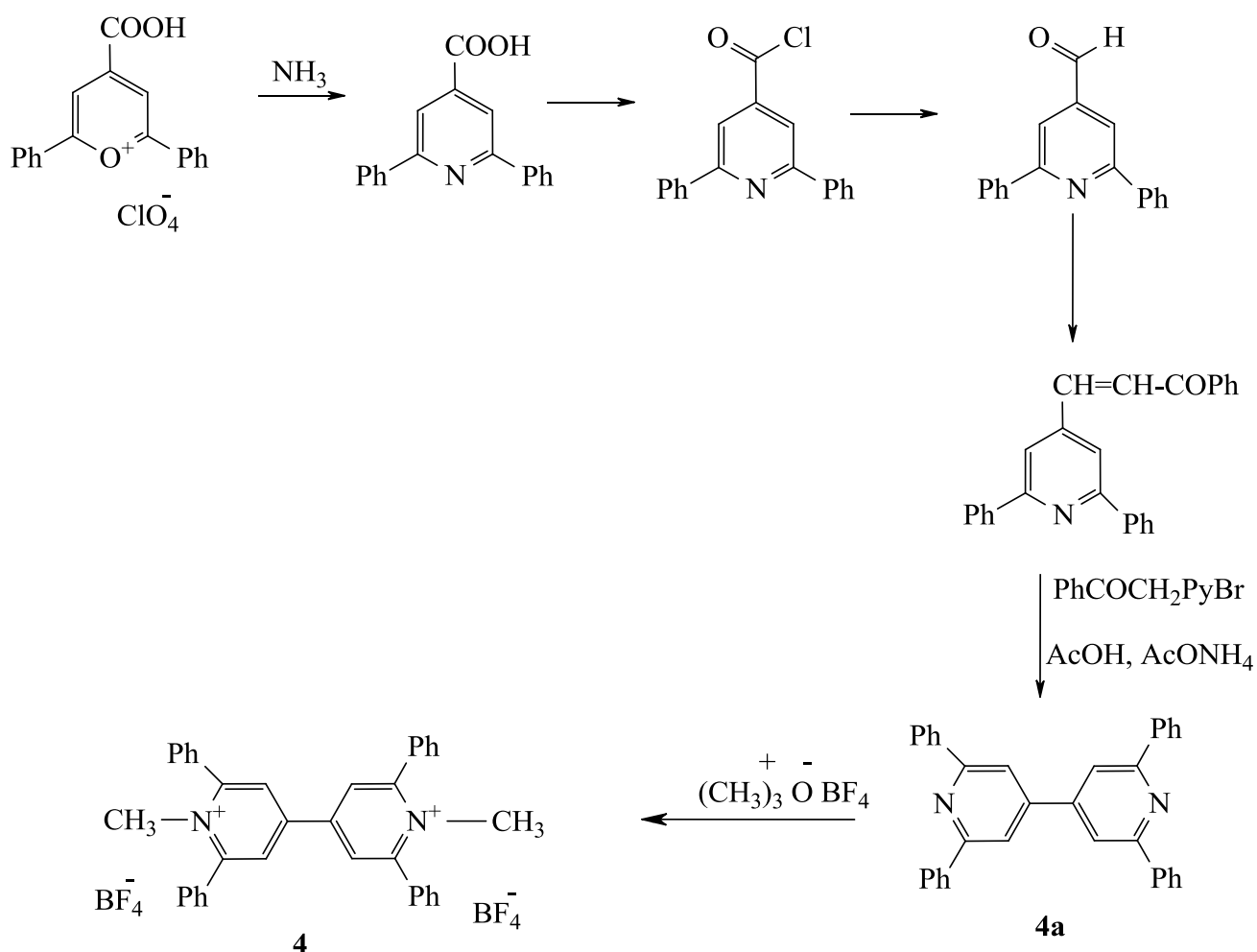
$$-0.478 \text{ и } E_{1/2}^1 = -0.834 \text{ v} [26].$$

Синтез подобных *бис*- четвертичных солей требуют длительного нагревания, что бы обеспечить хороший выход конечного продукта, то была изучена возможность получения этих моно- и дизамещенных солей с использованием микроволновых технологий [27]. Были получены как симметричные **2** так и несимметричные **3** *бис*- четвертичные соли:



Однако, при данных условиях выходы конечных продуктов были относительно не высоки. Так, для **2** при $R = \text{CH}_3$ и десятикратном избытке метилиодида (CH_3I) в течение от 3 до 10 ч выход *бис*- четвертичные соли составил от 50% до 74%. При проведении реакции при двадцатикратном избытке CH_3I в течение 10 ч выход составил 83%.

Хюниг и сотрудники использовали более практичный метод метилирования для синтеза *N,N'*-диметил – *бис* - (2,6 -дифенилпиридинил) дикатиона **4**. [4,28,29]. Схема процесса синтеза **4** указана ниже:



Метилирование дипиридинов **4a** с $(\text{CH}_3)_2\text{OBF}_4$ является относительно более перспективным методом.

Дипиридинил **4a** представляет собой бесцветные блестящие иглы с т.пл. 335-340°C.

При исследовании влияния заместителя в положениях 2 и 6 пиридиновых колец было выяснено, что электронодонорные метильные группы затрудняют восстановление, а электроноакцепторные группы фенильные группы облегчают, однако уменьшают разность потенциалов восстановления $E_{1/2}^1$ и $E_{1/2}^2$, по сравнению с самим виологеном **1**.

Данными исследованиями было показано, что если между пиридиновыми циклами имеются промежуточные группировки **5**, то происходят значительные изменения в потенциалах восстановления и в

случае R=Ph, восстановление становится двухэлектронным (одна волна) [29].
 Результаты проведённого исследования показаны в таблице 1.2.2.

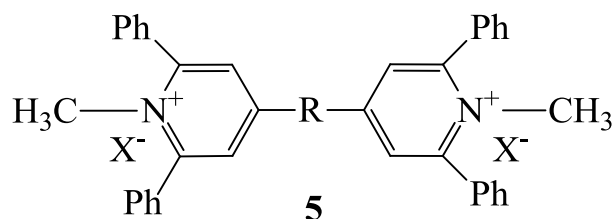
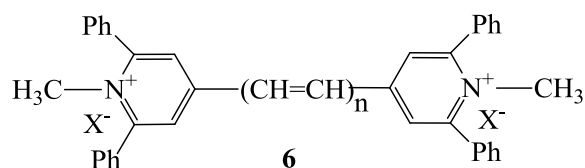


Таблица 1.2.2 – Потенциалы восстановления N,N' –диметил-2,2',6,6'-тетра-
 R-4,4'-бис-пиридиния [29]*

R	$E_{1/2}^1$	$E_{1/2}^{1'}$	ΔE
Ph	-0.40	-0.62	0.22
CH ₃	-0.62	-1.06	0.44
H	-0.39	-0.80	0.41

*по отношению к НКЭ

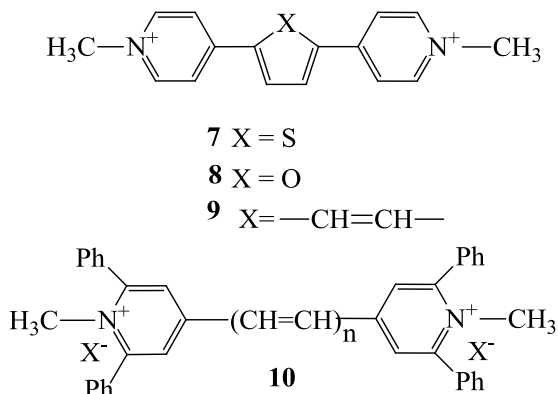
С целью изучения окислительно-восстановительных характеристика аналогов виологена **1**, где два пиридинильных остатка связаны между собой одним и более этиленовыми остатками, был осуществлен синтез серии производных серии **6**, где n=1,2 и более:



При восстановлении показано, что в случае n = 2 и более катионный радикал **6a** становится нестабильным и идет двухэлектронное восстановление в одну стадию [30].

Исследования разобъённых восстановительных систем было предложено Такахаши с сотрудниками. Ими был осуществлен синтез аналогов виологена **7-9**, где два пиридинильных остатка связаны между собой остатками тиофена или фурана [31]. При восстановлении **7** и **8**, 3%

амальгамой натрия в инертной атмосфере в растворе ацетонитрила были получены окрашенные растворы соответствующих катион-радикалов **7a**, **8a** сохраняющие окраску в течение недели:



Электронные спектры катион - радикалов **7a**, **8a** были подобные спектром виологена**1**, но были сдвинуты в сторону длинноволновых волн.

Так, А полоса катионов **7a**, **8a** (π - π^* переход 1047-124 нм) и полоса В (π - π^* переход на 568-561 нм), по сравнению с аналогичным для виологена**1** сдвинуты на 440-517 нм и 171-164 нм соответственно. Это позволяет использовать соединения **7** и **8** как новые электрохромные «display systems».

Электрохимические характеристики этих систем приведены в таблице 1.2.3.

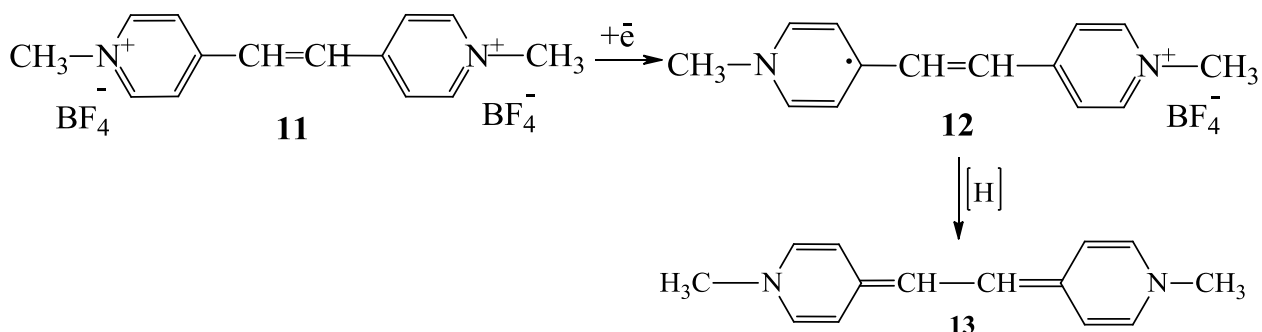
Таблица 1.2.3 – Потенциалы восстановления катионов «виологена»

Соединение	E_1^{red}	E_2^{red}	ΔE
MV (виологен)	-0.43	-0.85	0.42
VII	-0.69	-0.84	0.15
1	2	3	4
VIII	-0.74	-0.93	0.19
IX	-0.91 (2 e)		0
X (n=2)	-0.59 (2 e)		0

Таким образом, введение между пиридиновыми циклами гетероцикла уменьшает разницу между E_1 и E_2 потенциалами восстановления, вплоть до

появления одной двухэлектронной волны в случае фениленового цикла или бутадиенильного фрагмента.

Однако, Виттеном с сотрудниками [33] было показано, что при восстановлении соединения **11** образуется радикал **12** красного цвета ($\lambda_{\text{max}}=520$ нм), то есть восстановления при $E_{1/2} = -0.490$ (относительно НКЭ) одноэлектронное:



Время жизни катион-радикала **12** зависит от растворителя. Так в смеси этиловый эфир – ацетонитрил (1:1) радикал гибнет в течение 4 мин, а в смеси пиридин - ацетонитрил (1:1) существует в течение 2 дней.

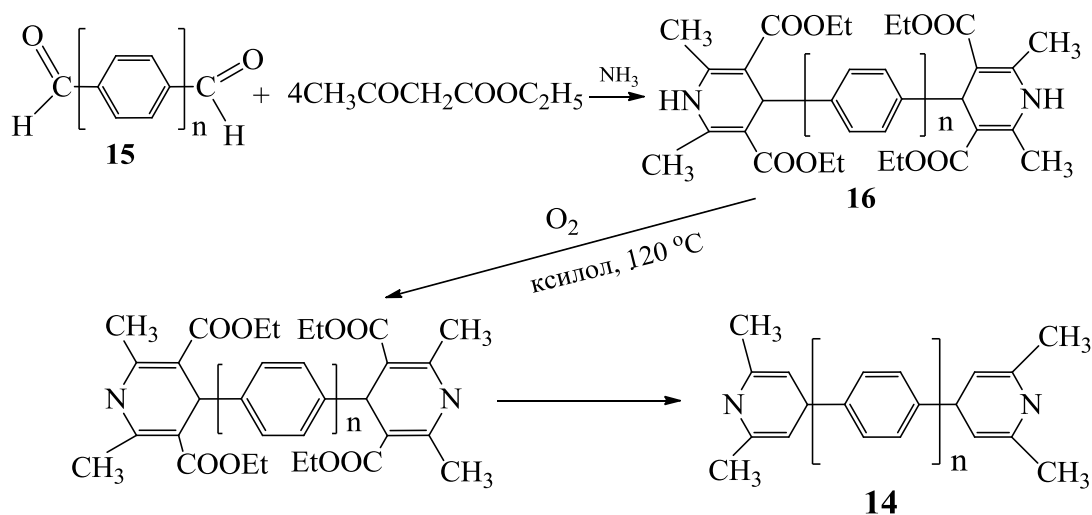
При дальнейшем восстановлении **12** раствор становится жёлтым и образуются хиноид **13**. Судя по тому, что $E_{1/2}$ для **12** но с иодид-анионом вместо тетрафторбората, остается равной 0.45 v (по отношению к Ag/AgCl в ацетонитриле) [33], то противоион оказывает незначительное влияние на величины потенциалов восстановления дикатионов до катион-радикалов:

Катион - радикал **12** и хиноид **13** могут быть получены и при восстановлении цинковой пылью.

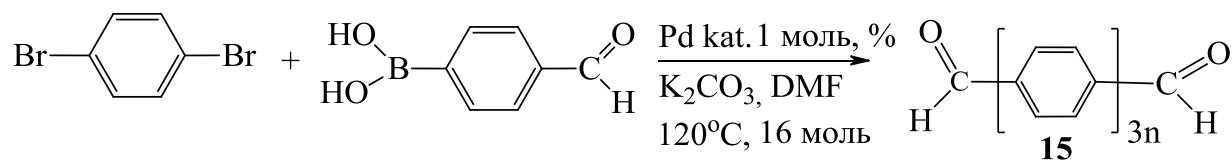
Химия высокомолекулярных соединения сейчас широко изучается в аспекте синтеза строительных блоков для молекулярного распознавания и самоорганизации, основанной на нековалентных взаимодействиях. В этой связи с этим 4,4' – дипиридины и их бис-четвертичные соли, такие как виологен **1** интенсивно исследуются, благодаря их восстановительным электрохимическим свойствам и их способности образовывать внутри- и межмолекулярные комплексы с переносом заряда.

В последнее время к синтезу производных 4,4' – дипиридина проявляется большой интерес [34-36]. Тем не менее, линейно расширенные производные, где два пиридиновых цикла связаны между собой через цепочку, состоящую из фенила, бифенила или трифенила, исследованы недостаточно, поскольку их достаточно трудно синтезировать (так как число подходящих методов синтеза ограничено)[37-39].

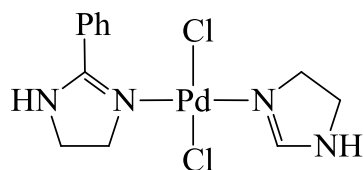
Так, Фиджита с сотрудниками осуществили синтез 1,4-бис(2,6-диметил-4-пиридин)бензола **14** из 4-бром-2,6-лутилина и 1,4-бис-бороновой кислоты [40,41]. Был предложен и более простой метод синтеза соединения **14** и его аналогов, отличающихся числом фениленовых групп, разделяющих пиридиновые циклы [34]:



Синтез 4,4'-n-терфенилдикарбоксаальдегида **15** был осуществлён по схеме:



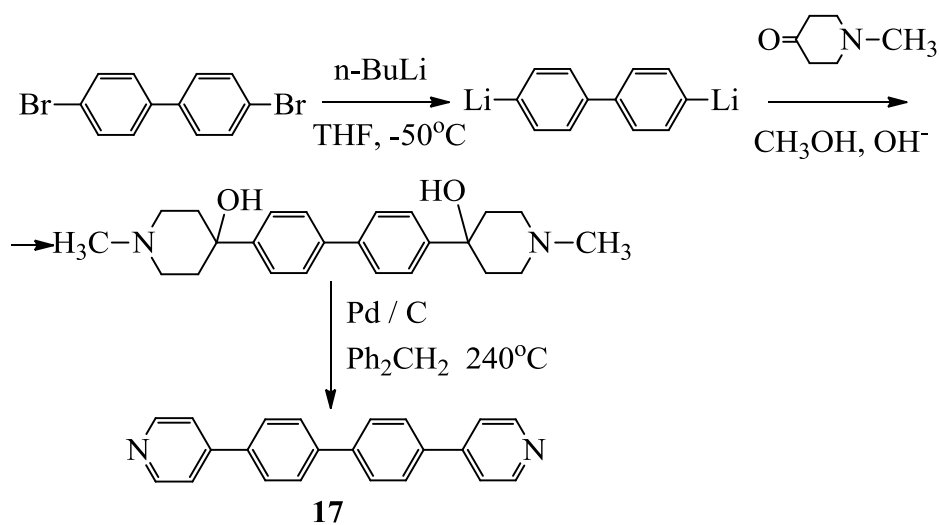
выход 86%



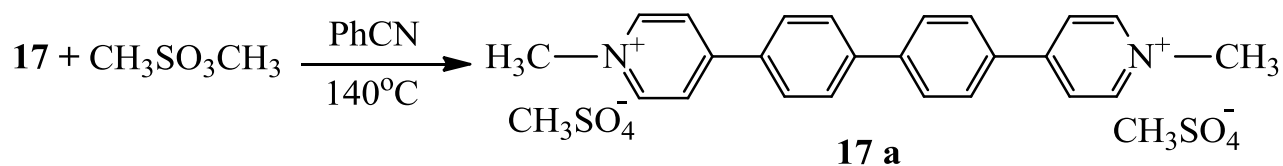
Pd катализатор

Дигидропиридин **16** легко синтезируется термической конденсацией диальдегида **1** и β -кетоефира и аммиака.

Был так же предложен способ получения 4,4'-бис(4-пиридинил)бифенила **17**, исходя из *N*-метилпиридона, используя реакцию Гриньяра [34]:



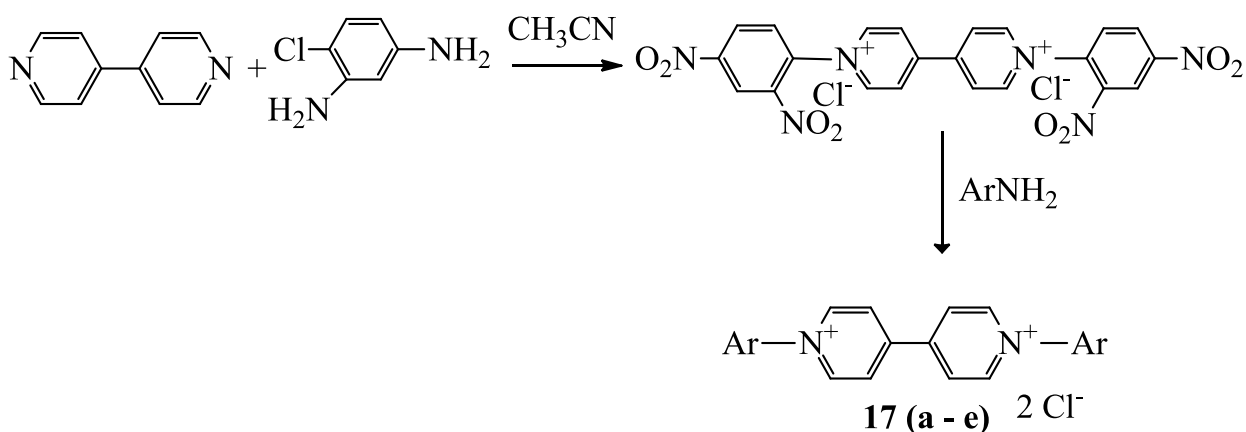
Очищали 4,4'-бис(4-пиридинил)бифенил **17** экстракцией ацетонитрилом в аппарате Сокслета в течение 48 ч. В результате были получены бесцветные кристаллы с т.пл. 308 – 310 °С :



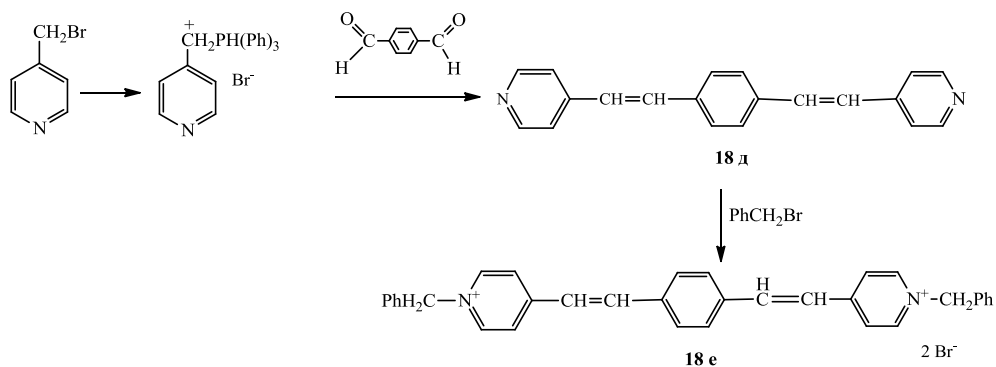
Бесцветные виологены, включающие четвертичные соли **17a** 4,4'-дипиридина**17**, превращаются в окрашенные катион - радикалы **17б** при их восстановлении (электрохимической реакции или при взаимодействии с восстанавливающими реагентами). Окраска катион - радикалов **17б** быстро исчезает в жидкой фазе из-за быстрой обратимой реакции. Исчезновение окраски ускоряется присутствие кислорода. Когда же виологен**17a** диспергирован в подходящей апротонной матрице, так как поли-(N-винилпирролиды), фотогенерированный катион-радикал **17б** стабилизируется окружающей твердой матрицей, препятствующими как термически обратимому переносу обратному переносу электрона, так и окислению кислородом. Возникающая окраска катион - радикала **17б** при этом может существовать некоторое время. Это явление называется восстановительный фотохромизм[44]. Фоточувствительность и время существования катион-радикала виологена**17б** в этом случае зависит от структуры виологена**17a** и используемой матрицы, так и от технологии получения плёнок с виологеном.

С целью исследования фотохимизма производных виологена, был осуществлён синтез N-арилвиологенов общей формулы **7**[44].

Синтез N-арилвиологенов**18 a-c** был осуществлён по схеме:



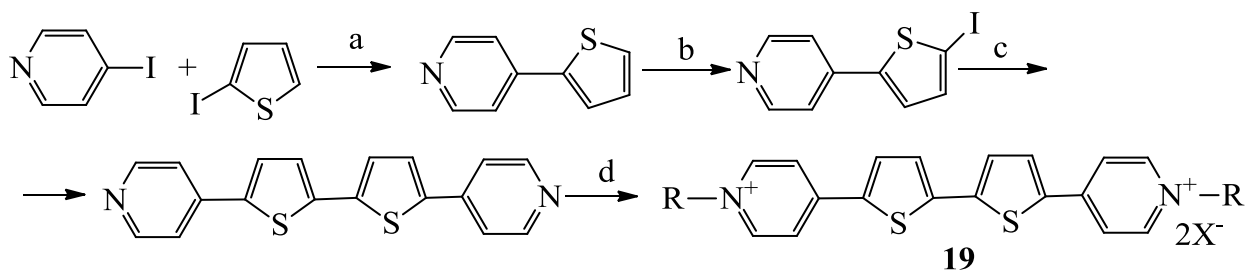
Соединения с двойными связями **18 д,е** Синтезировали по Виттигу:



Для соединений **18д** и **18е** были получены циклические вольтамперограммы (ЦВА) и было найдено, что если для соединения с одной двойной связью **17д** восстановление протекает с двумя одноэлектронными волнами, то для **17е** имеет место одна двухэлектронная волна.

При облучении плёнок на основе поли-*N*-винилпирролидона, содержащих фрагменты виологенов **17а-е** появляется окраска, варьирующая в пределах от голубой до зелёной, которая исчезает с течением времени. Окрашивание сохраняется в течение ~24 ч.

При синтезе и исследовании новых производных виологена **1** было найдено, что 5,5'-ди(4-пиридилил)-2,2'-бистионил **19** обладает интенсивной флуорисценцией [46]. Синтез этого нового флуорофора **19** был осуществлён по схеме [46]:

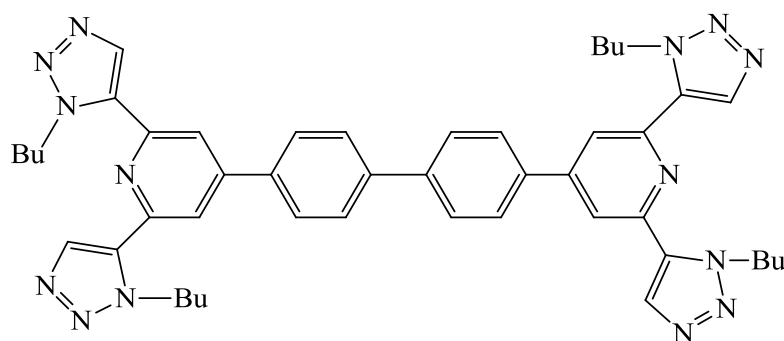


Условия реакции:

- $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, Pd/Hg, NaOH, H_2O
- $\text{HIO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, I_2 , 80% AcOH
- $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, Pd/Hg, NaOH, 50% CH_3OH
- RX, CHCl_3

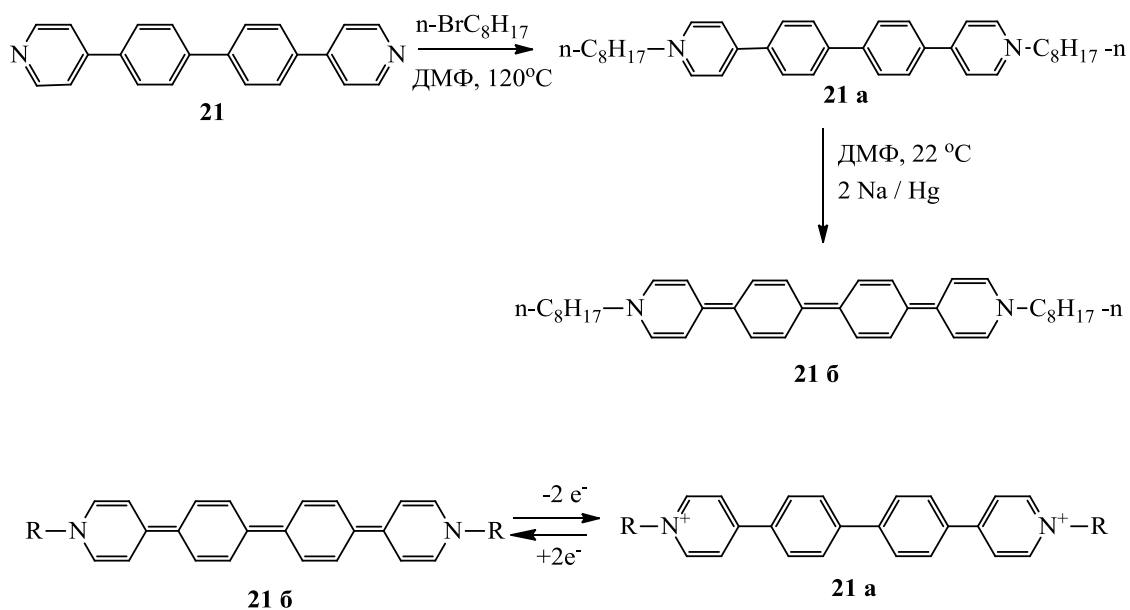
Обладая высокой стабильностью и интенсивной флуоресценцией, соединение **19** может быть использовано как электрохромное соединение, как лазерный кристалл и т.п.

В качестве флуоресцентного кристалла был предложен аналог виологена **20** [47]:

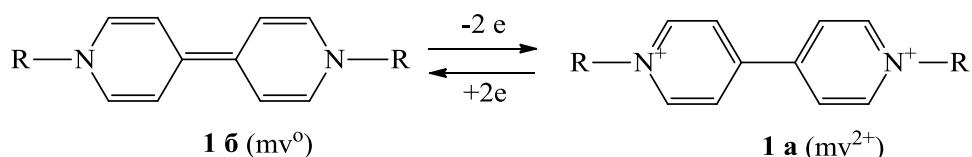


20

Синтез 4,4-бис-(4-пиридил)бифенила **21** был осуществлён по слегка изменённому методу [48], в котором был использован 4-иодопиридин вместо 4-бромопиридин [49]. Затем **21** алкилировался и восстанавливался, образуя, так называемый, «нейтральный» виологен **21 б** по следующей схеме:



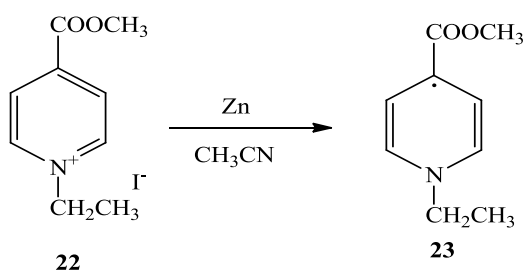
Когда виологен**16** в нейтральной форме отдаёт два электрона, превращаясь в дикатион**1а**, два хиноидных кольца превращаются в ароматические кольца, обеспечивая движущую силу реакции и делая «нейтральной» виологен**16** сильным электродонором в соответствии со схемой:



«Нейтральный» виологен**21 б**, отдавая два электрона, осуществляет превращение четырёх хиноидных колец в ароматические, что делает его более сильным донором электронов по сравнению со стандартным нейтральным виологеном**16**.

1.3 Пиридиновые радикалы – пример электроноизбыточных радикалов

Другим известным электроноизбыточным радикалом является пиридиновый радикал. Пиридиновый радикал **29** был впервые получен Косовым [50]:



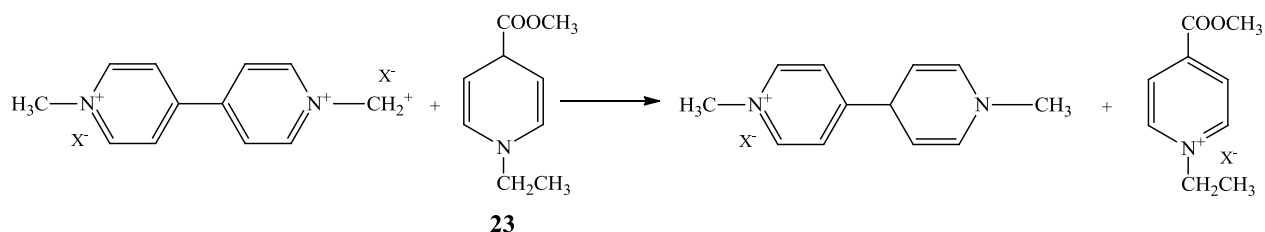
Радикал **23** представляет собой изумрудно-зеленое масло с плотностью $d_4^{25} = 0.85$, которая затвердевает при 10°C в сапфирно-голубое вещество.

Окраска изменяется даже в растворах при температуре ниже 0° С. Однако, спектры (ИК и УФ) чистого радикала при 77 К (голубой) и при 255 К (зеленый) не показывает значительных различий. Радикал очевидно малополярен, так как растворим в н-гептане, ацетонитриле, пиридине, спиртах и воде.

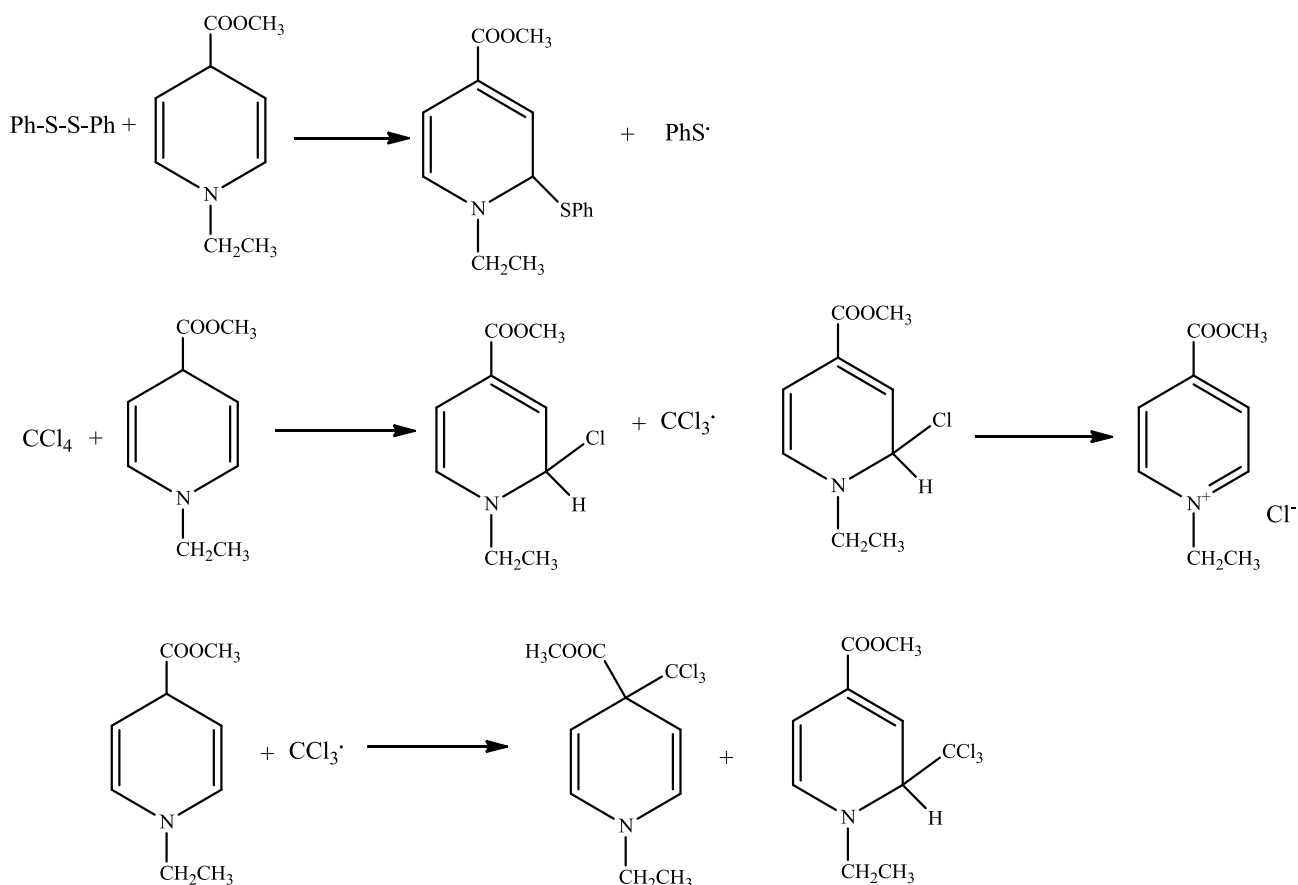
Хотя радикал обладает высокой реакционной способностью и не стабилен, в ряде растворителей (гептан, ацетонитрил, ДМФА, пиридин) и в чистом виде может существовать достаточно длительное время. Так при нагревании в ацетонитриле (0.01 моль) при 75°С в течение 12 дней его концентрация снижается менее чем наполовину.

Чистый радикал менее стабилен. Хотя образцы радикала остаются неизменными при комнатной температуре. В течении длительного времени, характерна зелёная окраска изменяется отчетливо после 1-2 дней.

Радикал быстро реагирует с кислородом, образуя перекись. В реакции с метилвиалогеном отдаёт электрон метилвиалогену, превращаясь в катион. Схема процесса представлена ниже:



Радикал реагирует с дибензил- и дифенилсульфидами и четырёххлористым углеродом:

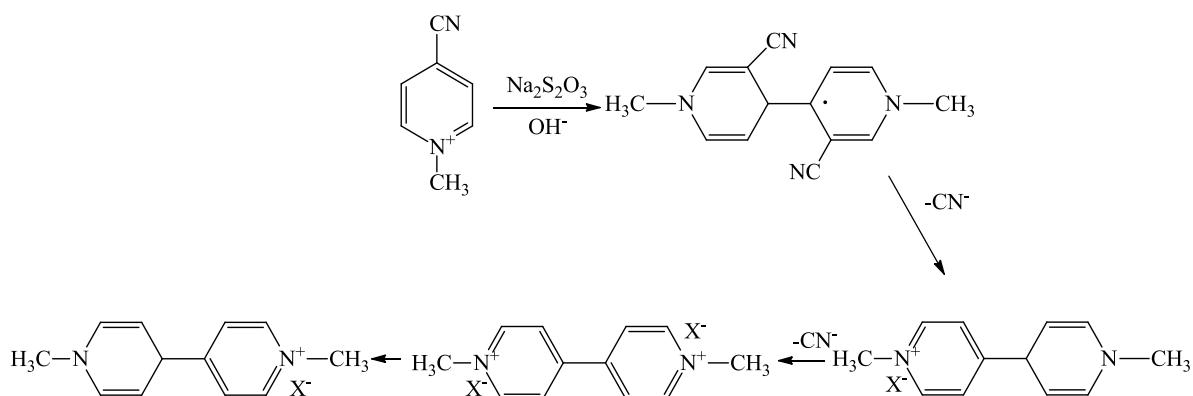


Радикал реагирует с умеренной скоростью с диметилкарбонатом, структура продуктов этой реакции не установлена.

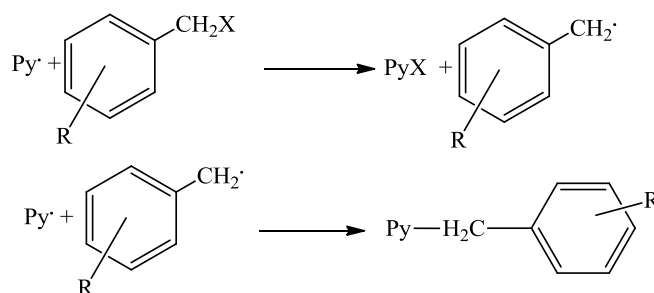
Растворы радикала в воде, метаноле, этаноле, изопропиловом спирте не стабильны. В воде концентрация радикала уменьшается вдвое в течение 5 мин, а в спирте в течение 3 ч. Скорость этой реакции зависит от кислотности спиртов.

Радикал вызывает полимеризацию бензальдегида при облучении раствора, образует комплексы с магниийодидом и цинкиодидом.

При восстановлении *N*-метил-4-цианопиридинилиодиддителионата натрия образуется диметилвиологен[51]. Механизм реакции можно представить схемой:



Как электроноизбыточный радикал, пиридирил реагирует с акцепторами электронов, в частности, с бензилгалогенидами [52-53]. Реакция протекает по схеме:



Интересно, что скорости реакций пиридилильного радикала с бензилхлоридами мало зависят от наличия заместителей в фенильном кольце, за исключением *n*-нитрогруппы в соответствии с данными таблицы 1.3.4[53].

Таблица 1.3.4 – Константы скорости реакции 4-замещённых бензилхлоридов с пиридилильными радикалами в ацетонитриле при 25°C

Заместитель в фенильном кольце бензилхлоридр	Константы скорости реакции
4-CH ₃ O	11.3·10 ⁻⁴
4-CH ₃	3.68·10 ⁻⁴
4-H	3.31·10 ⁻⁴
4-Cl	6.5·10 ⁻⁴
4-NO ₂	24000000·10 ⁻⁴⁰

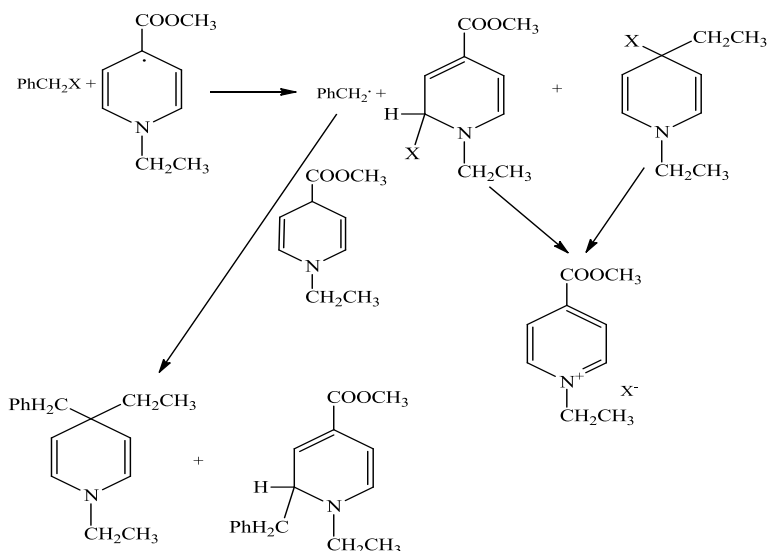
Это может быть связано с тем, что величина положительного заряда на атоме углерода метильной группы меняется относительно мало, кроме случая, когда в качестве заместителя выступает нитрогруппа.

Бензилбромид реагирует с пиридином значительно легче. Большое влияние на скорость реакции оказывает также и растворитель. Полученные данные представлены в таблице 1.3.5.

Таблица 1.3.5.- Влияние растворителей на константы скорости реакции бензилгалогенидов с 1-этил-4-метоксикарбонилпиридиновыми радикалами при 25°C

Галогенид	Растворитель	$K, \text{ м}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$
Бензилхлорид	Диметоксиэтан	$5.3 \cdot 10^{-6}$
	Ацетон	$47.5 \cdot 10^{-6}$
	Ацетонитрил	$331 \cdot 10^{-5}$
Бензилбромид	Диметоксиэтан	$1.50 \cdot 10^{-2}$
	Ацетонитрил	$45.00 \cdot 10^{-2}$
<i>m</i> -Нитробензилхлорид	Диметоксиэтан	8.3
	Ацетонитрил	24000

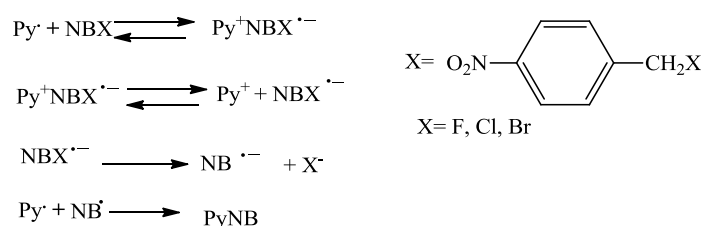
Исходя из наблюдаемых закономерностей, авторы [54-55] предложили следующую схему взаимодействия бензилгалогенидов:



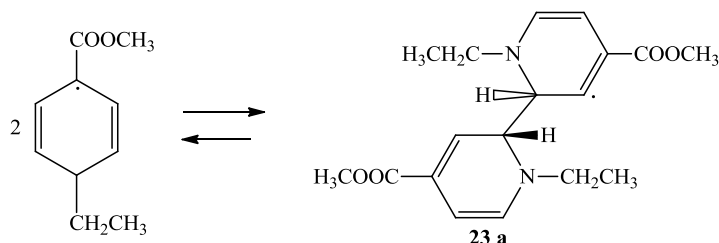
Стадией, определяющей скорость реакции в этом случае является стадия переноса электрона с радикала на бензилгалогенид.

Резкое изменение скорости реакции *m*-нитробензилгалогенидов с радикалом **23** авторы объясняют изменением механизма этой реакции [56], а

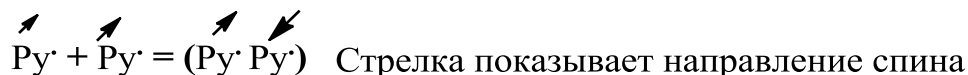
именно с образованием на первой стадии в реакции ионной пары, диссоциация которой является лимитирующей:



Радикал **23** при низких температурах (-90 - -60°C) образуют димер**23a**[57] по схеме:

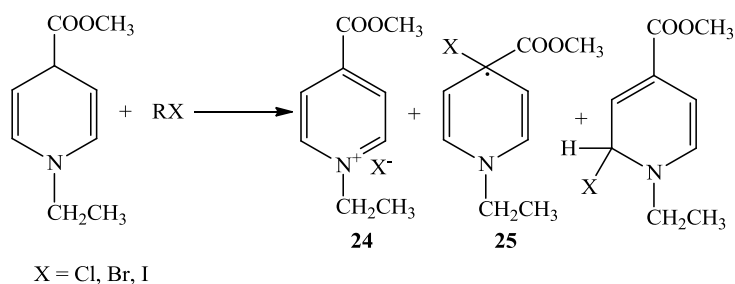


О существовании диамагнитного димера**23a** сообщали Итох и Накагура[58], который представляли следующим образом:



При замене метильной группы и атома азота пиридиныльного радикала **23** на *трет*-бутильную группу стабильность радикала**23** по отношению к образованию димера**23a**возрастает. Однако реакционная способность радикала **23** по отношению к хлорбромметану аналогична такой особенности у других. *N* – алкилпиридиныльныхрадикалов [59].

Исследование реакции радикала **23** с галогенметанами (CH₂Cl₂, CH₂BrCl, CH₂ICl, CH₃I) показало, что реакция, как и в случае бензилгалогенидов, протекает с образованием смеси дигидропиридинов**25**, **26** и соли 1-этил-4-метоксикарбонилпиридиния **24в** соотношении 50:50 по схеме:



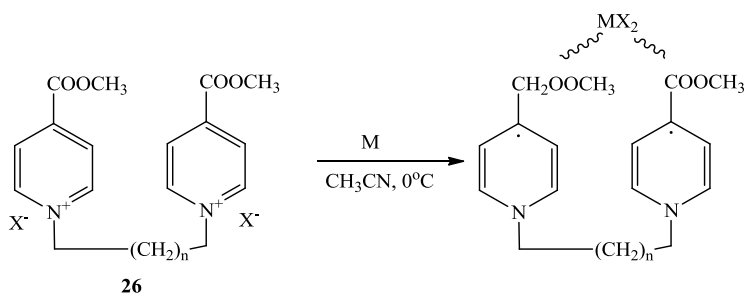
Как показали проведенные исследования, реакции протекают успешно за исключением дихлорметана, где требовалась повышенная температура. Величины энергии активации этого процесса приведены в таблице 1.3.6.

Таблица 1.3.6 – Энергия активации реакции 1-этил-4-метоксикарбонилпиридиновых радикалов с галогеналканами [66]

Галогеналкан	Пределы температур, °С	E_a , ккал/моль
CH_2Cl_2	50-80	24 ± 2
CH_2BrCl	25-35	22 ± 1
CHCl_3	15-35	19 ± 1
CH_3I	20-35	19 ± 2
CH_2Br_2	25-35	18 ± 2

Судя по данным таблицы 1.3.6, скорость реакции пиридила с галогеналканами определяется как лёгкостью ухода галогена (лучше чем Br и Cl), так и относительной стабильностью образующегося алкильного радикала (CHCl_2 более стабилен чем CH_2Cl).

После открытия Итоха и Никагуры [59] образование внутримолекулярных комплексов пиридиновых радикалов, Итоху и Косовером [60] были синтезированы пиридиновые бирадикалы – RuCH_3 и Ru и были изучены внутримолекулярные комплексы для различных значений:



Восстанавливали соли несколькими металлами. Так, дикатион **33** восстанавливали в течение 15-45 мин при использовании Mg, Ca, Sr, Ba ($E_0 = +2.37; +2.87; +2.89; +2.90$ V соответственно).

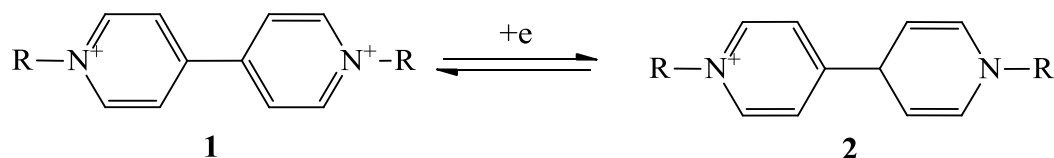
Редкоземельные металлы реагируют медленнее, чем группа металлов manganese (Mn, $E_0 = +0.76$ V). Понадобилось 2.0-2.5 ч для образования комплекса с гадолинием (Gd, $E_0 = +2.40$ V) и 10-11 ч для иттербия (Yb, $E_0 = +2.27$ V) и эрбия (Er, $E_0 = +2.30$ V). Комплексы очень чувствительны к кислороду, подвергаются дальнейшему восстановлению до дипиридинов. Интересно, что эти комплексы реагируют с CH_3I в 100 раз по сравнению с радикалом **23**.

2 Обсуждение результатов

Проблема поиска и использования катализаторов в химических процессах всегда являлась актуальной задачей, а в настоящее время приобретает ещё большее значение в связи с острой необходимостью разработки наиболее экологически приемлемых методов получения химических продуктов и экономии сырьевых ресурсов, а также утилизации отходов промышленного производства.

В ходе проведённых ранее исследований в области химии стабильных свободных радикалов было найдено, что четвертичные соли *N*-алкилированных шестичленных гетероциклов, таких как пиридин, акридин и их производные, при восстановлении образуют свободные электроноизбыточные радикалы, которые характеризуются стремлением отдать электрон подходящему акцептору и вернуться в более стабильное состояние ароматического катиона.

Первым и наиболее известным представителем такого ряда четвертичных солей *N*-алкилированных шестичленных гетероциклов являлся виологен **1** [50, 52-54], который, благодаря способности претерпевать многократные обратимые редокс-трансформации, например структура **2**, нашел применение в различных реакциях восстановления многих классов органических соединений, в частности ароматических кетонов [54, 60].



Можно предположить, что и другие гетероциклические ароматические катионы, для которых может реализоваться обратимая трансформация

(катион – радикал), также, по всей вероятности, могут выступать в качестве медиаторов в процессах восстановления.

Так как каталитические свойства, то есть способность к переносу электрона зависят как от структуры самого гетероцикла, так и от характера заместителей в гетероциклическом ядре, нам представлялось интересным исследовать зависимость между структурой и каталитической активностью ряда гетероциклических солей на примере восстановительного дебромирования 2,4,6-трибромфенола.

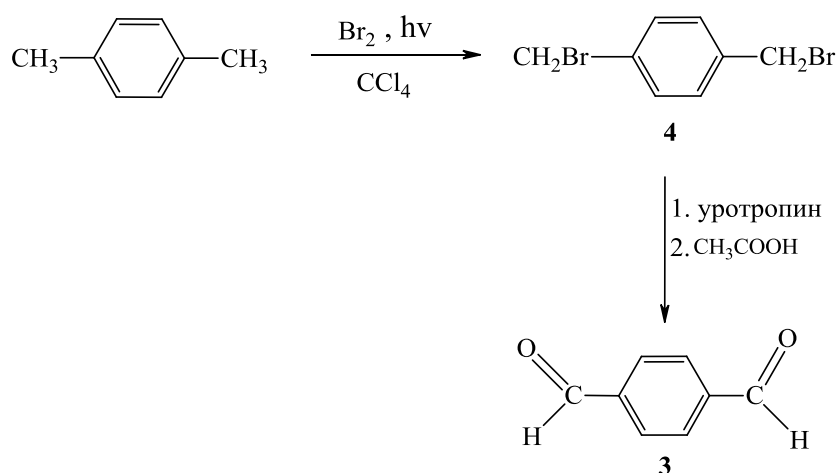
Данная дипломная работа является продолжением работ по изучению каталитической активности ряда ароматических солей пиранильного и пиридиноподобного рядов [59-60].

Выбор данных объектов исследования был связан с тем, что, как было показано ранее, катализатор работает в том случае, если есть одноэлектронные волны восстановления, что обусловлено обратимым окислительно-восстановительным процессом.

С этой целью нами была изучена взаимосвязь между окислительно-восстановительными потенциалами и строением ароматических гетероциклических солей, а также их каталитической активностью. Для этого был синтезирован ряд пиридиноподобных и пиранильных аналогов виологена, характеризующихся наличием бензольного кольца, включенного между пиранильными (в случае пириловых солей) или пиридиноподобными (в случае пиридиновых солей) остатками.

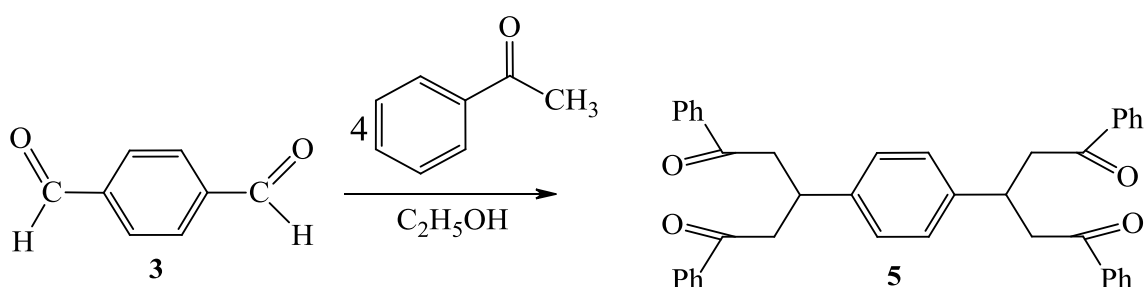
2.1 Синтез ряда пириловых и пиридиноподобных солей на основе терефталевого альдегида

Необходимый в качестве исходного соединения терефталевый альдегид **3**, был получен по известной методике [62]:



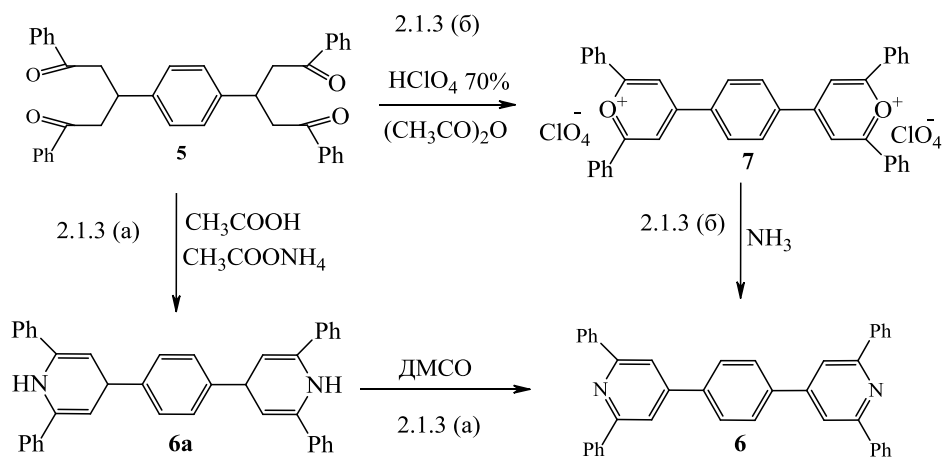
бромировании *p*-ксилола дибромпроизводное **4** было получено с хорошим выходом (~70%). Выход терефталевого альдегида **3** относительно дибромпроизводного составил ~33%.

Диальдегид **3** конденсацией с ацетофеноном был превращён с хорошим выходом в тетракетон **5** по схеме указанной ниже [63]:



Структура тетракетона **5** подтверждена спектрами ЯМР ¹H и ¹³C (см. рисунок - А5, А6, Приложение А).

Двумя способами, исходя из тетракетона **5**, может быть получен дипиридин **6**:

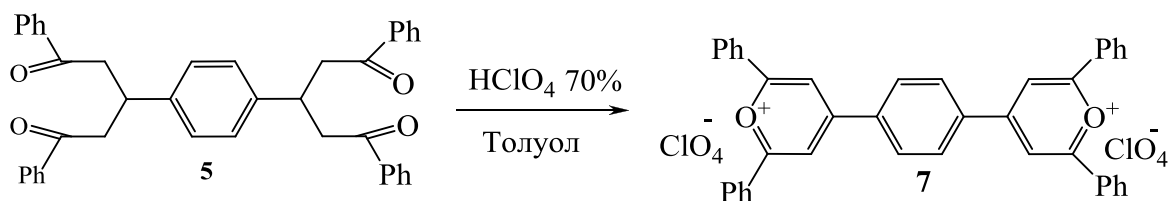


Так Г.Н. Дорофеев получал **6** по схеме 2.1.3 (а) с образованием в качестве промежуточного продукта дигидропиридина **6а** с последующим его окислением диметилсульфоксидом при нагревании [62].

Другим способом (классическим) получения пиридина **6** является способ, заключающийся в нагревании пирилеевой соли **7** с аммиаком (схема 2.1.3 б). Структура пиридина **6** подтверждена спектрами ЯМР ^1H , ^{13}C и ИК(см.рисунок – А7- А9, Приложение А).

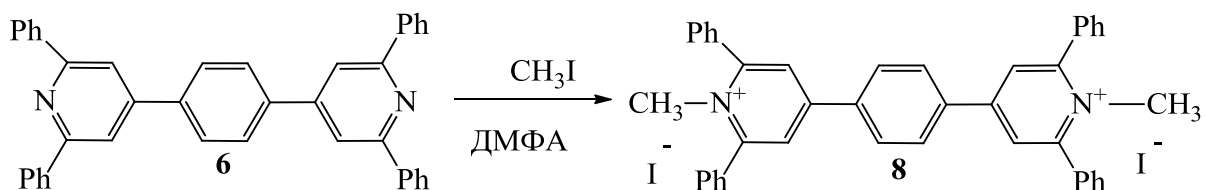
Однако, получение пирилеевой соли **7** взаимодействием тетракетона **5** хлорной кислотой в среде уксусного ангидрида, как правило, давало низкий выход пирилеевой соли **7**. Вероятно, что именно исходя из этого, Г.Н. Дорофеев и получал пиридин из тетракетона по схеме 2.1.3 (а).

Модифицировав методику получения пирилеевой соли **7**, используя в качестве реакционной среды толуол вместо уксусного ангидрида, нами был получен перхлорат 4,4'-(1,4-фенилен)бис(2,6-дифенилпирилия) **7** с хорошим выходом (~70%):



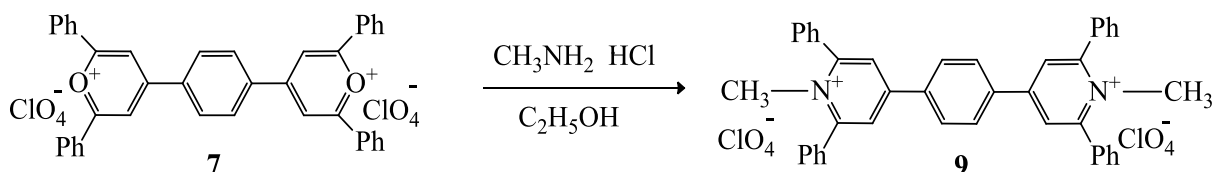
При нагревании перхлората **7** с водным раствором аммиака был получен пиридин **6**. Выход продукта при этом составил более 80%.

N-метилирование пиридина **6** проводили действием йодистого метила при нагревании в среде диметилформаида в течение ~16 ч:



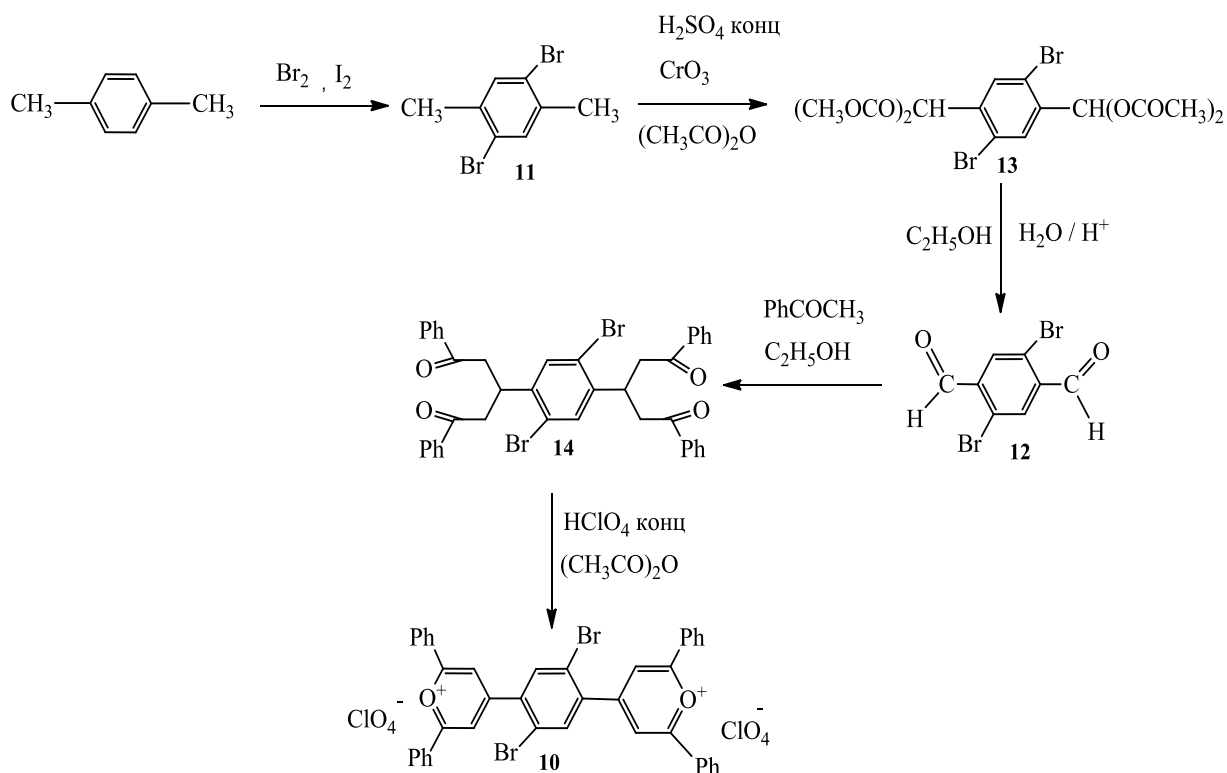
В этом случае 4,4'-(1,4-фенилен)*бис*(1-метил-2,6-дифенилпиридиния) иодид **8** был получен достаточно чистым и без дополнительной очистки использовался в качестве катализатора при изучении процесса восстановительного дебромирования.

Синтез 4,4'-(1,4-фенилен)*бис*(1-метил-2,6-дифенилпиридиний) перхлората **9** осуществлён нагреванием перхлората пирилия **7** с солянокислым метиламином в среде этилового спирта:



Полученные нами соли **8** и **9** ранее не были описаны в литературе. Структура их была подтверждена ЯМР¹H, ¹³C и ИК спектрами (см. рисунок – А13,А14,А15 и рисунок - А10,А11,А12 соответственно, Приложение А).

Синтез 4,4'-(2,5-дибром-1,4-фенилен)-*бис*-пирилий перхлората **10** был осуществлён:



Исходный 2,5-дибром-*n*-ксилол **11** получали бромированием *n*-ксилола в присутствии иода, используемого в качестве катализатора. Реакция проходит очень легко с хорошим выходом.

Значительно более сложной стадией оказался синтез

2,5-дибромтереталевого альдегида **12**. Получить диальдегид **12** по Соммле, как в случае синтеза терефталевого альдегида **3** оказалось практически невозможно из-за пространственных затруднений, создаваемых наличием атомов брома в *орто*-положениях по отношению к метильным группам.

В связи с этим получение альдегида **12** проводили в две стадии. На первой стадии 2,5-дибром-*n*-ксилол **11** окисляли хромовой смесью ($\text{CrO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$) в присутствии уксусного ангидрида. Образующийся при этом тетраацетат **13** был выделен в индивидуальном виде.

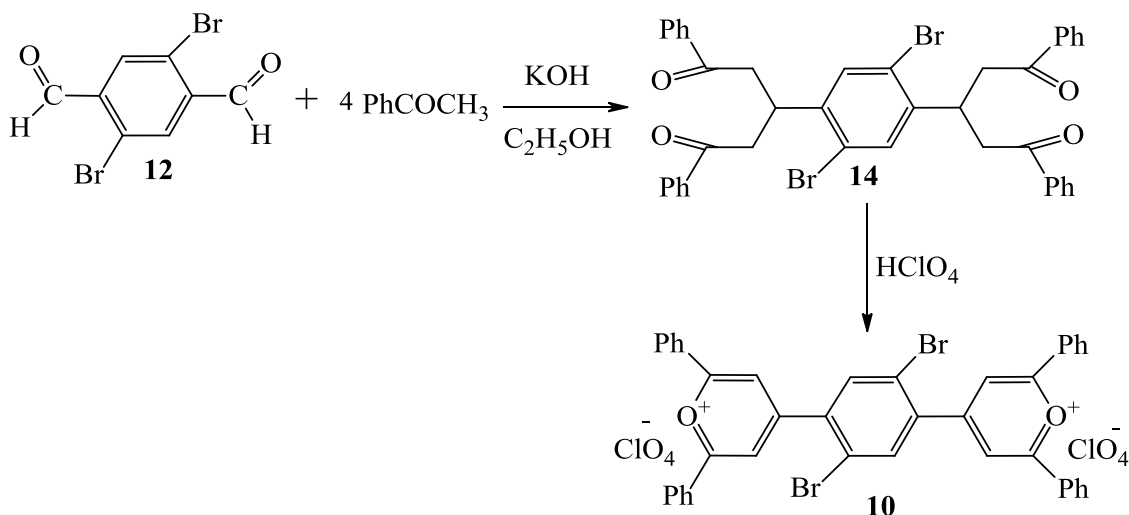
Гидролиз **13** до альдегида **12** проводили кипячением в водном спирте в присутствии серной кислоты.

Как было приведено выше, *бис*-пирилийевые соли можно получать двумя способами.

Так, синтез бис-пириливой соли **10** можно осуществить непосредственно реакцией диальдегида **12** с ацетофеноном в присутствии хлорной кислоты.

Второй способ получения **10** заключается в получении в качестве промежуточного соединения тетракетона **14**, выделяемого в индивидуальном виде, последующее нагревание которого с хлорной кислотой, приводит к замыканию пирилиевого цикла с образованием соли.

Нами для синтеза **10** был использован второй метод, то есть через стадию образования тетракетона **14**.



Необходимый для осуществления второго способа получения соли **10** тетракетон **14** был получен конденсацией диальдегида **12** с ацетофеноном в водно-спиртовом растворе. Реакция проходит легко, с хорошим выходом (84%). После перекристаллизации из уксусной кислоты тетракетон **14** представляет собой бесцветное вещество с т.пл. $200\text{--}203^\circ\text{C}$, хорошо растворимое в диметилсульфоксиде, а при нагревании – в толуоле и *n*-ксилоле. Структура **14** подтверждена ИК, ^1H и ^{13}C ЯМР спектрами (см. рис А1-А3, Приложение А). В спектре ЯМР ^{13}C присутствуют характерные сигналы в области 204.76, 43.81, 37.18 м.д., подтверждающие предложенную нами структуру тетракетона **14**.

При нагревании тетракетона **14** с уксусным ангидридом в присутствии хлорной кислоты в среде толуола, добавление уже первой капли хлорной кислоты приводило к тому, что смесь приобретала ярко-жёлтый цвет. При дальнейшем нагревании цвет изменялся до тёмно-коричневого. После прекращения нагревания при стоянии из раствора выпадал осадок пирилеевой соли **10**. Выход составил ~54%. При разбавлении маточника эфиром выпадало дополнительное количество соли (~10%).

Полученный нами, не описанный ранее в литературе перхлорат **10** представляет собой мелкокристаллический порошок желто-зелёного цвета, плохо растворимый в большинстве органических растворителей (этанол, хлороформ, ацетон, толуол). В уксусной кислоте **10** растворяется при нагревании, в диметилсульфоксиде – на холоду.

В ИК спектре (см. рисунок А4, приложение А) перхлората **10** присутствуют полосы в области 1620, 1577, 1489 см^{-1} характерные для пирилеевых солей.

2.2 Восстановительное дебромирование 2,4,6-трибромфенола

2.2.1 2,4,6-Трибромфенол: экологические проблемы его использования и утилизации

2,4,6-Трибромфенол в настоящее время является одним из наиболее известных и применяемых в качестве антипиреновых добавок соединений к пластмассам. Так, он широко используется для получения пламягасящих композиций применяемых в электронике.

Но, в 1998 году 2,4,6-трибромфенол был признан опасным (вредным) соединением, в связи с тем, что он реагирует с тирозин-гормон-связанными

транспортными протеинами. Кроме того, 2,4,6-трибромфенол обладает и нейротоксическими свойствами.

Но ежегодно в мире производится около 10 тыс. тонн 2,4,6-трибромфенола. Известные методы обезвреживания и утилизации бромсодержащих ароматических соединений, имеют, как правило, существенные недостатки: повышенная пожароопасность, высокая токсичность используемых реагентов, жесткие условия протекания реакции, сложное аппаратное оформление, значительные материальные и энергетические затраты.

Поэтому вопрос о экологически чистых методах утилизации самого 2,4,6-трибромфенола и продуктах его содержащих, является достаточно актуальным. Но с достаточно высокой токсичностью 2,4,6-трибромфенола необходимо было найти не только наиболее технологически приемлемые методы дебромирования 2,4,6-трибромфенола, но и использования данной реакции для синтеза достаточно труднодоступных дибром- и монобромфенолов.

Наиболее полное и подробное рассмотрение методов дебромирования 2,4,6-трибромфенола приводится в работе [64], Обычно, восстановительное дебромирование 2,4,6-трибромфенола осуществляется нагреванием цинковой пыли с разбавленным (10%) раствором едкого натра или 10% раствором соляной кислоты. При этом образуется смесь продуктов моно- и дебромирования [65]. Полное дебромирование происходит только в случае использования сплава Ренея [64], которое можно осуществить при перемешивании смеси 2,4,6-трибромфенола, сплава Ренея и водного раствора гидроксида калия в течение 16 ч при комнатной температуре [65].

Другим способом дебромирования 2,4,6-трибромфенола является его восстановление цинком в щелочной среде, но при этом образуется смесь продуктов.

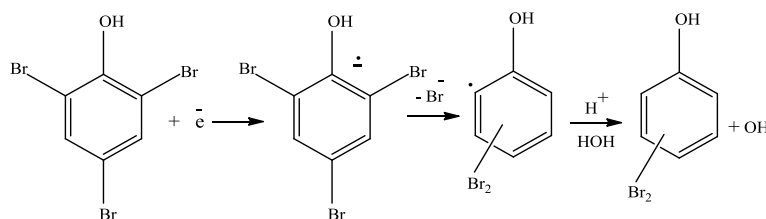
Подбор условий проведения реакции дебромирования позволяет найти варианты получения моно- и дибромфенолов в чистом виде без посторонних

примесей. Так, японскими исследователями были найдены условия получения чистых продуктов частичного дебромирования: моно- и дибромфенолов [65]. Представленные методы [65] получения обычно труднодоступных 2,4-дибромфенола и 2-бромфенола из легко получаемого 2,4,6-трибромфенола является весьма перспективными для практического использования.

В последнее время достаточно большой интерес уделяется процессу восстановительного дебромирования 2,4,6-трибромфенола с использованием ароматических гетероциклических солей в качестве высокоэффективных, доступных, экологически безвредных катализаторов [59]. Тем не менее, химизм этого процесса, поиск различных условий его проведения и новых катализаторов продолжают оставаться актуальными.

2.3 Восстановительное дебромирование 2,4,6-трибромфенола

Реакция восстановительного дебромирования 2,4,6-трибромфенола, должна протекать, по нашему мнению, по свободнорадикальному механизму:



Естественно, что для протекания данной реакции необходим донор электронов (восстановитель) и определенные условия её проведения.

Простейший известный вариант реакции дебромирования – восстановление с использованием цинка и кислоты [64-65]. Однако, исходя из принципов «зеленой химии» лучше обходиться без использования кислот,

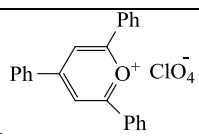
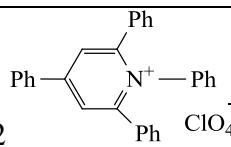
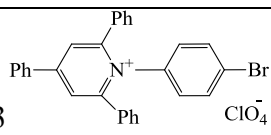
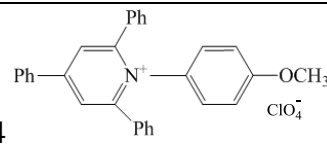
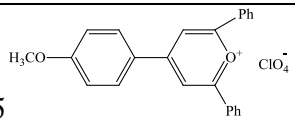
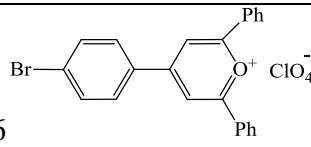
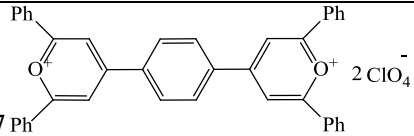
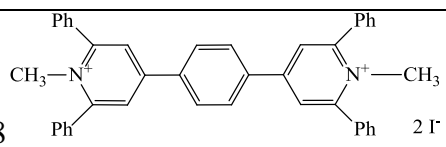
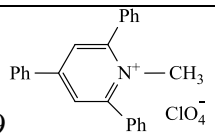
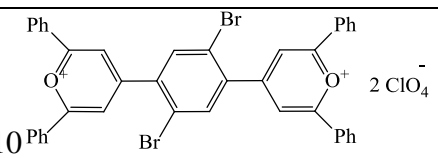
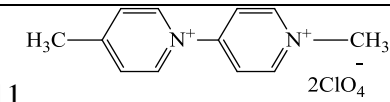
создающих достаточно большие количества загрязнений, нарушающих экологию окружающей среды. В этой связи представляет определенный интерес поиск условий осуществления восстановительного дебромирования в более мягких и экологически приемлемых условиях, что было осуществлено нами на примере 2,4,6-трибромфенола.

Как показали проведенные ранее исследования, некоторые ароматические гетероциклические соли, способные при их восстановлении образовывать, так называемые, «электроноизбыточные» радикалы, стремящиеся передать «избыточный» электрон подходящему акцептору, проявляют каталитическую активность в реакциях восстановления [60] и, в том числе, восстановительного дебромирования 2,4,6-трибромфенола [59]. Нами предполагается, что каталитическая активность ароматических гетероциклических солей связана с потенциалами их восстановления, которые, в свою очередь, определяются структурой соли.

С целью изучения зависимости между структурой и окислительно-восстановительными характеристиками ароматических гетероциклических солей нами было проведено изучение реакции восстановительного дебромирования 2,4,6-трибромфенола до дибромфенолов при использовании ряда ароматических гетероциклических солей в качестве катализатора. Также определена зависимость выхода конечного продукта (дибромфенолов) от величин потенциалов восстановления катионов исследуемых солей до свободных радикалов ($E_{1/2}^1$) и потенциалов окисления радикалов до катионов ($E_{1/2}^2$). Для полноты картины, наряду с результатами, полученными нами при использовании в качестве катализаторов солей **7**, **8**, **10**, в таблице 2.3.1 представлены и результаты исследования реакций восстановительного дебромирования 2,4,6-трибромфенола, полученные в предыдущих исследованиях, проводимых на кафедре [61].

Таблица 2.3.1 – Результаты проведенных опытов с ароматическими гетероциклическими солями, используемыми в качестве

катализаторов при изучении реакции восстановительного дебромирования
2,4,6-трибромфенола до дибромфенолов

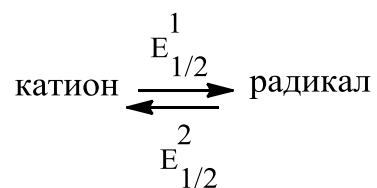
Соединение	Выход дибромфенола	$E^{1/2}$	$E^{2/2}$
1 	11.5	-0.38	-0.55
2 	7.5	-0.9	-1.2
3 	6.8	-0.98	-1.2
4 	6.5	-0.9	-1.4
5 	11.7	-0.4	-0.44
6 	12.1	-0.32	-0.35
7 	8.6	-0.60	-1.1
8 	8.5	-0.8	-1.2
9 	6.3	-0.95	-1.55
10 	13	-0.4	-1.1
11 	10.5	-0.43	-0.88

Электрохимические характеристики ароматических гетероциклических солей, представленных в таблице 2.3.1 были изучены методом циклической

вольтамперометрии (ЦВА) на кафедре общей и неорганической химии Долгановым А.В. Полученные величины представлены в таблице 2.1.1.

Реакцию восстановительного дебромирования 2,4,6-трибромфенола проводили на воздухе при комнатной температуре и постоянном перемешивании, и при определенном порядке прибавления реагентов. Так, в реакционную колбу сначала помещали определенные навески цинковой пыли, исследуемого катализатора и 2,4,6-трибромфенола, а затем добавляли водный ацетонитрил. В качестве катализаторов были исследованы, синтезируемые нами соли **7**, **8**, **10**. Качественный и количественные составы продуктов реакции определяли методом ГЖХ.

Так как в реакциях восстановительного дебромирования определяющую роль, по нашему мнению, должны играть окислительно-восстановительные потенциалы используемых катализаторов – гетероциклических солей:



то нами было проведено сравнение каталитической активности исследуемых гетероциклических солей, как синтезированных нами **7**, **8**, **10**, так и полученных ранее, исходя из выхода дибромфенолов, с окислительно-восстановительными потенциалами данных солей.

Результаты зависимости между величинами каталитической активности всех исследованных катализаторов и потенциалами восстановления катиона до радикала ($E_{1/2}^1$) и радикала до катиона ($E_{1/2}^2$) представлены на рисунке 2.3.1 и рисунке 2.3.2. Коэффициенты корреляции при этом во всех трех случаях достаточно высокие.

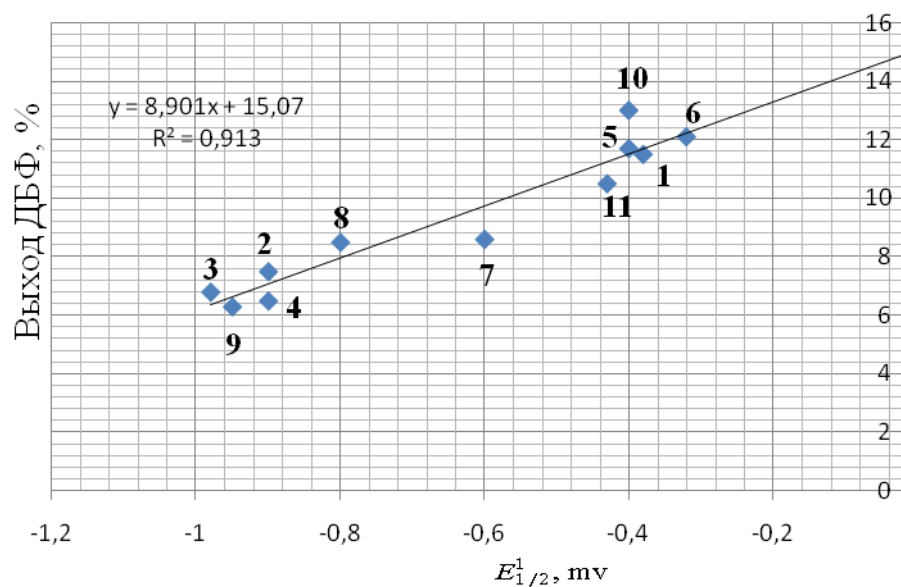


Рисунок 2.3.1 – Зависимость между величинами каталитической активности (выход дибромфенолов) и потенциалами восстановления для катионов всех исследуемых солей $E_{1/2}^1$

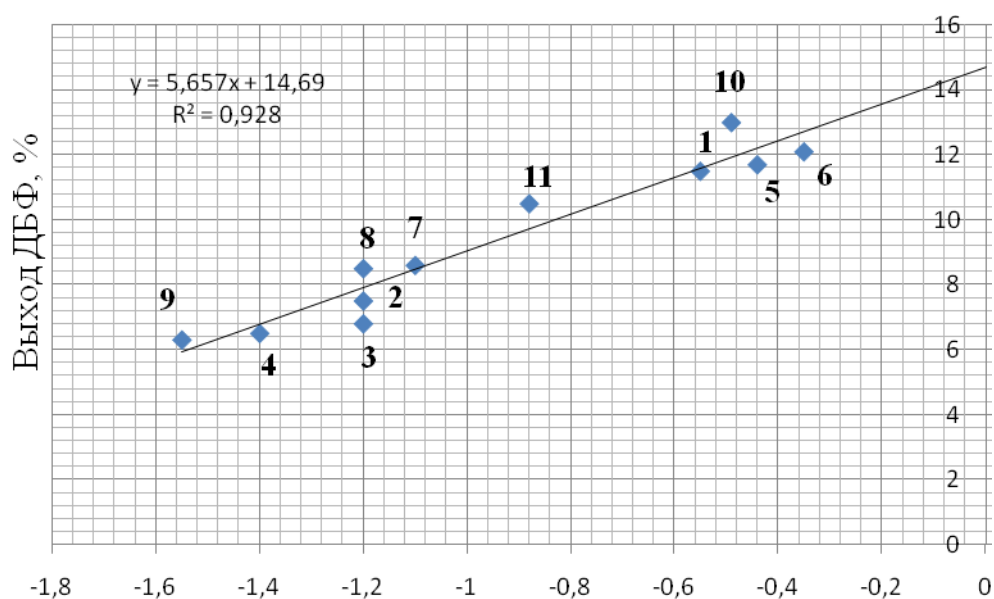


Рисунок 2.3.2 – Зависимость между величинами каталитической активности (выход дибромфенолов) и потенциалами окисления радикалов ($E_{1/2}^2$), образующихся при восстановлении исследуемых солей

Номера и структуры катионов представлены в таблице 2.3.1. При сопоставлении потенциалов ($E_{1/2}^1$) с их каталитической активностью (по выходу образующихся дибромфенолов) наблюдается достаточно четко

выраженная зависимость: чем меньше потенциал восстановления, тем выше выход продукта дебромирования, что свидетельствует о корреляции потенциала восстановления исследованных катионов солей с их каталитической активностью.

На рисунке 2.3.3 представлена циклическая вольтамперограмма (ЦВА) соли **10** в качестве примера.

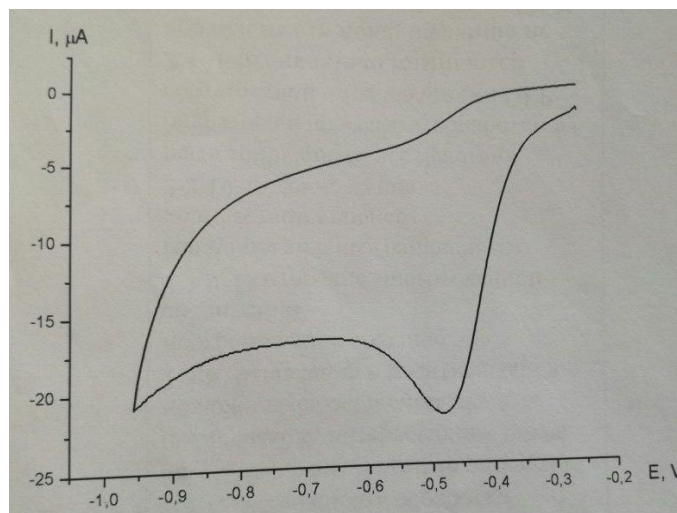


Рисунок 2.3.3 – ЦВА перхлората 4,4'-(2,5-дибром-1,4-фенилен)бис(2,6-дифенилпирилия) **10** ($C = 1$ мМ, Pt, 200 мV/s, CH_3CN , 0.1 М Bu_4NBF_4 , Ag/AgCl/KCl(aq))

Потенциалы полуволн восстановления гетероциклических катионов исследованных гетероциклических ароматических солей соответствуют процессам образования радикала ($E^{1/2}$) и катиона ($E^{2/2}$).

В катодной области в случае всех изученных нами солей наблюдаются одноэлектронные, обратимые волны с отношением токов прямого к обратному равным 1. Полученные данные однозначно указывают на образование во всех случаях, устойчивых во времени интермедиатов восстановления и отсутствия каких-либо их структурных или химических превращений в процессе восстановления.

Таким образом, с определенной долей уверенности можно сказать, что исследование каталитической активности как синтезированных нами гетероциклических солей **7**, **8**, **10**, так и синтезированных ранее, в реакциях восстановительного дебромирования показало, что они могут быть использованы в данных реакциях в качестве медиаторов. Кроме того, судя по полученным нами результатам, и по результатам, полученным ранее[61], можно с определенной долей уверенности сказать, что пирилиевые соли проявляют большую каталитическую активность, чем пиридинильные.

Все опыты, по доказательству каталитических свойств ароматических гетероциклических солей **7**, **8**, **10** выполнялись при комнатной температуре. Но было интересно, а какое влияние на процесс восстановительного дебромирования 2,4,6-трибромфенола окажет проведение данной реакции при повышенной температуре. С целью ответа на данный вопрос реакцию восстановительного дебромирования проводили при температуре 50 °С с использованием в качестве катализатора *N*-метил-9-фенилакридиний иодида **14** и том же соотношении исходных реагентов, что и в опытах с использованием в качестве катализаторов **7**, **8**, **10**. Полученные результаты, представленные в таблице 2.3.2, оказались весьма неожиданными.

Таблица 2.3.2 Влияние температуры реакции на соотношение продуктов восстановительного дебромирования 2,4,6-трибромфенола*

Соотношение продуктов реакции (%)											
Проведение реакции на воздухе						Проведение реакции в атмосфере аргона					
Фенол	Моно-	Ди-	Три-	Не идент.	Акри- дан	Фенол	Моно-	Ди-	Три-	Не идент.	Акри- дан
3.65	1.26	-	1.37	93.45	0.26	0.09	2.03	17.87	4.70	51.97	21.31

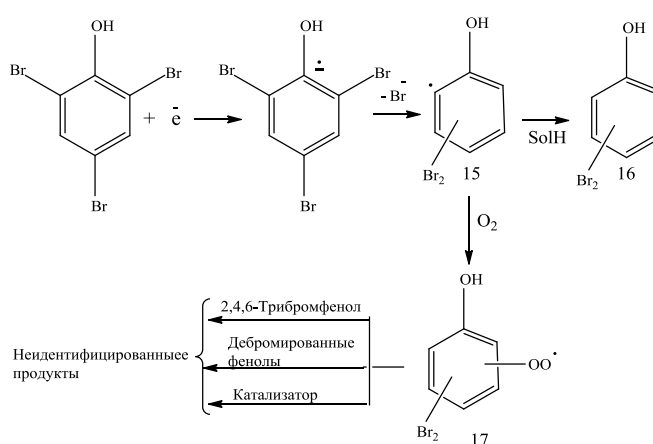
Реакцию проводили при следующих условиях: состав реакционной смеси – 2,4,6-трибромфенол (0.0015 моль); цинковая пыль (0,002 моль); *N*-метил-9-фенилакридиний иодид (0.0015 моль); водный ацетонитрил (20 см³); ледяная уксусная кислота (0.5 см³), время реакции – 6 ч, температура реакции ~50 °С.

Так, в этом случае вместо вполне ожидаемого увеличения выхода продуктов дебромирования в результате реакции образуется смесь продуктов, содержащая только ~4% продуктов фенольной группы и ~93% неидентифицированных продуктов. Но при этом в смеси присутствуют лишь следовые количества акридина.

В связи с этим возник вопрос и о роли кислорода в процессе каталитического дебромирования 2,4,6-трибромфенола. Поэтому, аналогичную реакцию дебромирования 2,4,6-трибромфенола с участием катализатора *N*-метил-9-фенилакридиний иодида **14** проводили в аргоне.

В результате реакции и в этом случае образуется смесь аналогичных продуктов, но при этом содержание неидентифицированных веществ почти в 1,8 раза меньше (52%), а продуктов фенольной природы в 6 раз больше (~26%). Также в смеси содержится ~26% акридина.

Поскольку реакция восстановительного дебромирования с участием катализатора-переносчика электронов, по-нашему мнению, протекает через стадию образования свободного радикала **15** с выбросом аниона брома и образованием смеси дибромфенолов, то, вероятно, что образовавшийся перекисный радикал **17** далее реагирует с катализатором по схеме:



Сам же *N*-метил-9-фенилакридиний иодид **14**, как было показано А.В. Долгановым [66], с кислородом при этом не реагирует.

В случае же проведения реакции в инертной атмосфере образующийся в качестве промежуточного продукта радикал **15** реагирует при повышении

температуры с катализатором, образуя неидентифицированные продукты. Но, как показали полученные результаты, в аргоне реакция радикала **15** с катализатором протекает менее интенсивно и неидентифицированных продуктов в этом случае образуется почти в два раза меньше, чем при проведении реакции восстановительного дегалоидирования в присутствии кислорода. При этом в смеси в достаточной степени сохранился и акридин (результат восстановления акридинильного радикала **14**), представляющий собой обычный побочный продукт данной реакции восстановительного дебромирования.

Таким образом, можно сказать, что реакцию каталитического восстановительного дебромирования 2,4,6-трибромфенола можно проводить и при повышенной температуре, но только в инертной атмосфере.

Для оценки относительного вклада катализатора (ароматической гетероциклической соли) и восстановителя (цинковая пыль) на выход дибромфенола был поставлен полный факторный эксперимент 2^2 (таблица 2.3.3).

Таблица 2.3.3 - План полного факторного эксперимента 2^2 в кодированных переменных

Кодированные переменные		Выход дибромфенола, %
X_1	X_2	
-1	-1	Y_1
+1	-1	Y_2
-1	+1	Y_3
+1	+1	Y_4

В количестве X_1 брали катализатор, в данном случае перхлорат

1,4-бис-(2,6-дифенилпирилий-4)бензола**7**: величина $X_1=+1$ (0.00025 моль),

$X_1=-1$ (0.000125 моль). X_2 - цинковая пыль в количествах:

$X_2=+1$ (0.0005 моль) и $X_2=-1$ (0.00025 моль).

Реакция восстановительного дебромирования 2,4,6-трибромфенола проводилась при комнатной температуре (20°C), постоянных концентрациях 2,4,6-трибромфенола (0.00025 моль) и постоянного объёма растворителя (7 см³ водного ацетонитрила). Используемые концентрации катализатора **7** и цинковой пыли представлены в таблице 2.3.4

Таблица 2.3.4 – Результаты полного факторного эксперимента 2²

Количество реагентов		Выход дибромфенола,% (Y)
Катализатор (ммоль), (X ₁)	Zn (ммоль), (X ₂)	
0.125	0.25	2.1
0.25	0.25	15
0.125	0.5	4
0.25	0.5	20

Выход продукта реакции (дибромфенолов) представленный в таблице 2.3.4 – среднее значение трёх параллельных опытов.

Коэффициенты регрессии были вычислены по формуле (1):

$$b_i = \frac{\sum x_{iu} Y_u}{N} \quad (1)$$

где x_{iu} – значение переменной в соответствующем столбце матрицы планирования ($x_{iu} = \pm 1$);

Y_u – результат u -того эксперимента;

N – общее число опытов в матрице планирования.

Исходя из этого можно вычислить коэффициент регрессии по формуле (2). Значения коэффициентов регрессии вычисляются по формулам (3-6):

$$b_0 = \frac{\sum x_0 Y_u}{N} = \frac{\sum Y_u}{N} = \frac{y_1 + y_2 + y_3 + y_4}{4} \quad (2)$$

$$b_0 = \frac{2 + 15 + 4 + 20}{4} = 10.3 \quad (3)$$

$$b_1 = \frac{-2 + 15 - 4 + 20}{4} = 7.25 \quad (4)$$

$$b_2 = \frac{-2 - 15 + 4 + 20}{4} = 1.75 \quad (5)$$

$$b_{1,2} = \frac{2 - 15 - 4 + 20}{4} = 0.78 \quad (6)$$

Проверка адекватности проводится по формуле (7). По формулам (8-11) проверяется адекватность полученных значений:

$$y = 10.3 + 7.25x_1 + 1.75x_2 + 0.75x_1x_2 \quad (7)$$

$$y_1 = 10.3 - 1.75 + 0.78 - 7.25 = 2.08, \quad (8)$$

$$y_2 = 10.3 + 7.25 - 1.75 - 0.78 = 15.02, \quad (9)$$

$$y_3 = 10.3 - 7.25 + 1.75 - 0.78 = 4.02, \quad (10)$$

$$y_4 = 10.3 + 7.25 + 1.75 + 0.78 = 20.08 \quad (11)$$

Таким образом, уравнение регрессии для реакции восстановительного дебромирования 2,4,6-трибромфенола с использованием в качестве катализатора перхлората **7**, как переносчика электронов, в присутствии цинковой пыли на воздухе адекватно отражают роль катализатора и восстановителя. При этом относительный вклад исследованного катализатора **7** в реакцию дебромирования в 4 раза превышает вклад цинка.

3 Экспериментальная часть

Качественный анализ полученных веществ проводили методом тонкослойной хроматографии на пластинках SilufolUV – 245, элюент – лёгкий петролейный эфир – диэтиловый эфир (1:1), проявление под облучателем хроматографическим УФС 254/365. Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C записаны на спектрометре «JEOLJNM – ECX400» (400.1 и 100.6 МГц соответственно) для растворов веществ в CHCl_3-d , $\text{DMCO}-d_6$, $\text{CF}_3\text{COOH}-d$. Идентификация продуктов реакции проводилась на основе ИК, ЯМР ^1H и ^{13}C спектров и их сравнения с аутентичными материалами. Качественный и количественный анализ продуктов восстановительного дегалогенирования проводили на газохроматографическом комплексе «Trace 1310» ThermoFischer.

3.1 Получение 2,5-дибром-1,4-диметилбензола 11

В трёхгорлую круглодонную колбу ёмкостью 250 см³, снабжённую обратным холодильником, магнитной мешалкой и капельной воронкой поместили 0.0008 моль (0.2 г) иода в 0.114 моль (12 г; 14 см³) *n*-ксилола. Смесь перемешивали до полного растворения иода, при этом раствор окрасился в светло-бурый цвет. Затем при комнатной температуре и постоянном перемешивании к реакционной смеси по каплям добавляли 0.24 моль (46.5 г; 15 см³) брома. В процессе прибавления брома происходило его обесцвечивание. После добавления брома реакционную смесь перемешивали ~30 минут. В результате реакции образовался творожистый осадок. Затем к реакционной смеси при интенсивном перемешивании добавили ~50 см³ 2 Н

раствора гидроксида калия. При этом произошло полное обесцвечивание реакционной смеси. Выпавший осадок отфильтровали на воронке Бюхнера и промыли на фильтре водой до нейтральной реакции промывных вод. Сушили на воздухе. Очищали перекристаллизацией из этилового спирта. Получили в виде пластинчатых кристаллов белого цвета (продукт **11**). Выход 0.11 моль (30.32 г; 68% от теоретического). Т. пл. 67 –68°C (лит.т. пл. 70° [67]).

3.2 Получение 1,4-ди(диацетоксиметил)-2,5-дибромбензола **13**

В трёхгорлую круглодонную колбу ёмкостью 250 см³, снабжённую обратным холодильником, магнитной мешалкой, термометром и капельной воронкой поместили 0.02 моль (5 г) 2,5-дибром-1,4-диметилбензола **11** и 0.6 моль (61.2 г; 60 см³) уксусного ангидрида. Смесь охладили до ~11°C и постепенно при постоянном перемешивании прикапывали 0.129 моль (12.88 г, 7 см³; d₄²⁰ 1.84 г/см³) концентрированной серной кислоты. По окончании прибавления серной кислоты при постоянном перемешивании реакционной смеси постепенно при температуре ~5°C прибавили 0.06 моль (6 г) оксида хрома (VI). При этом окраска реакционной смеси изменилась от светло-зелёной до тёмно-зелёной. Затем реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 4 ч. По истечении времени реакционную смесь вылили в стакан со льдом, выпавший осадок отфильтровали на воронке Бюхнера и промыли на фильтре водой до нейтральной реакции промывных вод. Полученный светло-желтый осадок сушили на воздухе. Получили кристаллический порошок светло-желтого цвета (продукт **13**). Выход 0.011 моль (5.6 г; 56% от теоретического). Т. пл. 222 – 223 °C (лит.т. пл. 225 °C [68]).

3.3 Получение 2,5-дибром-1,4-диформилбензола **12**

В одnogорлую круглодонную колбу ёмкостью 100 см³, снабжённую обратным холодильником поместили 0.004 моль (2 г) 1,4-ди(диацетоксиметил)-2,5-диформилбензола**13**, 20 см³ воды, 20 см³ этанола и 0.052 моль (5 г, 2,8 см³; d₄²⁰ 1,84 г/см³) концентрированной серной кислоты. Содержимое колбы кипятили ~1 ч. В результате реакции на дне колбы образовался маслообразный продукт светло-желтого цвета (предположительно 2,5-дибром-1,4-диметилбензол **11** – примесь в исходном 1,4-ди(диацетоксиметил)-2,5-диформилбензоле**13**), который отделили с помощью делительной воронки. Верхний слой оставили при комнатной температуре, в котором через некоторое время (~1 ч) выпал хлопьевидный осадок белого цвета. Выпавший осадок отфильтровали на воронке Бюхнера, промыли на фильтре водой до нейтральной реакции промывных вод. Сушили на воздухе. Получили мелкокристаллический порошок белого цвета (продукт **12**). Выход 0.0029 моль (0.84 г; 71% от теоретического). Т. пл. 188 –189 °С (лит.т. пл. 190 °С [68]).

3.4 Получение 2,5-дибром-1,4-бис(1,5-дифенил-1,5-диоксопентил-3)бензола **14**

В одnogорлую круглодонную колбу ёмкостью 50 см³, снабжённую магнитной мешалкой и обратным холодильником, поместили 0.002 моль (0.6 г) 2,5-дибром-1,4-диформилбензола**12**, 0.012 моль (1.44 г; 1.4 см³; d₄²⁰ 1.03 г/см³) ацетофенона и 3.2 см³ этилового спирта. Реакционную смесь энергично перемешивали до полного растворения 2,5-дибром-1,4-диформилбензола**12**.

Затем к реакционной смеси при постоянном перемешивании по каплям добавили водный раствор гидроксида калия (1.3 г КОН в 0.4 см³ воды). По мере прибавления щелочи происходило постепенное образование осадка. После окончания прибавления щёлочи реакционную смесь нагревали на водяной бане с обратным холодильником в течение 40 мин. В процессе кипячения реакционная смесь становилась более вязкой и приобрела светло-коричневый цвет. Затем реакционную смесь охладили до комнатной температуры, образовавшийся осадок отфильтровали на воронке Бюхнера и промыли на фильтре небольшим количеством этилового спирта (~10 см³). Сушили на воздухе. Очищали перекристаллизацией из ледяной уксусной кислоты. Получили мелкокристаллический порошок белого цвета (продукт **14**). Выход 0.003 моль (1.3 г; 84% от теоретического). Т. пл. 200 – 201 °С.

ЯМР ¹³C, δ, м.д. (CF₃COOH-d): 204.76 (3C), 142.15 (1C), 135.59-135.46 (8C), 129.32 -129.14 (23C), 123.79 (1C), 43.81 (5C), 37.18 (2C).

ЯМР ¹H, м.д. (CF₃COOH-d): д. 7.94 (8H, J~6.87 Гц), д. 7.68-7.64 (4H, J~7.78 Гц), т. 7.53-7.49 (8H, т.дJ~7.32 Гц), с. 7.14 (4H), 4.00 – 3.96 (2H, т.дJ~7.1 Гц), д.д 3.63 – 3.57 (4H, т.дJ~7.79 Гц, J~7.33 Гц), д.д 3.49 – 3.44 (4H, т.дJ~6.41 Гц, J~6.41 Гц).

ИК спектр, ν, см⁻¹: 3090.34 сл., 3059.47 сл., 3024.75 сл., 2924.44 сл., 2897.43 сл., 1685.99 оч.с, 1678.27 оч. с., 1597.25 ср., 1577.96 ср., 1481.51 ср., 1446.79 ср., 1419.78 сл., 1408.2 сл., 1373.48 ср., 1350.34 сл., 1234.59 ср., 1211.44 ср., 1060.98 ср., 1041.69 ср., 979.96 ср., 960.67 сл., 879.65 сл., 760.05 ср., 686.74 сл., 655.88 сл.

3.5 Получение 4,4'-(2,5-дибром-1,4-фенилен)бис(2,6-дифенилпирилий) перхлората 10

В одnogорлую круглодонную колбу ёмкостью 50 см³, снабжённую обратным холодильником поместили 0.0005 моль (0.35 г), 2,5 дибром-1,4-бис(1,5-дифенил-1,5-диоксопентил-3)бензола**14**, 5 см³ толуола и 0.004 моль (1.41г; 0.8 см³; d₄²⁰ 1.76 г/см³) хлорной кислоты. Реакционную смесь кипятили в течение 1 ч. На стенках колбы образовывался тёмно-коричневый осадок. По истечении времени реакцию смесь охладили до комнатной температуры. Затем к реакционной смеси прилили небольшое количество этилацетата (~10 см³). При этом происходило образование осадка желто-зелёного цвета. Реакционную колбу оставили при комнатной температуре на ~2 ч (для полного осаждения осадка). Выпавший осадок отфильтровали на воронке Бюхнера и промыли на фильтре этилацетатом (10 см³ x 3). Из маточника после упаривания объема ~ наполовину выпало дополнительное количество осадка, который отфильтровали на воронке Бюхнера и промыли на фильтре этилацетатом (10 см³ x 3). Осадки объединили и сушили на воздухе. Очищали перекристаллизацией из ледяной уксусной кислоты. Получили мелкокристаллический порошок желто-зелёного цвета. Выход 0.00032 моль (0.24 г; 64% от теоретического). Т. пл. >300 °С.

ИК спектр, ν , см⁻¹: 3059.47 сл., 3028.61 сл., 2920.58 сл., 1682.13 сл., 1620.40 оч. с., 1577.96 сл., 1489.23 оч. с., 1462.22 сл., 1431.36 ср., 1400.49 сл., 1361.91 сл., 1269.32 сл., 1211.44 ср., 1091.84 оч. с., 999.25 сл., 875.79 сл., 775.48 ср., 686.74 ср., 625.01 ср..

3.6 Получение 1,4-бис(бромметил)бензола 4

В трёхгорлую круглодонную колбу ёмкостью 250 см³, снабжённую обратным холодильником, магнитной мешалкой и капельной воронкой поместили 0.1 моль (10.6 г; 12.5 см³) *n*-ксилола и 50 см³ четырёххлористого углерода. По каплям при облучении реакционной смеси галогенной лампой

добавили раствор 0.24 моль (46.5 г; $15 \text{ см}^3 \text{d}_4^{20} 3.3 \text{ г/см}^3$) брома в 15 см^3 четырёххлористого углерода. В процессе прибавления брома происходило его обесцвечивание. После добавления брома реакционную смесь перемешивали ~ 1.5 ч. при постоянном облучении. Смесь приобрела светло-оранжевый цвет. В результате реакции образовался мелкокристаллический осадок. По окончании реакции реакционную смесь охладили до комнатной температуры. Выпавший осадок отфильтровали на воронке Бюхнера и промыли на фильтре водой до нейтральной реакции промывных вод. Сушили на воздухе. Очищали перекристаллизацией из этилового спирта. Получили мелкокристаллический порошок белого цвета (продукт **4**). Выход 0.053 моль (13.9 г; 53% от теоретического). Т. пл. $144\text{--}145 \text{ }^\circ\text{C}$ (лит.т. пл. 145° [62]).

3.7 Получение терефталевого альдегида **3**

3.7.1 Получение уротропиновой соли на основе терефталевого альдегида **3**

В одnogорлую круглодонную колбу ёмкостью 100 см^3 , снабжённую обратным холодильником поместили 0.015 моль (3,96 г) 1,4-бис(бромметил)-бензола**4**, 0.0375 моль (5.25 г) уротропина и 43 см^3 хлороформа. Реакционную смесь кипятили с обратным холодильником в течение 30 мин., а затем охладили. Выпавший белого цвета осадок отфильтровали на воронке Бюхнера и сушили на воздухе. Получили 9.21 г уротропиновую соль на основе терефталевого альдегида**3**, которую без дополнительной очистки использовали для гидролиза.

3.7.2 Гидролиз уротропиновой соли на основе терефталевого альдегида **3**

В одnogорлую круглодонную колбу ёмкостью 50 см³, снабжённую обратным холодильником поместили 0.009 моль (4.12 г) уротропиновую соль на основе терефталевого альдегида **3** и 12 см³ 50% водного раствора уксусной кислоты. Реакционную смесь кипятили с обратным холодильником до полного растворения соли (~2 ч.). После растворения продолжали кипячение еще в течение 2.5 ч. Горячий раствор отфильтровали на воронке Бюхнера от нерастворимых примесей и вылили в химический стакан с водой (35 см³). Выпавший в виде белых игольчатых кристаллов осадок отфильтровали на воронке Бюхнера, промыли на фильтре водой до нейтральной реакции промывных вод. Сушили на воздухе. Получили игольчатые кристаллы белого цвета (продукт **3**). Выход 0.0024 моль (0.32 г; 33% от теоретического относительно 1,4-бис(бромметил)-бензола)**4**. Т. пл. 115–116°C (лит.т. пл. 116°C [62])

3.8 Получение 1,4-бис(1,5-дифенил-1,5-диоксопентил-3)бензола **5**

В одnogорлую круглодонную колбу ёмкостью 50 см³, снабжённую магнитной мешалкой и обратным холодильником, поместили 0,004 моль 0,54 г) терефталевого альдегида **3**, 0,024 моль (2.9 г; 2.8 см³; d₄²⁰ 1.03 г/см³) ацетофенона и 10 см³ этилового спирта. Реакционную смесь энергично перемешивали до полного растворения **3**. Затем к реакционной смеси при постоянном перемешивании по каплям добавили водный раствор гидроксида калия (0.6 г КОН в 2 см³ воды). По мере прибавления щелочи происходило

постепенное образование осадка. После окончания прибавления щёлочи реакционную смесь нагревали на водяной бане с обратным холодильником в течение 40 мин. В начале процесса кипячения (~10 мин) реакционная смесь становилась более вязкой и приобрела красно-оранжевый цвет. При дальнейшем кипячении (~40 мин) реакционная смесь обесцветилась, вязкость ее уменьшилась, и произошло выпадение осадка белого цвета. Затем реакционную смесь охладили до комнатной температуры, выпавший осадок отфильтровали на воронке Бюхнера и промыли на фильтре небольшим количеством этилового спирта. Сушили на воздухе. Очищали перекристаллизацией из ледяной уксусной кислоты. Получили мелкокристаллический порошок белого цвета (продукт **5**). Выход 0.003 моль (1.8 г; 78% от теоретического). Т. пл. 200 – 201 °С (лит. т. пл. 205 °С [62]).

ЯМР ^{13}C , δ , м.д. ($\text{CF}_3\text{COOH-d}$): 205.60 (2C), 140.93 (1C), 135.45-135.08 (7C), 128.99 -128.83 (19C), 127.77 (4C), 45.06 (4C), 38.59 (2C).

ЯМР ^1H , м.д. ($\text{CF}_3\text{COOH-d}$): д. 7.94 (7H, J~7.33Гц), т. 7.68-7.64 (4H, т.д J~7.33Гц), т. 7.53-7.49 (7H, т.д J~7.62Гц), с. 7.14 (4H), 4.00 – 3.96 (2H, т.д J~7.18Гц), д.д 3.63 – 3.57 (3H, т.д J~6.87Гц, J~6.87Гц), д.д 3.49 – 3.44 (4H, т.д J~7.33Гц, J~7.32Гц).

3.9 Получение 4,4'-(1,4-фенилен)бис(2,6-дифенилпирилий) перхлората **7**

Способ 1. В плоскодонную колбу ёмкостью 50 см³, снабжённую магнитной мешалкой поместили 0.0005 моль (0.3 г) 1,4-бис(1,5-дифенил-1,5-пентил-3)-бензола **5** и 0.03 моль (3.2 г; 3 см³; d_{20}^4 1.08 г/см³) уксусного ангидрида. К смеси при постоянном перемешивании по каплям при помощи мерного шприца объёмом на 200 мкмл в течение ~10 мин прибавляли 0.5 см³ 70% хлорной кислоты. В процессе прибавления хлорной кислоты

происходило растворение осадка, и быстрое изменение цвета реакционной смеси с желтой до оранжевой. По окончании прибавления хлорной кислоты продолжали перемешивание еще ~2ч. Затем к реакционной смеси прилили небольшое количество этилацетата (~10 см³). При этом происходило образование осадка оранжевого цвета. Реакционную колбу оставили при комнатной температуре на ~12 ч (для полного осаждения осадка). Выпавший осадок отфильтровали на воронке Бюхнера и промыли на фильтре этилацетатом (10 см³ х 3). Сушили на воздухе. Очищали перекристаллизацией из ледяной уксусной кислоты. Получили мелкокристаллический порошок оранжевого цвета (продукт 7). Выход 0.0035 моль (0.26 г; 70% от теоретического). Т. пл. >300°C.

Способ 2. В одnogорлую круглодонную колбу ёмкостью 50 см³, снабжённую обратным холодильником поместили 0.002 моль (0.26 г) терефталевого альдегида **3**, 3 см³ толуола, 0.009 моль (1.03 г; 1 см³; d⁴₂₀ 1,03 г/см³) ацетофенона и 0.004 моль (0.44г; 0.27см³; d⁴₂₀ 1,165 г/см³) хлорной кислоты. Реакционную смесь кипятили в течение 1 ч. На стенках колбы образовывался красный осадок. По истечении времени реакционную смесь охладили до комнатной температуры. Затем к реакционной смеси прилили небольшое количество этилацетата (~10 см³). При этом происходило образование осадка оранжевого цвета. Реакционную колбу оставили при комнатной температуре на ~12 ч (для полного осаждения осадка). Выпавший осадок отфильтровали на воронке Бюхнера и промыли на фильтре этилацетатом (10 см³ х 3). Сушили на воздухе. Очищали перекристаллизацией из ледяной уксусной кислоты. Получили мелкокристаллический порошок оранжевого цвета (продукт 7). Выход 0.0003 моль (0.21 г; 15% от теоретического). Т. пл. >300 °C.

Способ 3. В одnogорлую круглодонную колбу ёмкостью 50 см³, снабжённую обратным холодильником поместили 0.0009 моль (0.5 г), 1,4-бис(1,5-дифенил-1,5-пентил-3)бензола **5**, 6 см³ толуола и 0.004 моль (0.44г; 0.27 см³; d⁴₂₀ 1.165 г/см³) хлорной кислоты. Реакционную смесь кипятили в

течение 1 ч. На стенках колбы образовывался красный осадок. По истечении времени реакционную смесь охладили до комнатной температуры. Затем к реакционной смеси прилили небольшое количество этилацетата (~10 см³). При этом происходило образование осадка оранжевого цвета. Реакционную колбу оставили при комнатной температуре на ~12 ч (для полного осаждения осадка). Выпавший осадок отфильтровали на воронке Бюхнера и промыли на фильтре этилацетатом (10 см³ x 3). Сушили на воздухе. Очищали перекристаллизацией из ледяной уксусной кислоты. Получили мелкокристаллический порошок оранжевого цвета (продукт 7). Выход 0.0005 моль (0.4 г; 64% от теоретического). Т. пл. >300 °С.

3.10 Получение 1,4-бис-(2',6'-дифенилпиридин-4-ил)бензола 6

Способ 1. В одnogорлую круглодонную колбу ёмкостью 50 см³, снабжённую обратным холодильником поместили 0.0005 моль (0.3 г) перхлората 4,4'-(1,4-фенилен)бис(2,6-дифенилпиридия) 7, 0.0009 моль (1 г) водного раствора ацетата аммония (CH₃COONH₄·3H₂O), 3 см³ уксусного ангидрида (в качестве водоотнимающего средства) и 3 см³ ледяной уксусной кислоты. Реакционную смесь кипятили с обратным холодильником 1,5 ч, затем охладили до комнатной температуры и вылили в стакан с водой (~70 см³). Для полного осаждения осадка реакционную смесь выдерживали в холодильнике ~1 ч. Полученный осадок тёмно-зелёного цвета отфильтровали на воронке Бюхнера и промыли на фильтре небольшим количеством этилового спирта (~10 см³). Сушили на воздухе. Получили мелкокристаллический порошок темно-зеленого цвета (продукт 6). Выход 0.00043 моль (0.23 г; 65 % от теоретического). Т.пл >300°С (лит. т. пл. 274°С [64]).

Способ 2. В одnogорлую круглодонную колбу ёмкостью 50 см³, снабжённую обратным холодильником поместили 0.001 моль (0.78 г) перхлората 4,4'-(1,4-фенилен)бис(2,6-дифенилпирилия) **7** и 18 см³ водного раствора аммиака. Реакционную смесь кипятили в течение 40 мин. В процессе кипячения происходило выпадение осадка, и цвет реакционной смеси изменялся от темно- до светло-коричневого. После окончания реакции выпавший светло-коричневый осадок отфильтровали на воронке Бюхнера, промыли на фильтре водой и сушили на воздухе. Очищали перекристаллизацией из *n*-ксилола. Получили мелкокристаллический порошок светло-желтого цвета (продукт **6**). Выход 0.0008 моль (0.45 г, 84% от теоретического). Т. пл. 287 – 288°C (лит. т. пл. 287°C [62]).

ЯМР ¹³C, δ, м.д. (CF₃COOH-d): 157.21 (1C), 153.87 (3C), 137.41 (1C), 132.72 (5C), 129.28 (17C), 128.61 (6C), 127.06 (13C), 121.09 (5C).

ЯМР ¹H, м.д. (CF₃COOH-d): с. 7.33 (4H), с. 7.19 (2H), д. 7.03 (8H, т.дJ~7.79 Гц), т. 6.93-6.90 (4H, т.дJ~7.33 Гц), т. 6.85 – 6.8 (8H, т.дJ~7.53 Гц).

ИК спектр, ν, см⁻¹: 3085.72 сл., 3062.58 ср., 3035.58 ср., 1596.86 оч.сл., 15.46 ср., 1550.58 оч.с, 1492.72 ср., 1423.29 с., 1384.72 ср., 1234.29 сл., 1180.29 сл., 1114.72 сл., 1072.29 сл., 1022.15 ср., 914.15 сл., 879.43 сл., 837.00 сл., 825.43 ср., 771.43 оч. с., 729.96 ср., 690.15 с., 686.57 ср., 632.57 ср., 509.14 сл.

3.11 Получение 4,4'-(1,4-фенилен)бис(1-метил-2,6-дифенилпиридиний) перхлората **9**

В одnogорлую круглодонную колбу ёмкостью 50 см³, снабжённую обратным холодильником поместили 0.0005 моль (0.37 г) перхлората пирилия **7** 0.003 моль (0.2 г) солянокислого метиламина и раствор 0.003 моль (0.25 г) гидрокарбоната натрия в 5 см³ этанола. Реакционную

смесь кипятили на водяной бане в течение 5 ч, затем охладили до комнатной температуры. Выпавший осадок отфильтровали на воронке Бюхнера, промыли на фильтре водой (~30 см³) и сушили на воздухе. Очищали перекристаллизацией из ледяной уксусной кислоты. Получили мелкокристаллический порошок светло-зеленого цвета (продукт **9**). Выход 0.0008 моль (0.45 г, 84% от теоретического). Т. пл. 273 – 274°C.

ЯМР ¹³C, δ, м.д. (DMSO-d₆): 156.57 (1C), 148.79 (3C), 138.72 (1C), 138.42 (5C), 129.15 (17C), 128.64 (6C), 126.92 (13C), 116.51 (5C).

ЯМР ¹H, м.д. (DMSO-d₆): с. 8.37 (4H), с. 8.35 (2H), д. 8.28 (8H, т.дJ~8.17 Гц), т. 7.59-7.56 (4H т.дJ~8.23 Гц), т. 7.52 – 7.48 (8H, т.дJ~7.91 Гц).

ИК спектр, ν, см⁻¹: 2349.58 оч. сл., 1685.99 с., 1620.40 ср., 1597.25 ср., 1577.96 ср., 1493.08 оч.сл., 1485.37 оч.сл., 1446.79 ср., 1415.92 сл., 1361.91 сл., 1269.32 ср., 1211.44 сл., 1176.72 сл., 1095.7 ср., 999.25 сл., 991.53 сл., 929.80 оч.сл., 841.07 сл., 775.48 сл., 767.76 ср., 702.17 ср., 690.0 ср., 625.01 сл., 594.15 сл., 563.28 сл.

3.12 Получение 4,4'-(1,4-фенилен)бис(1-метил-2,6-дифенилпиридиний) иодида **8**

В одnogорлую круглодонную колбу ёмкостью 50 см³, снабжённую обратным холодильником поместили 0.0015 моль (0.73 г) 4,4'-(1,4-фенилен)бис(2,6-дифенилпиридина) **6** 0.0017 моль (1.4 см³, 3.18 г, d₄²⁰ 2.27 г/см³) иодистого метила и 17 см³ диметилформаида. Нагревали реакционную смесь с обратным холодильником, при этом биспиридин постепенно растворяется, раствор приобретает тёмно-красный цвет. Кипятили реакционную смесь ~16 ч. После этого реакционную смесь охладили до комнатной температуры. При этом в колбе образовались светло-желтые пластинки. Осадок отфильтровали на воронке Бюхнера, промыли на фильтре

водой (~20 см³) и сушили на воздухе. Продукт получен достаточно чистым и представляет собой светло-жёлтые пластинчатые кристаллы (продукт **8**). Выход 0.001 моль (1.18 г, 91% от теоретического). Т. пл. 295-296°C.

ЯМР ¹³C, δ, м.д. (DMSO-d₆): 156.52 (3C), 153.32 (1C), 140.93 (1C), 138.37 (2C), 134.11 (1C), 133.05 (1C), 131.12 (2C), 129.60 – 128.78 (19 C).

ЯМР ¹H, м.д. (DMSO-d): с. 8.56 (2H, т.д. J~15.65 Гц), т. 8.49 – 8.44 (2H, т.д. J~8.24 Гц), м. 8.35 – 8.26 (8H, т.д. J~8.56 Гц), м. 7.92 – 7.90 (4H, т.д. J~3.21 Гц), д. 7.72 – 7.71 (6H, т.д. J~3.66 Гц), м. 7.58 – 7.48 (6H, т.д. J~3.66 Гц), с. 5.01 (6H)

ИК спектр, ν, см⁻¹: 3013.18 ср., 2951.45 сл., 2905.15 сл., 2878.14 сл., 2831.85 сл., 2781.69 сл., 2365.02 ср., 2341.87 ср., 1716.85 сл., 1697.56 сл., 1647.41 сл., 1597.25 сл., 1558.67 сл., 1481.51 оч. с., 1458.36 сл., 1404.35 ср., 1419.78 сл., 1338.76 сл., 1292.46 сл., 945.23 оч. с., 825.62 сл., 771.62 сл., 686.74 сл.

3.13 Восстановление 2,4,6-трибромфенола

3.13.1 Восстановление 2,4,6-трибромфенола перхлоратом 4,4'-(1,4-фенилен)бис(2,6-дифенилпирилия) **7**

В плоскодонную колбу ёмкостью 25 см³, снабжённую магнитной мешалкой, поместили 0.0005 моль (0.03 г) цинковой пыли, 0.00025 моль (0.08 г) 2,4,6-трибромфенола, 0.00025 моль (0.18 г) перхлората пирилия **7** и 7 см³ водного ацетонитрила (ацетонитрил:вода 49:1). Реакционную смесь перемешивали в течение 6 ч при комнатной температуре. В ходе реакции окраска реакционной смеси изменилась с коричневой до оранжевой. Образовавшийся осадок отфильтровали на складчатом фильтре. Полученный

маточник тёмно-красного цвета использовали в последующем ГЖХ анализе на содержание продуктов реакции.

3.13.2 Восстановление 2,4,6-трибромфенола перхлоратом 4,4'-(2,5-дибром-1,4-фенилен)бис(2,6-дифенилпирилия) 10

В плоскодонную колбу ёмкостью 25 см³, снабжённую магнитной мешалкой, поместили 0.0005 моль (0.03 г) цинковой пыли, 0.00025 моль (0.08 г) 2,4,6-трибромфенола, 0.00025 моль (0.22 г) перхлората **10** и 7 см³ водного ацетонитрила (ацетонитрил:вода 49:1). Реакционную смесь перемешивали в течение 6 ч при комнатной температуре. В ходе реакции окраска изменялась с жёлто-зелёной до жёлтой. Выпавший осадок отфильтровали на складчатом фильтре. Маточник использовали в последующем ГЖХ анализе на содержание продуктов реакции.

3.13.3 Восстановление 2,4,6-трибромфенола перхлоратом 4,4'-(1,4-фенилен)бис(1-метил-2,6-дифенилпиридиния) 9

В плоскодонную колбу ёмкостью 25 см³, снабжённую магнитной мешалкой, поместили 0.0005 моль (0.03 г) цинковой пыли, 0.00025 моль (0.08 г) 2,4,6 – трибромфенола, 0.00025 моль (0.23 г) перхлората дифенилпиридиния **9** и 7 см³ водного ацетонитрила (ацетонитрил:вода 49:1). Реакционную смесь перемешивали в течение 6 ч при комнатной температуре. В ходе реакции окраска реакционной смеси изменилась с желто-зелёной до ярко-жёлтой. Выпавший осадок отделили путём фильтрования на складчатом фильтре. Маточник использовали в последующем ГЖХ анализе на содержание продуктов реакции.

3.13.4 Восстановление 2,4,6-трибромфенола иодидом 4,4'-(1,4-фенилен)бис(1-метил-2,6-дифенилпиридиния) 8

В плоскодонную колбу ёмкостью 25 см³, снабжённую магнитной мешалкой, поместили 0.0005 моль (0.03 г) цинковой пыли, 0.00025 моль (0.08 г) 2,4,6-трибромфенола, 0.00025 моль (0.25 г) иодида 4,4'-(1,4-фенилен)бис(1-метил-2,6-дифенилпиридиния) 8 и 7 см³ водного ацетонитрила (ацетонитрил:вода 49:1). Реакционную смесь перемешивали в течение 6 ч при комнатной температуре. В ходе реакции окраска реакционной смеси изменилась с желто-зелёной до ярко-жёлтой. Выпавший осадок отделили путём фильтрования на складчатом фильтре. Маточник использовали в последующем ГЖХ анализе на содержание продуктов реакции.

3.14 Восстановление 2,4,6 – трибромфенола перхлоратом 4,4'-(1,4-фенилен)бис(2,6-дифенилпиридиния) 7 при различных условиях

Способ 1. В плоскодонную колбу ёмкостью 25 см³, снабжённую магнитной мешалкой, поместили 0.0005 моль (0.032 г) цинковой пыли, 0.00025 моль (0.08 г) 2,4,6-трибромфенола, 0.00025 моль (0.18 г) перхлората 4,4'-(1,4-фенилен)бис(2,6-дифенилпиридиния) 7 и 7 см³ водного ацетонитрила (ацетонитрил:вода 49:1). Реакционную смесь перемешивали в течение 6 ч при комнатной температуре. В ходе реакции окраска реакционной смеси изменилась с коричневой до оранжевой. Выпавший осадок отфильтровали на складчатом фильтре. Маточник тёмно-красного цвета использовали в последующем ГЖХ анализе на содержание продуктов реакции.

Способ 2. В плоскодонную колбу ёмкостью 25 см³, снабжённую магнитной мешалкой, поместили 0.00053 моль (0.032 г) цинковой пыли, 0.000125 моль (0.08 г) 2,4,6-трибромфенола, 0.00025 моль (0.09 г) перхлората 4,4'-(1,4-фенилен)бис(2,6-дифенилпирилия) **7** и 7 см³ водного ацетонитрила (ацетонитрил:вода 49:1). Реакционную смесь перемешивали в течение 6 ч при комнатной температуре. В ходе реакции окраска изменилась с коричневой до оранжевой. Выпавший осадок отфильтровали на складчатом фильтре. Маточник красного цвета (цвета маточника светлее по сравнению с маточником опыта 1) использовали в последующем ГЖХ анализе на содержание продуктов реакции.

Способ 3. В плоскодонную колбу ёмкостью 25 см³, снабжённую магнитной мешалкой, поместили 0.000265 моль (0.016 г) цинковой пыли, 0.00025 моль (0.08 г) 2,4,6-трибромфенола, 0.00025 моль (0.18 г) перхлората 4,4'-(1,4-фенилен)бис(2,6-дифенилпирилия) **7** и 7 см³ водного ацетонитрила (ацетонитрил:вода 49:1). Реакционную смесь перемешивали в течение 6 ч при комнатной температуре. В ходе реакции окраска реакционной смеси изменилась с коричневой до оранжевой. Выпавший осадок отфильтровали на складчатом фильтре. Маточник тёмно-красного цвета (маточник светлее относительно маточника в опыте 1, но темнее чем маточника в опыте 2) использовали в последующем ГЖХ анализе на содержание продуктов реакции.

Способ 4. В плоскодонную колбу ёмкостью 25 см³, снабжённую магнитной мешалкой, поместили 0.000265 моль (0.016 г) цинковой пыли, 0.00025 моль (0.08 г) 2,4,6-трибромфенола, 0.000125 моль (0.09 г) перхлората 4,4'-(1,4-фенилен)бис(2,6-дифенилпирилия) **7** и 7 см³ водного ацетонитрила (ацетонитрил:вода 49:1). Реакционную смесь перемешивали в течение 6 ч при комнатной температуре. В ходе реакции окраска изменилась с коричневой до оранжевой. Выпавший осадок отфильтровали на складчатом фильтре. Маточник оранжево-красного цвета (маточник светлее

относительно маточников в опытах 1, 2 и 3) использовали в последующем ГЖХ анализе на содержание продуктов реакции.

Способ 5. В плоскодонную колбу ёмкостью 25 см³, снабжённую магнитной мешалкой, поместили 0.0005 моль (0.03 г) цинковой пыли, 0.00025 моль (0.08 г) 2,4,6-трибромфенола, 0.00025 моль (0.18 г) перхлората 4,4'-(1,4-фенилен)бис(2,6-дифенилпирилия) **7** и 7 см³ водного ацетонитрила (ацетонитрил:вода 49:1). Через реакционную смесь в течение 10 мин пропускали аргон, а затем перемешивали в течение 6 ч при комнатной температуре без доступа кислорода воздуха. В ходе реакции окраска реакционной смеси изменилась с коричневой до оранжевой. Выпавший осадок отфильтровали на складчатом фильтре. Маточник тёмно-красного цвета использовали в последующем ГЖХ анализе на содержание продуктов реакции.

ВЫВОДЫ

1. Разработаны препаративные методы синтеза четырёх новых ароматических гетероциклических солей пирилиевого и пиридиниевого рядов: (4,4'-(1,4-фенилен)бис(2,6-дифенилпирилий) перхлората, 4,4'-(1,4-фенилен)бис(1-метил-2,6-дифенилпиридиния) перхлората, (4,4'-(2,5-дибром-1,4-фенилен)бис(2,6-дифенилпирилий) перхлората, 4,4'-(1,4-фенилен)бис(1-метил-2,6-дифенилпиридиния) иодида.

2. Исследована каталитическая активность этих солей в реакции каталитического дебромирования 2,4,6-трибромфенола.

3. Изучена зависимость каталитической активности ряда исследованных ароматических гетероциклических солей пирилиевого и пиридиниевого рядов от окислительно-восстановительных потенциалов и найдено, что чем ниже потенциал восстановления исследуемых солей тем выше их каталитическая активность.

4. Найдено, что каталитическая активность пирилиевых солей выше чем каталитическая активность пиридинильных солей.

5. Методом полного факторного эксперимента показано, что относительный вклад исследованного катализатора ~ в 4 раза превышает роль цинка.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Michaelis L. The viologen indicators / L. Michaelis, E.S. Him // *J. Gen. Physiol.* – 1933. – Vol. 16. – P. 859–865.
2. Bochman T.M. Isolation and oxidation-reduction of methylviologen cation radical. Novel disproportion in charge-transfer salts by x-ray crystallography / T.M. Bochman, J.K. Kochi // *J. Org. Chem.* – 1990. – Vol. 55. – P. 4127 – 4135.
3. Kramer D.N. Reduction of methylviologen by cyanohydrin anions / D.N. Kramer, G.C. Guilbault, F.M. Miller // *J. Org. Chem.* – 1967. – Vol. 32. – P. 1163–1165.
4. Nailk M.S. Reduction of viologen dyes and a non-haem iron protein by NADH in particles from *Azotobacter vinelandii* / M.S. Nailk, D.J. Nichols // *J. Biochim. Biophys. Acta.* – 1967. – Vol. 131. – P. 204 – 207.
5. Ingold C.K. The relation between chemical and physical theories of source of the stability of organic free radicals / C.K. Ingold // *Trans. Faraday Soc.* – 1934. – Vol. 30. – P. 58 – 74.
6. Ingold C.K. The existence and stability of free radicals / C.K. Ingold, H. Burton // *Proc. Leeds Phil. Soc.* – 1929. – Vol. 1. – P. 421 – 423.
7. Baldock R. W. Stable free radicals. Part I. A new principle governing the stability of organic free radicals / R. W. Baldock, P. Hudson, A.R. Katritzky, F. Soti // *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I.* – 1974. Vol. 19. – P. 1422 – 1427.
8. Balaban A.T. Stable nitrogen free radicals / A.T. Balaban // *Rev. Roum. Chim.* – 1971. – Vol. 16, № 5. – P. 725 – 737.
9. Танасейчук Б.С. О влиянии заместителей на относительную стабильность свободных радикалов / Б.С. Танасейчук, О.Б. Томилини, К.П. Бутин // *ЖОрХ.* – 1982. – Т. 18. – С. 241 – 246.

10. Fabian J., MO-LCAO – calculation of polymethynes. XXI. Electrono-dative, electron-captive, and electron-ambidentpolymethyne radicals / J. Fabian, H. Hartmann // J. Prakt. Chem. – 1984. – Vol. 326, № 3. – P. 443 – 456.
11. Кошкин Л.В. Возникновение и развитие представлений об органических свободных радикалах / Л.В. Кошкин, Ю.С. Мусабеков // М.: Наука, 1967. – 215 с.
12. Forrester A.R. Organic chemistry of stable free radicals / A.R. Forrester, J.M. Hay, R. H. Thomson // London: Academic press, 1968. – 405 p.
13. Шолле В.Д. Успехи химии стабильных углеродных радикалов / В.Д. Шолле, Э.Г. Розанцев // Усп. Химии. – 1973. – Т.42, № 12. – С. 2176 – 2193.
14. Griller D. Persistent carbon-centred radicals/ D. Griller // Acc. Chem. Res. – 1976. Vol. 9, № 1. – P. 13 – 19.
15. Розанцев Э.Г. Органическая химия свободных радикалов / Э.Г. Розанцев, В.Д. Шолле. 1979. – М.:Химия. – 343 с.
16. Bird C.L. Electrochemistry of the viologen / C.L. Bird, A.T. Kuchn // J.Chem. Soc. Rev. – 1981. – Vol. 10. – P. 49 – 82.
17. Nanasawa M. Redox photochromism of viologen in organized solid state / M. Nanasawa, Y. Matsukawa, J.J Jin, Y. Haramoto // J. Photochem. Photobiol. Chem. – 1997. – Vol. 109. – P. 35 – 38.
18. Yang C. The addition of viologen in luminescent polymers for polymer light-emitting diodes / C. Yang, G. He, R Wang, Y. Li / J. Thin Solid Films. – 2000. – Vol. 363. – P. 218 – 220.
19. Santa-Nokki H. A dye-sensitized solar cell driven electrochromic device / H. Santa-Nokki, J. Kallionen, J. Koppi-Tommola // J. Photochem. Photobiol. Sci. – 2007. – Vol.6. – P. 63 – 66.
20. Gamsey S. The effect of boronic acid-positioning in an optical glucose-sensing ensemble / S. Gamsey, N.A. Baxter, Z. Sharret, D.B. Cordes, M.M. Olstead, R.A. Wessling, B. Sangaram // J. Tetrahedron – 2006. – Vol. 62. – P. 6321-6331.
21. Monk P.M.S. The viologens / P.M.S. Monk // New York: John Wiley & Sons. – 1998. – 332 p.

22. Dickenson J.E. Chemical constitution and activity of bipyridyliumherbicides. Part V. diquatery salts of trans-1,2-di-(4-pyridyl)ethylene/ J.E. Dickenson, L.A. Summers // J. Chem. Soc. – 1969. – P. 1643 – 1645.
23. Yoon K.B. Direct observation of superoxide electron transfer with viologen by immobilization in zeolite / K.B. Yoon, J.K. Kochi // J. Am. Chem. Soc. – 1988. – Vol. 110. – P. 6586 – 6588.
24. Carey J. G. Reduction of 1,1'-dimethyl-4,4'-bipyridylium dichloride to 1,1'-dimethyl-1,1' -dihydro-4,4'-bipyridyl / J.G. Carey, J.F. Cairns, J.E. Colshester // J. Chem. Soc. Commun. – 1969. – P. 1280 – 1281.
25. Mahammad M.J. Methyl viologen neutral MV. 1. Preparation and some properties / M.J. Mahammad // J. Org. Chem. – 1987. – Vol. 52. – P. 2779 – 2782.
26. Bockman T.M. Isolation and oxidation-reduction of methylviologencation radicals. Novel disproportionation in charge-transfer salts by x-ray crystallography / T.M. Bockman, J.K. Kochi // J. Org. Chem. – 1990. – Vol. 55. – P. 4127 – 4135.
27. Bartlop J.A. The Synthesis and electrochemical study of new electromicviologen-based materials / J.A. Bartlop, A.C. Jackson // J. Chem Soc. Perkin Trans. II. 1984. – P. 367 – 371.
28. Lamberto M. Microwave-assisted synthesis of symmetric and asymmetric viologens / M. Lamberto, E.E. Rastede, J. Decker // Tetrahedron Lett. – 2010. – Vol. 51. – P. 5618 – 5620.
29. Hünig S. Überzweistufige redox-system, XIV. Phenyloge und diazovinyloge bipyridylium-, bithiopyrylium- und bipyridylium-salze / S. Hünig, B.J. Gümer, G. Ruider // Lieb. Ann. – 1974. – S. – 1415 – 1422.
30. Hünig S. Überzweistufige redox-system, XIII. Bipyridylium-, bipyrylium- und bithiopyridylium-salze / S. Hünig, B.J. Gümer, G. Ruider, W. Schenk // Lieb. Ann. – 1973. – S. – 1036 – 1060.
31. Hünig S. Two step reversible redox systems of the weitz type / S. Hünig, H. Berneth // J. Top. Curr. Chem. – 1980. Vol. – 92. – P. 1 – 44.

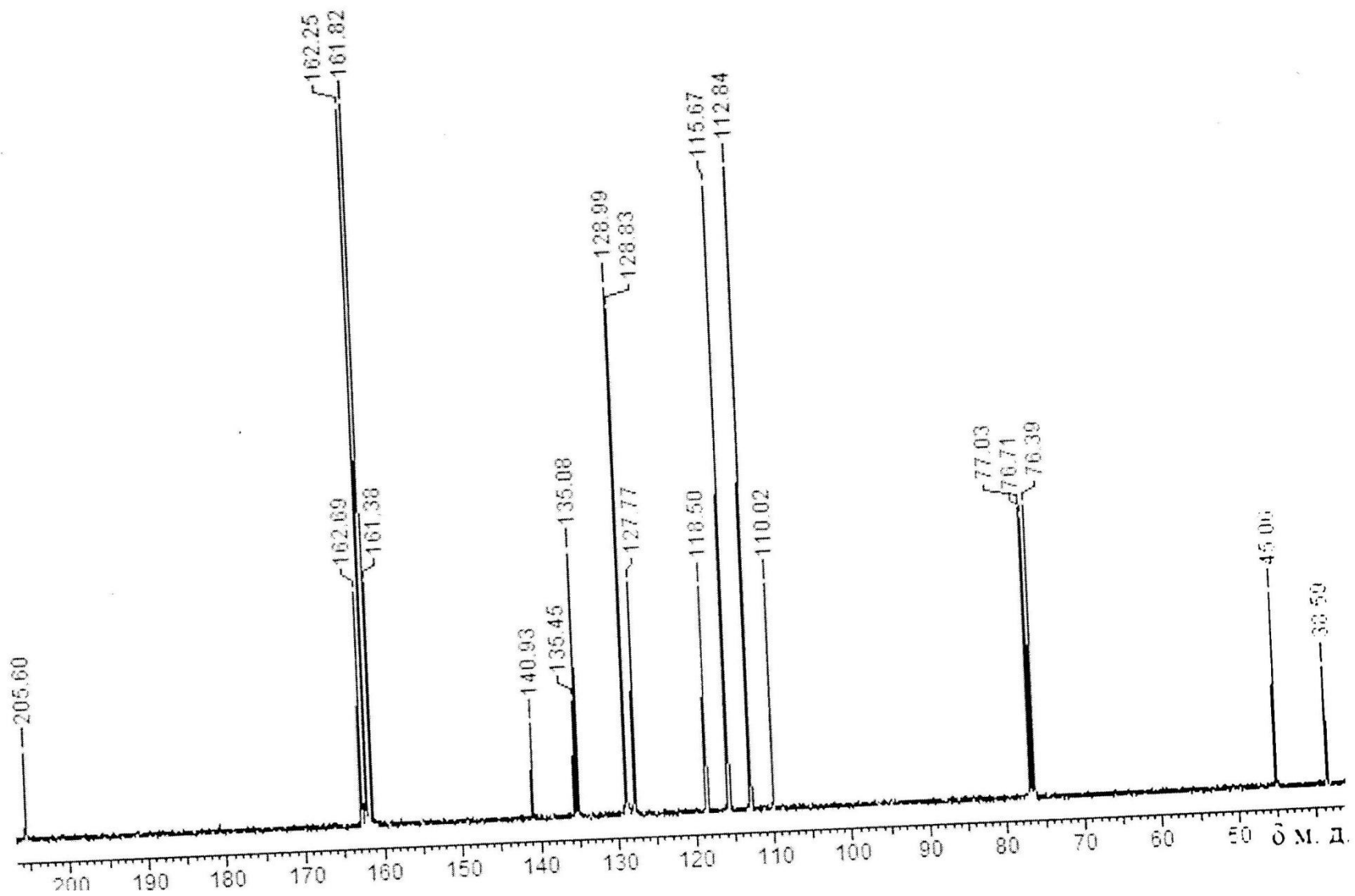
32. Takanashi K. Synthesis and characterization of new conjugation extended viologens involving a central aromatic linking group / K. Takanashi, T. Nihira, K. Akiyama / J. Chem. Soc., Chem. Commun– 1992. – P. 620 – 622.
33. Happ J. W. Structure and isomerisation phenomena of olefin radical ions. The 1,2-bis(N-methyl-4-pyridyl)ethylenetetrafluoroborate radical cation /J. W. Happ, J. A. Ferguson, D. G. Whitten //J. Org. Chem. – 1972. Vol. – 37, № 10. – P. 1485 – 1488.
34. Hunig S. Reversible redoxsysteme von weitz-typ. Eine polarographische studie/ S. Hunig, J. Grob// J. Tetrahedron Lett. – 1968. – Vol. 21. – P. 2599 – 2604.
35. Gan Z. Convenient synthesis of linear-extended bipyridines involving a central phenyl linking group/ Z. Gan, A. Okui, Y. Kawashita //J. Chem. Lett. – 2008. – Vol. 37, № 12. – P. 1302 – 1303.
36. Drobizhev M. Strong cooperative enhancement of two-photon absorption in double-strand conjugated porphyrin ladder arrays / M. Drobizhev, A. Rebane // J. Am. Chem. Soc. – 2006. – Vol. 128. – P. 12432 – 12433.
37. Sliwa W. Viologens as components of supramolecular structures / W. Sliwa, B. Bachowska, T. Girek //J. Curr. Org. Chem. – 2007. – Vol. 11. – P. 497 – 513.
38. Takahashi K. Synthesis and characterization of new conjugation-extended viologens involving a central aromatic linking group/K. Takahashi, T. Nihira, K. Akiyama// J. Chem. Soc. Chem. Commun. – 1992. – P. 620 – 622.
39. Nanasawa M. Synthesis of viologens with extended π -conjugation and their photochromic behavior on near-IR Absorption / M. Nanasawa, M. Miwa, M. Hirai// J. Org. Chem. – 2000. – Vol. 65. – P. 393 – 595.
40. Porter W.W. Synthesis and characterisation of a highly reducing neutral «extended viologen» and the isostructural hydrocarbon 4,4'-Di-n-octyl-phenyl /W. W. Porter, T. P. Vaid, A. L. Pheingold // J. Am. Chem. Soc. – 2005. Vol. 127, №47. – P. 16559 – 16566.

41. Yoshizawa M. Discrete stacking of large aromatic molecules within organic-pillared coordination / M. Yoshizawa, J. Nakagawa, K. Kumazawa, M. Nagao//J. Angew., Chem. Int. Ed. – 2005. – Vol. 44.– P. 1810 – 1813.
42. Ono K. Three-metal-center spin interactions through the intercalation of metal azaporphines and porphines into an organic pillared coordination box / K. Ono, Y. Yoshizawa, T. Kato, M. Fujita // J. Chem. Commun. – 2008. P. 2328 – 2330.
43. Kelley C. J. Synthesis and photophysical properties of some 4-arylpyridinium salts / C. J. Kelley, K. Ansu, W. Badisusetyo, A. Ghiorghis// J. Heterocycl. Chem. – 2001. – Vol. 38. – P. 11 – 23.
44. Kamogawa H. Photochemically induced reduction of viologens in solid polar aprotic polymer matrices /H. Kamogawa, T. Masui, M. Nanasewa//J. Chem. Soc. – 1980. – P. 1145 – 1148.
- 45.Nanasawa M. Synthesis of viologens with extended π -Conjugation and their photochromic behavior on near-IR absorption / M. Nanasawa, M. Miwa, T. Kuwabara // J. Org. Chem. – 2000. – Vol.65. – P. 593 – 595.
- 46.Kamogawa H. Redox photochromism of arylviologencrystals / H. Kamogawa, S. Sato //Bull. Chem. Soc. – 1961. – Vol. 64. –P. 321 – 323.
47. Marvel E.N. Formation of phenylpyridinium chloride from 5-anilino- N-phenyl-2,4-pentadienylideniminium chloride. Kinetics in basic media / E. N. Marvel,G. Caple, I. Shahide I// J. Am. Chem. Soc. – 1970. – Vol. 92.– P. 5641 – 5645.
48. Тицкий Г.Д.
Реакции диарилпиридиниевой соли с ариламином и ацетонитрилом / Г.Д. Тицкий, Е.С. Митченко // ЖОрХ. – 1993. –Т. 29, № 1. –С. 184–188.
49. Nakajima R. Synthesis and spectral properties of 5,5'-Di(4-pyridyl)-2,2-bihienyl as a new fluorescent compound/ R. Nakajima, H. Iida, T. Hara // Bull. Chem. Soc. Jap. – 1990. – Vol. 63. – P. 636 – 637.
50. Schwarz W.M. Formation of stable free radicals on electroreduction of N-alkylpyridinium salts / W.M. Schwarz, M. Kosower, I Shain // J. Am. Chem. Soc. – 1961. – Vol. 83, № 14. – P. 3164 – 3165.

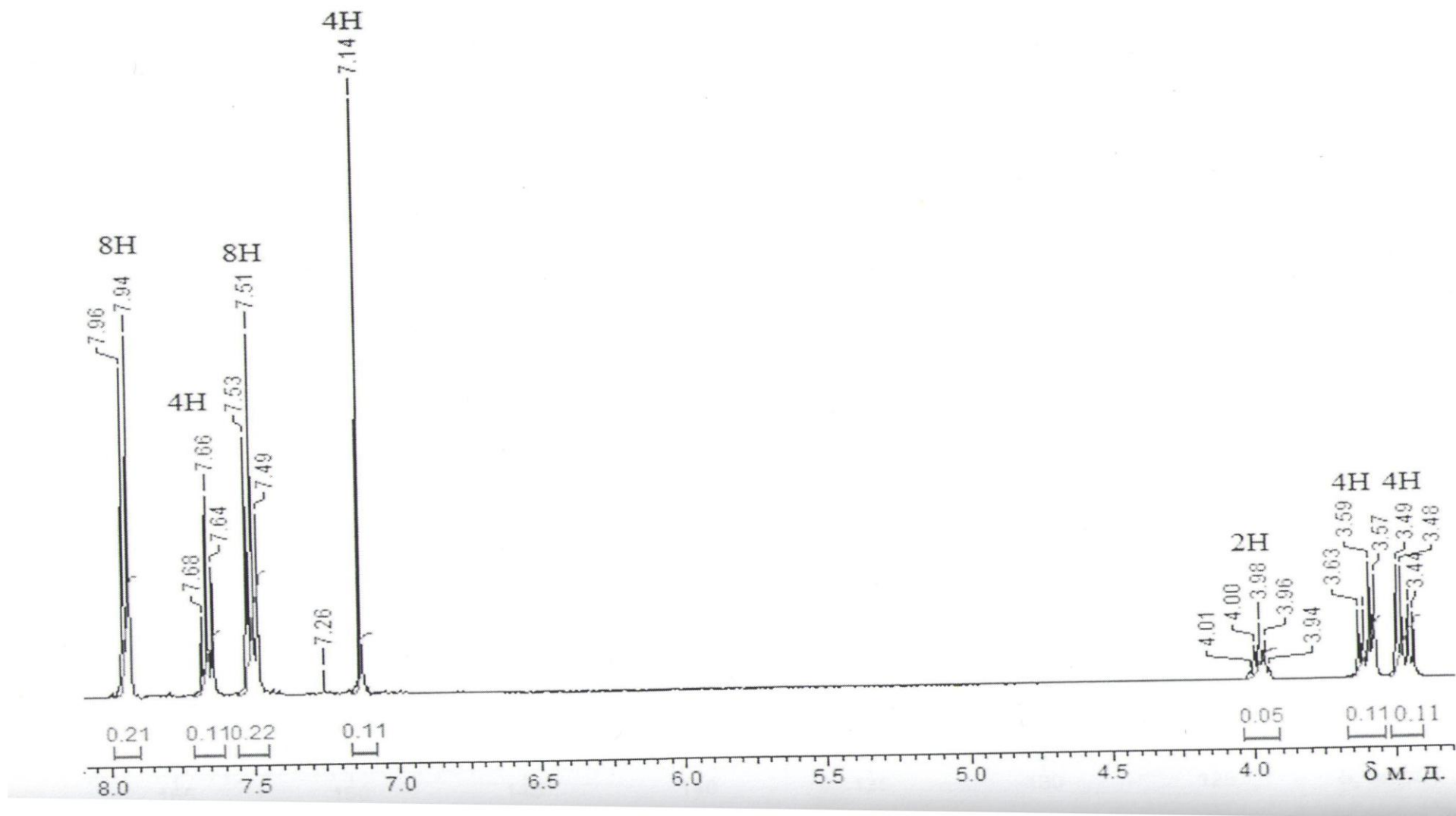
51. Aglishi K. Electron transport across polymeric membranes containing the viologen structure/ K. Aglishi, T. Endo, M. Okawara // *Macromolecules*. – 1983. – Vol. 16. – P. 884 – 887.
52. Mohammad M. Stable free radicals V. The Reaction between 1-ethyl-4-carbomethoxypyridinyl and benzyl halide / M. Mohammad, E. M. Kosower // *Am. Chem. Soc.* – 1971. – Vol. 93. – P. 2709 – 2713.
53. Kosower E. M. Stable free radicals. I. Isolation and distillation of 1-ethyl-4-carbomethoxypyridinyl/E. M. Kosower, E. J. Poziomek // *J. Am. Chem. Soc.* – 1964. – Vol. 86. – P. 5515 – 5523.
54. Kosower E. M. Stable free radicals. II. The reduction of 1-methyl-4-cyanopyridinium Ion to methylviologencation radical/ E. M. Kosower, J. L. Cotter // *J. Am. Chem. Soc.* – 1964. – Vol. 86. – P. 5524 – 5527.
55. Mohammad M. Stable free Radicals. VI. The Reaction between 1-ethyl-4-carbomethoxypyridinyl and 4-nitrobenzyl halides / M. Mohammad, E., M. Kosower // *J. Am. Chem. Soc.* – 1971. – Vol. 91. – P. 2713 – 2719.
56. Kosower E.M. Stable free radicals 1-alkyl-4-carbomethoxypyridinyls / E.M. Kosower, H.P. Waits, A. Teuerstein, L.C. Butter // *J. Org. Chem.* – 1978. – Vol. 43, № 5. – P. 800 – 804.
57. Itoh M. Charge-transfer complexes between substituted pyridyl radicals / M. Itoh, S. Nagakura / *J. Am. Chem. Soc.* – 1967. – Vol. 89. – P. 3959 – 3965.
58. Hermolin J. Stable free radicals. new aspects of the behavior of 1-alkyl-4-carboalkoxy- and 1-alkyl-4-carbamidopyridinyl radicals in solution and thin films /J. Hermolin, M. Levin, E. M. Kosower // *J. Am. Chem. Soc.* – 1981. – Vol. 103. – P. 4808 – 4813.
59. Пат. 2618627 Российская Федерация, МПК⁷ H 04 B 1/38, H 04 J 13/00. Катализаторы реакций восстановительного дебромирования бромированных фенолов / Б.С. Танасейчук, Ю.В. Маркелова, М.К. Пряничникова; заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВО «МГУ им. Н.П. Огарева». - № 2016100793: заявл.12.01.2016; опубл. 05.05.2017; Бюл. № 13. – 3 с.

60. Танасейчук Б.С. 9-фенил-10-метилакридиний иодид и 2,4,6-трифенилпирилий перхлорат – катализаторы восстановления ароматических кетонов / Б.С. Танасейчук, А.И. Азрапкина, М.К. Пряничникова, А.В. Долганов // ЖОрХ. – 2014. – Т. 50, № 3. – С. 1 – 2.
61. Маркелова Ю.А. Синтез аналогов виологена на основе 2,6-дифенилпиридина: выпускная квалификационная работа / Ю.А. Маркелова. – Саранск, 2014. – 69 с.
62. Кривун С.В. К вопросу о синтезе биспирилиевых солей / С.В. Кривун, Г.Н. Дорофеев // ХГС. – 1966, №5. – С. 656 – 662.
63. Behmadi H. Solvent – free synthesis of new 2,4,6-triarylpyridines catalyzed by bromated acidic ionic liquid as a green and reusable catalyst / H Behmadi, S. Naderipour, S. M. Saadati // J. Het. Chem. – 2011. – Vol. 48, № 2. – P. 111–112.
64. Weidlinch T. Debromination of 2,4,6-tribromophenol coupled with biogradation / T. Weidlinch, L. Prokes, D. Fospisilove // J. Gen. European of chem. – 2013. – Vol. 11, № 8. – P. 974 – 987.
65. Tashiro M. The reductive debromination of bromophenols / M. Tashiro, G. Fukata // J. Org. preparation and products. – 1976. – Vol. 8, № 5. – P. 231 – 236.
66. Dolganov A.V Metal-free electrocatalyst for hydrogen production from water / A.V. Dolganov, B. S. Tanaseichuk, Kostrukov S.G., Moiseeva D.N // Inter. Journ. Of Electrochem. Science. – 2016. № 11. – P. 9559 – 9565.
67. Gilman M. Orientation in the metalation of amines / M. Gilman, M. Spatz // J. Org. Chem. – 1952. – Vol. 17. – P. 860 – 864.
68. Naylor, J. R. Dihalogeno-substituted Terephthalaldehydes and *p*-Toluidines / J. R. Naylor // J. Org. Chem. – 1952. Vol. 12. – P. 4085 – 4088.

ПРИЛОЖЕНИЕ А (обязательное)



Приложение А.5 – ЯМР ^{13}C спектр 1,4-бис(1,5-дифенил-1,5-диоксопентил-3)бензола 5



Приложение А.6 – ЯМР ^1H спектр 1,4-бис(1,5-дифенил-1,5-диоксопентил-3)бензола 14

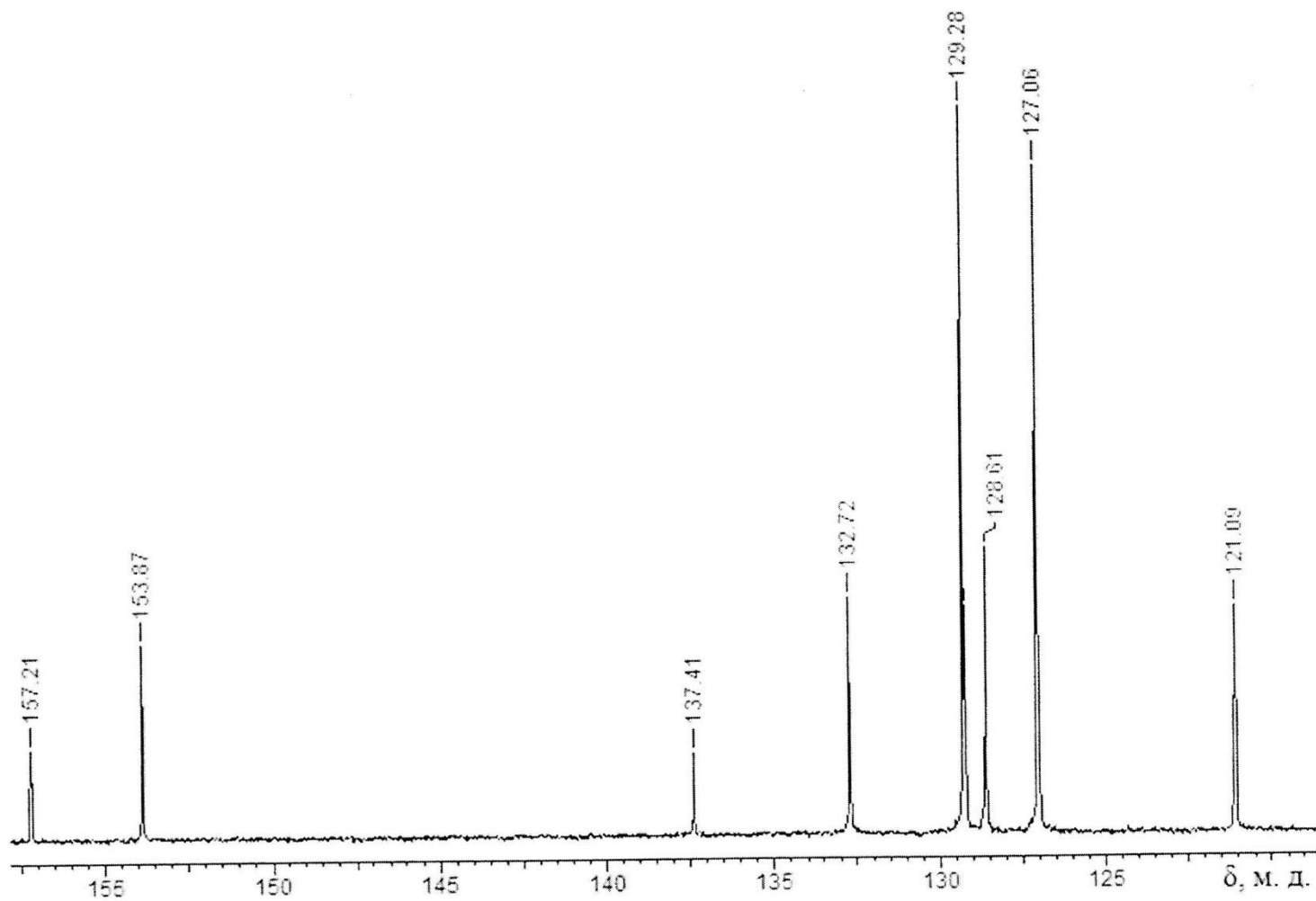


Рисунок А7 – ЯМР ^{13}C спектр 1,4-*бис*-(2',6'-дифенилпиридин-4-ил)бензола **6**

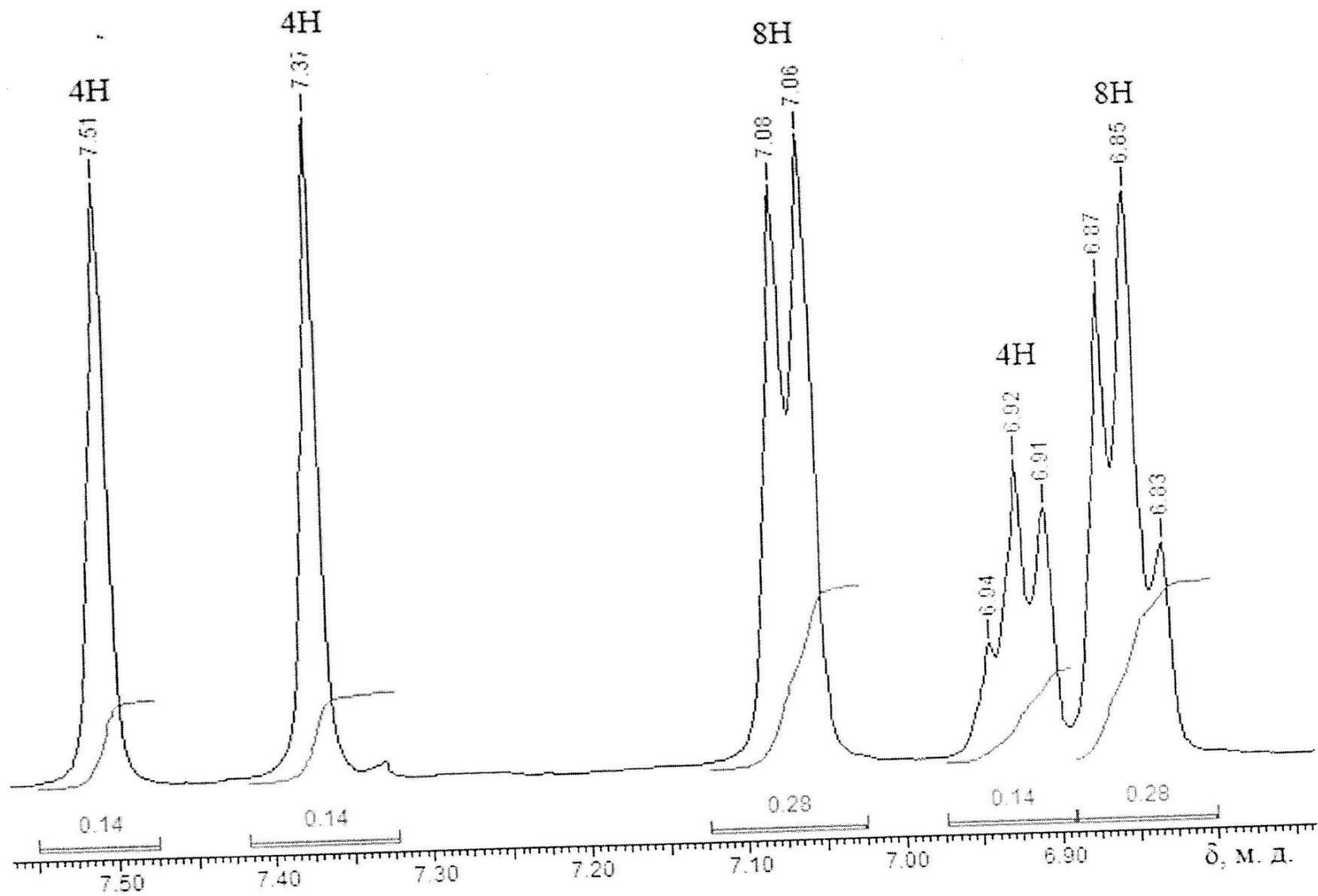


Рисунок А8 – ЯМР ^1H - 1,4-бис-(2',6'-дифенилпиридин-4-ил)бензола **6**

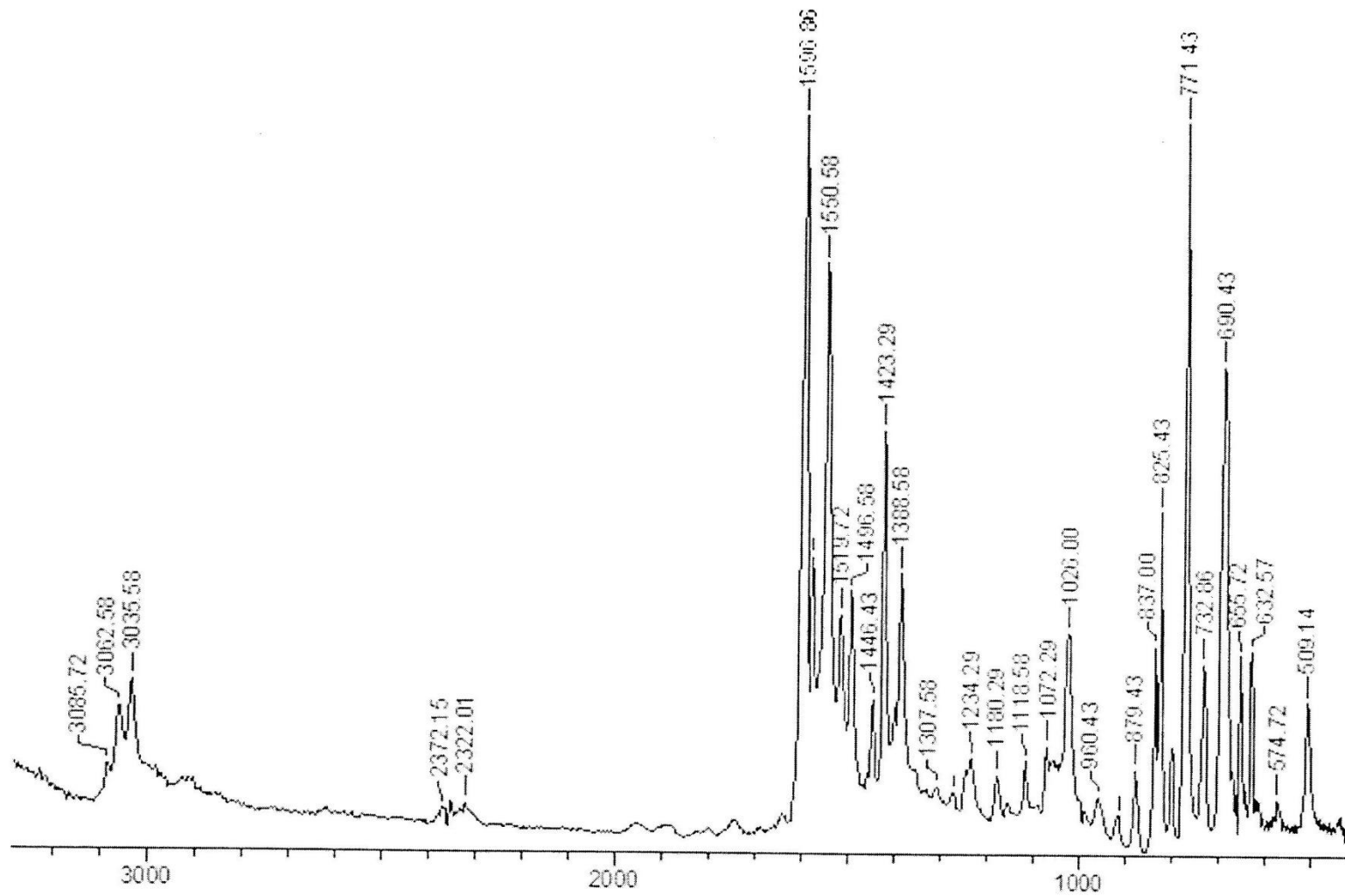


Рисунок А.9 – ИК спектр 1,4-бис-(2',6'-дифенилпиридин-4-ил)бензола **6**

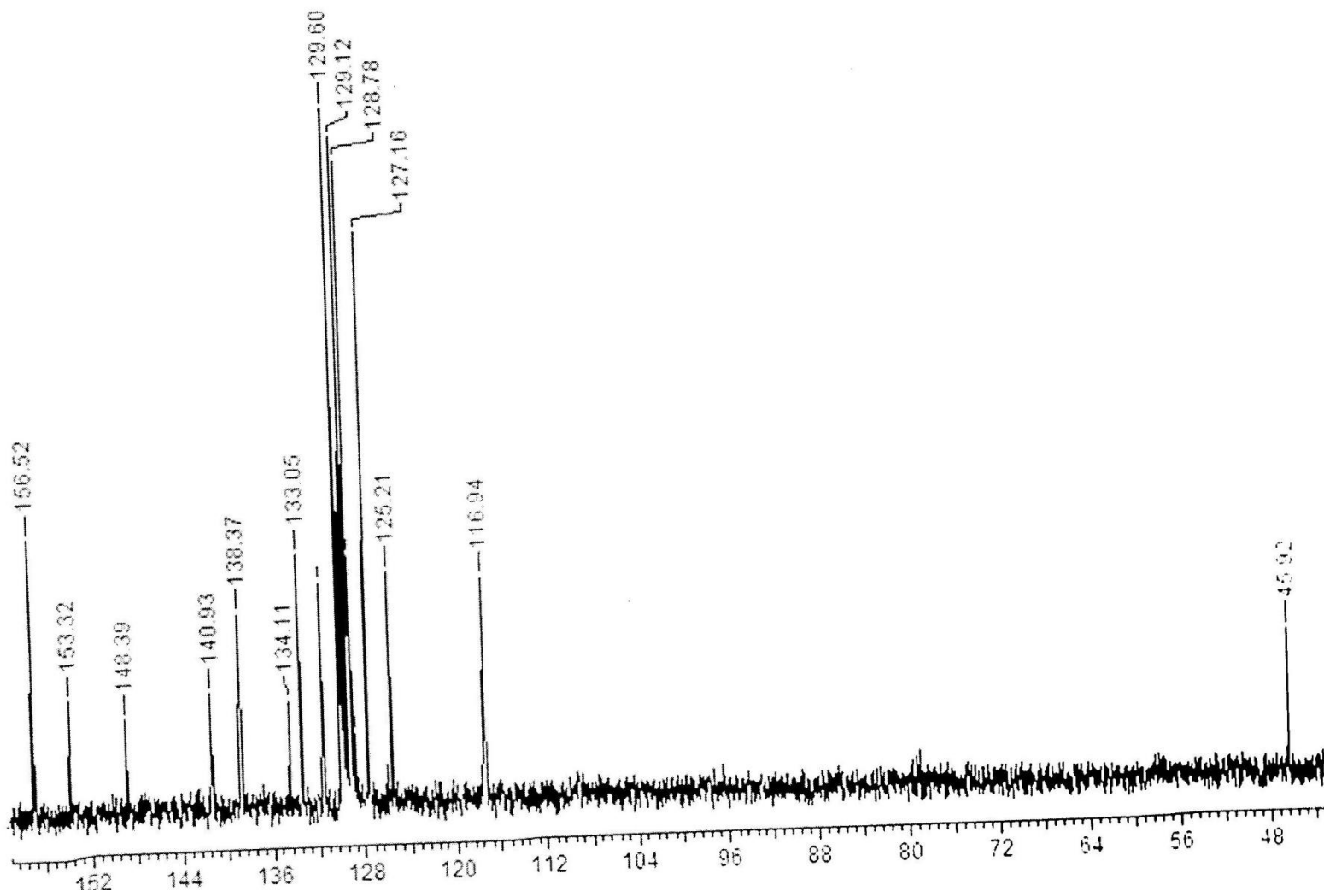


Рисунок А.13 – ЯМР ^{13}C спектр 4,4'-(1,4-фенилен)бис(1-метил-2,6-дифенилпиридиний) иодида **8**

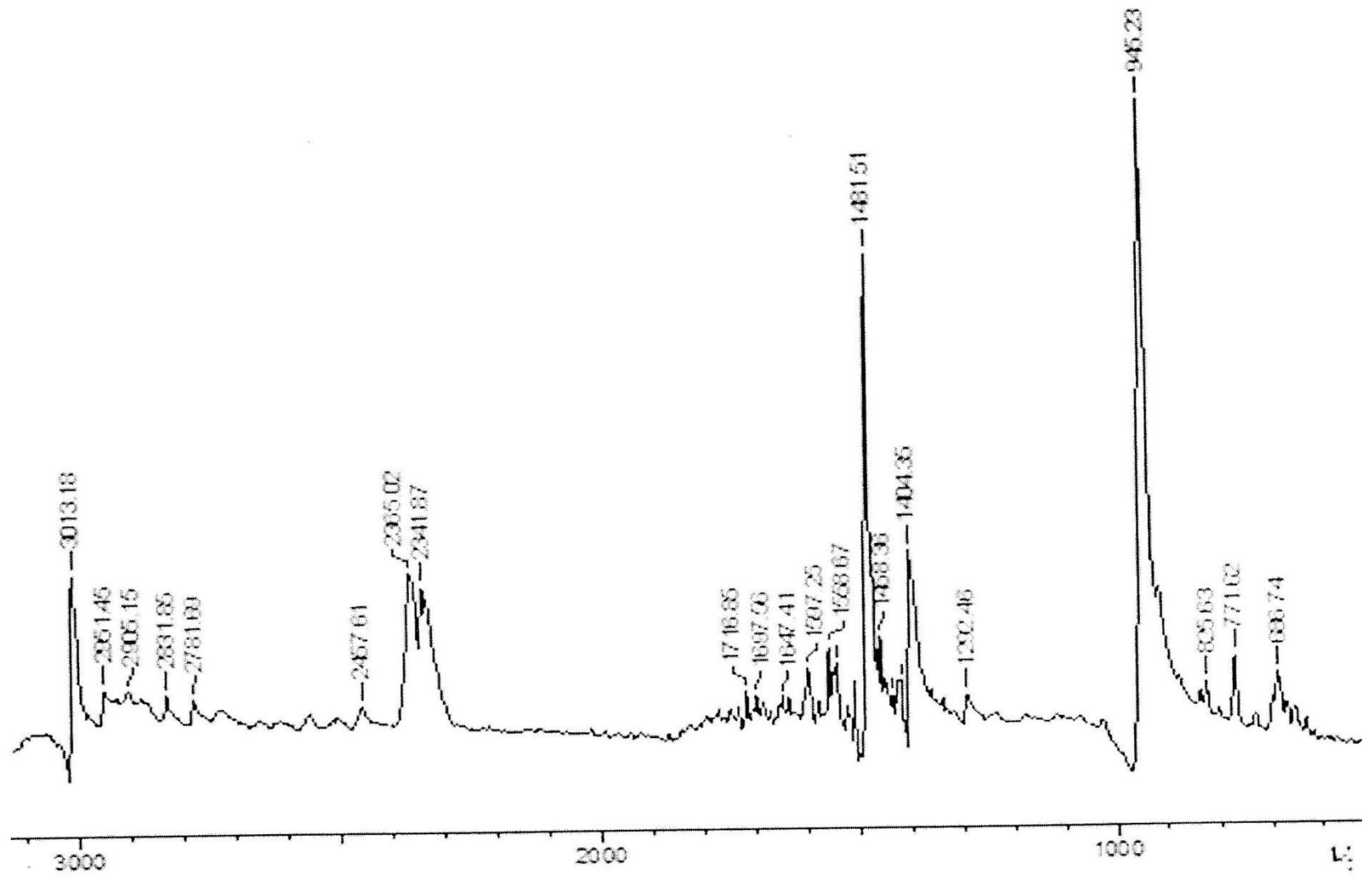
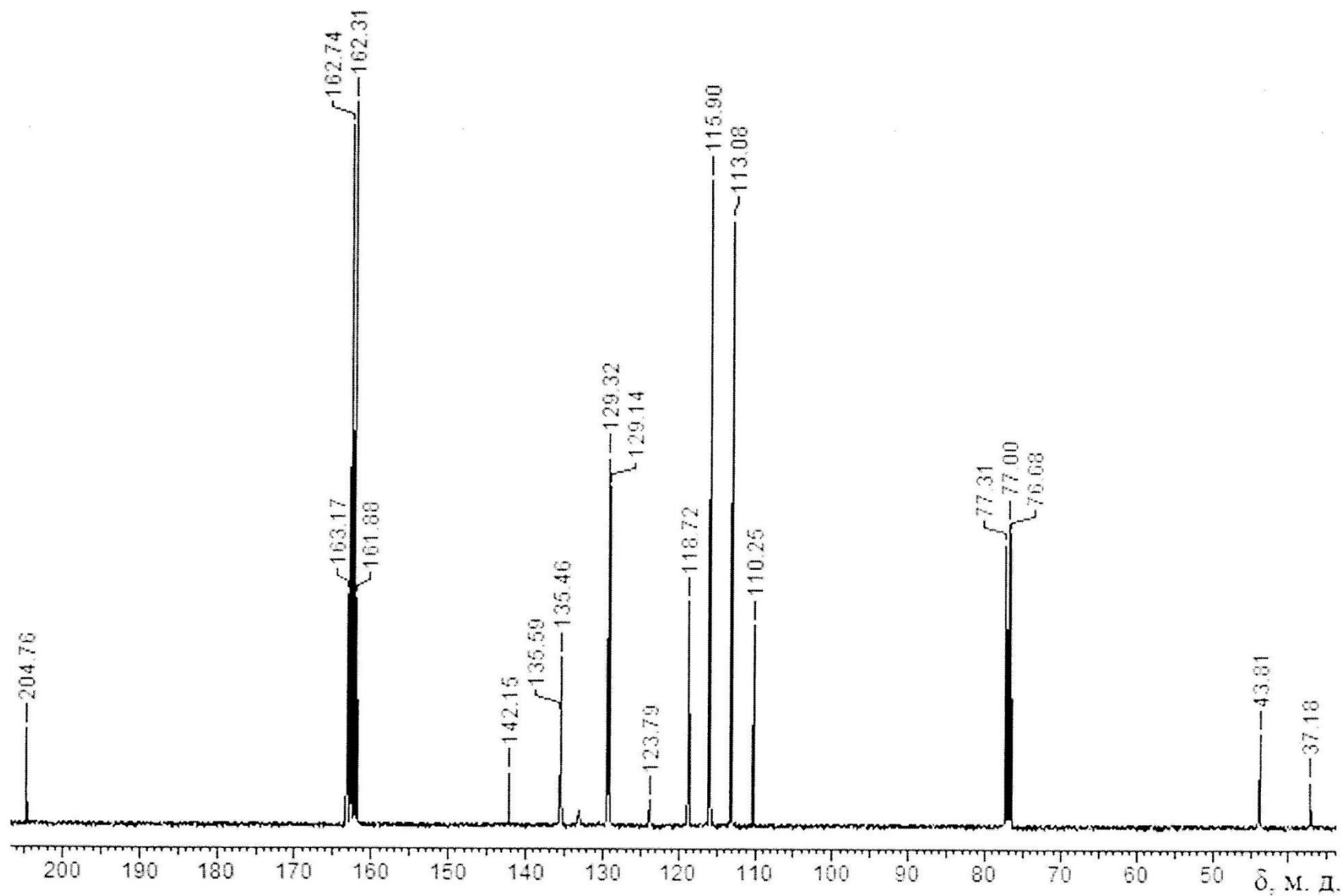
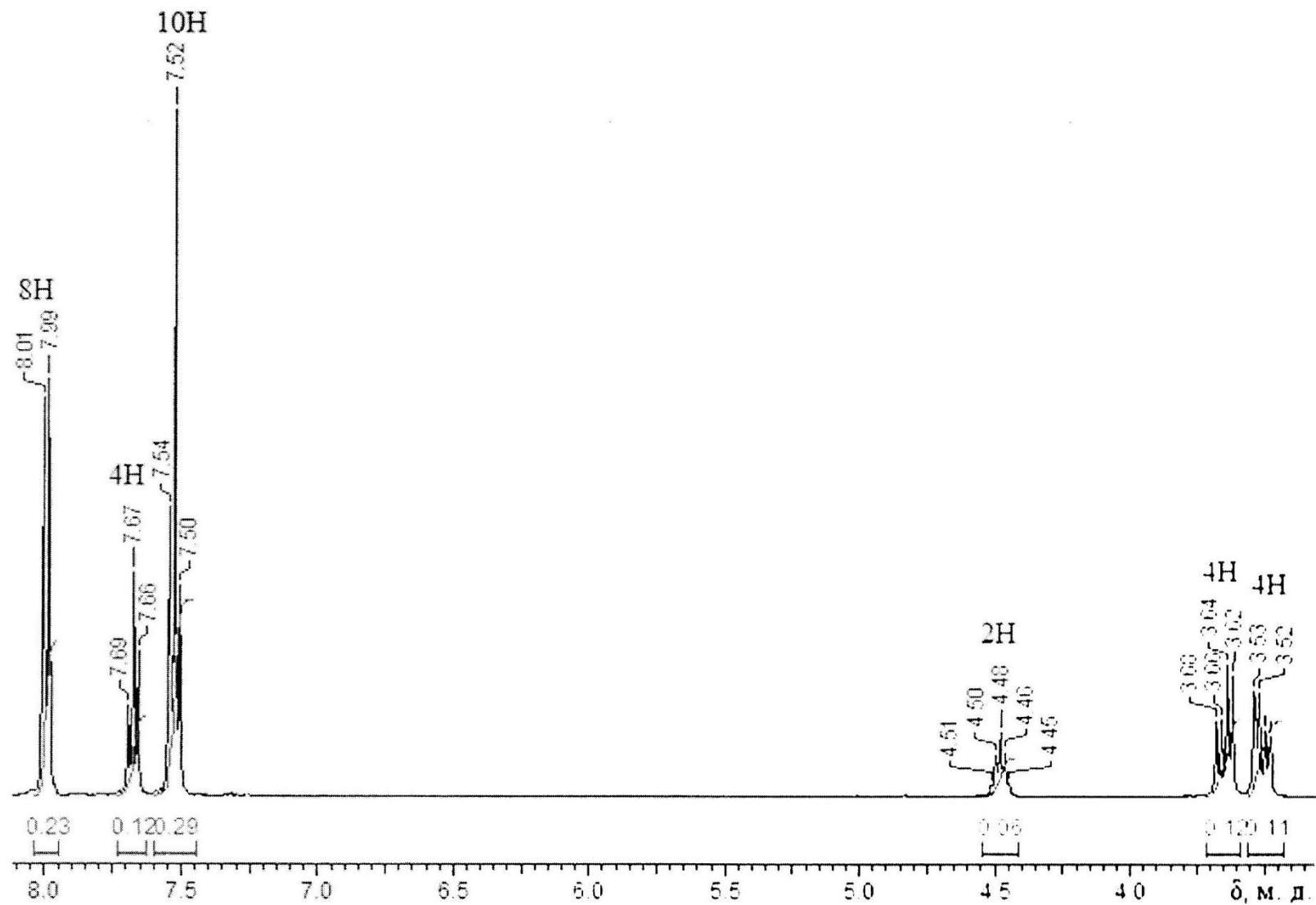


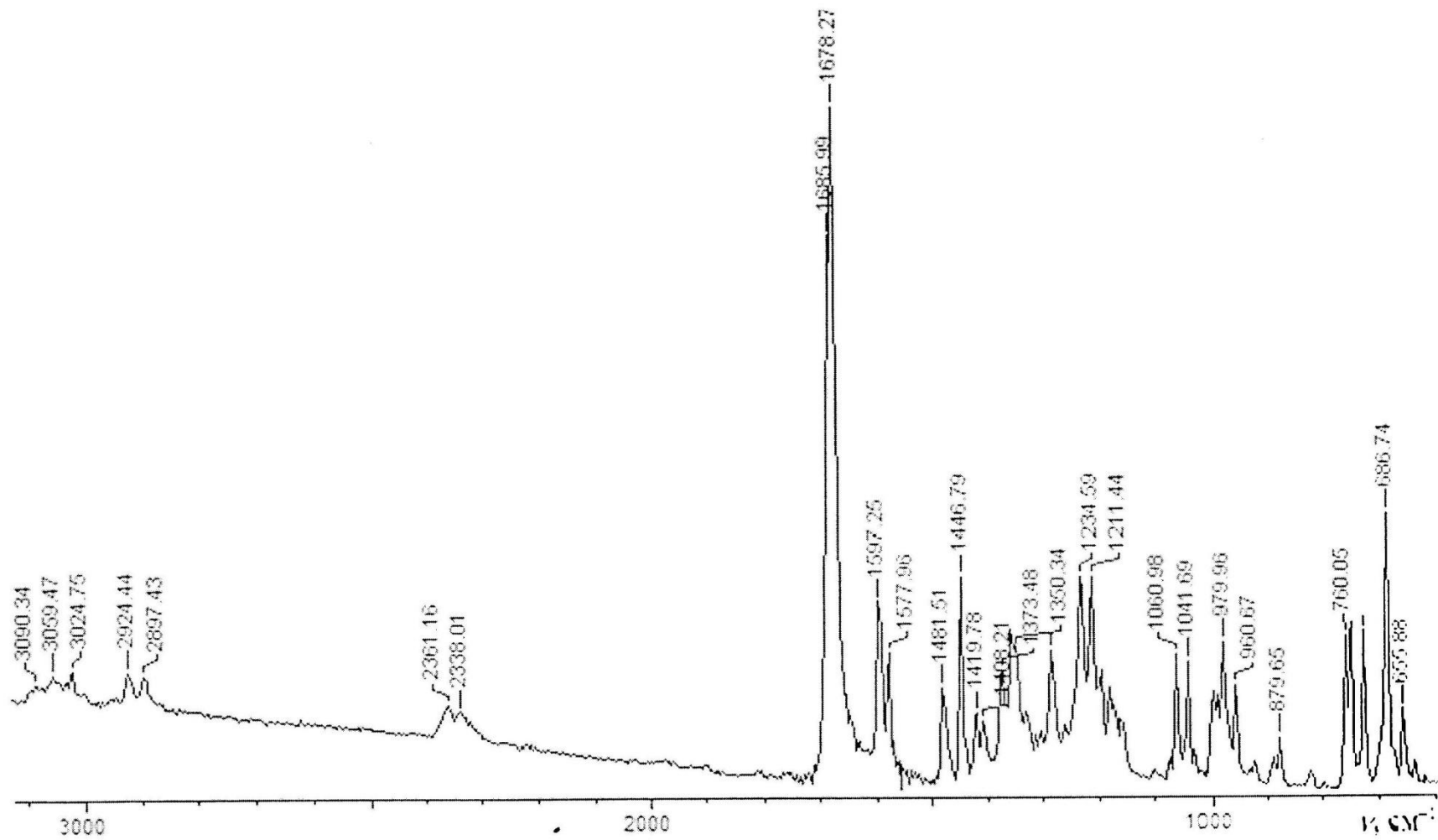
Рисунок А.15 – ИК спектр 4,4'-(1,4-фенилен)бис(1-метил-2,6-дифенилпиридиний) иодида **8**



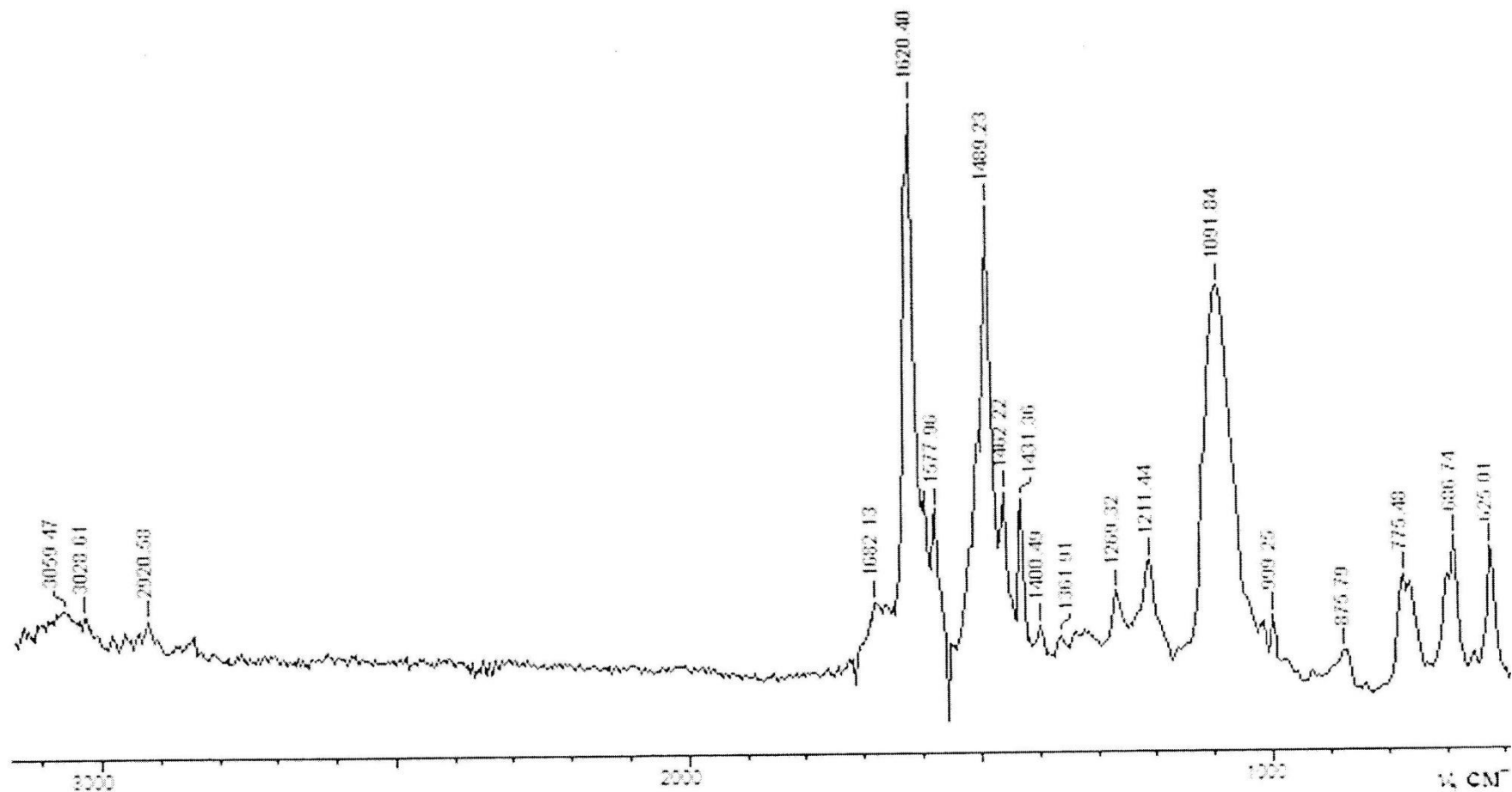
Приложение А.1 – ЯМР ^{13}C спектр 2,5-дибром-1,4-бис(1,5-дифенил-1,5-диоксопентил-3)бензола **14**



Приложение А.2 – ЯМР ^1H спектр 2,5-дибром-1,4-бис(1,5-дифенил-1,5-диоксопентил-3)бензола **14**



Приложение А.3 – ИК спектр 2,5-дибром-1,4-бис(1,5-дифенил-1,5-диоксопентил-3)бензола **14**



Приложение А.4 – ИК спектр 4,4'-(2,5-дибром-1,4-фенилен)бис(2,6-дифенилпирилий) перхлората **10**

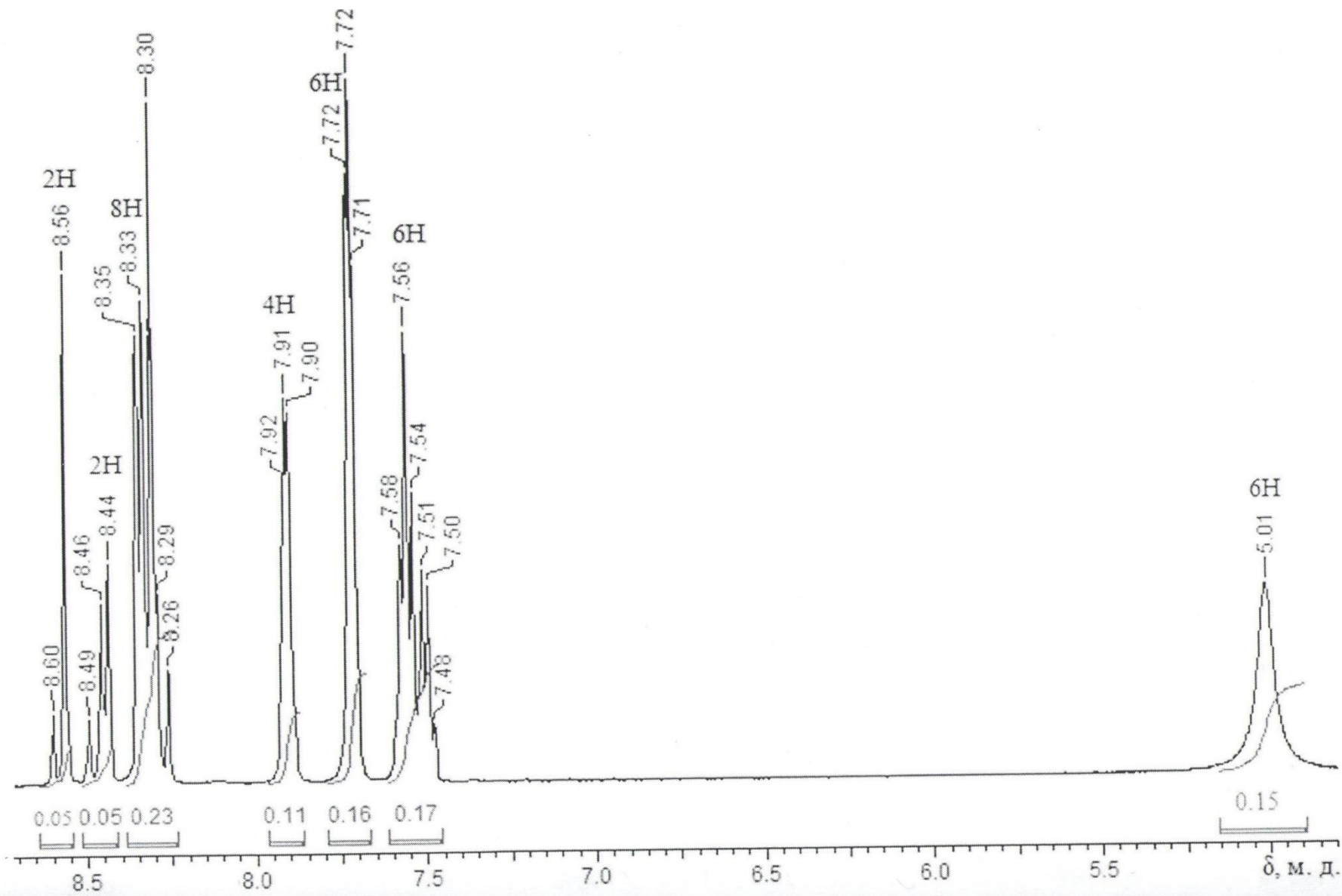


Рисунок А.14 – ЯМР ^1H спектр 4,4'-(1,4-фенилен)бис(1-метил-2,6-дифенилпиридиний) иодида **8**

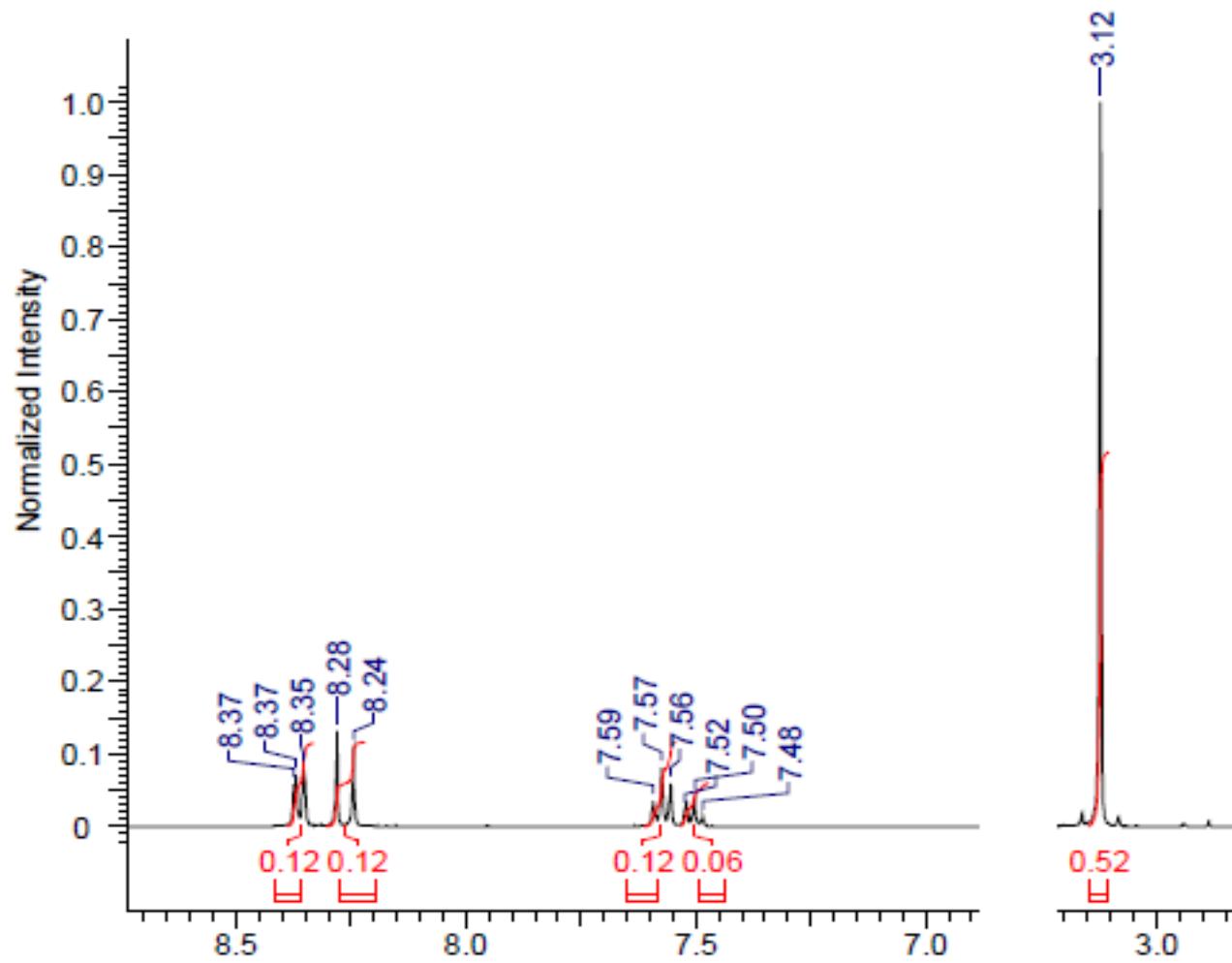


Рисунок А.11 – ЯМР ^1H спектр 4,4'-(1,4-фенилен)бис(1-метил-2,6-дифенилпиридиний) перхлората **9**

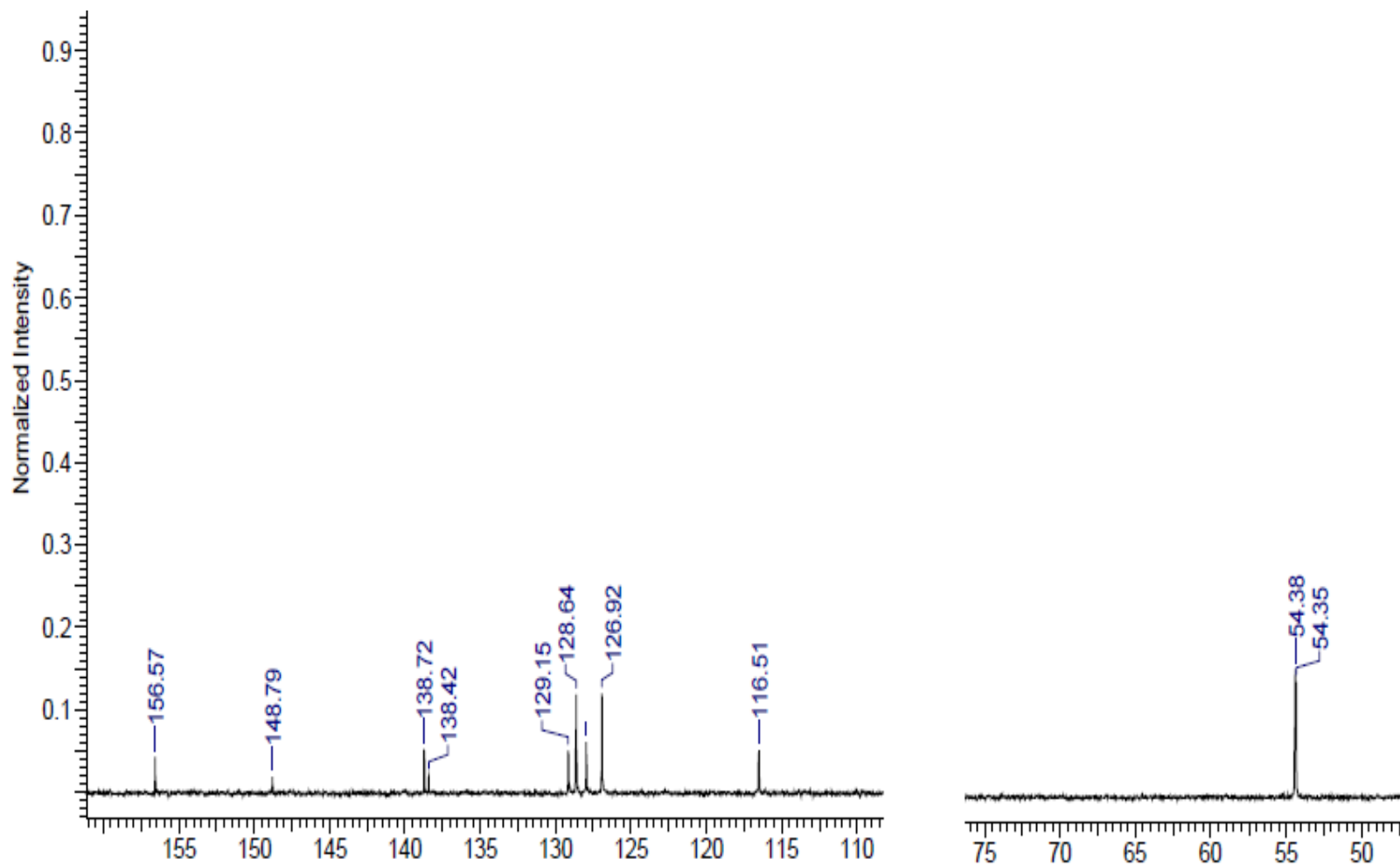


Рисунок А.10 – ЯМР ^{13}C спектр 4,4'-(1,4-фенилен)бис(1-метил-2,6-дифенилпиридиний) перхлората **9**

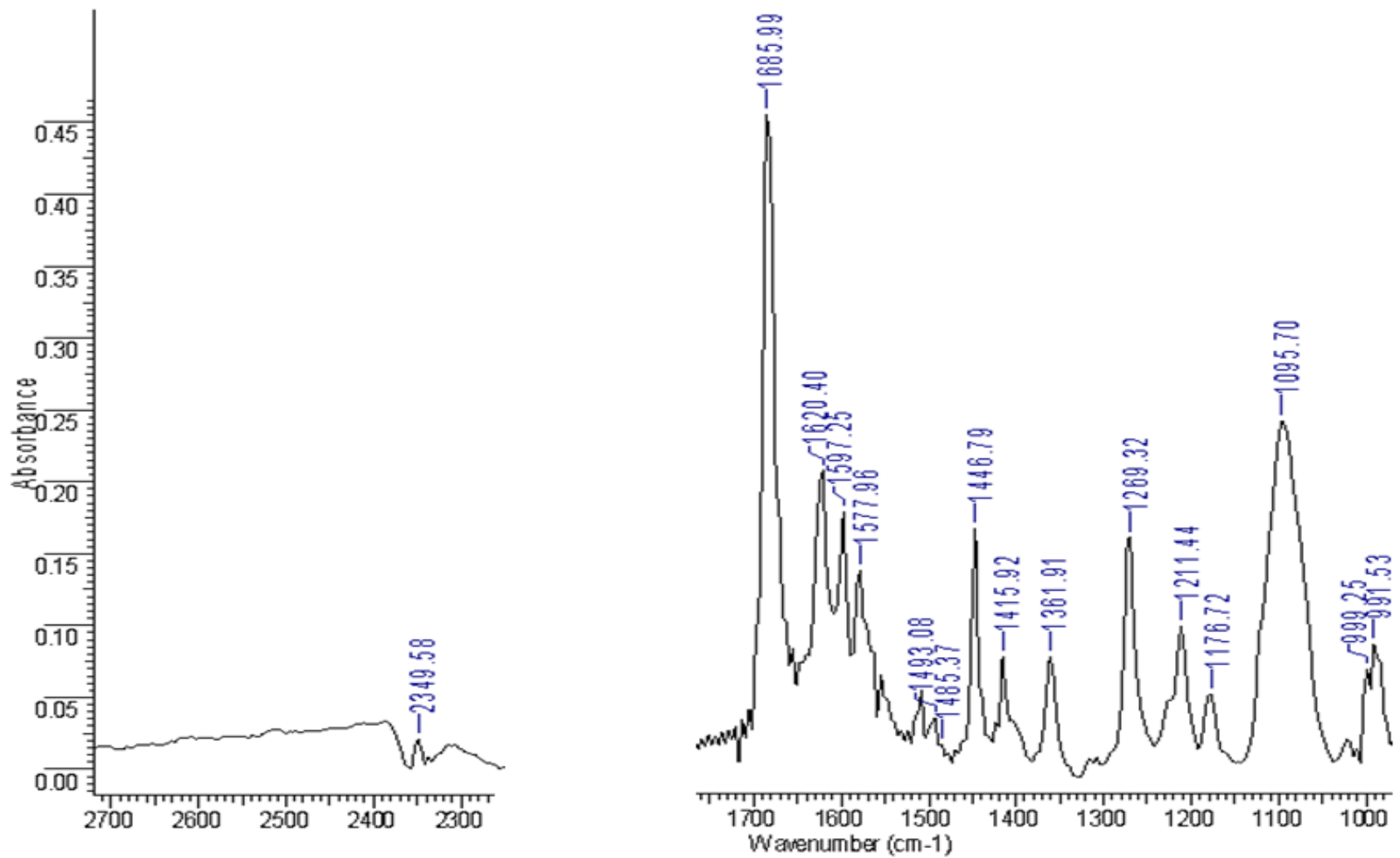


Рисунок А.12 – ИК спектр 4,4'-(1,4-фенилен)бис(1-метил-2,6-дифенилпиридиний) перхлората **9**