



Научная статья

УДК 547.582.2

DOI: 10.52957/27821900_2022_04_53

СИНТЕЗ ЗАМЕЩЁННЫХ АРИЛОКСИФТАЛОНИТРИЛОВ НА ОСНОВЕ 4-ХЛОРФТАЛОНИТРИЛА И 4,5-ДИХЛОРФТАЛОНИТРИЛА

И. Г. Абрамов¹, В. Л. Баклагин¹, В. В. Бухалин¹, В. Е. Майзлиш², А. Е. Рассолова²

Игорь Геннадьевич Абрамов, д-р хим. наук, профессор; Вячеслав Леонидович Баклагин, ассистент, аспирант; Владимир Владимирович Бухалин, студент, Владимир Ефимович Майзлиш, д-р хим. наук, профессор; Анастасия Евгеньевна Рассолова, аспирант.

¹Ярославский государственный технический университет, Ярославль, Россия, abramovig@ystu.ru, baklaginvl@ystu.ru

²Ивановский государственный химико-технологический университет, Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия, maizlish@isuct.ru, nastyna_25.05@mail.ru

Ключевые слова:

4-хлорфталонитрил, 4,5-дихлорфталонитрил, активированное ароматическое нуклеофильное замещение, замещённые арилоксифталонитрилы, арилендиоксидифталонитрилы, дибензо[1,4]диоксин

Аннотация: На основе реакции активированного ароматического нуклеофильного замещения, протекавшей между 4-хлорфталонитрилом, 4,5-дихлорфталонитрилом и моно- и бисфенолами, содержащими различные заместители, получены известные и не описанные в литературе моно- и бис(арилокси)фталонитрилы, а также 6-членные гетероциклические системы дибензо[1,4]диоксина

Для цитирования:

Абрамов И.Г., Баклагин В.Л., Бухалин В.В., Майзлиш В.Е., Рассолова А.Е. Синтез замещённых арилоксифталонитрилов на основе 4-хлорфталонитрила и 4,5-дихлорфталонитрила // *От химии к технологии шаг за шагом*. 2022. Т. 3, вып. 4. С. 53-60. URL: <http://chemintech.ru/index.php/tor/2022-3-4>

Замещение атома галогена или нитрогруппы в активированных ароматических системах до сих пор является удобным способом получения широкой гаммы полифункциональных соединений, перспективных для использования в различных областях науки и техники [1-6]. Алкил-, арил-, арилокси-, гетерил- и другие замещённые моно- и дифталонитрилы, синтезированные с помощью указанных S_NAr -реакций, занимают достойное место в этом ряду. В профильной научной литературе представлено много способов получения различных по своей природе орто-дикарбонитрилов на основе 4-нитрофталонитрила [3, 7-9], 4-бром-5-нитрофталонитрила [9-13], тетра- и дихлорфталонитрила [14, 15], а также вариантов их практического применения и различных отраслях. Это и разработка новых биологически и фармакологически активных препаратов [16-19], эффективных красителей фталоцианинового ряда [20-22], полиэфиримидов [3, 23-25].

Потенциал этой реакции, использованный для получения новых и некоторых уже известных соединений, обсуждается в данной статье (рис. 1).

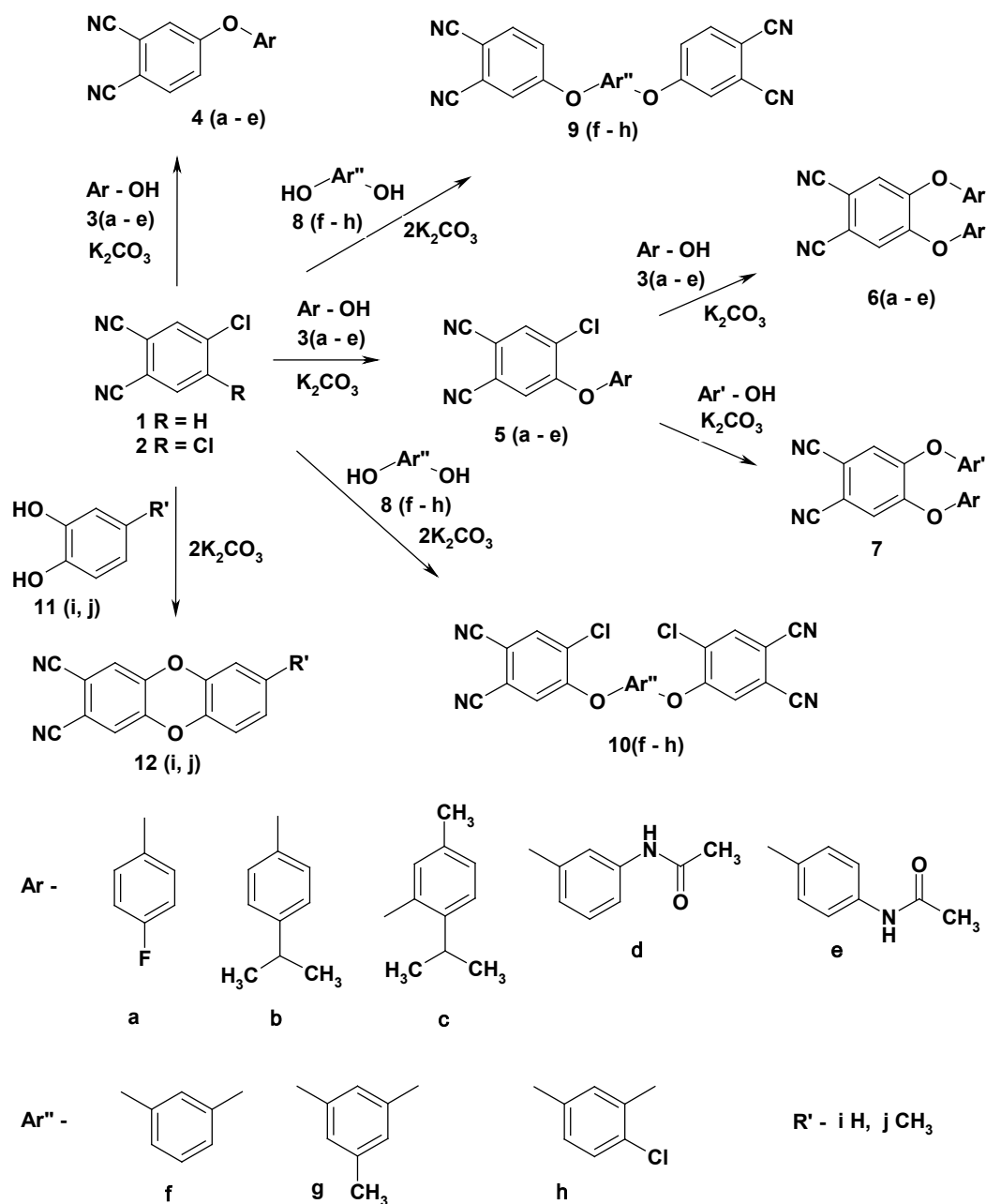


Рис. 1.

В качестве исходных ключевых субстратов были использованы 4-хлорфталонитрил (4-ХФН) **1** и 4,5-дихлорфталонитрил (4,5-ДХФН) **2** – ароматические системы, содержащие в бензольном кольце две электроноакцепторные цианогруппы, активирующих один или два атома хлора к протеканию S_NAr-реакций под действием моно- и бифункциональных O-нуклеофилов.

В полном соответствии с известным механизмом [1] наличие электроноакцепторных заместителей (в особенности цианогрупп) в указанных субстратах **1**, **2** значительно снижает электронную плотность в бензольном кольце, что позволяет протондонорным нуклеофилам, образовавшимся в реакционной массе, успешно атаковать атомы углерода, связанные с атомами хлора (нуклеофугами), что, в свою очередь, приводит к образованию относительно устойчивых интермедиатов. Логическим завершением этого процесса



является формирование новой и термодинамически выгодной структуры арилоксифталонитрила (**4**, **5**), 4,5-бис(арилокси)фталонитрила (**6**, **7**), арилендиоксифталонитрила (**9**, **10**).

При работе с хлорфталонитрилами **1**, **2** нами были реализованы два подхода к проведению указанных S_NAr -реакций – гетерофазный и гомофазный. Классический гетерофазный способ хорош при использовании слабоактивированных субстратов, что и подтвердилось на практике. При взаимодействии 4-ХФН **1** с фенолами **3 (a-e)** и бисфенолами **8 (f-h)** лучшие результаты были достигнуты при интенсивном перемешивании и нагревании реакционной смеси в безводном ДМФА в присутствии мелкодисперсного прокаленного карбоната калия. Гетерофазный метод необходимо использовать и для получения симметричных и несимметричных продуктов дизамещения **6 (a-e)** и **7** в 4,5-ДХФН. Это объясняется тем, что синтезированные 4-арилокси-5-хлорфталонитрилы **5 (a-e)** содержат атом хлора, который ещё способен участвовать в S_NAr -реакции, хотя и при более высокой температуре. Использование фенолов с большим количеством электронодонорных заместителей в бензольном кольце или тиофенолов будет также благоприятствовать протеканию данных реакций.

Для получения продуктов монозамещения **5 (a-e)** на основе 4,5-ДХФН **2** целесообразно использовать гомофазный метод и проводить реакцию в бинарном растворителе ДМФА- H_2O . В этом случае в качестве депротонирующего агента, в присутствии которого *in situ* генерировался реакционноспособный *O*-нуклеофильный комплекс, также использовался K_2CO_3 как наиболее доступный и обеспечивающий сравнительно высокую скорость процесса. Использование гомофазного метода позволяет получить 4-арилокси-5-хлорфталонитрилы **5 (a-e)** с хорошим выходом без примесей продуктов дизамещения. Это происходит потому, что образовавшиеся в ходе реакции целевые продукты были мало растворимы в водном ДМФА и выпадали из реакционной смеси, что не требовало проведения его дополнительной очистки.

Если в качестве исходных бисфенолов в рассматриваемом взаимодействии с 4,5-ДХФН **2** использовались пирокатехины **11 (i, j)**, содержавшие две гидроксильные группы в *орто*-положении, то в результате последовательно протекавших реакций межмолекулярного и затем внутримолекулярного замещения атомов галогена бифункциональным *O*-нуклеофилом происходило образование гетероциклической системы дибензодиоксина, содержащей две цианогруппы **12 (i, j)**.

Таким образом, используя 4-ХФН, 4,5-ДХФН и различные моно- и бифункциональные *O*-нуклеофилы становится возможным осуществить альтернативный 4-нитрофталонитрилу и 4-бром-5-нитрофталонитрилу синтез широкого круга уже известных *орто*-дикарбонитрилов, содержащих разнообразные по своей природе заместители, а также синтезировать 4-арилокси-5-хлорфталонитрилы, не описанные в литературе.

Экспериментальная часть

ИК-спектры записывали на ИК-Фурье спектрометре «Perkin Elmer RX-1» с длиной волны $700-4000\text{ см}^{-1}$ (суспензия в вазелиновом масле).



Спектры ^1H NMR регистрировали на приборе «Bruker DRX-500» для 5%-ных растворов образцов в ДМСО- d_6 при 30 °С. В качестве эталона для отсчета химических сдвигов использовали сигналы остаточных протонов растворителя в протонных спектрах ($\delta\delta_{\text{H}}$ 2.50 м.д.) или сигнал ДМСО- d_6 в углеродных спектрах ($\delta\delta_{\text{C}}$ 39.5 м.д.).

Элементные анализы выполнены на С, Н, N-анализаторе «Hewlett-Packard HP-85B».

4-ХФН 1 **4,5-ДХФН 2** получали из коммерчески доступных 4-хлорфталевой и 4,5-дихлорфталевой кислот по методике аналогичной, представленной в работе [13].

Фенолы, бисфенолы, а также другие реагенты и растворители коммерчески доступные.

4-(Арилокси)фталонитрилы 4 (a-e) (общая методика). В колбу, снабжённую мешалкой, обратным холодильником и термометром загружали 1.73 г (0.01 моль) 4-ХФН **1**, (0.01 моль фенола **3 (a-e)**), 1.56 г (0.01 моль) K_2CO_3 и 30 см³ ДМФА. Ход реакции контролировали методом ТСХ. Реакционную массу интенсивно перемешивали при 90–95 °С в течение 2,5–3,0 ч. Ход реакции контролировали методом ТСХ. По окончании реакции реакционную массу охлаждали до 5–10 °С и выливали в 100 см³ холодной воды. Образовавшийся осадок отфильтровывали, промывали водой (3×50 см³) и сушили при 70 °С. Целевые продукты **4 (a-e)** получали с выходом 74–93 % от теории.

4-Арилокси-5-хлорфталонитрилы 5 (a-e) (общая методика). В колбу, снабжённую мешалкой, обратным холодильником и термометром, загружали 0.01 моль 4,5-ДХФН **2**, 0.01 моль фенола **3 (a-e)** и 30 см³ ДМФА. После растворения реагентов при интенсивном перемешивании к реакционной смеси прибавляли раствор 1.56 г (0.01 моль) K_2CO_3 в 10 см³ воды. Реакционную массу интенсивно перемешивали при 90–95 °С в течение 1–2 ч. Ход реакции контролировали методом ТСХ. По окончании реакции реакционную массу охлаждали до 5–10 °С и выливали в 100 см³ холодной воды. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали 2-пропанолом (50 см³), водой (3×50 см³) и сушили при 70 °С. Целевые продукты монозамещения **5 (a-e)** получали с выходом 53–62 % от теории.

4,5-бис(арилокси)фталонитрилы 6 (a-e), 7. (общая методика). В колбу, снабжённую мешалкой, обратным холодильником и термометром, загружали 0.01 моль 4-арилокси-5-хлорфталонитрила **5 (a-e)**, 0.01 моль фенола **3 (a-e)**, 1.56 г (0.01 моль) K_2CO_3 и 30 см³ ДМФА. Реакционную массу интенсивно перемешивали при 90–95 °С в течение 3–5 ч. Ход реакции контролировали методом ТСХ. По окончании реакции реакционную массу охлаждали до 5–10 °С и выливали в 100 см³ холодной воды. Образовавшийся осадок продукта дизамещения отфильтровывали, промывали водой (3×50 см³) и сушили при 70 °С. Целевые соединения **6(a-e), 7** получали с выходом (43–78) % от теории.

4,4'-(m-Арилендиокси)дифталонитрилы 9 (f-h), 10 (f-h), дибензо[1,4]диоксин-2,3-дикарбонитрилы **12 (i, j)** (общая методика). В колбу, снабжённую мешалкой, обратным холодильником и термометром, загружали 0.02 моль 4-ХФН **1** (4,5-ДХФН **2**), 0.01 моль бисфенола **8 (f-h)** или **11 (i, j)**, 3.12 г (0.02 моль) K_2CO_3 и 30 см³ ДМФА. Реакционную массу интенсивно перемешивали при 90–98 °С в течение 3–5 ч. Ход реакции контролировали методом ТСХ. По окончании реакции реакционную массу охлаждали до 5–10 °С и выливали в 100 см³ холодной воды. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали



2-пропанолом (50 см³), водой (3×50 см³) и сушили при 70 °С. Целевые продукты **9 (f-h)**, **10 (f-h)** и **12 (i, j)** получали с выходом 46–74 % от теории.

4a: Выход 76%, $T_{пл} = 128-130$ °С. ИК (ν_{max}): 2230 (CN), 1270 (C-O-C). Найдено, %: С, 70.52; Н, 2.92; N, 11.93. $C_{14}H_7FN_2O$. Рассчитано, %: С, 70.59; Н, 2.96; N, 11.76. ЯМР ¹H (400 МГц, ДМСО-d₆, δ , м.д.): 7,43-7,61 (м, 5H, $J=14.13$ Гц), 7,7 (с, 1H), 8,14 (д, 1H, $J=2.13$ Гц).

4b: Выход 89%, $T_{пл} = 156-157$ °С. ИК (ν_{max}): 2237 (CN), 1273 (C-O-C). Найдено, %: С, 77.80; Н, 5.32; N, 10.70. $C_{17}H_{14}N_2O$. Рассчитано, %: С, 77,84; Н, 5.38; N, 10.68. ЯМР ¹H (400 МГц, ДМСО-d₆, δ , м.д.): 1,24 (д, 3H, $J=6.84$ Гц), 2,91 (кв, 1H, $J=6.72$ Гц), 7,20-7,36 (м, 4H, $J=13.01$ Гц), 7,36 (д, 1H, $J=8.30$ Гц), 7,89 (с, 1H), 8,1 (д, 1H, $J=2.10$ Гц).

4c: Выход 93%, $T_{пл} = 162-165$ °С. ИК (ν_{max}): 2230 (CN), 1259 (C-O-C). Найдено, %: С, 78.20; Н, 5.81; N, 10,17. $C_{18}H_{16}N_2O$. Рассчитано, %: С 78.24; Н 5.84; N 10.14. ЯМР ¹H (400 МГц, ДМСО-d₆, δ , м.д.): 1,13 (д, 6H, $J=7.04$ Гц), 2,23 (с, 3H), 2,91 (кв, 1H), 6,99 (с, 1H) 7,12 (д, 1H, $J=8.06$ Гц), 7,34 (д, 1H, $J=8.06$ Гц), 7,49 (д, 1H, $J=6.13$ Гц), 7,89 (с, 1H), 8,1 (д, 1H).

4d: Выход 74%, $T_{пл} = 85-87$ °С. ИК (ν_{max}): 3262 (NH), 2237 (CN), 1668 (C=O), 1256 (C-O-C). Найдено, %: С, 69.22; Н, 3.98; N, 15,23. $C_{16}H_{11}N_3O_2$. Рассчитано, %: С, 69.31; Н, 4.00; N, 15.15. ЯМР ¹H (400 МГц, ДМСО-d₆, δ , м.д.): 2,04 (с, 3H), 6,84 (д, 2H, $J=9.01$ Гц), 7,34 (т, 1H), 7,44 (д, 1H, $J=9.12$ Гц), 7,76 (с, 1H), 7,88 (с, 1H), 7,99 (д, 1H, $J=7.02$ Гц), 10.12 (с, 1H).

4e: Выход 88%, $T_{пл} = 230-232$ °С. ИК (ν_{max}): 3264 (NH), 2234 (CN), 1664 (C=O), 1240 (C-O-C) Найдено, %: С, 68.76; Н, 3.20; N, 17.77. $C_{18}H_{10}N_4O_2$. Рассчитано, %: С, 68.79; Н, 3.21; N, 17.83. ЯМР ¹H (400 МГц, ДМСО-d₆, δ , м.д.): 2,07 (с, 3H), 7,11 (м, 2H, $J=9.04$ Гц), 7,57 (с, 1H), 7,72 (м, 2H, $J=9.14$ Гц), 7,9 (с, 1H), 8,3 (д, 1H), 10,09 (с, 1H).

5a: Выход 59%, $T_{пл} = 141-144$ °С. ИК (ν_{max}): 2232 (CN), 1276 (C-O-C), 1179 (C-F), 1010 (C-Cl). Найдено, %: С, 61.49; Н, 2.25; N, 10.25. $C_{14}H_6ClFN_2O$. Рассчитано, % С, 61.67; Н, 2.22; N, 10.27. ЯМР ¹H (400 МГц, ДМСО-d₆, δ , м.д.): 7,27 (дд, 2H, $J=9.28, 4.64$ Гц), 7,34 (дд, 2H, 9.04, 8.55 Гц), 7,67 (с, 1H), 8,55 (с, 1H).

5b: Выход 58%, $T_{пл} = 160-161$ °С. ИК (ν_{max}): 2235 (CN), 1273 (C-O-C), 1014 (C-Cl). Найдено, %: С, 68.77; Н, 4.40; N, 9,53. $C_{17}H_{13}ClN_2O$. Рассчитано, % С, 68.81; Н, 4.42; N, 9.44. ЯМР ¹H (400 МГц, ДМСО-d₆, δ , м.д.): 1,22 (д, 6H, $J=6.84$ Гц), 2,94 (кв, 1H, $J=6.78$ Гц), 7,10 (д, 2H, $J=8.06$ Гц), 7,36 (д, 2H, $J=8.30$ Гц), 7,06 (с, 1H), 8,56 (с, 1H).

5c: Выход 53%, $T_{пл} = 124-125$ °С. ИК (ν_{max}): 2235 (CN), 1276 (C-O-C), 1017 (C-Cl). Найдено, %: С, 69.53; Н, 4.82; N, 9.09. $C_{18}H_{15}ClN_2O$. Рассчитано, %: С, 69.57; Н, 4.86; N, 9.01. ЯМР ¹H (400 МГц, ДМСО-d₆, δ , м.д.): 1,14 (д, 6H, $J=7.08$ Гц), 2,27 (с, 3H), 2,93 (кв, 1H), 7,12 (д, 1H, $J=8.06$ Гц), 7,34 (д, 1H, $J=8.06$ Гц), 7,45 (с, 1H), 8,55 (с, 1H).

5d: Выход 57%, $T_{пл} = 191-193$ °С. ИК (ν_{max}): 3260 (NH), 2237 (CN), 1243 (C-O-C), 1020 (C-Cl). Найдено, %: С, 61.64; Н, 3.22; N, 13,49. $C_{16}H_{10}ClN_3O_2$. Рассчитано, С, 61.65; Н, 3.23; N, 13.48. ЯМР ¹H (400 МГц, ДМСО-d₆, δ , м.д.): 2,02 (с, 3H), 6,89 (д, 2H, $J=9.01$ Гц), 7,37 (т, 1H), 7,44 (д, 1H, $J=9.12$ Гц), 7,66 (с, 1H), 7,88 (с, 1H), 10.12 (с, 1H).

5e: Выход 62%, $T_{пл} = 223-225$ °С. ИК (ν_{max}): 3267 (NH), 2236 (CN), 1667 (C=O), 1240 (C-O-C), 1019 (C-Cl). Найдено, %: С, 61.59; Н, 3.18; N, 13,49. $C_{16}H_{10}ClN_3O_2$. Рассчитано, %: С, 61.65; Н, 3.23; N, 13.48. ЯМР ¹H (400 МГц, ДМСО-d₆, δ , м.д.): 2,05 (с, 3H), 7,14 (м, 2H, $J=9.04$ Гц), 7,57 (с, 1H), 7,69 (м, 2H, $J=9.04$ Гц), 8,55 (с, 1H), 10,09 (с, 1H).



6a: Выход 49%, $T_{пл} = 184-187$ °С. ИК (ν_{max}): 2232 (CN), 1220 (C-O-C), 1179 (C-F). Найдено, %: С, 68.99; Н, 2.85; N 8.05. $C_{20}H_{10}F_2N_2O_2$. Рассчитано, % С, 68.97; Н, 2.89; N, 8.04. ЯМР 1H (400 МГц, ДМСО-d₆, δ , м.д.): 7,27-7,43 (м, 8H, $J=16.28$ Гц), 7,47 (с, 2H).

6b: Выход 48%, $T_{пл} = 218-220$ °С. ИК (ν_{max}): 2234 (CN), 1243 (C-O-C). Найдено, %: С, 78.72; Н, 6.06; N, 7.03. $C_{26}H_{24}N_2O_2$. Рассчитано, % С, 78.76; Н, 6.10; N, 7.07. ЯМР 1H (400 МГц, ДМСО-d₆, δ , м.д.): 1,22 (д, 12H, $J=6.82$ Гц), 2,9 (кв, 2H, $J=6.71$ Гц), 7,14-7,31 (м, 4H, $J=8.06$ Гц), 7,36 (д, 4H, $J=8.30$ Гц), 7,44 (с, 2H).

6c: Выход 43%, $T_{пл} = 232-235$ °С. ИК (ν_{max}): 2235 (CN), 1239 (C-O-C). Найдено, %: С, 79.13; Н, 6.62; N, 6.64. $C_{28}H_{28}N_2O_2$. Рассчитано, %: С, 79.22; Н, 6.65; N, 6.60. ЯМР 1H (400 МГц, ДМСО-d₆, δ , м.д.): 1,14 (д, 12H, $J=7.01$ Гц), 2,23 (с, 6H), 2,97 (кв, 2H), 7,12-7,34 (м, 4H, $J=13.1$ Гц), 7,44 (д, 2H, $J=3.4$ Гц), 7,55 (с, 2H).

6d: Выход 67 %, $T_{пл} = 224-227$ °С. ИК (ν_{max}): 3260 (NH), 2237 (CN), 1664 (C=O), 1246 (C-O-C). Найдено, %: С, 67.54; Н, 4.22; N, 13.19. $C_{24}H_{18}N_4O_4$. Рассчитано, %: С, 67.60; Н, 4.25; N, 13.14. ЯМР 1H (400 МГц, ДМСО-d₆, δ , м.д.): 2,07 (с, 6H), 7,12-7,29 (м, 6H, $J=10.1$ Гц), 7,41 (с, 2H), 7,68 (с, 2H), 10,01 (с, 2H).

6e: Выход 78%, $T_{пл} = 243-245$ °С. ИК (ν_{max}): 3265 (NH), 2233 (CN), 1667 (C=O), 1240 (C-O-C). Найдено, %: С, 67.55 9; Н, 4.23; N, 13.17. $C_{24}H_{18}N_4O_4$. Рассчитано, %: С, 67.60; Н, 4.25; N, 13.14. ЯМР 1H (400 МГц, ДМСО-d₆, δ , м.д.): 2,03 (с, 6H), 7,14-7,19 (м, 4H, $J=9.04$ Гц), 7,41 (д, 4H, $J=3.1$ Гц), 7,71 (с, 2H), 10,01 (с, 2H).

9f: Выход 68%, $T_{пл} = 185-187$ °С. ИК (ν_{max}): 2235 (CN), 1275 (C-O-C). Найдено, %: С, 72.86; Н, 2.77; N, 15.47. $C_{22}H_{10}N_4O_2$. Рассчитано, %: С, 72.92; Н, 2.78; N, 15.46. ЯМР 1H (400 МГц, ДМСО-d₆, δ , м.д.): 6,80 (с, 1H), 7,15 (д, 2H, $J=2.69$ Гц), 7,29-7,43 (м, 3H, $J=10.18$ Гц), 7,95-8,30 (м, 4H, $J=16,3$ Гц.).

9g: Выход 74%, $T_{пл} = 191-192$ °С. ИК (ν_{max}): 2234 (CN), 1274 (C-O-C). Найдено, %: С 73.35; Н, 3.15; N, 14,85. $C_{23}H_{12}N_4O_2$. Рассчитано, %: С, 73.40; Н, 3.21; N, 14.89. ЯМР 1H (400 МГц, ДМСО-d₆, δ , м.д.): 2,3 (с, 3H), 6,7 (с, 1H), 7,0 (с, 2H), 7,31-7,59 (м, 2H, $J=10.2$ Гц), 7,95-8,24 (м, 4H, $J=14,3$ Гц.).

9h: Выход 67%, $T_{пл} = 208-211$ °С. ИК (ν_{max}): 2233 (CN), 1244 (C-O-C), 1060 (C-Cl). Найдено, %: С, 66.54; Н, 2.28; N, 14,16. $C_{22}H_9ClN_4O_2$. Рассчитано, %: С, 66.59; Н, 2.29; N, 14.12. ЯМР 1H (400 МГц, ДМСО-d₆, δ , м.д.): 7,56 (дд, 1H, $J=8.67, 2.56$ Гц), 7,62 (дд, 1H, $J=8.79, 2.69$ Гц), 7,79 (д, 1H, $J=8.79$ Гц), 7,95 (дд, 2H, $J=5.86, 2.69$ Гц), 8,10-8.16 (м, 2H).

10f: Выход 58%, $T_{пл} = 189-191$ °С. ИК (ν_{max}): 2235 (CN), 1275 (C-O-C), 1015 (C-Cl). Найдено, %: С, 61.26; Н, 1.86; N, 12,97. $C_{22}H_8Cl_2N_4O_2$. Рассчитано, %: С, 61.27; Н, 1.87; N, 12.99. ЯМР 1H (400 МГц, ДМСО-d₆, δ , м.д.): 7,10 (с, 1H), 7,15 (дд, 2H, $J=8.30, 2.20$ Гц), 7,61 (т, 1H, $J=8.18$ Гц), 7,95 (с, 2H), 8,55-8.58 (м, 2H).

10g: Выход 54%, $T_{пл} = 194-196$ °С. ИК (ν_{max} , oil): 2234 (CN), 1274 (C-O-C), 1012 (C-Cl). Найдено, %: С, 61.95; Н, 2.25; N 12,63. $C_{23}H_{10}Cl_2N_4O_2$. Рассчитано, %: С, 62.04; Н, 2.26; N, 12.58. ЯМР 1H (400 МГц, ДМСО-d₆, δ , м.д.): 2,3 (с, 3H), 7,13 (с, 1H), 7,2 (с, 1H), 7,61 (с, 1H), 7,9 (с, 1H), 8,4 (с, 1H), 8,59-8,64 (м, 2H).

10h: Выход 57%, $T_{пл} = 201-204$ °С. ИК (ν_{max}): 2235 (CN), 1263 (C-O-C), 1012 (C-Cl). Найдено, %: С, 56.72; Н, 1.50; N, 12,06. $C_{22}H_7Cl_3N_4O_2$. Рассчитано, %: С, 56.74; Н, 1.52; N,



12.03. ЯМР ^1H (400 МГц, ДМСО- d_6 , δ , м.д.): 7,29 (дд, 1H, $J=8.91$, 2.81 Гц), 7,45 (д, 1H, $J=2.69$ Гц), 7,84 (д, 1H, $J=8.79$ Гц), 7,94 (с, 1H), 8,01 (с, 1H), 8,57 (д, 2H, $J=8.79$ Гц).

12i: Выход 54%, $T_{\text{пл}} = >300$ °С. ИК (ν_{max}): 2230 (CN), 1250 (C-O-C). Найдено, %: С, 71.72; Н, 2.60; N, 11,98. $\text{C}_{14}\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2$. Рассчитано, %: С 71.79; Н, 2.58; N 11.96. ЯМР ^1H (400 МГц, ДМСО- d_6 , δ , м.д.): 6, 85-7.00 (m, 4H, $J=25$ Гц), 7.70 (s, 2H).

12j: Выход 46%, $T_{\text{пл}} = 237-239$ °С. ИК (ν_{max}): 2238 (CN), 1250 (C-O-C) Найдено, %: С, 72.55; Н, 3.22; N 11,26. $\text{C}_{15}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2$. Рассчитано, %: С, 72.58; Н, 3.25; N, 11.28. ЯМР ^1H (400 МГц, ДМСО- d_6 , δ , м.д.): 2.23 (с, 3H), 6.85 (m, 2H, $J=3.02$ Гц), 6.94 (с, 1H), 7.8 (с, 2H).

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Smyslov R.Y., Tomilin F.N., Shchugoreva I.A., Nosova G.I., Zhukova, E.V., Litvinova L.S., Yakimansky AV., Kolesnikov I., Abramov I.G., Ovchinnikov S.G., Avramov P.V. Synthesis and photophysical properties of copolyfluorenes for light-emitting applications: Spectroscopic experimental study and theoretical DFT consideration // *Polymer*. 2019. Vol. 168. P. 185-198. DOI: 10.1016/j.polymer.2019.02.015.
2. Skvortsov I.Y., Kulichikhin V.G., Ponomarev I.I., Varfolomeeva L.A., Kuzin M. S., Razorenov D.Y., Skupov K.M. Some Specifics of Defect-Free Poly-(o-aminophenylene)naphthoylemide Fibers Preparation by Wet Spinning // *Materials*. 2022. Vol. 15(3). P. 808. DOI: 10.3390/ma15030808.
3. Kolesnikov T.I., Orlova A.M., Tsegelskaya A.Y., Cherkaev G.V., Buzin A.I., Kechekyan A.S., Dmitriyakov P.V., Belousov S.I., Abramov I.G., Serushkina O.V., Kuznetsov A.A. Dual-curing propargyl-phthalonitrile imide-based thermoset: Synthesis, characterization and curing behavior // *European Polymer Journal*. 2021. 161 (5). 110865. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2021.110865. URL: <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2021.110865>
4. Caterino M., D'Aria F., Kustov A.V., Belykh D.V., Khudyaeva I.S., Starseva O.M., Berezin D.B., Pylina Y.I., Usacheva T. R., Amato J., Giancola C. Selective binding of a bioactive porphyrin-based photosensitizer to the G-quadruplex from the. Intern // *J. Biol. Macromolecules*. 2020. Vol. 145. P. 244-251. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2019.12.152.
5. Makarova E.S., Kabanova M.V., Filimonov S.I., Shetnev A.A., Suponitsky K.Yu. Synthesis of substituted hexahydro-2H-chromeno[4,3-d]pyrimidine-2,5-diones and their modification at the hydroxyl group // *Russian Chemical Bulletin*. Vol. 71, no. 5. P. 1034-1042. DOI: 10.1007/s11094-022-02596-0.
6. Terrier F. Nucleophilic aromatic displacement: the influence of the nitro group. New York: VSH Publishers, 1991.
7. Tsegelskaya A.Y., Soldatova A.E., Semenova G.I., Dutov M.D., Abramov I.G., Kuznetsov A.A. One-Stage High Temperature Catalytic Synthesis of Star-Shaped Oligoimides by (B4+AB) Scheme // *Polymer Science. Series B*. 2019. Vol. 61, no. 2. P. 148-154. DOI: 10.1134/S1560090419010123.
8. Erzunov D.A., Tikhomirova T.V., Botnar A.A., Znoyko S.A., Abramov I.G., Mayzlish V.E., Martin Y.S. Bulky-substituted phthalodinitriles and cobalt and copper phthalocyanines based on them: synthesis, thermal analysis and spectroscopic properties // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2020. Vol. 142(5). P. 1807-1816. DOI: 10.1007/s10973-020-10025-1.
9. Абрамов И.Г., Баклагин В.Л., Макарова Е.С., Клейкова Д.Э. Использование азотсодержащих гетероциклических О-, и S-нуклеофилов в реакциях с 4-нитрофталонитрилом и 4-бром-5-нитрофталонитрилом // *От химии к технологии шаг за шагом*. 2021. Т. 2, вып. 4. С. 43-50. DOI: 10.52957/27821900_2021_04_43. URL: <http://chemintech.ru/index.php/tor/2021tom2no4>
10. Chirkova Z.V., Filimonov S.I., Abramov I.G. Synthesis of Functional Derivatives of Benzofuran-5,6-dicarboxylic Acids // *Russian Journal of General Chemistry*. 2019. Vol. 89, no. 6. P. 1307-1309. DOI: 10.1134/S1070363219060276/.
11. Filimonov S.I., Chirkova Zh.V., Abramov I.G., Firgang S.I., Stashina G.A., Suponitsky K.Yu. Synthesis of Novel Substituted 4-Hydroxy-3-oxo-3,4-dihydro-2H-1,4-benzoxazine-6,7-dicarbonitriles // *Heterocycles*. 2011. Vol. 83, no. 4. P. 755-763. DOI: 10.3987/COM-10-12128.



12. **Chirkova Zh. V., Filimonov S.I., Abramov I.G.** Synthesis of Substituted [1,2,4]oxadiazino[2,3-a]indole-7,8-dicarbonitriles // *Mendeleev Commun.* 2018. Vol. 28, no. 1. P. 86–87. DOI: 10.1016/j.mencom.2017.09.023/.
13. **Abramov I.G., Dorogov M.V., Smirnov A.V., Ivanovskii S.A., Abramova M.B., Plachtinsky V.V.** The differing reactivity of the bromo and nitro groups in 4-bromo-5-nitrophthalonitrile towards nucleophilic attack. // *Mendeleev Commun.* 2000. Vol. 2. P. 78–80. DOI: 10.1070/MC2000v010n02ABEH001147.
14. **Negrimovsky V.M., Volkov K.A., Suponitsky K.Yu., Lukyanct E.K.** C-Nucleophilic substitution in tetrachlorophthalonitrile - An approach to some new hexadecasubstituted phthalocyanines // *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines.* 2013. Vol. 17, no. 8-9. P. 799–806 DOI: 10.U42/S1088424613500429.
15. **Kimura M., Nomoto H., Masaki N., Mori S.** Dye Molecules for Simple Co-Sensitization Process: Fabrication of Mixed-Dye-Sensitized Solar Cells // *Angewandte Chemie International Edition.* 2012. Vol. 51, no. 18. P. 4371–4374. DOI: 10.1002/anie.201108610.
16. **Kustov A.V., Smirnova N.L., Privalov O.A., Moryganova T.M., Strelnikov A.I., Morshnev P.K., Koifman O.I., Lyubimtsev A.V. Kustova T.V., Berezin D.B.** Transurethral resection of non-muscle invasive bladder tumors combined with fluorescence diagnosis and photodynamic therapy with chlorin e6-type photosensitizers // *Journal of Clinical Medicine.* 2022. Vol. 11, no. 1. P. 233. DOI: 10.3390/jcm11010233.
17. **Berezin D.B., Mabrov V.V., Znoyko S.A., Mayzlish V.E., Kustov A.V.** Aggregation of water soluble octaanionic phthalocyanines and their photoinactivation antimicrobial effect in vitro // *Mendeleev Communications.* 2020. Vol. 30, no. 5. P. 621–623. DOI: 10.1016/j.mencom.2020.09.023.
18. **Chirkova Z.V., Kabanova M.V., Filimonov S.I., Abramov I.G., Petzer A., Hitge R., Petzer J.P., Suponitsky K.Y.** Optimization of pyrrolo[3,4-f]indole-5,7-dione and indole-5,6-dicarbonitrile derivatives as inhibitors of monoamine oxidase // *Drug Development Research.* 2019. Vol. 80, no. 7. P. 970–980. DOI: 10.1002/ddr.21576.
19. **Chirkova Zh.V., Kabanova M.V., Filimonov S.I., Abramov I.G., Petzer A., Petzer J.P., Suponitsky K.Yu.** An evaluation of synthetic indole derivatives as inhibitors of monoamine oxidase // *Bioorganic and Medicinal Chemistry Letters.* 2016. Vol. 26, no. 9. P. 2214–2219. DOI: 10.1016/j.bmcl.2016.03.060.
20. **Tverdova N.V., Giricheva N.I., Maizllsh V.E., Galanin, N.E., Girichev G.V.** Molecular Structure, Vibrational Spectrum and Conformational Properties of 4-(4-Tritylphenoxy)phthalonitrile-Precursor for Synthesis of Phthalocyanines with Bulky Substituent // *International Journal of Molecular Science.* 2022. Vol. 23, no. 22. P. 13922. DOI: 10.3390/ijms232213922.
21. **Botnar A.A., Domareva N.P., Kazaryan K.Y., Tikhomirova T.V., Abramova M.B. Vashurln A.S.** Synthesis and spectral properties of tctraphenoxysubstituted erbium phthalocyanines containing peripheral phenyl and cyclohexyl fragments // *Russian Chemical Bull.* 2022. Vol. 71, no. 5. P. 953–961. DOI: 10.1007/s1172-022-3496-0.
22. **Знойко С.А., Елизарова А.П., Кустова Т.В., Наконечная А.Н.** Комплексы эрбия и лютеция «сэндвичевого» типа, содержащие фрагменты тетраантрахинонопорфираина и замещенных фталоцианинов // *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2021. Т. 64, вып. 4. С. 42-51. DOI: <https://doi.org/10.6060/ivkkt.20216404.6380>
23. **Orlova A.M., Alentiev A.Yu., Kolesnikov T.I., Tsegelskaya A.Yu., Monakhova K.Z., Chirkov S.V., Nikiforov R. Yu., Abramov I.G., Kuznetsov A.A.** Novel organo-soluble poly(etherimide)s based on diethyltoluenediamine: Synthesis, characterization and gas transport properties // *Polymer.* 2022. Vol. 256. P. 125258 DOI: 10.1016/J.polymer.2022.125258.
24. **Soldatova A.E., Tsegelskaya A.Yu., Semenova G.K., Bezsudnov I.V., Polinskaya M.S., Abramov I.G., Kuznetsov A.A.** Synthesis of tetraarm stars with polyetherimide-polyether block copolymer arms // *Russian Chemical Bull.* 2022. Vol. 71, no. 4. P. 777–786. DOI: 10.1007/s11172-022-3478-2
25. **Orlova A.M., Tsegelskaya A.Yu., Kolesnikov T.I., Abramov I.G., Kuznetsov A.A.** Novel Polyetherimides Based on 5-Methyl-1,3-phenylene-bis-4-oxypthalic Acid Dianhydride: Synthesis and Physicochemical Properties // *Polymer Science. Series B.* 2022. Vol. 64, no. 1. P. 17-25. DOI: 10.1134/S1560090422010031.

Поступила в редакцию 24.11.2022

Одобрена после рецензирования 25.11.2022

Принята к опубликованию 09.12.2022